

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



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présenté par

Mr BENTRAR Rachid

**Etude des propriétés rhéologique du système
polymère/polymère en présence d'un surfactant**

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant la commission d'examen composée de :

Mr. Ali Mansri	Président	Professeur	Univ.de Tlemcen
Mme. Esma Choukchou-Braham	Examinatrice	Maître de Conférences A	Univ. de Tlemcen
Mr. Benabadji I. Kamel	Examinateur	Maître de Conférences B	Univ. de Tlemcen
Mr. Lahcène Tennouga	Encadreur	Maître de Conférences A	E.P.S.T - Tlemcen

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

À ma mère

À mon père

À mes sœurs et mon frère Mohammed

À mon prof. M^{me} D. Nadia

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen.

Mes remerciements à l'équipe de formation *en premier lieu Monsieur le Professeur **A.MANSRI, K. MEDJAHED, L. TENNOUGA, I. BENABADJI** et Madame **E. CHOUKCHOU-BRAHAM**.*

*Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le Professeur **A.MANSRI**, Directeur du (LAEPO) pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et d'avoir bien accepté d'être président du jury.*

*Monsieur **L. TENNOUGA**, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen a suivi ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements pour m'avoir encadré, conseillé et encouragé tout au long de ce travail de recherche, et également pour la confiance qu'il m'a accordé.*

*Je tiens aussi à remercier vivement Madame **E. CHOUKCHOU-BRAHAM**, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, et pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance la plus sincère.*

*Je remercie également Monsieur **I. BENABADJI**, Docteur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur le professeur **K. MEDJAHED** de Chimie pour son aide et son soutien moral, sans oublier les membres permanents du Laboratoire, et Monsieur **B. BOURAS**, pour leurs aides et encouragements.*

*Mes remerciements vont également à tous mes amis les chercheurs du **LAEPO**, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail et particulièrement **Abderahim, Hadj Ahmed Mohammed**, **H. Tayeb, B. Ahmed, A. Hichem, M. Amine** sans oublier les mademoiselles qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période.*

*Un grand merci pour **T. Mohammed valid**, pour sa présence.*

Bref, un grand merci à tous...

M^r BENJRAR Rachid

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3

Chapitre I

RAPPELS THEORIQUES SUR LES POLYMERES ET LES COMPLEXES POLYELECTROLYTES –TENSIOACTIFS

I.1.INTRODUCTION.....	4
I.2. LE COMPORTEMENT DES POLYMERES EN SOLUTION.....	4
I.3. LES GRANDEURS MOLECULAIRES MOYENNES.....	5
I.4. INDICE DE POLYMOLECULARITE	6
I .5. POLYELECTROLYTES.....	7
I.5.1. Classification des polyélectrolytes.....	7
<i>I.5.1.1. Les polyélectrolytes naturels</i>	<i>7</i>
I.5.1.1.1. Les polypeptides et les protéines.....	7
I.5.1.1.2. Les polysaccharides.....	8
<i>I.5.1.2. Polyélectrolytes synthétiques</i>	<i>8</i>
I.5.1.2.1. Polyélectrolytes faiblement et fortement chargés.....	10
I.5.1.2.2. Polyélectrolyte faible et polyélectrolyte fort.....	11
I.5.1.2.3. Polyélectrolytes amphiphile.....	12
I.6.CARACTERISTIQUES DES POLYELECTROLYTES.....	13
I.6.1. Taux de charge.....	13
I.6.2. La longueur de Bjerrum.....	13
I.6.3. Longueur d'écran de Debye.....	13
I.6.4. Le paramètre de densité de charge.....	14
I.6.5. La longueur de persistance	14

I.7. ÉCRANTAGE.....	15
I.8. INTERACTION.....	15
I.8. INTERACTION.....	15
I.8.1. Interactions des forces répulsives électrostatiques.....	16
I.8.2. Interactions hydrophobe.....	16
I.8.3. Interactions par liaisons hydrogène	16
I.8.3. Interactions par liaisons hydrogène.....	16
I.9. POLYELECTROLYTES UTILISES	17
I.9.1. Rappelles sur le poly(acrylamide) partiellement hydrolysés.....	17
I.9.2. Poly(4-vinylpyridine).....	18
I.10. LES DIFFERENTES CLASSES DES COMPLEXES DES POLYELECTROLYT.....	18
I.10.1. Complexe AD37-P4VP.....	19
I.11. UN COMPLEXE POLYMERE – TENSIOACTIF.....	21
I.11.1. Physico-chimie des polyélectrolytes/tensioactifs.....	21
<i>I.11.1.1. Tensioactifs.....</i>	22
I.11.1.1.1. Définition de tensioactif.....	22
I.11.1.1.2. Classification des tensioactifs.....	23
I.11.1.1.3. Les tensioactifs utilisés.....	23
I.12. LES DIFFERENTS TYPES D’INTERACTIONS POSSIBLES.....	25
ENTRE L’AGENT STRUCTURANT ET LE POLYELECTROLYTE	
I.13. LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CMC).....	25
I.13.1. Les forces à l’origine de la micellisation.....	26
<i>I.13.1.1. Influence de la partie hydrophobe</i>	26
<i>I.13.1.2. Influence de la tête polaire du tensioactif.....</i>	26
<i>I.13.1.3. Influence de contre-ion</i>	26
II.14. CONCLUSION.....	27
REFERENCES.....	28

Chapitre II
RAPPELS SUR LA RHEOLOGIE

II.1. INTRODUCTION.....	31
II.2. LES FONDEMENTS DE LA RHEOLOGIE.....	31
II.2.1. Définition.....	31
II.2.2. Historique.....	31
II.3. DYNAMIQUE DU LIQUIDE.....	32
II.3.1. Caractéristiques d'un fluide.....	32
II.4. ORIGINE DE LA VISCOSITE.....	33
II.4.1. Contraintes de cisaillement.....	33
II.5. DEFORMATION ET VITESSE DE CISAILLEMENT.....	34
II.6. LES PARAMETRES INFLUANT SUR LA VISCOSITE D'UN LIQUIDE.....	35
II.6.1. Effet de la température.....	35
II.6.2. Effet de la pression.....	35
II.7. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DU LIQUIDE.....	36
II.7.1. Les lois de comportement.....	36
<i>II.7.1.1. Le comportement newtonien.....</i>	36
<i>II.7.1.1. Le comportement newtonien.....</i>	36
II.7.2. Le comportement non-newtonien indépendant du temps.....	37

<i>II.7.2.1. Les liquides sans contrainte critique</i>	37
<i>II.7.2.1.1. Les rhéofluidifiants ou pseudoplastiques</i>	37
<i>II.7.2.1.2. Les rhéoépaississants ou dilatant</i>	40
<i>II.7.2.2. Les liquides avec contrainte critique</i>	41
II.8. LA RHEOMETRIE ROTATIVE	43
II.8.1. La géométrie plan- plan	43
II.8.2. La géométrie cône-plan	44
II.8.3. La géométrie Couette	45
II.8.4. Unites en rheologie	45
II.8.5. Rhéomètre Brookfield DV-III +	46
<i>II.8.5.1. Les caracteristiques du rhéomètre Btoofkiel DV-III +</i>	47
REFERENCES	48

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III .1. INTRODUCTION	51
III.2. ETUDE EXPERIMENTALE	51
III.2.1. Préparation des solutions	51
<i>III.2.1.1 Préparation de la solution du poly(4-vinylpiridine) quaternité par HCl</i>	51
<i>III.2.1.2. Préparation de la solution du polyélectrolyte [AD37]</i>	52

III.2.1.3. Préparation de la solution du tensioactif (DPC).....	53
III.2.1.4. Préparation de NaCl	53
III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	53
III.3.1. Caractérisations rhéologiques du système (AD37-P4VP-DPC) ...	53
III.3.1.1. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) en absence de sel et de $C_{P4VP}=10^{-4}$ g/ml	55
III.3.1.2. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) en présence de sel et de $C_{P4VP}=10^{-4}$ g/ml	58
III.3.1.3. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) en absence de sel et de $C_{P4VP}= 0,5. 10^{-4}$ g/ml	60
III.3.1.4. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP}= 0,5. 10^{-4}$ g/ml en présence de sel...	62
III.3.1.5. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP}= 0,1. 10^{-4}$ g/ml en absence de sel	64
III.3.1.6. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP}= 0,1. 10^{-4}$ g/ml en présence de sel...	65
III.3.1.7. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP}= 0,01. 10^{-4}$ g/ml en absence de sel	65
III.3.1.8. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP}= 0,01. 10^{-4}$ g/ml en présence de sel...	70
III.3.2. Influence du P4VP à différentes concentration ($C_{P4VP}=10^{-4}$; $0,5.10^{-4}$; $0,1.10^{-4}$ et $0,01.10^{-4}$ g /ml)sur le comportement rhéologique du système (AD37-P4VP-DPC) en présence et en absence de sel	73
III.3.3. Comportement entre le complexe (AD37-P4VP-DPC) et (AD37-P4VP-SDS).....	76
III.3. Conclusion.....	76
REFERENCES.....	78
III.4. CONCLUSION GENERALE	79

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

<i>P4VP</i>	Poly(4-vinylpyridine)
<i>AD37</i>	Polyacrylamide partiellement hydrolysé
<i>SDS</i>	Dodécyl sulfate de sodium
<i>DPC</i>	Chlorure de N-dodécylpyridinium
<i>T</i>	Température
<i>T_k</i>	Température de Krafft
<i>C_{AD37}</i>	Concentration massique de l'AD37
<i>C_{P4VP}</i>	Concentration massique du P4VP
<i>C*</i>	Concentration de recouvrement
<i>α</i>	Degré de neutralisation
<i>η</i>	Viscosité dynamique
<i>M_v</i>	Masse moyenne viscosimétrique
<i>M_w</i>	Masse moyenne en poids
<i>L_b</i>	Longueur de Bjerrum
<i>R</i>	Taille de la chaîne entière
<i>σ</i>	Taille d'un monomère
<i>N_i</i>	Nombre de monomères
<i>b</i>	Distance entre deux charges successives
<i>I</i>	Force ionique
<i>f</i>	Densité de charge de la chaîne
<i>Z_i</i>	Charge partielle de la particule i
<i>L₀</i>	Longueur de persistance intrinsèque
<i>L_e</i>	Longueur de persistance électrostatique
<i>L_T</i>	Longueur de persistance totale
<i>ε_r</i>	Constante diélectrique relative
<i>ε₀</i>	Permittivité du vide
<i>e</i>	Charge de l'électron

K_b	Constante de Boltzmann
k^{-1}	Longueur de Debye-Hückel
<i>RMN</i>	Résonance magnétique nucléaire
dF	Variation de surface
dS	La surface élémentaire de l'entité considérée
ΔP	Variation de pression
R	Rayon du cylindre
Q	Débit
L	Longueur du cylindre
ρ	Masse volumique
g	Accélération de la pesanteur
P	Pression
k	Constant d'écoulement
n	L'indice d'écoulement
η_{∞}	Viscosité de la 2 ^{ème} région newtonienne
η_0	Viscosité de la 1 ^{ère} région newtonienne
$\tau_{1/2}$	Contrainte pour laquelle $\eta = \eta_0 / 2$
$\dot{\gamma}$	Vitesse de déformation
τ_0	Contrainte critique
η_p	Viscosité plastique
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
<i>CMC</i>	Concentration micellaire critique
<i>CAC</i>	Concentration d'agrégation critique

INTRODUCTION GENERALE

La très grande variété des systèmes polymères-tensioactifs 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 nombreuses applications industrielles notamment en pharmacie, agro-alimentaire, cosmétique, peinture et pétrole, où des propriétés particulières comme un effet épaississant, gélifiant ou viscoélastique modulables en fonction de la température et de la présence d'additifs (sels ou tensioactifs) sont recherchées [1-2].

Les polyelectrolytes sont des macromolécules possédant plusieurs groupes ionisables. En solution ils se dissocient en donnant naissance à des macromolécules chargées (polyions) et des petits ions de charges opposées appelées contre ions [3].

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont des polyelectrolytes flexibles à densité de charge variable. Ainsi, l'étude de leurs propriétés a fait l'objet de nombreux travaux [4-5]. Se sont des polymères hydrosolubles utilisés dans les procédés de la récupération assistée du pétrole [6], et comme agents flocculant même dans le traitement des eaux usées, etc...[7].

Les poly(4-vinylpyridine) (s) [P4VP] ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Ces polymères sont obtenus par polymérisation radicalaire des 4-vinylpyridines, puisque le P4VP est soluble seulement dans les solvants très polaires, les rapports sur les propriétés de solution de P4VP sont très limités [8-9].

La complexation du système (AD37-P4VP) est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate et l'atome d'azote du cycle pyridinique. Cette réaction dépend de la quantité de protons présents dans le milieu. L'addition des protons au système (AD37P4VP) cause simultanément la protonation des fonctions pyridiniques et la neutralisation des ions carboxylate (COO^-) présents dans la chaîne d'AD37, pour les transformer aux fonctions pyridiniums et acides carboxyliques respectivement. L'AD37 et le P4VP influent fortement, et dans deux sens opposés sur la viscosité du système, ce dernier est caractérisé par la formation d'une macromolécule complexe (AD37P4VP) qui se comporte comme un simple polyelectrolyte en solution aqueuse diluée avec un point maximum spécifique et qui correspond à des variations importantes de viscosité réduite [10].

Le tensioactif utilisé dans ce mémoire est le DPC (le chlorure de N-dodécyl pyridinium) , c'est un tensioactif cationique possédant des propriétés intéressantes grâce à sa structure amphiphile.

L'objectif principal de ce travail de procéder à la caractérisation des propriétés rhéologiques de complexes (AD37-P4VP-DPC) et l'étude des interactions en solution aqueuse entre le tensioactif cationique et les polyélectrolytes utilisée. De même, l'effet du sel et celui de la concentration de P4VP sur la viscosité du système.

Ce manuscrit se compose en trois chapitres dont la lecture se veut à la fois indépendante et complémentaire. Une bibliographie sur les polyélectrolytes et les complexes polyélectrolytes-tensioactifs sera présentée dans le chapitre I, puis une rappelle générale sur la rhéologie est consacré au développement du comportement rhéologique du système (AD37-P4VP-DPC).

Enfin, les résultats expérimentaux de la caractérisation physicochimique du système (AD37-P4VP-DPC) et la comparaissant avec les résultats qui se fait précédemment [13].

REFERANCE

- [1] : Shyluk WP. J Polymer Sci., 7: 24 ,**1969**.
- [2]:S.PAILLET, Thèse Doctorat,Uni de PAU et des pays de l'adour.,**2009**.
- [3] : Y. Qian, G. Yang, W.R. bowen. Journal of Colloid and Interface Science. 55 :190, **1997**.
- [4] : M. Mandel, T. Odijik, Ann. Rev. Phys. Chem., 35 : 75, **1984**.
- [5] : Y. Feng , J. of polym., 46 : 9283 .**2005**.
- [6]: N. Troung Dinh, Thèse de Doctorat, Strasbourg, France., **1984**.
- [7] : M.H. Yang, Polym. Degrad. Stab ,68 : 451 **2000**.
- [8] : J.B. Berkowitz, M. Yamin, and R.M. Fuoss, J. Polym. Sci., 25 : 69, **1958**.
- [9] : M. Yoshida, N. Sakamoto, K. Ikemi, and S. Arichi.Bull, Chem. Sot. Jpn., 65: 3108
1992.
- [10] : A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, Polymer Bulletin ., 61 : 771–777 ,**2008**.
- [11] : M.J. Rosen, A.W. Cohen, M. Dahanayake and X. Hua, J. Phys. Chem., 86 : 541 ,**1982**.
- [12]: J. Eastoe, P. Rogueda, D. Shariatmadaria and R. Heenan. Colloids and Surfaces ., 117,
215 ,**1996**.
- [13] :L.Tennouga,K.Medjahed,A.Mansri,B.Bouras,B.Grassl,DerPharma Chemica ,4(3) :1089-
1092,**2012**.

CHAPTER I

*RAPPELS THEORIQUES SUR LES
POLYMERES ET LES COMPLEXES
POLYELECTROLYTES –
TENSIOACTIFS*

I.1. Introduction

Le terme polymère (du grec polus « nombreux, plusieurs » et mêros, « unité, partie ») [1]. Ce sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère [2].

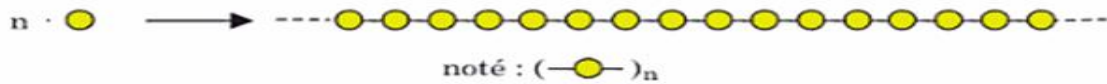


Figure 1: Polymérisation des monomères

Un polyélectrolyte est un polymère ionique comportant un grand nombre de sites ioniques et ayant une continuité des régions d'interactions ioniques [3]. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans un solvant polaire tel que l'eau. Ils interagissent fortement avec les objets de charge opposée [4].

Les polyélectrolytes sont un sujet actif de recherche scientifique, non seulement à cause de leurs grands potentiels industriels, médicale et biologique. En effet, les interactions électrostatiques entre les motifs de répétition chargés des polyélectrolytes en solution conduisent à des comportements qui peuvent être très différents des polymères neutres [5].

I.2. Comportement des polymères en solution

Le comportement des polymères en solution est important pour certaines applications comme les gels et les crèmes cosmétiques [6], il existe différents régimes, selon la concentration et la masse du polymère en solution. Pour des raisons entropiques, les chaînes de polymère ne sont pas dépliées mais elles se contractent sur elles-mêmes pour former des pelotes. Lorsqu'on augmente la concentration (ou la fraction volumique ce qui revient au même), la distance entre pelotes diminue. À partir d'un moment, il y a contact entre ces dernières et on appelle concentration critique de recouvrement (C^*). Elle marque la transition entre le régime dilué et le régime semi dilué. Il est encore possible d'augmenter la concentration dans le régime semi dilué, car la fraction de polymère contenue dans une pelote est vraiment faible [7]. On peut calculer la concentration critique de recouvrement à l'aide de la relation suivante [8]:

$$C^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3}\pi R_g^3 N_a} \quad (1)$$

Elle peut être calculée aussi par plusieurs méthodes parmi lesquelles, citons celle proposée par Frish et Simha [9].

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

où:

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

La figure 2 représente le passage d'un régime dilué à un régime semi-dilué.

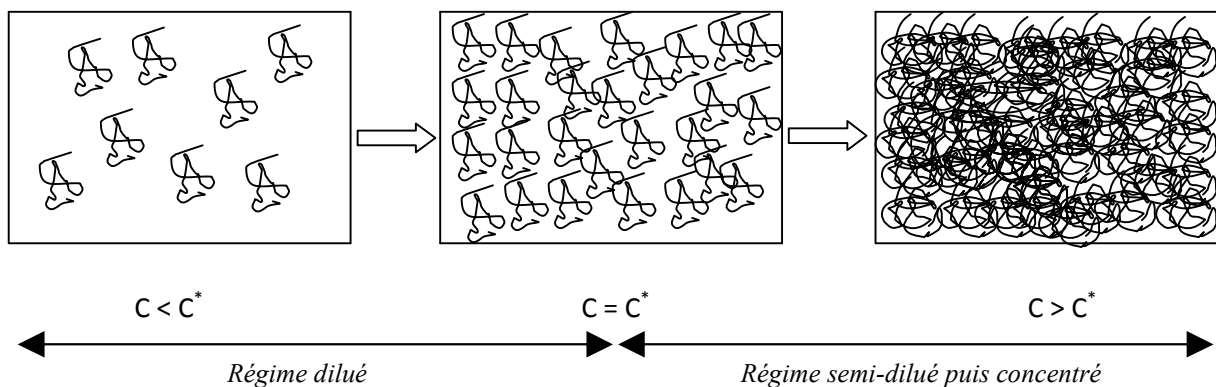


Figure 2: Schéma simplifié le passage des solutions de polymères du régime dilué au régime semi-dilué

I.3. Les grandeurs moléculaires moyennes

Soit une macromolécule de masse M , constituée de N unités structurales (monomères) de masse m et de longueur a et soit N_i le nombre de macromolécules de masse M_i . Les valeurs moyennes couramment employées sont les suivantes :

- La masse moléculaire moyenne en nombre M_n , définie par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (3)$$

- La masse moléculaire moyenne en poids M_p , définie par :

$$\overline{M}_P = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (4)$$

➤ La masse moléculaire moyenne viscosimétrique \overline{M}_v , définie par :

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (5)$$

La disposition relative des différentes moyennes pour une même distribution est représentée sur la figure ci-dessous :

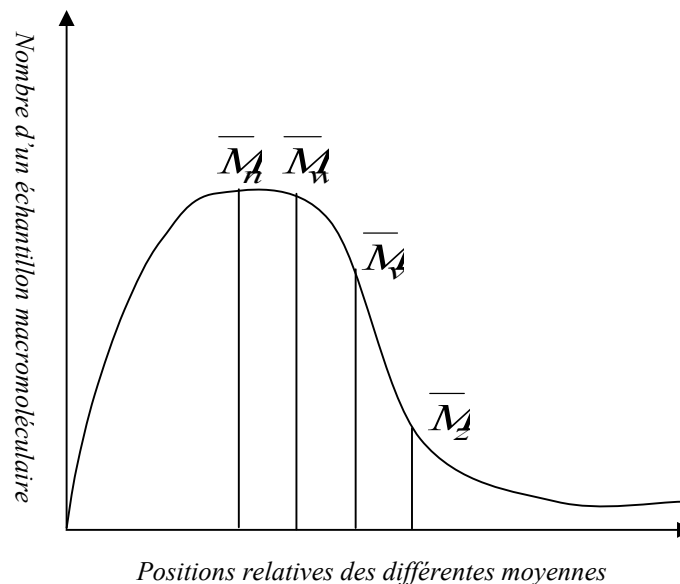


Figure 3 : Courbe de répartition en nombre d'un échantillon macromoléculaire et positions relatives des différentes moyennes [10]

I.4. Indice de polymolécularité

Le rapport $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ est toujours plus grand que l'unité, il est nommé indice de polymolécularité parce qu'il caractérise la dispersion de la masse molaire d'un échantillon. La dispersion d'un polymère synthétique dépend essentiellement de la méthode de polymérisation employée lors de la synthèse. L'indice de polymolécularité le plus bas est obtenu par polymérisation ionique vivante ($I=1,01$ à $1,05$), tandis que la polycondensation et la polymérisation radicalaire (terminaison par dismutation) donnent $I \approx 2,0$ pour un taux de réaction élevé. Le degré de

polymolécularité aura une influence directe sur les propriétés mécaniques et rhéologiques d'un polymère [11].

I .5. Polyélectrolytes

Un polyélectrolyte est un polymère ionique comportant un grand nombre de sites ioniques et ayant une continuité des régions d'interactions ioniques [12]. Les chaînes sont stabilisées en solution aqueuse par les interactions électrostatiques répulsives. Ce sont des systèmes constitués de macromolécules chargées appelées macro-ions ou polyions (poly-anions ou poly-cations) qu'elles soient chargées négativement ou positivement. Les petites molécules ayant des charges opposées à celles du macro-ion sont appelées contre-ions.

Les polyélectrolytes ont un double caractère, ils sont en même temps "polymère" et "électrolyte", c'est-à-dire se sont des polymères qui portent des groupes ionisables. Ces derniers se dissocient dans un solvant polaire tel que l'eau, ce qui a pour effet de rendre le polymère chargé tout en libérant des contre-ions en solution. 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 courte 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 et traitement des eaux.

Il existe une telle variété de polyélectrolytes que les scientifiques et les industriels les ont classés dans différentes catégories selon leur nature de charge (positive ou négative) [13-14].

I.5.1. Classification des polyélectrolytes

On peut classer les polyélectrolytes en fonction de leur origine:

- les polyélectrolytes naturels
- les polyélectrolytes synthétiques

I.5.1.1. Les polyélectrolytes naturels

I.5.1.1.1. 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.

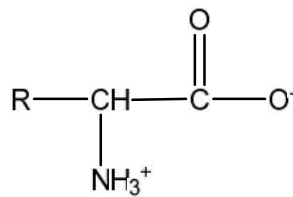


Figure 4: Formule générale d'un acide aminé

Les peptides sont des polymères d'acides aminés à chaînes courtes ou moyennes. 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 (-NH₂) d'un deuxième acide aminé conduit à une liaison amide (-CO-NH-) particulière appelée liaison peptidique.

Le caractère des polyélectrolytes des protéines est fondamental: il peut leur permettre de s'adsorber sur des surfaces de charge opposée. De part 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 [15, 16, 17,18].

I.5.1.1.2. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères ayant pour unités monomères des monosaccharides. On distingue deux catégories de polysaccharides:

- les homopolysaccharides (ou homoglycanes) constitués du même monosaccharide: fructanes, glucanes, galactanes, mannanes...etc.
- les hétéropolysaccharides (ou hétéroglycanes) formés de différents monosaccharides: hémicelluloses [19].

I.5.1.2. Polyélectrolytes synthétiques :

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.

La classification de ces polyélectrolytes est établie en fonction de la nature des charges portées par le polymère et par leur taux de charge.

- **charges positives** : polycations

Comme le polyéthylèneimine, le polyvinyleamine et le P4VP poly(4-vinylpyridine) quaternisé. Un polycation peut être une polybase, selon la terminologie des polymères, s'il contient des groupes basiques en fraction substantielle dans son motif de répétition. Les principaux groupes basiques sont les groupes amines.

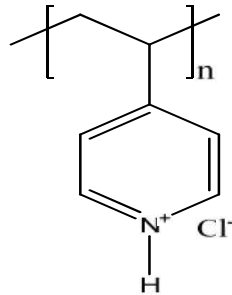


Figure 5: Le poly(4-vinylpyridine) quaternisé (un polycation)

➤ **charges négatives:** polyanions

Le poly(acide acrylique), le polyacrylamide partiellement hydrolysé, pectines et alginates. Un polyanion peut être un polyacide, selon la terminologie des polymères, s'il contient des groupes acides en fraction substantielle dans son motif de répétition. Les principaux groupes acides sont:

$-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{PO}_3\text{H}_2$.

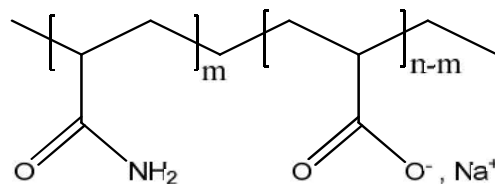


Figure 6: Polyacrylamide partiellement hydrolysé

➤ **charges positives et négatives:** polyampholytes (une fonction acide et une fonction basique).

Parmi les polyampholytes les plus connus on peut citer les polybétaïnes : se sont des polymères zwitterioniques (des charges positives et des charges négatives)

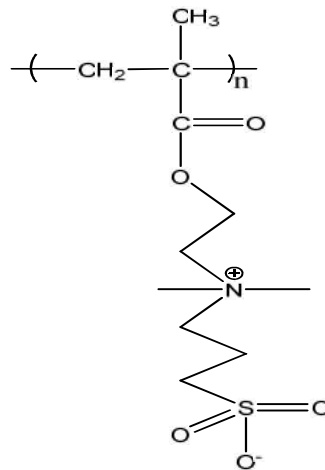


Figure 7: Polyampholyte zwitterionique

1.5.1.2.1. Polyélectrolytes faiblement et fortement chargés

Deux paramètres suffisent à décrire un polyélectrolyte: la longueur de la chaîne et le taux de charge 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 Wals 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 [13,14].

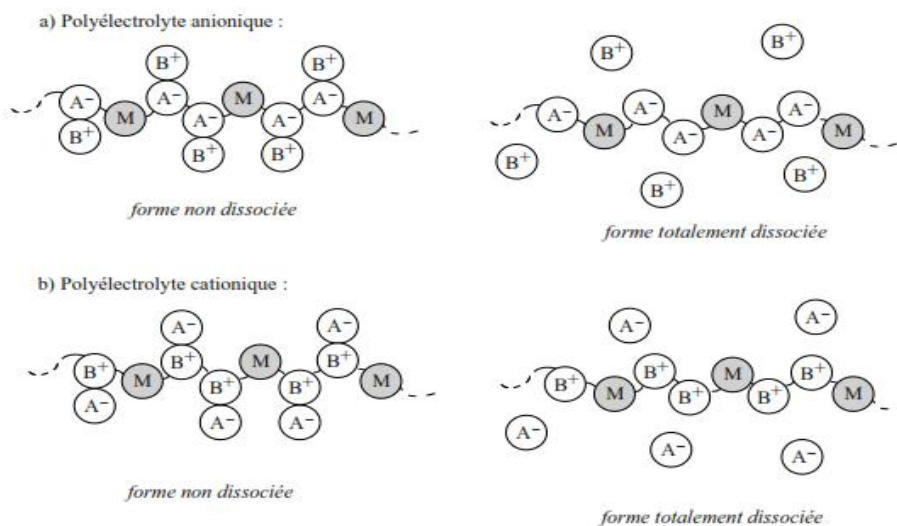


Figure 8 : Représentation schématique d'un polyélectrolyte

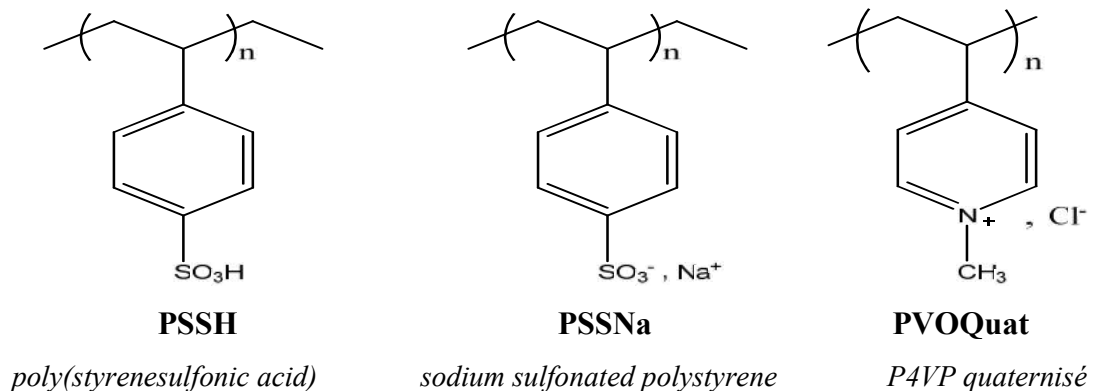
a) anionique

b) cationique [20].

I.5.1.2.2. Polyélectrolyte faible et polyélectrolyte fort

Si les charges sont fixes le long de la chaîne, on parle de polyélectrolytes forts par exemple des groupements 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 chaîne portant des groupes $-\text{COOH}$, la fraction de monomères chargés est un autre paramètre clés définissant un polyélectrolyte [13,14].

○ Polyélectrolytes forts :



Un polyélectrolyte est dit hydrophile lorsque son squelette est en situation de bon solvant dans l'eau éventuellement en solvant θ . La plupart des protéines chargées solubles dans l'eau 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:

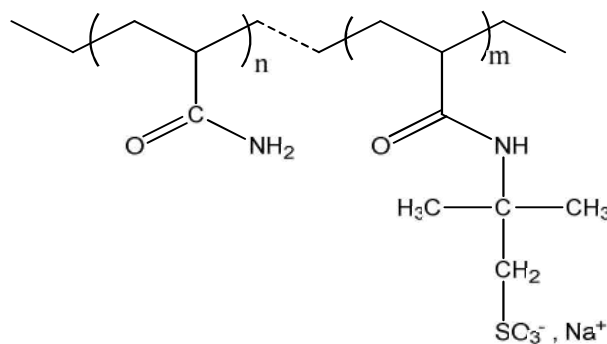


Figure 9 : Structure chimique d'acrylamidopropanesulfate de sodium (AMAMPS)

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 :*

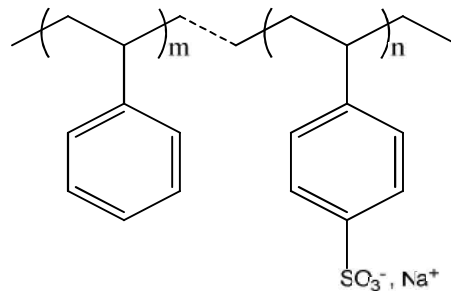


Figure 10 : Structure chimique du polystyrène sulfonate de sodium (PSS partiellement sulfoné)

I.5.1.2.3. Polyélectrolytes amphiphiles

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 de copolymère à blocs. Lorsque des chaînes hydrophobes sont greffées sur un squelette de polyélectrolytes, on parle de polyélectrolytes modifiés 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 [17].

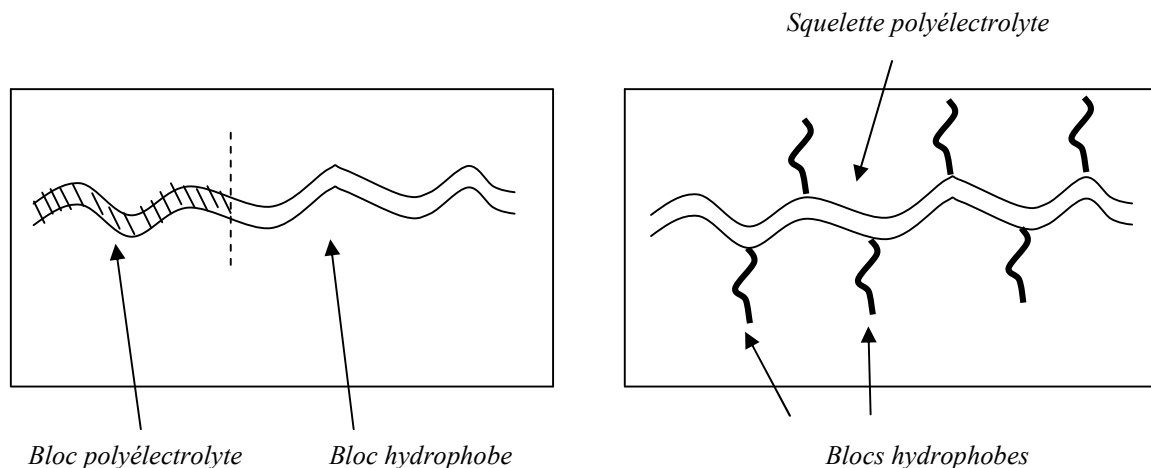


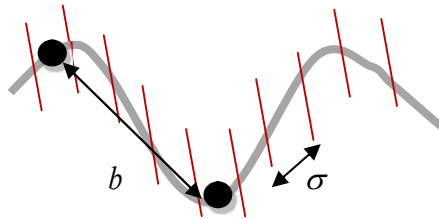
Figure 11: Représentation schématique du squelette des deux types d'amphiphiles

I.6. Caractéristiques des polyélectrolytes

I.6.1. Taux de charge

Il représente le rapport entre la taille d'un monomère σ et la distance b entre deux charges successives le long de la chaîne:

$$f = \frac{\sigma}{b} \quad (6)$$



I.6.2. La longueur de Bjerrum

C'est la distance à partir de laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges est compensée par l'énergie thermique.

$$l_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r K_B T} \quad (7)$$

Dans laquelle les quantités e , K_B , ϵ_r , ϵ_0 et T représentent respectivement l'amplitude de la charge de l'électron, la constante de Boltzmann, la constante diélectrique relative, la constante diélectrique du vide et la température absolue. A titre indicatif, la longueur de Bjerrum, dans le cas de l'eau à température ambiante (25°C), vaut approximativement 7Å [21].

I.6.3. Longueur d'écran de Debye

La longueur d'écran de Debye K^{-1} est une caractéristique thermodynamique des électrolytes, elle a été introduite par Debye-Hückel [17]. Elle détermine la distance maximale du champ électrique créé autour d'une charge ponctuelle i par une autre charge j distantes de ' l '

$$K^2 = 4\pi l_b I \quad (8)$$

où I représente la force ionique [22].

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m C_j Z_j^2 \quad (9)$$

où m , C_j , Z_j , désignent respectivement le nombre des différentes espèces ioniques présentes dans la solution, leurs concentrations et valences.

I.6.4. Le paramètre de densité de charge

Manning définit le paramètre de charge ξ_c comme le rapport :

$$\xi_c = \frac{l_b}{l} \quad (10)$$

où l représente la distance entre deux sites ioniques successifs et l_b : la longueur de Bjerrum [23].

I.6.5. La longueur de persistance

Dans le cas de chaînes fortement chargées et pour une quantité de sel plus faible, la répulsion tend à étendre si bien les chaînes qu'il n'y a plus de blob électrostatique. Dans ce cas, la répulsion électrostatique affecte directement la longueur de persistance. Odijk [24], Skolnick et Fixman [25] ont suggéré les premiers que la longueur de persistance totale des polyélectrolytes L_T est la somme de leur longueur de persistance sans charge L_0 et d'une longueur de persistance électrostatique L_e qui varie comme le carré de la longueur de Debye :

$$L_T = L_0 + L_e \quad (11)$$

$$L_e = \frac{\xi^2}{4K^2 l_b} \quad \text{si} \quad \xi < 1 \quad (12)$$

où:

$$L_e = \frac{1}{4K^2 l_b} \quad \text{si} \quad \xi \geq 1 \quad (13)$$

Selon Manning, lorsque le paramètre de densité de charge est supérieur à 1, dans le cas d'une solution diluée de polyélectrolyte, un phénomène de «condensation» des contre-ions a lieu sur une

partie des sites ionisés du polyélectrolyte jusqu'à ce que la valeur soit ramenée à 1 (abaissement de la densité linéaire de charge). Dans ce cas, seule une fraction de contre-ions des groupes chargés du polymère reste mobile, quoiqu'en interaction électrostatique avec le polyélectrolyte [24-25].

Dans le cas des solutions diluées, on peut simplifier la relation définissant la constante et écrire:

$$K^2 = 4\pi l_b c_f \quad (14)$$

C_f : représente la concentration des ions monovalents libres.

$$C_f = C + 2C_s$$

Avec, C : la concentration en monomère et C_s : la concentration en sel ajouté dans le cas où le paramètre de charge $\xi < 1$.

$$C_f = C/\xi + 2C_s \quad \text{si} \quad \xi > 1.$$

La concentration en contre-ions mobiles est alors (C_p/ξ), si C_p est la concentration en groupes chargés sur la chaîne.

Si une concentration en sel monovalent a été ajoutée au milieu, la concentration en ions mobiles est :

$$\left(\frac{C_p}{\xi}\right) + 2C_s \quad (\xi > 1) \quad (15)$$

C_s : la concentration en sel ajouté et C_p : la concentration en groupes chargés sur la chaîne polyélectrolytes [26].

I.7. Écrantage

Dans un tel milieu, l'introduction d'une charge ponctuelle attire des charges de signe opposé. Le champ dû à ces charges se superpose à celui de la charge de départ avec une direction opposée. Donc le champ total est diminué, il décroît plus rapidement avec la distance que pour une charge ponctuelle isolée (longueur de Debye). Ce phénomène est appelé effet d'écran [27].

I.8. Interactions

Actuellement, il existe trois types d'interactions différentes utilisées pour la construction de films multicouches : électrostatiques, hydrophobes et liaisons hydrogènes [28].

I.8.1. Interactions des forces répulsives électrostatiques

Les interactions électrostatiques peuvent être répulsives ou attractives selon le signe de la charge. L'énergie potentielle entre deux ions est calculée par l'équation suivante :

$$F = \frac{Z_p \cdot Z_c \cdot e^2}{\epsilon_0 \epsilon \cdot K_B \cdot T} \quad (16)$$

où e est la charge élémentaire ($1,60218 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 la constante diélectrique du vide ($8,85419 \cdot 10^{-12}$ C².J⁻¹.m⁻¹), ϵ la constante diélectrique relative (sans unité) et z la valence des ions [29].

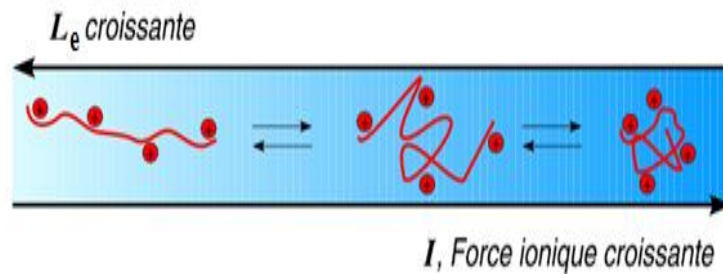


Figure 12: Évolution de la longueur de persistance électrique L_e d'un polycation en fonction de la force ionique I [28]

I.8.2. Interactions hydrophobes

Les polyélectrolytes possèdent souvent des régions aliphatiques. Les forces hydrophobes contribuent donc parfois de manière considérable à leur conformation dans les films. Les travaux menés par Kotov [30] ont montré que la contribution des interactions hydrophobes est importante lors du phénomène d'adsorption. Les polyélectrolytes à caractère hydrophobe se présentent sous forme associée en solution. En se rapprochant de la surface chargée du substrat, ils se séparent pour s'y adsorber et former un film stable [31]. Il est même possible dans certains cas d'utiliser une surface non-chargée, elle-même hydrophobe, pour promouvoir l'adsorption [32, 33].

I.8.3. Interactions par liaisons hydrogènes

Dès 1997, l'équipe de Rubner a montré la possibilité de construire des films multicouches en utilisant des polymères neutres interagissant par le biais de liaisons hydrogènes tels que le poly(acrylamide) ou le poly(oxydéthylène) ou la poly(vinylpyrrolidone). A la même période, Wang et al [34] ont décrit la construction de films de type PAA/poly(4-vinyl-pyridine) à faible pH. Ils ont démontré que ces films multicouches sont basés sur des liaisons de type hydrogène. Ces liaisons

étant très faibles et extrêmement sensibles au pH, il devient envisageable de construire le film à un pH tel que ces liaisons en assurent la stabilité et la tenue. En modifiant le pH, les ponts hydrogènes peuvent être rompus et entraîner la dissolution du film [35].

I.9. Polyélectrolytes utilisés

Les polyélectrolytes utilisés dans ce travail sont le polyacrylamide partiellement hydrolysé [AD37] et le poly (4-vinylpyridine) [P4VP].

I.9.1. Rappels sur le polyacrylamide partiellement hydrolysé

Le copolymère AD37, à base d'acrylamide hydrolysé a été fourni par la société Rhône Poulenc. Son taux d'hydrolyse est de 27%, déterminé par RMN du ^{13}C et par potentiométrie. Sa masse macromoléculaire $M_w = 5.10^6$ g/mole, estimée par diffusion de lumière [36].

Il existe une série de copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide qui dépendent des taux de fonction carboxylate, par exemple pour les copolymères nommés AD10, AD17, AD27, AD60, etc...ont des taux de fonction carboxylate déterminées par RMN du ^{13}C et potentiomètre, égaux respectivement à 0,015; 0,7; 0,17; 0,35; etc....[37].

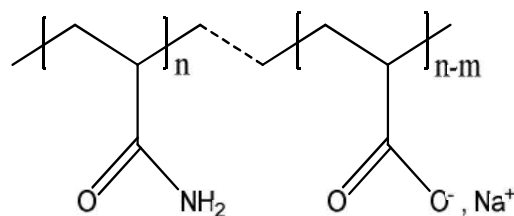


Figure 13: Structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé.

Ainsi, le taux de fonction carboxylate ou le taux d'hydrolyse est donné par:

$$\tau = \frac{n-m}{n} \quad (17)$$

où :

$n-m$: le nombre de motif de l'acide acrylique.

m : représente le nombre de motif de l'acrylamide.

n : le nombre de motif total du copolymère.

I.9.2. Poly(4-vinylpyridine)

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine)(s) ouvrant un large domaine aux modifications. Du point de vue chimique c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu [38-39].

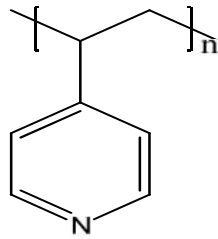


Figure 14: Structure chimique du poly(4-vinylpyridine)

I.9.2.1. Polymérisation des vinylpyridines

Le poly(4-vinylpyridine) a été synthétisé au laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (université de Tlemcen) par voie radicalaire. Sa masse macromoléculaire $M_v = 3,42 \cdot 10^4$ g/mole, estimée par viscosimétrie [40].

Le P4VP peut être polymérisé soit par polymérisation radicalaire, par polymérisation anionique.

I.10. Les différentes classes des complexes de polyélectrolytes

Il existe quatre classes de complexes de polyélectrolytes et qui peuvent être classés selon la nature de leur constituant polymère.

- Les sels d'acides polymériques (ex : polyélectrolyte anionique) peuvent s'associer via des interactions électrostatiques avec des polyélectrolytes de charges opposées (polyélectrolytes cationiques) [28-29].
- Les acides polymériques peuvent former des complexes par un transfert de protons aux polymères basiques complémentaires résultant en une paire polycation-polyanion [30].
- En plus du complexe interpolymères, 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 chimiques et physiques uniques [31].

La formation des complexes polymères est influencée par plusieurs paramètres, par exemples :

- ✓ le pH : dans le cas du PAA par exemple, les liaisons hydrogènes ne peuvent avoir lieu qu'à faible pH quand les groupes carboxyles sont protonés.
- ✓ la température.
- ✓ la structure des polymères : les polymères linéaires se complexent mieux que les polymères ramifiés.
- ✓ la concentration en polymère.
- ✓ la masse moléculaire du polymère.

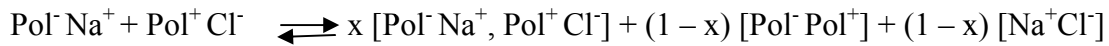
I.10.1. Complexe AD37-P4VP

La complexation du système (AD37-P4VP) est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate et l'atome d'azote du cycle pyridinique. Cette réaction dépend de la quantité de proton présent dans le milieu. L'addition des protons au système (AD37-P4VP) cause, en même temps, la protonation des fonctions pyridines et la neutralisation des carboxylate (COO^-) présents dans la chaîne d'AD37, pour les transformer respectivement, en ions pyridiniums et en fonctions carboxyliques. L'AD37 et le P4VP influent fortement, et dans deux sens opposés sur la viscosité du système, ce dernier est caractérisé par la formation d'une macromolécule complexe (AD37-P4VP) qui se comporte comme un simple polyélectrolyte en solution aqueuse diluée avec un point maximum spécifique (en fonction du degré de neutralisation) et qui correspond à des variations importantes de viscosité réduite [32].

➤ Compensation des charges

Le deuxième mécanisme d'adsorption des polyélectrolytes de charges opposées implique que les ions provenant de la dissociation ionique du sel en solution (Fig. 15) [41].

Dans ce cas, le processus de compensation des charges au sein d'une multicouche est décrit par l'équilibre :



où x est la fraction des sites appariés par voie extrinsèque. Cette fraction augmente avec la concentration de NaCl utilisée lors de la préparation des solutions de polyélectrolytes. Plus la concentration en sel est élevée plus la compensation des charges par voie extrinsèque est favorisée. Cependant, le moteur essentiel favorisant l'interaction entre les polyélectrolytes de charges opposées est le gain d'entropie correspondant à la libération des contre-ions des polyions et des molécules d'eau hydratant les polymères [42].

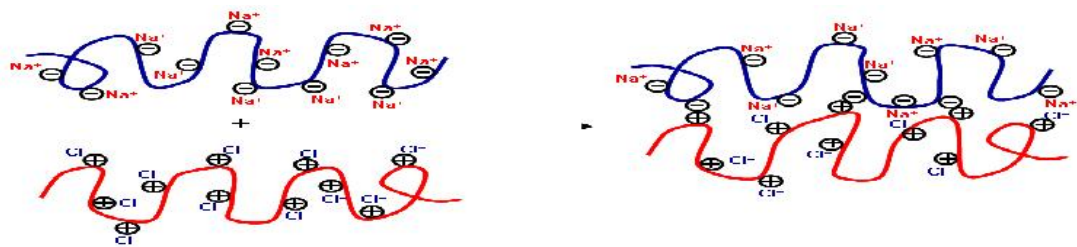


Figure 15: Représentation schématique de la formation d'une paire de couches de polyélectrolytes après interaction d'un polycation (rouge) et d'un polyanion (bleu)

➤ Force ionique des solutions de construction et de contact

Un polyélectrolyte en solution aqueuse est accompagné par des contre-ions assurant sa neutralité électrique. La conformation de ses chaînes est liée à sa densité de charge en solution. Les chaînes d'un polyélectrolyte fortement chargé (cas d'un polyélectrolyte fort) ou mis dans une solution à basse force ionique adoptent une conformation étirée à cause des répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées par les groupements ionisables du polyélectrolyte. En revanche, lorsqu'un polyélectrolyte présente une faible densité de charge, ou s'il est mis dans une solution de force ionique élevée, les répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées par une chaîne diminuent en raison de l'écrantage des charges du polyélectrolyte par les ions du sel (Fig. 16).

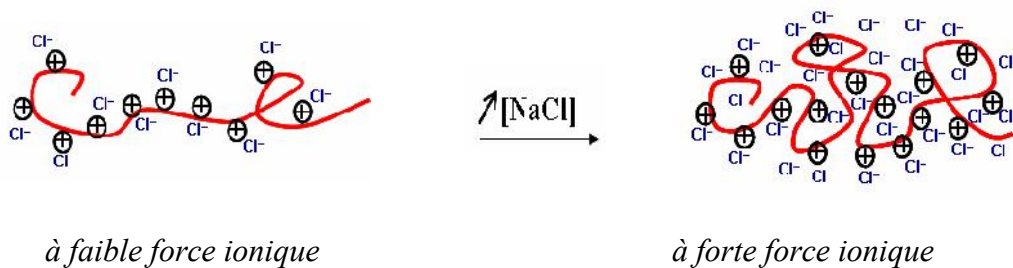


Figure 16 : Effet de la force ionique sur la conformation d'une chaîne de polycation en solution

L'effet du sel sur la conformation des chaînes de polyélectrolytes en solution se retrouve lors de la construction d'un film. En effet, l'augmentation de la concentration en sel des solutions de polyélectrolyte conduit à des films plus épais en raison de la conformation en pelote que tendent à adopter les chaînes [42].

I.11. Complexe polymère-tensioactif

I.11.1. Physico-chimie des polyélectrolytes-tensioactifs

Brièvement, nous pouvons discuter de ce problème. Il est assez complexe compte tenu de la nature très variable des polymères et des tensioactifs. Néanmoins, on peut énoncer quelques hypothèses qui devraient permettre de prévoir le comportement du système.

❖ Soit un polymère anionique, on prévoit :

a) des interactions maximum avec un tensioactif cationique qui se comporte comme un cation.

b) des interactions minimum avec les tensioactifs anioniques en absence de sel par exclusion électrostatique, l'addition de sel monovalent écranté les interactions et conduit à une possibilité d'interactions polyanion-tensioactif anionique si la nature chimique (liaisons secondaires) les favorise.

❖ Les interactions responsables de phénomènes d'association dans un complexe polymère non-ionique-tensioactif anionique sont principalement.

a) des interactions hydrophobes entre le polymère et les molécules de tensioactif.

b) des interactions hydrophobes entre les parties hydrophobes des molécules de tensioactif, qui conduisent à la micellisation de ce dernier.

c) des interactions hydrophobes entre les parties hydrophobes des polymères.

d) des interactions électrostatiques entre le polymère et le tensioactif; elles peuvent être répulsives ou attractives suivant la charge portée par le tensioactif [35].

La présence du tensioactif joue un rôle essentiel sur les propriétés des P4VP modifiées hydrophobe en raison des possibilités de formation des micelles tensioactif-groupes hydrophobes du polymère. En général, les valeurs de la concentration d'agrégation critique du mélange polyélectrolyte-tensioactif sont inférieures à celles de la concentration critique de micellisation du tensioactif.

Ils ont prouvé que l'interaction polymère-tensioactif commence en dessous de la CMC du tensioactif. Aussi, cette interaction dépend de type de conformation de tensioactif ajouter au polymère : molécules ou micelles.

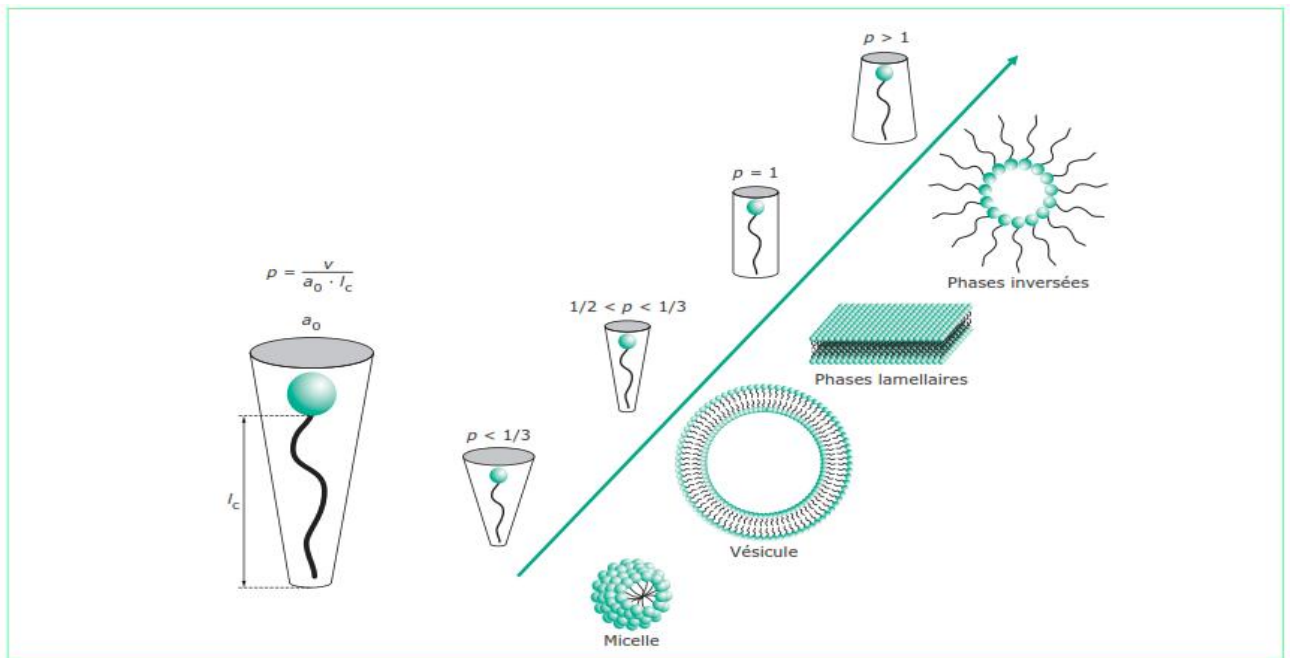


Figure 17 : Structure des assemblages supramoléculaires formés en fonction du paramètre d'empilement

La fonction du paramètre d'empilement est donnée par :

$$P = \frac{v}{a_0 \times l_c} \quad (18)$$

P : le paramètre d'empilement.

V : le volume de la tête polaire du tensioactif.

a_0 : le volume correspondant à l'aire de la tête polaire.

l_c : la longueur de la chaîne carboné [43].

I.11.1.1. Tensioactifs

I.11.1.1.1. Définition

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles constituées d'une partie hydrophobe ou lipophile (chaîne grasse présentant de l'affinité pour l'huile) et d'une partie hydrophile (groupe polaire ayant de l'affinité pour l'eau). Cette structure chimique leur confère une grande activité aux interfaces air/eau ou huile/eau où ils ont tendance à s'adsorber. On les nomme aussi agents de surface, agents tensioactifs, surfactants, surfactifs ou simplement actifs, amphiphiles, détergents [44].

I.11.1.1.2. Classification des tensioactifs

❖ Les tensioactifs sont classés suivant la nature de la tête polaire. Généralement, on distingue quatre grandes classes de tensioactifs :

- **anioniques** : le groupe polaire lié de façon covalente à la partie hydrophobe du tensioactif porte une charge négative comme dans le cas des carboxylates ou savons ($-\text{COO}^-$), des alkylbenzène sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) ou encore des sulfates d'alcool gras ($-\text{SO}_4^-$).
- **cationiques** : le groupe polaire porte une charge positive ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). En général, ce sont des dérivés d'ammonium quaternaires tels que le chlorure de diméthyl distéaryl ammonium et le chlorure de N-dodécyl pyridinium (DPC).
- **non ioniques** : ils possèdent des groupes polaires non ionisables en solution aqueuse (alcool, amine, éther, ester...) contenant des hétéroatomes (N ou O). La solubilité dans l'eau est assurée par la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions de la partie hydrophile. Il s'agit du phénomène de solvatation ou d'hydratation qui permet, par exemple, la solubilité des alcools gras polyoxyéthylés.
- **amphotères** : ce sont des composés dont la charge dépend du pH. En milieu acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques tandis qu'en milieu basique, ils sont chargés négativement. Pour des pH intermédiaires, notamment le pH isoélectrique ils peuvent présenter une structure bipolaire et se comporter alors comme un tensioactif non ionique. Certains tensioactifs sont dits zwitterioniques; dans ce cas, ils présentent une structure bipolaire quelle que soit la valeur du pH [44].

❖ Classement des tensioactifs en fonction de la partie lipophile :

- ✓ $\text{C}_8\text{-C}_{10}$: agents mouillants.
- ✓ $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$: détergents.
- ✓ $\text{C}_{18}\text{-C}_{22}$: émulsifiants ou adoucissants.

I.11.1.1.3. Les tensioactifs utilisés

Les tensioactifs utilisés dans ce travail sont : le sodium dodécyle sulfate (SDS) et le chlorure de N-dodécyl pyridinium (DPC).

a) SDS

Le SDS a été fourni par la société Aldrich. Sa masse moléculaire est de 288,38 g/mole. Sa pureté est supérieure à 99 %. La CMC du SDS à 25°C est de 0,00776 mol/l dans l'eau et elle augmente avec la température jusqu'à 0,00853 mol/l massique à 60°C [45]. La figure 18 présente la structure d'une molécule de SDS.



Figure 18: Structure moléculaire du SDS

Une micelle typique d'un tensioactif micromoléculaire a une taille d'environ 50Å, ce qui correspond à l'agrégation d'environ 100 molécules d'agent tensioactif [46]. Dans le cas du SDS, dont les micelles sont stabilisées par répulsion électrostatique, leur taille est de 4 nm d'après Almgren et al [47], avec un nombre d'agrégation de 60.

Un des aspects clés de la structure micellaire est que l'intérieur de la micelle se compose d'un arrangement de chaînes hydrocarbonées. L'extérieur est formé par les groupes ioniques (OSO_3^- dans le cas du SDS). Mais c'est la partie intérieure hydrophobe qui lui confère des propriétés aussi nombreuses et intéressantes. Le noyau hydrophobe (environ 3nm de diamètre) a la capacité d'accueillir des molécules hôtes [46]. L'application la plus commune du SDS est celle de détergent mais il peut aussi agir comme un microréacteur pour des synthèses organiques et pour le relargage de médicaments [49].

b) DPC

Le DPC a été fourni par la société Aldrich. Sa masse moléculaire est de 283,5 g/mole. Sa structure est représentée par la figure 19.

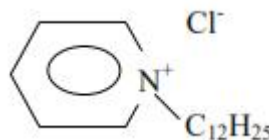


Figure 19 : Structure chimique du chlorure de N-dodécyl pyridinium

II .12. Les différents types d'interactions possibles entre l'agent structurant et le polyélectrolyte

La combinaison de la chimie organique et inorganique ne s'effectue pas au hasard. Il est nécessaire que des interactions attractives ou répulsives entre les deux parties soient présentes. Le type d'interaction mise en jeu dépend donc de la nature de l'agent structurant et de l'espèce polyélectrolyte en solution.

L'agent structurant peut être chargé (tensioactifs ioniques) sur toute la gamme de pH, cationique (S^+) (fonction ammonium quaternaire) ou anionique (S^-) (fonction sulfonate). Il peut également être non-ionique (S^0), dépendant alors du pH comme les bases ou les acides faibles. Il peut enfin être neutre à tout pH comme les copolymères amphiphiles (S^0), la phase inorganique polyenion est chargée négativement (I^-) et le polycation est chargée positivement (I^+).

La nature des interactions peut prendre les formes suivantes :

a) **Liaisons électrostatiques** : Soit les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous forme ionique et de charges opposées : S^+I^- ou S^-I^+ . Soit, les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous leurs formes ioniques et de même charge et l'interaction se fait par l'intercalation d'un contre-ion (X) : $S^+X^-I^+$.

b) **Liaisons hydrogènes** : Les agents structurants sont non-ioniques et les précurseurs inorganiques sont sous leurs formes hydroxylés ou faiblement chargés (après leur hydrolyse) : S^0I^0 . Les tensioactifs peuvent être des amines à longues chaînes neutres et les précurseurs inorganiques sont sous leurs formes hydroxylées : N^0I^0 . Les amines peuvent être partiellement protonées selon les conditions de synthèse.

c) **Liaisons covalentes** : Le précurseur inorganique contient une chaîne alkyle hydrophobe s'apparentant à celle d'un tensioactif. Le précurseur joue ainsi le rôle du tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique [50].

II.13. Concentration micellaire critique (CMC)

La CMC ou concentration micellaire critique, est la concentration minimale induisant la formation d'agrégats d'amphiphiles dans l'eau, à une température donnée qui doit être supérieure à celle du point de Krafft. La température de Krafft (notée T_k) est la température à partir de laquelle un amphiphile ionique sous forme de solide hydraté se dissout dans l'eau et forme des micelles [51].

II.13.1. Les forces à l'origine de la micellisation

A une concentration inférieure à la CMC, les molécules sont trop peu concentrées pour interagir et former des agrégats et sont donc dissouts isolément. Lorsque la concentration est augmentée jusqu'au seuil d'agrégation, la formation de micelles sphériques se produit. Tanford [52], a introduit l'idée qu'il existe deux forces opposées qui contrôlent l'agrégation : l'interaction chaînes hydrocarbonées/eau, favorable car elle tend à exclure la molécule amphiphile de l'eau, et l'interaction entre les têtes polaires qui s'oppose à l'agrégation

a) Influence de la partie hydrophobe

La longueur de la chaîne hydrophobe est un facteur majeur qui influence drastiquement la micellisation et la solubilité des amphiphiles. Pour un tensioactif donné, la relation entre $\log CMC$ et le nombre de carbones m de la chaîne hydrophobe est linéaire jusqu'à 16 carbones au moins [53].

b) Influence de la tête polaire du tensioactif

Avant de parler des variations de CMC, interactions-nous à l'effet de la tête hydrophile sur le nombre d'agrégation à la CMC. On peut dire simplement que plus la tête polaire d'un amphiphile est hydrophile, plus le nombre d'agrégation à la CMC des micelles formées est réduit.

Parmi les amphiphiles cationiques, la CMC est plus faible pour une tête polaire pyridinium, probablement en raison d'un meilleur empilement des pyridiniums plans par rapport à la structure pyramidale des ammoniums quaternaires [54]. En général, une tête polaire grosse et/ou hydratée défavorise la micellisation.

c) Influence de contre-ion

Dans le cas des tensioactifs ioniques, le contre-ion peut être considéré comme faisant partie intégrante de la tête polaire car il en influence beaucoup les propriétés. Ainsi, la nature du contre-ion a un impact important sur les processus sensibles aux modifications de la partie hydrophile du tensioactif [55].

Pour les sels de dodecylpyridinium (DPC), Mukerjee [56] a montré que la CMC et le degré d'ionisation diminuent dans l'ordre $F > Cl > Br^- > I^-$, ce qui correspond également à une polarisabilité croissante et un rayon hydraté décroissant.

II.14. Conclusion

Plusieurs études ont été menées dans le cadre de l'investigation du comportement des complexes formés par le mélange des polymères avec les tensioactifs de charges opposées.

Il est difficile de trouver un shampooing ne continuant pas à la fois au moins un polyélectrolyte et un surfactant de charge opposée. Les surfactants ioniques sont des molécules possédant une tête polaire chargée et une queue hydrophobe. Dans le volume, ils s'organisent en micelles pour solubiliser les graisses. Adsorbés à l'interface, ils diminuent la tension de surface de l'eau et la rendent moussante. L'ajout de polyélectrolyte de charge opposée permet, entre autre, la stabilisation des mousses [33, 34].

Exemple : Dans le shampooing Pantenne Pro-V fabriqué par Procter & Ganble , on trouve parmi la liste des ingrédients : « Aqua » (eau) , « Ammonium Lauryl Sulfate » (surfactant anionique) , « Sodium Chloride » (sel), « Polyquaternium-10 » (polyélectrolyte cationique). Ces quatre constituantes eau, sel, polyélectrolytes et surfactant de charge opposée constituent la base de toute formulation de shampooing [34].

REFERENCES

- [1] :P.Combette,I , Ernoult.physique des polymères , presses interpolytechnique .,2 : **2005**.
- [2] :H.Kausch,N.Heymans , C.John plummer ,P.necroly.Matériaux polymères ., 3 : **2001**.
- [3] :IUPAC, Pure and Applied Chemistry , La définition des polyélectrolytes , polyampholytes, polyacides et polybases , 78 : 2067–2074 , **2006**.
- [4] : A.C. Houwaart, J. Polym, Sci. Pol. Phy ., 16 : 477 , **1978**.
- [5] : Mandel M, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering ., 11 : 739 ,**1988**.
- [6]:_Menno A, van Dijk et André Wakker, Concepts of polymer thermodynamics, CRC Press., 209 : **1997**.
- [7]:Hans-Georg Elias, Macromolecules ; Volume 3; Physical Structures and Properties, Wiley-VCH., 699 , **2008**.
- [8] :Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher-John Plummer et Pierre Decroly, Matériaux polymères ; propriétés mécaniques et physiques, [principes de mise en œuvre], PPUR presses polytechniques., 657 , **2001**.
- [9] : Frish HL et Simha R, The Viscosity of Colloïdal Suspension and Macromolecular Solutions, Academic Press, New York .,**1956**.
- [10] : R. Borsali, Macromol. Chem . Phys., 197, 3947 ,**1996**.
- [11] :Hans-Henning Kousch,N.Heymans ,C.Johan plummer,P .Decroly, Presses polytechniques et Universities remands ., 13 , **2001**.
- [12] :La définition des polyélectrolytes, polyampholytes, polyacides et polybases provient des définitions de l’IUPAC .,2067,**2006**.
- [13] :C.Ghezouali. Thèse Magister .LAEPO,Université de Tlemcen ., 6 , **2010**.
- [14] :C .Onesippe ,Thèse Doctorat , Université MONTPELLIER II., 4, **2005**.
- [15] : Alerts, Bray, Johnson, Lewis, Raff, Roberts and Walter, Essential cell biology.Garland Publishing, USA ., **1998**.
- [16] : R.R.Netz , J . F. Joanny, Macromolecules., 32: 9026, **1999**.
- [17] : K.K .kunze , R.R .Netz, Phys .Rev .Lett., 85: 4389, **2000**.
- [18] : M.R..Tant, K .A. Mauritz and G .L . Wilkes, Editeurs. Ionomers ,Chapman and Hall ., **1997**.
- [19] :Bruneton,j.Pharmacognosie-Phytochimie,plantes médicinales.Paris,Tec&Doc-édition médicales internationales ., 1288 ,**2009**.

- [20] : D .Baigl, Thèse Doctorat ,Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles ,Paris VI ., 29, **2003**.
- [21] :M.Zitouni, Thèse Magister,LAEPO., 14 , **2010**.
- [22] : Debye P, Hückel E. Physik Z; 24: 185 ,**1923**.
- [23]: Manning GS. J of Chem Phys ; 51: 924-943 ,**1969**.
- [24]: T. Odijk, A.C. Houwaart, J. Polym, Sci. Pol. Phys ., 16: 477, **1978**.
- [25] : J. Skolnick, M. Fixman, Macromolecules., 10 ,5 944–948, **1977**.
- [26] : C. Onesippe, Thèse Doctorat ,Université MONTPELLIER II .,16 ,17, **2005**.
- [27] :R. Taillet , L. Villain , P .Febvre ,dictionnaire physique 2^e édition ,Group De Boeck., 181,**2009**.
- [28] : V.A. Kabanov and A.B. Zezin, Pure Appl. Chem., 56 : 343, **1984**.
- [29] : A.S. Michaels, L. Mir et N.S. Schneider, J. Phys. Chem., 69: 1447, **1965**.
- [30] : K. Abe, E. Tsuchida , Macromol. Chem., 176 : 803 ,**1975**.
- [31] : A. Negadi, Thèse de doctorat, Tlemcen, Algérie , **2000**.
- [32] : A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, Polymer Bulletin ., 61: 771–777 , **2008**.
- [33] : V.Bergeron,D.Langevin et A.ASNACIOS.Thin-forces in foam films containing anionic polyelectrolyte and charged surfactants .Langmuir.,12:1550 ,**1996**.
- [34] : B.M.FOLMER , B.KRONBERG ,Effect of surfactant association on the stabilities of foams and thim fimls . sodium dodecyl sulfate and poly(vinyl pyrrolidone).Langmuir., 16 : 5987 , **2000**.
- [35] : L-I.Atanase, Thèse Doctorat ,Contribution a l'étude des complexes poly (vinyle alcool-vinyle acetate) / tensioactifs anioniques .Un,H .alsace ., 17, **2010**.
- [36] : L.Tennouga , A .Mansri et G.Bruno ,Interaction polymères /polymères en solution aqueuse . études Rhéologique ,Université Tlemcen , LAEPO ., **2012** .
- [37] : N. Truong Dinh, Thèse de doctorat, Strasbourg, France .,**1984**.
- [38] : K. Chetouani, K. Medjahed, E .Sid Lkhdar, B.Hammouti, A. Mansri , Corrosion science ., 46 : 1421, **2004**.
- [39] : E.Choukchou-Braham, I. Benabadji, A.Mansri, J.François, J .Eur Polym ., 39 : 297, **2003**.
- [40] : L.Tennouga ,A.Mensri ,G.Bruno ,Publication .Interaction polymère/polymère en solution aqueuse, Etude Rhéologique .Université de Tlemcen .LAEPO ., **2112**.
- [41] : Dubas and Schlenoff, Farhat and Schlenoff , Decher and Schlenoff., **2003**.

- [42] : B.M.Folmer , B.Kronberg .Effect of surfactant association on the stabilities of foams and thin films .sodium dodecyl sulfate and poly(vinyl pyrrolidone).Langmuir.,16 : 5987 , **2000** .
- [43] : Anne-Laure Fameau, Arnaud Saint-Jalmes , Fabrice Cousin , Jean-Paul Douliez . Techniques de l'ingénieur Acides gras ; tensioactif ., **6** : 156 , **2012**.
- [44] : V.Nardello, L.Hotantai, Formulation des détergents-produits d'entretien des articles.,3: 2280,**2006**.
- [45] :H .M .Ahmed, Mémoire Master en chimie des polymères,Uni.Tlemcen,LAEPO.,**2013**.
- [46]: T. Matsuo , H. Inagaki, Über den Lösungszustand des Polyvinylalkohols in Wasser, Inst. Chem. Research, Kyoto University, Japan., 130-144 ,**1961**.
- [47]: I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren , B. Tornell, Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. I. Formation and dissociation of multimers in aqueous solution, Acta Chem. Scand.,36:259-266,**1982**.
- [48]: B. Garnaik and S.M. Thombre, Self-association through hydrogen bonding and sequence distribution in poly (vinyl acetate-co-vinyl alcohol) copolymers, J. Appl. Polym. Sci.,72:123-133,**1999**,
- [49]: K.E. Lewis and C.P. Robinson, The interaction of sodium dodecyl sulfate with methyl cellulose and polyvinyl alcohol, J. Colloid Polym. Sci., 32 : 539-546, **1970**.
- [50]: J.Warnant. Thèse Doctorat ,Université de liège ., **2010**.
- [51]: E.W.Ghose ,Anacher ,H.M.Am.Chem.Soc.,90:3161, **1968** .
- [52]: C .Tanford, The Hydrophobic effect.Wiley.NewYork., **1980**.
- [53]: T. Sjoblom, J.Colloids and Surfaces.,64-39, **1992**.
- [54]:V.Sharma,M.Borse,V.K.Aswal, N.K.Pokhriyal, J.V.Joshi, P.S Goyal, S.J.Devi ,Colloid Interface Sci., 277: 450 ,**2004**.
- [55]: M.J.Rosen , Surfactants and interfacial phenomena, Wiley, New York ., **2004**.
- [56]: F.Menger, J.Keiper Mbadugha, K.Caran, L. Romsted, Langmuir.,16: 9095, **2000**.

CHAPTER II

RAPPELS SUR LA RHEOLOGIE

II.1. Introduction

Dans la situation industrielle évoquée, le principe est de véhiculer des mélanges de plusieurs fluides ou de fluides et de solides dans des proportions variées. Le terme de suspensions concentrées a finalement enveloppé le champ d'étude investi. Derrière ce mot apparaît la définition d'un mélange liquide-solide où la phase liquide est continue et la phase solide dispersée. La complexité de ces systèmes est en général telle qu'il est impossible de les décrire dans le détail à l'aide des concepts habituels de la mécanique des fluides (monophasiques) [1]. Pourtant, la démarche quantitative de cette partie va se fonder sur la séparation des deux états constitutifs d'une suspension et de prendre en premier lieu l'étude rhéologique du milieu continu: la phase liquide. Cet élément recouvre une réalité très diverse. Il existe des liquides aux propriétés d'écoulement très différentes. Certains comme l'eau, les solvants et certaines substances organiques sont très fluides. D'autres sont plus beaucoup plus visqueux et consistants et ont un aspect pouvant évoquer un état pâteux [2].

Etymologiquement, la rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement, des déformations des matériaux sous l'action de contraintes. La rhéologie a été développée pour décrire les propriétés de matériaux au comportement mal défini et intermédiaire entre celui du solide élastique parfait et celui du fluide newtonien. La section qui suit vise à définir les principaux paramètres rhéologiques ainsi que les différentes typologies d'écoulement des fluides [3].

II.2. Les fondements de la rhéologie

II.2.1. Définition

La rhéologie désigne la science qui étudie les phénomènes de déformation de la matière sous l'effet de contraintes [2]. La déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Les mouvements laminaires de cisaillement sont engendrés à l'aide de rhéomètres. C'est à partir de tels mouvements que peuvent être déterminés les paramètres rhéologiques des fluides [3].

II.2.2. Historique

L'émergence de cette science s'est faite initialement par la compréhension des écoulements des fluides parfaits.

- Pascal (1663) : l'étude de ces fluides a laissé l'empreinte des grands fondateurs de la mécanique des fluides [4].
- Navier (1823) : à établir les premiers travaux sur l'établissement de lois constitutives représentant le mouvement d'un fluide réel [5].
- Stokes (1845): en s'appuyant sur les travaux de Navier aboutit finalement à l'équation générale de la dynamique des fluides: l'équation de Navier-Stokes [6].

Pourtant, même si le XIX^{ème} siècle fut marqué par les avancées théoriques et expérimentales remarquables sur la physique des écoulements, le nom officiel de la rhéologie naquit le 9 décembre 1929 avec la création de la Society of Rheology [7]. De manière officieuse, le terme *rheology* fut employé par Hannay en 1879 lorsqu'il employa le terme *microrheometer* [8]. D'autres manuels historiques traitant de la genèse de la rhéologie citeront le nom de Bingham [9].

La communauté scientifique française apportée un investissement déterminant vers la rhéologie moderne retiendra particulièrement le nom de Maurice Couette (1858-1943). Il fut d'ailleurs le premier à développer un rhéomètre à géométrie cylindrique coaxiale qui porte son nom: a géométrie Couette. L'ensemble de son parcours est évoqué par Piau et al. [10].

Depuis les travaux de Couette, la rhéologie a connu sur le territoire qu'une association reconnue par la communauté scientifique internationale, le Groupe Français de Rhéologie (GFR), veut assurer et créer un véritable de large diffusion lieu d'échange entre industriels, chimistes, physiciens, biologistes, chercheurs, mécaniciens, ou mathématiciens qui voient cette science comme à part entière.

II.3. Dynamique du liquide

II.3.1. Caractéristiques d'un fluide

Un fluide, au sens général, est un milieu matériel parfaitement déformable [11]. Il est formé d'un grand nombre de particules très petites qui se déplacent de manière libre les unes par rapport aux autres. Il est donc défini comme un milieu continu [2]. Les particules constitutives d'un fluide ne sont pas liées par des liaisons covalentes (c'est-à-dire de liaison chimique), les molécules sont tellement proches qu'il est difficile de comprimer le fluide. Elles interagissent cette fois fortement par l'intermédiaire de forces de van der Waals, des interactions dipolaires (interactions électrostatiques) [11].

Un liquide se définit par :

- l'isotropie du milieu, qui assure que les propriétés sont identiques dans toutes les directions.
- la mobilité, qui fait qu'ils n'ont pas de forme propre et qu'ils prennent la forme du récipient qui les contient.
- la compressibilité, qui pour un liquide, est pratiquement nulle, du moins dans les domaines de pressions et de températures habituels.

Autre différence entre ces deux états : les forces de frottement (ou de viscosité) [2].

II.4. Origine de la viscosité

II.4.1. Contraintes de cisaillement

La contrainte de cisaillement (notée τ) est la grandeur dynamique fondamentale en rhéologie. Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives au contact l'une de l'autre se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il apparaît à l'interface de ces deux couches des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche, elles sont appelées forces de cisaillement (figure 1).

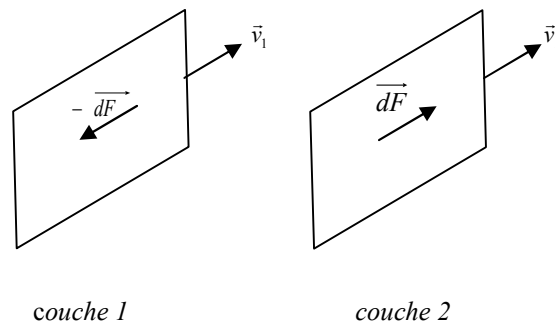


Figure 1 : Forces agissant sur deux éléments de couches voisines

En supposant que :

- ✓ la couche (1) est animée d'une vitesse \vec{v}_1 supérieure à la vitesse \vec{v}_2 de la couche (2).
- ✓ la couche (1) exerce sur la couche (2) une force de cisaillement \vec{dF} parallèle au mouvement et tendant à accélérer la couche (2).
- ✓ la couche (2) exerce de sa part sur la couche (1), une force de cisaillement $-\vec{dF}$ tendant à la freiner.

Les forces de pression s'exerçant perpendiculairement à la surface ne sont pas prises en compte, du fait de leur faible valeur en comparaison à celles de cisaillement.

En rapportant ces forces de cisaillement à l'unité de surface, on définit la contrainte de cisaillement τ (Equation 1) :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (1)$$

où :

τ : force par unité de surface, elle s'exprime en N.m^{-2} ou bien en Pascal (Pa).

dS : la surface élémentaire de l'entité considérée en m^2 [12].

II.5. Déformation et vitesse de cisaillement

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un liquide, ce dernier se déplace par cisaillement des couches laminaires. Un exemple du quotidien permet de représenter ce mouvement. Lorsque vous appliquez une fine couche de peinture sur un revêtement, celle-ci subit un mouvement de cisaillement entre le pinceau (support mobile) et le mur (support fixe). Pour résumer ces deux exemples, sous l'effet d'un cisaillement, un liquide s'écoule en couches planes, parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment entre la surface fixe et la surface mobile [13].

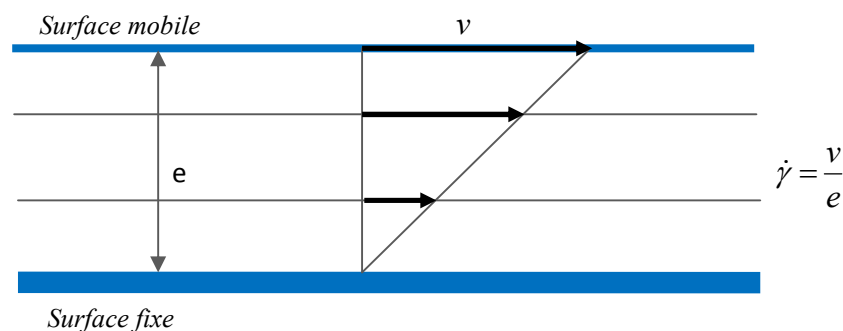


Figure 2 : Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles

Le mouvement de cisaillement est caractérisé par un gradient de cisaillement noté $\dot{\gamma}$ qui s'exprime en (s^{-1}), il représente la variation de vitesse entre les couches limites rapportée à la distance entre ces couches. Il est égal au rapport de la vitesse de cisaillement v sur l'épaisseur cisailée e [14].

II.6. Les paramètres influant sur la viscosité d'un liquide

II.6.1. Effet de la température

Aucune théorie complète n'existe pour estimer précisément la variation de la viscosité d'un liquide en fonction de la température. Toutes les relations sont empiriques. Il existe plusieurs relations empiriques représentant la variation de la viscosité en fonction de la température [15].

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (2)$$

où :

A (Pa.s) et B (K) sont des constantes.

II.6.2. Effet de la pression

Les équations suivantes représentent la relation de viscosité avec la pression :

- loi de Poiseuille (écoulement sous pression d'un liquide dans un capillaire vertical de rayon R et de longueur L).

$$\eta = \frac{\pi R^4}{Q} \left(\rho g + \frac{\Delta P}{L} \right) \quad (3)$$

- loi de Poiseuille (écoulement sous pression d'un liquide dans un capillaire horizontal de rayon R et de longueur L).

$$\eta = \frac{\pi R^4}{Q} \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \quad (4)$$

où :

ΔP : variation de pression (Pa),

R : rayon du capillaire (m),

Q : débit (m^3/s),

L : longueur du capillaire (m),

ρ : masse volumique (kg/m^3),

g : accélération de la pesanteur (m/s^2).

➤ Formule de Barus :

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha P) \quad (5)$$

Avec:

η_0 : viscosité à pression ambiante et à température constante (Pa.s),

α : coefficient pression-viscosité ($\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$).

P : pression ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) [16].

II.7. Caractérisation rhéologique du liquide

II.7.1. Les lois de comportement

II.7.1.1. Le comportement newtonien

Pour ces liquides newtoniens, il existe une proportionnalité entre la contrainte de cisaillement τ et le gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ (Equation 6):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

La viscosité dynamique η est indépendante du gradient de cisaillement (figure 3).

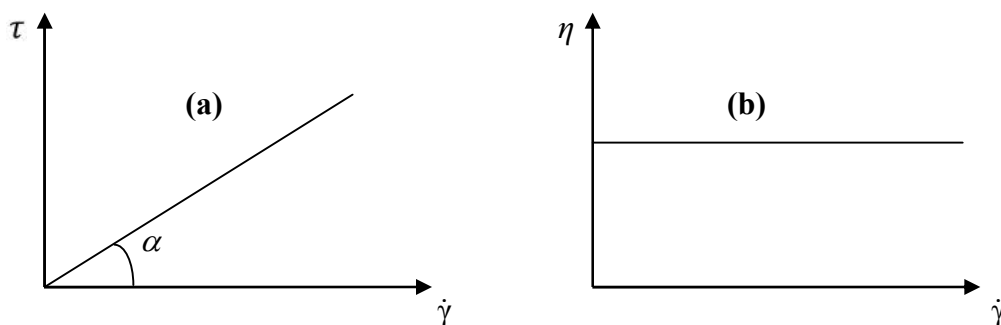


Figure 3 : Courbes d'écoulement caractéristique d'un fluide newtonien :

(a) : variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse

(b) : variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse

Exemple : L'eau, des solvants organiques, des huiles minérales et le lait sont des exemples de fluides newtoniens.

II.7.2. Le comportement non-newtonien indépendant du temps

II.7.2.1. Les liquides sans contrainte critique

II.7.2.1.1. Les rhéofluidifiants ou pseudoplastiques

Le comportement rhéofluidifiant est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le bas. Dans ce type d'écoulement la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente [17]. En général, ces fluides sont représentés, par une loi de puissance ou encore loi d'Ostwald (Equation 7).

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (7)$$

avec $0 < n < 1$

k : représente l'indice de consistance (Pa.s), n : l'indice d'écoulement (sans dimension).

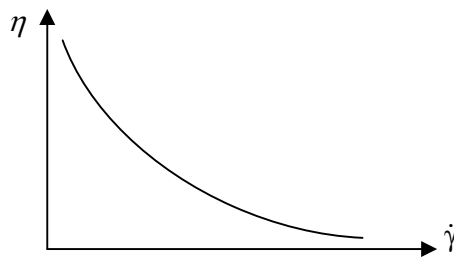


Figure 4 : Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse

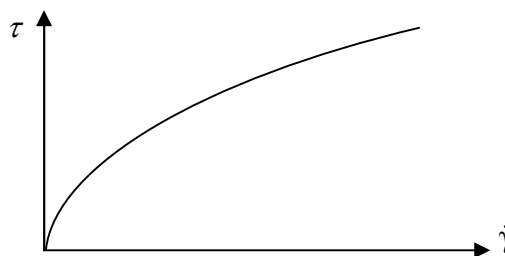


Figure 5 : Comportement rhéofluidifiant

L'équation de la loi de puissance ou loi d'Ostwald s'exploite facilement en passant aux logarithmes (recherche par régression linéaire pour validation du modèle). En effet, l'équation (7) devient :

$$\log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma} \quad (8)$$

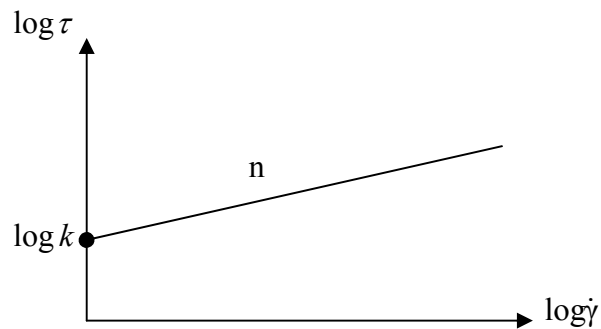


Figure 6 : L'expression logarithmique

La loi de puissance permet de résoudre bon nombre de problèmes d'écoulement de fluides non newtoniens. Les limites de ce type de loi interviennent lorsque le rhéogramme présente deux régions newtoniennes, l'une à faible vitesse de cisaillement et l'autre à forte vitesse de cisaillement. Ces comportements rhéologiques particuliers sont ajustés par des relations à trois ou quatre paramètres.

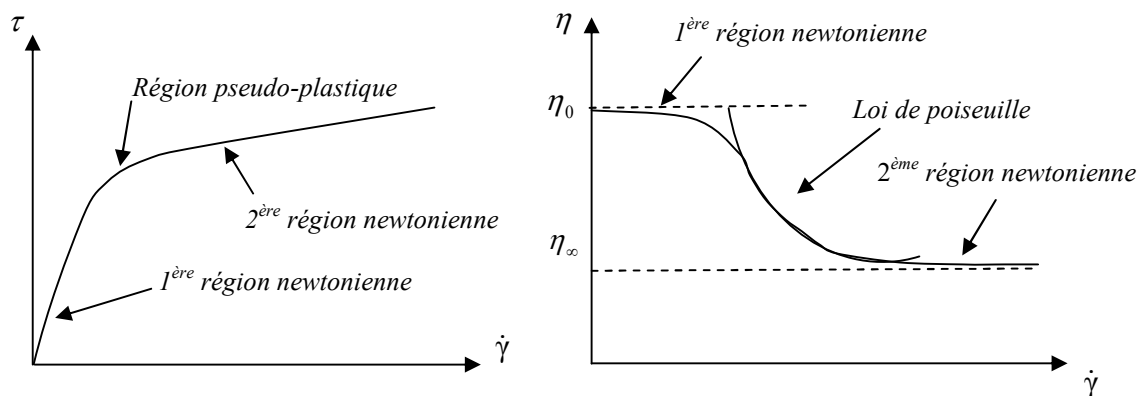


Figure 7: Comportement rhéofluidifiant avec deux régions newtoniennes

Les exemples courants de fluides rhéofluidifiant sont le yaourt, certaines crèmes, pommades cosmétiques et certains gels d'amidon.

❖ Lois de comportement rhéofluidifiant

➤ Williamson [18] :

$$\tau = \frac{A\dot{\gamma}}{B + \dot{\gamma}} + \eta_{\infty}\dot{\gamma} \quad (9)$$

où :

η_{∞} : viscosité de la 2^{ème} région newtonienne (Pa.s),

A , B sont des constantes .

➤ Ellis [19] :

$$\tau = \frac{\eta_0\dot{\gamma}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}} \quad (10)$$

Avec

η_0 : viscosité de la 1^{ère} région newtonienne (Pa.s).

$\alpha > 1$: traduit l'écart avec le comportement newtonien (sans dimension).

$\tau_{1/2}$: contrainte (Pa) pour laquelle $\eta = \eta_0 / 2$

➤ Shangraw [20] :

$$\tau = \tau_0(1 - e^{-\beta\dot{\gamma}}) \quad (11)$$

τ_0 : la contrainte pour $\dot{\gamma} = 0$ et β : constante de temps (s).

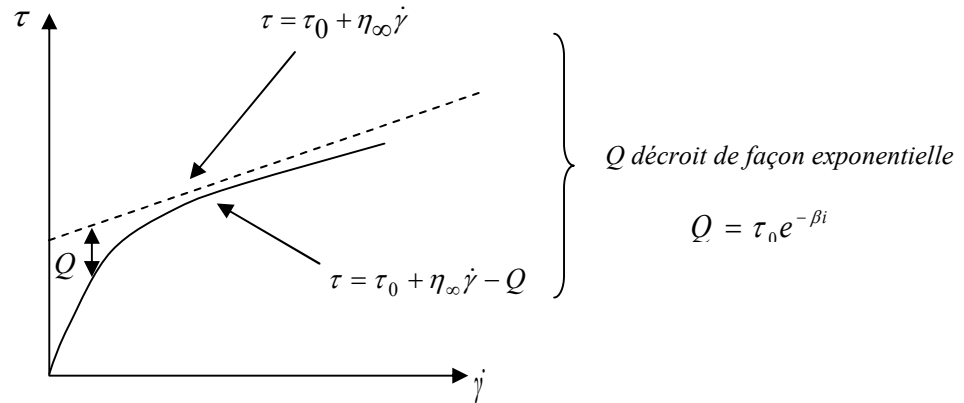


Figure 8 : Le débit d'écoulement par rapport à la variation de la contrainte en fonction de gradient de vitesse

II.7.2.1.2. Les rhéoépaississants ou dilatant

Le comportement rhéoépaississant (encore appelé dilatant) est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le haut: le fluide devient plus visqueux et donc plus «épais» lorsque le cisaillement croît [21]. Le comportement est similaire à celle d'un fluide rhéofluidifiant (la loi d'Ostwald) sauf que l'indice d'écoulement n est supérieur à 1.

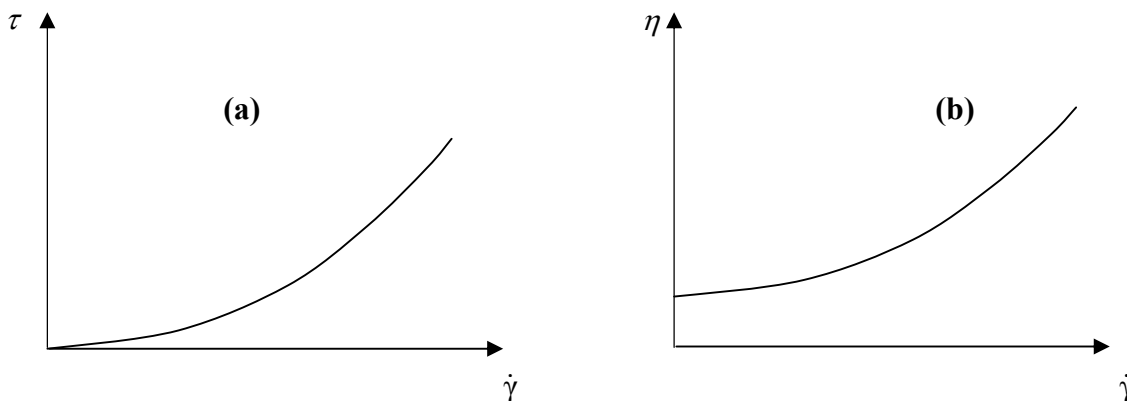


Figure 9 : Comportement rhéoépaississant

(a) : variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse

(b) : variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse

Ce comportement est beaucoup moins fréquent. Il concerne des dispersions très concentrées, les solutions d'amidon, sables mouillés et compactés et certaines huiles

polymériques. Certains de ces produits augmentent de volume sous la contrainte (épaississants), pas tous. Les causes d'origine moléculaire sont diverses et pas toujours élucidées. On peut invoquer l'augmentation du volume libre entre les particules. Au repos, il serait minimal, sous un gradient de vitesse en augmentation, il y a gonflement du liquide (les particules sont moins imbriquées). La phase continue n'est plus capable de combler les vides inters particulaires ni d'assurer une bonne lubrification [22].

II.7.2.2. Les liquides avec contrainte critique

Cette catégorie de fluides est aussi communément désignée par l'appellation fluide Plastique [23], Certains fluides ont un comportement rhéofluidifiant mais sont caractérisés par l'existence d'une contrainte critique (ou seuil) τ_0 : si la contrainte appliquée au fluide est inférieure à cette contrainte seuil, aucune déformation ne se produit, le fluide ne coule pas, il faut lui appliquer une contrainte nettement supérieure à sa contrainte seuil pour qu'elle s'écoule.

Un exemple courant de liquide avec contrainte critique est la pâte à dentifrice, les peintures....etc [24].

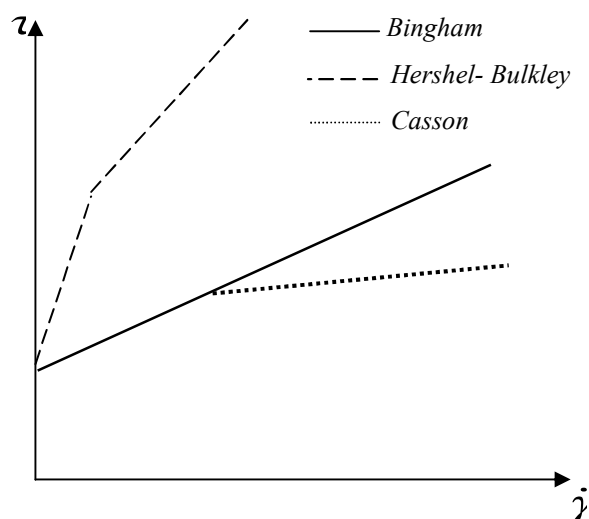


Figure 8 : Rhéogramme des liquides à contrainte critique

❖ Lois de comportement des liquides à contrainte critique

- La loi de Bingham [25] : Le fluide de Bingham peut être représenté par l'équation :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad (11)$$

Le rhéogramme d'un fluide de Bingham est une droite de pente η ne passant pas par l'origine.

τ_0 ou τ_c : seuil minimal des contraintes à appliquer au fluide pour que celui-ci commence à s'écouler et η_p la viscosité plastique ou de Bingham.

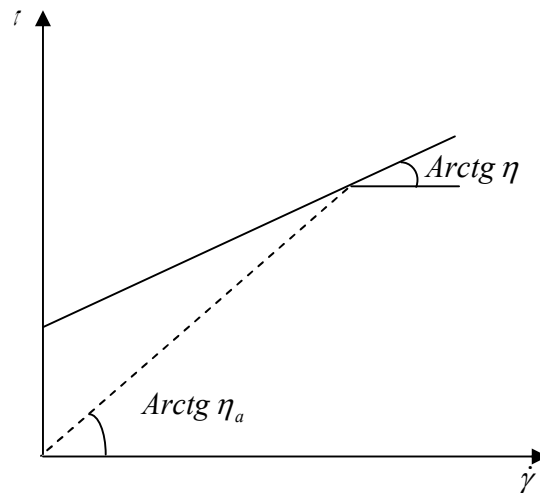


Figure 9 : Rhéogramme d'un fluide de Bingham

Une image habituelle d'un fluide de Bingham est un ensemble de particules embottées les unes dans les autres ou floculées (fluide monophasique). Le seuil d'écoulement correspond à la force nécessaire pour séparer les particules (vaincre les forces de cohésion) et provoquer l'écoulement. Pour ces corps la viscosité apparente décroît toujours avec le cisaillement.

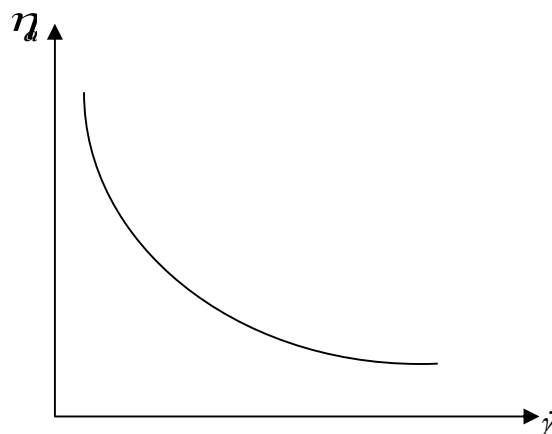


Figure 10 : Variation de la viscosité apparente d'un corps de Bingham

Quelques exemples de corps qui ont ce comportement (Bingham) : les peintures à l'huile, les boues, les pâtes dentifrices, la pâte à pain, quelques matières grasses, les émulsions et les polymères...etc. [25].

- La loi de Herschel-Bulkley [26]:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (12)$$

K : indice de consistance (Pa.s) et n : indice d'écoulement (sans dimension).

- La loi de Casson [27] :

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}} \quad (13)$$

II.8. La rhéométrie rotative

En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces, l'une en rotation sur son axe (le rotor) et l'autre immobile (le stator). Ces surfaces peuvent être de géométries différentes. En rhéométrie rotative, il en existe trois : la géométrie plan-plan, cône-plan ou bien encore à cylindres coaxiaux (plus communément appelée géométrie de Couette). Les grandeurs rhéologiques accessibles sont d'une part la vitesse de cisaillement déterminée à partir de la géométrie de la surface et de la vitesse de rotation, et d'autre part, la contrainte de cisaillement mesurée à partir du couple à appliquer pour maintenir le mouvement du rotor. Ces deux grandeurs permettent d'établir le rhéogramme $\tau = f(\dot{\gamma})$, signature de l'écoulement du matériau [28, 29].

II.8.1. La géométrie plan- plan

Dans cette géométrie, le cisaillement du fluide s'effectue entre deux plans parallèles (deux disques de rayon r , l'un à la vitesse de rotation Ω exprimée en rad.s^{-1} , l'autre fixe) séparés d'une hauteur h .

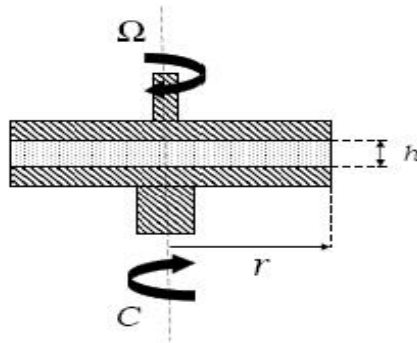


Figure 20 : Rhéomètre plan-plan

Dans ces conditions, la vitesse $\dot{\gamma}$ et la contrainte τ de cisaillement sont de la forme :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{h} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{c}{2\pi r^3} \left(3 + \frac{d \ln c}{d \ln \dot{\gamma}} \right) \quad (15)$$

Où C représente le couple transmis (N.m).

II.8.2. La géométrie cône-plan

Dans cette géométrie, le fluide est cisailé entre un cône mobile caractérisé par son rayon r et son angle α et un plan fixe [30].

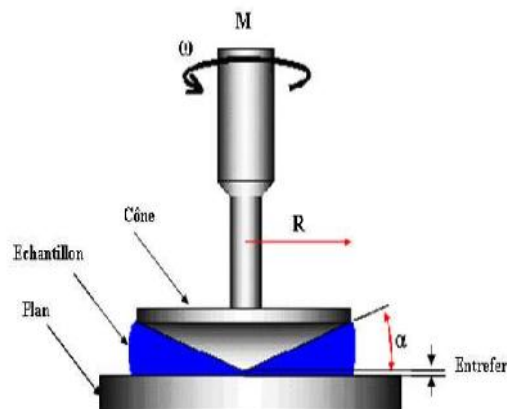


Figure 21 : Géométrie cône-plan

Les grandeurs rhéologiques sont données par les expressions suivantes :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (17)$$

II.8.3. La géométrie Couette

Dans cette configuration, le fluide est cisailé dans un entrefer, entre un cylindre mobile et un cylindre fixe (on appelle aussi la géométrie Couette, la géométrie cylindrique coaxiale)[31].

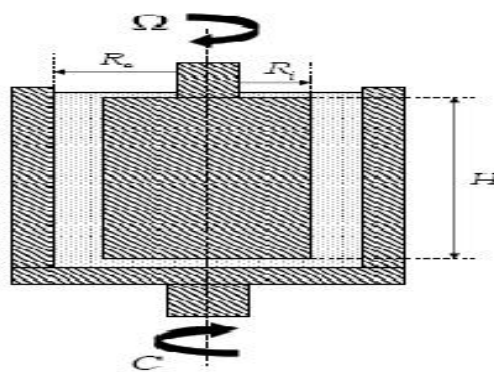


Figure 22 : Géométrie Couette

En prenant en compte ces hypothèses, les relations donnant les grandeurs rhéologiques $\dot{\gamma}$ et τ sont :

$$\dot{\gamma} = 2\omega \frac{R_i R_e}{R_e^2 - R_i^2} \quad (18)$$

$$\tau(R_i) = \frac{C}{2\pi R_i^2 H} \quad (19)$$

II.8.4. UNITES EN RHEOLOGIE

Grandeur	Unité	Unité S.I	Unité C.G.S	Correspondance
τ	Pa	N.m ⁻²	dyne.cm ⁻²	1 dyne.cm ⁻² = 0,1 Pa
$\dot{\gamma}$	-	s ⁻¹	s ⁻¹	-
H	Pa. s	N.m ⁻² .s	Poise = dyne.cm ⁻² .s	1P = 0,1 Pa.s

II.8.5. Rhéomètre Brookfield DV-III +

Le viscosimètre Brookfield est également utilisé pour la détermination des propriétés rhéologiques des fluides. Ce viscosimètre se compose d'un rotor ou « mobile » et d'un stator qui peut être constitué du récipient contenant le fluide d'essai (Figure 23).



Figure 23 : Rhéomètre Brookfield DV-III +

REFERENCES

- [1] : J.M. Fitremann, Ecoulements diphasiques, lois générales, Techniques de l'ingénieur., A 720, **1982**.
- [2] : E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, Hydrodynamique physique, EDP Sciences ., **2001**.
- [3] :N.Tixier, Thèse Doctorat , Approche des propriétés rheologiques de suspension Biologiques floculées ,Université de LIMOGES ., 28, **2003** .
- [4] : B. Pascal, Traités de l'équilibre des liquides et de la pesanteur de la masse d'air, Paris., **1663**.
- [5] : C.L.M navier, J. Bull. Soc. Philomath..., 75, **1823**.
- [6] : G.G Stokes, Trans. Camb. Phil. Soc., 8: 287, **1845**.
- [7] : N. Bar, S. K. Das, History of Rheology, Indian Chemical Eng., Section B.,3: 48, **2006**.
- [8]: J.B. Hannay, Proc. Roy. Soc. (London)., 28 : 279, **1879**.
- [9]: E.C. Bingham, Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill Book Co., New-York., **1922**.
- [10]: J.M. Piau, M. Piau, Le prix Maurice COUETTE du GFR, Rhéologie., 8 : 1-4, **2005**.
- [11] : J. Bouton (Rhéo), G. Couarraze (Université Paris-Sud) et J.-L. Grossiord (Université Paris-Sud), Rhéologie et rhéométrie - Caractérisation de la viscosité, de la plasticité et de l'élasticité des liquides et des produits pâteux - Lois de comportement, fascicule., 50 ,**1991**.
- [12] : N.Tixier, Thèse Doctorat , Approche des propriétés rheologiques de suspension Biologiques floculées ,Université de Limoges.,29, **2003** .
- [13] : P. Coussot, J.L. Grossiord, Comprendre la Rhéologie, De la circulation du sang à la prise du béton, EDP Sciences., **2001**.
- [14] : M. Roustan, J.C. Pharamond, A. Line, Agitation. Mélange – Concepts théoriques de base, Techniques de l'ingénieur., J3800, **1999**.
- [15] : B. Le Neindre, Méthodes d'estimation pour les fluides, Techniques de l'ingénieur., K479, **2005**.

- [16] : PH. Marchal, L. Choplin, Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires, 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg (France)., 18-20 , **2006**.
- [17] : R.D. Upadhyay, D.D. Kale, Rheological and optical properties of polypropylène filled., **2000**.
with synthetic silicates and calcium carbonate, Journal of Polymer Research.,8,3: 175181,**2001**.
- [18]: B. Babatope, Rheology of cocoa-pod husk aqueous system. Part I : steady state flow behavior, Rheol. Acta., 45: 72-76, **2005** .
- [19]: A. Papo, Rheological models for cement paste, Materials and Structures., 21, 1: 4146, **1988**.
- [20]: J.E. Wallevik, Relationship between the Bingham parameters and slump, Cement and Concrete Research ., 36: 1214-1221, **2006**.
- [21]: P. Coussot, J.L. Grossiord, Comprendre la Rhéologie, De la circulation du sang à la prise du béton, EDP Sciences., **2001**.
- [22] :P.Kohl .pagesperso-orange/initiation à la rhéologie /rheo., 1 , **2011**.
- [23] : N.Tixier, Thèse Doctorat , Approche des propriétés rheologiques de suspension Biologiques floculées ,Université de LIMOGES.,34 , **2003** .
- [24] :J –P .Guillemin ,Thèse Doctorat, Rhéologie des suspensions concentres de matériaux énergétiques recyclables-Modélisation du temps de coulée.,73, **2008**.
- [25] : J.E. Wallevik, Relationship between the Bingham parameters and slump, Cement and Concrete Research ., 36: 1214-1221, **2006**.
- [26]: C.F. Ferraris, Measurement of the rheological properties of high performance concrete : state of art report, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 104: 461,**1999**.

[27] : Z. Ding, Z. Yin, L. Liu, Q. Chen, Effect of grinding parameters on the rheology of pyrite-heptane slurry in a laboratory stirred media mill, Minerals Engineering., 20: 701-709, **2007**.

[28]:Rhéologie,eduscol.education.FR/rnchimie/phy/rheo/cours/rho.,1:802,594.
de puis 4-10,**2000**.

[29] : K. Walters, Rheometry, Chapman and Hall, London., **1975**.

[30]: C.W. Macosko, Rheology, Principles, Measurements and Applications, Wiley-VCH, New York., **1994**.

CHAPTER III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

L'interaction entre les polyélectrolytes et les tensioactifs ioniques a attiré un intérêt significatif ces dernières années dans différents domaines de recherches [1, 2]. Ce type d'interaction a trouvé des applications répandues dans les domaines biologiques et technologiques [3,4], et plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser leurs comportements complexes [5]

Les forces principales responsables de l'association de ces systèmes, sont les interactions électrostatiques et hydrophobes qui existent entre les molécules de tensioactif, les molécules de polymère, et/ou les interactions coopératives entre chaînes de polymère et surfactant résultante des associations hydrophobes des parties hydrophobes de polymère et de la queue hydrophobe du tensioactif, ou des forces coulombiennes attractives ou répulsives entre les charges de polymère et de surfactant.

Nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit à l'étude des interactions en solution aqueuse entre le tensioactif cationique le chlorure de N-dodécyle pyridinium (DPC) et le complexe de polyélectrolyte polyacrylamide partiellement hydrolysé-poly(4-vinylpyridine) (AD37-P4VP), à $T=20^{\circ}\text{C}$. Ainsi, l'effet de sel et de degré de neutralisation sur le comportement rhéologique du complexe ont été quantifiés. Enfin, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus afin d'aboutir aux caractérisations des propriétés de ce système [6].

III.2. Etude expérimentale

III.2.1. Préparation des solutions

III.2.1.1 Préparation de la solution du poly(4-vinylpyridine)

Une masse de 0,105 g de P4VP est introduite dans une bécher de 50 ml. Un volume de 20 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 500 ml, pour obtenir la solution mère de concentration $C_{\text{P4VP}} = 2,1 \times 10^{-4}$ g/ml, et nous agitons pendant 48 heures à une température ambiante. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre usuel. Le degré de neutralisation α représente la quantité de protons H^+ ajoutée par rapport à la concentration du P4VP.

$$\alpha = \frac{[HC]}{[P4VP]} \quad (1)$$

➤ Préparation d'une solution de HCl par dilution d'une solution de concentration molaire connue pour obtenir un degré de neutralisation $\alpha = 0,1$.

Préparer un volume V de solution (dite solution fille) de concentration molaire $C_{\text{HCl}} = 1,904 \times 10^{-4}$ mol/l en soluté apporté par dilution d'une solution (dite solution mère) de concentration molaire $C_0 = 1\text{M}$.

a) Calcul :

Une dilution ne change pas les quantités de matière : $n_0 = n \Rightarrow C_0 V_0 = CV$

(avec C et C_0 en mol/l, V et V_0 en l ou en ml) et (V_0 : volume de la solution mère à diluer de HCl 1M).

$$V_0 = \frac{CV}{C_0} \quad (2)$$

$$V_0 = \frac{1,904 \times 10^{-4} \times 25}{10^{-3}} = 4,76 \text{ml} \quad (3)$$

Avec $C_{\text{P4VP}} = 2 \times 10^{-4} \text{g/ml} \longrightarrow C_{\text{P4VP}} = 2 \times 10^{-4} / 105 = 1,904 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

où : la masse molaire d'un motif de P4VP, $M = 105 \text{ g/mol}$

$$\text{donc :} \quad \alpha = \frac{1,904 \cdot 10^{-4}}{1,904 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \quad (4)$$

III.2.1.2. Préparation de la solution du polyélectrolyte [AD37]

Peser 2g du copolymère d'AD37 afin d'obtenir une solution mère de concentration ($4 \cdot 10^{-3} \text{ g/ml}$) et les introduite dans une fiole jaugée de compléter le volume 500ml. Nous complétons à l'eau bidistillée, l'agitation magnétique a été réalisée pendant 48 heures. Un léger chauffage de la solution est requis au début de l'agitation afin de mieux simuler l'hydro-solubilité du polymère. La solution obtenue est très visqueuse.

Divers concentrations ont été préparées par dilution des solutions mères en utilisant des pipettes et des éprouvettes. Les faibles concentrations nécessitent la préparation d'autres solutions mère de faible concentration pour minimiser les erreurs.

III.2.1.3. Préparation de la solution du tensioactif (DPC)

Dans une fiole de 25ml, on dissous 2g de DPC dans l'eau bidistillée sans agitation pour obtenir une solution aqueuse de tensioactif de concentration (0,08g/ml). Avant chaque utilisation, ces solutions doivent être filtrées à l'aide d'un papier filtre.

III.2.1.4. Préparation de NaCl

Le chlorure de sodium NaCl est un sel soluble dans l'eau. Nous préparons une solution salée de concentration 4M de NaCl afin de minimiser le volume du sel ajouté. Ce petit volume ainsi ajouté minimise l'incertitude sur le volume (nous prenons 1ml du sel dans 200ml de solution).

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Caractérisation rhéologique du système (AD37-P4VP-DPC)

La méthode rhéologique est l'une des techniques les plus utilisées pour la détermination de la viscosité dynamique des complexes polyélectrolyte-tensioactif, ainsi que d'examiner l'interaction polymère-polymère et polymère-tensioactif.

Les interactions entre particules de polyélectrolytes est déterminent d'une manière directe le comportement rhéologique de la suspension. Ainsi, la présence d'un additif organique dans le système aura une influence sur le comportement d'ensemble quel que soit le type d'interaction macromolécules-particules [7]. Puisque l'interaction (AD37-P4VP-DPC) provoque des changements structuraux de la solution, il peut être supposé qu'ils seront sensibles à l'influence de gradient de cisaillement sur les mesures rhéologiques.

L'influence de l'interaction sur les caractéristiques rhéologiques de ce système ont été investigué sur des solutions d'AD37 de $2 \cdot 10^{-3}$ g/ml, et des concentrations en P4VP allant de $0,01 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-4} g/ml, les concentrations prises en DPC étaient de $2 \cdot 10^{-3}$ g/ml, en présence et en absence de NaCl (4M).

Le tableau 1 et 2 récapitule les principales lois d'écoulement rhéologiques utilisées pour décrire le comportement de tels fluides.

Tableau 1 : Modèles rhéologiques décrivant l'écoulement de *fluides à contrainte critique* (d'après Midoux, 1988)

<i>Différents modèles rhéologiques</i>	<i>Equation caractéristique</i>
Modèle de Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$
Modèle de Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$
Modèle de Casson	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty + 2(\tau_0 \eta_\infty)^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$
Modèle de Von-Berg	$\tau = a\dot{\gamma} + b\dot{\gamma}^c, c < 1$

Le modèle d'Herschel-Bulkley est celui permettant de décrire la plupart des fluides plastiques, la courbe d'écoulement de tels fluides finit par devenir rectiligne au-delà d'une certaine contrainte critique appliquée. Le modèle de Bingham est le plus simple de ces modèles, le fluide de Bingham s'écoule lorsqu'un seuil minimal de contrainte τ est dépassé. Ce modèle permet de décrire le comportement rhéologique de nombreux matériaux (boues de forage, peintures à l'huile, certaines graisses...).

Les principales lois rhéologiques décrivant le comportement de tels fluides sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Modèles rhéologiques décrivant l'écoulement des fluides sans contrainte critique (d'après Midoux, 1988)

<i>Différents modèles rhéologiques</i>	<i>Equation caractéristique</i>
Modèle de Ostwald	$\tau = k.\dot{\gamma}^n$
Modèle de Ellis	$\tau = [\mu_0 / (1 + \tau / \tau_{1/2})^{\alpha-1}] \dot{\gamma}$
Modèle de Pandtl-Eyring	$\tau = \tau_0 sh^{-1}(\tau_0 \dot{\gamma})$

Parmi ces modèles d'écoulement, la loi d'Ostwald est la plus communément utilisée. Dans ce modèle, k est appelée la consistance du fluide et l'écart de l'exposant n (ou indice

d'écoulement) à l'unité ($0 < n < 1$) traduit la non perfection visqueuse du fluide considéré. Parmi les fluides présentant un comportement pseudoplastique, on compte les suspensions de particules asymétriques, les ciments, les colles, certaines peintures Les fluides dilatants obéissent également à une loi puissance d'Ostwald mais avec $n > 1$, la viscosité croît avec la vitesse de cisaillement. Cette catégorie de fluides est beaucoup plus rare que les fluides pseudoplastiques, elle se rencontre essentiellement pour des suspensions à forte teneur en matière solide (concentrations volumiques supérieures à 50 %). Ce type de comportement peut avoir pour origine une transition ordre-désordre entre les particules constitutives du fluide, pour les plus faibles vitesses de cisaillement, les particules sont plus ou moins alignées alors que pour les plus fortes valeurs de vitesse de cisaillement, elles sont dispersées aléatoirement, ce qui induit une viscosité qui augmente lorsque le désordre s'installe au sein du fluide.

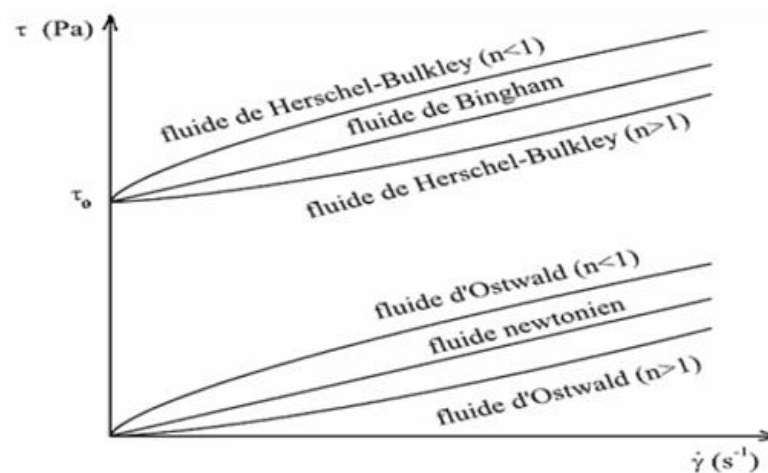


Figure 3 : Différents comportements d'écoulement

III.3.1.1. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) en absence de sel et $C_{P4VP} = 10^{-4}$ g/ml

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T = 20^\circ C$; sont présentées ci-dessous :

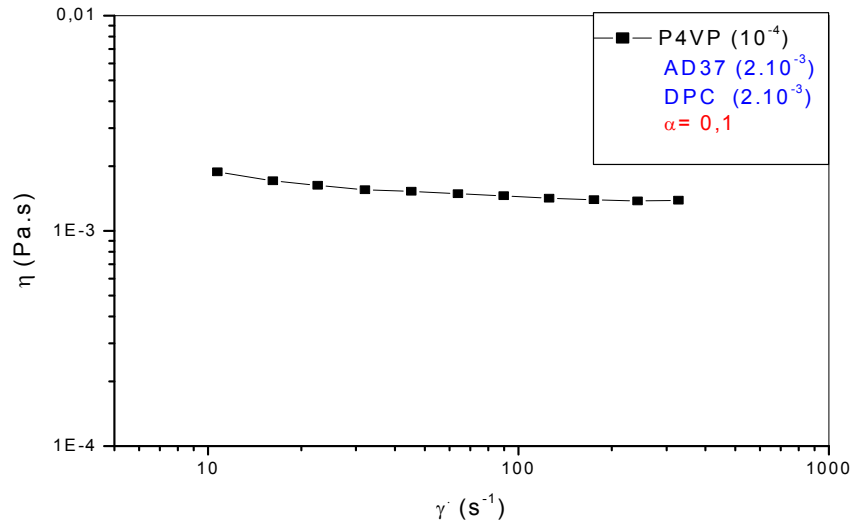


Figure 1 : Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en absence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^{-3}\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=10^{-4}\text{g/ml}$

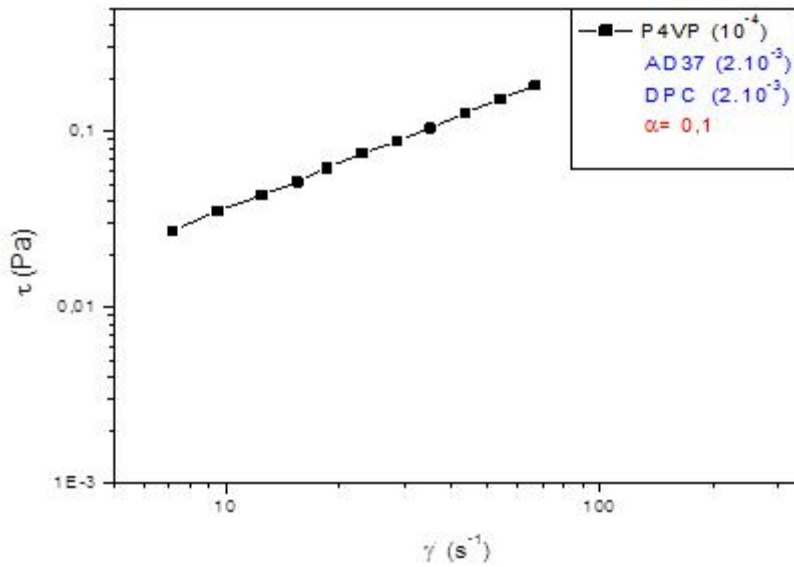


Figure 2 : Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en absence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^{-3}\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=10^{-4}\text{g/ml}$

Les figures (1) et (2) illustrent l'évolution de la viscosité dynamique et la contrainte du complexe (AD37-P4VP-DPC) en fonction de la vitesse de cisaillement en absence de NaCl à $T=20^{\circ}\text{C}$. Un comportement rhéofluidifiant est observé pour le mélange (AD37-P4VP-DPC) à faibles vitesses de cisaillement, suivi par un plateau newtonien aux fortes vitesses de cisaillement. Pour des vitesses de cisaillement supérieures à 100 s^{-1} , un deuxième plateau newtonien est observé. Une diminution de la viscosité (comportement rhéofluidifiant) observé

en présence de sel, la viscosité décroît linéairement avec une faible pente par rapport aux fortes vitesses de cisaillement.

Nous indiquons les algorithmes de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement qui permettant de déterminer un formalisme mathématique du complexe (AD37-P4VP-DPC).

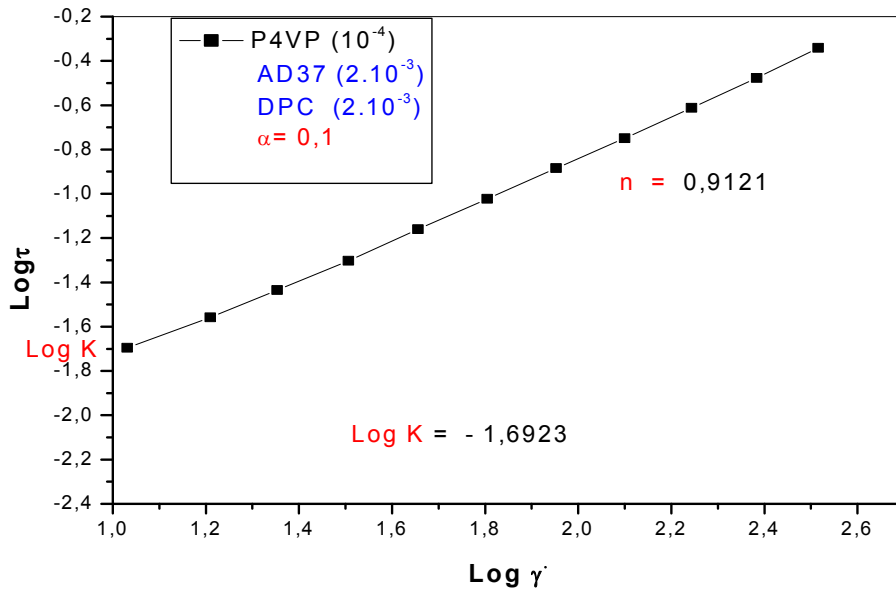


Figure 4: Variation de la fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en absence de sel.

L'analyse de cette courbe montre que leur comportement rhéologique est représenté soit par le modèle d'Herschel-Bulkley avec contrainte seuil $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (Equation 6), soit par le modèle d'Ostwald (sans contrainte seuil $\tau = k\dot{\gamma}^n$).

$$\tau = 0,02013 + 0,1840\dot{\gamma}^{0,9121} \quad (6)$$

La courbe d'écoulement de tels fluides finit par devenir rectiligne au-delà d'une certaine contrainte critique appliquée (très faible) et d'indice d'écoulement ($n < 1$), qui lui justifier le comportement rhéologique du système (AD37-P4VP-DPC).

III.3.1.2. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) en présence de sel et à $C_{P4VP} = 10^{-4} g/ml$

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T=20^{\circ}\text{C}$; sont présentées ci-dessous :

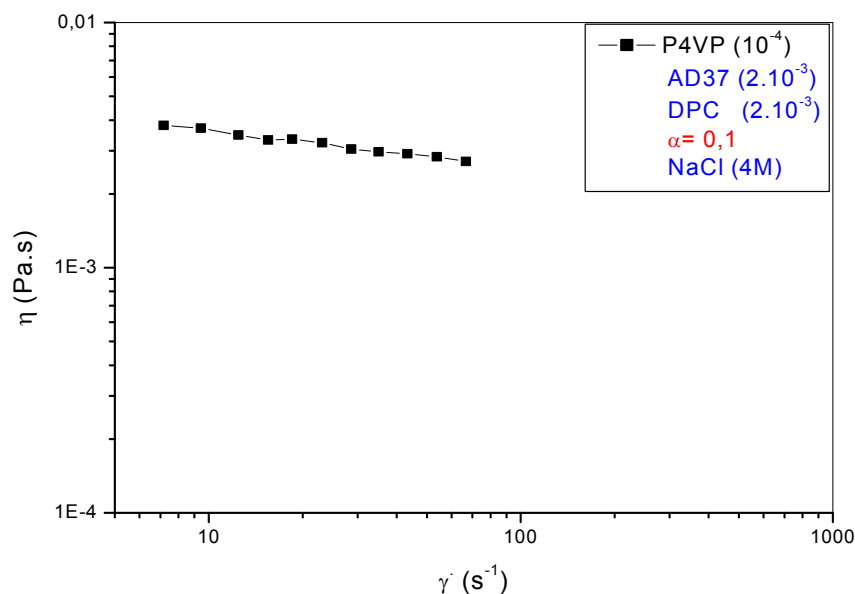


Figure 5: Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en présence de sel (4M), avec $C_{AD37}=2.10^3\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^3\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=10^4\text{g/ml}$

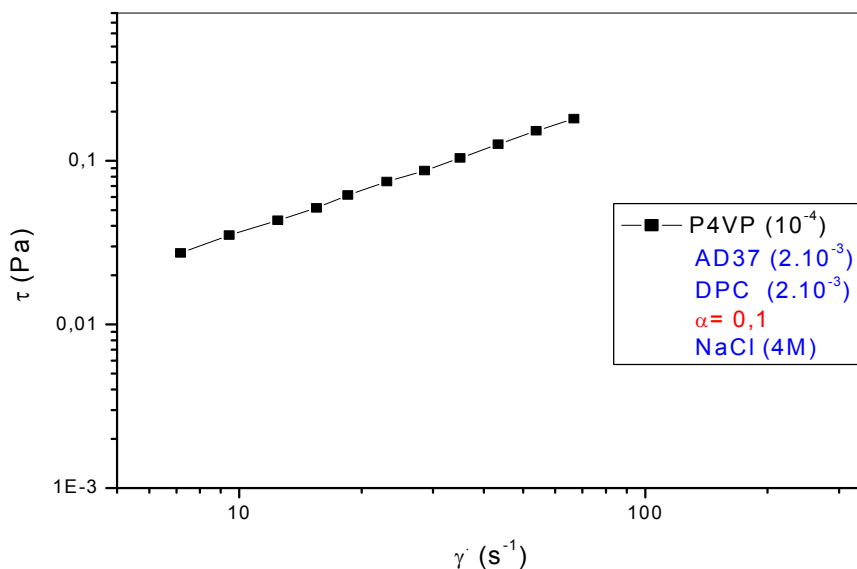


Figure 6: Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du système (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en présence de sel (4M), avec $C_{AD37}=2.10^3\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^3\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=10^4\text{g/ml}$

La viscosité du complexe (AD37-P4VP-DPC) est modifiée par la présence du sel, le système (AD37-P4VP-DPC) présente un comportement rhéofluidifiant (figures 4 et 5), la

contrainte augmente et la viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente. En suite la figure (6) représente la variation de la fonction logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse du complexe en présence de sel.

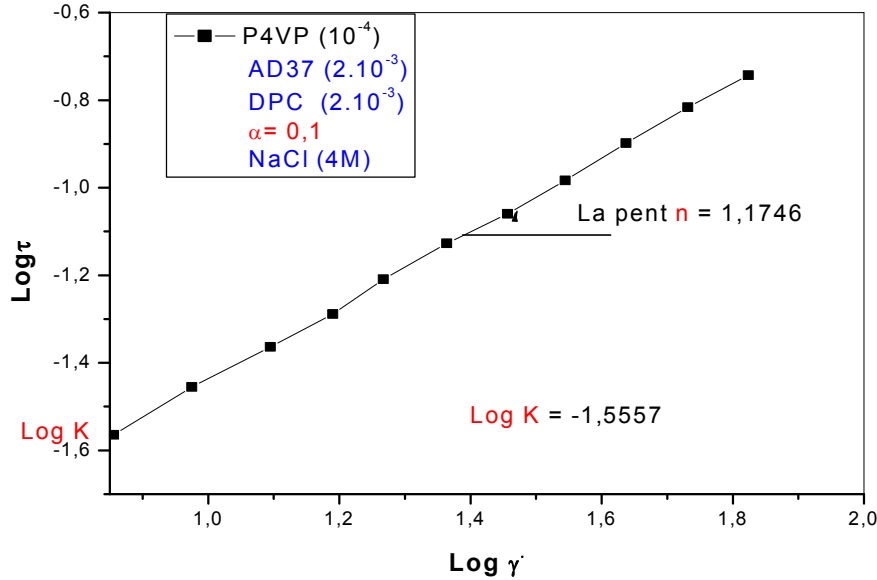


Figure 6: La fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en présence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=10^{-4}g/ml$.

Les fluides dilatants obéissent également à une loi de puissance d’Ostwald ou d’un modèle d’Herschel-Bulkley mais avec $n>1$, la viscosité croît avec la vitesse de cisaillement. Ce type de comportement est observé pour les plus faibles vitesses de cisaillement, les particules sont plus ou moins alignées alors que pour les plus fortes valeurs de vitesse de cisaillement, elles sont dispersées aléatoirement, ce qui induit une augmentation de la viscosité lorsque le désordre s’installe au sein du fluide.

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad \longrightarrow \quad \tau = 0,0218 + 0,2107\gamma^{1,1746} \quad (7)$$

III.3.1.3. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) en absence de sel et à $C_{P4VP}= 0,5. 10^{-4}g/ml$

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T=20^{\circ}\text{C}$; sont présentées ci-dessous :

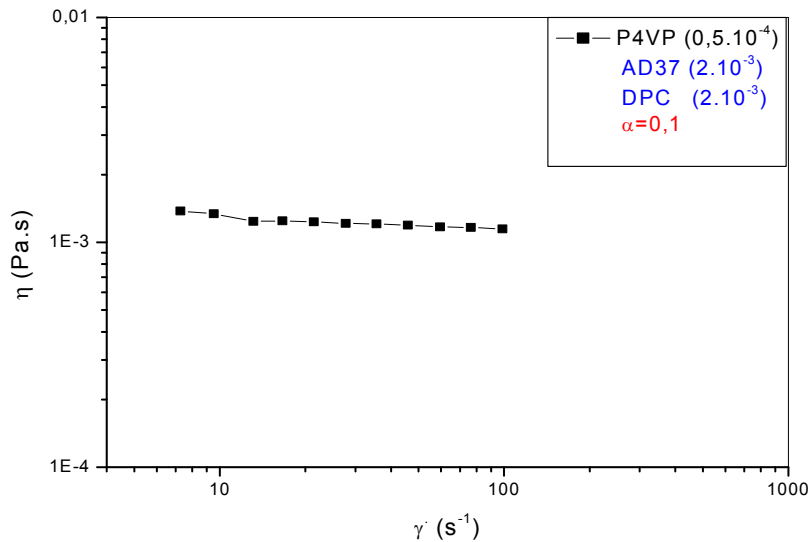


Figure 7: Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en absence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^{-3}\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=10^{-4}\text{g/ml}$

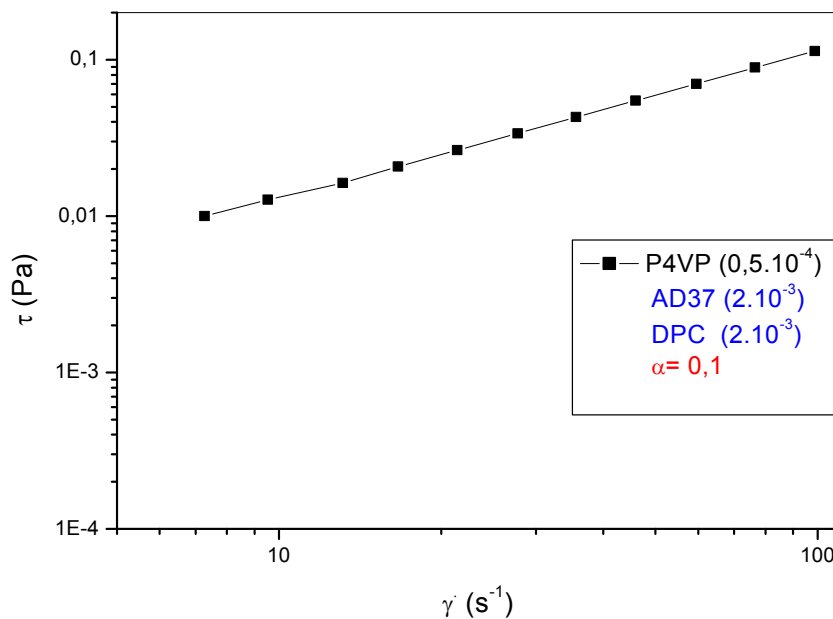


Figure 8: Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en absence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^{-3}\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=10^{-4}\text{g/ml}$

La solution présente le caractère rhéofluidifiant à faible taux de cisaillement et la viscosité décroît linéairement avec une faible pente par rapport aux fortes vitesses de

cisaillement, suivi par un plateau newtonien aux fortes vitesses de cisaillement. Pour des vitesses de cisaillement supérieures à 70 s^{-1} , un deuxième plateau newtonien est observé.

La figure (9) représente la variation de la fonction logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse du complexe en absence de sel avec une concentration de P4VP de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$.

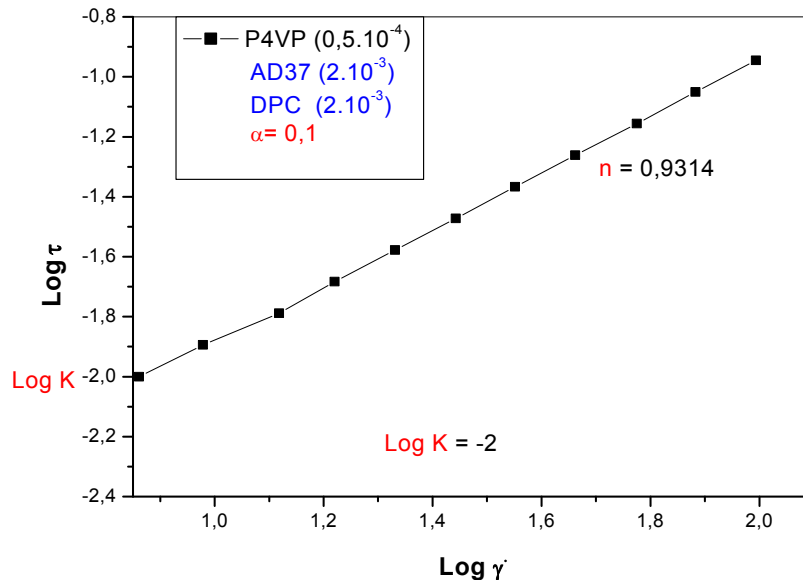


Figure 9: La fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^\circ\text{C}$, en absence de sel

L'analyse de cette courbe montre que leur comportement rhéologique est représenté soit par le modèle d'Herschel-Bulkley avec contrainte seuil $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (Equation 8), soit par le modèle d'Ostwald sans contrainte seuil $\tau = k\dot{\gamma}^n$.

$$\tau = 0,008 + 0,1353\dot{\gamma}^{0,9314} \quad (8)$$

Les fluides pseudoplastiques obéissent également à une loi de puissance d'Herschel-Bulkley mais avec $n < 1$, la viscosité croît avec la vitesse de cisaillement. Ce type de comportement est représenté par le modèle d'Ostwald à cause de la faible contrainte critique (tend vers 0).

III.3.1.4. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$ en présence de sel

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T=20^{\circ}\text{C}$; sont présentées ci-dessous :

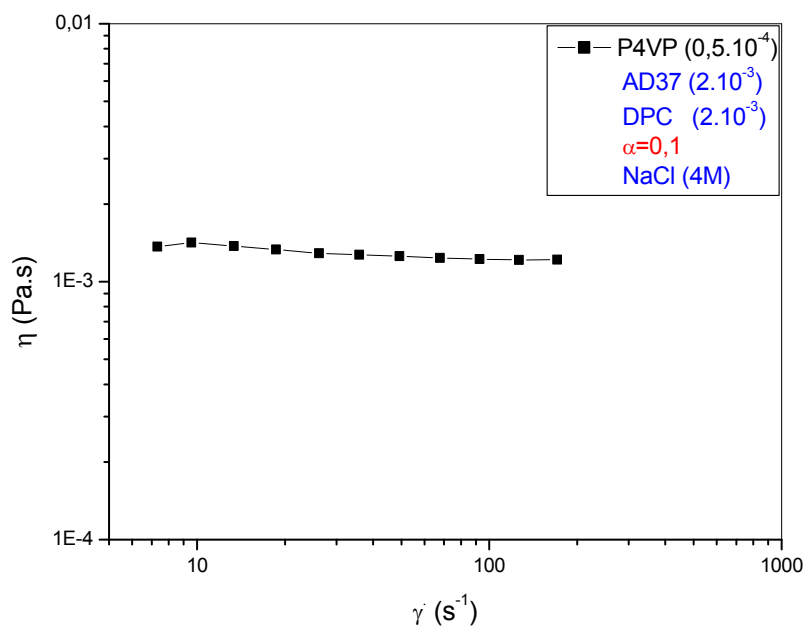


Figure 10: Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en présence de sel

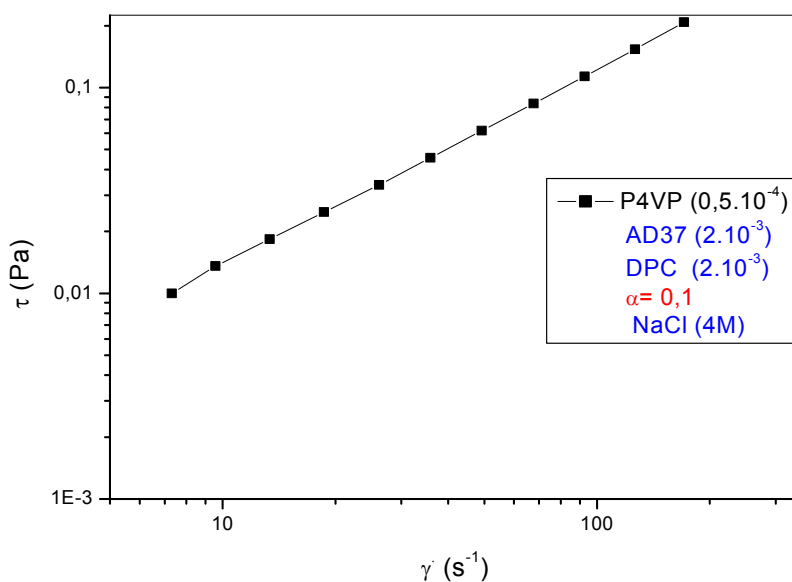


Figure 11: Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en présence de sel

La viscosité du complexe (AD37-P4VP-DPC) est modifiée par la présence du sel, le système représente un comportement rhéoépaississant à faibles vitesses de cisaillement, la

viscosité diminue avec une faible pente qui représente un comportement newtonien à fortes vitesses de cisaillement (figures 10 et 11) en raison de la faible interaction entre le tensioactif et le polyélectrolyte complexe due à l'effet de sel.

La figure (12) représente la variation de la fonction logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse du complexe en présence de sel avec une concentration de P4VP de $0,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

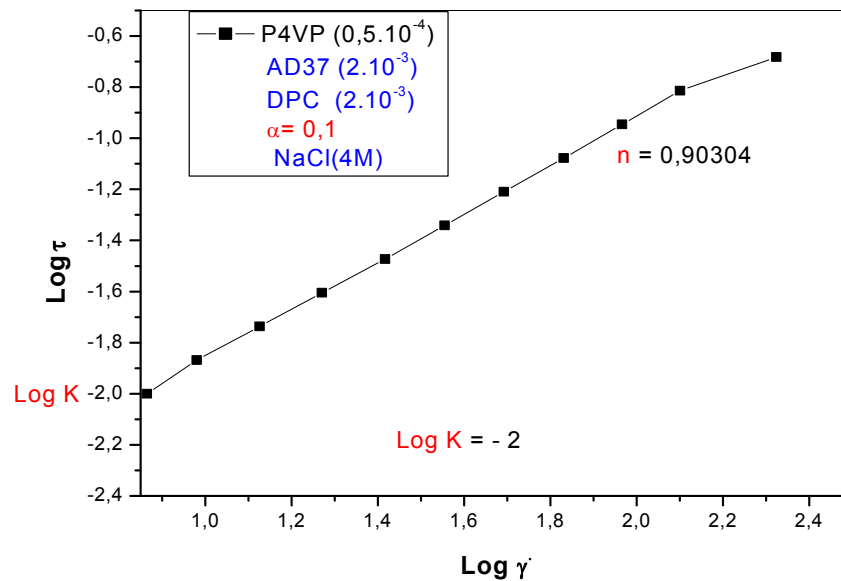


Figure 12: La fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en présence de sel

L'analyse de cette courbe montre que leur comportement rhéologique est représenté soit par modèle d'Herschel-Bulkley avec contrainte seuil $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (Equation 9), soit par le modèle d'Ostwald sans contrainte seuil $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$.

$$\tau = 0,00787 + 0,1353\dot{\gamma}^{0,9031} \quad (9)$$

III.3.1.5. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP} = 0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml en absence de sel

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T=20^{\circ}C$; sont présentées ci-dessous :

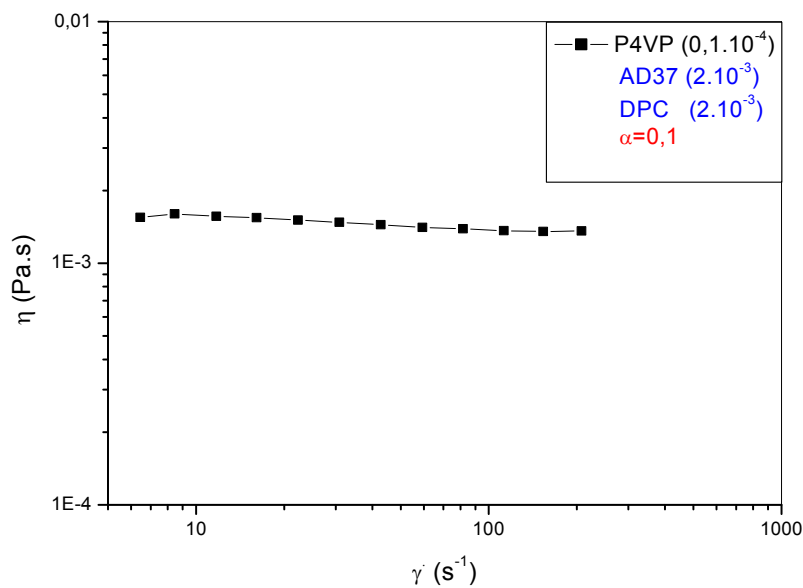


Figure 13: Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en absence de sel

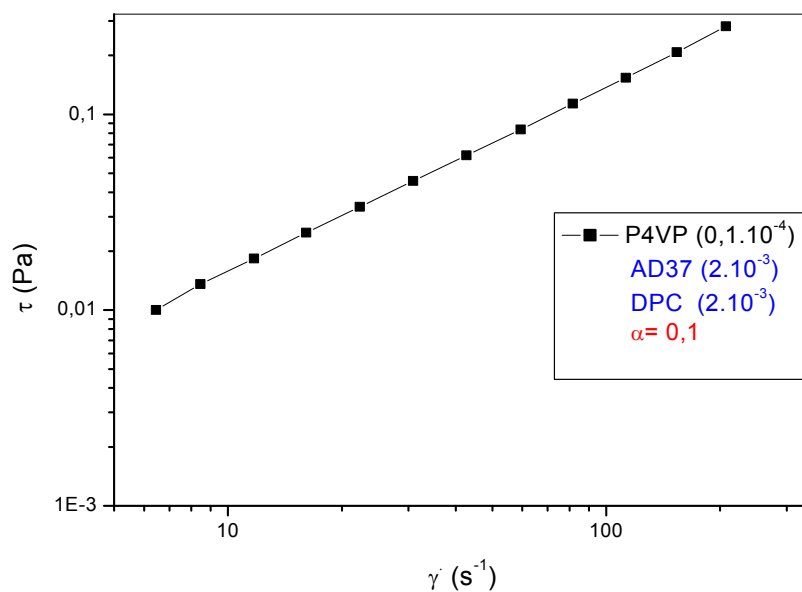


Figure 14: Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en absence de sel

La viscosité décroît linéairement avec une faible pente avec le cisaillement, la solution présente un caractère rhéofluidifiant.

La figure (15), représente la variation logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse.

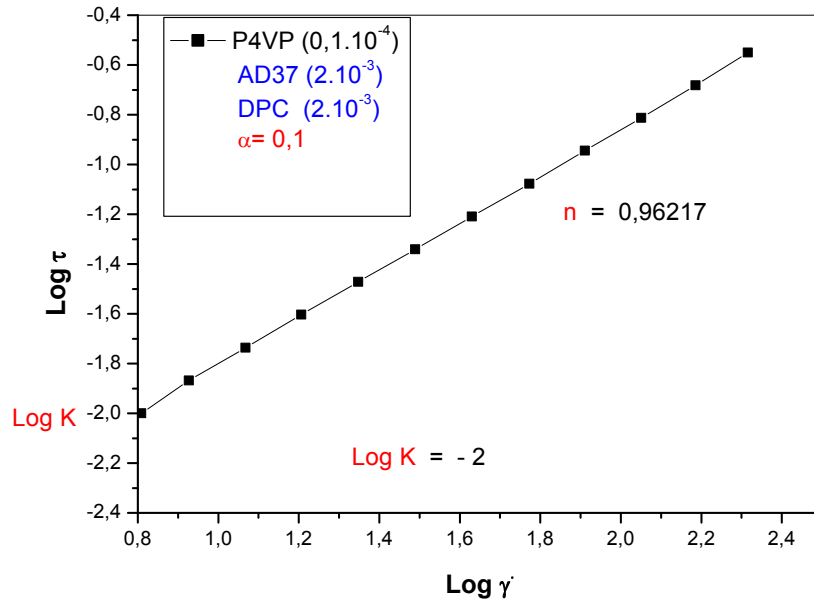


Figure 15: La fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en absence de sel.

L'analyse de cette courbe montre que leur comportement rhéologique est représenté soit par le modèle d'Herschel-Bulkley avec contrainte seuil $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (Equation 10), soit par le modèle d'Ostwald sans contrainte seuil $\tau = k.\dot{\gamma}^n$.

$$\tau = 0,00802 + 0,1353\dot{\gamma}^{0,96217} \quad (10)$$

III.3.1.6. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) avec $C_{P4VP} = 0,1. 10^{-4} g/ml$ en présence de sel

Un comportement rhéoépaississant est observé pour ce mélange (AD37-P4VP-DPC) aux faibles vitesses de cisaillement. L'ajout de NaCl à la solution de polymères a pour effet d'écranter les charges portées par la chaîne de polymère ce qui provoque une contraction de la macromolécule, on constate que la viscosité de la solution reste quasiment constante à fortes vitesses de cisaillement, ce qui permet de la considérer comme newtonienne.

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T=20^{\circ}C$ sont présentées ci-dessous (la figure 16 et 17) ;

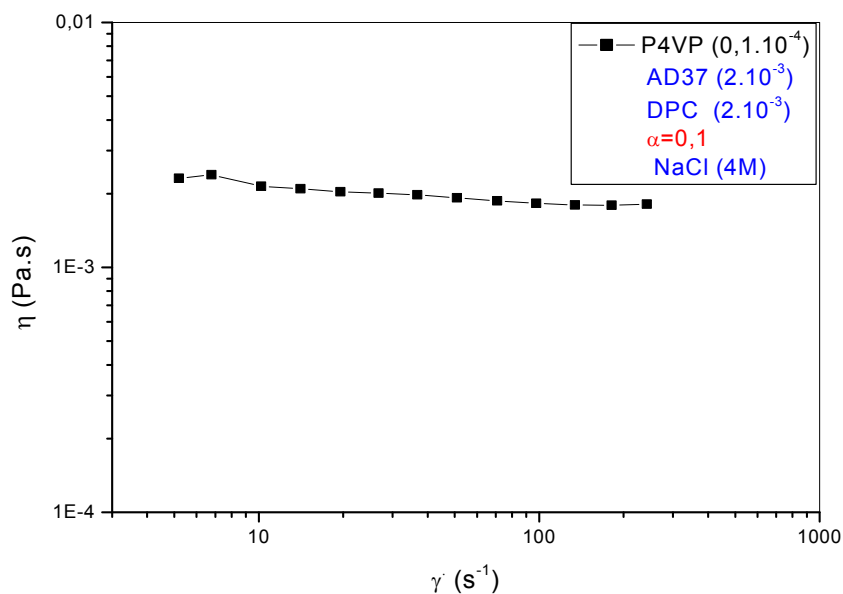


Figure 16: Variation de la viscosité dynamique (Pa.s) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en présence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}g/ml$

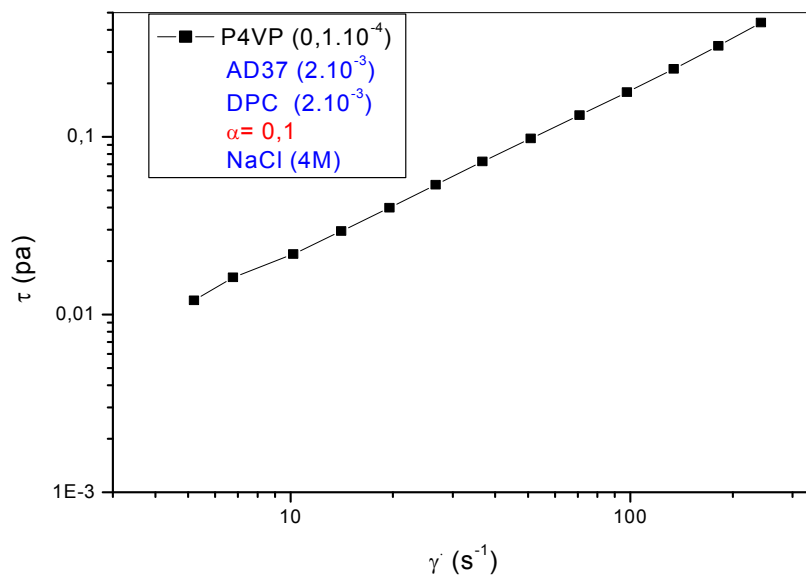


Figure 17: Variation de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en présence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}g/ml$

La figure 18 représente la variation logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse en présence de sel.

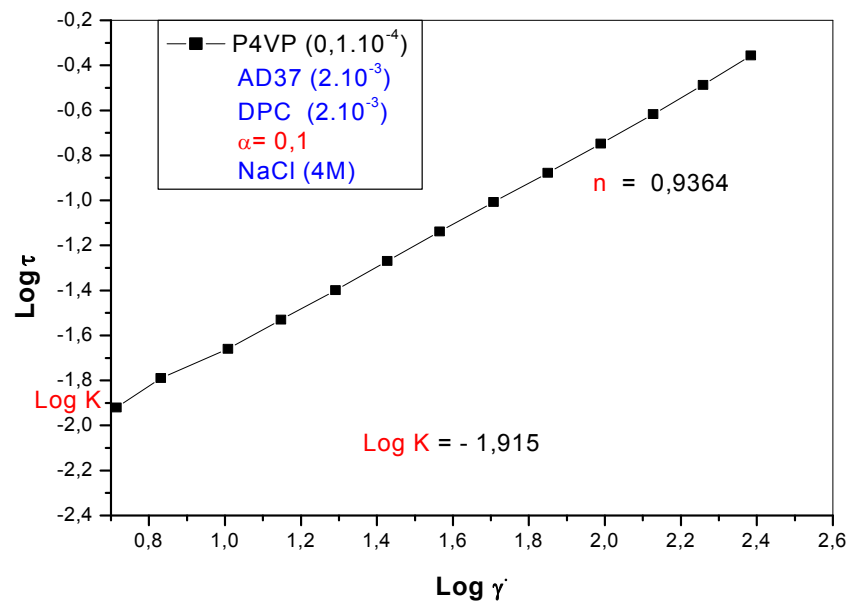


Figure 18: La fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en présence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}g/ml$

L'analyse de cette courbe montre que leur comportement rhéologique est représenté soit par le modèle d'Herschel-Bulkley avec contrainte seuil $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (Equation 11), soit par le modèle d'Ostwald sans contrainte seuil $\tau = k.\dot{\gamma}^n$.

$$\tau = 0,00858 + 0,1473\dot{\gamma}^{0,9364} \quad (11)$$

III.3.1.7. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP}= 0,01. 10^{-4}g/ml$ en absence de sel

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T=20^{\circ}C$ sont présentées ci-dessous (figure 19 et 20).

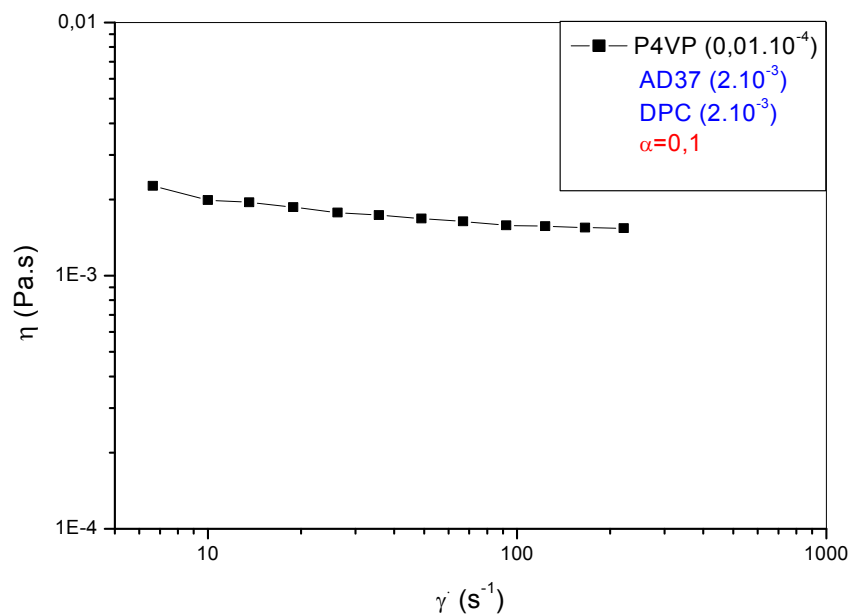


Figure 19: Variation de la viscosité dynamique (Pa.s) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en absence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}g/ml$

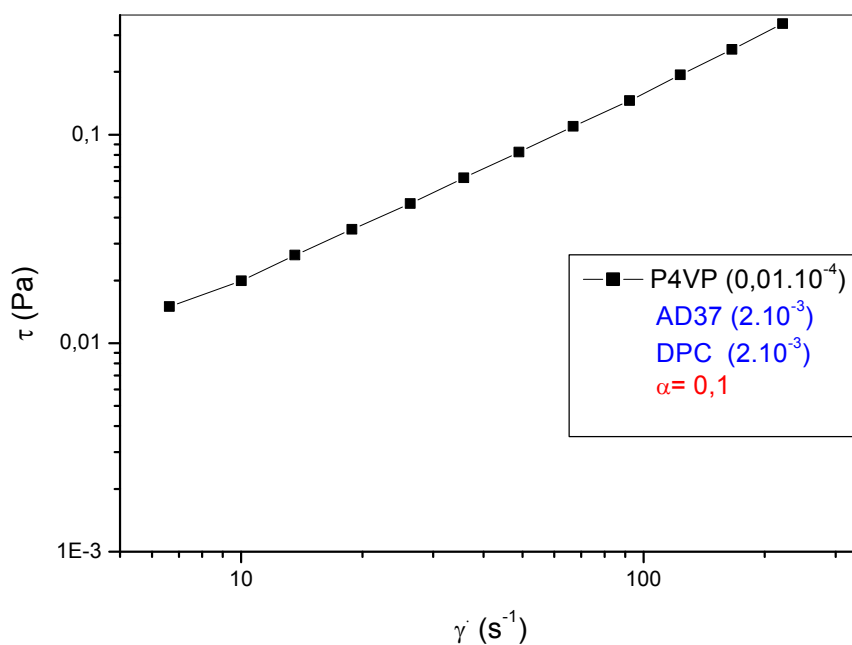


Figure 20: Variation de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en absence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}g/ml$

Un comportement rhéofluidifiant est observé pour le mélange (AD37-P4VP-DPC), dû à l'orientation et la déformation du complexe formé dans l'écoulement. La viscosité diminue et prend la même allure (figure 19).

La figure 21, représente la variation logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse en présence de sel.

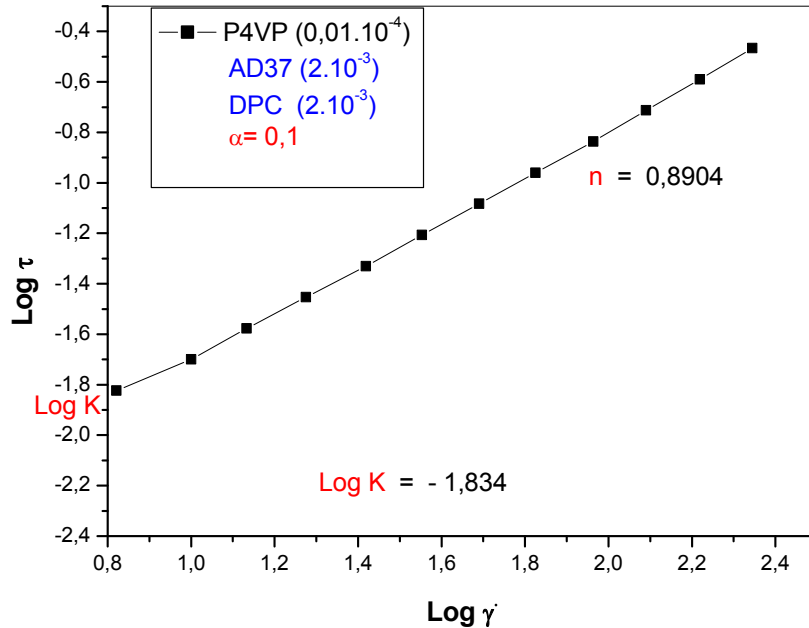


Figure 21: La fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en absence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}g/ml$.

Le comportement rhéologique est représenté soit par modèle de d'Herschel-Bulkley avec contrainte seuil $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (Equation 12), soit par le modèle d'Ostwald sans contrainte seuil $\tau = k.\dot{\gamma}^n$.

$$\tau = 0,00786 + 0,15977\dot{\gamma}^{0,8904} \quad (12)$$

III.3.1.8. Le complexe (AD37-P4VP-DPC) de $C_{P4VP} = 0,01.10^{-4}g/ml$ en présence de sel

La variation de la viscosité dynamique et celle de la contrainte en fonction du gradient de vitesse à $T=20^{\circ}C$ sont présentées ci-dessous (figures 22 et 23).

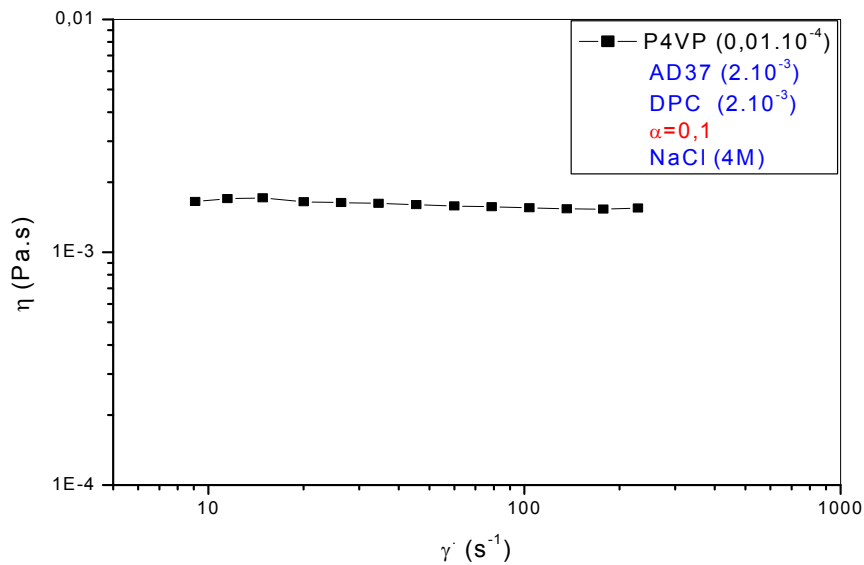


Figure 22: Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en présence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^{-3}\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}\text{g/ml}$.

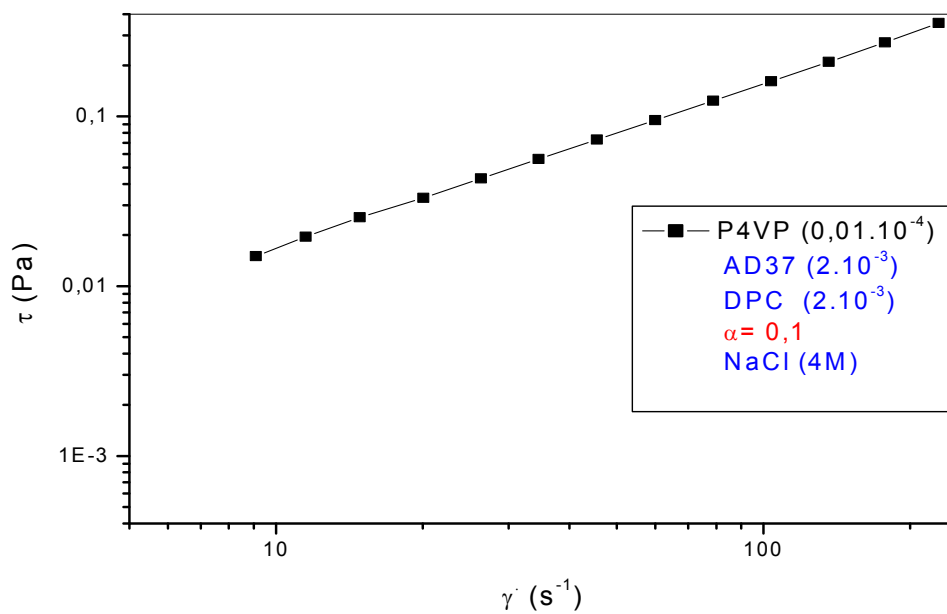


Figure 23: Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}\text{C}$, en présence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}\text{g/ml}$, $C_{DPC}=2.10^{-3}\text{g/ml}$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}\text{g/ml}$.

En présence de NaCl, on constate que la viscosité de la solution reste quasiment constante avec le cisaillement, ce qui permet de la considérer comme newtonienne. On remarque que la viscosité est modifiée par la présence du NaCl.

La figure suivante (24) représente la variation logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse en présence de sel.

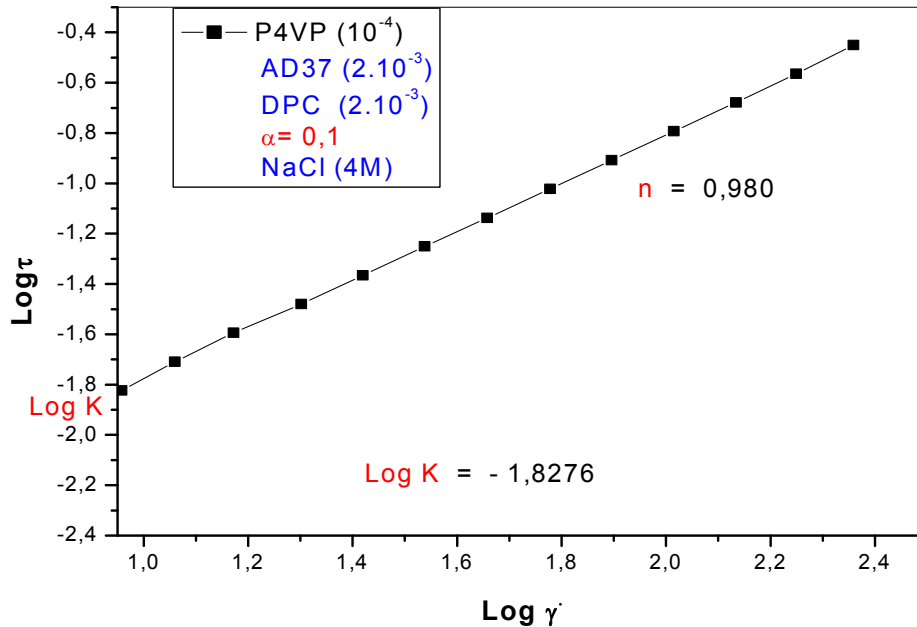


Figure 24: La fonction logarithmique de la contrainte (Pa) en fonction du gradient de vitesse (s^{-1}) du mélange (AD37-P4VP-DPC) à $T=20^{\circ}C$, en présence de sel, avec $C_{AD37}=2.10^{-3}g/ml$, $C_{DPC}=2.10^{-3}g/ml$ et $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}g/ml$.

De la même manière, cette courbe est représentée, soit par le modèle d'Herschel-Bulkley avec contrainte seuil $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ (Equation 13), soit par le modèle d'Ostwald sans contrainte seuil $\tau = k.\dot{\gamma}^n$.

$$\tau = 0,00946 + 0,16079\dot{\gamma}^{0,98} \quad (13)$$

Les modèles rhéologiques du complexe (AD37-P4VP-DPC), sont présentés ci-dessous (Tableau 3)

Tableau 3 : Différents modèles rhéologiques pour le système (AD37-P4VP-DPC)

Le complexe	Modèle rhéologique	Le type de modèle
$C_{P4VP}=10^{-4}$ g/ml en absence de sel	$\tau = 0,02013 + 0,1840\gamma^{0,9121}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
$C_{P4VP}=0,5.10^{-4}$ g/ml en absence de sel	$\tau = 0,008 + 0,1353\gamma^{0,9314}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
$C_{P4VP}=0,1.10^{-4}$ g/ml en absence de sel	$\tau = 0,00858 + 0,1473\gamma^{0,9364}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
$C_{P4VP}=0,01.10^{-4}$ g/ml en absence de sel	$\tau = 0,00786 + 0,15977\gamma^{0,8904}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
$C_{P4VP}=10^{-4}$ g/ml en présence de sel	$\tau = 0,0218 + 0,2107\gamma^{1,1746}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
$C_{P4VP}=0,5.10^{-4}$ g/ml en présence de sel	$\tau = 0,00787 + 0,1353\gamma^{0,9031}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
$C_{P4VP}=0,1.10^{-4}$ g/ml en présence de sel	$\tau = 0,00858 + 0,1473\gamma^{0,9364}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
$C_{P4VP}=0,01.10^{-4}$ g/ml en présence de sel	$\tau = 0,00946 + 0,16079\gamma^{0,98}$	Modèle de Herschet-Bulkley $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$

III.3.2. Influence des différentes concentrations du P4VP ($C_{P4VP}=10^{-4}$; $0,5.10^{-4}$; $0,1.10^{-4}$ et $0,01.10^{-4}$ g/ml) sur le comportement rhéologique du système (AD37-P4VP-DPC) en présence et en absence de sel

Les figures (25) et (26) illustrent l'évolution de la viscosité dynamique du complexe (AD37-P4VP-DPC) en fonction de la vitesse de cisaillement en présence et en absence de NaCl à T=20°C.

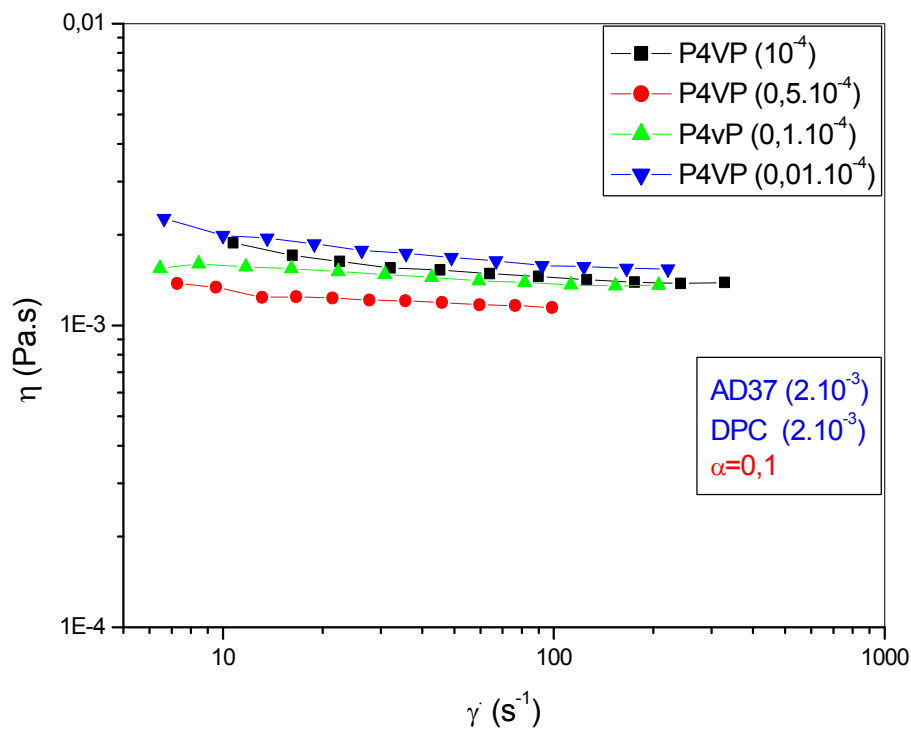


Figure 25: Variation de la viscosité dynamique du mélange (AD37-P4VP-DPC) en absence de sel, à $T=20^{\circ}\text{C}$, en fonction du gradient de vitesse, avec $C_{AD37}=10^{-3}$ g/ml et pour des concentrations variées en P4VP : (■) 10^{-4} g/ml ; (●) $0,5.10^{-4}$ g/ml ; (▲) $0,1.10^{-4}$ g/ml ; (▼) $0,01.10^{-4}$ g/ml

Un comportement rhéofluidifiant est observé pour le mélange (AD37-P4VP-DPC), dû à l'orientation et la déformation du complexe formé dans l'écoulement. La viscosité diminue et prend la même allure (figure 25). Ainsi, la viscosité augmente lorsque la concentration en P4VP diminue. Un comportement newtonien est observé aux fortes vitesses de cisaillement et pour des faibles concentrations en P4VP, suivi par une diminution de la viscosité (comportement rhéofluidifiant) dû à la désorganisation du réseau ainsi formé, cette dépendance du taux de cisaillement, a été reporté précédemment pour plusieurs systèmes de polymères associatifs de natures variées et influencé par la concentration au polymère (P4VP) ajouté dans le système. En effet, la présence du P4VP en faibles quantités augmente la viscosité du complexe suite aux interactions électrostatiques entre les deux polymères avec la formation d'un complexe polymère-polymère et polymère-tensioactif.

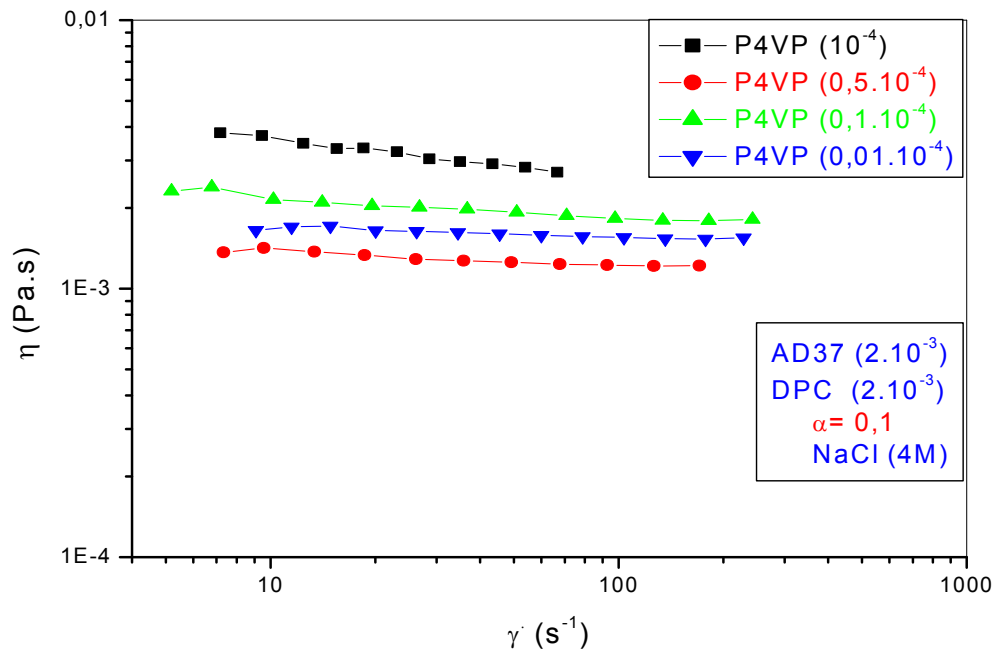


Figure 27: Variation de la viscosité dynamique du mélange (AD37-P4VP-DPC) en présence de NaCl (4M), à $T=20^{\circ}\text{C}$ en fonction du gradient de vitesse, avec $C_{AD37}=10^{-3}$ g/ml et pour des concentrations variées en P4VP : (■) 10^{-4} g/ml ; (●) $0,5.10^{-4}$ g/ml ; (▲) $0,1.10^{-4}$ g/ml ; (▼) $0,01.10^{-4}$ g/ml.

En présence de NaCl (figure 26), l'écart entre les courbes devient important en fonction de la concentration en P4VP, et les valeurs de la viscosité sont très faibles par rapport aux valeurs enregistrées en figure 25. Un comportement newtonien est observé aux faibles vitesses de cisaillement et pour des faibles concentrations en P4VP, suivi par une diminution de la viscosité (comportement rhéofluidifiant). Pour des vitesses de cisaillement supérieures à 70 s^{-1} , un deuxième plateau newtonien est observé pour des faibles concentrations en P4VP. Ces différentes zones de variation de viscosité traduisent des changements structuraux de la solution sous l'effet du cisaillement. Ainsi, un comportement rhéofluidifiant est observé pour le mélange (AD37-P4VP-DPC), dû à l'orientation et la déformation du complexe formé dans l'écoulement à fortes concentrations en P4VP.

En présence de NaCl, la solution présente le caractère rhéofluidifiant aux forts taux de cisaillement, où les valeurs de la viscosité sont incomparables à celle du complexe (AD37-P4VP-DPC), ceci est dû au phénomène d'écrantage des charges portées par l'AD37 (effet de sel). Pour le polymère de faible masse (P4VP), la viscosité décroît linéairement avec une faible pente par rapport au polymère référence (AD37) avec le cisaillement, la solution présente un caractère rhéofluidifiant. En présence de NaCl, on constate que la viscosité de la

solution reste quasiment constante avec le cisaillement, ce qui permet de la considérer comme newtonienne.

III.3.3. Comparaison entre les deux systèmes :(AD37-P4VP-DPC) et (AD37-P4VP-SDS)

L'étude rhéologique du système (AD37-P4VP-SDS) a été reportée précédemment [8], qui concerne du comportement différent au complexe (AD37-P4VP-DPC) à cause de la nature de la tête polaire du tensioactif (voir chapitre I : [Complexe polymère-tensioactif]).

Le système (AD37-P4VP-SDS) est influencé par l'augmentation de la vitesse de cisaillement qui réduit la viscosité du système. Une forte viscosité est enregistrée aux faibles taux de cisaillement, traduisant la forte interaction entre le tensioactif et le complexe causé par la répulsion électrostatique entre les groupements carboxyles de l'AD37, suivie par des interactions hydrophobes, qui engendrent la formation des micelles polymère-tensioactif.

D'autre part, une faible influence de la vitesse de cisaillement sur le complexe (AD37-P4VP-DPC), due à la forte interaction de type électrostatique entre le complexe tensioactif-polymère.

III.3. Conclusion

Cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence deux caractères (rhéofluidifiant et rhéoépaississant) des systèmes étudiés. Le comportement rhéologique des mélanges (AD37-P4VP-DPC) en absence de sel est un rhéofluidifiant et un comportement rhéoépaississant aux fortes concentrations en P4VP. En présence de sel et aux faibles taux de cisaillement, le comportement est newtonien, il devient rhéofluidifiant dans la zone intermédiaire, puis newtonien pour les taux de cisaillement élevés.

Le système (AD37-P4VP-SDS) représente un comportement rhéofluidifiant en absence de sel, due à la forte interaction entre le tensioactif et le complexe (interaction électrostatique) causé par la répulsion électrostatique entre les groupements carboxyles de l'AD37, et les ions sulfates de mêmes signes présents dans les molécules du tensioactif, suivie par des interactions hydrophobes, qui engendre la formation des micelles polymère-tensioactif. En revanche, les résultats de cette étude ont montrés que l'ajout de NaCl entraîne une diminution de la viscosité pour les deux systèmes (AD37-P4VP-DPC) et (AD37-P4VP-SDS).

En fin, on peut dire que le comportement rhéologique du complexe (AD37-P4VP) est influencé fortement par la présence du SDS que le DPC, due aux répulsions électrostatiques entre le SDS et L'AD37 (de même charge).

REFERENCES

- [1] : G. Bai, M. Nichifor, A. Lopes, M. Bastos, J. Phys. Chem., B 109 46:21681 ,**2005**.
- [2] : P. Deo, N. Deo, P. Somasundaran, Langmuir .,21: 9998 ,**2005**.
- [3] : R.S. Farinato, P.L. Dubin (Eds.), Colloid-Polymer Interactions, From Fundamentals to Practice, Wiley and Sons, New York., **1999**.
- [4] : S. Zhou, B. Chu, Adv. Mater., 12: 545, **2000**.
- [5] : M.A. Villetti, R. Borsali, J.S. Crespo, V. Soldi, K. Fukada, Macromol. Chem. Phys., 205 (7) : 907 ,**2004**.
- [6] : C.Ghezouali ,These Magister , Interactions des polyelectrolytes complexes tensioactifs,Uni .Tlemcen (LAEPO)., **2010**.
- [7] :Chang , Feret , Luckham et Rossi, Ramos-Tejada , Heinz; M'bodj .,**2005**.
- [8]: L.Tennouga , K.Medjahed, A.Mansri,B.Bouras,B.Grassl ., 4 (3):1089-1092,**2012**.

CONCLUSION GENERALE

Les principales interactions entre les polyélectrolytes et les tensioactifs de même charges ou de charge opposés sont les interactions et les répulsions électrostatiques, et les interactions hydrophobes, mais les propriétés générales des systèmes polymères / tensioactif peuvent être comprises qualitativement en admettant que seules les interactions hydrophobes et électrostatiques sont d'importance.

Dans ce travail, nous n'avons étudié l'effet de la concentration en P4VP en présence et en absence de sel sur le comportement rhéologique du système (AD37-P4VP-DPC). Bien évidemment, les profils des interactions seraient fondamentalement changés le comportement rhéologique du complexe en présence de sel du fait de l'écrantage des charges des polymères (AD37). Cette étude a permis de mettre en évidence deux caractères (rhéofluidifiant et rhéoépaississant) des systèmes étudiés. Le comportement rhéologique des mélanges (AD37-P4VP-dpc) en absence et en présence de sel est un rhéofluidifiant. En présence de sel et aux faibles taux de cisaillement, le comportement rhéofluidifiant à forte concentration en P4VP, il devient un comportement rhéoépaississant à faible taux de cisaillement, la contrainte augmente et la viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente (rhéofluidifiant) à forte vitesse de cisaillement.

La complexation du système (AD37-P4VP) est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate et l'atome d'azote du cycle pyridinique. Cette réaction dépend de la quantité de proton présent dans le milieu. L'addition des protons au système (AD37-P4VP) cause en même temps la protonation des fonctions pyridiniques et la neutralisation des ions carboxylate (COO^-) présents dans la chaîne d'AD37, pour les transformer aux fonctions pyridinium et acides carboxyliques respectivement. Ainsi, la viscosité augmente lorsqu'on ajoute le DPC au système, due à la forte interaction de type électrostatique entre le complexe tensioactif-polymère.

En présence de NaCl (figure 28), l'écart entre les courbes devient important en fonction de la concentration en P4VP, et les valeurs de la viscosité sont très faibles par rapport aux valeurs enregistrées (figure 27), suivi par une diminution de la viscosité (comportement rhéofluidifiant). Pour des vitesses de cisaillement supérieures à 70 s^{-1} , un deuxième plateau newtonien est observé pour des faibles concentrations en P4VP. Ces différentes zones de variation de viscosité traduisent des changements structuraux de la solution sous l'effet du cisaillement. Ainsi, un comportement rhéofluidifiant est observé pour le mélange (AD37-

P4VP-DPC), dû à l'orientation et la déformation du complexe formé dans l'écoulement à fortes concentrations en P4VP, Puis, on détermine les modèles rhéologiques du système (AD37-P4VP-DPC) à différentes concentrations de P4VP en présence et en absence de sel pour justifier le comportement rhéologique du complexe.

D'autre part, nous concluons après avoir comparé les résultats obtenus avec le complexe (AD37-P4VP-SDS). L'ajout du SDS au complexe (AD37-P4VP) provoque une augmentation significative de la viscosité dynamique du système. Le mécanisme d'interaction du système ternaire (AD37-P4VP-SDS) peut être proposé principalement par viscosimétrie, qui met en évidence les interactions électrostatiques attractives entre ions sulfate et ions pyridiniums de charges opposées, et répulsives entre ions sulfate et carboxylate de même signe, et les interactions hydrophobes entre les agrégats micellaires et les segments hydrophobes du complexe (AD37-P4VP).

ملخص

لقد توصلنا من خلال عملنا هذا الذى يتضمن فى دراسة الريولوجية للمركب (AD37-P4VP-DPC) فى وجود وغياب الملح وفى وسط مائى عند 20 °م. اثبتنا ان اللزوجة الديناميكية قد تتأثر بوجود و غياب الملح و ذلك ناتج عن عامل الحاجب الذى يقلل من عملية التجاذب والتنافر الكهربائى فى المركب. وقد تبين لنا ان تركيز البوليمير قد يؤثر تأثيرا فعالا خاصة فى حالة وجود الP4VP فى المركب (AD37-P4VP-DPC) بتركيز ضعيف (0,01 10^{-4} غ/مل) حيث ينتج عند اضافة الP4VP بكميات ضعيفة الى المركب ارتفاعا محسوسا فى اللزوجة الديناميكية لهذا الأخير. وبالتالي، قد حددنا النماذج الريولوجية للنظام، لتبرير السلوك الريولوجية للمجمع. ومن جهة اخرى نستنتج بعد المقارنة بين هذه النتائج المتحصل عليها مع المركب (AD37-P4VP-SDS). ان تأثير ال SDS فى السلوك الريولوجى اكثر من تأثير DPC مع المركب. وذلك ناتج عن وجود تجاذب كهربائى بين المعقد (AD37-P4VP) و DPC و وجود تنافر كهربائى بين SDS والمعقد (AD37-P4VP) وهذا الاخير قد يثاثر بمعدل القص مقارنة مع المركب (AD37-P4VP-DPC).

الكلمات المفتاحية: البوليمير, عامل الحاجب, الريولوجية, بمعدل القص.

Résumé

Nous sommes venues à travers notre travail, qui inclut dans l'étude du comportement rhéologique du complexe (AD37-P4VP-DPC). On prouve, la viscosité dynamique peut être affectée par la présence et en absence de sel (phénomène d'écrantage), ce qui réduit les interactions et les répulsions électrostatiques entre les molécules dans le complexe. Les résultats obtenus démontrent que l'interaction du système (AD37-P4VP-DPC) est plus prononcée pour les faibles concentrations en P4VP ($0,01 \cdot 10^{-4}$ g/ml) qui augment la viscosité de système. L'ajout du DPC au complexe (AD37-P4VP) provoque une augmentation significative de la viscosité dynamique du système avec la fixation du degré de neutralisation ($\alpha = 0,1$). Ainsi, nous avons identifié les modèles rhéologiques du système à différent concentration de P4VP, en présence et en absence de sel, pour justifier le comportement rhéologique du complexe.

D'autre part, nous concluons après avoir comparé les résultats obtenus avec le complexe (AD37-P4VP-SDS).

Mots clés: Degré de neutralisation, Viscosité dynamique, Les modèles rhéologiques, Le comportement rhéologique.

ABSTRACT

We came across our work, which includes the study of the rheological behavior of complex (AD37-P4VP-DPC). It shows, the dynamic viscosity may be affected by the presence and in the absence of salt (phenomenon screening), wich reducing the electrostatic interactions and repulsions between molecules in the complex. The results show the interaction of the system (AD37-P4VP-DPC) is more pronounced for low concentrations of P4VP ($0,01 \cdot 10^{-4}$ g / ml), which is increased viscosity of the system.

The addition of DPC in the complex (AD37-P4VP) causes a significant increase in the dynamic viscosity of the system with fixing the degree of neutralization ($\alpha = 0.1$). Then, we determine the rheological models of the system to different concentration of P4VP in the presence and absence of salt to justify the rheological behavior of the complex.

On the other hand, we conclude after comparing the results obtained with the complex (AD37-P4VP-SDS).

Keywords: Degree of neutralization, dynamic viscosity, the rheological models, the rheological behavior.

