

## I. 1. INTRODUCTION

Les polymères sont des molécules composés d'un très grand nombre de maillons élémentaires (motifs) appelés monomères. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de poly électrolytes. Ainsi, si nous devons donner une définition simplifiée du terme polyélectrolyte, elle serait : un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement. L'existence de charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques fortes et de longue portée qui s'ajoutent aux interactions à moyenne et courtes portées, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés physico –chimiques remarquables. En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants. Ainsi, depuis les dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro - alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau... Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Les polyélectrolytes cationiques sont utilisés dans les shampoings car ils peuvent s'adsorber aux cheveux et ainsi les fortifier. Nos organismes mêmes sont constitués d'un polyélectrolytes (l'ADN) et de plusieurs longues molécules chargées (protéines).

Il existe une telle variété de polyélectrolytes que les scientifiques et les industriels les ont classés dans différentes catégories selon leur origine (naturelle ou synthétique), leur rigidité ou flexibilité, le fait qu'ils soient modifiés ou non, chargés ou non chargés [1].

Un polyélectrolyte est un polymère qui contient de nombreuses unités à caractère électrolytique. Dans un solvant, ces unités peuvent se dissocier, formant un macro-ion et un grand nombre de petits ions de charges opposées, les contre-ions. Par conséquent, des forces électrostatiques locales se manifestent autour de la molécule, les chaînes se repoussent entre elles et ceci d'autant plus que leur charge augmente. Les chaînes en solution dans un électrolyte sont donc fortement étirées, puisque chargées d'un même signe. Lorsque l'on superpose le caractère 'gel' et le caractère 'poly électrolyte' dans un matériau, on obtient un gel poly électrolytique. Un gel poly électrolytique est donc formé d'un réseau de macromolécules ionisables. Des contre ions se dissocient des chaînes

en contact avec le solvant et il en résulte un réseau chargé. Suite à une forte répulsion entre les chaînes et par la pression osmotique des contre-ions, ce type de gel a des capacités de gonflement beaucoup plus élevées qu'un gel neutre

### **I.2. CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES**

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

- les poly électrolytes naturels
- les poly électrolytes synthétiques

#### **I .2 . 1 : les poly électrolytes naturels**

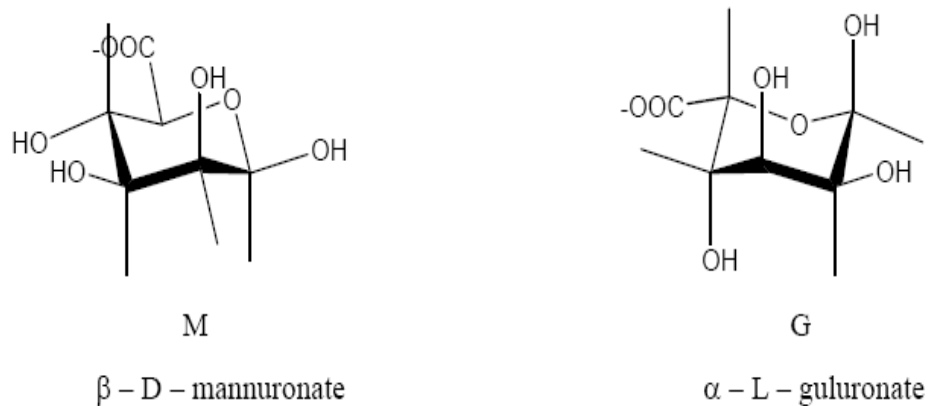
##### **I.2.1.1.Les polysaccharides**

Lorsqu'un grand nombre d'oses sont associés pour former un enchaînement macromoléculaire, on parle de polyoside, de polyholoside ou de polysaccharide.

Les polysaccharides sont des polymères ayant pour unités monomères des monosaccharides. En général, les unités monosaccharides d'un polysaccharide sont toutes les mêmes (Homo polysaccharides), mais il existe des exceptions (hétéro polysaccharides). Dans certains cas, les unités monomériques sont des monosaccharides modifiés.

Quelques exemples de polysaccharides naturels :

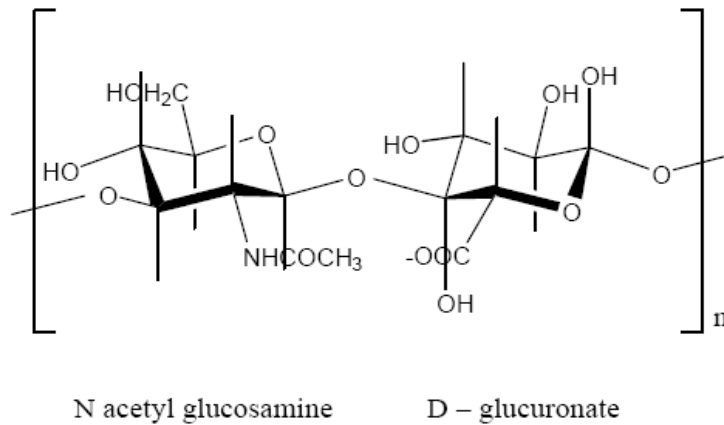
➤ **Alginates** : Les alginates sont extraits des algues brunes, ils peuvent également être produits par voie bactérienne. C'est un copolymère linéaire composé de deux unités saccharidiques de base (acide  $\alpha$  – L – guluronique, G et  $\alpha$  – D – mannuronique, M) dont le rapport M / G dépend de l'algue de départ .



**Figure I.1:** Structure chimique de l'alginate

Les alginates sont largement employés dans l'industrie alimentaire et également pour le moulage dentaire en raison de leurs propriétés gélifiantes et épaississantes en présence de cations divalents (comme le calcium).

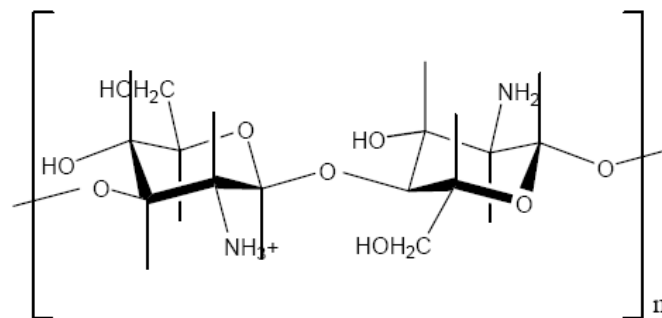
➤ **L'acide hyaluronique ou hyaluronate** : L'acide hyaluronique est un polysaccharide linéaire composé d'un enchaînement d'unités disaccharides composées d'acide glucuronique et de N - acetyl - glucosamine reliées par une liaison  $\beta$  - 1,4. C'est l'un des principaux composants de la matrice extracellulaire, du liquide synovial des articulations. L'immuno - neutralité de cet acide fait de lui un excellent matériau de construction des biomatériaux employés dans la médecine des tissus et dans les systèmes de libération des médicaments .Ces deux polyélectrolytes sont anioniques : les charges sont portées par des groupements carboxylases [3].



**Figure I.2:** Structure chimique de l'acide hyaluronique

Il existe également des polysaccharides cationiques tels que le chitosane. Le chitosane est très peu répandu dans la nature. Il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (Reines des termites) ou encore dans les parois cellulaires de certains champignons (Zygomycètes).

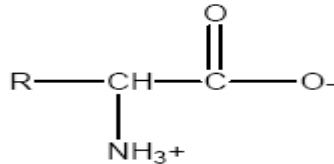
La structure chimique d'un chitosane est un enchaînement de  $n$  monomères B D glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1 >4). Il possède un caractère poly cationique dû aux groupements amino qui en solution et en milieu acide sont chargés.



**Figure I.3:** Structure chimique du chitosane

## I.2.1.2. Les polypeptides et les protéines

IL existe 20 acides aminés dans la nature. Les acides aminés sont des ions dipolaires (zwitterions) dans leur état naturel.



**Figure I.4:** formule générale d'un acide aminé

Les peptides résultent d'une condensation entre acides aminés : le départ d'eau entre le groupement carboxylique (-COOH) d'un premier acide aminé et le groupement amine (-NH<sub>2</sub>) d'un deuxième acide aminé conduit à une liaison amide (-CO-NH-) particulière appelée liaison peptidique. Les peptides sont des polymères d'acides aminés à chaînes courtes ou moyennes.

Un homo polypeptide est une macromolécule dont le monomère est un acide aminé. Une protéine est un enchaînement d'un très grand nombre d'acides aminés. La séquence de ces acides aminés déterminée par l'information génétique.

Le caractère des polyélectrolytes des protéines est fondamental : il peut leur permettre de s'adsorber sur des surfaces de charge opposée, ou encore de servir de substrat chargé (Histones).

De par leur nature biodégradable, les protéines sont une alternative intéressante aux macromolécules synthétiques et par conséquent jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie [2, 3, 4,5].

## I.2.2. Polyélectrolytes artificiels :

Les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. Par ailleurs, leur structure chimique est souvent très complexe et peu régulière (polydispersité, ramification). C'est pourquoi la majorité des

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

Les polymères synthétiques peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Néanmoins les polymères naturels paraissent irremplaçables pour des applications spécifiques. En effet leur origine naturelle leur confère des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité.

**Tableau I.1** : Comparaison des propriétés chimiques des polyélectrolytes naturels et artificiels

[6]

Propriété	Polyélectrolytes naturel	Polyélectrolyte artificiel
Nature chimique	Elaborée	Rudimentaire
Enchaînement	Irréguliers	Réguliers à très réguliers
Biocompatibilité	Excellente	Souvent mauvaise
Biodégradabilité	Excellente	Souvent mauvaise

### EXEMPLES

- **Polyacides, polybases et polyampholytes**

Si l'enchaînement des monomères ionisables le long de la chaîne se fait par les parties chargées négativement on parle de polyélectrolyte anionique qui se dissocie pour former un polyanion (polyacide), et des contreions de charges positives dans le cas contraire, le polyélectrolyte est dit cationique et il se dissocie pour former un polycation (polybase) et des contreions anioniques.

Les polyampholytes contiennent à la fois des groupes acides et basiques et par conséquent possèdent des charges positives et négatives.

- **Polyélectrolytes faiblement et fortement chargés**

Deux paramètres suffisent à décrire un polyélectrolyte : la longueur de la chaîne  $N$  (nombre de monomères par chaîne) et le taux de charge chimique,  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ).

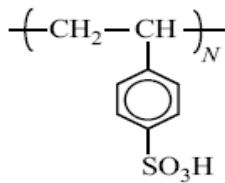
Lorsque  $f$  est faible, la présence de monomères ionisables, éventuellement dissociés, constitue une faible perturbation par rapport au cas neutre. Les forces de Vander Waals et électrostatiques sont en compétition. On parle d'un polyélectrolyte faiblement chargé. Lorsque le taux de charge  $f$  est suffisamment important pour que les forces d'origine électrostatiques soient prépondérantes, on parle alors d'un polyélectrolytes fortement chargé.

- **Polyélectrolyte faible et polyélectrolyte fort**

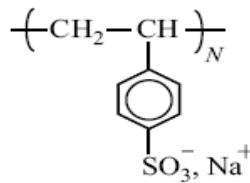
Si les charges sont fixes le long de la chaîne, on parle de polyélectrolytes forts par exemple des groupements  $\text{SO}_3^-$  sur une chaîne de polystyrène (on dit parfois que la charge est gelée). Une autre possibilité est que chacun des monomères de la chaîne peut acquérir une charge suivant l'environnement local dans lequel il se trouve. Dans cette situation, le polyélectrolyte est dit recuit, ou faible (par exemple chaînes portant des groupes  $-\text{COOH}$  la fraction de monomères chargés est un autre paramètre clés définissant un polyélectrolyte).

*Polyélectrolytes forts :*

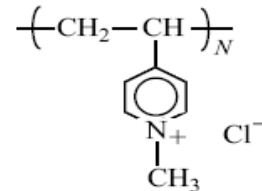
*Poly*



**PSSH**



**PSSNa**



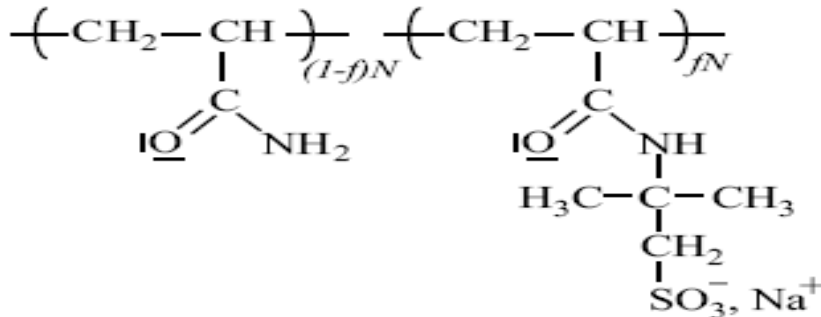
**PVPQuat**

Un Polyélectrolyte est dit hydrophile lorsque son squelette est en situation de bon solvant dans l'eau éventuellement en solvant  $\theta$ . La plupart des protéines chargées solubles dans l'eau

## Chapitre I – Polyélectrolyte, Généralité

seront donc des polyélectrolytes hydrophiles .Par exemple l'AMAMPS est un copolymère composé d'un enchaînement aléatoire de monomères acrylamide neutre et de monomères ionisables acrylamidopropanesulfate de sodium.

*Polyélectrolyte hydrophile :*

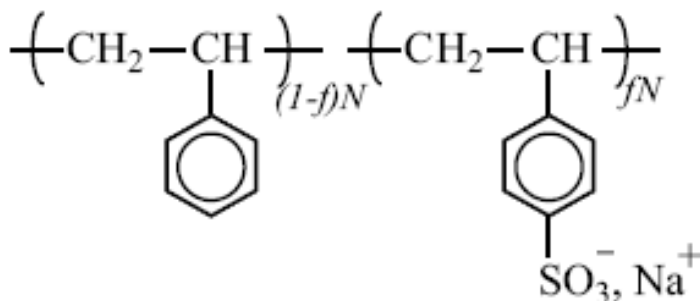


**AMAMPS**

- N : nombre de monomères par chaîne
- f : le taux de charge chimique ( $0 \leq f \leq 1$ ).
- **Polyélectrolyte hydrophobe**

Un polyélectrolyte est dit hydrophobe lorsque son squelette est en situation de mauvais solvant dans l'eau. C'est par exemple le cas du PSSNa (polystyrène sulfonate de sodium) partiellement sulfoné qui peut être considéré comme une molécule de polystyrène sur laquelle ont été greffés des groupes sulfonates de sodium.

*Polyélectrolyte hydrophobe :*



**PSS partiellement sulfoné**



- **Polyélectrolytes amphiphile**

Les polyélectrolytes amphiphiles sont généralement composés de deux sous unités distinctes : une ou plusieurs portions polyélectrolytes associées à des portions neutres hydrophobes . Lorsque ces sous unités s'enchaînent sous forme de bloc , on parle copolymère à blocs .lorsque des chaînes hydrophobes sont greffées sur un squelette de polyélectrolytes,on parle de polyélectrolytes modifié hydrophobe .

Les copolymères à blocs peuvent former en solution aqueuse de nombreuses structures par auto -association des parties neutres qui se trouvent en mauvais solvant.

Les assemblages se font au fur et à mesure qu'on augmente la fraction en monomère : micelle puis cylindre avec un cœur hydrophobe et enfin phase lamellaire .Ils persistent même à grande dilution [7].

### **I.3. Application des polyélectrolytes**

L'utilisation des polyélectrolytes est de plus en plus importante de nos jours, dans différents domaines. Aussi sont-ils l'objet d'une recherche très active dans les milieux académiques et industriels. Le caractère chargé de ces polymères est souvent fondamental au fonctionnement du vivant (comme dans le cas de la compaction de l' ADN dans le noyau de nos cellules) mais il est aussi responsable de la très grande particularité des polyélectrolytes en solution.

Les polyélectrolytes trouvent des applications importantes notamment dans le domaine industriel tels que l'industrie agro-alimentaire, la médecine, l'industrie cosmétique, l'industrie papetière ou encore l'industrie pétrolière

- ❖ L'industrie pétrolière surtout dans la récupération assistée du pétrole en utilisant la viscosité due aux effets de charges.
- ❖ L'industrie textile.
- ❖ L'industrie du papier : les supers absorbants, par exemple, sont des gels de polyélectrolytes.
- ❖ L'industrie des peintures pour obtenir la qualité en améliorant l'adhésion et l'homogénéité.
- ❖ Le traitement des eaux usées et des minerais grâce aux propriétés de floculation.

## Chapitre I – Polyélectrolyte, Généralité

---

En effet, la plupart des formulations modernes en milieu aqueux font usage des polyélectrolytes pour apporter au produit final des propriétés d'usage variées. Les polyélectrolytes servent ainsi couramment en tant que :

- agent stabilisant des mousses pour les produits cosmétiques (la crème ne doit pas tomber au fond du pot).
- épaississants et gélifiants des produits alimentaires (on aime que les desserts lactés ou les glaces soient épais et onctueux)
- rhéofluidification des peintures (la peinture est facile à étaler mais elle ne coule pas).
- stabilisants des suspensions colloïdales comme les encres.

Un polyélectrolyte est un réservoir de charges électrostatiques. La première conséquence est un caractère extraordinairement hygroscopique. Les supers absorbants, par exemple, sont des gels de polyélectrolyte. Ils peuvent absorber une masse d'eau liquide équivalente à mille fois leur masse déshydratée. L'autre effet intéressant est qu'on peut agir sur les polyélectrolytes avec un champ électrique. Ceci est mis à profit en électrophorèse, technique analytique qui permet de séparer des macromolécules en fonction de leur charge [7, 8, 9, 10, 11,].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Fawcett. A textbook of histology. Chapman and Hall, USA
- [2] Alerts, Bray, Johnson, Lewis, Raff, Roberts and Walter, Essential cell biology. Garland Publishing, USA, (1998).
- [3] R..R..Netz , J F. Joanny, Macromolecules (1999), 32, 9026.
- [4] K.K .kunze , R.R .Netz, Phys .Rev .Lett. (2000), 85, 4389.
- [5] M.R..Tant, K .A. Mauritz and G .L . Wilkes, Editeurs. Ionomers ,Chapman and Hall (1997).
- [6] E. Donath, G.B.Sukhorukov, F.Caruso, S.A...Davis and H .Mohwald, Angew Chem.Int.Ed (1998), 37, 2202.
- [7] M.Castelnovo , J-F. Joanny, Langmuir (2000), 16, 7524.
- [8] R.V. Klitzling , R. Steitz, Handbook of polyelectrolytes and their applications, Stevenson Ranch, CA, USA (2002), 1, 313.
- [9] A. Diaspro , D .Silvano , S.krol ,O .Cavalleri and A.and A. Gliozzi , langmuir (2002), 18, 5047.
- [10] X.Jiang and P. T.Hammond, Langmuir (2000), 16, 8501.
- [11] K.J.Kim , M.Shahinpoor . Handbook of Polyelectrolytes and their applications, Stevenson Ranch , C.A,USA ,(2002),3, 227.