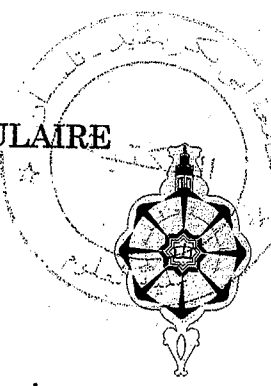


Doc/541.1-01/104



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCCEN
Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques.
(LAEPO)

THESE
DE
DOCTORAT
Option : Physico-Chimie des Polymères
Présentée par

TENNOUGA Lahcene

**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET SIMULATION
THEORIQUE DU SYSTEME (AD37-P4VP-H₂O)- APPLICATION
A L'EPAISSISSEMENT DES SOLUTIONS DE TENSIOACTIFS**

Soutenue à Tlemcen le..... 2007 devant la commission d'examen :

M.B. BENYOUCEF
M.D. BENACHOUR
M.M.BELBACHIR
M.J. DESBRIERES
M.L. LARABI
M.A. MANSRI

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
M. de Conférences
Professeur

U.A.B Tlemcen
U. Sétif
U. d'Oran
U. Pau et des Pays de l'Adours
U.A.B Tlemcen
U.A.B Tlemcen



Inscrit Sous: 2^e NOV: 2007
Date de:
Code: 2226

Dédicaces

A la mémoire de mes parents

A mes frères et sœurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé (avec des moyens locaux) au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), Université de Tlemcen.

Monsieur A. Mansri, Professeur à l'Université de Tlemcen, a dirigé ce travail. Sa grande connaissance des polymères et son soutien constant m'ont été d'une aide précieuse. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie Monsieur B. Benyoucef, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude particulière à Monsieur J. Desbrières Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adours, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur D. Benachour, Professeur à l'Université de Sétif, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur M. Belbachir, Professeur à l'Université d'Oran, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse

J'adresse également mes remerciements à Monsieur L. Larabi, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Mes remerciements vont également à tous mes amis chercheurs du laboratoire (LAEPO), qui m'ont soutenu moralement tout au long de ce travail.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS DE POLYMERES ET DE POLYELECTROLYTES	
I. Rappels théoriques sur les solutions de polymères, de polyélectrolytes, de polymères associatifs et de polyélectrolytes complexes	
I.1. Introduction	5
I.2. Comportement des polymères neutres en solution	5
I.3. L'effet du volume exclu	6
I.4. Dimension des chaînes en solution	7
I.5. Solutions semi-diluées	8
I.6. Loi d'échelle de P.G. de Gennes	9
II. Généralités sur les polyélectrolytes	11
II.1. Longueurs caractéristiques	12
II.1.1. Longueur de Bjerrum	13
II.1.2. Longueur d'écran de Debye	14
II.1.3. Paramètre de charge	15
II.1.4. Longueurs de persistance intrinsèques et électrostatiques	15
II.1.5. Rayon de giration R_g	16
III. Les polymères associatifs	17
III.1. L'interaction hydrophobe	17
III.2. Paramètres influençant les phénomènes d'auto-association	18
III.2.1. La concentration en polymère	18
III.2.2. Le gradient de cisaillement	20
III.2.3. Influence de la force ionique	21
III.3. Les différentes classes de systèmes associatifs	21
III.3.1. Les polymères de type téléchélique	21
III.3.2. Les polymères associatifs de type peigne	23
III.4. Processus d'agrégation des polymères associatifs	23
III.5. Les polyélectrolytes complexes	24
III.5.1. Les différentes classes de complexes de polyélectrolytes	25
III.5.2. Stabilité des complexes de polyélectrolytes	26
REFERENCES	27

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. Diffusion de la lumière	31
I.1. Introduction	31
I.2. Principe de la diffusion de la lumière	31
I.3. Expressions générales	32
II. Viscosimétrie	33
II.1. Différentes expressions de viscosités	33
II.2. Particules sphériques- formule d'Einstein	35
II.3. Molécules asymétriques. Estimation de la forme de la molécule	36
II.4. Viscosité des polyélectrolytes	37
III. Techniques de la viscosité	39
III.1. Détermination des masses moléculaires moyennes	39
III.2. Détermination des dimensions géométriques moyennes	41
REFERENCES	44

CHAPITRE III : COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DU MELANGE [AD37-P4VP] EN SOLUTION AQUEUSE

I. Introduction	45
II. Partie expérimentale	46
1. Préparation de la solution de polyélectrolyte AD37	47
2. Préparation de la solution du poly(4-vinylpyridine) P4VP	47
3. Les dilutions	47
III. Résultats et discussion	48
III.1. Effet polyélectrolyte et effet de sel de chaque polymère	48
III.2. Influence du degré de neutralisation α sur le comportement viscosimétrique du mélange (AD37-P4VP-H ₂ O)	50
III.3. Mécanisme de complexation polyanion-polycation	60
IV. Calcul de la masse moléculaire équivalente	60
V. Comparaison entre les valeurs de viscosités intrinsèques calculées et les valeurs de viscosités réduites expérimentales pour le mélange ternaire AD37-P4VP1-H ₂ O	62
VI. Influence de la masse du polycation (P4VP) sur la viscosité du système	64
A. Discussions des résultats	66
B. Discussions des résultats	68
VII. Conclusion	69
REFERENCES	70

CHAPITRE IV: EFFET DE α SUR LE COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DU SYSTEME [AD37-P4VP1-H₂O]

I. Introduction	71
II. Résultats et discussions	72
III. Conclusion	76
REFERENCES	77

CHAPITRE V: SIMULATION THEORIQUE DU MELANGE [AD37-P4VP] EN SOLUTION AQUEUSE

I. Introduction	78
II. Rappels	78
II.1. Définitions et notations	78
II.2. Diffusion par des objets non ponctuels, facteur de forme	80
II.3. Facteur de forme et facteur de structure	82
II.4. Mélange solvant-soluté	83
II.5. Calcul du facteur de forme	84
II.5.1. Objets ayant des orientations aléatoires	84
II.5.2. Domaine de Guinier, rayon de giration	85
II.5.3. Objets à symétrie sphérique	85
II.5.4. Bâton rigide	86
II.5.5. Chaîne gaussienne	87
III. Présentation des résultats	88
III.1. Méthodes expérimentales et de simulations	88
III.2. Méthodes classiques de simulation	88
IV. Résultats et discussions	88
Diffusion par un simple polyion en solution	90
V. Conclusion	95
REFERENCES	96
CONCLUSION GENERALE	97

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont utilisés dans les procédés de récupération secondaire du pétrole comme agent épaississant, pour abaisser la mobilité de la phase aqueuse par rapport à la phase huileuse. On peut ainsi augmenter la production d'un puits en récupérant une partie de l'huile inaccessible par les procédés classiques [1]. Ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels tels que la floculation, etc... L'étude de leurs propriétés a fait l'objet de nombreux travaux [2] d'autant qu'ils constituent des modèles intéressants de polyélectrolytes flexibles à densité variable de charge.

Ces copolymères peuvent, en effet, être obtenus, soit par hydrolyse basique du polyacrylamide, soit par copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acrylamide. La littérature permet de prévoir que ces deux types de réactions conduiront à des polymères dont la microstructure ou la répartition des unités monomères le long de la chaîne sont différentes. Il est, par ailleurs, bien évident que les interactions avec les contreions, pour un polyion faiblement chargé, doivent dépendre non seulement de la densité moyenne de charge mais aussi de la répartition des charges le long de la chaîne, de même que les propriétés de stabilité et de conformation qui en découlent [1].

Les vinylpyridines ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. En effet, ces copolymères peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire des monomères vinyliques [3]. Ils ont de nombreuses applications : peintures non polluantes utilisant l'eau pour solvant, dans l'industrie alimentaire et dans les domaines de la biologie, etc....

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.

La formation de complexes de polyélectrolytes entre les polyanions et les polycations avec des hauts poids moléculaires et/ou avec de fortes charges ioniques donne lieu à des agrégats. Le degré d'agrégation est principalement contrôlé par la concentration des composants de la solution [4-6]. Pour des concentrations élevées ($C_p > 10^{-3}$ g/ml), il y a formation de complexe de polyélectrolytes totalement solubles, et qui peuvent être étudiés par les techniques de caractérisation des solutions de polymères neutres.

L'influence des paramètres macromoléculaires (densité de charge, nature des charges ioniques et de la force ionique du milieu) sur la structure et la stabilité de ces complexes ont été étudiées par plusieurs auteurs [7, 8]. Néanmoins, beaucoup reste à faire dans ce domaine puisque les interactions qui se manifestent au sein de ces solutions, dans la plupart des cas spécifiques, de plus les paramètres influençant l'obtention des complexes sont nombreuses et variés.

Le but de notre travail consiste en la caractérisation et l'étude du comportement physico-chimique et la simulation théorique du système [polyacrylamide hydrolysé (AD37) – poly(4-vinylpyridium) (P4VP)] en solution aqueuse à 298 K.

Les deux polyélectrolytes formant ce système ont fait l'objet chacun de plusieurs études physico-chimiques. Leurs comportements potentiométriques (sensibilité vis-à-vis des protons H^+), viscosimétriques, dissociatifs et conformationnels sont bien connus.

La mise en contact de ces deux polyélectrolytes, dans les conditions choisies lors du présent travail, permet de suivre les différents types d'associations des deux polyions en fonction de leurs concentrations relatives, de leurs masses macromoléculaires respectives et du degré de neutralisation du poly(4-vinylpyridine). Toutes les expériences ont été réalisées à 298 K.

Le suivi du comportement rhéologique de ce système par viscosimétrie a montré que :

1. en présence d'un excès de P4VP, un effet de sel est observé et conduit à une chute de la viscosité.
2. en présence de très faibles proportions de P4VP, une augmentation considérable de la viscosité est observée à la suite des effets d'associations des chaînes de polyacrylamides AD37.

La variation théorique du facteur de structure en fonction du vecteur d'onde a montré :

1. un pic électrostatique pour les différents paramètres de charges à la suite des interactions électrostatiques [9].
2. un déplacement de ce pic vers les fortes valeurs de q pour les différentes concentrations en polymère.
3. la disparition de ce pic en présence de sel à cause de l'écrantage des interactions électrostatiques [9].

Les cinq chapitres constituant cette thèse se décomposent de la manière suivante.

Le premier chapitre est consacré à un rappel théorique sur les solutions de polymères, de polyélectrolytes, de polymères associatifs et de polyélectrolytes complexes.

Dans le deuxième chapitre les techniques expérimentales sont également décrites.

Le troisième chapitre concerne l'étude du comportement viscosimétrique du mélange ternaire en présence du degré de neutralisation.

Le quatrième chapitre concerne l'effet du pH.

Le cinquième est consacré à une étude de simulation théorique.

REFERENCES

- [1] Truong, D. N., Thèse de Doctorat, 1984, Strasbourg, France.
- [2] Li, Y., Kwak, J. C. T., rhéologie de polyacrylamide hydrophobically modifié acide Co-poly(acrylic) sur l'ajout de l'agent tensio-actif et la variation de la solution pH, *Langmuir* 20, 2004, 4859-4866.
- [3] Choukchou, E., Benabadji, I., François, J., Mansri, A., *Eur. Polym. J.*, 2003, 39(2), 297- 303.
- [4] Dautzenberg, H., Rother, G., Hartmann J., in: ACS Symposium Series 548 : Macro-ion Characterisation, chap. 16, p. 220, ed. By K. S. Schmitz, American Chemical Society, Washington, DC 1994.
- [5] Arys, X., Jonas, A., Laschewsky, R. L., In *Supramolecular Polymers* (ED.: A. Ciferri), Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 505.
- [6] Kabanov, V., In *Multilayer Thin Films* (Eds.: G. Decher, J. B. Schlenoff), Wiley-VCH, 2003, pp. 47.
- [7] Phillip, B., Dautzenberg, H., Linow, K. J., Koetz, J., Dawydoff, W., *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 91.
- [8] Dautzenberg, H., Koetz, J., Linow, K. J., Phillip, B., Rother, G., in : *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*, chap. 8, p. 119, ed, by p. dubin et al., Springer verlag, Berlin, New York 1994.
- [9] Negadi, A., Thèse de Doctorat, 2000, Tlemcen, Algérie.

CHAPITRE I

**RAPPELS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS
DE POLYMERES NEUTRES, DE
POLYELECTROLYTES, DE POLYMERES
ASSOCIATIFS ET DE
POLYELECTROLYTES COMPLEXES**

I. Rappels théoriques sur les solutions de polymères neutres, de polyélectrolytes, de polymères associatifs et de polyélectrolytes complexes

I.1. Introduction

La très grande variété des systèmes de polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Ainsi, les polymères peuvent être d'origine naturelle (bactérienne ou animale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés.

L'existence des charges électrostatiques confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles : propriétés épaississantes et gélifiantes dans l'eau, par exemple.

Les propriétés structurales et dynamiques de ces systèmes associatifs très complexes peuvent être comparées avec celles des solutions de polymères neutres ou chargés. Tous ces systèmes adoptent en solution un comportement qui peut être modulé à l'aide de facteurs ou de paramètres choisis tels que la force ionique de la solution, le taux de charges, la nature des charges ioniques, etc....

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

Ce premier chapitre permet, d'introduire ces longueurs caractéristiques et de décrire leur rôle dans le comportement des solutions de polymères neutres, de polyélectrolytes et de polymères associatifs.

I.2. Comportement des polymères neutres en solution [1,2]

Les polymères neutres sont déterminés à partir de grandeurs caractéristiques telles que :

- la longueur, a , du monomère.
- la longueur de contour $L_c = N.a$ (N nombre d'unités monomériques constituant une chaîne), qui représente la longueur de la chaîne.
- la taille ξ_T du blob thermique.
- la taille ξ_e du blob électrostatique (pour les polyélectrolytes).
- la distance moyenne bout à bout $\langle h \rangle$.
- le rayon de giration R_g des chaînes de polymère.

- la longueur de corrélation interchaînes ξ (ou d'écran) c'est-à-dire la taille du blob (portée des interactions de type volume exclu).

I.3. L'effet de volume exclu

Les interactions entre segments (monomères) proches voisins le long de la chaîne qui sont à l'origine des effets de la rigidité ne sont pas les seules interactions possibles entre segments. Lors d'un repliement de la chaîne lorsqu'elle adopte une configuration de type pelote statistique (Figure 1), deux segments éloignés sur la même chaîne peuvent se retrouver dans le même voisinage. Or deux segments ne pouvant occuper exactement la même position, une interaction répulsive à très courte distance va apparaître. Le signe de l'interaction à plus longue distance dépend des valeurs relatives des interactions solvant-segment, segment-segment et solvant-solvant. Pour des interactions de type Van der Waals, l'interaction est proportionnelle aux polarisabilités des molécules.

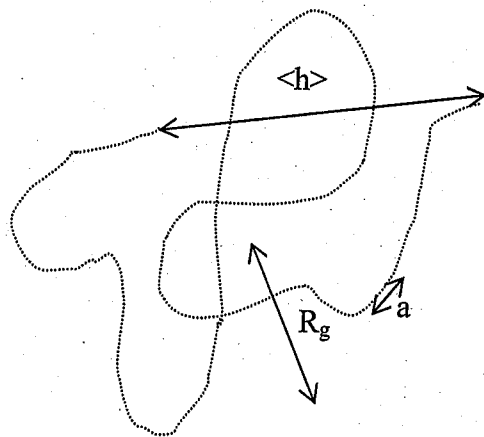


Figure 1 : structure d'une pelote statistique.

L'élément moteur de la mise en solution étant l'entropie du mélange, lorsque celle-ci domine largement les effets de l'attraction énergétique entre les monomères on peut parler de bon solvant. Dans ce cadre, la limite du très bon solvant correspond au cas de la chaîne à volume exclu. La chaîne dite à « volume exclu » est soumise à la seule contrainte de ne pas se recouper (Figure 2). L'espace qui lui est accessible est amputé de son propre volume.

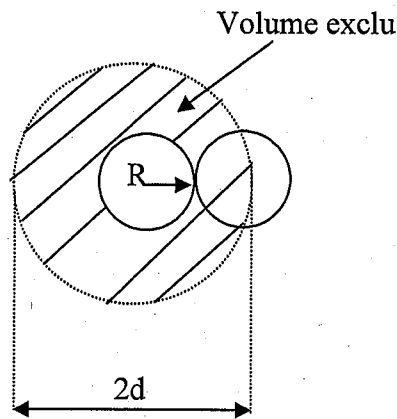


Figure 2: représentation du volume exclu dans le cas de deux sphères de volume identiques. Les monomères constituant une chaîne de polymère peuvent être visualisés comme des sphères

Si on diminue progressivement la qualité du solvant, on augmente l'attraction entre les segments de la chaîne. Le solvant est défini comme θ lorsque l'on ne différencie plus les interactions segment-segment des interactions segment-solvant. On a alors une chaîne gaussienne dite idéale et le rayon de giration d'une telle chaîne est décrit comme : $R_g = N^{1/2}a$, avec a la longueur d'un segment et N le degré de polymérisation.

On passe dans beaucoup de cas, d'un mauvais solvant à un bon solvant en chauffant la solution, ce qui augmente l'entropie du mélange. D'une manière plus générale, on relie le rayon de giration R_g au degré de polymérisation N , c'est-à-dire au nombre d'unités élémentaires ou monomères constituant une chaîne, par la relation :

$$R_g \propto N^{\nu} a \quad (1)$$

où ν représente l'exposant de Flory. ν peut être également évalué à partir des méthodes du groupe de normalisation. Le résultat le plus récent (décrit par de Gennes) se formule pour une dimension d'espace $d=3$ de la manière suivante : $\nu = 0.588 \sim 3/5$ en régime de volume exclu, $\nu = 1/2$ en régime de solvant θ (chaîne gaussienne) et $\nu = 1/3$ en régime de mauvais solvant.

1.4. Dimension des chaînes en solution

Lorsque les chaînes sont éloignées et isolées les unes par rapport aux autres, les solutions sont dites diluées. Les chaînes sont indépendantes et ont une configuration de pelote statistique $R_g \approx N^{\nu}a$ ($\nu = 3/5$ en bon solvant, le gonflement de la chaîne est limité par l'élasticité d'origine entropique de la chaîne). Lorsque la concentration augmente, les interactions de type volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration, les chaînes vont se rapprocher jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement c^* , concentration à partir de laquelle les chaînes vont commencer à se recouvrir. La concentration de la solution est alors égale à la concentration à l'intérieur d'une chaîne. c^* peut donc être définie par la relation suivante :

$$c^* \approx \frac{N}{R_g^3} \tag{5}$$

On a donc en régime de bon solvant : $R_g \propto N^{\frac{3}{5}}a$ et $c^* \propto \frac{N^{\frac{4}{5}}}{a^3}$. Le régime semi-dilué est défini pour une concentration c très supérieure à c^* . Dans ce régime les chaînes s'interpénètrent pour former un réseau. La figure (3) représente les différents régimes décrits précédemment.

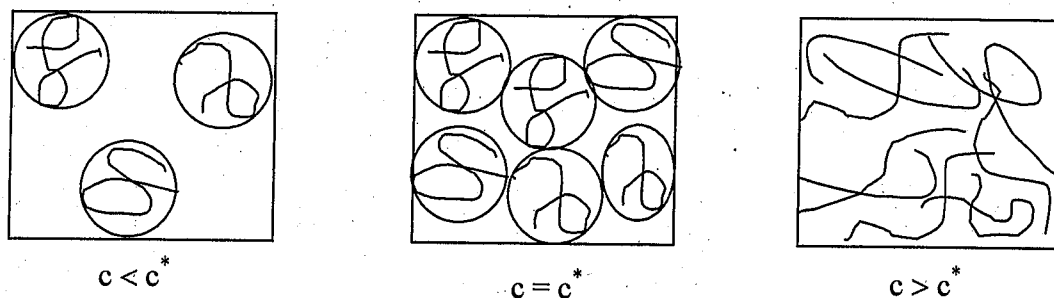


Figure 3 : recouvrement des chaînes lorsque la concentration c augmente

- $c < c^*$: solution diluée
- $c = c^*$: concentration critique de recouvrement
- $c \gg c^*$: solution semi-diluée
- $c > c^{**}$: solution concentrée

I.6. Loi d'échelle de P.G. de Gennes

Fondée sur une analogie formelle avec un système proche d'un point critique, elle permet de tenir compte des fluctuations de concentrations [7] :

En régime dilué, deux points m et n appartenant à la même chaîne peuvent se rapprocher et interagir. Dans le régime semi-dilué, les configurations où m et n sont proches sont moins nombreuses, l'encombrement des autres chaînes étant important ; ξ représente la portée des interactions de type volume exclu (à un coefficient numérique près). Elle dépend de la fraction volumique et évidemment diminue si cette dernière augmente. ξ représente aussi la maille du réseau, elle est définie comme la distance entre deux points de contact de deux chaînes distinctes. Le régime semi-dilué peut être visualisé comme un empilement compact de sous-unités de taille ξ indépendantes (à l'intérieur desquelles les interactions sont de type volume exclu). Cette image reste valable aussi longtemps que $\xi > L_0$. Quand ξ devient de l'ordre de grandeur de la longueur de persistante à une concentration c^{**} , on atteint le régime concentré.

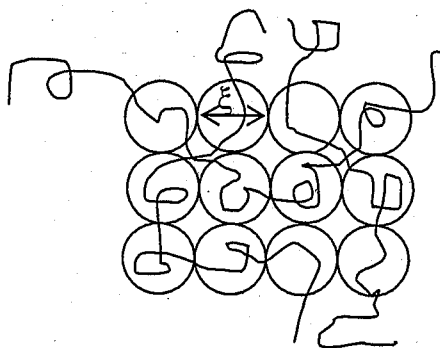


Figure 4 : représentation d'une solution semi-diluée. Les cercles représentent les unités dites « blobs » de taille ξ

A des échelles supérieures à ξ , il n'y a plus de distinction possible entre les interactions de deux segments d'une même chaîne ou de chaînes différentes. ξ est appelée « longueur de corrélation » (figure 5). $1/\xi^3$ représente le nombre de sous-unités de taille ξ par unité de volume. Tout se passe comme si on avait un gaz parfait de sous-unités ξ indépendantes. Tous les segments d'un blob (monomère dans ce cas) appartiennent à une seule chaîne, qui est une chaîne gonflée par volume exclu (en bon solvant).

Dans le régime semi-dilué, les propriétés du système sont décrites par un seul paramètre d'interaction : la longueur de corrélation de Gennes et des Cloizeaux [8], en se basant sur une analogie entre les solutions de polymères et les systèmes ferromagnétiques, ont montré que ξ obéit à la loi d'échelle suivante :

$$\xi \approx \phi^{\frac{\nu}{(1-\nu)}} \quad (6)$$

où ϕ représente la fraction volumique et d la dimension de l'espace. On retrouve dans cette expression l'exposant ν qui est égal à 0,588 proche de $3/5$ pour un système en régime de volume exclu. En bon solvant, on obtient les lois d'échelle suivantes :

$$\xi \approx \phi^{-0.77} \quad (7)$$

et

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)^{-1} kT \approx \phi^{-0.31}$$

où Π représente la pression osmotique.

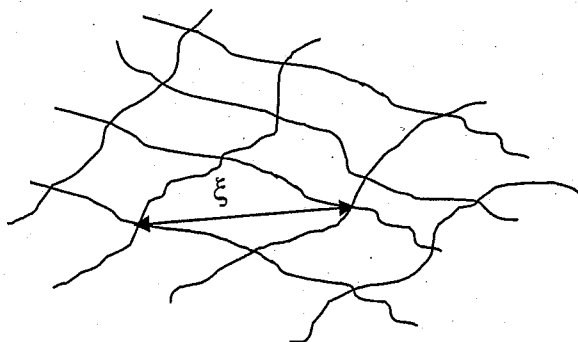


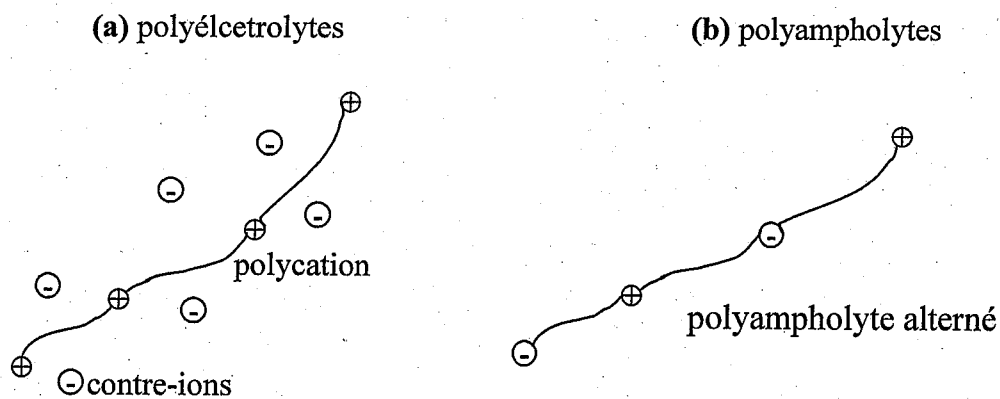
Figure 5 : représentation de la longueur de corrélation ξ dans une solution semi-diluée

II. Généralités sur les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères naturels ou synthétiques ayant un ou plusieurs groupes ionisables par monomère. En solution, les polyélectrolytes sont dissociés pour donner des polyions chargés positivement (polycations), ou négativement (polyanions), et des petites molécules ayant des charges opposées à celle du polyion appelées contre-ions et dont la présence est absolument indispensable pour garantir l'électroneutralité globale de la solution. Il peut y avoir deux types de contre-ions, ceux libérés par les macromolécules en solution et ceux dus à un sel ajouté. En effet, le sel ajouté introduit des ions de charges opposées à celles

des macroions appelés contre-ions et l'autres ions portant une charge de même signe que celle portée par le polyion appelés co-ions. Le champ électrique intense créé par la multitude de charges portées par le polyion a tendance à attirer les contre-ions à son voisinage immédiat. Cette forte interaction électrique entre macroions et contre-ions est une source de propriétés caractéristiques des polyélectrolytes. En effet, l'ajout d'un sel neutre a pour effet essentiel l'écrantage de la charge portée par le polyion et par suite l'influence sur la conformation du polyion (interactions intramoléculaires). Notons de plus qu'un excès de sel conduit par fois même à une séparation de phase en atténuant fortement les forces répulsives responsables de la répartition uniforme du polyion au sein de la solution (interactions intermoléculaires).

Chimiquement, les polyélectrolytes peuvent être classés en polyacides (acide polyacrylique), polybases (bromure du polyvinylpyridinium) ou polyampholytes. En effet, les polyampholytes sont des chaînes portant des charges des deux signes [9]. Ceci leur confèrent des propriétés différentes à celles des polyacides ou polybases. Les charges opposées s'attirent et tendent à faire effondrer les chaînes en diminuant leur solubilité par rapport au polyélectrolyte de même charge globale. Une charge nette sur une chaîne polyampholyte correspond à une caractéristique polyélectrolyte et la chaîne est soluble. Pour une charge nette très petite, les attractions entre charges de signes contraires provoquent un effondrement des chaînes qui se manifeste par la précipitation des polyampholytes en milieux aqueux [10-12].



Répartition des charges le long de la chaîne

Figure 6 : polymères chargés [13]

II.1. Longueurs caractéristiques

Grâce aux charges le long de la chaîne, les polyélectrolytes font intervenir de nouveaux paramètres électrostatiques tels que :

- le taux de charge qui représente le rapport entre la taille d'un monomère, a , et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne, l :

$$f = \frac{a}{l} \quad (8)$$

- le paramètre de charge ζ_c qui caractérise le rapport de la longueur de Bjerrum, l_b , et de la distance entre deux sites ioniques successifs le long de la chaîne, l :

$$\zeta_c = \frac{l_b}{l} \quad (9)$$

où

$$l_b = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \quad (10)$$

e : représente la charge de l'électron, ϵ la constante diélectrique du milieu, T la température ambiante et k_B la constante de Boltzmann.

- la force ionique est donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (11)$$

avec c_i la concentration en ions de charge z_i .

II.1.1 Longueur de Bjerrum

Le comportement des systèmes chargés est gouverné par deux caractéristiques, tout d'abord le potentiel coulombien de portée infinie ($1/r$), ensuite la condition d'électroneutralité qui impose la présence d'au moins deux espèces ioniques. Le potentiel de paires entre deux particules i et j séparé de r s'identifie au potentiel coulombien à grande distance :

$$V_{i,j}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (12)$$

Z_i est la charge de la particule i et ϵ la permittivité du milieu. La comparaison de ce potentiel avec l'énergie thermique $k_B T$ donne :

$$\beta v_{i,j}(r) = z_i z_j \frac{l_b}{r}$$

avec

(13)

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

La longueur de Bjerrum correspond à la distance au-delà de laquelle l'interaction électrostatique entre 2 charges élémentaires devient inférieure à l'énergie thermique $k_B T$. Dans l'eau à 25°C, la longueur $l_b = 7,13 \text{ \AA}$.

II.1.2. Longueur d'écran de Debye [14]

La longueur d'écran de Debye k^{-1} est une caractéristique thermodynamique des électrolytes et a été introduite par Debye-Hückel. Elle détermine la distance maximale au-dessous de laquelle l'atmosphère ionique de la solution ne perturbe pas de façon appréciable le champ électrique créé au tour d'une charge ponctuelle i par une autre charge j distante de r . La solution de l'équation de Debye-Hückel est donnée par :

$$\psi_i = k_B T \frac{l_b}{r} \exp(-kr) \quad (14)$$

avec

$$k^2 = 4\pi l_b I \quad (15)$$

La figure (7) représente la longueur k^{-1} c'est-à-dire l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées :

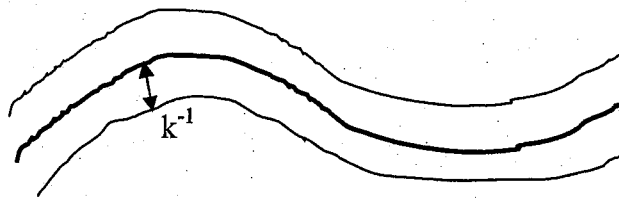


Figure 7: représentation de la longueur d'écran k^{-1}

Généralement, pour les polyélectrolytes on admet que les charges portées par la chaîne ne participent pas à l'expression de la longueur d'écran. En présence de sel, et pour une solution de concentration c et de degré d'ionisation α , l'expression de k^2 est la suivante :

$$k^2 = 4\pi l_b (\alpha c + 2c_s) \quad (16)$$

où c_s est la concentration en sel

II.1.3. Paramètre de charge

Le paramètre de charge ζ_c ou paramètre de Manning est défini comme le rapport entre la longueur de Bjerrum l_b et la distance l entre deux sites ioniques successifs sur la chaîne de polymère.

$$\zeta_c = \frac{l_b}{l} \quad (17)$$

Lorsque le paramètre de charge ζ_c est supérieur à une valeur seuil, ζ_{Manning} , une partie des contre-ions restera proche du polyion, et va être totalement liée à celui-ci, (bloquée à une distance finie) : il s'agit d'effets de condensation.

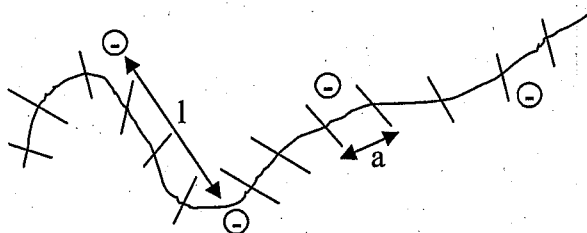


Figure 8: représentation schématique d'une chaîne de polyélectrolyte

Cette condensation peut être visualisée comme une non dissociation de certains contre-ions de la macromolécule ou comme une quantité de contre-ions piégées dans le voisinage très proche de la chaîne. Dans ce derniers cas, les contreions seraient libres de se mouvoir longitudinalement le long de la chaîne.

D'après Manning [15], il existe une valeur seuil ζ_c^* au delà de laquelle les contre-ions se condensent sur le polymère, de manière à ce que ζ_c ne dépasse pas ζ_c^* . Ce seuil dépend de la charge du contreion :

$$\zeta_c^* = 1 \quad \text{pour les contre-ions monovalents}$$

$$\zeta_c^* = \frac{1}{2} \quad \text{pour les contre-ions divalents}$$

$$\zeta_c^* = \frac{1}{3} \quad \text{pour les contre-ions trivalents}$$

II.1.4. Longueurs de persistance intrinsèques et électrostatiques

Lorsque les répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne ne sont pas écrantées, le polyélectrolyte voit sa taille et sa rigidité augmenter. Ces interactions électrostatiques sont à l'origine de la longueur de persistance électrostatique L_e qui s'additionne à la longueur de persistance intrinsèque L_0 (due à la rigidité naturelle de la molécule, structure hélicoïdale en double hélice par exemple pour les polysaccharides). En utilisant le modèle le plus simple, la longueur de persistance totale L_T peut s'écrire [16]:

$$L_T = L_0 + L_e \quad (18)$$

La longueur de persistance totale L_T dépend donc de la force ionique, I , et de la densité linéaire de charges du polyélectrolyte.

Odiijk [16] et Skolnick et Fixman [17], ont montré (pour des polyélectrolytes semi-flexibles) que lorsque $kL_T \gg 1$ on a :

$$L_e = \frac{\zeta^2}{4k^2 l_B} \quad \text{si} \quad \zeta < 1 \quad (19)$$

$$L_e = \frac{1}{4k^2 l_B} \quad \text{si} \quad \zeta \geq 1 \quad (20)$$

l_B est la longueur de Bjerum, k^{-1} la longueur de Debye-Hückel et ζ le paramètre de charge définis précédemment. Ce modèle prévoit une variation de L_e en k^{-2} . Ce n'est que très récemment que E. Buhler et F. Boué [18] ont vérifié pour la première fois ce modèle à l'aide d'expériences de diffusion des neutrons aux petits angles réalisées sur des solutions de polyélectrolytes semi-rigides (le hyaluronane).

II.1.5. Rayon de giration R_g

Dans le cas des polyélectrolytes, les effets de volume exclu prennent également en compte les répulsions électrostatiques. On définit ainsi, un facteur d'expansion électrostatique $\alpha_{s,el}$ qui peut être calculé à partir des relations décrites par Yamakawa-Tanaka [19], Odiijk et Houwaart [20] et Fixman et Skolnick [21]. Dans le cas des polyélectrolytes, on aura donc :

$$\langle R_g^2 \rangle = \alpha_{s,el}^2 \langle R_g^2 \rangle_0 \quad (21)$$

$\langle R_g^2 \rangle_0$ représente le carré du rayon de giration moyen de la chaîne non perturbée (gaussienne). $\alpha_{s,el}$ est relié au paramètre de volume exclu électrostatique.

Les mesures de viscosité intrinsèque permettent également d'obtenir les dimensions des chaînes. Dans les conditions θ , on peut relier la viscosité intrinsèque, $[\eta]$, à la longueur de persistance et à la masse molaire à partir du modèle de Yamakawa-Fujii [22]. Odijk [20] a également proposé une méthode de calcul de $[\eta]$ pour les polyélectrolytes qui tient compte de la force ionique.

III. Les polymères associatifs [23-29]

Les polymères associatifs sont généralement des polymères amphiphiles (Figure 9). Ils sont constitués d'un squelette macromoléculaire hydrophile sur lequel est greffé un petit nombre de groupements très hydrophobes. Ces groupements hydrophobes sont souvent des chaînons alkyls. En milieu aqueux, au delà d'une concentration d'agrégation critique, ces molécules vont s'associer pour former des agrégats appelés micelles. Ainsi, ces polymères sont hydrosolubles, c'est pourquoi le nombre de leurs applications (peintures, cosmétiques, industrie pharmaceutique, émulsifiants, stabilisants...) a fortement augmenté.

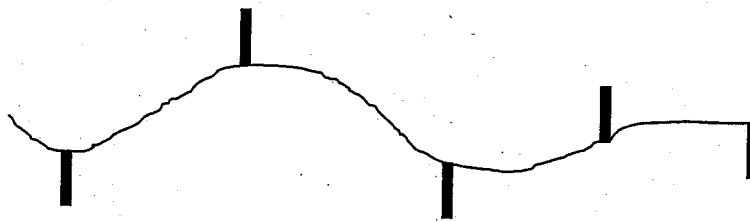


Figure 9 : représentation schématique d'un polymère associatif

Les polymères associatifs ont montré des caractéristiques rhéologiques inhabituelles et des propriétés de haute solubilisation en solution diluée. Ces propriétés sont dues à des interactions inter et intramoléculaires entre les groupements hydrophobes en milieux aqueux.

III.1. L'interaction hydrophobe [30-32]

L'interaction entre l'eau et une substance hydrophobe, généralement molécule apolaire ou peu polaire, met en jeu une énergie correspondante à l'enthalpie libre de transfert ΔG_{tr} d'une petite molécule. D'après les lois thermodynamiques, nous avons :

$$\Delta G_{tr} = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \quad (22)$$

L'interaction hydrophobe décrit la très forte interaction entre molécules non polaires en solution aqueuse. La minimisation d'enthalpie libre correspond à une minimisation de la surface de contact entre les particules hydrophobes et l'eau. L'interaction entre deux molécules hydrophobes est plus élevée que celle entre des molécules d'eau à l'état gazeux. En effet, l'interaction entre deux molécules hydrophobes en milieu aqueux n'est pas l'interaction de type Van der Waals mais est corrélée à une restructuration du réseau aqueux ($\Delta S < 0$). L'interaction hydrophobe est donc une propriété induite par les propriétés du solvant.

III.2. Paramètres influençant les phénomènes d'auto-association

En milieu aqueux, les polymères associatifs sont caractérisés par une forte propension à l'association de façon à minimiser le contact eau-partie hydrophobe des polymères. Les auto-associations des groupes hydrophobes qui sont liés de façon covalente aux polymères hydrosolubles peuvent se produire soit à l'intérieur d'une chaîne de polymère (chaîne étendue \leftrightarrow pelote compacte) soit entre différentes chaînes de polymère, soit les deux. De nombreux paramètres structuraux et physico-chimiques permettent de moduler ces interactions comme exemple :

- la concentration en polymère.
- la force ionique.
- la température [33-36].
- la nature et le nombre de chaînes hydrophobes [23, 34, 37,38]
- le pH [39, 40].
- le gradient de cisaillement.

Lorsque le squelette hydrophile et une chaîne polyélectrolyte, le taux de charge, ou encore l'ajout d'un excès de sel, sont des paramètres très importants qui permettent de jouer sur la structure des agrégats micellaires formés, ceci en modifiant la balance entre les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes [23, 34, 37, 41-44].

III.2.1. La concentration en polymère

En général, dans une solution aqueuse fortement diluée, les associations hydrophobes intrapolymères sont favorables, mais, avec l'augmentation de la concentration en polymère, les associations hydrophobes intermoléculaires tendent à apparaître. La concentration en polymère et donc la clé qui permet de favoriser les associations hydrophobes interchaînes [23, 26, 29, 34, 37, 41-44]. Les polymères ayant une forte tendance à former des associations interpolymères peuvent mener à une très forte croissance de la viscosité de la solution lorsque

la concentration en polymère augmente. A une concentration très élevée, on observe la formation d'un gel.

La figure 10 montre l'évolution de la viscosité en fonction de C_p .

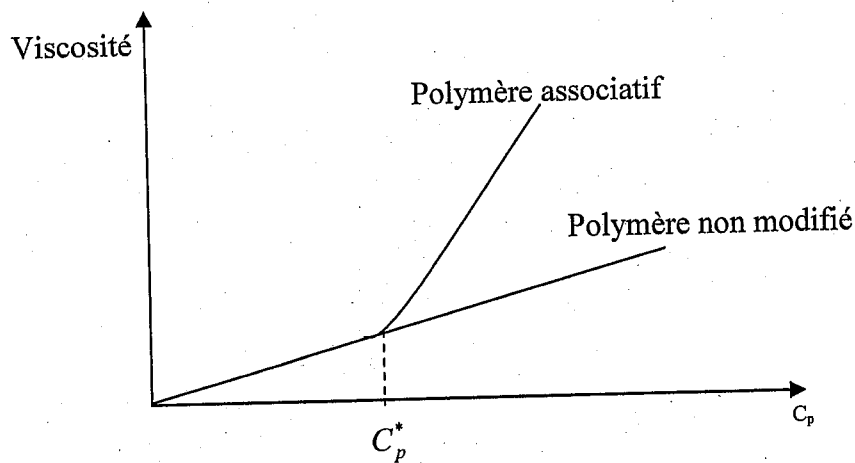


Figure 10 : évolution schématique de la viscosité en fonction de C_p pour un polymère associatif et pour son homologue non modifié.

Ce phénomène a été observé pour le mélange (P4VP-POE) en solution aqueuse dans notre laboratoire (thèse de magister 2006).

On remarque qu'à partir d'une concentration critique en polymère (C_p^*), la viscosité de la solution de polymère associatif devient très supérieure à celle du polymère précurseur. En effet, au dessus de cette concentration critique, les chaînes hydrophobes s'associent en microdomaines et jouent le rôle de nœuds de réticulation entre les chaînes (Figure 11). Les domaines hydrophobes sont constitués par la réunion des chaînes alkyles du polymère [45-48].

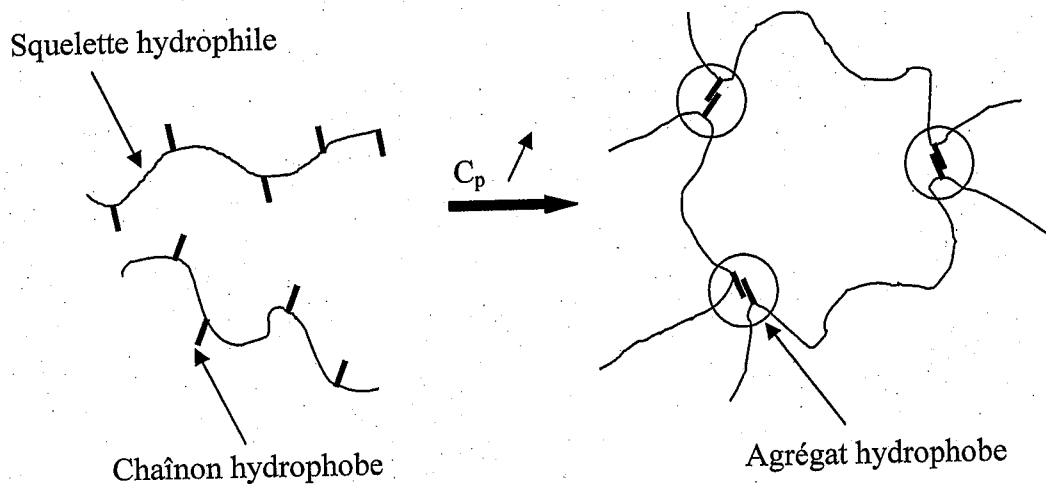


Figure 11: mécanisme de réticulation des polymères associatifs lors de l'augmentation de la concentration en polymère

En régime dilué, la viscosité de la solution de polymère associatif peut être inférieure à celle du polymère précurseur. Ce phénomène est expliqué par la présence de liaisons intramoléculaires qui entraînent une conformation plus compacte de la chaîne du polymère modifié [23, 24, 29, 44]. Il est à noter que, pour les polymères ayant une forte propension pour les associations intrapolymeres et pouvant conduire à la formation de polymères micelles constituées d'une simple chaîne macromoléculaire (micelle unimoléculaire ou micelle monomère), la viscosité des solutions aqueuses est bien plus faible même pour des très fortes concentrations en polymère.

III.2.2. Le gradient de cisaillement [23, 24, 27, 29, 38, 44, 45 ; 49-51]

Généralement, aux faibles valeurs de gradient, la solution a un comportement newtonien puis pour des valeurs de gradient plus élevées, le comportement devient fortement rhéofluidifiant (Figure 12). Le comportement newtonien est caractérisé par un plateau représentant la variation de la viscosité de la solution avec le gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$.

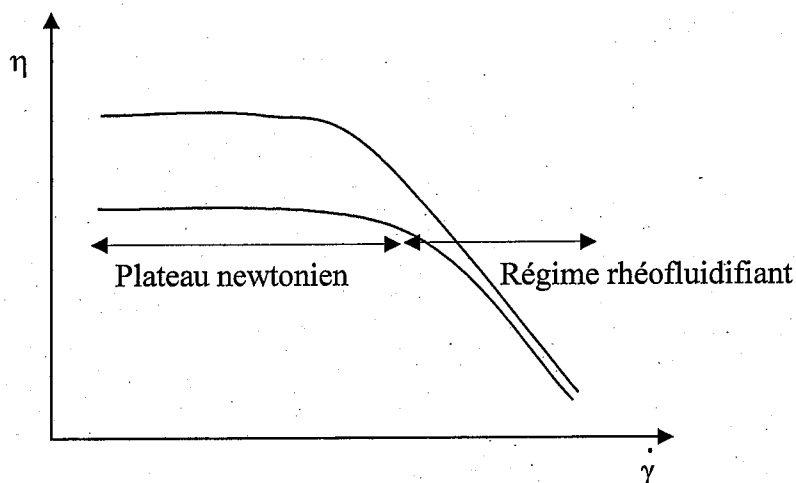


Figure 12: représentation schématique des propriétés de rhéofluidification des polymères associatifs

Lorsque la concentration en polymère est inférieure à la concentration critique, le comportement du polymère associatif est de type newtonien. Par contre pour des solutions de concentrations supérieures à la concentration critique, la viscosité de la solution n'est plus indépendante du gradient de cisaillement, et le fluide devient rhéofluidifiant. Dans certains cas, une zone correspondant à un comportement légèrement rhéoépaississant [29, 45] est observée avant la zone de rhéofluidification. Cette dernière zone est expliquée par une orientation des chaînes de polymère dans l'écoulement et une réorganisation des chaînons hydrophobes au sein des agrégats hydrophobes.

III.2.3. Influence de la force ionique

Pour les polymères neutres, une légère augmentation de la viscosité est observée lors de l'ajout de sel [37]. Les interactions hydrophobes sont renforcées par les effets de « Salting out » (diminution de la solubilité des chaînons hydrophobes en milieu salin).

Dans le cas où la chaîne hydrophile est un polyélectrolyte, les associations hydrophobes rentrent en compétition avec les répulsions électrostatiques. Le comportement des solutions de polyélectrolytes associatifs est donc très influencé par un changement de la force ionique. Le comportement rhéologique en milieu salin est plus complexe et résulte d'un équilibre entre l'écrantage des répulsions électrostatiques (lié à l'augmentation de la force ionique) qui conduit à une contraction des chaînes, et un renforcement des liaisons hydrophobes de type inter et intramoléculaire. Ainsi, l'association des parties hydrophobes est favorisée par :

- la baisse de la densité de charge de la chaîne polyélectrolyte principale [33, 52-55].
- l'élévation de la force ionique de la solution [53, 56, 57].
- l'augmentation du caractère hydrophobe du polyélectrolyte [52, 55, 56, 58].
- l'augmentation de la flexibilité du polyélectrolyte.

Dans les solutions de polyélectrolytes associatifs [23-25, 42, 44], cette association entraîne généralement une baisse de la viscosité des solutions diluées (formation de liaisons intramoléculaires et contraction de la chaîne de polymère), et une augmentation de la viscosité des solutions plus concentrées (formation de liaisons intermoléculaires et agrégation de différentes chaînes). Selon la concentration en polymère et le taux (ou la longueur) des chaînes alkyles, il a été observé une augmentation de la viscosité jusqu'à un maximum suivie d'une chute importante.

III.3. Les différentes classes de systèmes associatifs

Suivant l'architecture moléculaire, deux grandes classes de polymères associatifs existent. Ces polymères associatifs appartiennent également à la classe des copolymères, c'est-à-dire aux polymères « blocs » constitués de plusieurs parties.

III.3.1. Les polymères de type téléchélique [39, 41, 49, 59-62]

Les polymères associatifs de type « téléchélique » sont des copolymères triblocs constitués d'une chaîne principale généralement de faible masse moléculaire (5000 à 50000 g/mol) dont les deux extrémités sont reliées à des groupements de nature différente (Figure 13). Ces extrémités peuvent être hydrophobes si la chaîne principale est hydrophile, ou

peuvent même être des blocs polymères présentant des propriétés différentes. Les groupements hydrophobes sont principalement des chaînes alkyles de 8 à 18 atomes de carbone mais on peut également trouver des groupements aromatiques.

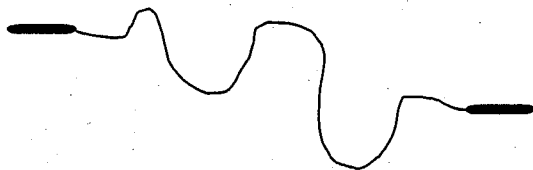


Figure 13: représentation d'un polymère associatif de type téléchélique

C'est la famille de polymères associatifs la plus étudiée du point de vue fondamental car c'est l'une des premières familles à s'être développée industriellement aux Etats-Unis sous le nom de Heur (Hydrophobically modified Ethoxylated URethanes : ceux sont des copolymères composés de groupes éthoxy reliés entre eux par des fonctions uréthanes et de terminaisons alkyles) [49, 60]. Dans cette famille, on peut aussi trouver les polyoxyde d'éthylènes (POE). Ces polymères sont connus pour former en solution aqueuse des agrégats micellaires de type « fleur » liés à l'association des chaînons hydrophobes situés à chaque extrémité. Yekta et al [45, 51] ont étudié un polymère associatif téléchélique (C_{16} -POE- C_{16}) constitué d'une chaîne linéaire de POE terminée à ses deux extrémités par des groupements alkyles. Ils ont proposé un modèle moléculaire (Figure 14) pour expliquer le comportement en solution de ces polymères. Ce schéma a été vérifié par de nombreux auteurs et sur différents systèmes.

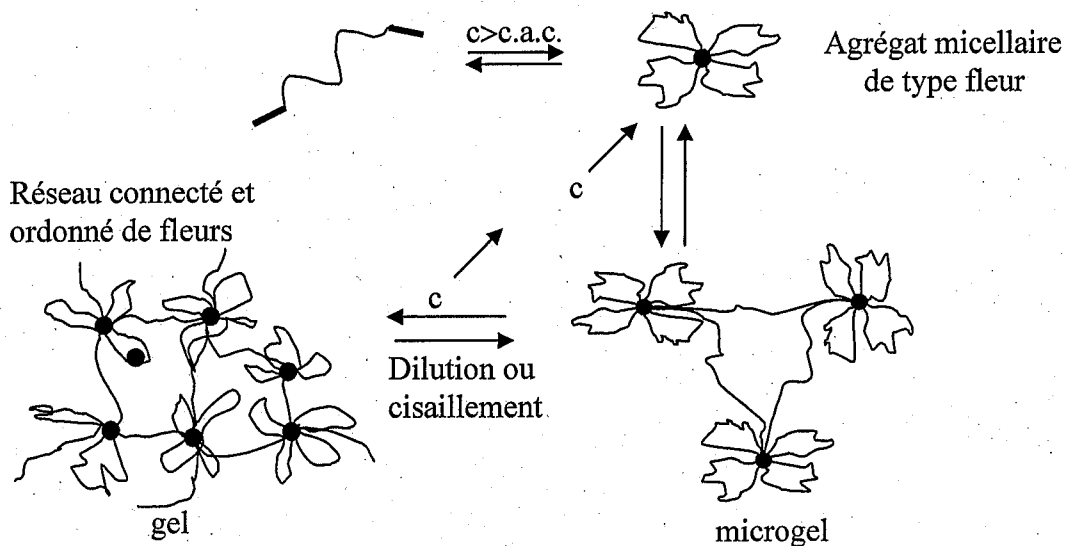


Figure 14: représentation schématique du comportement des copolymères téléchéliques en fonction de la concentration et du cisaillement
c.a.c : la concentration d'agrégation critique

III.3.2. Les polymères associatifs de type peigne

Les polymères associatifs de type « peigne » sont des polymères sur lesquels les groupements hydrophobes sont greffés et répartis sur tout le long de la chaîne principale (Figure 15). On parlera également de copolymères greffés. La répartition des chaînons hydrophobes peut être statistique ou à bloc selon la voie de synthèse choisie. Les masses molaires de cette famille de polymères sont en général plus élevées que celles des polymères de type téléchélique.

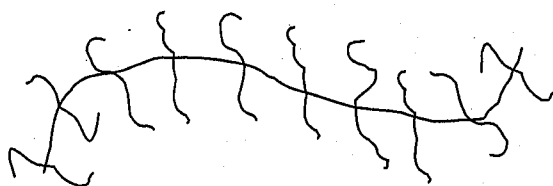


Figure 15 : polymère associatif de type peigne

Plusieurs types de squelettes sont utilisés. Parmi les plus importants, on peut citer la famille des polyacrylamides (PAM) [23, 34, 37-39, 43, 49, 59-62], des polyacrylates de sodium (PA) [23, 41, 57, 64-66]. Les substituants hydrophobes sont généralement des chaînes alkyles protonées composées de 8 à 22 atomes de carbone. Cependant, des groupements aromatiques [40, 49, 51, 67, 68, 69, 70] ainsi que des chaînes alkyles fluorées [34, 43, 71] peuvent aussi par exemple être greffées. Le polymère peut être neutre ou porter des charges électrostatiques sur son squelette ou sur les chaînes latérales. Lorsque la chaîne de polymère est neutre (par exemple le PAM), le taux de substitution en groupements hydrophobes doit rester faible ($< 1\%$ en mole/mole) si non le copolymère obtenu est insoluble dans l'eau. L'utilisation d'un squelette hydrophile de type polyélectrolyte permet d'être dans des conditions de synthèse et de caractérisation plus favorables car le polymère obtenu reste soluble même pour des structures comprenant 5 à 25% de monomères substitués par des motifs hydrophobes.

III.4. Processus d'agrégation des polymères associatifs [72]

Les polymères associatifs sont principalement des polymères multiblocs pouvant s'agréger pour former des micelles. Leur structure est établie par la relation reliant l'énergie libre et les dimensions caractéristiques des chaînons greffés sur la chaîne principale, le pourcentage de greffage et la géométrie des greffons.

Dans le cas de chaînes A greffés sur une interface plane B, l'énergie libre associée à une chaîne attachée à une surface (plane ou au noyau d'une micelle dibloc sphérique) est la somme de deux énergies : une énergie libre d'interaction F_{int} et une énergie libre élastique F_{elas} .

$$F = F_{\text{int}} + F_{\text{elas}} \quad (23)$$

L'énergie d'interaction prend en compte les interactions de la chaîne avec le solvant et l'énergie élastique est associée à l'élasticité de la chaîne.

En utilisant l'approximation de Flory où la fraction volumique des monomères à l'intérieur de couche (ou couronne) d'épaisseur L est constante et indépendante de la position des chaînes, on obtient :

$$\frac{F}{kT} \approx v\phi^2 t^2 \frac{L}{c^3} + \frac{L^2}{R_0^2} \quad (24)$$

où v est le paramètre du volume exclu, ϕ la fraction volumique des monomères, L l'épaisseur de la couche, c le diamètre des monomères, t la distance entre deux points d'attache sur la surface et R_0 le rayon d'une pelote idéale non perturbé ($\sim N^{1/2} a$).

III.5. Les polyélectrolytes complexes [73]

Un sujet de grande importance industrielle lié aux propriétés des polyélectrolytes est la complexation de ces derniers par des ions multivalents. Les ions en s'adsorbant sur les chaînes créent des forces attractives entre les chaînes qui forment des gels et qui précipitent. 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.

Donc les complexes avec un métal de coordination affectent aussi bien le développement de la catalyse des polymères mais également l'étude des membranes à perméabilité sélective aux matériaux organiques et inorganiques.

Un point très important de l'application de ces complexes de polyélectrolytes 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, pour réduire la quantité d'héparine ou d'acide biliaire.

III.5.1. Les différentes classes de complexes de polyélectrolytes

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

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

- Les acides polymériques peuvent former des complexes par un transfert de protons aux polymères basiques complémentaires résultant en une paire polycation-polyanion. Par exemple, les polycarboxylates synthétiques peuvent former de tels complexes avec le polyéthylène imine [74].
- Similairement, les sels d'acides polymériques (ex : polyélectrolyte anionique) peuvent s'associer via des interactions électrostatiques avec des polyélectrolytes de charges opposées (polyélectrolytes cationiques) [75,76]. Un autre exemple simple de ce type de complexe est l'association du polystyrène sulfonate de sodium avec le chlorure de polyvinyltriméthyl ammonium.
- En plus des complexes interpolymères, les complexes intrapolymères de polyampholytes ont également été 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.
- Finalement, les polyélectrolytes en solution peuvent être liés entre eux par des ions multivalents pour former des gels.

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

III.5.2. Stabilité des complexes de polyélectrolytes

La stabilité des complexes dépend de certaines variables comme la densité de charge, du solvant et de la température. Notons que les complexes de polyélectrolytes de densité de charge élevée peuvent former des complexes relativement insolubles.

Ainsi dans les systèmes de complexes de polyélectrolytes composés seulement de polymères synthétiques, il est nécessaire de discuter les réactions en termes statistiques ce qui rend les considérations théoriques difficiles.

Des théories très simples basées sur la chimie colloïdale ont été proposées par plusieurs chercheurs [77, 78]. Ces auteurs considèrent des modèles très simple 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 (les autres interactions étant négligés).

Ainsi donc les réactions de complexation actuelles ne peuvent pas être prévues d'une manière précise en utilisant de telles théories et par conséquent la synthèse, la préparation et les propriétés physico-chimiques de ces complexes de polyélectrolytes doivent être malheureusement discutées qualitativement.

Les propriétés et les applications potentielles des complexes sont rapportées par différents auteurs [73].

REFERENCES

- [1] des Cloizeaux, J., Jannink, G., Les polymères en solution, ed. Les éditions de Physique, 1987.
- [2] Fontanille, M., Gnanou, Y., Chimie et Physico-Chimie des Polymères, ed. Dunod, 2002.
- [3] Benoît, H., Doty, P., J. Phys. Chem., 1953, 57, 958.
- [4] Candau, S.J., Hirsch, E., Zana, R., J. Colloid Interf. Sci., 1985, 105, 521.
- [5] Candau, S.J., Hirsch, E., Zana, R., J. Phys., 1984, 45, 1263.
- [6] Appell, J., Porte, G., Poggi, Y., J. Colloid Interf. Sci., 1982, 87, 492.
- [7] de Gennes, P.G., Scaling Concepts in Polymer Physics, ed. Cornell University Press, 1979, Ithaca.
- [8] des Cloizeaux, J., J. Phys., 1975, 36, 281.
- [9] Tanford, C., Physical Chemistry of Macromolecules (Wiley, New York, N.Y.) 1961.
- [10] Hayter, J., Jannink, G., Brochard-Wyart, F. et de Gennes, P.G., J. Phys. (Paris) Lett, 1980, 41 L-451.
- [11] Odijk, T., Macromolecules, 1979, 12, 686.
- [12] Pincus, P., Witten, T., Europhys. Lett., 1987, 3, 315.
- [13] Une revue est donnée par Mandel M. en polyélectrolytes dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 11 (Wiley, New York. N.Y.) 1988.
- [14] Debye, P., Hückel, E., Physik. 1923, 2, 24, 185.
- [15] Manning, G. S., J. Chem. Phys., 1969, 5, 924.
- [16] Odijk, T., J. Polym. Sci. Pol. Phys., 1977, 15, 477.
- [17] Skolnick, J., Fixman, M., Macromolecules, 1977, 10, 944.
- [18] Buhler, E., Boué, F., Eur. Phys. J. E, 2003, 10, 89.
- [19] Yamakawa, H., Modern Theory of Polymer Solutions, 1971, N.Y.
- [20] Odijk, T., Houwaart, A.C., J. Polym. Sci. Pol. Phys., 1978, 16, 627.
- [21] Fixman, M., Skolnick, J., Macromolecules, 1978, 11, 863.
- [22] Yamakawa, H., Fujii, M., Macromolecules, 1974, 7, 649.
- [23] Magny, B., Polyélectrolytes associatifs: Méthodes de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué, 1992, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [24] Petit, F., Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes, 1996, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [25] Bataille, I., Propriétés associatives en solution aqueuse de dérivés alkylés de

- carbométhylpullulanes, 1998, Université de Rouen.
- ✦ [26] Shalaby, S.W., McCormick, C.L., Butler, G.B., Water-Solubles Polymers: Synthesis, Solution properties and Application. ACS Symposium Series 467, 1991, Washington.
- [27] Glass, J.E., Polymers in Aqueous Media: Performance through Association. Advances in Chemistry Series 223, ACS, 1989, Washington.
- [28] Dubin, P., Bock, J., Davis, R.M., Schulz, D.N., Thies, C., Macromolecular Complexes in Chemistry and biology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- ✦ [29] Bock, J., Valint Jr, P.L., Pace, S.J., Siano, D.B., Schulz, D.N., Turner, S.R., Water-Soluble polymers for Petroleum Recovery. G.A. Stahl, D.N. Schulz, Plenum Press, Chap 9, p. 147, 1988, New York.
- [30] Thanford, C., The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes, ed. John Wiley, 1980, New York.
- [31] Israelachvili, J.N., Intermolecular and Surface Forces. Academy Press, Chap 8, p. 97, 1985, London.
- [32] Franks, F., Water: A Comprehensive Treatise, ed. Plenum Press, 1975, Vol. 4, Chap 1, p. 1-93, New York.
- [33] Biggs, S., Selb, J., Candau, F., Langmuir, 1992, 8, 838.
- ✦ [34] Xie, X., Hogen-Esch, T.E.; Macromolecules, 1996, 29, 1734.
- [35] Sarrazin-Cartalas, A., Iliopoulos, I., Audebert, R., Olsson, U.; Langmuir, 1994, 10, 1421.
- [36] Hourdet, D., L'Alloret, F., Audebert, R., Polymer, 1994, 35, 2624.
- ✦ [37] McCormick, C.L., Nonaka, T., Johnson, C.B., Polymer, 1988, 29, 731.
- [38] Volpert, E., Selb, J., Candau, F., Macromolecules, 1996, 29, 1452.
- [39] Abrahamsen-Alami, S., Stilbs, P., J. Phys. Chem., 1994, 98, 6359.
- [40] Ezzell, S.A., Hoyle, C.E., Creed, D., McCormick, C.L.; Macromolecules, 1992, 25, 1887.
- ✦ [41] Iliopoulos, I., Wang, T.K., Audebert, R., Langmuir, 1991, 7, 617.
- ✦ [42] Guillemet, F., Polyélectrolytes associatifs en présence de tensioactifs: Phénomènes d'épaississement et de séparation de phase, 1995, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- ✦ [43] Hwang, F.S., Hogen-Esch, T.E., Macromolecules, 1995, 28, 3328.
- ✦ [44] Aubry, T., Moan, M., J. Rheol., 1994, 38, 1681.
- [45] Yekta, A., Xu, B., Duhamel, J., Adiwidjaja, H., Winnik, M.A., Macromolecules, 1995, 28, 956.

- [46] Rao, B., Uemura, Y., Dyke, L., Macdonald, P.M., *Macromolecules*, 1995, 28, 531.
- [47] Persson, K., Bales, B.L., *J. Chem. Soc. Faraday*, 1995, 91, 2863.
- [48] Thuresson, K., Söderman, O., Hansson, P., Wang, G., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 4909.
- [49] Hill, A., Candau, F., Selb, J., *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1991, 84, 61.
- [50] Lacik, I., Selb, J., Candau, F., *Polymer*, 1995, 36, 3197.
- [51] Yekta, A., Duhamel, J., Adiwidjaja, H., Brochard, P., Winnik, M.A., *Langmuir*, 1993, 9, 881.
- [52] Binana-Limbele, W., Clouet, F., François, J., *Colloid Polym. Sci.*, 1993, 271, 748.
- [53] Peiffer, D.G., *Polym*, 1990, 31, 2353.
- [54] Biggs, S., Selb, J., Candau, F., *Polymer*, 1993, 34, 580.
- [55] Binana-Limbele, W., Zana, R., *Macromolecules*, 1987, 20, 1331.
- [56] Magny, B., Iliopoulos, I., Audebert, R., *Macromolecular complexes in chemistry and biology*, ed. Dubin, P., et coll., 1994, Springer-Verlag: Berlin, p. 51-62.
- [57] Senan, C., Meadows, J., Shone, P.T., Williams, P.A., *Langmuir*, 1994, 10, 2471.
- [58] Bock, J., Siano, D.B., Valint Jr, P.L., Pace, S.J., *Polymer in aqueous media. Performance through association.*, ed. Society, A.C., 1989, Washington, p. 411-424.
- [59] Karunasena, A., Brown, R.G., Glass, J.E., *Advances in Chemistry Series*, 1989, 223, p. 495-525.
- [60] Emmons, W.D., Stevens, T.E., in *U.S.*, 1978, p. 21
- [61] Maechling-Strasser, C., François, J., Clouet, F., Tripette, C., *Polymer*, 1992, 33, 627.
- [62] Kaczmarek, J.P., Glass, J.E., *Macromolecules*, 1993, 26, 5149.
- [63] Huldén, M., *Colloid Surface A*, 1994, 82, 263.
- [64] Magny, B., Lafuma, F., Iliopoulos, I., *Polymer*, 1992, 33, 3151.
- [65] Magny, B., Iliopoulos, I., Audebert, R., Piculell, L., Lindman, B., *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1992, 89, 118.
- [66] Wang, K.T., Iliopoulos, I., Audebert, R., *Polym. Bull.*, 1988, 20, 577.
- [67] Ezzell, S.A., McCormick, C.L., *Macromolecules*, 1992, 25, 1881.
- [68] Hu, Y.Z., Zhao, C.L., Winnik, M.A., Sundarajan, P.R., *Langmuir*, 1990, 6, 880.
- [69] Duhamel, J., Yekta, A., Hu, Y.Z., Winnik, M.A., *Macromolecules*, 1992, 25, 7027.
- [70] Uemura, Y., McNulty, J., Macdonald, P.M., *Macromolecules*, 1995, 28, 4150.
- [71] Kästner, U., Hoffmann, H., Dönges, R., Ehrler, R., *Colloid Surface A*, 1994, 82, 279.
- [72] Halperin, A., Tirrell, M., Lodge, T.P., *Adv. Polym. Sci.*, 1992, 100, 31.
- [73] Negadi, A., Thèse de Doctorat, Tlemcen, Algérie, 2000.

- [74] Abe, K. et Tsuchida, E., Makromol. Chem., 1975, 176, 803.
- [75] Kabanov, A. V. et Zezin, A. B., Pure. Appl. Chem., 1984, 56, 343.
- [76] Michaels, A. S., L. Mir et Schneider, N. S., J. Phys. Chem., 1965, 69, 1447.
- [77] Osawa, F., Biopolymers., 1968, 6, 1633.
- [78] Okihama, H., et Nakajima, A., Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1976, 54, 63.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

I. Diffusion de la lumière

I.1. Introduction

Dès 1871, Lord Rayleigh proposa, une interprétation théorique de la diffusion de la lumière par un gaz dilué en appliquant la théorie électromagnétique classique de la lumière. Ce phénomène de diffusion lumineuse, dite «Rayleigh», qui a été généralisé à des centres diffusants constitués par les molécules de soluté d'une solution «simple» diluée.

Cette théorie néglige les interactions thermodynamiques entre les molécules d'un gaz ou entre les molécules de soluté de la solution diluée. Elle est valable pour les solutions idéales diluées ainsi que les gaz parfaits peu comprimés et que les molécules diffusantes sont optiquement isotropes et que leurs dimensions sont très petites par rapport à la longueur d'onde du rayonnement monochromatique utilisé.

En 1910, Einstein a développé une théorie plus générale applicable aux liquides purs et aux solutions réelles diluées. Dans le cadre de cette théorie des fluctuations, Einstein, Smoluchowski et Debye supposent que la diffusion lumineuse, provoquée par les liquides purs ou par les solutions réelles est due à des fluctuations locales de la constante diélectrique du milieu [1].

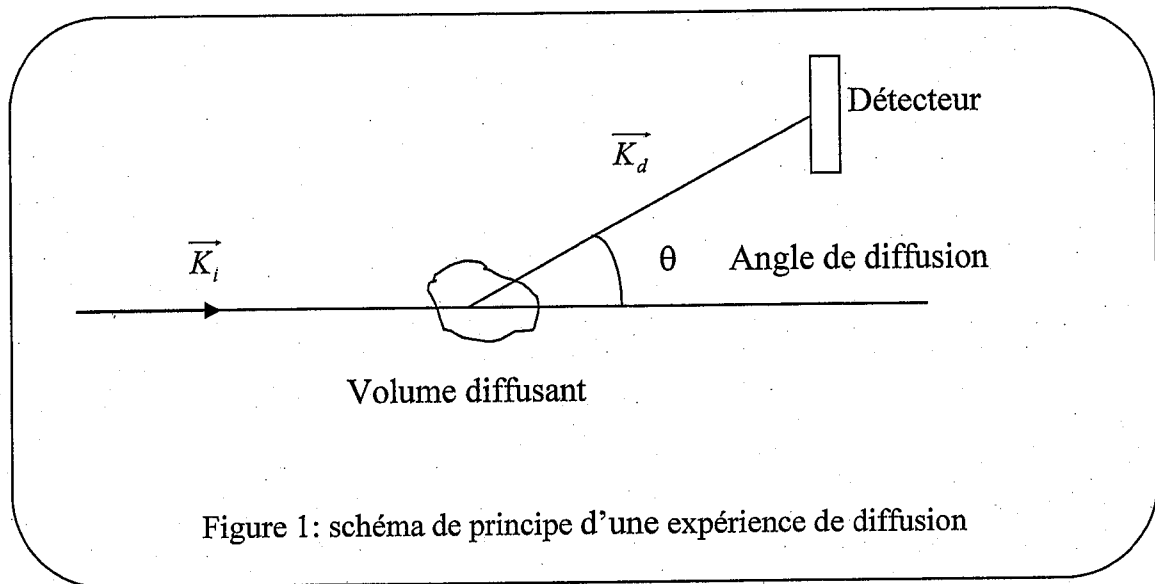
Les fluctuations de la constante diélectrique ou le milieu diffusant est un liquide pur, sont liées à des fluctuations locales de densité. Contrairement aux solutions diluées où la constante diélectrique dépend à la fois des fluctuations de densité du solvant et des fluctuations de concentrations du soluté.

Donc l'interprétation thermodynamique du phénomène de diffusion lumineuse complète, en quelque sorte, la théorie purement électromagnétique de Lord Rayleigh en tenant compte les interactions soluté-solvant.

En 1944, Debye a présenté une interprétation théorique de la diffusion de la lumière par les solutions macromoléculaires diluées. L'utilisation de cette théorie apporte un double renseignement sur l'échantillon constituant le soluté. Elle permet de connaître, en effet, la masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_p . En outre, cette technique détermine le second coefficient du viriel A_2 ainsi que le rayon de giration R_g et la distance quadratique moyenne \overline{L}^2 entre les deux extrémités de la chaîne, c'est-à-dire elle apporte un double renseignement à la fois, d'ordres *pondéral*, *interactionnel* et *géométrique* du polymère [1].

I.2. Principe de la diffusion de la lumière

L'expérience consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ_0 (vecteur d'onde \vec{K}_i) et à mesurer le rayonnement diffusé de longueur d'onde λ (vecteur d'onde \vec{K}_d) autour de la direction repérée par l'angle de diffusion θ .



I.3. Expressions générales

L'expression générale de l'intensité diffusée par une solution diluée de polymère s'écrit, selon Zimm [2] :

$$\frac{Kc_p}{\sin \theta \Delta I} = \left(\frac{1}{M_p} \right) P^{-1}(q) + 2A_2 c_p \quad (1)$$

avec

$$K = \left(4\pi^2 n_x^2 \right) \frac{I_{bz}(\theta=90^\circ)}{N_a \lambda_0^4 R_{bz}} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2)$$

$I_{bz}(\theta=90^\circ)$: intensité diffusée par le benzène à 90°

ΔI : différence des intensités diffusées par la solution et par le solvant

$\sin \theta$: correction du volume diffusant

$P(q)$: facteur de forme du polymère

n_x : indice de réfraction du benzène

N_a : nombre d'Avogadro

λ_0 : longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide

dn/dc : incrément d'indice de réfraction

c_p : concentration en polymère

Pour $qR_g < 1$, le développement limité de $P(q)$ s'écrit :

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \quad (3)$$

On voit qu'en remplaçant $P(q)$ par sa forme développée dans l'expression (1), une double extrapolation à angle nul et à concentration nulle permet d'accéder aux valeurs de \overline{M}_p , R_g et A_2 (diagramme de Zimm).

Nous avons insisté à présenter ces brefs rappels sur la diffusion de la lumière puisque nous l'avons utilisé pour la détermination des masses moyennes en poids de nos polymères.

II. Viscosimétrie

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 tel que l'osmométrie, la diffusion de la lumière ou l'ultracentrifugation (équilibre de la sédimentation). 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, viscosimètres à capillaire (type Ubbelohde utilisé dans notre présent travail), et à cylindre coaxial. Les données expérimentales sont souvent extrapolées à concentration nulle pour d'éventuelles interprétations supplémentaires.

II.1. Différentes expressions de viscosités

Dans la pratique, 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 en définitive calculées à partir de la viscosité cinématique découlant de la loi de Poiseuille.

$$\eta_{\text{cinématique}} = \frac{\eta}{\rho} = k.t \quad (4)$$

où ρ est la masse spécifique du liquide. K est une constante d'appareillage pour un viscosimètre donné, t est le temps d'écoulement d'un volume V donné de 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 : 1 poiseuille = 10poises.

Pour l'eau à 20°C : $\eta = 0,01$ poise = 1 millipoiseuille.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente généralement sa viscosité. Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, les grandeurs intéressantes sont la viscosité spécifique η_{sp} , la viscosité réduite η_{red} , la viscosité inhérente $\eta_{inhé}$ et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ définies par :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (5)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6)$$

$$\eta_{inhé} = \frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (7)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (8)$$

Les théories de la viscosité fournissent, le plus souvent, l'expression de la viscosité intrinsèque car elle correspond à la perturbation due à une seule particule isolée. Il faut remarquer qu'aucune des grandeurs définies ci-dessus, viscosité spécifique, réduite, inhérente et intrinsèque n'a la dimension d'une viscosité absolue, à ML⁻¹T⁻¹.

La première est un rapport de viscosités, donc un nombre pur, les autres sont homogènes à l'inverse d'une concentration.

La viscosité intrinsèque s'exprime généralement en dl g⁻¹, ou en ml g⁻¹.

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]$, consiste en une extrapolation à concentration nulle dans la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère. Cette procédure découle de l'équation empirique de Huggins [3], pour des solutions de polymères neutres, en régime dilué :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (9)$$

La constante de Huggins k_H est considérée souvent comme étant indépendante de la concentration, reliée aux interactions hydrodynamique intermoléculaires. Les valeurs de cette constante sont généralement comprises entre 0,3 et 0,8 pour les solutions de polymères linéaires [4].

Les valeurs les plus faibles sont obtenues lorsque l'échantillon macromoléculaire est dissous dans un bon solvant. Les plus fortes correspondent aux milieux très peu solvatants. On observe pour certains couples polymère- solvant des valeurs de k_H nettement supérieure à 0,8. D'autre part, la viscosité intrinsèque $[\eta]$, peut être obtenue en extrapolant à dilution infinie les variations linéaires de la viscosité inhérente en fonction de la concentration. Cette dernière dépendance est représentée par la relation de Kramer [5a], Mead et Fuoss [5b] :

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_k [\eta]^2 c \quad (10)$$

k_k est une seconde constante pour un système polymère- solvant à une température donnée dont la valeur est reliée à la valeur correspondante de Huggins : $k_H + k_k = \frac{1}{2}$, k_k est toujours plus faible que k_H en valeur absolue [6].

En pratique on représente souvent les deux variations de la viscosité intrinsèque et inhérente en vu de vérifier la validité des résultats expérimentaux (les deux méthodes graphiques donnent nécessairement la même $[\eta]$).

II.2. Particules sphériques- formule d'Einstein

La théorie d'Einstein [7] repose sur les hypothèses suivantes :

- les particules sont rigides ; grandes comparativement aux molécules du solvant, mais suffisamment petites par rapport aux dimensions de l'appareil de mesure de la viscosité, de façon à négliger les effets de paroi.
- l'écoulement est lent, ce qui permet d'éliminer les forces d'inertie, faibles devant les forces de frottement.
- le solvant adhère parfaitement aux sphères.
- la concentration en particules est faible pour qu'elles soient très éloignées les unes aux autres et que leurs actions soient simplement additives.

Einstein obtient la relation suivante :

$$\eta_{sp} = 2,5V \quad (11)$$

dans laquelle V représente la fraction du volume de la solution occupée par les molécules du soluté en solution. Par exemple $V=0,01$ signifie que 1% du volume total de la solution est occupé par les molécules du soluté. Fait important, la modification de viscosité ne dépend que du volume total occupé par la substance en solution et non du volume individuel de chaque molécule. Ainsi, la relation (11) peut s'écrire :

$$\eta_{sp} = \eta_0 + 2,5V\eta_0 \quad (12)$$

Le second terme indique l'augmentation de viscosité due à la présence de la molécule. Cette relation n'est pas valable pour $V > 0,03$; elle est approximativement valable pour $V < 0,03$ et elle n'est véritablement que si l'on extrapole à concentration nulle. Si donc en opérant expérimentalement, on trouve que le coefficient de V dans la relation (11) est égale à 2,5 on peut déduire qu'il s'agit de molécules sphériques.

II.3. Molécules asymétriques. Estimation de la forme de la molécule

Pour des molécules asymétriques, la relation (11) conserve la même forme générale, mais le coefficient de V dans le second membre n'est plus égal à 2,5.

$$\eta_{sp} = KV \quad (13)$$

K est toujours supérieur à 2,5, il dépend du degré d'asymétrie de la molécule. La théorie établie une relation, assez bien vérifiée par l'expérience, entre la valeur de K et le rapport des deux axes de la molécule, assimilée à un ellipsoïde de révolution.

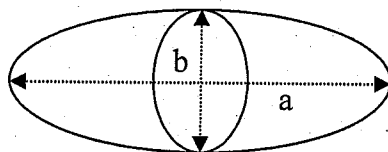


Figure 2 : molécule de soluté assimilée à un ellipsoïde de révolution

La valeur de K ne dépend que du rapport des axes et non de la taille absolue de la molécule (voir tableau 1).

Tableau 1: les valeurs de K en fonction du rapport a/b des grands axes de la molécule

K	a/b
2,5	1
2,91	2
13,6	10
176	50
593	100

Lorsqu'on ne peut déterminer avec précision le degré d'hydratation de la molécule, on mesure la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la concentration c . En effet, les relations (11) et (13) sont remplacées par :

$$[\eta] = K' \bar{V} \quad (14)$$

Dans laquelle \bar{V} est le volume spécifique partiel de la macromolécule, c'est-à-dire l'augmentation de volume résultant de la dissolution de 1g de soluté dans un très grand volume de solvant. La valeur de K' obtenue par extrapolation à concentration nulle, dépend à la fois du rapport a/b et du degré d'hydratation de la molécule. Elle permet d'obtenir une estimation du rapport a/b.

II.4. Viscosité des polyélectrolytes

La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les polyélectrolytes est différente des polymères neutres. Elle ne varie ni linéairement ni de façon monotone avec la concentration.

L'effet de la dilution sur la viscosité des polyélectrolytes est très différent de celui des polymères neutres. Généralement, à faible concentration, la viscosité réduite de la solution du polymère non chargé croît avec la concentration, alors que pour une solution de polyélectrolyte, la viscosité réduite décroît avec la concentration.

En absence de sel ou en présence d'une faible quantité un comportement anormal se produit, qui mène à une forte augmentation de la viscosité réduite avec la dilution de la solution de polyélectrolyte. Fuoss et Strauss [1] ont proposé une relation empirique qui est souvent suffisante pour décrire les propriétés des solutions de polyélectrolytes diluées :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + Bc^{\frac{1}{2}}} \quad (15)$$

où

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)^{-1} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}c^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

où A et B sont des constantes, et l'expérience montre que la relation entre c/η_{sp} et $c^{1/2}$ est linéaire et que la viscosité réduite s'accroît indéfiniment lorsque la concentration diminue. Cet accroissement causé par la présence d'impuretés ioniques.

En effet, la viscosité réduite d'une solution de polyélectrolytes contenant une petite quantité d'électrolyte simple, est faible que celle de la même solution en absence de sel (électrolyte simple). Donc, l'effet du sel simple ajouté à la solution est d'abaisser la viscosité réduite de la solution de polyélectrolyte dans tout l'intervalle de concentration. L'addition d'une plus grande quantité de sel produit une décroissance générale de η_{sp}/c , mais la courbe de la viscosité réduite en fonction de la concentration varie linéairement de la même manière que pour un polymère neutre. En effet, l'électrolyte simple sert à stabiliser l'environnement électrostatique autour du polyion et à supprimer les changements de dimensions du polyion ainsi que les interactions polyion-polyion.

Une connaissance plus détaillée de la distribution des ions dans la solution est nécessaire pour une évaluation réaliste du potentiel électrostatique écranté par les forces coulombiennes et l'effet du volume exclu. Cette distribution des ions est basée sur l'interprétation des propriétés thermodynamiques globales (coefficient osmotique, coefficient d'activité des contre-ions et des co-ions,...), et l'existence d'une région au voisinage de la chaîne où le potentiel électrostatique très élevé accumule les contre-ions et exclut les co-ions [8]. Cependant les relations de Huggins [3] et Schulz-Blaschke [9] restent valables aussi pour les solutions de polyélectrolytes en présence d'une quantité suffisante de sel pour laquelle le polyion perd totalement sa charge par écrantage électrostatique.

Huggins

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (17)$$

Schulz-Blaschke

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad (18)$$

où k_{SB} étant la constante de Schulz-Blaschke [9] et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque. L'équation de Schulz-Blaschke étant déduite empiriquement, elle donne souvent une courbe linéaire vers les plus hautes concentrations.

III. Techniques de la viscosité

III.1. Détermination des masses moléculaires moyennes

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

$$[\eta] = k' M_2^a \quad (19)$$

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

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

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

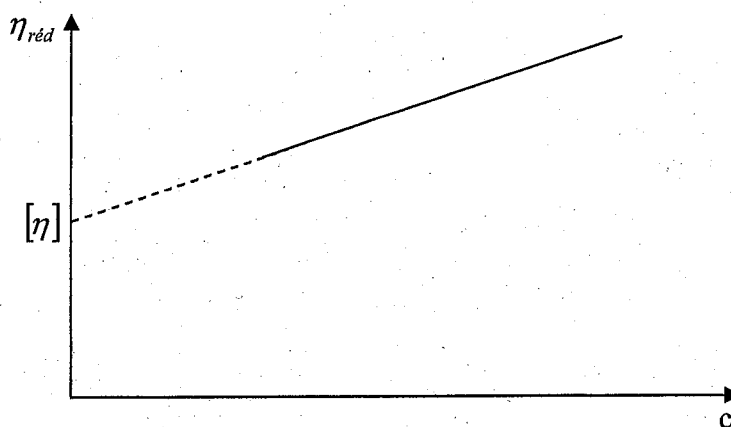


Figure 3 : la détermination graphique de la viscosité intrinsèque

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

$$[\eta] = \sum_i \frac{m_i}{m} [\eta_i] = \frac{\sum_i m_i [\eta_i]}{\sum_i m_i} \quad (20)$$

comme l'on a :

$$[\eta_i] = k' M_i^a \quad (21)$$

$$[\eta] = \frac{\sum_i m_i k' M_i^a}{\sum_i m_i} \quad (22)$$

et comme $\sum_i m_i = \sum_i n_i M_i$ on remplace dans (22) en obtient :

$$[\eta] = k' \frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \quad (23)$$

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

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (24)$$

on a

$$[\eta] = k' \overline{M}_v^a \quad (25)$$

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

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

$$[\eta] = k'' \overline{M}_n^a \quad (26)$$

$$[\eta] = k'' M_p^a \quad (27)$$

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

$$\text{Log}[\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_n) \quad (28)$$

$$\text{Log}[\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_p) \quad (29)$$

Les mesures de viscosité intrinsèque permettent également d'atteindre expérimentalement les masses moléculaires moyennes en nombre [10].

III.2. Détermination des dimensions géométriques moyennes

Une seconde application importante de la viscosimétrie est la détermination expérimentale des dimensions géométriques moyennes perturbées (R_g , L_2), qui sont reliées avec la viscosité intrinsèque par l'équation de Flory et Fox :

$$[\eta] = \phi \frac{(\overline{L}^2)^{3/2}}{M_2} = \Phi' \frac{R_g^3}{M_2} \quad (30)$$

Dans le cas où la macromolécule est en solution dans un solvant θ , la détermination de ($R_{g\theta}$, \overline{L}_0^2), consiste à déterminer expérimentalement la constante K , définie par la relation de Flory et Fox :

$$[\eta] = KM_2^{1/2} \quad (31)$$

Et à calculer le rapport \overline{L}_0^2/M_2 , à partir de l'expression :

$$K = \Phi \left(\frac{\overline{L}_0^2}{M_2} \right)^{3/2} \quad (32)$$

Donc la détermination des écarts quadratiques moyennes non perturbés nous renseigne sur les conformations adoptées par les chaînes macromoléculaires en solution.

Plusieurs méthodes graphiques ont été proposées pour déterminer les dimensions non perturbées, à partir de la vitesse intrinsèque d'échantillons fractionnés, dissous dans des bons solvants. Le principe de ces méthodes a été publié pour la première fois par Flory et Fox [1]. Il consiste à éliminer le coefficient d'expansion moléculaire α_η , entre les deux relations (33) et (34) de la théorie de Flory et Fox respectivement :

$$\alpha_\eta^5 - \alpha_\eta^3 = 2C_M \psi_{12} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M_2^{1/2} \quad (33)$$

et

$$[\eta] = K M_2^{1/2} \alpha_\eta^3 \quad (34)$$

On obtient la relation :

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M_2^{1/3}} = K^{2/3} + 2C_M \psi_{12} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) K^{5/3} \frac{M_2}{[\eta]} \quad (35)$$

L'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{[\eta]^{2/3}}{M_2^{1/3}} = f\left(\frac{M_2}{[\eta]}\right)$ permet le calcul de la valeur de K et, par conséquent, \bar{L}_0^2 , et que K dépend de la nature du solvant. Elles sont plus faibles que le solvant est bon pour le polymère.

Kurata et Stockmayer ont proposé un procédé, basé sur l'expression du coefficient d'expansion α_η

$$\alpha_\eta^3 - \alpha_\eta = 1,10 g(\alpha_\eta) \times z \quad (36)$$

avec

$$g(\alpha_\eta) = \frac{8\alpha_\eta^3}{(3\alpha_\eta^2 + 1)^{3/2}} \quad (37)$$

L'élimination de α_η entre les relations (22) et (24) fournit

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M_2^{1/3}} = K^{2/3} + 0.363\phi \frac{\beta}{M_0^2} g(\alpha_\eta) \frac{M_2^{2/3}}{[\eta]^{1/3}} \quad (38)$$

Où M_0 : la masse moléculaire du monomère.

En variant de la quantité $\frac{[\eta]^{2/3}}{M_2^{1/3}}$ en fonction de $\frac{M_2^{2/3}}{[\eta]^{1/3}}$, en supposant que $g(\alpha_\eta)=1$, on obtient une valeur approximative de la constante K qui permet le calcul de $[\eta]_0$ et du coefficient d'expansion $\alpha_\eta = \frac{[\eta]}{[\eta]_0}$. On effectue ensuite un second tracé, en tenant compte de la valeur de la fonction $g(\alpha_\eta)$, ce qui fournit la valeur exacte de la constante K, qui est indépendante de la nature du solvant.

Stockmayer et Fixman [1] ont proposé une autre équation :

$$\frac{[\eta]}{M_2^{1/2}} = k + 0,51\phi \frac{\beta}{M_0^2} M_2^{1/2} \quad (39)$$

Dont les tracés linéaires $\frac{[\eta]}{M_2^{1/2}} = f(M_2^{1/2})$ donnent des constantes K indépendantes de la nature du solvant.

REFERENCES

- [1] Champetier, G., Introduction à la chimie macromoléculaire, Hermann, Paris chapitre IV. 1972.
- [2] Heitz, C., Thèse de Doctorat, France, 1996.
- [3] Huggins, M. L., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2716.
- [4] Simha, R., Zakin, J.L., J. Colloid. Sci., 1962, 17, 270.
- [5] a- Kramer, E. O., Ind. Eng. Chem., 1938, 30, 1200.
b- Mead, D. J., Fuoss, R. M., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 177.
- [6] Heller, W., J. Colloid. Sci., 1954, 9, 547.
- [7] Berger, M., Lahneche, B., Biophysique médicale, Tome 1 physico-chimie, 1969.
- [8] Choukchou, E., Thèse de Magister, Tlemcen, 1999.
- [9] Schultz, G. V., Mkrmol. Chem., 1999, 75, 22.
- [10] Sigwalt, P., Chimie Macromoléculaire, Macromoléculaires synthétiques, 1967.

CHAPITRE III

**COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DU
MELANGE [AD37-P4VP] EN SOLUTION
AQUEUSE**

I. Introduction

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont utilisés dans les procédés de récupération secondaire du pétrole comme agent épaississant, pour abaisser la mobilité de la phase aqueuse par rapport à la phase huileuse. On peut ainsi augmenter la production d'un puits en récupérant une partie de l'huile inaccessible par les procédés classiques [1]. Ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels telle que la floculation, etc....L'étude de leurs propriétés a fait l'objet de nombreux travaux d'autant qu'ils constituent des modèles intéressants de polyélectrolytes flexibles à densité variable de charge.

En effet, ces copolymères peuvent être obtenus, soit par hydrolyse basique du polyacrylamide, soit par copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acrylamide. Ces deux types de réactions conduisent à des copolymères dont la répartition des unités monomères le long de la chaîne est différente [1]. La figure 1 représente la structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé.

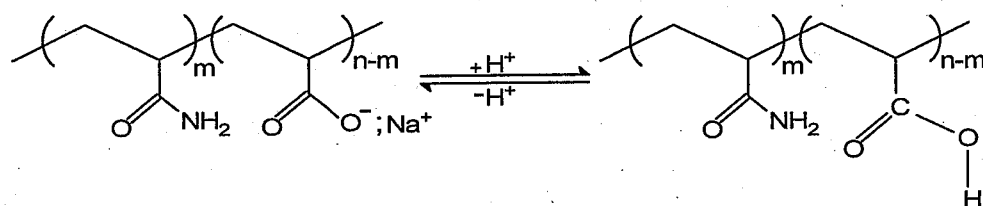


Figure 1 : structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé

Les polyvinylpyridines ont des propriétés chimiques intéressantes grâce au noyau aromatique de l'atome d'azote. En effet, ces copolymères sont obtenus par polymérisation radicalaire de vinylpyridines [2]. Ils ont de nombreuses applications: peintures non polluantes utilisant l'eau pour solvant, dans l'industrie alimentaire et dans les domaines de biologie, etc...[2].

Le poly(4-vinylpyridine) est neutre en absence des protons H⁺ (pH ≥ 7), et insoluble dans l'eau. En présence des protons, il devient chargé et hydrosoluble (figure 2).

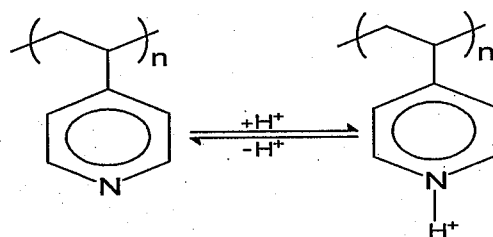


Figure 2 : structure chimique des polyvinylpyridines en absence et en présence des protons H⁺

Il est bien connu que la solubilité d'un polyélectrolyte dans l'eau ainsi que sa conformation dépendent non seulement de la force ionique globale du milieu mais également de la nature des contre-ions. Les phénomènes d'écran électrostatique, la condensation des contre-ions sur le squelette chargé, les pontages inter ou intra-chaînes entre les groupements chargés sont toujours à l'origine d'un dégonflement de la pelote macromoléculaire (se traduisant en particulier par une chute de la viscosité) et peuvent provoquer un état élevé d'agrégation des chaînes et une précipitation du polymère [1, 3].

Les deux polyélectrolytes formant ce système ont fait l'objet chacun de plusieurs études physico-chimiques. Leurs comportements potentiométriques (sensibilité vis-à-vis des protons H^+), viscosimétriques, associatifs et conformationnels sont bien connus [1, 2].

La formation de complexes de polyélectrolytes, entre les polyanions et les polycations, peut avoir lieu via les forces d'attractions, telles que les interactions de Coulomb et les liaisons hydrogènes etc..... [4]. Tsuchida et al [4, 5], ont étudié la formation, la structure et les propriétés des complexes inter macromoléculaires et en particulier des complexes de polyélectrolytes.

La plupart des complexes avec des liaisons d'hydrogènes se composent de polymères hydrosolubles dans les milieux aqueux [4-9], tandis que seulement quelques études sur la complexation dans des milieux non aqueux ont été rapportées.

L'influence des paramètres macromoléculaires (densité, nature des charges ioniques et la force ionique du milieu), sur la structure et la stabilité des complexes ont été étudiés par plusieurs auteurs [10, 11].

Le but de ce travail consiste en la caractérisation et l'étude du comportement physico-chimique du mélange (AD37-P4VP) en solution aqueuse à 25°C. La mise en contact de ces deux polyélectrolytes, dans ces conditions, permet de suivre les différents types d'interactions des deux polyions en fonction de leurs concentrations relatives, de leurs masses macromoléculaires respectives et du degré de neutralisation du poly(4-vinylpyridine). Ainsi, nous avons un système de copolymères complexes séquencés avec différentes structures.

II. Partie expérimentale

Appareillages

La viscosité a été mesurée avec un viscosimètre capillaire standard type Ubbelohde, avec un bain thermostaté à $(25 \pm 0,1)$ °C. La viscosité réduite ($\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$) a été calculée en

divisant la viscosité spécifique ($\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, où η et η_0 sont les viscosités de la solution et du solvant, respectivement) par la concentration en polyélectrolyte exprimée en g/ml.

Produits et réactifs

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

Le P4VP a été synthétisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) par polymérisation radicalaire. Ainsi, trois masses de P4VP ont été utilisées : P4VP1= 4×10^4 g/mole, P4VP2= 6×10^4 g/mole, P4VP3= 16×10^4 g/mole (par la technique de diffusion de lumière).

Les solvants et produits suivants ont été utilisés sans aucune purification ultérieure chlorure de sodium NaCl (Cheminova), acide chlorhydrique HCl 37,5 (Cheminova), méthanol (prolabo).

1. Préparation de la solution de polyélectrolyte AD37

En vue d'obtenir une concentration de 10^{-2} g/ml d'AD37, une quantité de 10g est introduite dans une fiole jaugée de 1000 ml d'eau distillée. Nous agitons la solution à l'aide d'un barreau magnétique pendant 48 heures à une température ambiante. Notons qu'une légère chauffe de la solution au début de l'agitation stimulera mieux la solubilité du polymère dans l'eau. La solution obtenue est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre usuel.

2. Préparation de la solution du poly(4-vinylpyridine) P4VP

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

3. Les dilutions

Des solutions de différentes concentrations ont été préparées par dilutions des solutions mères AD37 et P4VP. Elles sont agitées pendant deux heures pour les homogénéiser avant les utilisées dans les mesures viscosimétrique.

III. Résultats et discussion

III.1. Effet polyélectrolyte et effet de sel de chaque polymère

La figure 3 représente la variation de la viscosité réduite d'AD37 en fonction de sa concentration. Ce polymère chargé montre un caractère polyélectrolyte typique. Sa viscosité réduite reste constante à une valeur de 5500 ml/g pour un intervalle de concentrations compris entre $1,5 \times 10^{-4}$ et 5×10^{-4} g/ml, ensuite augmente d'une façon très rapide par dilution. La viscosité intrinsèque de l'AD37 est déterminée par extrapolation à concentration nulle en présence de sel NaCl (0,1 N). Cette valeur, de l'ordre de 2850 ml/g, est comparée à celles déterminées par d'autres auteurs. Parmi ces valeurs nous citons 3200 ml/g pour une concentration de 0,25 N [6] et 2900 ml/g pour une concentration de 0,1 N [4].

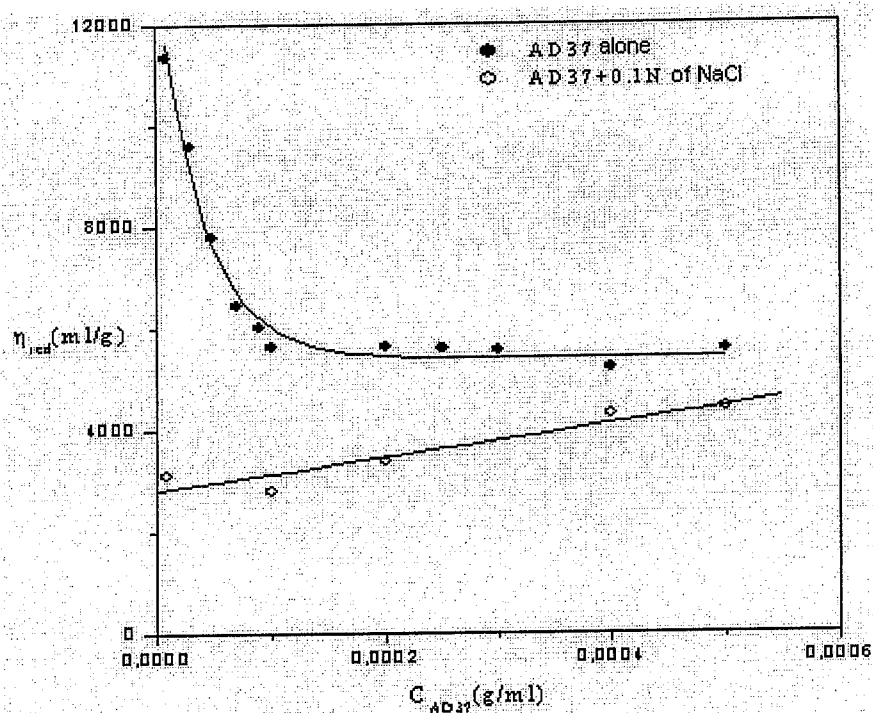


Figure 3: variation de la viscosité réduite d'AD37 en fonction de sa concentration C_{AD37}

La figure 4 montre la variation de la viscosité réduite de poly(4-vinylpyridine) (P4VP1) en fonction de sa concentration. Un comportement polyélectrolyte similaire à celui

de l'AD37 été observé. En effet, la viscosité réduite du P4VP1 reste approximativement constante à 50 ml/g dans un large intervalle de concentrations. La dilution de la solution de ce polyélectrolyte augmente d'une façon brutale sa viscosité réduite, à partir d'une concentration égale à 5×10^{-5} g/ml.

En présence de NaCl (0,1N), la viscosité réduite varie linéairement avec la concentration du P4VP1. L'extrapolation à concentration nulle, nous a permis de déterminer la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du P4VP1 qui est de l'ordre de 36,7 ml/g.

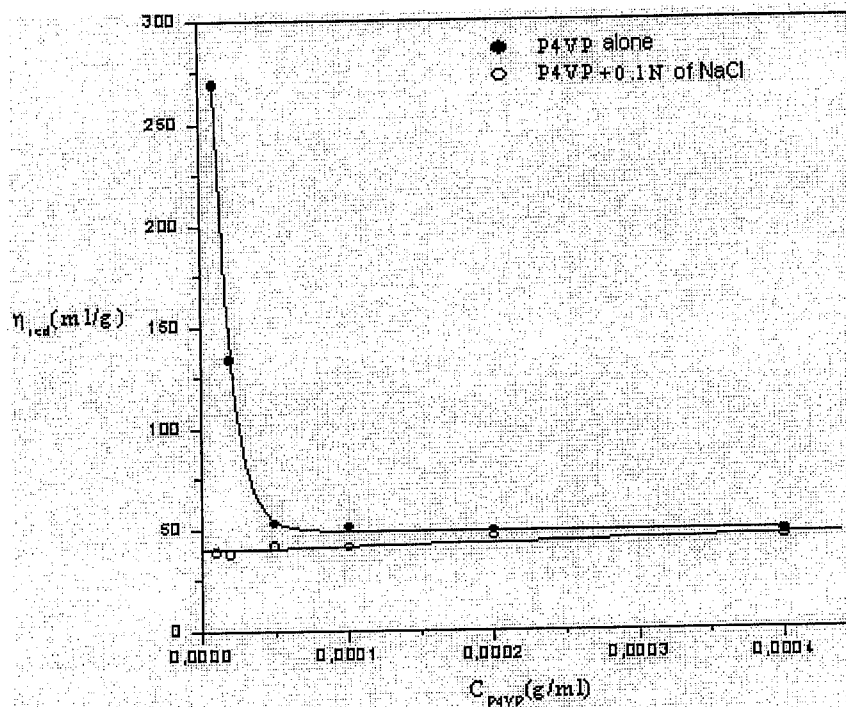


Figure 4: variation de la viscosité réduite du P4VP1 en fonction de sa concentration C_{P4VP1}

Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ ainsi déterminées, nous permettent d'atteindre les masses macromoléculaires moyennes viscosimétriques des deux polyélectrolytes AD37 et P4VP1 à partir des équations de Schwartz (1) [12] et de Mark-Howink (2) respectivement [13]. Ainsi, nous obtenons les masses moyennes viscosimétriques approximativement de $2,48 \times 10^6$ g/mole et $3,42 \times 10^4$ g/mole pour les deux polyélectrolytes. L'analyse de ces valeurs montre que les chaînes d'AD37 sont 92 fois plus longues que celles du P4VP1.

$$[\eta] = 5 \times 10^{-3} M^{0.9} \text{ ml/g} \quad (1)$$

$$[\eta] = 2,5 \times 10^{-2} M^{0.687} \text{ ml/g} \quad (2)$$

III. 2. Influence du degré de neutralisations α sur le comportement viscosimétrique du mélange (AD37-P4VP1-H₂O)

Pour étudier l'influence du degré de neutralisation α , nous avons tracé la variation de la viscosité réduite du mélange ternaire AD37-P4VP1-H₂O en fonction de la concentration en AD37. Le degré de neutralisation α représente la quantité de protons H⁺ ajoutée par rapport à la concentration du P4VP1.

Cas $\alpha=0,1$

La figure 5, représente la variation de la viscosité réduite du mélange AD37-P4VP1 en solution aqueuse et en présence d'acide en quantité décimolaire par rapport à celle du P4VP1. Ce système peut être considéré comme ternaire AD37-P4VP1-H₂O avec un degré de neutralisation fixe $\alpha=0,1$.

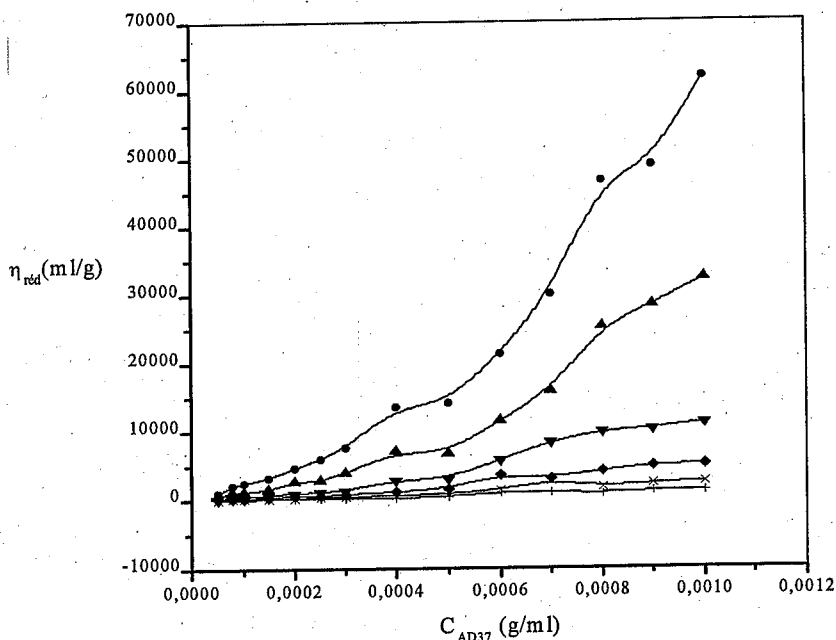


Figure 5 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha=0,1$ pour différentes concentrations de [P4VP1] g/ml : 10^{-5} (●); 2×10^{-5} (▲); 5×10^{-5} (▼); 10^{-4} (◆); 2×10^{-4} (×); 4×10^{-4} (+).

Nous remarquons une variation croissante de la viscosité réduite en fonction de la concentration en AD37. Cette variation a lieu en plusieurs paliers correspondant à des intervalles successifs de concentrations en AD37. La viscosité du système augmente fortement quand la concentration en P4VP1 diminue. Ainsi, pour le mélange de forte

concentration en AD37 (10^{-3} g/ml) et faible concentration en P4VP1 (10^{-5} g/ml), nous enregistrons une valeur de la viscosité de l'ordre de 61942 ml/g, soit une augmentation de onze fois de la valeur de la viscosité réduite de l'AD37 pris seul. En effet, pour une augmentation de quarante fois de la concentration en P4VP1 (4×10^{-4} g/ml), la viscosité réduite passe de 61962 ml/g à 1140 ml/g (concentration en P4VP1 = 10^{-5} g/ml), soit une chute de 54 fois. Un effet de sel est observé (Fig. 5) quand les concentrations en P4VP1 dépassent 2×10^{-4} g/ml. La variation de la viscosité réduite prend une allure linéaire en fonction de la concentration en AD37. En effet, le nombre de chaîne de P4VP1 devient plus important que le nombre de chaînes d'AD37 et l'écrantage des charges négatives de l'AD37 est effectuée sur l'ensemble des séquences de la chaîne. Dans ce cas, le comportement est similaire à l'effet de sel causé par un électrolyte simple tel que le NaCl.

Cas $\alpha = 0,5$

Dans ce cas, la viscosité réduite du mélange varie régulièrement de la même manière que le cas précédant ($\alpha = 0,1$) en fonction de la concentration en AD37. Le degré de neutralisation est cinq fois plus significatif et les viscosités réduites sont plus fortes (Fig. 6).

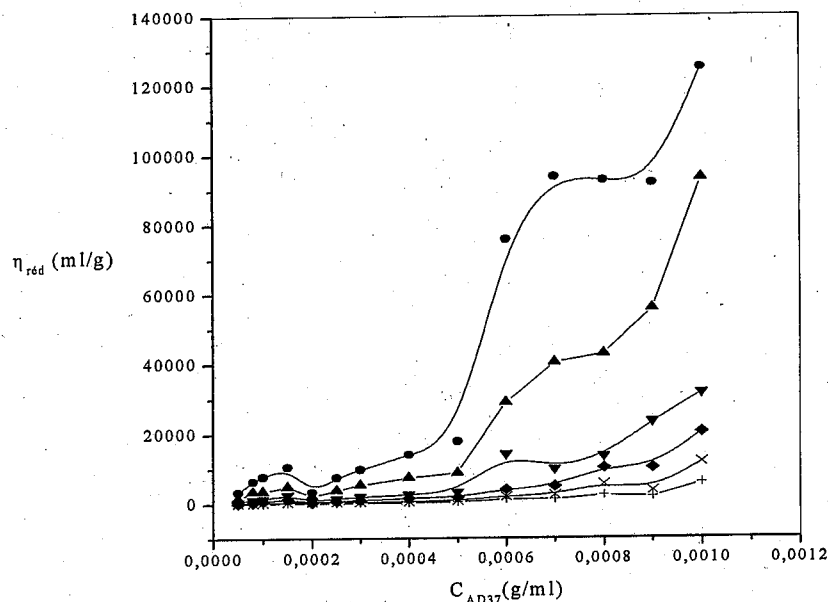


Figure 6 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 0,5$ pour différentes concentrations de [P4VP1] g/ml : 10^{-5} (●); 2×10^{-5} (▲); 5×10^{-5} (▼); 10^{-4} (◆); 2×10^{-4} (×); 4×10^{-4} (+).

Cette augmentation significative de la viscosité réduite est directement liée à la quantité de protons H^+ qui augmente le nombre de ponts hydrogène (Fig. 8) formée par la

complexation de l'azote dans sa forme pyridinium avec les fonctions carboxylate COO^- . L'association des chaînes est suivie par la formation des microdomaines hydrophobes. En comparaison avec $\alpha = 0,1$, nous observons plusieurs domaines de variation de la viscosité réduite, et qui sont bien définis pour les faibles concentrations en P4VP1 "variation constante". Ainsi, l'association hydrophobe a lieu selon des modèles différents (Fig. 10 et 11) en fonction de la quantité relative des deux polyélectrolytes. Quand les concentrations en P4VP1 dépassent 10^{-4} g/ml, les chaînes de P4VP1 complexent complètement les chaînes d'AD37, d'où l'effondrement des chaînes polymères (Fig. 6), ayant pour résultat une chute de la viscosité réduite.

Cas $\alpha = 1$

Dans ces conditions, nous traçons la courbe de variation de la viscosité réduite du mélange ternaire AD37-P4VP1-H₂O en fonction de la concentration en AD37.

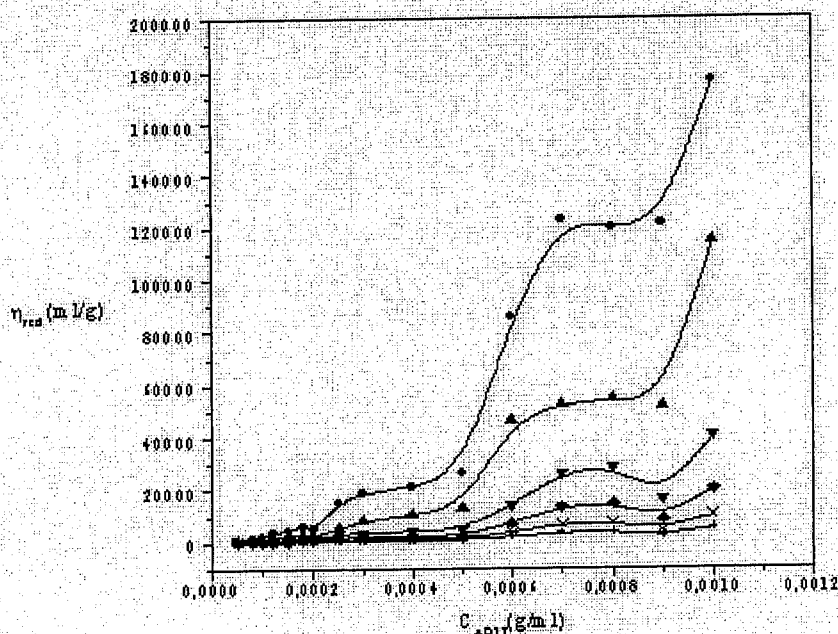


Figure 7 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 1$ pour différentes concentrations de [P4VP1] : 10^{-5} (●); 2×10^{-5} (▲); 5×10^{-5} (▼); 10^{-4} (◆); 2×10^{-4} (×); 4×10^{-4} (+).

La figure 7, représente la variation de la viscosité réduite du mélange AD37-P4VP en solution aqueuse et en présence de HCl en quantité équimolaire par rapport à celle du P4VP. Ce mélange peut être considéré comme un système ternaire AD37-P4VP1-H₂O avec un degré de neutralisation fixe $\alpha=1$.

Sur la figure 7, nous observons une forte augmentation des valeurs de la viscosité réduite quand la concentration en AD37 augmente. Afin de comprendre ce comportement considérant deux concentrations en polymère (AD37 et P4VP1), et utilisant le rapport de nombre de chaînes R. Le nombre de chaînes de chaque polymère P4VP1 (N_{P4VP1}) et AD37 (N_{AD37}), est déterminé par la relation ci-dessous, où C_p représente la concentration en polymère exprimée en (g/ml), M la masse macromoléculaire du polymère (déterminée par D.D.L, voir la partie expérimentale) et N_A le nombre d'Avogadro (équations 3 et 4).

Le rapport R de nombre de chaînes est défini comme le quotient de N_{P4VP1} par N_{AD37} (équation 5).

$$N_{P4VP1} = \frac{C_{P4VP1} \cdot N_A}{M} \quad (3)$$

$$N_{AD37} = \frac{C_{AD37} \cdot N_A}{M} \quad (4)$$

$$R = \frac{N_{P4VP1}}{N_{AD37}} \quad (5)$$

Ces rapports sont directement proportionnels à la quantité de protons H^+ , et qui sont responsables de la formation du pyridinium. Cette dernière fonction augmente le nombre de ponts hydrogènes (Fig. 8) formés par la complexation polymère-polymère.

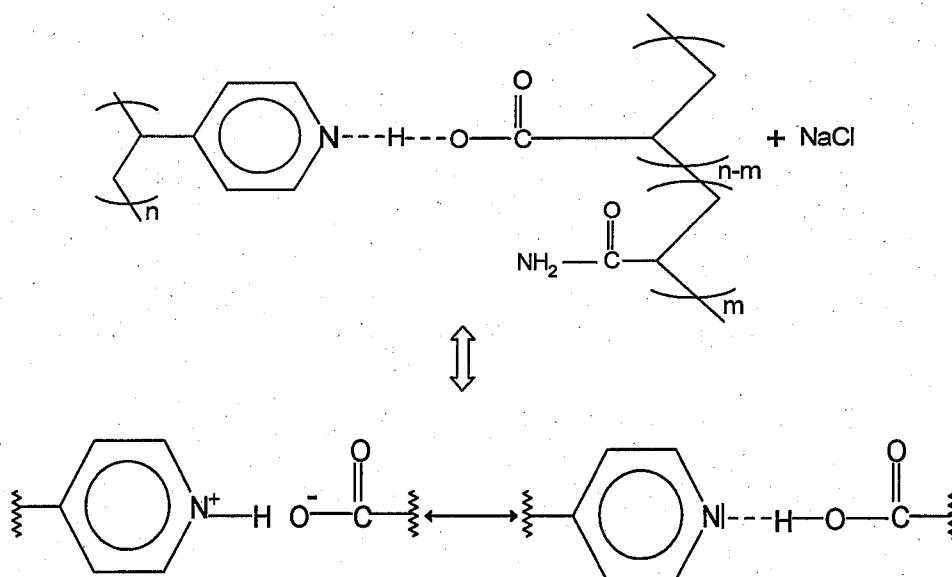


Figure 8 : interaction entre le polyacrylamide hydrolysé [AD37] et le poly(4-vinylpyridine) [P4VP1].

La variation a lieu en plusieurs paliers de concentration bien définis. L'apparition des domaines de variation constante (Fig. 7) de la viscosité réduite peut être expliquée par le nombre relatif de chaînes de polymère.

Nous remarquons une variation croissante de la viscosité réduite en fonction de la concentration en AD37. Cette variation a lieu en plusieurs paliers correspondant à des intervalles successifs de concentrations. D'autre part, la viscosité du système ternaire augmente fortement quand la concentration en P4VP1 diminue. Ainsi, pour le système de forte concentration en AD37 (10^{-3} g/ml) et faible concentration en P4VP1 (10^{-5} g/ml) correspond à $R=1,25$, nous enregistrons une valeur de la viscosité de l'ordre de 175986 ml/g, soit une augmentation de 31 fois la valeur de la viscosité réduite de l'AD37 seul. Pour un excès de quarante fois de P4VP1, la viscosité réduite passe de 175986 ml/g ($[P4VP1] = 10^{-5}$ g/ml) vers 5022 ml/g ($[P4VP1] = 4 \times 10^{-4}$ g/ml), soit d'une chute de 35 fois.

Les viscosités réduites et les rapports R sont portés sur le tableau 1. La figure 9 décrit la variation de la viscosité réduite du mélange AD37-P4VP1 en fonction de R. On remarque que les viscosités réduites augmentent rapidement pour les faibles ($R < 3$), et atteignent des valeurs très élevées.

Tableau 1 : regroupe les valeurs des viscosités réduites pour les différents α (0,1; 0,5 et 1), et les rapports R pour les deux polymères AD37, P4VP1.

$[P4VP1] \times 10^4$ g/ml	$[AD37] \times 10^4$ g/ml	$R = \frac{N_{P4VP1}}{N_{AD37}}$	$\eta_{\text{réd}}$ (ml/g) ($\alpha = 0,1$)	$\eta_{\text{réd}}$ (ml/g) ($\alpha = 0,5$)	$\eta_{\text{réd}}$ (ml/g) ($\alpha = 1$)
0.1	0.5	25.00	995	3345	780
	1.0	12.50	2350	7831	2264
	1.5	8.33	3193	10602	4434
	4.0	3.12	13589	14101	21160
	7.0	1.78	24055	93792	122604
	10	1.25	61941	124991	175986
0.2	0.5	50.00	556	1462	497
	1.0	25.00	1098	3597	1354
	1.5	16.66	1538	5000	2395
	4.0	6.25	6960	7503	10441
	7.0	3.57	15780	40339	52125
	10	2.50	32282	93294	114724
0.5	0.5	125.00	199	651	174
	1.0	62.50	452	1524	335
	1.5	41.66	669	2622	977
	4.0	15.62	2850	2572	4151
	7.0	8.92	8391	9897	26160
	10	6.25	11032	31611	40182
1.0	0.5	250.00	126	201	99
	1.0	125.00	270	816	165
	1.5	83.33	304	1367	457
	4.0	31.25	1202	1569	2075
	7.0	17.85	3029	4903	13080
	10	12.50	5009	20413	20091
2.0	0.5	500.00	87	102	48
	1.0	250.00	125	224	87
	1.5	166.66	194	497	225
	4.0	62.50	515	592	1037
	7.0	35.71	2504	2482	6540
	10	25.00	2324	11820	10045
4.0	0.5	1000.00	25	33	18
	1.0	500.00	63	85	41
	1.5	333.33	119	253	112
	4.0	125.00	266	309	518
	7.0	71.42	1003	1140	3270
	10	50.00	1139	5871	5022

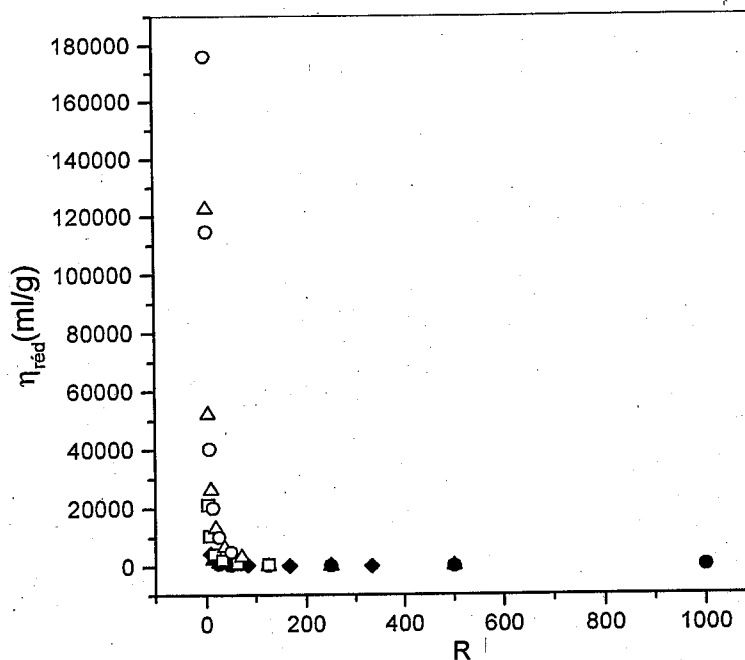


Figure 9 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction de R et pour différentes concentrations en AD37 (g/ml) : 5×10^{-5} (●); 10^{-4} (▲); $1,5 \times 10^{-4}$ (◆); 4×10^{-4} (□); 7×10^{-4} (Δ); 10^{-3} (○)

Nous soulevons les remarques suivantes:

- i. La viscosité réduite du mélange varie de manière significative, en fonction du rapport R des nombres de chaînes (pour les trois degrés de neutralisation).
- ii. Pour des concentrations ($>10^{-4}$ g/ml) en P4VP1, donc pour $R > 3$, la viscosité réduite du mélange varie très peu. En effet, les chaînes de P4VP avec son nombre suffisant, complexent complètement les chaînes d'AD37 d'où la formation d'une macromolécule complexe de structure contractée. La figure 10 illustre clairement, la contraction de cette macromolécule complexe qui prend la forme d'une pelote statistique, ayant pour résultat une forte diminution de la viscosité réduite du mélange.
- iii. Les fortes viscosités réduites sont observées pour les faibles rapports $R < 3$ des nombres de chaînes, figure 11.
- iv. La viscosité réduite du P4VP1 seul et de l'AD37 seul augmente fortement par dilution de la solution aqueuse. Dans le cas du mélange, il y a une diminution de la viscosité réduite avec la dilution. Ceci, représente un comportement du système opposé à ceux des polymères pris séparément.

En effet, pour les faibles concentrations totales en polymères dans le mélange ($[AD37+P4VP1] < 5 \times 10^{-4}$ g/ml), les valeurs de la viscosité réduite sont très faibles pour α [0,1 à 1], et très inférieurs aux valeurs de la viscosité réduite de l'AD37 seul, polymère de forte masse (effet de la masse sur la viscosité). Ainsi, lorsque la concentration totale en polymères dans le mélange dépasse 5×10^{-4} g/ml, on remarque une forte augmentation de la viscosité réduite pour les faibles concentrations en P4VP1 et les fortes concentrations en AD37. Afin de comprendre les effets relatifs des deux polymères sur la viscosité réduite du système, nous comparerons deux mélanges contenant la même quantité totale des deux polymères.

Nous comparons ici deux mélanges avec différentes compositions (voir tableau 2) :

- Le premier mélange compte des concentrations en AD37 égale à 10^{-4} g/ml et en P4VP1 égale 5×10^{-4} g/ml, correspondant à un rapport de concentration $\frac{C_{P4VP1}}{C_{AD37}} = 0,5$.
- Le second compte des concentrations en AD37 égale à $0,5 \times 10^{-4}$ g/ml et en P4VP1 égale 10^{-4} g/ml, correspondant à un rapport de concentration $\frac{C_{P4VP1}}{C_{AD37}} = 2$.

La concentration du mélange dans les deux cas égale à $1,5 \times 10^{-4}$ g/ml.

Les valeurs des viscosités réduites sont nettement différentes pour les deux mélanges. Le premier mélange contient une très faible concentration en P4VP1, montre des fortes valeurs de la viscosité réduite. Le deuxième mélange contient une plus forte concentration en P4VP1 ceci provoque une chute de la viscosité réduite et cause une complexation totale des deux polymères P4VP1-AD37.

Dans le cas des mélanges : $C_{P4VP1} = C_{AD37} = 5 \times 10^{-5}$ g/ml et $C_{P4VP1} = C_{AD37} = 10^{-4}$ g/ml, la viscosité réduite du système est généralement faible et stable. En effet, les deux polymères s'associent entre eux sous forme de complexe avec un écrantage mutuel des charges portées par les deux polyélectrolytes.

Les résultats expérimentaux précédents montrent que les viscosités mesurées ne correspondent pas simplement à un effet cumulatif des deux polyélectrolytes. Pour chaque concentration fixe en P4VP1, la viscosité augmente d'une façon inhabituelle en fonction de la concentration en AD37. Ce phénomène ne peut être expliqué que par l'association électrostatique intra et/ou inter-chaîne, survenant à la suite des changements de structures des fonctions acides COOH de l'AD37. En effet, le P4VP1 100% hydrolysé par HCl, forme un complexe AD37-P4VP1 (Fig. 8). La présence de séquences de sites chargés de signes opposés, crée des zones de champs électrostatiques locaux intenses et renforce les attractions polyacide-polybase, donc la complexation.

Tableau 2 : regroupe les valeurs des viscosités réduites pour les différents α (0,1 ; 0,5 et 1), et les viscosités des deux polymère (AD37, P4VP1) séparément.

[P4VP1] $\times 10^4$ g/ml	[AD37] $\times 10^4$ g/ml	C_M $\times 10^4$ g/ml	$\eta_{\text{réd}}$ ml/g P4VP1	$\eta_{\text{réd}}$ ml/g AD37	$\eta_{\text{réd}}$ ml/g $\alpha = 0,1$	$\eta_{\text{réd}}$ ml/g $\alpha = 0,5$	$\eta_{\text{réd}}$ ml/g $\alpha = 1$
0.1	0.5	0.6	269	7786	995	3345	780
	1.0	1.1	269	5626	2350	7831	2264
	2.0	2.1	269	5602	4610	3345	4790
	5.0	5.1	269	5518	14038	17904	26130
	6.0	6.1	269	5518	21370	75861	85836
	8.0	8.1	269	5518	46660	92734	119770
	10	10.1	269	5518	61941	124991	175986
0.2	0.5	0.7	134	7786	556	1462	497
	1.0	1.2	134	5626	1098	3597	1354
	2.0	2.2	134	5602	2578	2215	2260
	5.0	5.2	134	5518	6691	8817	12822
	6.0	6.2	134	5518	11571	29005	46250
	8.0	8.2	134	5518	25184	42770	54310
	10	10.2	134	5518	32282	93294	114724
0.5	0.5	1	53	7786	199	651	174
	1.0	1.5	53	5626	452	1524	335
	2.0	2.5	53	5602	999	904	1266
	5.0	5.5	53	5518	2983	3310	4538
	6.0	6.5	53	5518	5715	13537	13875
	8.0	8.5	53	5518	9802	14189	28577
	10	10.5	53	5518	11032	31611	40182
1.0	0.5	1.5	49	7786	126	201	99
	1.0	2.0	49	5626	270	816	165
	2.0	3.0	49	5602	505	409	750
	5.0	6.0	49	5518	1437	1790	2269
	6.0	7.0	49	5518	3472	3974	6937
	8.0	9.0	49	5518	4033	10190	14288
	10	11.0	49	5518	5009	20413	20091
4.0	0.5	4.5	49	7786	25	33	18
	1.0	5.0	49	5626	63	85	41
	2.0	6.0	49	5602	119	153	187
	5.0	9.0	49	5518	345	430	567
	6.0	10.0	49	5518	740	1214	1734
	8.0	12.0	49	5518	840	2338	3572
	10	14.0	49	5518	1139	5871	5022

Les chaînes d'AD37 sont 92 fois plus longues que celles du P4VP1. Ce déséquilibre dans la taille entre les deux polyélectrolytes, entraîne la complexation partielle des chaînes de l'AD37 et crée ainsi l'apparition de deux types de segments, complexés et non-complexés, qui ont des affinités différentes pour le solvant. Ce phénomène dépend du taux d'hydrolyse du P4VP1. Dans notre cas, nous considérons que l'association électrostatique pourrait être complète au degré de neutralisation $\alpha=1$.

Quand les concentrations en P4VP1 dépassent 10^{-4} g/ml, la complexation polymère-polymère AD37-P4VP1 entraîne l'effondrement des chaînes polymériques [14,15] (figure 8), se traduisant par une chute de la viscosité réduite. Ce phénomène a été aussi observé avec le système AD37- Ca^{2+} [12]. En effet, les ions Ca^{2+} écrantent mieux les charges négatives et provoquent un dégonflement des pelotes macromoléculaires.

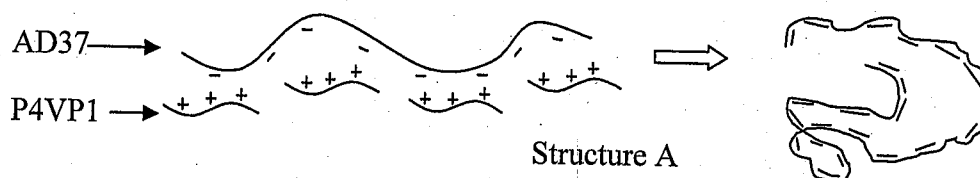


Figure 10 : illustre la complexation entre les deux chaînes de polyélectrolyte AD37 et P4VP1 à $R > 3$

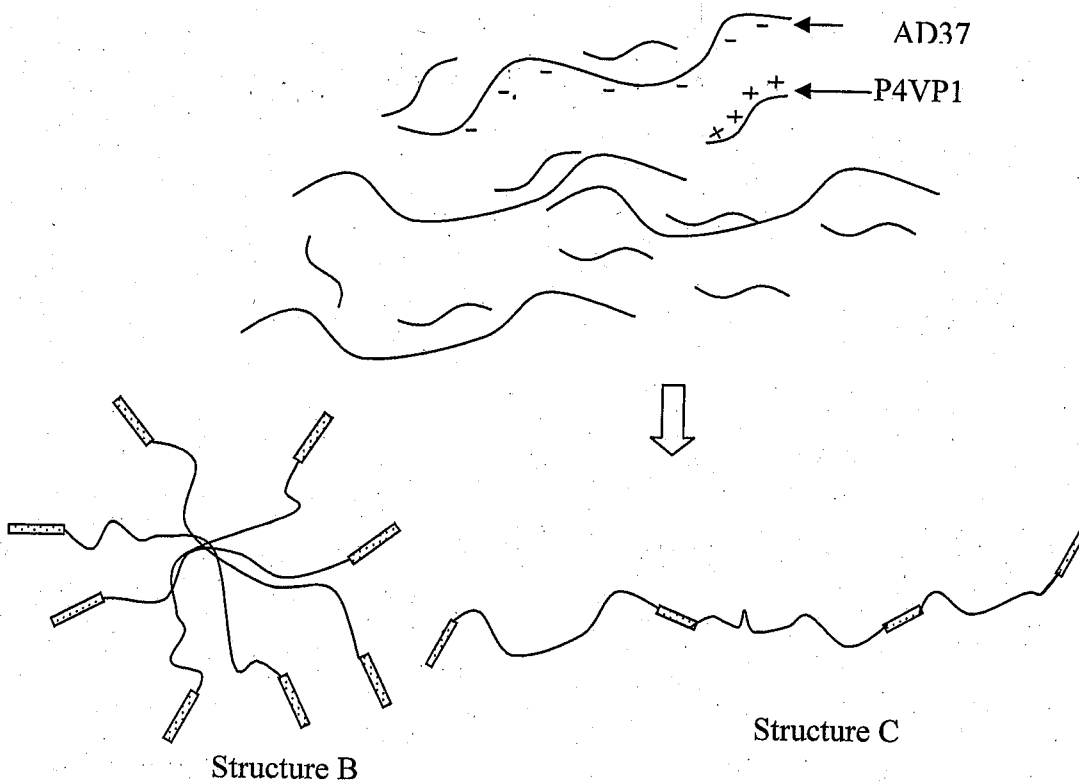


Figure 11 : illustre la complexation entre les deux chaînes de polyélectrolyte AD37 et P4VP1 à $R < 3$

III.3. Mécanisme de complexation polyanion-polycation

La complexation de l'AD37 avec le P4VP1 est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate et l'atome d'azote de la pyridine. Cette réaction dépend de la quantité de proton H^+ présent dans le milieu. Ainsi, plus le degré de neutralisation α est grand, cette réaction est favorisée et plus le nombre de ponts d'hydrogène formés entre les deux espèces est significatif.

L'addition des protons H^+ au mélange de polymères AD37-P4VP1 cause, en même temps, la protonation des fonctions pyridines et la neutralisation des carboxylates COO^- présentes sur les chaînes d'AD37, pour les transformer en ions pyridiniums N^+ et en fonctions carboxyliques $COOH$, respectivement. Ce phénomène est représenté par la figure 8. Nous notons que la liaison hydrogène établie entre l'atome d'azote et la fonction carboxylique, a un caractère très fort puisqu'elle permet la neutralisation mutuelle des deux fonctions antagonistes le pyridinium acide et le carboxylate basique. Cette liaison hydrogène constitue un vrai pont entre les chaînes des deux polymères AD37 et P4VP1, qui se joignent selon leur nombre. Ce phénomène est renforcé par le taux de neutralisation du poly(4-vinylpyridine), qui induit une très forte augmentation de la viscosité réduite.

Après la complexation polyanions-polycations, il y a apparition des segments de même longueur que les chaînes de P4VP1. Généralement, ces segments de polymère (complexes), se joignent entre elles. Nous avons ainsi un système équivalent à un copolymère poly-blocks.

IV. Calcul de la masse moléculaire équivalente

La forte augmentation de la viscosité réduite quand le rapport des nombres de chaînes R diminue est justifiée par la formation d'une super macromolécule où les chaînes de P4VP1 sont attirées par la chaîne d'AD37. En effet, en diminuant la concentration en P4VP1, on arrive à la complexation interchaînes des macromolécules d'AD37, d'où l'augmentation de la masse du nouveau édifice polymérique formé.

La variation de la masse moléculaire équivalente formé pour les trois modèles proposés (A, B et C) (Fig. 10 et 11), est regroupée dans le tableau 3.

Le calcul de cette masse équivalente est effectué comme suit :

$$x_{AD37} = \frac{[AD37]}{[AD37] + [P4VP1]} \quad (6)$$

$$x_{P4VP} = \frac{[P4VP1]}{[AD37] + [P4VP1]} \quad (7)$$

où x_{AD37} et x_{P4VP1} sont les fractions de concentrations, $[AD37]$ et $[P4VP1]$ représentent les concentrations exprimées en (g/ml). Ainsi, la masse totale (M_{totale}) du mélange est donnée par la relation suivante :

$$M_{totale} = x_{AD37}M_{AD37} + x_{P4VP1}M_{P4VP1} \quad (8)$$

Tableau 3 : regroupe les valeurs des différentes masses équivalentes.

[P4VP1] $\times 10^4$ g/ml	[AD37] $\times 10^4$ g/ml	M_{totale} $\times 10^6$ g/mole	[P4VP1] $\times 10^4$ g/ml	[AD37] $\times 10^4$ g/ml	M_{totale} $\times 10^6$ g/mole
0.1	0.5	4.15	0.2	0.5	3.55
	1.0	4.50		1.0	4.51
	1.5	4.65		1.5	4.41
	2.0	4.75		2.0	4.54
	2.5	4.80		2.5	4.62
	3.0	4.83		3.0	4.68
	4.0	4.87		4.0	4.76
	5.0	4.90		5.0	4.80
	6.0	4.91		6.0	4.83
	7.0	4.92		7.0	4.86
	8.0	4.93		8.0	4.87
	9.0	4.94		9.0	4.89
10.0	4.95	10.0	4.90		
0.5	0.5	2.52	1.0	0.5	1.67
	1.0	3.34		1.0	2.51
	1.5	3.75		1.5	3.01
	2.0	4.00		2.0	3.31
	2.5	4.15		2.5	3.55
	3.0	4.25		3.0	3.75
	4.0	4.40		4.0	4.00
	5.0	4.50		5.0	4.15

2.0	0.5	1.02	4.0	0.5	0.57
	1.0	1.67		1.0	1.02
	1.5	2.11		1.5	1.37
	2.0	2.51		2.0	1.67
	2.5	2.76		2.5	1.91
	3.0	3.01		3.0	2.11
	4.0	3.31		4.0	2.51
	5.0	4.46		5.0	2.76

Nous remarquons une augmentation de la masse totale du mélange en fonction de la concentration en AD37. Par contre, nous enregistrons une variation décroissante de la masse du mélange en fonction de la concentration en P4VP1. On constate que, pour des concentrations en AD37 et en P4VP1 dans le tableau 3, on peut conclure que la masse totale est comprise entre un intervalle de masse d'AD37 et du P4VP1 ($M_{P4VP1} < M_{\text{totale}} < M_{AD37}$). La plus grande masse totale du mélange correspond au plus faible rapport de concentration ($r = \frac{[P4VP1]}{[AD37]} = 0,01$), et qui de l'ordre de $4,95 \times 10^6$ g/mole. En effet, la masse totale du mélange augmente quand le rapport de concentration diminue. Ainsi, pour un rapport $r = 8$, on trouve la masse totale de $0,57 \times 10^6$ g/mole, et qui d'autant plus petite que la masse déterminée dans le cas du $r=0,01$.

V. Comparaison entre les valeurs de viscosités intrinsèques calculées et les valeurs de viscosités réduites expérimentales pour le mélange ternaire AD37-P4VP1-H₂O

Les valeurs de viscosités intrinsèques sont calculées à partir de l'équation (1), donnant la viscosité intrinsèque en fonction de la masse macromoléculaire. Les résultats sont portés sur le tableau 4.

Tableau 4 : regroupe les valeurs de viscosités réduites du mélange pour différents α , et les viscosités intrinsèques calculées pour chaque M_{totale} du mélange.

[P4VP1] $\times 10^4$ g/ml	[AD37] $\times 10^4$ g/ml	M_{totale} $\times 10^6$ g/mole	$[\eta]$ ml/g calculée	η_{red} ml/g $\alpha = 0,1$	η_{red} ml/g $\alpha = 0,5$	η_{red} ml/g $\alpha = 1$
0.1	0.5	4.15	4520	995	3345	780
	1.0	4.50	4862	2350	7831	2264
	2.0	4.75	5104	4610	3345	4790
	5.0	4.90	5249	14038	17904	26130
	6.0	4.91	5259	21370	75861	85836
	8.0	4.93	5278	46660	92734	119770
	10.0	4.95	5298	61941	124991	175986
1.0	0.5	1.67	1992	126	201	99
	1.0	2.51	2875	270	816	165
	2.0	3.31	3688	505	409	750
	2.5	3.55	3928	1437	1790	2269
	3.0	3.75	4126	3472	3974	6937
	4.0	4.00	4373	4033	10190	14288
	5.0	4.15	4520	5009	20413	20091
4.0	0.5	0.57	757	25	33	18
	1.0	1.02	1278	63	85	41
	2.0	1.67	1992	119	153	187
	2.5	1.91	2248	345	430	567
	3.0	2.11	2459	740	1214	1734
	4.0	2.51	2875	840	2338	3572
	5.0	2.76	3131	1139	5871	5022

On remarque que la viscosité intrinsèque varie très peu avec la masse totale du mélange. Ainsi, on peut dire que le tracé de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration en AD37 est linéaire avec une faible pente, dans ce cas elle ressemble que celle des polymères neutres. En effet, la viscosité intrinsèque diminue quand la

concentration en P4VP1 augmente. Pour des concentrations en AD37 supérieures ou égale à 5×10^{-4} g/ml, les valeurs de viscosités intrinsèques sont très faibles par rapport à celles des viscosités réduites pour les trois degrés de neutralisations. Ainsi, cette différence est d'autant plus grande à fur au mesure quand α augmente.

Les fortes valeurs de viscosités réduites quand les concentrations en AD37 augmentent et en P4VP1 diminue, peuvent être interprétées par la formation de complexes via les interactions électrostatiques.

Les faibles valeurs de viscosités quand les concentrations en P4VP1 augmentent et en AD37 diminue, révèlent une contraction de la chaîne d'AD37.

VI. Influence de la masse du polycation (P4VP2 et P4VP3) sur la viscosité du système

Pour étudier l'influence de la masse du P4VP, sur le comportement viscosimétrique du système, deux masses de P4VP ont été utilisées ($P4VP2=6 \times 10^4$ g/mole, $P4VP3=16 \times 10^4$ g/mole), et dans les mêmes conditions nous avons tracé la variation de la viscosité réduite du mélange ternaire AD37-P4VP-H₂O en fonction de la concentration en AD37.

1. P4VP2 :

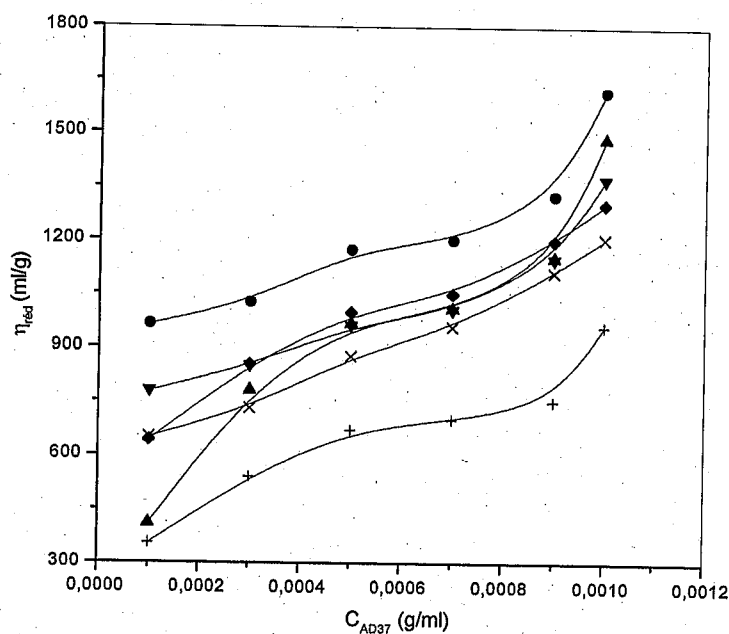


Figure 12: variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP2-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 0,1$ pour différentes concentrations de [P4VP2] g/ml : 10^{-5} (●); 2×10^{-5} (▲); 5×10^{-5} (▼); 10^{-4} (◆); 2×10^{-4} (×); 4×10^{-4} (+).

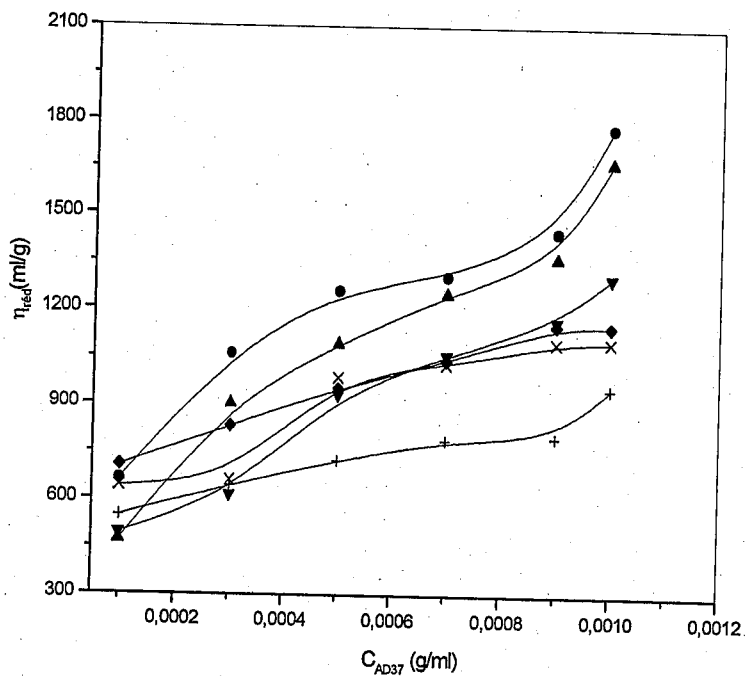


Figure 13: variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP2-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 0,5$ pour différentes concentrations de [P4VP2] g/ml : 10^{-5} (●); 2×10^{-5} (▲); 5×10^{-5} (▼); 10^{-4} (◆); 2×10^{-4} (×); 4×10^{-4} (+).

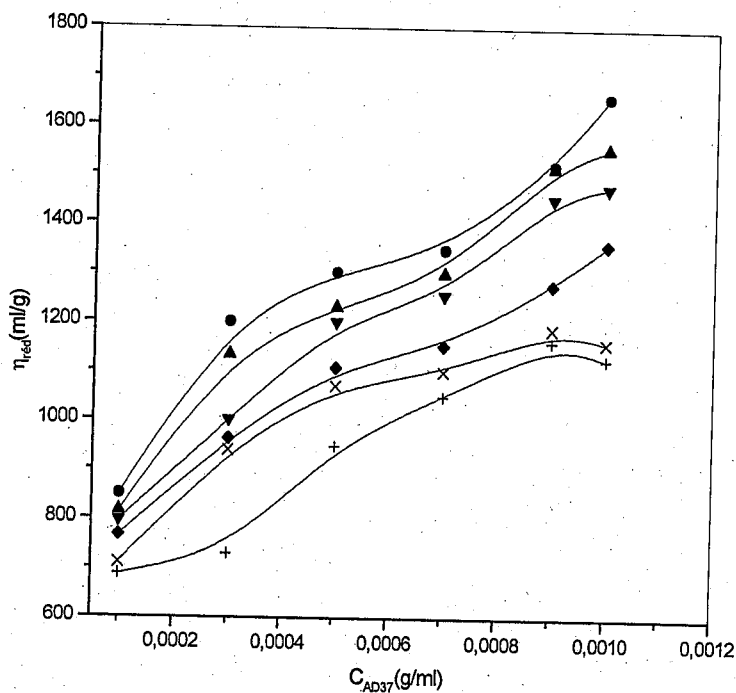


Figure 14 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP2-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 1$ pour différentes concentrations de [P4VP2] g/ml : 10^{-5} (●); 2×10^{-5} (▲); 5×10^{-5} (▼); 10^{-4} (◆); 2×10^{-4} (×); 4×10^{-4} (+).

A. Discussions des résultats

Les figures 12, 13 et 14 représentent la variation de la viscosité réduite du mélange ternaire AD37-P4VP2-H₂O en fonction de la concentration en AD37 et pour les trois degrés de neutralisations α (0,1 ; 0,5 et 1) respectivement.

On remarque une variation croissante de la viscosité réduite en fonction de la concentration en AD37. En effet, les viscosités prennent la même allure. Ainsi, cette grandeur augmente en diminuant la concentration en P4VP2. Nous enregistrons que les valeurs de viscosités sont comparables pour les trois degrés de neutralisation contrairement aux figures (5, 6, 7).

Par comparaison deux à deux entre les figures [(5,12); (6,13); (7,14)], (même α et avec un rapport de masse égale à 1,5), on remarque une forte chute des viscosités réduites, soient une diminution de 38, 77 et 100 fois, respectivement.

Cette forte chute de la viscosité réduite est liée directement à l'effet de masse du polycation (P4VP). Où le degré de polymérisation du P4VP2 est de l'ordre de 571 soit une différence de 191 monomères par rapport à la première masse. Donc on augmente le nombre d'atome d'azote qui assure la complexation de l'AD37 avec le P4VP2 via les interactions électrostatiques, avec la formation d'un copolymère poly-blocks.

Dans ce cas il y a environ de 571 fonctions carboxyliques qui sont neutres, cette neutralité provoque la contraction du complexe ainsi formé (voir figure 8).

2. P4VP3 :

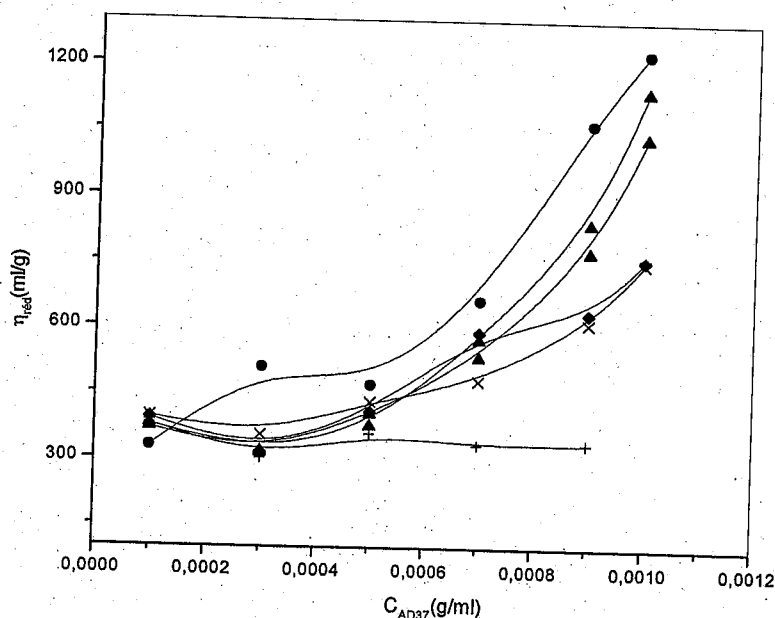


Figure 15 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP3-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 0,1$ pour différentes concentrations de [P4VP3] g/ml : 10^{-5} (●); 2×10^{-5} (▲); 5×10^{-5} (▼); 10^{-4} (◆); 2×10^{-4} (×); 4×10^{-4} (+).

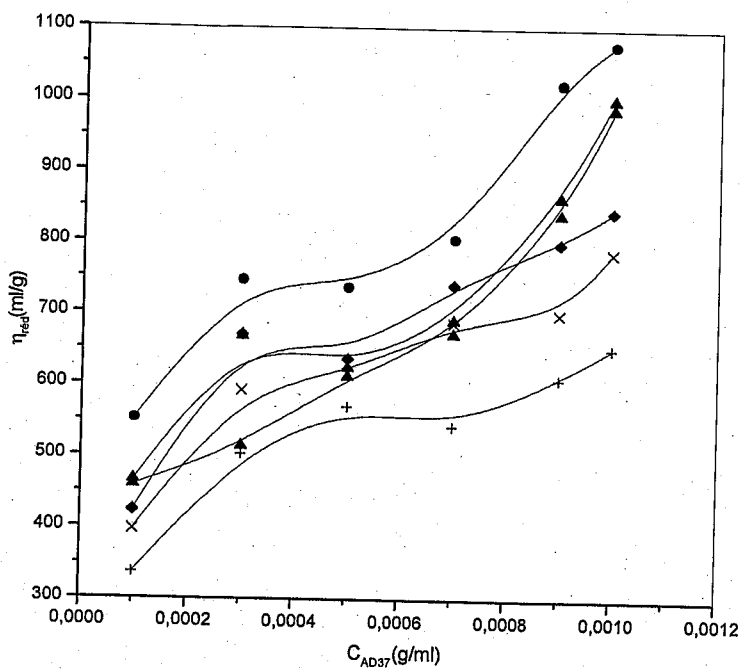


Figure 16 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP3-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 0,5$ pour différentes concentrations de [P4VP3] g/ml : 10^{-5} (\bullet); 2×10^{-5} (\blacktriangle); 5×10^{-5} (\blacktriangledown); 10^{-4} (\blacklozenge); 2×10^{-4} (\times); 4×10^{-4} ($+$).

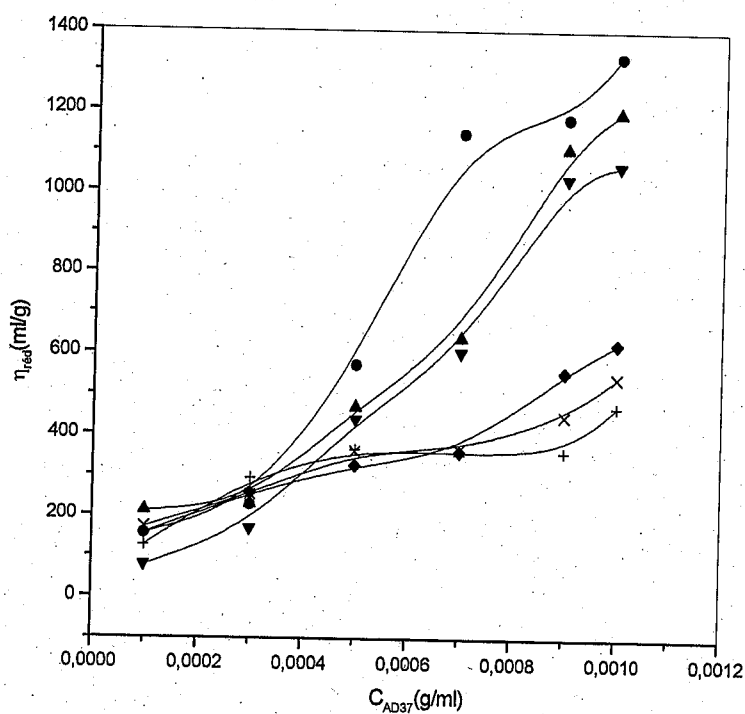


Figure 17 : variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP3-H₂O) en fonction de C_{AD37} à $\alpha = 1$ pour différentes concentrations de [P4VP3] g/ml: 10^{-5} (\bullet); 2×10^{-5} (\blacktriangle); 5×10^{-5} (\blacktriangledown); 10^{-4} (\blacklozenge); 2×10^{-4} (\times); 4×10^{-4} ($+$).

B. Discussions des résultats

Les figures 15, 16 et 17 représentent la variation de la viscosité réduite du mélange ternaire AD37-P4VP3-H₂O en fonction de la concentration en AD37 et pour les trois degrés de neutralisations α (0,1 ; 0,5 et 1) respectivement.

Dans ce cas le degré de polymérisation du P4VP3 est de l'ordre de 1524 (c'est-à-dire on augmente le nombre d'atome d'azote), qui est un facteur important dans la formation du complexe entre les deux polymères. En effet, la viscosité augmente toujours en fonction de la concentration en AD37. Ainsi, il est évident d'après les figures (15, 16 et 17), que le degré de neutralisation influe très peu sur la viscosité du système. A cet égard notre interprétation est basée sur la masse du P4VP3.

On remarque que lorsque la masse du P4VP3 augmente, la neutralisation des fonctions carboxyliques de l'AD37 augmente (1524 fonctions) par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes, avec formation de segments neutres qui ont une affinité très faible pour les molécules du solvant et d'autres sites chargés. Ainsi, on obtient un copolymère séquencé qui est caractérisé par des faibles viscosités, où la chaîne d'AD37 n'a pas un espace libre pour son effondrement (écranage des interactions électrostatiques par les segments neutres).

Pour un rapport de masse au voisinage de un, les interactions électrostatiques (AD37-P4VP) sont dominantes en revanche les molécules du solvant sont totalement inactifs (absence d'interactions avec le polymère). En effet, le complexe ainsi formé semble à un polymère neutre.

VII. Conclusion

L'interprétation des comportements observés, montre que chacun des polymères constituant le système influe sur les valeurs de la viscosité réduite du mélange. L'AD37 et le P4VP influent fortement, et dans deux sens opposés, la viscosité réduite augmente avec la concentration en AD37 et diminue avec la concentration en P4VP.

Les résultats de cette étude sont interprétés par le rapport R des nombres de chaînes. Ainsi, on observe que les plus fortes valeurs de la viscosité réduite sont enregistrées pour des faibles rapports R. Pour des mélanges riches en P4VP1 (schéma 10), illustre clairement la contraction de la macromolécule complexe qui prend la forme d'une pelote statistique, ayant pour résultat une forte chute de la viscosité réduite du système.

Les résultats montrent que le système ternaire AD37-P4VP1-H₂O, forme un réseau réticulé, à la suite de la complexation des polyanions (AD37) avec les polycations (P4VP1). Il apparaît des segments de même longueur que les chaînes de P4VP1. Généralement, ces segments du copolymère complexe, s'associent entre eux et forment des chaînes de grandes tailles, ayant pour conséquence une forte augmentation de la viscosité réduite du mélange.

Lorsque la masse du P4VP augmente, les interactions électrostatiques (AD37-P4VP) sont dominantes en revanche les molécules du solvant sont totalement inactives (absence d'interactions avec le polymère). En effet, le complexe ainsi formé ressemblerait à un polymère neutre partiellement hydrophile.

REFERENCES

- [1] a- Truong, D. N., Thèse de Doctorat, 1984, Strasbourg, France.
b- Rabhari, R., Thèse de Doctorat, 1988, Strasbourg, France.
c- Choukchou, E., Memoire de Magister, 1999, Tlemcen, Algérie.
- [2] Choukchou, E., Benabadji, I., François, J., Mansri, A., Eur. Polym. J., 2003, 39(2), 297- 303.
- [3] Benmansour, K., Medjahed, K., Tennouga, L., Mansri, A., Eur. Polym. J. 2003, 39, 1443-1449.
- [4] Tsuchida, E., Abe, K., Adv. Polym. Sci. 1982, 45, 1.
- [5] Dubin, P., et al., Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology; Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1994.
- [6] (a) Oyama, H. T., Tang, W. T., Frank, C. W., Macromolecules 1987, 20, 474.
(b) Oyama, H. T., Tang, W. T., Frank, C. W., Macromolecules 1987, 20, 1839.
- [7] Turro, N. J., Arora, K. S., Polymer 1986, 27, 783.
- [8] (a) Iliopoulos, I., Halary, J. L., Audebert, R., J. Polym. Sci., Chem. Ed. 1988, 26, 275.
(b) Sivadasan, K., Somasundaran, P., Turro, N. J., Colloid Polym. Sci. 1991, 269, 131.
- [9] Wang, Y., Morawetz, H., Macromolecules 1989, 22, 164.
- [10] Phillip, B., Dautzenberg, H., Linow, K. J., Koetz, J., Dawydoff, W., Prog. Polym. Sci., 1989, 14, 91.
- [11] Dautzenberg, H., Koetz, J., Linow, K.J., Phillip, B., Rother, G., In Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology, chap. 8, p. 119, ed, by P. Dubin et al., Springer-Verlag, Berlin, New York 1994.
- [12] Medjahdi, G., Thèse de Doctorat, 1989, Strasbourg, France.
- [13] Truong, D. N., François, J., « In Solid-Liquid Interactions in Porous Media» (Edited by Cases) Nancy, 1984.
- [14] Qiu, X.; Jiang, M. Polymer 1994, 35, 5084.
- [15] Qiu, X., Jiang, M., Polymer 1995, 36, 3601.

CHAPITRE IV

**EFFET DU DEGRE DE NEUTRALISATION SUR
LE COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE
DU SYSTEME [AD37-P4VP1-H₂O]**

I. Introduction

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont parmi les polymères hydrosolubles les plus utilisés dans les procédés de la récupération assistée du pétrole. Ces copolymères se distinguent des polyélectrolytes par leur faible densité de charge [1]. Ils présentent un double intérêt industriel et fondamental. Des masses moléculaires élevées peuvent être facilement obtenues par polymérisation radicalaire.

D'un point de vue fondamental, l'AD37 appartient à la famille des polymères vinyliques (squelette identique à celui du polystyrène) et leurs groupements amide latéraux leur confèrent une grande solubilité dans l'eau [1].

L'étude de leurs propriétés a été l'objet de nombreux travaux d'autant qu'ils constituent des modèles intéressants de polyélectrolytes flexibles à densité variable de charge. La figure 1 représente la structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé.

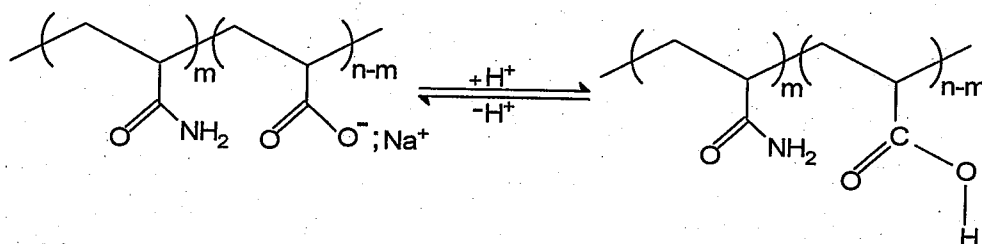


Figure 1 : structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé

Le poly(4-vinylpyridine) [P4VP] 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. La structure et l'état électronique de la vinylpyridine ressemblent à ceux du styrène [2]. Ainsi, la polymérisation cationique ne peut pas leur être appliquée à cause de leur caractère basique désactivant les catalyseurs cationiques. Ils ont de nombreuses applications: peintures non polluantes utilisant l'eau pour solvant, dans l'industrie alimentaire et dans les domaines de biologie, etc... [2].

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 (Figure 2).

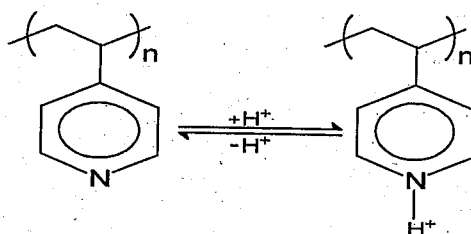


Figure 2 : structure chimique des polyvinylpyridines en absence et en présence des protons H⁺

L'étude du comportement physico-chimique en milieu aqueux des deux polyélectrolytes formant ce système a été effectuée par plusieurs techniques. Leurs comportements potentiométriques (sensibilité vis-à-vis des protons H⁺), viscosimétriques, associatifs et conformationnels sont bien connus [1, 2].

La formation de complexes de polyélectrolytes, entre les polyanions et les polycations, peut avoir lieu via les forces d'attractions, telles que les interactions de Coulomb et les liaisons hydrogènes etc.....[3].

Crescenzi et al [4], ont effectué une étude calorimétrique d'ionisation des deux polymères (le PAA et le PMA). Ils ont constaté que, tandis que l'enthalpie d'ionisation, ΔH^i , est presque indépendante de α pour le PAA, la courbe du PMA présente un pic endothermique (qui devient plus grand à températures élevées), dans le domaine où il y a une transition de la forme contracté à la forme expansé.

Une étude de titration potentiométrique et du comportement viscosimétrique de PAA dans le méthanol a été rapportée par Mandel [5]. Celle-ci a montré que le changement du pK_a et de la viscosité réduite avec le degré de neutralisation était strictement différent selon que LiOCH₃ ou NaOCH₃ a été utilisé comme agent de titration. Les deux ont produit un effondrement du polyion à un degré de neutralisation relativement faible, mais cet effondrement était beaucoup plus fort dans le cas de NaOCH₃, conduisant à rendre des particules plus compactes. La mise en contact de ces deux polyélectrolytes, dans ces conditions, permet de suivre les différents types d'interactions des deux polyions en fonction de leurs concentrations relatives et du degré de neutralisation α du poly(4-vinylpyridine).

II. Résultats et discussions

Les figures 3, 4 et 5, représentent les variations des viscosités réduites du système ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) relativement au degré de neutralisation α pour une concentration fixe de P4VP1 et différentes concentrations d'AD37.

Nous notons que les variations des viscosités réduites sont semblables pour toutes les concentrations de P4VP1. En même temps, nous remarquons que les deux polymères influent fortement, et dans deux sens opposés. Le P4VP1 mènent à diminuer la viscosité du système, par conséquent l'AD37 augmente la viscosité. Le maximum de la viscosité est indépendant de la concentration de chaque polymère.

Nous distinguons trois régions différentes selon les valeurs de α :

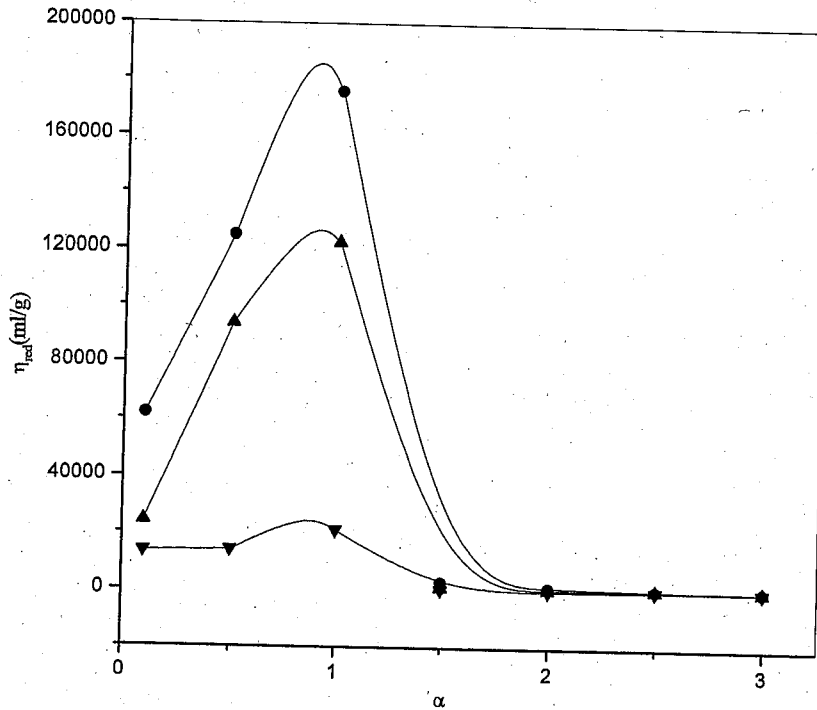


Figure 3: variation de la viscosité réduite du système ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction du degré de neutralisation α pour $C_{P4VP1}=10^{-5}$ g/ml et pour différentes concentrations en AD37 : 10^{-3} (●); 7×10^{-4} (▲); 4×10^{-4} (▼).

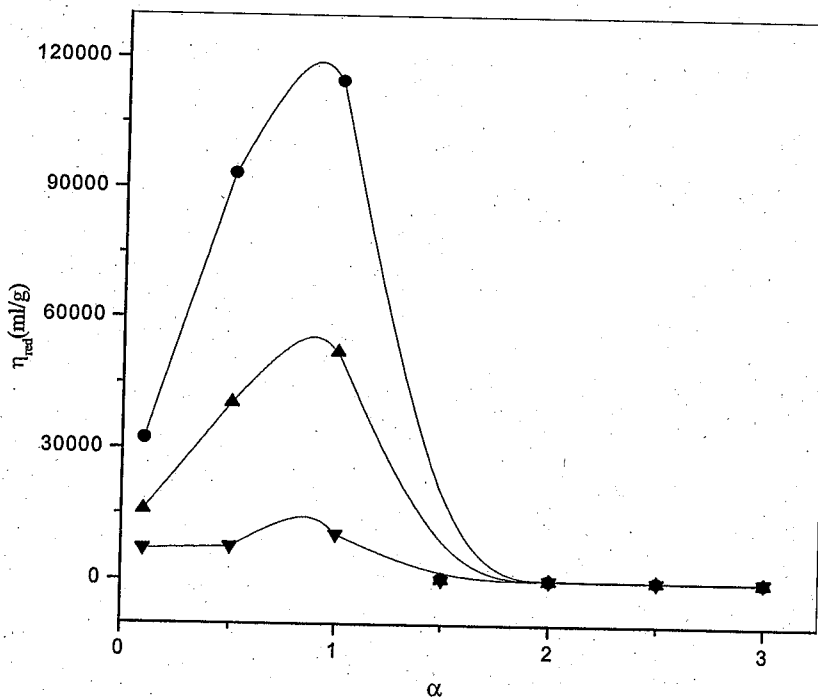


Figure 4: variation de la viscosité réduite du système ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction du degré de neutralisation α pour $C_{P4VP1}=2 \times 10^{-5}$ g/ml et pour différentes concentrations en AD37 : 10^{-3} (●); 7×10^{-4} (▲); 4×10^{-4} (▼).

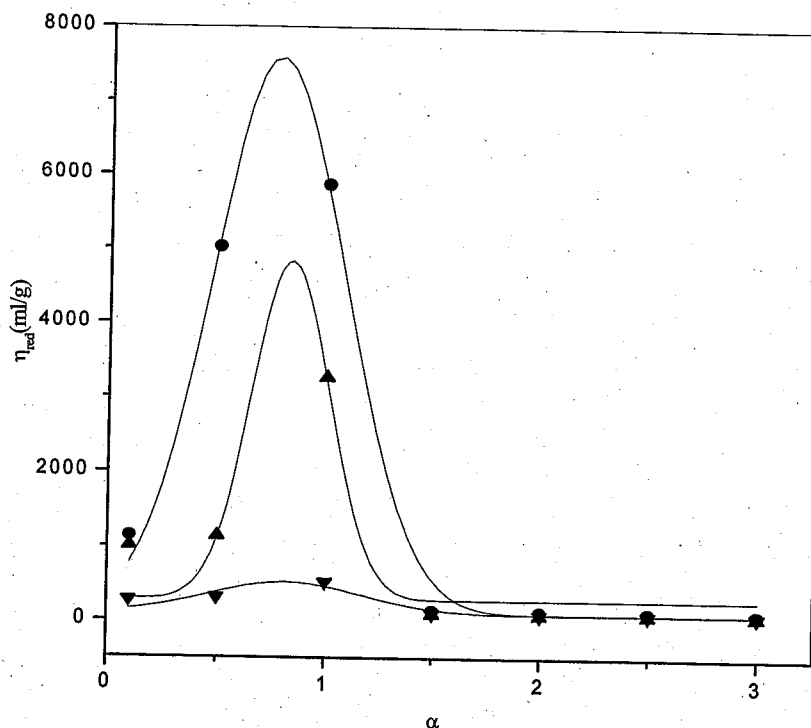


Figure 5: variation de la viscosité réduite du système ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction du degré de neutralisation α pour $C_{P4VP1} = 4 \times 10^{-4}$ g/ml et pour différentes concentrations en AD37 : 10^{-3} (●); 7×10^{-4} (▲); 4×10^{-4} (▼).

$0 < \alpha < 1$

La viscosité réduite s'accroît rapidement par addition initiale d'acide, jusqu'à atteindre un maximum. Ce maximum apparaît avant l'ajout d'un équivalent d'acide au polymère. Cette variation croît avec l'augmentation de la concentration en AD37. En effet, les grandes valeurs des viscosités sont enregistrées pour les faibles concentrations en P4VP1. Ainsi, les deux polymères sont simultanément responsables de l'augmentation et de la diminution de la viscosité réduite du système. Ces augmentations des viscosités sont interprétées par l'effet d'association des chaînes d'AD37. La viscosité atteint un maximum pour $\alpha = 0,86$ quelles que soient la concentration en polymère. Fuoss et al [7] ont montré que la viscosité réduite des solutions de P4VP1 dans le mélange eau-méthanol (50% -50%) diminue au voisinage de $\alpha=1$. Herbert et al [8] ont montré que la viscosité réduite des solutions de PAA dans le méthanol diminue au voisinage de $\alpha = 0,25$.

$1 < \alpha < 1,5$

La chute de la viscosité est accompagnée de l'apparition d'un trouble, montrant le début de précipitation de l'AD37 par les protons H⁺. Ceci revient à dire que l'ajout d'HCl avec des grandes quantités tend à diminuer la viscosité réduite du système. L'AD37 devient moins chargé.

$1,5 < \alpha < 3$

Les viscosités réduites se stabilisent et prennent une allure linéaire et constante en fonction du degré de neutralisation, et ce quelle que soit la concentration en polymère (AD37, P4VP1). Les valeurs de viscosité sont très faibles et incomparables aux valeurs mesurées dans la première région ($0 < \alpha < 1$). En effet, dans ce domaine, il y a un phénomène de précipitation bien prononcé qui tend à diminuer la viscosité du système, où les chaînes du P4VP1 quittent complètement les chaînes d'AD37. Ainsi, la formation d'unités monomères carboxyliques COOH le long des chaînes d'AD37, qui sont insolubles dans l'eau (hydrophobe). Les autres sites du P4VP1, sont hydrophiles et passent totalement dans le milieu aqueux.

Variation du pH en fonction du mélange pour $\alpha=0,1$

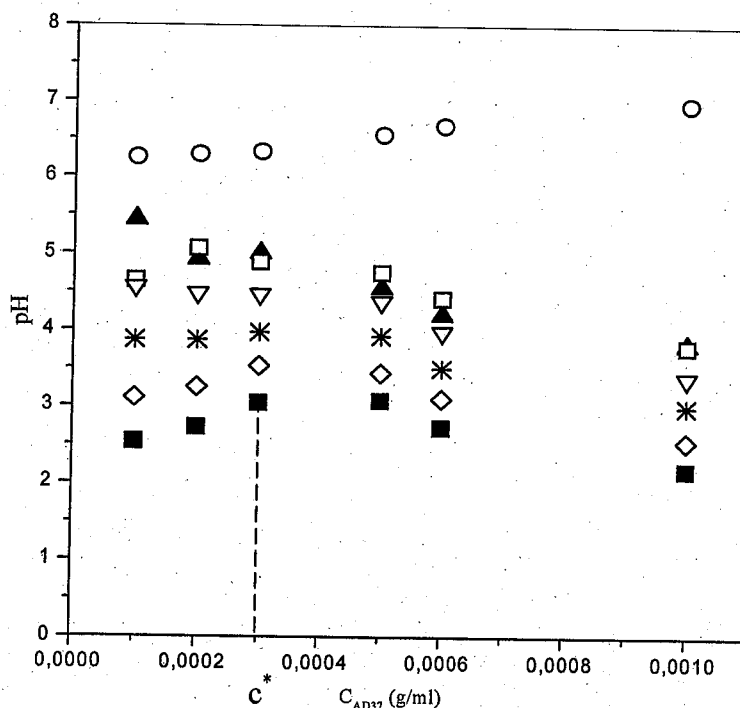


Figure 6: variation du pH du mélange ternaire (AD37-P4VP1-H₂O) en fonction de C_{AD37} et pour différentes concentration en [P4VP1] (g/ml) : 10^{-5} (\blacktriangle); 2×10^{-5} (\square); 5×10^{-5} (∇); 10^{-4} (*); 2×10^{-4} (\diamond); 4×10^{-4} (\blacksquare); (\circ) AD37 seul.

La figure 6 décrit la variation du pH du mélange (AD37-P4VP1) en solution aqueuse en fonction de la concentration en AD37.

La figure 6 montre une concentration critique de 3.10^{-4} g/ml à partir de laquelle il y a un changement d'acidité :

- Le pH de l'AD37 seul augmente avec sa concentration, pour $c > c^*$ un changement de pente est observé.
- Pour $c < c^*$, on remarque une faible augmentation du pH du mélange, du à la complexation interchaîne P4VP1-AD37.
- Pour $c > c^*$, une faible diminution du pH à la suite des associations interchaînes.

III. Conclusion

Le suivi du comportement rhéologique de ce système par viscosimétrie a montré que la viscosité réduite croît rapidement par addition initiale d'acide à la suite des effets d'associations et d'extensions des chaînes d'AD37, jusqu'à atteindre un maximum au voisinage de $\alpha = 0,86$. Au-delà de ce maximum, la viscosité réduite décroît lentement pour atteindre une valeur dépendante de la concentration totale en polymères. Ensuite, elle se stabilise et prend une allure linéaire de variation, où les chaînes du P4VP1 se séparent complètement des chaînes d'AD37. En effet, les chaînes de P4VP1 atteignent leur taux de charge maximum et deviennent complètement hydrosolubles. Les motifs COO^- de l'AD37, sous l'effet de la forte présence des ions H^+ , se transforme en COOH connus par leurs faibles affinités électrostatiques pour les ions pyridiniums. Ceci cause la séparation entre les deux formes acides COOH et NH_4^+ , menant à une disparition d'interaction entre AD37-P4VP1.

REFERENCES

- [1] a- Truong, D. N., Thèse de Doctorat, 1984, Strasbourg, France.
b- Rabhari, R., Thèse de Doctorat, 1988, Strasbourg, France.
c- Choukchou, E., Memoire de Magister, 1999, Tlemcen, Algérie.
- [2] Choukchou, E., Benabadji, I., François, J., Mansri, A., Eur. Polym. J., 2003, 39 (2), 297- 303.
- [3] a- Desbrières, J., Rinaudo, M., Eur. Polym. J. 1981. 17. 1265-1269
b- Tsuchida, E., Abe, K., Adv. Polym. Sci. 1982, 45, 1.
- [4] a- Crescenzi, V., Quadrifoglio, F., Delben, F., J. Polym. Sci., Part A-2 1972, 10, 357.
b- Delben, F., Crescenzi, V., Quadrifoglio, F., Eur. Polym. J. 1972, 8, 933.
- [5] Klooster, N. T. M., van der Touw, F., Mandel, M., Macromolecules 1984, 17, 2070.
- [6] Medjahdi, G., Thèse de Doctorat, 1989, Strasbourg, France.
- [7] Fuoss, R. M., Maclay, W. N., Journal of Polym. Sci., 1951, 3, 305.
- [8] Herbert, M., Yongcai, W., Macromolecules 1987. 20. 194-195.

CHAPITRE V

**SIMULATION THEORIQUE DU MELANGE
(AD37-P4VP) EN SOLUTION AQUEUSE**

I. Introduction

Le but de l'étude théorique d'un système macroscopique est de déterminer la structure correspondant à son état thermodynamique et de comprendre comment elle dépend des interactions inter/intramoléculaires. La description microscopique de ce système se fait en terme de corrélations intra-atomiques et/ou intermoléculaire. Pour cela on présente d'abord quelques éléments fondamentaux sur la diffusion élastique de rayonnement.

II. Rappels [1]

Les techniques de diffusion élastique de rayonnement permettent d'accéder aux propriétés statistiques de la matière, la façon dont les objets qui la constituent occupent l'espace, s'organisent et interagissent. Le terme de diffusion concerne des techniques sondant ces propriétés à une échelle plus grande que celle des distances interatomiques qui sont le domaine de la diffraction et de la cristallographie. Loin de la résolution atomique, la diffusion de neutrons aux petits angles permet par exemple l'étude de la conformation globale d'objets de grande taille. Contrairement à la microscopie, les informations obtenues sont des grandeurs statistiques moyennes obtenues sur l'ensemble d'un échantillon de taille macroscopique.

II.1. Définitions et notations

Lors d'une expérience de diffusion de rayonnement, l'échantillon étudié est placé sur le trajet d'une onde plane, monochromatique de longueur d'onde λ , dont l'équation de propagation s'écrit $\psi(x,t) = \psi_0 \cdot e^{i(\omega t - k_0 x)}$, où ω est la pulsation et $k_0 = 2\pi/\lambda$ la norme du vecteur d'onde. Cette onde peut être vue comme un ensemble de particules (neutrons) se déplaçant à la même vitesse et dans des directions parallèles. Lorsque cette onde interagit avec un atome de l'échantillon, elle est diffusée dans toutes les directions. L'onde diffusée est sphérique. On supposera une diffusion élastique, c'est-à-dire que les ondes incidentes et diffusées ont la même longueur d'onde. La probabilité qu'une particule soit diffusée est proportionnelle à l'aire σ d'une surface caractéristique de l'interaction entre l'atome et le rayonnement considéré. Cette aire est la section efficace de diffusion, elle correspond à la surface de l'atome vue par ce rayonnement. L'intensité de l'onde diffusée (nombre total de particules diffusées par unité de temps) est $I_{tot} = \Phi \sigma$, où Φ est la flux de particules incidentes. Pour un détecteur d'aire s situé à une distance D de l'atome diffuseur, l'intensité I recueillie est proportionnelle au rapport des aires $\Omega = s/4\pi D^2$, soit l'angle solide formé

par le détecteur vu depuis le centre diffuseur : $I = \Phi \cdot \sigma \cdot \Omega = \Phi (b/D)^2 s$. Cette intensité est le carré de l'onde qui s'écrit :

$$\psi = \psi_0 \frac{b}{D} e^{i(\omega t - kD)} \quad (1)$$

où b est la longueur de diffusion.

Dans le cas de la diffusion de lumière ou des rayons X, la longueur de diffusion est une propriété du cortège électronique des atomes. Par contre dans le cas des neutrons, l'interaction est nucléaire. Les ondes diffusées par plusieurs atomes interfèrent. Le résultat de ces interférences sur le détecteur dépend des différences de phase des ondes diffusées.

Par rapport à une origine O , l'onde de vecteur \vec{k}_1 diffusée par un atome situé en M tel que $\vec{OM} = \vec{r}$ est déphasée de $\vec{r}(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) = \vec{r} \cdot \vec{q}$. Le vecteur $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ est le vecteur de diffusion, sa norme est $q = \sin(\theta/2) 4\pi / \lambda$, où θ est l'angle de diffusion. Si $\psi(0, t)$ est l'onde diffusée par l'origine, l'onde diffusée par l'atome en M est

$$\psi(r, t) = \psi(0, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2)$$

Le vecteur de diffusion permet de superposer des figures d'interférences obtenues à des angles ou à des longueurs d'onde différents.

L'onde ψ diffusée par les n atomes de l'échantillon est la somme des ondes ψ_i diffusées par chaque atome. Si le détecteur est situé à une distance beaucoup plus grande que la taille de l'échantillon, les n atomes sont vus depuis ce détecteur sous le même angle de diffusion.

On a :

$$\psi = \frac{\psi_0}{D} \sum_{i=1}^n b_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (3)$$

L'intensité diffusée est

$$I = \psi^2 = \psi \psi^* = \left(\frac{\psi_0^2}{D} \right) \sum_i^n \sum_j^n b_i b_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (4)$$

On définit aussi la section efficace de diffusion différentielle :

$$\mathcal{A}(q) = \sum_i^n \sum_j^n b_i b_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (5)$$

La détermination de cette grandeur accessible à l'expérience est importante car elle fournit les renseignements structuraux du système.

Lorsque les atomes sont groupés en molécules de petite taille comparée à q^{-1} , les ondes diffusées par les différents atomes d'une molécule sont en phase et leurs amplitudes s'ajoutent, la molécule est vue comme un point. Dans l'équation 5, $\forall (i,j), \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rightarrow 0$ et

$$\mathcal{A}(q) = \left(\sum_i^n b_i \right)^2. \text{ Une telle molécule se comporte donc comme un diffuseur élémentaire}$$

dont la longueur de diffusion est la somme des longueurs de diffusion des atomes qui la constituent. Dans la pratique ce sont les petites molécules constituant un liquide ou les monomères d'une macromolécule.

II.2. Diffusion par des objets non ponctuels, facteur de forme

Soit un ensemble de \mathcal{N} diffuseurs élémentaires de longueur de diffusion b , regroupés en n objets identiques de N diffuseurs chacun. Dans l'équation 5, on peut séparer les termes concernant les interférences entre diffuseurs appartenant au même objet et ceux concernant les interférences entre diffuseurs d'objet différents :

$$\mathcal{A}(q) = \sum_i^{\mathcal{N}} \sum_j^{\mathcal{N}} b_i b_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} = b^2 \sum_h^n \sum_k^n \sum_i^N \sum_j^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_h - \vec{r}_k)} \quad (6)$$

Cette expression comporte $(nN)^2$ termes dont nN^2 tels que $h=k$ et $n(n-1)N^2 \approx n^2N^2$ en moyenne identiques tels que $h \neq k$:

$$\mathcal{A}(q)/b^2 = n \sum_{i_h}^N \sum_{j_h}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_h - \vec{r}_h)} + n^2 \sum_{i_h}^N \sum_{j_k}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_h - \vec{r}_k)} \quad (7)$$

On utilise plutôt des grandeurs normalisées :

$$\frac{\mathcal{A}(q)}{b^2 \cdot nN^2} = P(q) + nQ(q) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i_h}^N \sum_{j_h}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{i_h} - \vec{r}_{j_h})} \\ Q(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i_h}^N \sum_{j_k}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{i_h} - \vec{r}_{j_k})} \end{cases} \quad (8)$$

La grandeur $Q(q)$ reflète les interférences entre les ondes diffusées par des atomes appartenant à des objets différents (terme « interobjet»), tandis que $P(q)$ concerne les ondes diffusées par les atomes d'un même objet (terme « intraobjet»). Ce dernier est celui auquel on accède lorsque $n \rightarrow 0$, c'est-à-dire pour un système très dilué.

$$\left[\frac{\mathcal{A}(q)}{b^2 \cdot nN^2} \right]_{n \rightarrow 0} = P(q) \quad (9)$$

$P(q)$ est le facteur de forme des objets et contient l'information concernant les corrélations entre les positions des diffuseurs élémentaires d'un même objet. Dans beaucoup de cas, ce facteur de forme dépend des interactions avec les objets voisins. Par exemple une chaîne de polymère seule en bon solvant adopte une conformation « gonflée» due aux interactions répulsives de volume exclu qu'exercent les monomères entre eux. Par contre, en présence d'autres chaînes ces interactions sont écrantées et la chaîne adopte une conformation aléatoire gaussienne. On comprend alors que diluer le système pour mesurer $P(q)$ n'a pas toujours de sens.

L'équation 9 peut s'écrire sous la forme :

$$\left[\frac{\mathcal{A}(q)}{b^2} \right]_{n \rightarrow 0} = n(N^2 P(q)) \quad (10)$$

Cela signifie que lorsqu'il n'y a pas de corrélation entre objets, l'intensité diffusée est la somme des n contributions individuelles de chacun d'eux.

II.3. Facteur de forme et facteur de structure

La section efficace de diffusion différentielle peut s'écrire en faisant intervenir de gravité h et k des objets : $\vec{ij} = (i\vec{h} + k\vec{j}) + h\vec{k}$. Considérons des objets de forme quelconque ayant tous la même orientation, ou des objets sphériques. Alors pour chaque point j d'un objet de centre de gravité k , il existe un point j' d'un objet de centre de gravité h tel que $k\vec{j} = h\vec{j}'$, soit $i\vec{h} + k\vec{j} = i\vec{j}'$ qui est indépendant de h et k . L'équation 6 est donc finalement factorisable sous la forme :

$$\mathcal{A}(q) = b^2 \sum_h^n \sum_k^n e^{i\vec{q} \cdot \vec{hk}} \times \sum_i^N \sum_{j'}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{ij}'} \quad (11)$$

Soit

$$\frac{\mathcal{A}(q)}{b^2 \cdot nN^2} = P(q) \times S(q) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_{j'}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{ij}'} \\ S(q) = \frac{1}{n} \sum_h^n \sum_k^n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{hk}} \end{cases} \quad (12)$$

Expression dans laquelle on retrouve le facteur de forme $P(q)$. La grandeur $S(q)$ est le facteur de structure et contient l'information sur les corrélations entre les positions des centres de gravité des objets.

Réécrivons le facteur de structure en isolant le terme $h=k$ pour lequel $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{hk}} = 1$, on a :

$$S(q) = \frac{1}{n} \sum_h^n \left(1 + \sum_{h \neq k}^n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{hk}} \right) = 1 + \frac{1}{n} \sum_h^n \sum_{h \neq k}^n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{hk}}$$

Avec

$$S(q \rightarrow \infty) = 1 \quad (13)$$

Dans la pratique cette limite est atteinte pour des valeurs de q suffisamment grandes comparées à l'inverse de la taille caractéristique, R , des objets. Il s'ensuit que dans ce domaine de vecteur de diffusion, la mesure n'est sensible qu'au facteur de forme :

$$\left. \frac{\mathcal{A}(q)}{b^2 \cdot nN^2} \right)_{qR \gg 1} = P(q) \quad (14)$$

Au contraire pour la limite $q \rightarrow 0, P(q \rightarrow 0) = 1$, la section efficace s'écrit alors

$$\mathcal{A}(q \rightarrow 0) = (bN)^2 nS(q) \quad (15)$$

ce qui correspond à la diffusion par n objets ponctuels de longueur de diffusion bN chacun.

II.4. Mélange solvant-soluté

Dans le cas où le soluté est une macromolécule faite de N diffuseurs élémentaires de longueur de diffusion b_1 , masse m_1 et de volume v_1 . Alors $M = Nm_1$, $v = Nv_1$ et $b = Nb_1$. On a :

$$\left. \frac{\mathcal{A}(q \rightarrow 0)/V}{C} \right]_{C \rightarrow 0} = K^2 M \quad \text{avec} \quad K^2 = \left(\frac{b_1 - b_0 v_1 / v_0}{m_1} \right)^2 \quad (16)$$

Où M représente la masse moléculaire du soluté, b_0 la longueur de diffusion du solvant et v_0 le volume du solvant.

La grandeur K^2 est caractéristique du couple « diffuseur élémentaire/solvant ». L'équation 16 montre la façon dont la mesure permet d'accéder à la masse moléculaire de la macromolécule.

Pour des macromolécules en interaction faible telle qu'en solution diluée, la pression osmotique peut s'écrire sous la forme d'un développement du viriel : $\pi = KT(n/V)(1 + a_2 n/V + \dots)$, où a_2 est le coefficient d'interaction à deux corps. C'est une grandeur homogène à un volume qui pour des sphères dures de rayon r est égal à $a_2 = 16\pi^3/3$ [2]. Il est d'usage d'utiliser la concentration $C = nM/V$ et le coefficient $MA_2 = a_2/M$ homogène à l'inverse d'une concentration, on obtient pour la compressibilité osmotique $(Cd\pi/dC)^{-1} = KT(C/M)(1 - 2MA_2C + \dots)$. D'où pour l'intensité diffusée :

$$\frac{\mathcal{A}(q \rightarrow 0)/V}{C} = \left[\frac{\mathcal{A}(q \rightarrow 0)/V}{C} \right]_{C \rightarrow 0} (1 - 2MA_2C + \dots) \quad (17)$$

Le coefficient d'interaction à deux corps est donc directement accessible à partir de la dépendance en concentration de l'intensité diffusée.

II.5. Calcul du facteur de forme

II.5.1. Objets ayant des orientations aléatoires

En solutions les objets sont souvent libres de tourner autour de leur centre de masse. Le facteur de forme que l'on mesure est une moyenne sur toutes les orientations possibles de \vec{r} [3]. Du fait de la symétrie centrale, à chaque \vec{r} lui correspond son opposé. La partie imaginaire de $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ est donc nulle en moyenne, d'où $\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \langle \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \rangle$.

La densité de probabilité d'une orientation φ donnée pour \vec{r} est $p(\varphi) = [2\pi \sin(\varphi) d\varphi] / 4\pi = \sin(\varphi) d\varphi / 2$, d'où :

$\langle \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \rangle = \int \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) p(\vec{r}) d\vec{r} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(qr \cos(\varphi)) \sin(\varphi) d\varphi$. Le changement de variable $x = qr \cos(\varphi)$ conduit à

$$\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle_{\text{orientations}} = \langle \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \rangle_{\text{orientations}} = \frac{\sin(qr)}{qr} = j_0(qr) \quad (18)$$

j_0 est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0. On obtient finalement pour le facteur de forme :

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (19)$$

r_{ij} désigne la norme du vecteur. Le produit qr_{ij} ne dépend donc que de la distance entre i et j et non de leur orientation. L'application immédiate du résultat précédent concerne une paire de diffuseurs élémentaires à une distance d l'un de l'autre. L'équation 19 donne immédiatement :

$$P_{\text{paire}}(q) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sin(qd)}{qd} \right) \quad (20)$$

II.5.2. Domaine de Guinier, rayon de giration

On envisage la limite des petites valeurs de q (q^{-1} beaucoup plus grand que la taille des objets). Dans le cas où le facteur de forme est une moyenne sur toutes les orientations possibles, le développement $\sin(qr)/qr = 1 - (qr)^2/6 + \dots$ introduit dans l'équation 19 conduit à :

$$P_{\text{Guinier}}(q) = 1 - \frac{q^2}{3} \left[\frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^2 \right] + \dots = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \quad (21)$$

qui peut s'écrire :

$$P_{\text{Guinier}}(q) \approx e^{-q^2 R_g^2/3} \quad (22)$$

avec $R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^2$. Ce résultat est correct quelle que soit la forme des objets et dans un domaine de vecteur de diffusion, appelé domaine de Guinier, tel que $qR_g < 1$. La longueur R_g est rayon de giration des objets. Il est plus commode de l'exprimer en fonction des distances au centre de gravité pris pour origine.

$$\text{Ainsi } \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^2 = \sum_i^N \sum_j^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 = \sum_i^N \sum_j^N (\vec{r}_i^2 + \vec{r}_j^2 - 2\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j) = N \sum_i^N r_i^2 + N \sum_j^N r_j^2$$

car $\sum_i^N \vec{r}_i = 0$. Finalement :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N r_i^2 = \langle r_i^2 \rangle \quad (23)$$

II.5.3. Objets à symétrie sphérique

Pour un objet à symétrie sphérique l'orientation n'a pas de signification. Par ailleurs, il est commode de placer l'origine au centre de gravité. $P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} = [A(q)]^2$, avec

$$A(q) = \frac{1}{N} \sum_i^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}. \text{ Pour une sphère de rayon } R, \text{ l'équation 18 donne directement}$$

$A(q) = \sin(qR)/qR$, d'où le facteur de forme :

$$P_{sphère}(q) = \left[\frac{\sin(qR)}{qR} \right]^2 = [j_0(qR)]^2 \quad (24)$$

Pour un objet volumique dont la densité de diffuseurs élémentaires à une distance r du centre est $\rho(r)$: $A(q) = \int_0^R j_0(qr) \rho(r) 4\pi r^2 dr$. Pour une boule on obtient :

$$P_{boule}(q) = \left[\frac{3}{qR} \times \left(\frac{\sin(qR)}{(qR)^2} - \frac{\cos(qR)}{qR} \right) \right]^2 = \left[\frac{3j_1(qR)}{qR} \right]^2 \quad (25)$$

j_1 est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 1. De façon générale le facteur de forme d'objet à symétrie sphérique fait intervenir ces fonctions qui sont des combinaisons algébriques de fonctions trigonométriques.

II.5.4. Bâton rigide

On considère [4] un bâton infiniment fin de longueur L . Soit \vec{u} un vecteur unitaire colinéaire au bâton. L'amplitude de l'onde diffusée est $A(q) = (1/L) \int_{-L/2}^{L/2} e^{i\vec{q} \cdot r\vec{u}} dr$. Du fait de la symétrie, seul le terme en cosinus est conservé, soit $A(q) = j_0(\vec{q} \cdot L\vec{u} / 2)$. Le facteur de forme est une moyenne de $A(q)^2$ sur toutes les orientations possibles de \vec{u} :

$$P_{bâton}(q) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \left(j_0 \left(\frac{qL}{2} \cos(\varphi) \right) \right)^2 \sin(\varphi) d\varphi \quad (26)$$

Le changement de variable $x = \cos\varphi$ donne $P_{bâton}(q) = \int_0^1 \left(j_0 \left(\frac{qL}{2} x \right) \right)^2 dx$; puis $y = qLx/2$ conduit à :

$$P_{bâton}(q) = \frac{2}{qL} \int_0^{qL/2} j_0(y)^2 dy \quad (27)$$

$\int_0^\infty j_0(y)^2 dy = \pi/2$ d'où le comportement asymptotique : $P_{bâton}(qL \gg 1) = (\pi/L)q^{-1}$

II.5.5. Chaîne gaussienne

Une chaîne gaussienne (ou idéale) correspond à la trace laissée par une marche aléatoire pour laquelle le déplacement carré moyen $\langle r^2 \rangle$ est proportionnel au nombre n de pas de longueur a : $\langle r^2 \rangle = a^2 n$. Pour une telle chaîne, la distance entre extrémités est nulle en moyenne mais elle obéit à une loi de distribution gaussienne :

$$p(r) = \left(\frac{2\pi}{3\langle r^2 \rangle} \right)^{-3/2} e^{-3r^2/2\langle r^2 \rangle} \quad (28)$$

Dans l'équation 19 du facteur de forme, la moyenne doit être réalisée sur cette distribution des distances r_{ij} [5].

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} p(r_{ij}) d^3 r_{ij} \right) \quad (29)$$

Cette moyenne est la transformée de Fourier d'une gaussienne, c'est également une gaussienne de largeur inverse :

$$\int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} p(r_{ij}) d^3 r_{ij} = e^{-q^2 \langle r_{ij}^2 \rangle / 6} \quad (30)$$

Où $\langle r_{ij}^2 \rangle$ est une fonction du nombre $j-i$ de maillons entre ces deux points : $\langle r_{ij}^2 \rangle = a^2 |i-j|$.

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-q^2 a^2 |i-j| / 6} = \frac{2}{N^2} \sum_{k=1}^N (N-k) e^{-q^2 a^2 k / 6} \quad (31)$$

La dernière égalité est obtenue en remarquant que parmi les N^2 paires (i, j) possibles, il en existe $2(N-k)$ de $k = |i-j|$ maillons. En remplaçant la somme par une intégrale avec $u=k/N$:

$$P(q) = \frac{2}{N^2} \int_0^N (N-k) e^{-q^2 a^2 k / 6} dk = 2 \int_0^1 (1-u) e^{-uq^2 a^2 N / 6} du \quad (32)$$

En notant $x = a^2 N / 6$ et en intégrant par parties on obtient finalement la formule de Debye :

$$P(q) = \frac{2}{(q^2 R^2)^2} (q^2 R^2 - 1 + e^{-q^2 R^2}) \quad (33)$$

A $qR \ll 1$, le développement $e^{-x} = 1 - x + x^2 / 2 - x^3 / 6 + \dots$ et l'identification avec l'équation 21 montre que $R = R_g$. A $qR \gg 1$, le facteur de forme décroît comme $P(q) = (qR)^{-2}$.

III. Présentation des résultats

III.1. Méthodes expérimentales et de simulations

L'étude des propriétés du liquide peut être concernée soit par des mesures à l'échelle microscopique ou à une échelle macroscopique. Les premières dépendent fortement de la méthode d'approximation du modèle de potentiel d'interaction utilisé. Les autres dépendent de la technique et de la précision de la mesure renseignent directement sur les propriétés étudiées. Les deux cas sont complémentaires pour la description du système.

III.2. Méthodes classiques de simulation

Les méthodes de simulation sont des techniques quasi expérimentales constituant un moyen performant d'exploration et d'analyse des résultats expérimentaux. Le nombre de configurations qu'on peut ainsi obtenir est suffisant pour déterminer des moyennes statistiques sur les propriétés structurales ou dynamiques du système et décrire son comportement macroscopique. Celui-ci est difficile à formuler et à chaque fois le modifier lorsque la concordance entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux n'est pas bonne. Une solution à ce problème est d'utiliser une méthode de calcul s'appuyant sur le maximum de données expérimentales qu'on peut avoir sur le composé étudié. Elle permet de fournir plus de détails sur la structure du système et en particulier permet de calculer les fonctions de corrélations des structures individuelles.

IV. Résultats et discussions

La variation du facteur de structure du mélange ternaire (AD37-P4VP-H₂O) est examinée théoriquement.

Le formalisme utilisé est basé sur la généralisation de la formule classique de Zimm [6-8] aux mélanges à plusieurs constituants. Cette généralisation est élargie aux mélanges de polymères chargés par l'introduction des interactions électrostatiques de longues portées dues aux charges.

C'est ainsi, qu'il est possible d'estimer les facteurs de structure partiels à partir de la formule matricielle.

$$S^{-1}(q) = S_0^{-1}(q) + U(q) \quad (34)$$

Où :

$S(q)$ est la matrice de structure globale

$S_0(q)$ est la matrice de structure de base

$U(q)$ est la matrice interaction qui tient compte des interactions électrostatiques de longue portée dues aux charges, en plus de l'interaction thermodynamique du volume exclu de courte portée.

$$U(q) = v + \alpha(q)ff^T \quad (35)$$

V est la matrice du volume exclu.

les paramètres usuels sont donnés par

$$v_{ij} = 1/\phi_s - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \quad (36)$$

où ϕ_s la concentration du solvant, χ_{is} et χ_{ij} sont respectivement les paramètres d'interactions de Flory (polymère/solvant ; polymère/polymère).

$$\alpha(q) = \frac{4\pi l}{q^2 + k^2} \quad (37)$$

décrit l'interaction électrostatique, l la longueur de Bjerrum et k^{-1} la longueur d'écran de Debye-Hückel donnée par

$$k^2 = 4\pi l \sum_i \phi_{ci} \quad (38)$$

ϕ_{ci} la concentration des contrions, f est le vecteur colonne avec les éléments f_i (fraction de charge des monomères $0 \leq f_i \leq 1$), et f^T la transposé de f .

Pour un mélange ternaire de deux polyions et de solvant la matrice $S_0(q)$ est donnée par la relation suivant :

$$S_i^0(q) = \phi_i N_i P_i(q) \quad i=1,2 \quad (39)$$

N_i est le degré de polymérisation du polymère i , $\phi_1 = x\phi$, et $\phi_2 = (1-x)\phi$, la fraction en concentration du polymère 1 et ϕ la concentration totale en polymère. $P_i(q)$ est le facteur de forme du polymère i donné par la fonction de Debye (les polymères sont flexibles)

$$P_i(q) = \frac{2}{\alpha_i^2} (\alpha_i - 1 + e^{-\alpha_i}) \quad \text{avec } \alpha_i = q^2 R_{gi}^2 \quad (40)$$

en suppose que le rayon de giration R_{gi} est dominé par les interactions du volume exclu il est donné par :

$$R_{gi}^2 = \frac{N_i^{2\nu} \alpha_i^2}{(2\nu+2)(2\nu+1)} \quad \nu=0,533 \quad (41)$$

Dans le cas d'un mélange binaire de polymère en solution, l'équation (35) devient :

$$ff^T = \begin{bmatrix} f_1^2 & \epsilon f_1 f_2 \\ \epsilon f_1 f_2 & f_2^2 \end{bmatrix} \quad (42)$$

Quand $\epsilon = 1$ les deux monomères ont les mêmes signes de charges et -1 charges opposées.

Diffusion par le polyion (d'AD37) en solution

Dans ce cas l'équation (34) devient scalaire et s'écrit :

$$S(q) = \frac{S_0(q)}{1 + U(q)S_0(q)} \quad (43)$$

$$S(q) = \phi NP(q) \quad (44)$$

avec

$$U(q) = v + \alpha(q)f^2 \quad (45)$$

Les équations 44 et 45 dans 43, donnent :

$$\frac{S(q)}{N\phi} = \frac{P(q)}{1 + (v + \alpha(q)f^2)\phi NP(q)} \quad (46)$$

Pour illustrer la variation du facteur de structure en fonction de q , on a utilisé les valeurs numériques suivantes : $N=35.10^3$, $R_g=262,558 \text{ \AA}$, $l=7,13 \text{ \AA}$, $A_2=2,6.10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}^2$ [9], $v=17,66 \text{ \AA}^3$). En outre, si nous appelons ϕ_{sel} la concentration en nombre du sel, la longueur de Debye-Hückel est donnée par :

$$k^2 = 4\pi l (f\phi + \phi_{sel}) \quad (47)$$

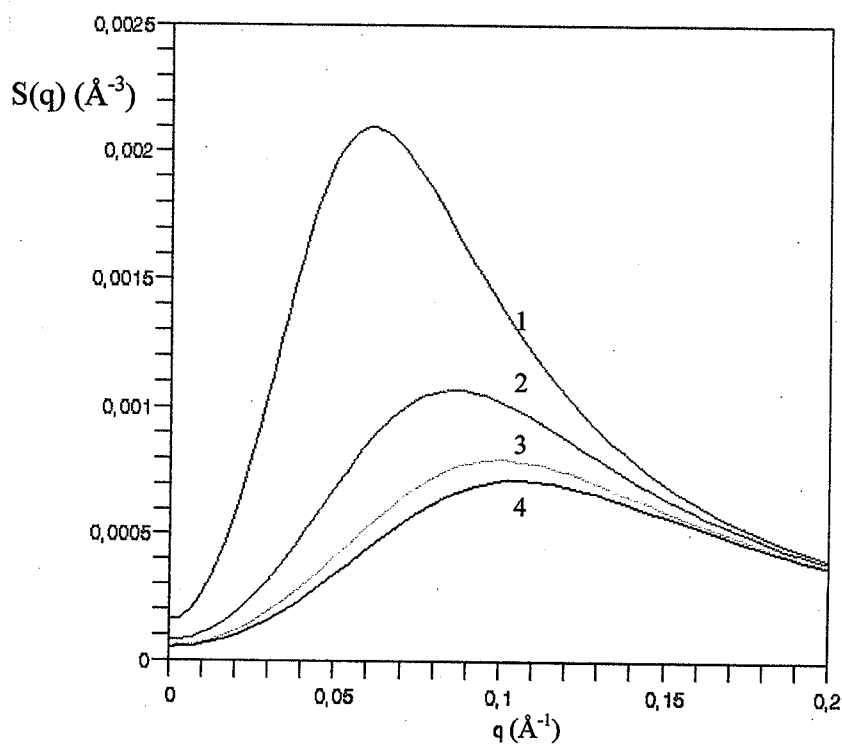


Figure 1 : variation de $S(q)$ en fonction de q pour $\phi = 10^{-5}$ g/ml et à différentes valeurs du paramètre de charge f : $f = 0.1 ; 0.2, 0.27 ; 0.3$ et qui correspond respectivement aux courbes 1 à 4

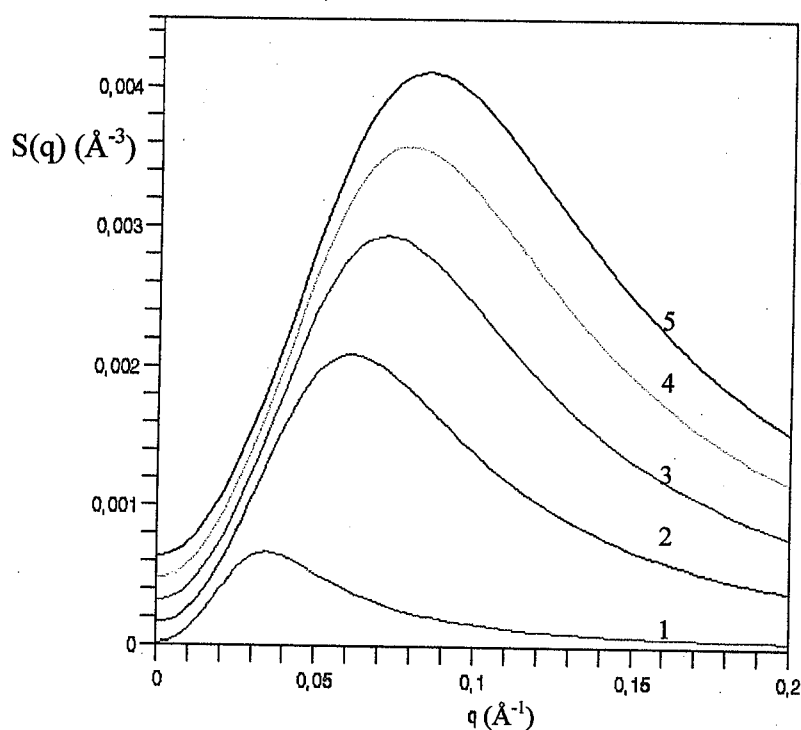


Figure 2 : variation de $S(q)$ en fonction de q pour $f=0.1$ à différentes concentrations en polymère ϕ (g/ml) : $10^{-6} ; 10^{-5} ; 3.10^{-5} ; 4.10^{-5} ; 6.10^{-5}$ et qui correspond respectivement aux courbes 1 à 5

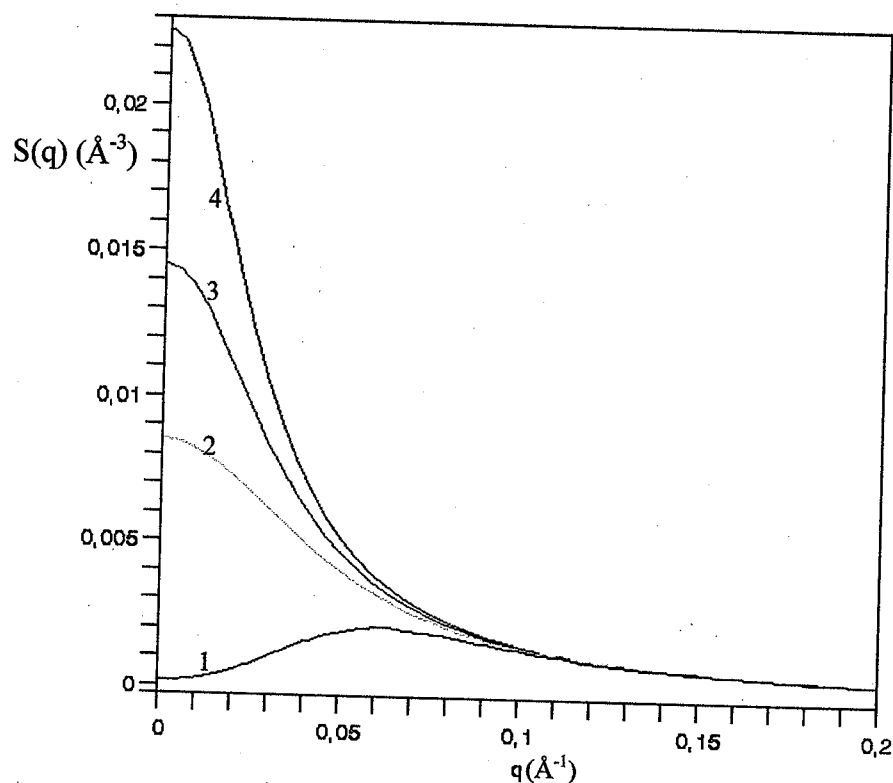


Figure 4 : variation de $S(q)$ en fonction de q pour $\phi = 10^{-5}$ g/ml ; $f = 0.1$ à différentes concentrations en sel ϕ_{sel} (g/ml) : 0 ; 10^{-4} ; $2 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$ et qui correspond respectivement aux courbes 1 à 4

Les courbes 3 et 4, représentent l'influence du sel sur la variation de $S(q)$ en fonction de q pour deux concentrations différentes en polymères.

On remarque que la fonction de diffusion présente un maximum pour les faibles valeurs de q et ce pour les deux concentrations. Notons que les valeurs de $S(q)$ (figure 3), sont dix fois plus grandes que celles de la figure 4. En effet, la fonction de diffusion diminue avec la concentration en polymère.

La disparition du pic en présence de sel comprend mieux, puisqu'alors l'ajout de sel correspond à une augmentation importante de la force ionique. La conformation du polyion et la structure de la solution tendent progressivement vers ceux de polymères neutres. Le facteur de structure tend qualitativement vers celui d'une chaîne neutre, où les interactions électrostatiques sont de plus en plus écrantées.

Dans la pratique on a montré que, le P4VP lorsque la concentration dépasse 10^{-4} g/ml joue l'effet de sel, la raison pour laquelle on a considéré que (ϕ_{sel} (g/ml) = C_{P4VP}).

La figure 1 représente la variation du $S(q)$ en fonction de q pour la plus faible concentration en polymère 10^{-5} g/ml et pour différentes valeurs du paramètre de charge f . Par contre sur la figure 2, le paramètre de charge f est constant et en fait varie la concentration en polymère.

Le comportement de $S(q)$ pour les deux figures est comparable avec celle trouvé par d'autres auteurs [10-16]. En effet, $S(q)$ montre un maximum (q^*) pour certaines valeurs du vecteur q , ces observations ont été confirmées par les différentes méthodes de diffusion. Notons que pour la région des faibles valeurs de q , les forces électrostatiques de longue portée déterminent le comportement de la fonction de diffusion dont l'amplitude décroît sensiblement quand le vecteur q tend vers 0 [17]. La présence du maximum sans sel ajouté semble indiquer que les interactions électrostatiques ne sont pas encore écrantées.

Pour $q > q^*$, les corrélations intermoléculaires devenant négligeables et le facteur de structure se confond avec le facteur de forme du polyion.

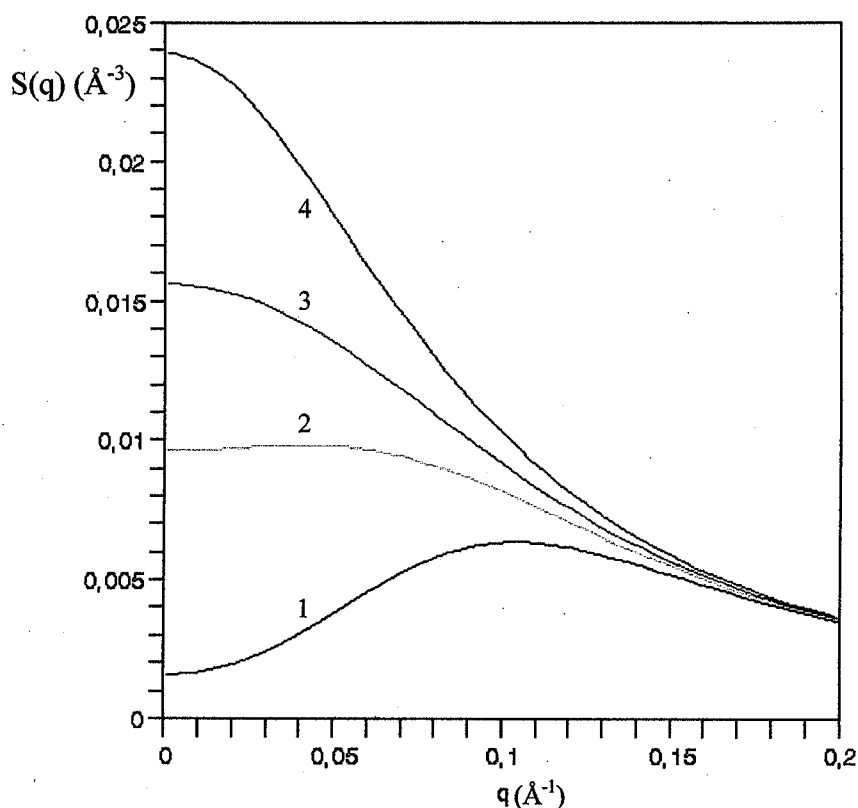


Figure 3 : variation de $S(q)$ en fonction de q pour $\phi = 10^{-4}$ g/ml ; $f = 0.1$ à différentes concentrations en sel ϕ_{sel} (g/ml) : 0 ; 10^{-4} ; 2.10^{-4} ; 4.10^{-4} et qui correspond respectivement aux courbes 1 à 4

V. Conclusion

En diffusion de rayonnement, l'intensité du signal d'une solution de polyélectrolyte présente un pic pour une abscisse q^* , qui dépend essentiellement de la concentration et du taux de charge des chaînes.

Lorsque q est très grand, les corrélations intermoléculaires sont négligeables et le facteur de structure est supposé se confondre avec le facteur de forme. Dans le cas de polyélectrolytes, le signal observé décroît vers zéro en q^{-1} , caractéristique du comportement rigide des chaînes.

Lorsque $q < q^*$ et tend vers 0, le facteur de structure décroît vers une valeur assez proche de zéro parce que la pression osmotique est dominée par les contributions électrostatiques : les fluctuations de concentrations sont bloquées par la condition d'électroneutralité (incompressibilité osmotique).

En régime dilué, il apparaît [18, 19] une variation en $c^{1/3}$. Ce résultat est retrouvé à la fois pour des polyélectrolytes fortement chargés comme le PSSNa [20], et pour ceux qui sont faiblement chargés, comme les copolymères polyacide-acrylique polyacrylamide [21].

En absence de sel ajouté, la force ionique est faible et les effets électrostatiques sont importants avec l'apparition du pic dans la fonction de diffusion. Cette force ionique augmente au fur et à mesure que la concentration en sel ajouté augmente et les effets d'écrantage diminuent fortement l'interaction électrostatique avec la disparition du pic.

En conclusion, nous pouvons dire qu'une chaîne chargée en absence de sel est plus étendue qu'une chaîne neutre. Ainsi, la conformation (locale) traduit l'établissement progressif des effets de charge et la compétition entre les effets de volume exclu et les effets coulombiens.

REFERENCES

- [1] Lairez, D., Résolution d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles. Phys. IV France, 1999, 9 :67-81.
- [2] Hansen, J. P., McDonald, I., Theory of simple liquids. Academic Press London 1976.
- [3] Guinier, A., Fournet, G., Small-angle scattering of X-rays. J. Wiley & Sons, 1955.
- [4] Berne, B. J., Pecora, R., Dynamic light scattering. J. Wiley & Sons, New York, 1976.
- [5] Higgins, J. C., Benoît, H. C., Polymers and neutron scattering. Clarendon Press, 1994.
- [6] Zimm, B., J. Chem. Phys. 1948, 16, 1093.
- [7] Benoit, H., Benmouna, M., Wu, W., Macromolecules. 1990, 23, 1511.
- [8] Akcasu, Z., Tombakuglu, M., Macromolecules. 1990, 23, 607.
- [9] Medjahdi, G., Thèse de Doctorat, 1989, Strasbourg, France.
- [10] Nallet, F., Jannink, G., Hayter, J., Oberthur, R., Picot, C., J. Phys. (Paris) 1983, 44, 87.
- [11] Khokhlov, A. R., Khachatuzian, K. A., Polymer. 1982, 23, 1742.
- [12] Joanny, J. F., Leibler, L., J. Phys. (Paris) 1990, 51, 545.
- [13] Vilgis, T., Borsali, R., Phys. Rev. A 1991, 43, 6857.
- [14] Genz, U., Klein, R., Benmouna, M., J. Phys. (Paris) 1989, 50, 449.
- [15] Grimson, M., Benmouna, M., Benoit, H., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1988, 85, 1563.
- [16] Drifford, M., Dalbiez, J. P., J. Phys. Chem. 1984, 88, 5368.
- [17] Negadi, A., Thèse de Doctorat, 2000, Tlemcen, Algérie.
- [18] Xiao, L., Reed, W. F., J. Chem. Phys. 1991, 94, 4568.
- [19] Fraden, S., Maier, E. E., Krause, R., Deggelmann, M., Hagenbüchle, M., Weber, R., Macromolecules, 1991, 25, 1125.
- [20] Kaji, K., Urakawa, H., Kanaya, T., Kitamaru, R., J. Phys. France 1988, 49, 993.
- [21] Boudenne, N., François, J., Macromol. Chem. Phys. 1995, 196, 3941.

*CONCLUSION
GENERALE*

CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation par viscosimétrie des deux copolymères étudiés séparément.

Dans le domaine des concentrations étudiées, nous avons montré que les deux polymères chargés montrent un caractère polyélectrolyte classique en solution aqueuse.

Les fortes valeurs de viscosités réduites de l'AD37 par rapport à celles du P4VP1 peuvent être, en effet, attribuées à la masse macromoléculaire qui est 50 fois plus grande que celle du P4VP1 de masse macromoléculaire 4×10^4 . De même la viscosité intrinsèque de l'AD37 en présence d'un sel monovalent le NaCl de concentration 0,1N est de l'ordre de 2850 ml/g, qui est 80 fois plus grande que celle du P4VP1 déterminée dans les mêmes conditions. On a montré que lorsque la masse du P4VP augmente, la viscosité du système chute rapidement pour les différents α à la suite de la neutralisation des sites de la chaîne d'AD37.

Cette étude viscosimétrique du système ternaire AD37-P4VP-H₂O nous a permis de mettre en évidence des comportements physicochimiques différents en fonction des paramètres étudiés.

En effet, ce système ternaire AD37-P4VP-H₂O, est caractérisé par la formation d'une structure supramoléculaire dans l'eau, analogue à un réseau réticulé, dont les points de réticulation physique sont constitués par l'association des groupements hydrophobes en microdomaines. La conséquence est une forte augmentation de la viscosité réduite quand le degré de neutralisation α augmente. On a montré aussi, que ces associations entre les deux polyélectrolytes débutent surtout pour les faibles concentrations en P4VP et les fortes concentrations en AD37 où il y a une énorme augmentation de la viscosité réduite. Ce qui nous amène à dire que les deux polymères chargés influent sur la viscosité réduite du système et dans les deux sens opposés.

La forte augmentation de la viscosité réduite quand le rapport des nombres de chaînes R diminue est justifiée par la formation d'une super macromolécule où les chaînes de P4VP sont plus courtes que celle de l'AD37. En effet, les chaînes de P4VP de différentes longueurs complexent les chaînes d'AD37 créant des microdomaines hydrophobes et d'autres hydrophiles. En diminuant la concentration en P4VP, on arrive à la complexation inter-chaînes des macromolécules d'AD37, d'où l'augmentation de la masse macromoléculaire du nouvel édifice polymérique formé.

Conclusion générale

Quand le rapport R du nombre de chaînes augmente, on assiste à des associations hydrophobes des segments de chaînes d'AD37 et les macromolécules adoptent une forme compacte, par suite la diminution de la viscosité réduite du système.

Nous avons montré aussi que la variation de la viscosité réduite en fonction du degré de neutralisation α du système ternaire étudié, révèle trois régions :

- $0 < \alpha < 1$: la viscosité réduite augmente (phénomène de complexation)
- $1 < \alpha < 1,5$: la viscosité réduite diminue (début du phénomène de précipitation)
- $1,5 < \alpha < 3$: comportement linéaire et très faibles valeurs de viscosités réduites

(phénomène de précipitation bien prononcé).

Pour l'étude théorique, le facteur de structure en fonction du vecteur d'onde q d'un seul polyion, représente un pic électrostatique. En présence de sel on a montré que ce pic a disparu à la suite de l'écrantage des forces électrostatiques.

Les études futures concerneront le même mélange ternaire AD37-P4VP-H₂O, en considérant les paramètres suivants :

- L'augmentation de la concentration en AD37.
- L'augmentation de la masse macromoléculaire du P4VP.
- La prévision sur modèle théorique du comportement physico-chimique en général et rhéologique en particulier, du système étudié AD37-P4VP-H₂O
- Envisager la confirmation des résultats par d'autres techniques physiques et physico-chimiques d'analyses telles que la conductimétrie, la fluorescence, la spectrofluorométrie et la diffusion de la lumière (en collaboration avec le LRMP de l'Université de Pau France).

RESUME

La caractérisation rhéologique et l'étude théorique de ce système ont mis en évidence plusieurs points :

- l'AD37 et le P4VP influent fortement, et dans deux sens opposés sur la viscosité du système.
- ce système est caractérisé par la formation d'un réseau réticulé, à la suite de la complexation des polyanions (AD37) avec les polycations (P4VP). Il apparaît des segments de même longueur que les chaînes de P4VP. Généralement, ces segments du copolymère complexe, s'associent entre eux et forment des chaînes de grandes tailles, ayant pour conséquence une forte augmentation de la viscosité réduite du mélange.
- lorsque la masse du P4VP augmente, les interactions électrostatiques (AD37-P4VP) sont dominantes. En revanche, les molécules du solvant sont totalement inactives (absence d'interactions avec le polymère). En effet, le complexe ainsi formé ressemblerait à un polymère neutre partiellement hydrophile.
- en absence de sel ajouté, la force ionique est faible et les effets électrostatiques sont importants avec l'apparition du pic dans la fonction de diffusion. Cette force ionique augmente au fur et à mesure que la concentration en sel ajouté augmente et les effets d'écrantage diminuent fortement l'interaction électrostatique avec la disparition du pic.

Mots clés : AD37, P4VP, Viscosité, Complexation, Fonction de diffusion.

ABSTRACT

The rheological characterization and the theoretical study of this system highlighted several points:

- the AD37 and the P4VP strongly influence, and in two opposed directions on the viscosity of the system.
- this system is characterized by the formation of a crosslinked network, following the complexation of polyanions (AD37) with polycations (P4VP). It appears segments of the same length than the chains of P4VP. These copolymer complex segments generally join between them and form big size chains, resulting in a strong increase in the reduced viscosity of the mixture.
- when the macromolecular weight of the P4VP increase the electrostatic interactions (AD37-P4VP) are dominant. On the other hand, the molecules of solvent are completely inactive (absence of interactions with polymer). Indeed, the complex formed would resemble a partially hydrophilic neutral polymer.
- in absence of added salt, the ionic strength is weak and the electrostatic effects are important with the appearance of the peak in the scattering function. This ionic strength increases as the added salt concentration increases and the effects of screening strongly decrease the electrostatic interaction with the disappearance of the peak

Key words : AD37, P4VP, Viscosity, Complexation, Scattering function.

ملخص

إن الدراسة الريولوجية و النظرية للجملة ($H_2O - P4VP - AD37$) أعطت النتائج التالية:

- الـ AD37 والـ P4VP يؤثران و بقوة على لزوجة الجملة و في اتجاهين متعاكسين.
- تتميز هذه الجملة بتشكيل شبكة نتيجة تركيب معقد بين المبلمر AD37 المشحون سالبا والـ P4VP المشحون موجبا. حيث تظهر عدة وحدات لها نفس طول سلاسل الـ P4VP. عامة وحدات هذا المبلمر المركب تتجمع فيما بينها لتشكيل سلاسل بحجم كبير، فينتج عن هذا ارتفاع كبير للزوج المختصرة لهذه الجملة.
- عند تزايد كتلة الـ P4VP، فإن الأفعال الكهروستاتيكية المتبادلة بين المبلمران تصبح هي المسيطرة، في المقابل فإن جزيئات المذيب تصبح غير نشيطة تماما (غياب أي تفاعل مع المبلمر). سلوك المركب المتشكل يشبه سلوك مبلمر متعادل كهربائيا يذوب جزئيا في الماء.
- في غياب الملح المضاف، القوة الأيونية ضعيفة و الأفعال الكهروستاتيكية المتبادلة تزداد فتظهر قيمة حرجة (ذروة) في منحني تغير دالة الانتشار. هذه القوة الأيونية تزايد بدلالة تركيز الملح المضاف فنلاحظ اختفاء هذه الذروة نتيجة حجب القوة الكهروستاتيكية.

الكلمات المفتاحية : AD37 ، P4VP ، لزوجة ، تركيب ، دالة الانتشار.