

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



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

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

Mémoire de master en chimie

Option: *Chimie Macromoléculaire*

Présenté par

**Mr AYAD Hichem**

**Caractérisation physico-chimique d'un polyélectrolyte  
anionique dans un milieu aqueux par viscosimétrie et pototiométrie**

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

M <sup>r</sup>	Ali MANSRI	Président	Professeur	Univ.de Tlemcen
M <sup>me</sup>	Esma CHOUKCHOU-BRAHAM	Examinatrice	Maitre de conférences A	Univ. de Tlemcen
M <sup>r</sup>	Kamel Ismet BENABADJI	Examineur	Maitre de conférences B	Univ. de Tlemcen
M <sup>r</sup>	Lahcène TENNOUGA	Encadreur	Maitre de conférences A	EPST de Tlemcen



## *Remerciements*

*Dernière touche au manuscrit, les remerciements n'en sont pas moins importants: en général, c'est par là que commence la lecture. Importants peut – être aussi parce qu'il s'agit de la seule partie non scientifique avant des centaines de pages de texte, déséquilibre flagrant quand on sait ce qu'impliquent ces années de recherche sur le plan humain.*

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

*Un grand merci à tous l'équipe de formation LAEPO: Aïi MANSRI, Lahcène TENNOUGA, Ismet BENABADJI, Esma CHOUKCHOU-BRAHAM, Kouider MEDJAHAEED.*

*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'Ecole Préparatoire de Tlemcen a suivi ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements pour m'avoir encadrée, conseillée et encouragée tout au long de ce travail de recherche, et également pour la confiance qu'il m'a accordée.*

*Mes remerciements s'adressent également à monsieur I. BENABADJI et madame E. CHOUKCHOU-BRAHAM Maîtres de Conférences à l'Université de Tlemcen pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Mes remerciements vont également à tous mes amis du LAEPO, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail : Ahmed, Hadj, Hocine, Rachid, Abderrahim, nousseiba, hanane , chokria, djawhare, moufida, anissa 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 à tous les personnes qui m'ont aidé en particulièrement B. BOURAS , S. BELMILOUDE .*

*Grand merci pour ma famille, mes amis pour leurs encouragements et leur soutien.*

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

*Bref, un grand merci à tous...*

*AYAD HICHEM*

## **LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

SDS :	Le dodécyl sulfate de sodium
$C_{\text{SDS}}$ :	Concentration massique de l' SDS
(P4VP/HCl-co-AM):	chlorure de poly(4-vinylpyridine-co-acrylamide)
CMC :	La concentration micellaire critique
CAC :	Concentration d'agrégation critique
$X_2$ :	Concentration de saturation de polymère
PEs :	Polyélectrolytes
$\tau$ :	La contrainte de cisaillement
$\dot{\gamma}$ :	Le gradient de vitesse
$\sigma$ :	Conductivité de la solution
$\bar{M}_n$ :	La masse moléculaire moyenne en nombre
$\bar{M}_p$ :	La masse moléculaire moyenne en poids
$\bar{M}_z$ :	La masse moléculaire moyenne en « Z »
$\bar{M}_V$ :	La masse moléculaire moyenne viscosimétrique
$I_p$ :	La polydispersité
$C^*$ :	La concentration de recouvrement
$[\eta]$ :	La viscosité intrinsèque du polymère.
$f$ :	Taux de charge
$a$ :	La taille d'un monomère
$b$ :	La distance entre deux charges successives
$l_B$ :	Longueur de Bjerrum
T :	Température
$\zeta_c$ :	Paramètre de charge

$\zeta_c^*$ :	Paramètre de densité de charge critique
I :	La force ionique
$k^{-1}$ :	La longueur de Debye-Hückel
$L_e$ :	Longueur de persistance électrostatique
$L_0$ :	La longueur de persistance intrinsèque
$L_T$ :	La longueur de persistance totale
$p$ :	Le paramètre d'empilement
G :	La conductance électrique
K :	Constante de cellule
R :	Résistance de la solution
$\rho$ :	Résistivité de la solution
$\eta$ :	Viscosité dynamique
$T_K$ :	Température de Krafft

## **Table des matières**

<b>Introduction générale</b> .....	1
Référence bibliographique.....	3

### **CHAPITRE I : RAPPELS SUR LES POLYMERES EN SOLUTION**

I. Rappelles sur les polymères.....	4
I.1. Généralité.....	4
I.2. Les grandeurs moléculaires moyennes.....	5
I.3. La polydispersité.....	6
II. Les polymères en solution.....	7
II.1. Polymères neutre.....	7
II.2. Polyélectrolyte.....	8
II.2.1. Définition.....	8
II.2.2. Classification.....	8
II.2.2.1. Selon leur origine.....	9
II.2.2.2. Selon la nature de la charge.....	10
II.2.2.2. Selon l'interaction avec le solvant.....	11
II.2.2.4. Selon l'architectural.....	13
II.2.3. Propriétés générales des chaînes des polyélectrolytes.....	13
II.2.4. Application.....	15
Référence bibliographique.....	18

### **CHAPITRE II : LES TENSIOACTIFS ET LES INTERACTIONS POLYMERE**

#### **TENSIOACTIF**

I. Historique.....	19
II. Définition.....	19
III. Classification.....	19
III.1. Anionique.....	20
III.2. Cationique.....	20
III .3. Amphotère.....	21

III .4. Non-ioniqu.....	21
IV. Caractéristiques des agents tensioactifs.....	22
IV.1. Adsorption aux interfaces.....	22
IV.2. Autoagregation ou micellisation.....	24
IV.3. Concentration micellaire critique (CMC).....	26
IV.4. Méthode de mesure.....	26
IV.5. Solubilité.....	27
V. Interaction polymère tensioactif.....	28
V.1. Introduction.....	28
V.2. Interaction polymère-tensioactif.....	29
V.3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif.....	29
Référence bibliographique.....	31

### **CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

I. Conductimétrie.....	33
I.1. Introduction.....	33
I.2. Rappels théorique.....	34
I.3. Appareillage utilisé.....	36
II. Rhéologie.....	37
II.1. Introduction.....	37
II.2. Rappels théorique.....	38
II.3. Appareillage utilisé.....	40
Référence bibliographique.....	41

### **CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE**

I. Introduction.....	42
II. Produits utilisés.....	43
III. Mode opératoire.. ..	44
III.1. Préparation de la solution du polymère.....	44
III.2. Préparation de la solution du tensioactif.....	44
III.3. Préparation de la solution salée.....	44



IV. Etudes de comportement de copolymère.....	44
IV.1. Etude rhéologique.....	44
IV.2. Etude conductimétrique.....	46
IV. 2.1. En absence du sel.....	46
IV.2.2. En présence du sel.....	46
IV.5. Etude conductimétrique de comportement de SDS.....	47
IV.5. 2. En absence du sel.....	48
IV.5. 1. En présence du sel.....	49
IV.6. Etude conductimétrique du mélange SDS +copolymère.....	50
Référence bibliographique.....	52
<b>Conclusion générale</b> .....	53

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications.

Les chaînes de polymères sont constituées de briques élémentaires à répétition, liées de manière covalente. Elles se trouvent aussi bien à l'état solide, liquide ou en solution. Dans le cas des polymères en solution, deux grandes classes sont distinguées : les polymères neutres et les polyélectrolytes [1].

Un polyélectrolyte est un polymère ionique comportant un grand nombre de sites ioniques et ayant une continuité des régions d'interactions ioniques [2]. Une fois dissous dans un solvant polaire comme l'eau, le polymère se dissocie, et apparaissent des charges sur son squelette et des contre-ions en solution. La charge est dépendante des groupements chimiques présents et parfois du pH de la solution.

L'existence des charges électrostatiques confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles [1]

Le P4VP 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, de nombreuses études ont été faites dans notre laboratoire telles que l'étude du comportement en solution aqueuse des poly(4-vinylpyridine)s [3].

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier

La copolymérisation de ces deux polymères ouvre un grand champ de recherche qui ouvre un grand champ d'application.

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, possèdent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ils sont utilisés dans différentes applications très importants et particulières tel que les détergents, émulsion [4]

Le tensioactif utilisé dans ce mémoire est le dodécyl sulfate de sodium (SDS), c'est un tensioactif anionique possédant des propriétés intéressantes grâce à sa structure amphiphile. Il est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce

qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampoings et les dentifrices, ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive [5]. Cette molécule amphiphile a fait l'objet de plusieurs études [6-11].

Souvent, les polymères et les tensioactifs entrent dans la composition de nombreuses formulations cosmétiques pour obtenir des effets complémentaires. Les polymères servent surtout à contrôler la rhéologie des solutions ; par contre, les tensioactifs sont utilisés pour leur mouillabilité, leur solubilisation, leurs propriétés émulsifiantes et de détergence. Lorsqu'ils sont présents en même temps, les polymères et les tensioactifs peuvent avoir un effet synergique et cela risque d'entraîner d'importantes modifications des propriétés du système qui sont parfois indésirables, mais souvent bénéfiques. La connaissance des caractéristiques de l'interaction des polymères et des tensioactifs va aider à la compréhension et faciliter l'optimisation des propriétés d'une formulation. [12]

Divers techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature de ces interactions, tel que mesures de la viscosité et de la conductivité, RMN, diffusion des neutrons et potentiométrie...[13-14].

Dans ce travail nous avons étudiés le comportement du système chlorure du poly(4-vinylpyridine-co-acrylamide) (P4VP/HCl-co-AM) en présence du tensioactif dodécyl sulfate de sodium (SDS) par rhéologie et conductimétrie.

Le compte rendu de cette recherche, sera présenté dans ce manuscrit en quatre chapitres.

Le premier chapitre décrit une revue bibliographique sur les polymères en solution ainsi que les propriétés des polyélectrolytes.

Le deuxième chapitre consiste en une étude bibliographique sur les tensioactifs et les interactions polymères - tensioactifs.

Le troisième chapitre présente les principes et les détails pratiques des techniques expérimentales employées dans ce travail.

Dans le quatrième chapitre nous présentons et nous discutons les résultats expérimentaux de l'interaction polymère -tensioactif

**Références bibliographiques**

- [1] Bouchikhi N. Thèse de magister. Algérie: Université de Tlemcen; (2010)
- [2] Hess M, Jones R.G, Kahovec J. Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions; IUPAC Recommendations (2006)
- [3] Baba O. Thèse de magister. Algérie : Tlemcen ; (2012)
- [4] Bouras B Thèse de magister. Algérie : Université de Tlemcen; (2007)
- [5] Bekkour K, Lounis M, Rhéologie 6, 38–44 (2004).
- [6] Gilat N, Lagerge S, Kamyshny A, Dan T. Major, Shlomo Magdassi, Journal of Colloid and Interface Science 320, 74–81 (2008).
- [7] Mandeep Singh B, Aman K , Miller J.D , V.K. Paruchuri, Journal of Colloid and Interface Science 278, 472–477 (2004).
- [8] Kelarakis A, Chaibundit C , Krysmann M.J, Havredaki V, Viras K, Ian W. Hamley, Journal of Colloid and Interface Science 330, 67– 72 (2009).
- [9] Beheshti N, Kaizheng Z, Anna-Lena K, Bo N, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 328, 79–89 (2008).
- [10] Jaroslav M. Katona , Verica J. Sovilj, Lidija B. Petrovic, Carbohydrate Polymers 79, 563– 570 (2009).
- [11] Jaroslav M. Katona, Verica J. Sovilj, Lidija B. Petrovic, Carbohydrate Polymers 74, 193–200 (2008).
- [12] Le neindre B, Cancouët P. Formulation des polymères synthétiques en cosmétique, (2011)
- [13] Rio J.M, Prieto G, Sarmiento F and Mosquera V. Langmuir; 11:1511 (1995)
- [14] Desnoyers J.E, Carnon G, Beulieu S and Perron G. Langmuir;11:1905 (1995)

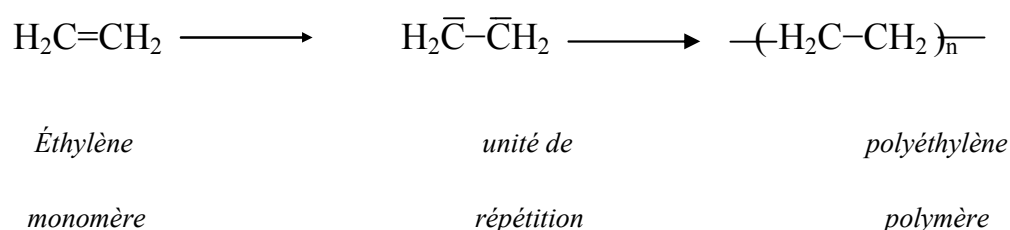
# **CHAPITRE I**

## **RAPPELS SUR LES POLYMERES EN SOLUTIONS**

## I.1. Généralités

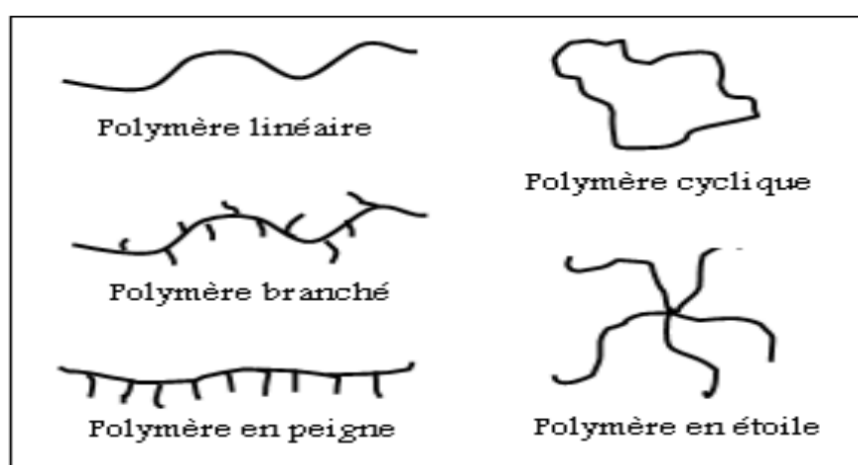
Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties », poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Ainsi, cette grosse molécule est appelée macromolécule [1, 2].

Le plus simple des polymères à considérer est l'homopolymère linéaire de formule  $(-A-)_n$ , **A** désigne le motif de répétition ou le monomère et **n** le degré de polymérisation [3].



**Figure I.1:** Exemples de structure chimique de polyéthylène

La très grande variété de ces systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leur architecture, leur structure, leur nature, ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale, comme par exemple le caoutchouc naturel ou les protéines) ou synthétique (comme par exemple le polystyrène), neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés, leur architecture peut être variée (polymère en étoile, cyclique, branché, etc...) [4].



**Figure I. 2:** Exemples d'architectures d'homopolymères

### I.2. Les grandeurs moléculaires moyennes [5]

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

La masse moléculaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$ , définie par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{I.1})$$

La masse moléculaire moyenne en poids  $\overline{M}_p$ , définie par :

$$\overline{M}_p = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{I.2})$$

La masse moléculaire moyenne en « Z »  $\overline{M}_z$ , définie par :

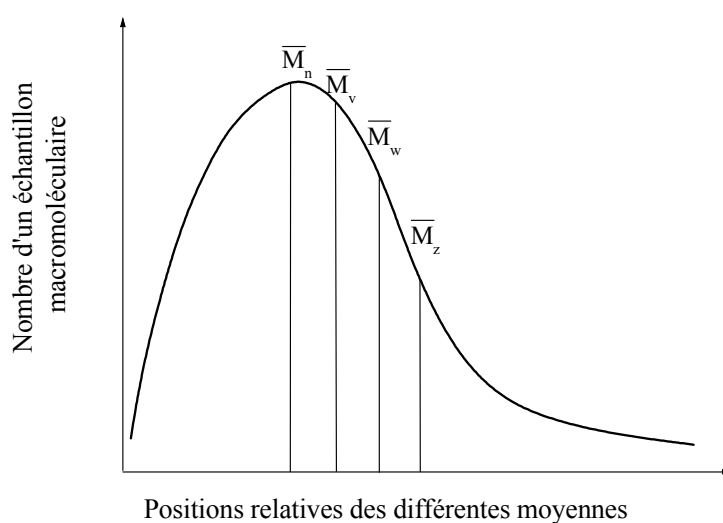
$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (\text{I.3})$$

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

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (\text{I.4})$$

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





**Figure I.3 :** Courbe de répartition en nombre d'un échantillon macromoléculaire et positions relatives des différentes moyennes [6].

### I.3. La polydispersité

Les systèmes les plus fréquents sont ceux où le polymère est formé d'un ensemble de particules de tailles différentes dont la répartition suit la loi de distribution.

L'étude théorique de tels mélanges présente, malgré la complexité, un intérêt tout particulier du fait de l'existence du fractionnement et de son application à la caractérisation des différentes espèces. On définit l'indice de polydispersité comme suit:

$$I_p = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} \quad (\text{I.5})$$

Dans le cas où  $I_p = 1$ , le polymère est dit isomoléculaire, et plus  $I_p$  est grand plus que le polymère est polydisperse.

## II. Polymères en solution

### II.1. Polymère neutre

Ce sont des polymères non chargés solubles dans la plus part des cas dans des solvants organiques. De ce fait, ils sont moins utilisés que ceux chargés hydrosolubles.

#### II.1.1. Comportement en solution

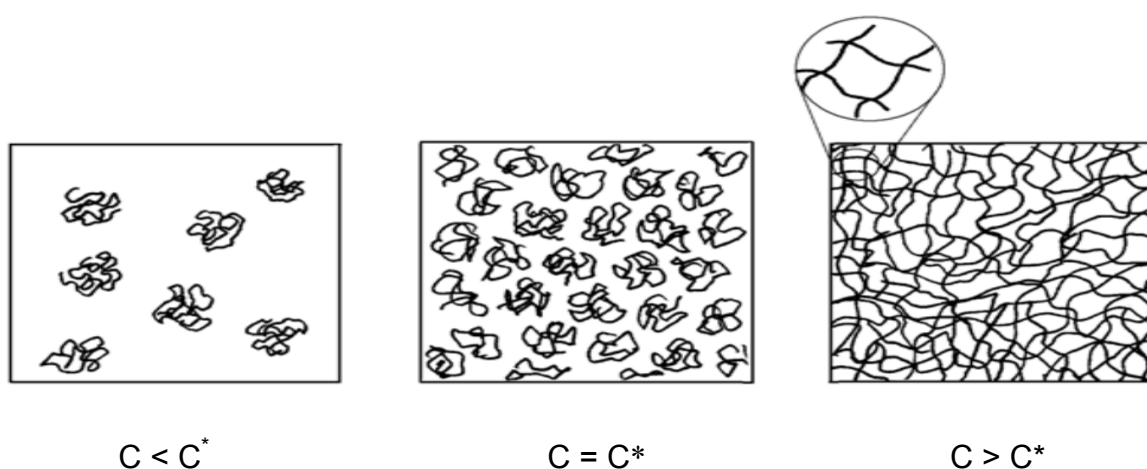
La conformation adoptée par les chaînes de polymères dépend énormément de la nature du solvant. La concentration en polymères est également un paramètre essentiel; aux faibles concentrations, les chaînes n'interagissent pas entre elles, elles sont isolées, la solution est 'diluée'. Lorsque la concentration augmente, les chaînes commencent à être en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime «semi-dilué». La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration de recouvrement  $C^*$ . Enfin, aux très fortes concentrations, les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est «concentrée». Lorsqu'il n'y a plus de solvant dans la solution, le polymère est à l'état fondu [7].

La concentration de recouvrement peut être calculée par plusieurs méthodes parmi lesquelles, citons celle proposée par Frish et Simha [8]:

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (\text{I.6})$$

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

La figure (I.4) représente le passage d'un régime dilué à un régime semi-dilué.



**Figure I.4 :** Schéma simplifié du passage des solutions de polymères du régime dilué au régime semi-dilué



- l'interaction avec le solvant

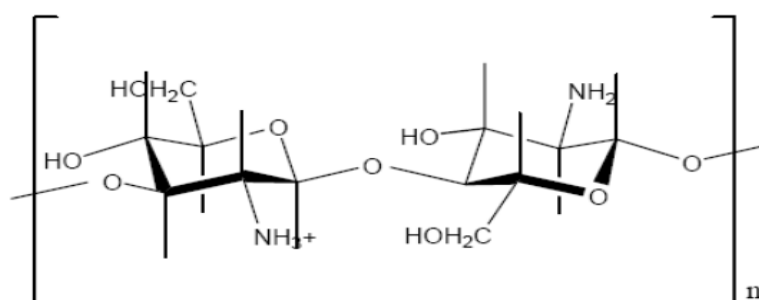
### II.2.2.1. Classification selon leur origine

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

- Les polyélectrolytes naturels
- Les polyélectrolytes synthétiques

#### a. Les polyélectrolytes naturels [11]

L'origine naturelle leur donne des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité. Ainsi, de plus en plus de matériaux recherchés pour des applications médicales sont des PEs naturels. Les polysaccharides, les protéines et les polynucléotides constituent les grandes classes des polymères naturels. Les organismes vivants sont constitués essentiellement de macromolécules formées de longues chaînes d'atomes qui adoptent, en se repliant, une structure spatiale bien définie. La fonction biologique de chaque macromolécule est étroitement liée à sa structure, d'où l'intérêt de déterminer celle-ci.



**Figure I.6 :** Exemple d'un polyélectrolyte naturel (chitosane)

En général, les polyélectrolytes naturels se trouvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. D'un point de vue chimique, ils sont souvent très complexes et peu réguliers (polydispersité, ramifications). C'est pourquoi la plupart des polyélectrolytes d'usage sont aujourd'hui d'origine synthétique.

#### b. Les polyélectrolytes synthétiques

La majorité des PEs utilisés sont des PEs synthétiques. Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé. Contrairement aux PEs existant dans la nature, les PEs synthétiques peuvent être fabriqués en

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

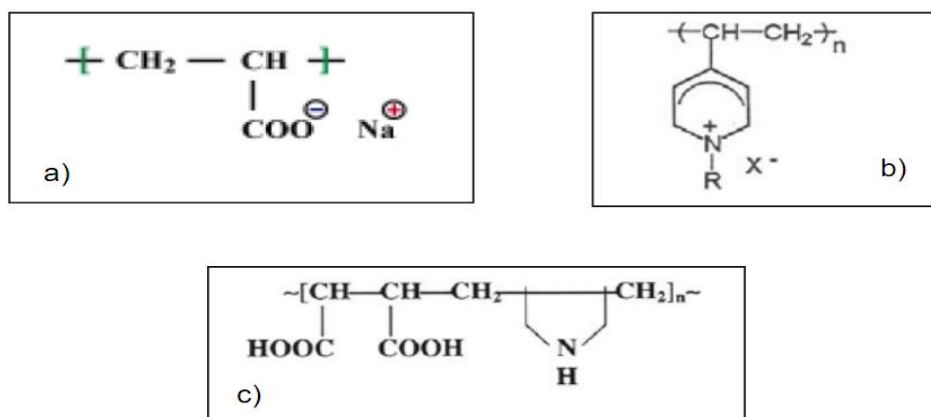
**Tableau I.1** : Comparaison des propriétés chimiques des polyélectrolytes naturels et artificiels [12]

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

#### II.2.2.2. Classification selon la nature de la charge [4]

La classification des PEs est établie en fonction de la nature des charges portées par le polymère.

- PEs anioniques si l'enchaînement des monomères ionisables le long de la chaîne se fait par les parties chargées négativement, ces PEs se dissocient pour former des polyanions (polyacides) et des contre-ions de charges positives (Figure I.7.a).
- PEs cationiques dans le cas contraire et ils se dissocient pour former des polycations (polybases) et des contre-ions de charges négatives. Nous citons comme exemple le poly(4-vinyl-N-alkyl-pyridinium) (Figure I.7.b).
- Les polyampholytes qui contiennent à la fois des groupes acides et basiques et par conséquent possèdent des charges positives et négatives. Nous citerons comme exemple le copolymère acide maléique/diallyamine (Figure I.7.c)

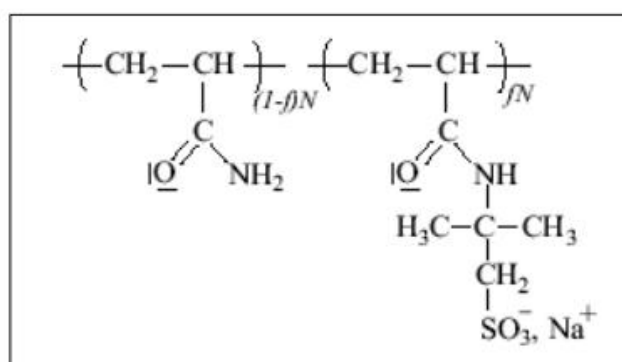


**Figure I.7:** Exemples de monomères pour des PEs : a) anionique (acrylate de sodium) b) cationique (poly (4-vinyl-N-alkyl-pyridinium)); c) ampholyte (acide maléique/diallylamine)[13]

### II.2.2.3. Classification selon l'interaction avec le solvant [4]

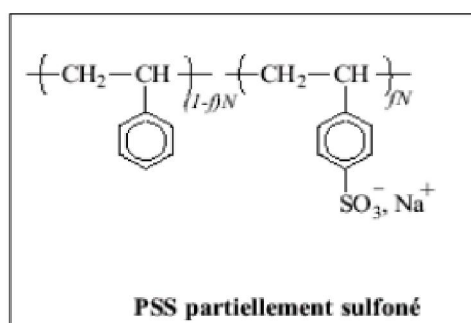
Sachant que l'eau est le solvant le plus courant des PEs, on distingue 3 classes de PEs: polyélectrolyte hydrophile, hydrophobe et amphiphile.

a. *Polyélectrolyte hydrophile* : Un PE est dit hydrophile lorsque son squelette est en situation de bon solvant dans l'eau éventuellement en solvant  $\theta$ . La plupart des protéines chargées solubles dans l'eau seront donc des PEs hydrophiles. Par exemple l'AMAMPS est un copolymère composé de l'enchaînement aléatoire de monomères acrylamide neutres et de monomères ionisables acrylamidopropanesulfonate de sodium.



**Figure I.8:** Structure chimique de l'acrylamidopropanesulfonate de sodium

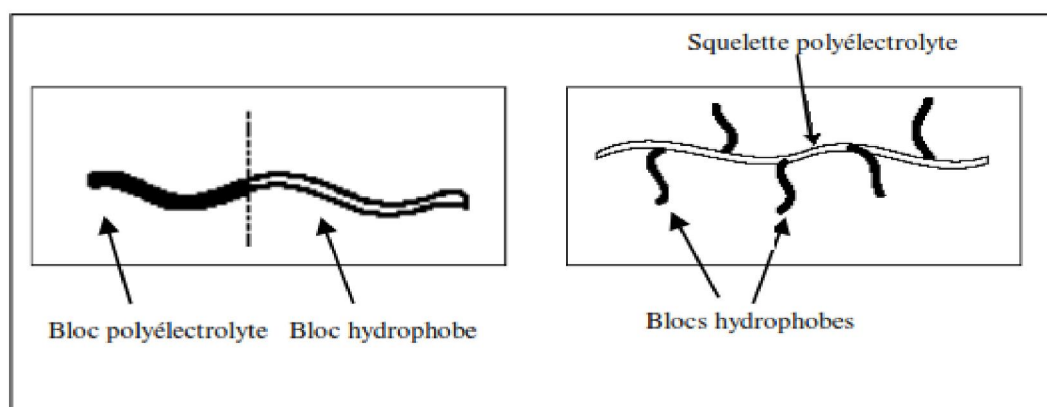
*b. Polyélectrolyte hydrophobe* : Un polyélectrolyte est dit hydrophobe lorsque son squelette est en situation de mauvais solvant dans l'eau. C'est par exemple le cas du PSSNa (polystyrène sulfonate de sodium) partiellement sulfoné qui peut être considéré comme une molécule de polystyrène sur laquelle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



**Figure I.9:** Structure chimique du PSSNa partiellement sulfoné

*c. Polyélectrolyte amphiphile* : Les polyélectrolytes amphiphiles sont généralement composés de deux sous unités distinctes : une ou plusieurs portions polyélectrolytes associées à des portions neutres hydrophobes. Lorsque ces sous unités s'enchaînent sous forme de bloc, on parle de copolymères 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 [14].



**Figure I.10:** Représentation schématique du squelette des deux types d'amphiphiles

#### II.2.2.4. Classification selon l'architectural [4]

Les PEs peuvent également être classés d'un point de vue architectural. Selon cette classification, on peut trouver quatre types de PEs :

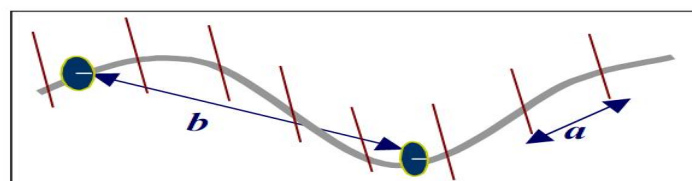
- Les PEs flexibles où les chaînes peuvent se replier facilement comme le PSSNa, le poly(acide méthacrylique) PMA, le poly(acide acrylique) PAA et les polypeptides (polylysine).
- Les PEs semi-rigides de type vermiculaire "worm like" où les chaînes présentent une certaine rigidité comme certains polysaccharides naturels (xanthane, succyloglucane...)
- Les PEs rigides de type bâtonnets "rod like" schématisés par des cylindres, les fragments d'ADN avec une longueur inférieure à 50nm (puisque au dessus de celle-ci, l'ADN est de type semi-rigide) constituent le système le plus représentatif de cette catégorie mais nous pouvons aussi citer les whiskers (microcristaux de cellulose).
- Les PEs globulaires dont la forme et la conformation sont peu sensibles au milieu environnant comme par exemple les particules de latex, les colloïdes minéraux ou certaines protéines compactes (l'héparine).

#### II.2.3. Propriétés générales des chaînes des polyélectrolytes [15]

La présence des charges le long de la chaîne de PE fait intervenir quelques paramètres spécifiques tels que.

**Taux de charge :** Il représente le rapport entre la taille d'un monomère  $a$ , et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne  $b$ , correspond au pourcentage de monomères chargés :

$$f = \frac{a}{b} \quad (I.7)$$



**Figure I. 11:** Représentation schématique d'une chaîne polyélectrolyte



**Longueur de Bjerrum :** Si on considère deux charges élémentaires  $e$  distinctes, la distance d'équilibre, fixée par la compensation entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique  $K_B T$ , est appelée longueur de Bjerrum  $l_B$ , ou c'est la distance au delà de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires devient inférieure à l'énergie thermique  $K_B T$  :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \quad (I.8)$$

$e$  : Charge d'électron

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique relative ( $\epsilon_r=78,5$  pour  $H_2O$  à  $25^\circ C$ )

$\epsilon_0$  : Constante diélectrique du vide

$K_B$  : Constante de Boltzmann ( $k_B= 1.38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ )

$T$  : Température absolue

Dans l'eau, à  $T=20^\circ C$   $l_B = 0,712$  nm.

**Paramètre de charge :** le paramètre de charge ou de densité de densité linéaire  $\zeta_c$  définit par Manning [16] qui représente le rapport de la longueur de Bjerrum  $l_B$  et de la distance entre deux sites ioniques successifs le long de la chaîne  $b$  :

$$\zeta_c = \frac{l_B}{b} \quad (I.9)$$

D'après la théorie de Manning [17], il existe un paramètre de densité de charge critique  $\zeta_c^*$  au delà duquel il y a condensation des contre-ions sur le polyion, de manière à ce que  $\zeta_c$  ne dépasse pas  $\zeta_c^*$ . Ce seuil est défini par rapport à la valence du contre ion.

$\zeta_c^* = 1$  pour les contre ions monovalents;  $1/2$  pour les contre ions divalents et  $1/3$  pour les contre-ions trivalents

**Force ionique :** La force ionique  $I$ , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et effectivement de la concentration en contre-ions dissociés et en sel ajouté, est donnée par la relation suivante:

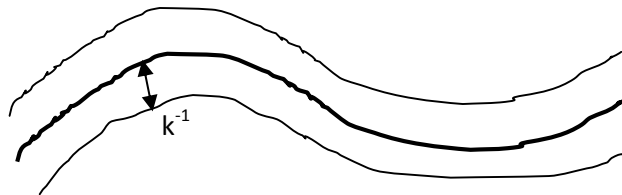
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{I.10})$$

Avec  $c_i$  la concentration en ions de charge  $z_i$ .

**Longueur d'écran de Debye-Hückel** : La longueur de Debye-Hückel  $k^{-1}$  [18] est la distance à partir de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées en présence de sel.

$$k^{-1} = (4\pi l_b I)^{-1/2} \quad (\text{I.11})$$

La figure (I.12) représente la longueur  $k^{-1}$  c'est-à-dire l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées :



**Figure I.12:** Représentation de la longueur d'écran  $k^{-1}$

**Longueurs de persistance intrinsèques et électrostatiques** : Lorsque les répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne ne sont pas écrantées, le polyélectrolyte voit sa taille et sa rigidité augmenter. Ces interactions électrostatiques sont à l'origine de la longueur de persistance électrostatique  $L_e$  qui s'additionne à la longueur de persistance intrinsèque  $L_0$  (due à la rigidité naturelle de la molécule, structure hélicoïdale en double hélice par exemple pour les polysaccharides). En utilisant le modèle le plus simple, la longueur de persistance totale  $L_T$  peut s'écrire [19]:

$$L_T = L_0 + L_e \quad (\text{I.12})$$

#### II.2.4. Applications des polyélectrolytes [20]

L'utilisation des polyélectrolytes est de plus en plus importante de nos jours, dans différents domaines. Aussi sont-ils l'objet d'une recherche très active dans les milieux académiques et industriels. Le caractère chargé de ces polymères est souvent fondamental au

fonctionnement du vivant (comme dans le cas de la compaction de l'ADN dans le noyau de nos cellules). Mais, il est aussi responsable de la très grande particularité des polyélectrolytes en solution.

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

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

Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. L'adsorption successive sur une surface de polyélectrolytes cationiques et anioniques permet la création de multicouches de polyélectrolytes.

Lorsqu'on ajoute un polyélectrolyte à une solution de polyélectrolyte de charge opposée, il se forme des complexes inter-chaînes. La formation de complexes est influencée majoritairement par la nature et la densité des charges présentes sur les deux macromolécules. Une faible densité de charges inhibe la formation des complexes, alors qu'une forte densité peut induire une précipitation ou une gélification. Une forte concentration en sel inhibe la formation de complexes en créant un effet d'écran électrostatique. De même, une force ionique insuffisante inhibe la complexation. En effet, la forte charge portée par les macromolécules induit une modification de leur configuration de manière à favoriser la formation d'agrégats et ce, au détriment des complexes.

L'application la plus remarquable de cette interaction forte consiste à effectuer la complexation sur une surface afin de la protéger. Les complexes de polyélectrolytes sont d'une grande importance. Ils trouvent leurs applications dans la technologie des membranes comme hydrogels pour l'ultrafiltration sélective. En effet, les interactions entre quelques polyacides forts et polybases quand ils sont mélangés dans un rapport équivalent en ions, produisent des membranes fortes et durables de haute sélectivité. Par exemple le mélange du

polystyrène sulfoné ou polyéthylène avec le chlorure ammonium du polyvinyl benzyltriméthylène donne des films stables et rigides avec une grande perméabilité et une bonne sélectivité pour le transport des petites molécules.

**References bibliographiques**

- [1] Ram A. "Fundamentals of polymer engineering"; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
- [2] Miran P. A, Bovey F. A et Jelinsky L. W.; "Encyclopedia of physical science and technology", Third Ed. Polymers; 857-901 (1999).
- [3] Combette P et Ernoult I. "Physique des polymères" ; tome1, chapitre2, p25
- [4] Benchadli A. Thèse de magister. Algérie : Université de Tlemcen ; (2012)
- [5] Champetier G et Monnerie L, "Introduction à la chimie macromoléculaire" Hermann, paris, chapitre I. (1972)
- [6] Billmeyer F.W et Polym J.Sci.C8, 168 (1965)
- [7] De Gennes. PG, Pincus .P, Velasco .R.M et Brochard. F. J of Phys, 37: 1461; (1976).
- [8] Frish HL et Simha R. "The Viscosity of Colloidal Suspension and Macromolecular Solutions", Academic Press. New York (1956).
- [9] Zitouni M.A. Thèse de magister. Algérie : Université de Tlemcen; (2010)
- [10] Side-lakhdar E. Thèse de doctorat. Algérie: Université de Tlemcen; (2007)
- [11] Bloom and Fawcett. A "textbook of histology", Chapman and Hall, USA
- [12] Donath E, Sukhorukov G.B, F.Caruso, S.A.Davis and H .Mohwald, "Angew Chem.Int" .Ed 37, 2202. (1998).
- [13] Baigl D. Thèse de doctorat. Université Paris VI : France ; (2003).
- [14] Tant M, R, Mauritz K. A et Wilkes G. L, \_editeurs. Ionomers: "synthesis, structure, properties and applications". Chapman and Hall: London, (1997).
- [15] Esquenet C. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, France, (1992).
- [16] Manning .GS. J of Chem Phys, 51: 924; (1969).
- [17] Manning. G. S. J of Chem Phys, 51: 934; (1969).
- [18] Debye. P, Hückel .E. J of Chem Phys, 24: 185; (1923)
- [19] Odijk, T., J. Polym. Sci. Pol. Phys., 1977, 15, 477.
- [20] Kasmi A. Thèse de magister. Algérie : Université de Tlemcen; (2006).

# **CHAPITRE II**

## ***LES TENSIOACTIFS ET LES INTERACTIONS POLYMERES TENSIOACTIF***

## I. Historique

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Il tire d'ailleurs son nom du premier centre européen de cette fabrication : Savona en Italie du Nord. En fait, le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer, sur une tablette d'argile, datée de 2500 avant J.C. La fabrication nécessitait alors une graisse animale ou végétale et de la cendre de bois [1].

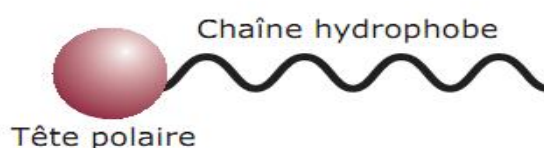
C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekal a», dérivé du naphtalène, du propane-2 ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne [1].

A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes. Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents [2].

## II. Définition

Un tensioactif appelé aussi surfactifs ou agent de surface est une molécule amphiphile qui possède deux parties d'affinités opposées :

- Une partie hydrophobe (ou lipophile) non polaire, généralement chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, ou fluorocarbonée contenant 8-18 atomes de carbone, qui présente une affinité pour les solvants organiques
- Une partie hydrophile non ionique, ionique ou zwitterioniques est accompagnée par un contre-ion dans les deux derniers cas, qui présente une affinité pour les molécules d'eau [3, 4].



*Figure II.1 : Représentation schématique d'un tensioactif*

## III. Classification

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction :

- De la nature de leur tête polaire (non ionique, ionique ou amphotère).

- De la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants ( $C_8$ - $C_{10}$ ), détergents ( $C_{12}$ - $C_{16}$ ), émulsionnants ou adoucissants ( $C_{18}$ - $C_{22}$ ).
- De leur origine, naturelle ou synthétique [5].

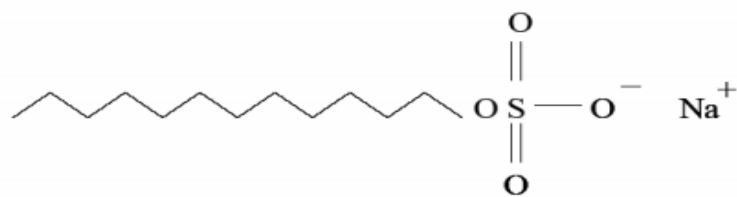
On a pris l'habitude de classer les surfactifs en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle ci gouverne leurs propriétés. Cette classification conventionnelle considère les surfactifs :

**III.1. Les tensioactifs anioniques** : avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive. Un surfactant anionique est le produit de réaction d'un composé organique tel qu'un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, donnant un produit où la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (l'ion de sodium ou de potassium) a une charge positive [4]. Les principaux groupes polaires pour les tensioactifs anioniques de synthèse sont les suivants :

- Carboxylates :  $C_nH_{2n+1}COO^-X$
- Sulphates:  $C_nH_{2n+1}OSO_3^-X$
- Sulphonates :  $C_nH_{2n+1}SO_3^-X$
- Phosphates:  $C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$

X désigne le contre-ion qui est le plus souvent  $Na^+$  et  $K^+$

Les tensioactifs anioniques ce sont les plus utilisés industriellement.



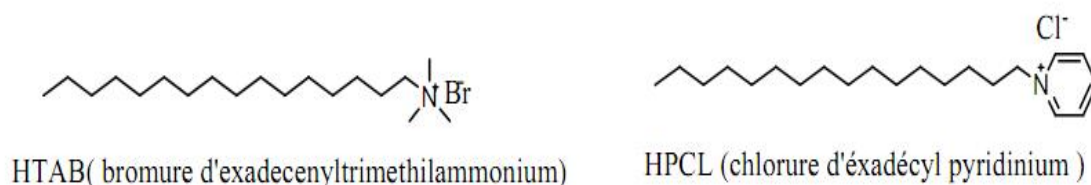
**Figure II.2** : Exemple de tensioactif anionique: le dodécyl sulfate de sodium (SDS)

**III.2. Les tensioactifs cationiques** : ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface. Ils se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion généralement de type halogénure ou bromure. La majorité de ces agents sont des composés azotés de type sels d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ils sont essentiellement utilisés dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides ou dans certaines préparations nettoyantes acides [6, 7]. De façon générale, ils



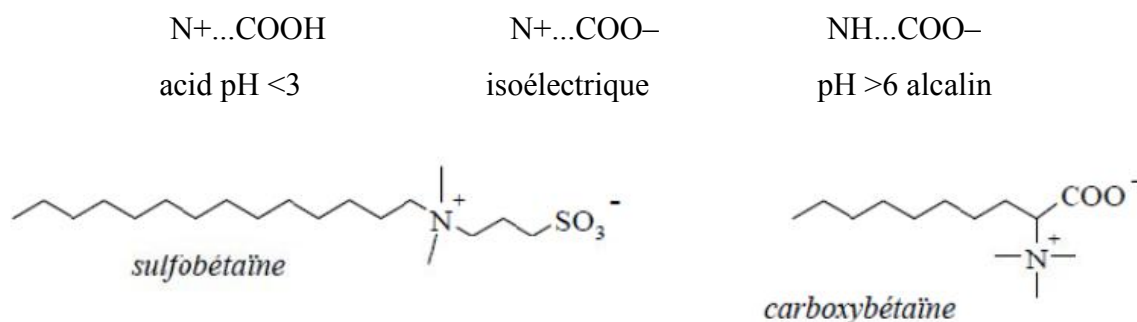
vont se comporter comme des précipitants ou des floculants. Ils peuvent tout de même être utilisés en tant qu'adouçissant ou agent antistatique.

Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés, ou des sels de pyridinium (Figure II.3).



**Figure II. 3 :** Exemples de tensioactifs cationiques: le HTAB et le HPCL.

**III.3. Les tensioactifs amphotères :** la combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Au point isoélectrique ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois [4].



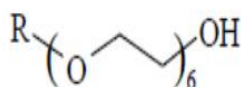
**Figure II.4 :** Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne et la carboxybétaïne

**III.4. Les tensioactifs non ioniques :** ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale [5]:



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- des éthers de polyols : éthers de glucose
- des alcanolamines
- des alkylpolyglucosides (APG).



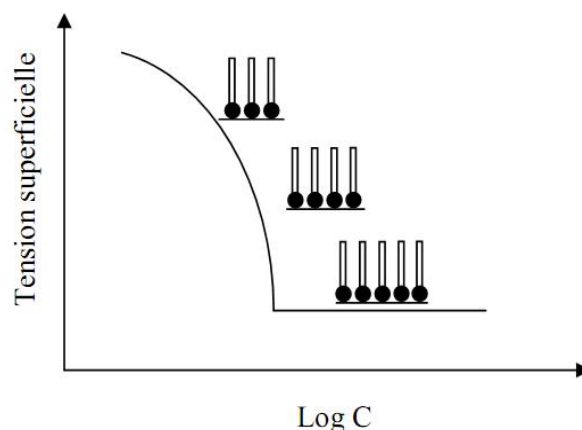
*Figure II.5 : Exemple de tensioactif non ionique : polyoxyéthylène POE*

#### IV. Caractéristiques des agents tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

##### VI.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/phase hydrophobe). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée comme le montre la figure (II.6).



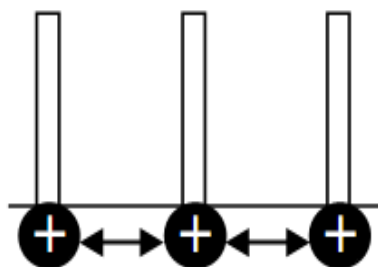
**Figure II.6 :** Tension superficielle en fonction du log de concentration en tensioactifs

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants :

- la dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide-liquide (émulsions), aux dispersions solide-liquide (suspensions) qu'aux dispersions air-liquide (mousses).

- le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile [8, 9].

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux (figure II.7). Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leurs proximités.



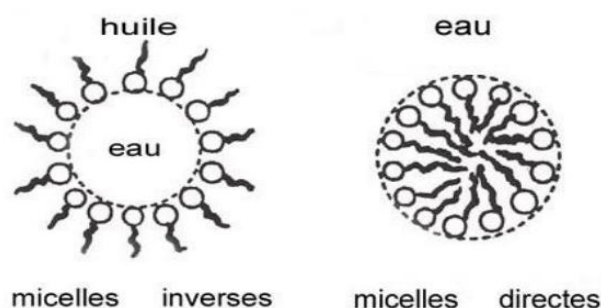
**Figure II.7 :** Adsorption de tensioactifs cationiques à l'interface eau-air

#### IV.2. Auto-agrégation ou micellisation

Lorsque l'interface du système est saturée en tensioactifs et que l'on augmente la concentration en solution, les molécules ont la faculté de se regrouper pour donner naissance à des assemblages dits micelles [10]. La concentration à laquelle les monomères commencent à former des micelles est définie comme la concentration micellaire critique (CMC).

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage, immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes [11].

Dans l'eau, les micelles sont dites «directes » quand l'assemblage de tensioactifs se constitue avec les têtes polaires du tensioactif orientées vers l'extérieur et au contact avec l'eau et les chaînes hydrocarbonées se rassemblent au cœur de la micelle hydrophobe. À l'inverse, dans un corps gras ou une huile au contact de l'eau, des assemblages de micelles sont dites «inverses». Elles se constituent avec leurs têtes polaires hydrophiles dirigées cette fois vers le cœur hydrophile de la micelle et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif baignant dans le corps gras [12].



**Figure II.8 :** Types de micelles

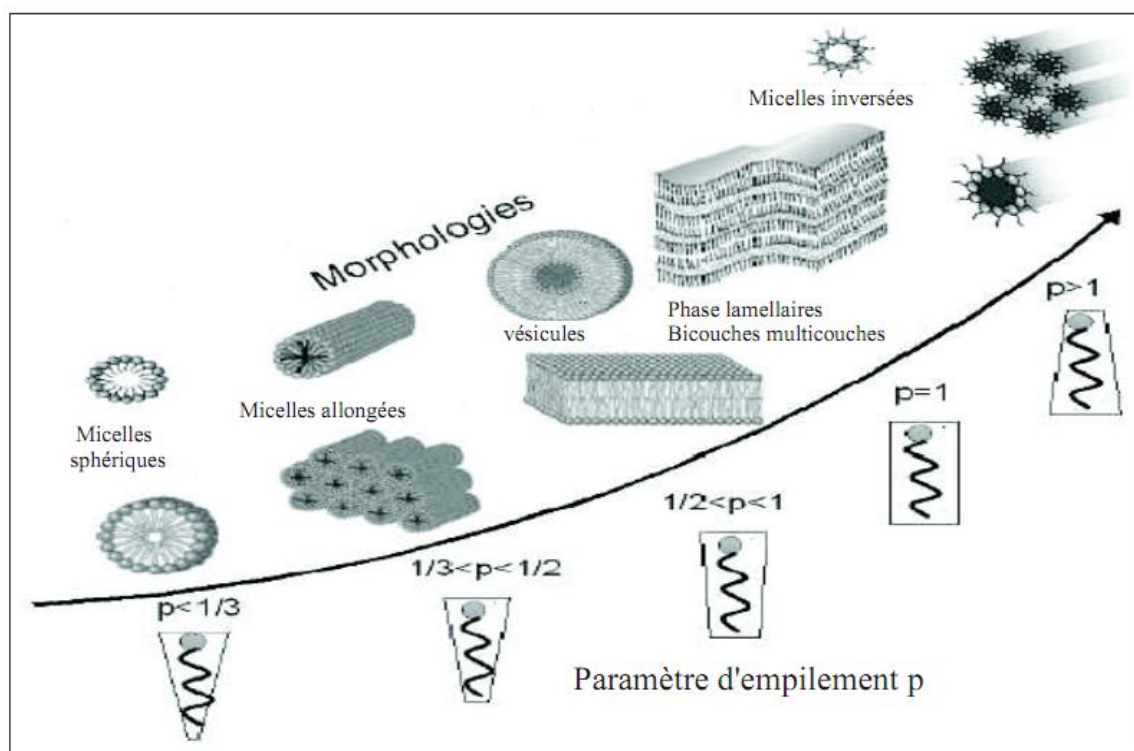
Les tensioactifs peuvent former différents assemblages dans l'eau. Des considérations géométriques simples permettent de déterminer *a priori* les organisations possibles, en solution aqueuse, d'un tensioactif donné. Elles sont basées sur le lien qui a été établi en 1976 entre la géométrie du tensioactif et la morphologie des assemblages obtenus [13] et dont le paramètre clé est le paramètre d'empilement  $p$ . Il correspond au rapport entre le volume de la tête polaire du tensioactif  $v$  et le volume correspondant à l'aire de cette dernière  $a_0$  multipliée par la longueur critique  $l_c$  de la chaîne hydrophobe :

$$p = \frac{v}{a_0 \cdot l_c} \quad (\text{II.1})$$

Cette longueur représente la longueur maximale pour laquelle la chaîne alkyle peut être considérée comme fluide et non figée au sein de l'assemblage. À partir de ce paramètre d'empilement, la structure des assemblages formés en solution peut être facilement déduite de la géométrie du tensioactif.

Selon la valeur de  $p$  il se forme des agrégats comme des micelles sphériques ( $p < 0.33$ ), les tensioactifs possèdent un paramètre d'empilement comprise entre  $1/3$  et  $1/2$  vont avoir tendance à s'auto-assembler sous forme de cylindre. Entre  $1/2$  et  $1$  des vésicules, des lamelles seront favorisées alors que pour  $p=1$  il y a formation des structures bicouche. Enfin, si  $p > 1$  des micelles inverses seront préférentiellement formées (Figure II.9).

Le type d'assemblage formé par les tensioactifs en solution varie en fonction de la structure intrinsèque du tensioactif (nature de la partie hydrophile, nature de la partie hydrophobe), mais également en fonction de paramètres extrinsèques (solvant, température, salinité, concentration) qui influent sur l'intensité des interactions attractives et répulsives entre molécules tensioactives [10].

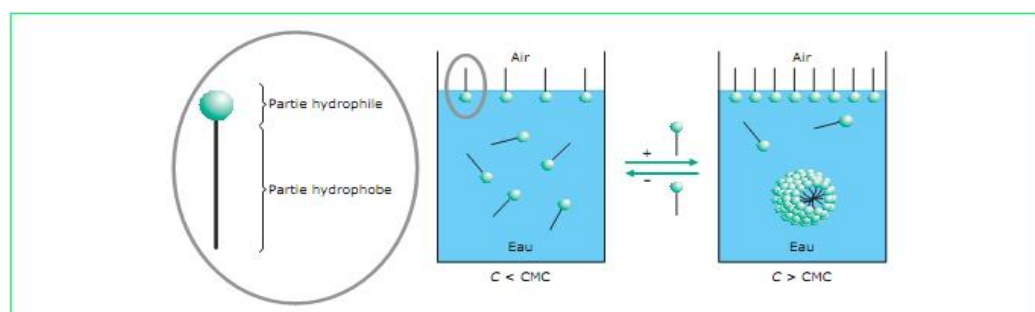


**Figure II.9 :** Morphologies d'agrégats d'amphiphiles en fonction de leur paramètre d'empilement  $p$  [4, 14].

La forme des micelles, initialement sphérique, subit des modifications progressives pour aboutir à des structures cylindriques [15]. Cette transition de la forme micellaire se produit parfois à une concentration plus précise qu'on parle de « second CMC » [16, 17]. Quand la concentration augmente, les micelles cylindriques peuvent à leur tour s'associer entre elles pour donner naissance à des assemblages hexagonaux, puis à des micelles lamellaires, pour finir par emprisonner l'eau dans des micelles inverses [18].

### 4.3. Concentrations micellaire critique

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique (CMC) [10].



**Figure II.10 :** Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères  $C$  est supérieure à la CMC

La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu [8, 19] et la nature du contre-ion [9, 20]. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression [10, 11, 21, 22] et la présence des traces de l'impureté.

On peut mentionner quelques règles générales :

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de  $10^{-5}$ M/l) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de  $10^{-3}$ M/l).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifs oxyéthylènes).

- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.

#### 4.4. Méthodes pour mesurer la CMC

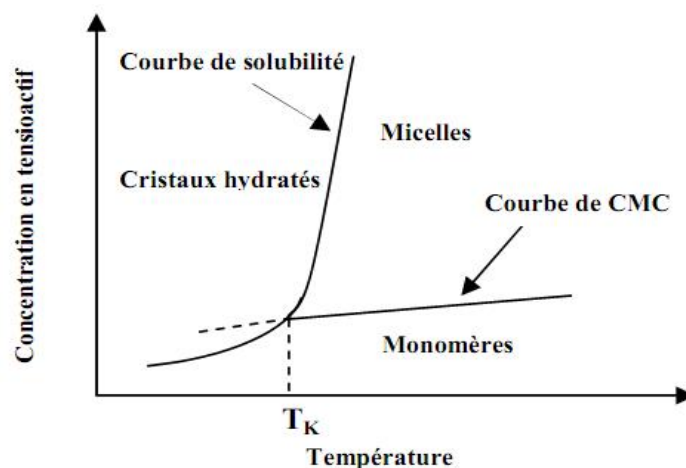
La rupture de la pente de l'isotherme de tension de surface d'un tensioactif permet de déterminer la CMC d'un tensioactif [23]. Notons que l'on peut mesurer la CMC avec d'autres techniques qui permettent de mesurer une propriété qui est modifiée au cours de la micellisation. L'écriture du potentiel chimique d'une solution est modifiée par l'apparition de micelles en solution. La potentiométrie, mesure du potentiel électrochimique d'une solution et la conductimétrie [24], qui mesure la conductivité des solutions permettent également de déterminer la valeur de la CMC et ce dans le cas de tensioactifs ioniques. Il y a aussi la viscosimétrie [25] qui exploite le fait que les solutions micellaires sont plus visqueuses que les solutions diluées et la turbidimétrie [23], qui stipule que la présence d'agrégats micellaires modifie la diffusion de la lumière par la solution.

#### 4.5. Solubilité [11]

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobes et hydrophile (balance hydrophobe/lipophile). En ce qui concerne la variation de solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, la solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Kraft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft soit inférieur à la température d'utilisation.

La courbe de cette solubilité augmente d'une manière quasi-exponentielle et seulement à partir du point de Kraft, le procédé de micellisation est alors initié, il correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de CMC.

En dessous du point de Kraft et à faible concentration en tensioactif, nous pouvons trouver des solutions de monomères, aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme des cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas formation de micelles. Au-dessus du point de Kraft et à faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevée, il y aura formation de micelles, comme le montre la figure II.11.



*Figure II.11 : Point de Krafft*

## 5. Interaction polymère-tensioactif

### 5.1. Introduction

Souvent, les polymères et les tensioactifs entrent dans la composition de nombreuses formulations cosmétiques pour obtenir des effets complémentaires. Les polymères servent surtout à contrôler la rhéologie des solutions ; par contre, les tensioactifs sont utilisés pour leur mouillabilité, leur solubilisation, leurs propriétés émulsifiantes et de détergence. Lorsqu'ils sont présents en même temps, les polymères et les tensioactifs peuvent avoir un effet synergique et cela risque d'entraîner d'importantes modifications des propriétés du système qui sont parfois indésirables, mais souvent bénéfiques. La connaissance des caractéristiques de l'interaction des polymères et des tensioactifs va aider à la compréhension et faciliter l'optimisation des propriétés d'une formulation. Les tensioactifs entrent dans la composition des shampooings, des produits de rinçage capillaire, des bains moussants, des gels douches, des crèmes, des laits de beauté, des crèmes à raser, des produits de maquillage, des produits solaires, des dentifrices, etc.... [12].

Les propriétés et la structure du complexe polymère-tensioactif dépendent des caractéristiques moléculaires de chaque constituant.

Il y a deux mécanismes d'interaction entre le polymère et le tensioactif, à mettre en évidence : électrostatique et hydrophobe [27].

Selon le système polymère-tensioactif et la concentration en surfactant, le tensioactif peut s'adsorbé sur le polymère sous forme de molécules individuelles ou de petits agrégats.

Les micelles formées à partir des molécules de tensioactif, peuvent être liées aux segments hydrophobes de polymère. A des concentrations suffisamment élevées en



tensioactif, seulement les micelles libres de surfactant sont formées dans la solution. Lorsque l'interaction entre le polymère et le tensioactif aura lieu, les propriétés du système changent, et cela peut être détecté par plusieurs techniques comme la viscosimétrie, la tensiométrie, la conductimétrie [28], la rhéologie [29, 30], et d'autres.

## 5.2. Concentrations caractéristiques de l'interaction polymère-tensioactif

Dans un système de concentration fixe en polymère dans lequel sont ajoutées des quantités croissantes de tensioactifs, Jones [12] a défini en 1967 deux concentrations critiques en tensioactif que nous appellerons CAC (concentration d'agrégation critique) et  $X_2$  (concentration de saturation de polymère).

### 5.2.1. Concentration d'agrégation critique

La CAC parfois appelée  $T_1$ , est la concentration à laquelle le tensioactif commence à se lier à la molécule de polymère [12]. L'agrégation a ici le sens de formation d'agrégats de tensioactifs, c'est-à-dire de micelles liées au polymère. La CAC est toujours plus faible que la CMC [16].

Plusieurs méthodes ont été utilisées afin de déterminer la concentration d'agrégation critique, telles que la tensiométrie, la calorimétrie et la conductimétrie.

### 5.2.2. Concentration de saturation

C'est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs ( $X_2$ ) est parfois désignée par  $T_2$ , elle indique aussi le début de formation de micelles libres non liées au polymère.

## 5.3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif

- *La concentration en polyélectrolyte*

La CAC augmente avec la concentration en polyélectrolyte. Ceci est expliqué par le fait que les molécules de tensioactif sont distribuées sur un grand nombre de chaînes quand le nombre de chaînes de polyélectrolyte en solution est grand [11].

- *La concentration en tensioactif*

La viscosité des solutions chute avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Les complexes deviennent hydrophobes et peuvent précipiter par la suite [31].

- *La force ionique*

Une augmentation de la force ionique induit une augmentation de la valeur de la CAC. Un sel écrante les interactions électrostatiques entre le polyion et le tensioactif de charges opposées. En fait, la CMC nécessaire pour l'auto-agrégation du tensioactif et du polymère est atteinte à une concentration totale en tensioactif plus élevée, ce qui entraîne une augmentation de la CAC [32].

- *La densité de charge du polyélectrolyte*

Un polyélectrolyte fortement chargé fixe sur sa chaîne plus de molécules du tensioactif qu'un polyélectrolyte faiblement chargé [33].

- *Le caractère hydrophobe du tensioactif*

Les tensioactifs ayant une longue chaîne hydrocarbonée se complexent ainsi plus fortement aux polyions que ceux ayant une chaîne plus courte.

## Références bibliographiques

- [1] Mathis A. "Les produits tensioactifs". Bulletin de l'Union des Physiciens 1487 ; (1992).
- [2] Noiret N. Benvegnu T. and Plusquellec D. "Surfactants from renewable resources". Act. Chim, 11 :12-70; (2002).
- [3] Teixeira da S. K. Thèse de doctorat. France : Université de Toulouse ; (2004).
- [4] Tadros T.F." Applied Surfactants. Principles and Applications" *Wiley-VCH* (2005).
- [5] Rondel C. Thèse de doctorat. France : Université de Toulouse;(2009).
- [6] Belloin J .C . "Les composants d'un détergent". Chap. II, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome, Etude FAO Production et Santé animales 117, (1993) ;
- [7] Lavoue J , Begin D et Gerin M. "La chimie des nettoyants aqueux. La substitution des solvants par les nettoyants aqueux - le dégraissage des métaux". Bilan de connaissances B- 064, Montréal : Université de Montréal, Faculté de médecine, p, 128, (2002).
- [8] Goddard E. D, Hannan, R.B. «Cationic polymer / anionic surfactant interactions», *J. of Coll. Int. Sci.* 55: 73 - 79; (1976).
- [9] Jain H, Trabelsi S, Guillot S, Mcloughlin D, Langevin D, Letellier P and Turmine M, "Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolyte and cationic surfactants", *Langmuir* 20: 8496 – 8503; (2004).
- [10] Fameau A.L, Saint-jalmes A, Cousin F, Douliez J.P «Acides gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales», (2012).
- [11] Ghezouli C .Thèse de magister. Algérie : Université de Tlemcen; (2010).
- [12] Le neindre B, Cancouët P «Formulation des polymères synthétiques en cosmétique», (2011).
- [13] Israelachvili J. Intermolecular and surface forces. Academic press Limited, London NW1 7DX, Second edition, (1992).
- [14] Manet S, Thèse Doctorat, France, Ecole doctorale des sciences chimiques Bardeaux, (2007).
- [15] Dawson D.R. Offen H.W et Nicoli, J. "Colloid Interface Sc"i. 81, 396 (1981).
- [16] J.C.T. Kwak, editor. Polymer–surfactant systems, Surfactant Science Series 77, Marcel Dekker (1998).

- [17] Linse P, Picullel L, Hansson P In: Kwak J.C.T, editor. Polymer–surfactant systems. Surfactant Science Series Marcel Dekker, Chapter 5 (1998).
- [18] Picullel L, Lindman B, Karlström G. In: Kwak J.C.T, editor. Polymer–surfactant Systems, Surfactant Science Series Marcel Dekker, Chapter 3 (1998).
- [19] Berthod A, J. Chimie Physique 80, 407 (1983).
- [20] Malliaris A, Moigne J.L.E, Sturm J et Zana R, J. Phys. Chem. 89, 2709 (1985)
- [21] Nishikidd N, Tanaka M et Coll, J. Colloid Interface Sci. 78, 338 (1980).
- [22] Dawson D.R, Offen H.W et Nicoli, J. Colloid Interface Sci. 81, 396 (1981).
- [23] Voisin .D et Vincent. B. Adv in col and inter sci, 1: 106; (2003).
- [24] Dominguez .A, Fernandez.A, Gonzalez. N, Iglesias. E et Montenegro. L. J of Chem Edu, 74: 1227; (1997).
- [25] Penott-Chang EK, Gouveia .L, Fernandez .IJ, Muller .AJ, Saez .AE. Colloids and Surfaces, 8: 038; (2006).
- [26] Larpent C. ‘Tensioactifs’; (1995).
- [27] Beheshti N, Zhu K, Kjoniksen A.L, Nyström B, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 328, 79–89 (2008).
- [28] Onésippe C, lagerge S, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 330, 201–206 (2008).
- [29] Xin X, Xu G, Wu D, Li Y, Cao X, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 305, 138–144 (2007).
- [30] Xin X, Xu G, Gong H, Bai Y, Tan Y, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 326, 1–9 (2008).
- [31] Picullel .L, Thuresson .K et Lindman. B. Poly for adv tech, 12: 44; (2001).
- [32] Radeva T. "Physical chemistry of polyelectrolytes", Dekker; (2001).
- [33] Akinchina .A, Linse.P. J. Phys. Chem, B 107, 8011; (2003).

# **CHAPITRE III**

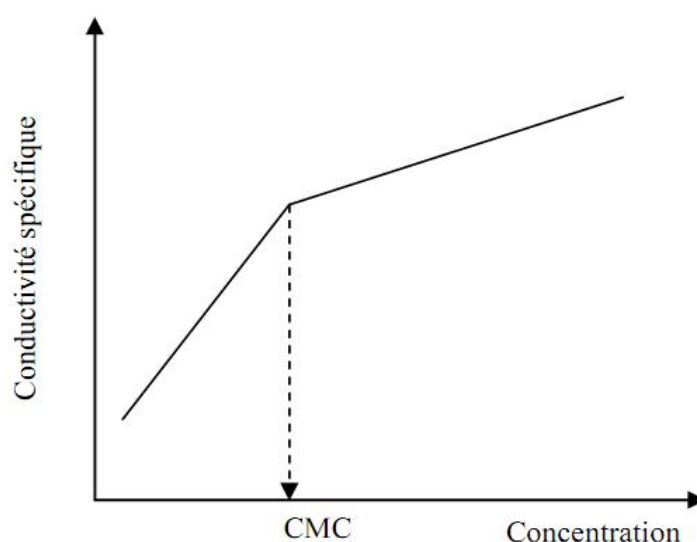
## **TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS**

## I. Conductimétrie

### I.1. Introduction

La méthode conductimétrique reste une technique simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique notée CMC, des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère [1], et ne nécessitant pas un matériel important. Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère.

Les courbes de variation de la conductivité spécifique des solutions de surfactants ioniques ont toutes des allures similaires. Elles consistent en deux droites se coupant à la CMC [2-3].



**Figure III.1 :** Variation de la conductivité spécifique en fonction de la concentration en tensioactif

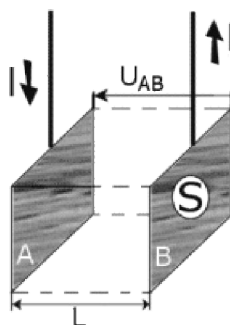
Sur la figure III.1, la droite au-dessous de la CMC, de pente relativement importante, s'explique par le fait qu'il n'y a pas encore formation de micelles, et les charges provenant des molécules totalement dissociées, sont libre de se mouvoir à cause de la grande mobilité transitionnelle. L'autre droite au-dessus de la CMC présente une pente plus faible que celle de la précédente; cela s'explique par la formation de micelles. En effet, ces derniers ont des charges (têtes ionisées) réparties sur la surface micellaire, neutralisés par les contre-ions qui se trouvent en solution. Tous ces facteurs participent à la stabilité de la micelle et diminuent la mobilité des monomères chargés.

## I.2. Rappels théoriques

La conductivité ionique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire [4].

### I.2.1. Principe et fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance  $R$  de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface  $S$ , distantes d'une longueur  $L$ . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [4] (Figure III.1).



*Figure III.1: Schéma d'une cellule électrolytique*

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [4].

### I.2.2. Conductance et résistance

La conductance électrique,  $G$ , est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique.

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

Où  $R$ : résistance de la solution

- $K$ : constante de cellule
- $\sigma$ : conductivité de la solution

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

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (\text{III.2})$$

Le rapport  $\frac{L}{S} = K$  est appelé constante de cellule et a pour unité  $\text{m}^{-1}$  ou  $\text{cm}^{-1}$ .

- $\rho$ : résistivité de la solution ( $\Omega \cdot \text{m}$ )
- $\sigma$ : conductivité de la solution ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ou  $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

### I.2.3. Conductivité spécifique

Dans le cas d'un monoélectrolyte en solution diluée, la conductivité spécifique  $\sigma$  ou  $\kappa$  est égale à la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques présentes en solution.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (\text{III.3})$$

$$\text{D'où :} \quad 1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (\text{III.4})$$

- Où  $\lambda_i$ : leur conductivité molaire ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

En première approximation, pour un polyélectrolyte en solution diluée et en absence de sel, on pourrait écrire en supposant un taux d'ionisation des charges égal à l'unité:



$$1000\sigma = (\lambda_c + \lambda_p) \times C_M \quad (\text{III.5})$$

- $\lambda_c$  et  $\lambda_p$ : conductivités molaires du contre-ion et du polyion (par monomère chargé) respectivement.
- $C_M$ : concentration du polymère (mole d'unités monomères par litre).

L'équation (III.5) suppose que toute charge portée par le polymère contribue à la conductivité de la solution, tout comme un contre-ion, et on néglige ainsi les effets liés à l'expansion de la chaîne.

### I.3. Appareillage utilisé

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante  $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité ( $\rho$ ) soit celle de la conductivité ( $\sigma$ ) de la solution (Figure III.2).



*Figure III.2: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique*

## II. Étude rhéologique

### II.1. Rappels théoriques

#### II.1.1. Introduction [7,8]

Mot inventé par Eugène Cook Bingham en 1929. La rhéologie vient du grec RHEO : couler et LOGOS: étude.

La rhéologie est une branche de la physique. Etymologiquement, elle consiste en l'étude de l'écoulement, de la déformation et plus généralement de la viscosité des matériaux sous l'effet de contraintes.

Les données rhéologiques nous aident à comprendre les fluides sur lesquels nous travaillons de sorte que nous puissions savoir comment ils se comportent, ou comment les forcer à se comporter de la façon désirée.

La rhéologie est une des méthodes les plus sensibles pour la caractérisation de matériaux, parce que le comportement d'écoulement répond à des propriétés telles que la masse moléculaire, et la distribution de cette masse. Cette relation est utile dans la synthèse des polymères, par exemple, permet d'évaluer des différences relatives, sans avoir à effectuer des mesures de masse moléculaire. Les mesures rhéologiques sont également utiles pour suivre le cours d'une réaction chimique. De telles mesures peuvent être employées comme une vérification de la qualité durant la production ou pour suivre et/ou contrôler le procédé. Les mesures rhéologiques permettent l'étude de traitements chimiques, mécaniques et thermiques, les effets d'additifs, etc.

#### II.1.2. Les grandeurs étudiées en rhéologie [9]

Soit un fluide incompressible qui s'écoule entre deux plaques parallèles, le régime de l'écoulement est permanent et laminaire, le fluide est soumis à une force de cisaillement  $F$ .

La force  $F$  par unité de section  $A$  est définie comme suit

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dz} \quad (\text{III.6})$$

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{III.7})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} \quad (\text{III.8})$$

On obtient : 
$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{III.9})$$

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (\text{III.10})$$

Tel que :  $\tau$  est la contrainte de cisaillement de dimension [Pa]

$\dot{\gamma}$  est le gradient de vitesse de dimension [ $s^{-1}$ ]

La grandeur  $\eta$  qui est définie comme étant le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse est appelé la viscosité newtonienne ou bien plus communément la viscosité dynamique, et qui est de dimension [ $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ] ou bien [Pa.s] ou Poiseuille [Pl]

$\eta$  est indépendante de la contrainte de cisaillement et du gradient de vitesse, et dépend des propriétés du fluide et/ou de la pression et/ou de la température.

On peut également définir la viscosité cinématique, qui est le rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique :  $\nu = \eta / \rho$ , qui n'a pas d'unité spécifique dans le système international ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), mais que l'on exprimait dans l'ancien système en Stokes (St),

où :  $\text{m}^2.\text{s}^{-1} = 10^4 \text{ St}$

### II.1.3. Différents comportements rhéologiques

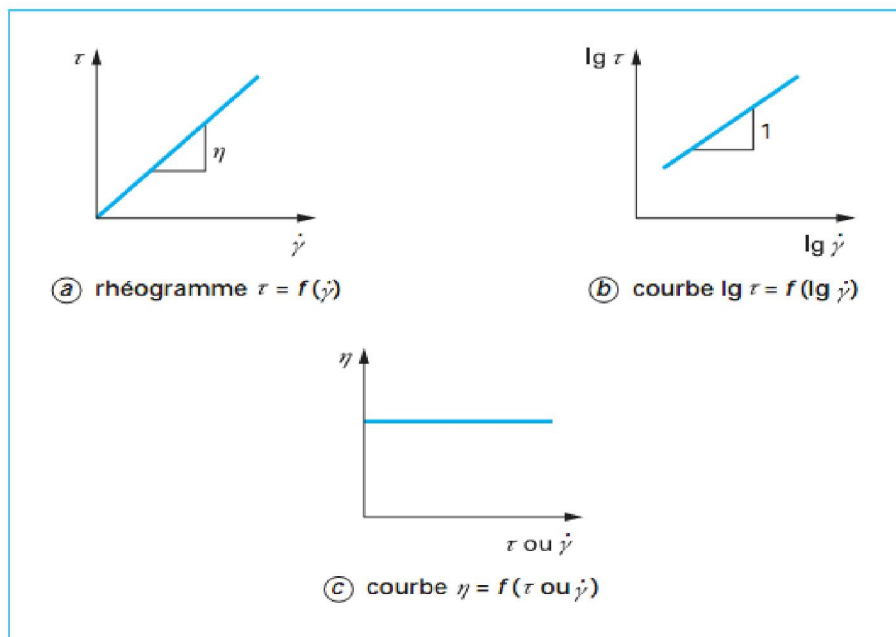
#### II.1.3.1. Fluides newtoniens [10]

Un fluide est dit newtonien si sa viscosité est indépendante de la contrainte appliquée. On dit que le fluide est parfait ou linéaire.

Ils sont caractérisés par des droites (figure) est de l'équation de newton

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

- de pente  $\eta$  dans les diagrammes appelés rhéo-grammes (figure III.a) ;
- de pente unité en représentation log-log (figure 2b) ;
- horizontale dans les diagrammes  $\eta = f(t)$ , ou  $\log \eta = f(\log t)$  (figure 2c)



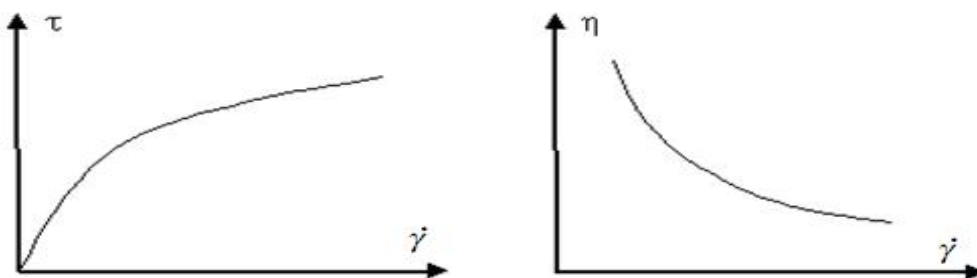
*Figure III.4 : Diagrammes caractéristiques des fluides newtoniens*

C'est en général le cas des liquides purs.

### III.1.3.2. Fluides non newtoniens

#### a. Fluides rhéofluidifiants (ou pseudo plastiques)

Ces fluides ont une viscosité qui diminue si la contrainte de cisaillement augmente ou si la vitesse de déformation augmente.



*Figure III.5 : Diagrammes d'un fluide rhéofluidifiants*

C'est le cas du sang, des polymères liquides à longue chaîne, des jus de fruits (abricot, tomate).

Certains *rhéofluidifiants* peuvent être modélisés par une loi d'Ostwald du type :

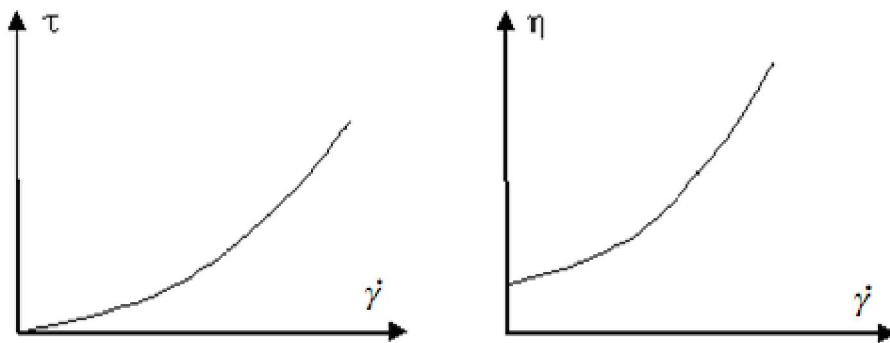
$$\tau = K \dot{\gamma}^n \text{ avec } n < 1$$

K indice de consistance

n indice d'écoulement

### b. Fluides rhéoépaississants

Leur viscosité augmente si la contrainte de cisaillement augmente (ou la vitesse de déformation augmente)



*Figure III.6 : Diagramme d'un fluide rhéoépaississant*

Certains rhéoépaississants peuvent être modélisés par une loi d'Ostwald du type :

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \text{ avec } n > 1$$

Le cas de  $n=1$  correspond aux liquides newtoniens

### III.2. Appareillage utilisé

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre de type brookfield DV-III.



*Figure III.7. : Rhéomètre utilisé*

**Références bibliographiques**

- [1] Sabbadin J et François J, Euro. Poly. J. 22, 619 (1986).
- [2] Klevens H.B, J. Chem. Phys. 5, 80 (1980).
- [3] Mysels E.K et K.J. Mysels, Coll J. Soc. 20, 315 (1948).
- [4] Milazzo G, Furlani C, Hilbert H, Lederer M, Levart E. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris (1969).
- [5] The Aldrich Library of infrared spectra.Ed.Charles J.Pouchert, Aldrich Chemical Company.
- [6] Frisch,H. et SUA, R, Eirich.F.(Academic Press, New York), 1: 525; (1956).
- [7] Groupe Français de Rhéologie. "Dictionnaire de rhéologie", Groupe français de rhéologie, volume 56 p. (1990).
- [8] Persoz.B. "La rhéologie", Monographie Masson et Cie. (1969)
- [9] Mecili M .Thèse de magister. Algérie : Skikda ; (2008°
- [10] Scher J. ‘‘Rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires’’

# **CHAPITRE IV**

***RESULTATS ET***

***DISCUSSION***

## I. 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.

Le polyélectrolyte utilisé dans ce travail est le chlorure du poly(4-vinylpyridine-co-acrylamide) (P4VP/HCl-co-AM).

Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) est un tensioactif anionique utilisé dans les produits industriels et domestiques en raison de ses propriétés moussantes, humectantes et détergentes. Il est également utilisé en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire [6].

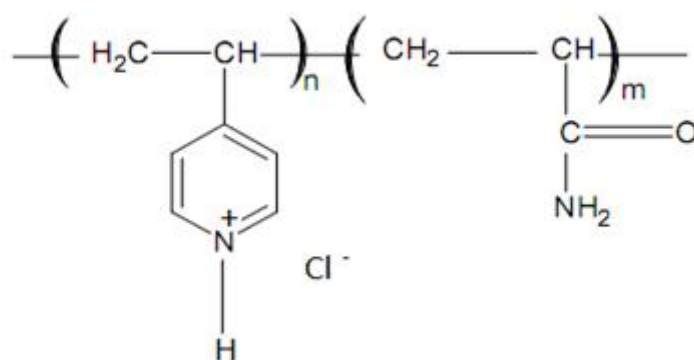
Un certain nombre [7, 8] consacrés à des recherches sur les systèmes polymères-tensioactifs reflètent l'intérêt que ces systèmes (chargés opposés aussi les cas des mélanges de polymères neutres et de tensioactifs chargés) suscitent depuis le début des années 1950.

Nous commençons ce chapitre par une étude rhéologique du comportement de polymère. Puis en étudié le comportement du polymère et de SDS en présence et en absence de sel par conductimétrie.

## II. Produits utilisés

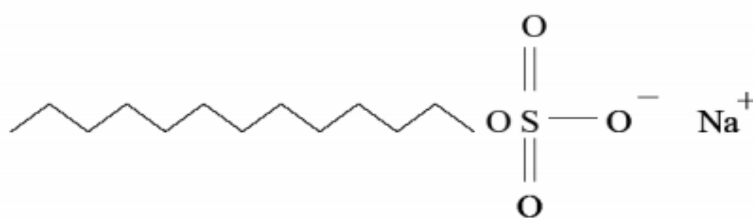
Le copolymère utilisé est le chlorure du poly(4-vinylpyridine-co-acrylamide) (P4VP/HCl-co-AM) a été synthétisé au laboratoire LAEPO. Sa masse molaire est de 35000g/mole déterminée par viscosimétrie





**Figure IV.1 :** Structure du (P4VP/HCl-co-AM)

- Le tensioactif utilisé est : le SDS commercial ( $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ ). Sa masse moléculaire est de 288,38 g/mole. Sa valeur de CMC en milieu aqueux à  $T = 25^\circ C$ , est d'environ 0.0082 mol/l [9].



**Figure IV.2:** Structure chimique du SDS

- Le sel utilisé est le chlorure de sodium NaCl, fournit par la société Cheminova. Sa masse moléculaire est de 58,44 g/mole.
- L'eau utilisée est le bidistillée à fin de minimiser les problèmes bactériologiques. Son  $pH < 6$ .

### III. Mode opératoire

#### III.1. Préparation de la solution de polymère

Pour obtenir une solution mère du copolymère de concentration ( $2 \cdot 10^{-3}$  g/ml), une quantité de 0,2g de cet échantillon est introduite dans une fiole jaugée de 100ml. Nous ajoutons 2ml de méthanol et en complétons à l'eau bidistillée, l'agitation magnétique est maintenue pendant 96 heures. Un léger chauffage de la solution est requis au début de

l'agitation afin de mieux simuler l'hydrosolubilité du polymère. La solution obtenue est très visqueuse, l'opération est répétée selon les besoins.

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

### **III.2. Préparation de la solution du tensioactif**

Dans une fiole jaugée de 100 ml, nous dissolvons 1g de SDS dans l'eau bidistillée sous agitation magnétique afin d'obtenir une solution aqueuse du tensioactif de concentration  $10^{-2}$  g/ml. La solution est homogène à vue d'œil. Les autres concentrations sont obtenues par dilutions désirées.

### **III.3. Préparation de solution salée**

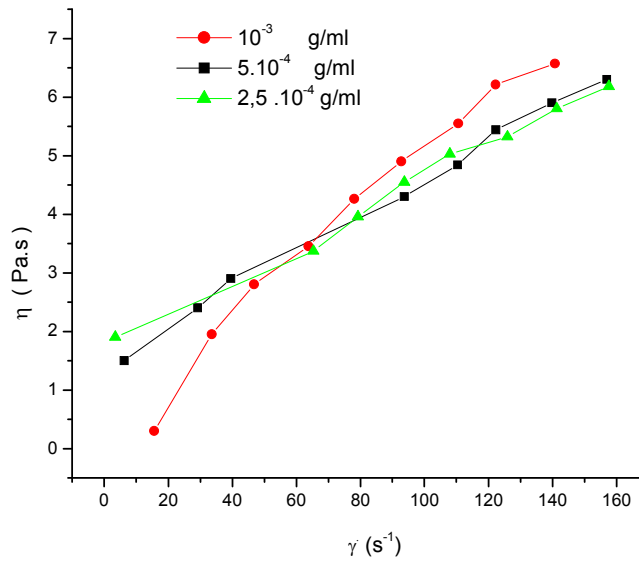
Le chlorure de sodium NaCl est un sel soluble dans l'eau. Nous préparons une solution salée de concentration 4M de NaCl afin de minimiser le volume du sel ajouté. Ce petit volume ainsi ajouté minimise l'incertitude sur le volume.

Les pesées des produits sont effectuées à l'aide d'une balance analytique.

## **IV.4. Etudes de comportement du copolymère**

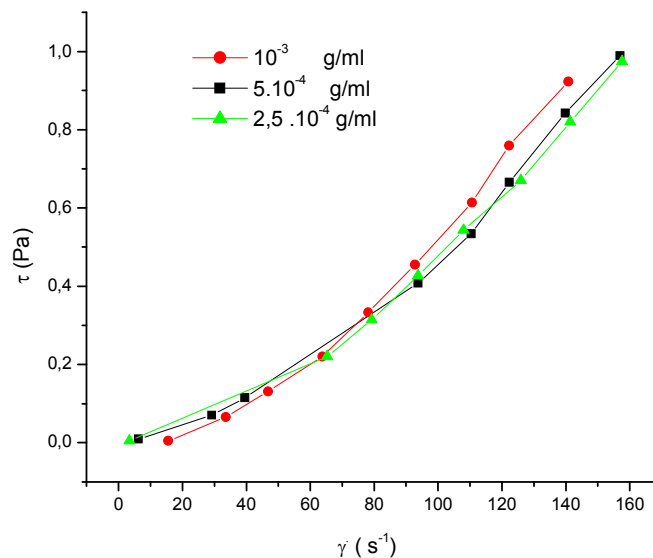
### **IV.4.1. Etude rhéologique**

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



**Figure IV.3 :** Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du (P4VP/HCl-co-AM) pour différentes concentrations à T=25°C.

La figure IV.4 représente la variation de la contrainte en fonction de du gradient de vitesse à T=25°C



**Figure VI.4 :** Variation de contrainte en fonction du gradient de vitesse du (P4VP/HCl-co-AM) pour différentes concentrations à T=25°C.

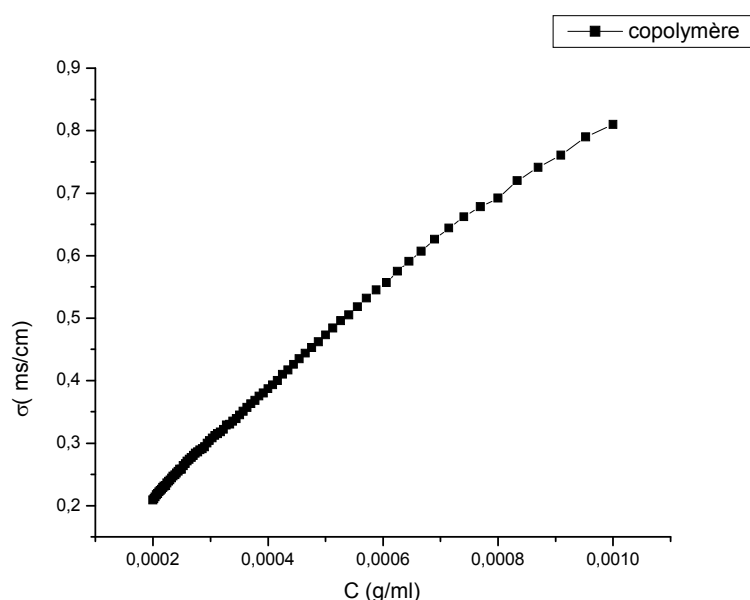
Un comportement rhéoépaississant est observé pour le copolymère. La viscosité augment et prend la même allure, ainsi, la viscosité augment avec l'augmentation de la

concentration du copolymère, dû à la désorganisation du réseau du copolymère, à cause de l'écoulement laminaire des chaînes macromolécules les une par rapport aux autres qui influe sur la viscosité du copolymère (il ya des répulsions électrostatiques entre les sites des pyridiniums du copolymère).

#### IV.4.2. Etude conductimétrique.

##### IV.4.2.1. En absence du sel

La figure IV.5 représente la variation de la conductivité de copolymère en fonction de sa concentration en absence de sel à  $T=25^{\circ}\text{C}$

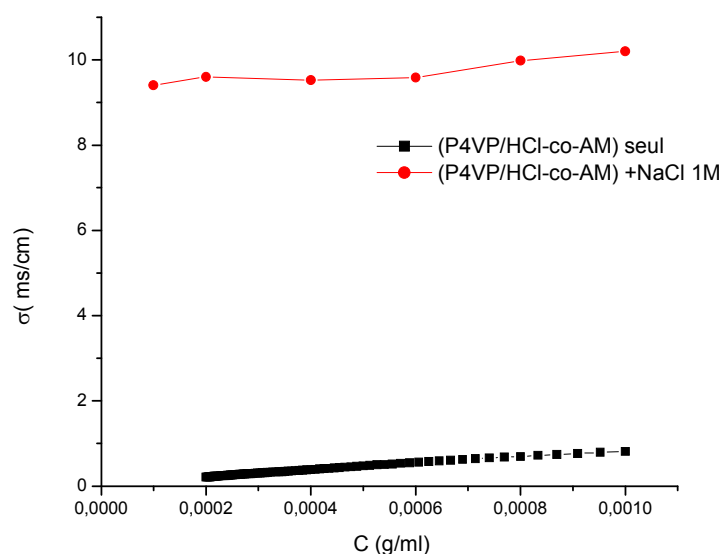


**Figure IV.5:** Variation de la conductivité du (P4VP/HCl-co-AM) en fonction de leurs concentrations en absence du sel à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

La conductivité augmente avec la concentration en polymère car le nombre de charges augmente.

##### IV.4.2.2. En présence du sel

La figure IV.6 représente la variation de la conductivité de copolymère en fonction de sa concentration en présence et en absence de sel à  $T=25^{\circ}\text{C}$



**Figure IV.6:** Variation de la conductivité de copolymère en fonction de leurs concentrations en absence et en présence du sel à  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

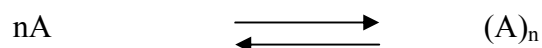
(■) : en absence du sel ; (●) : en présence de NaCl 1M

Les valeurs de la conductivité du copolymère seul sont incomparables à celles du polymère salé. En présence de NaCl, la conductivité de la solution augmente énormément suite au nombre important des ions libres ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) en mouvement.

La conductivité du copolymère en fonction de leur concentration est presque constante en présence de NaCl. Cela veut dire que les charges du copolymère sont négligeables devant celles de NaCl dans cette solution. Elle représente grossièrement la conductivité d'une solution aqueuse de NaCl 1M.

#### IV.5. Etude conductimétrique du tensioactif (SDS)

Les tensioactifs en solution aqueuse sont caractérisés par l'équilibre suivant :



Ou A : molécule de surfactant

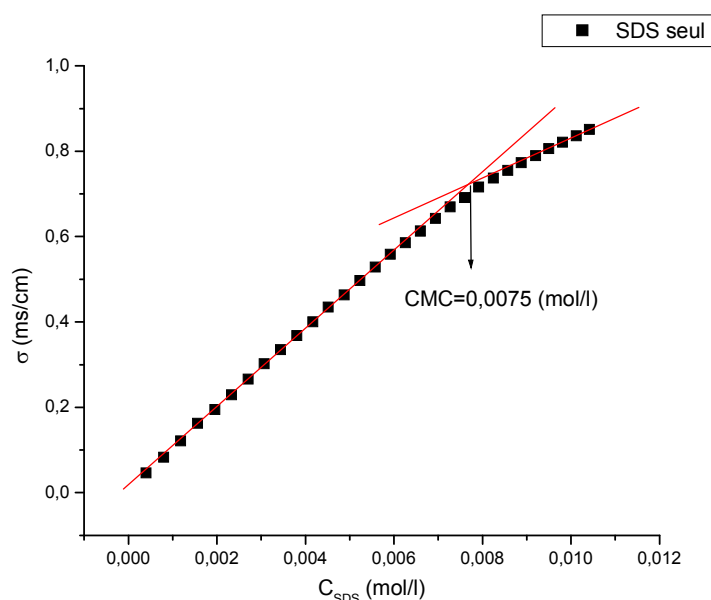
n : nombre de molécules de surfactant

En dessous d'une concentration micellaire critique CMC, les molécules de surfactant A ici le SDS sont isolées ou totalement dissociées en solution et les charges provenant de ces molécules sont libre de se mouvoir à cause de la grande mobilité transitionnelle.

L'apparition de ces micelles entraine un changement dans la variation d'un certain nombre de propriétés physiques (conductivité) avec la concentration. Plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer la CMC.

#### IV.5. 1. En absence du sel

La Figure IV.7 représente la variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25\text{ °C}$ .



**Figure IV.7:** Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25\text{ °C}$ .

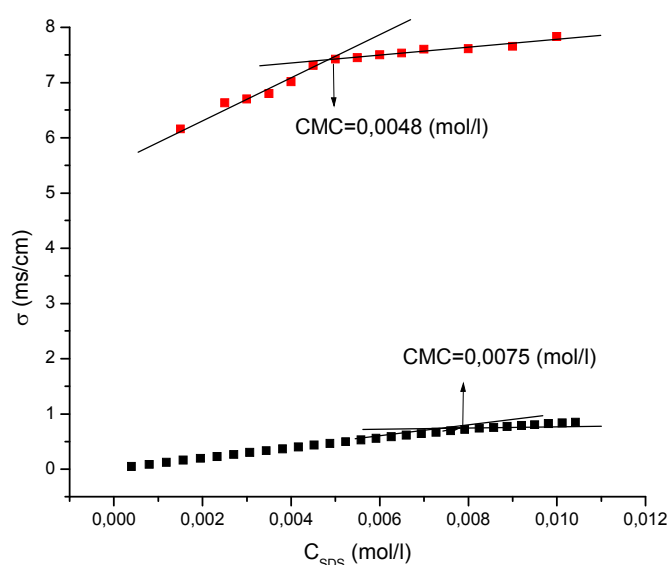
L'augmentation en concentration des solutions aqueuses de SDS cause une variation linéaire de la conductivité, mais avec deux pentes différentes (figure IV.7); la première pour des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique notée CMC qui peut être traduite par la formation des micelles libres de SDS, et la seconde pour des concentrations supérieures. Il est à noter que la pente pour  $C < \text{CMC}$  est supérieure à celle pour  $C > \text{CMC}$ . Ceci peut être expliqué par le fait qu'au-delà de la CMC, il y a une condensation des contres

ions sur les micelles formées, ce qui provoque une diminution du nombre de porteurs de charges et par suite la conductivité baisse légèrement par rapport au premier régime.

La valeur de CMC ainsi déterminée par cette méthode est de 0.0075 mol/l à 25°C (figure IV.7). Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature 0.0082 (mol/l) [9].

#### IV.5. 2. En présence du sel

La Figure IV.8 représente la variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel à  $T = 25\text{ °C}$ .



**Figure IV.8:** Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25\text{ °C}$ .

(■) : en absence du sel ; (■) : en présence de NaCl 0,1 N.

En présence de NaCl (figure IV.8), la rupture de la pente est enregistrée pour une valeur de concentration en tensioactif égale à 0,160g/100ml. L'ajout des sels inorganiques affecte la formation de micelles en changeant la propriété dissolvante de l'eau ou par l'adsorption/désorption de leur contre ion en région de têtes polaires des micelles [10, 11].

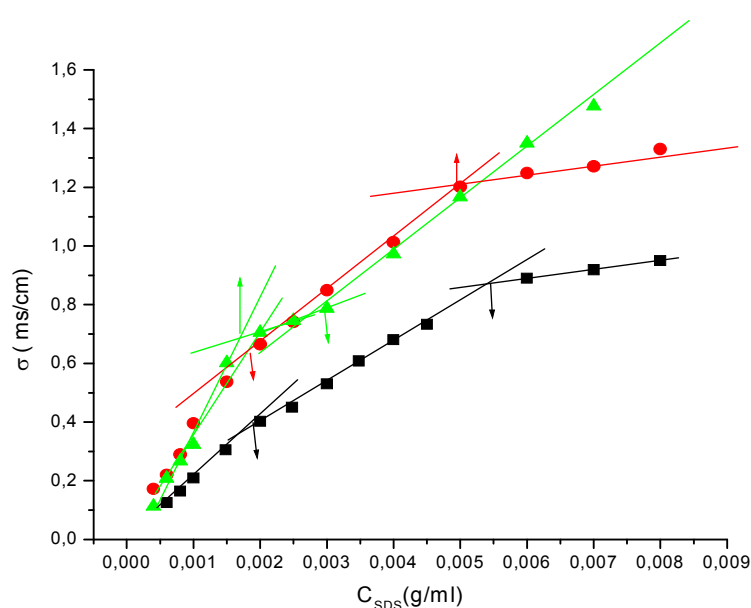
La formation des micelles est due à un équilibre entre les forces de répulsion électrostatiques et les forces d'attraction hydrophobes; l'ajout d'un sel, en diminuant la répulsion électrostatique, permet la formation de micelles à une concentration plus faible.

Il existe d'autres facteurs interviennent sur la CMC par exemple la présence de traces d'impuretés ou la dissolution de divers solutés.

La valeur trouvée ci-dessus est en accord avec celle de la littérature [12]. On conclut que le sel favorise la micellisation.

#### IV.6. Etude conductimétrique du mélange SDS +copolymère

Les mesures de conductivité des solutions de SDS en présence du copolymère en fonction de la concentration en tensioactif sont des mesures simples et rapides qui fournissent des informations quantitatives sur le phénomène de complexation. Elles nous permettent d'accéder à certaines concentrations caractéristiques [13].



**Figure IV.9:** variation de la conductivité du mélange (copolymère+SDS) en fonction de la concentration de SDS à  $T = 25\text{ °C}$

(■) : en présence de copolymère de concentration  $5 \cdot 10^{-4}\text{ g/ml}$  (●) : en présence de copolymère de concentration  $10^{-4}\text{ g/ml}$  (▲) : en présence de copolymère de concentration  $10^{-3}\text{ g/ml}$

Les courbes présentent les deux transitions mentionnées aux concentrations CAC et  $X_2$ .

Dans le domaine des faibles concentrations en SDS, les courbes des mélanges PE / tensioactif présentent une évolution linéaire (pente très faible), il s'agit d'une évolution beaucoup moins rapide (pente faible). Cette évolution moins marquée est due à une interaction forte entre le tensioactif et le polymère. Le SDS vient progressivement se complexer sur les sites cationiques du copolymère (interaction électrostatique charge à charge). Puis il apparaît un changement de pente de la conductivité à une concentration



inférieure à celle de la CMC du SDS seul. Ce changement de pente est attribué à la concentration critique d'agrégation (CAC) (première interactions entre le polymère et le tensioactif) [14]. À cette concentration une grande partie des charges du polymère est probablement compensée par celles du tensioactif et des interactions hydrophobes se créent entre les chaînes alkyles du SDS complexés sur le copolymère. Des micelles mixtes (composées donc des tensioactifs fixés sur le polymère) apparaissent sur le polymère, et si la concentration en polymère est suffisante, nous observons une précipitation du système.

L'addition supplémentaire des molécules de tensioactifs conduit à la formation des grandes micelles de SDS et des interactions intramoléculaires des chaînes du polymère et ces micelles, ce qui a comme effet de diminuer la mobilité des ions et ainsi la réduction de pente. Ceci indique l'apparition d'un deuxième régime de complexation (cette complexation est moins forte que la complexation initiale), la deuxième déviation correspond au point de saturation de polymère par les molécules de tensioactif ( $X_2$ ) [15].

**Tableau IV.1 :** Les valeurs de CAC et de  $X_2$  obtenues d'après le graphe Figure IV.9

$C_{\text{polymère}} \text{ (g/ml)}$	CAC ( g/ml)	$X_2 \text{ (g/ml)}$
$5 \cdot 10^{-4}$	0.00189	0.00565
$10^{-4}$	0.00168	0.00510
$10^{-5}$	0.00162	0.00356

$CAC < CMC < X_2$

**Références bibliographiques**

- [1] Bai G, Nichifor M, Lopes A, Bastos M, J. Phys. Chem. B 109 46, 21681 (2005).
- [2] Deo P, Deo N, Somasundaran P, Langmuir 21, 9998 (2005).
- [3] Farinato R.S, Dubin P.L (Eds.), Colloid-Polymer Interactions, From Fundamentals to Practice, Wiley and Sons, New York (1999).
- [4] Zhou S, Chu B, Adv. Mater. 12, 545 (2000).
- [5] Villetti M.A, Borsali R, Crespo J.S, Soldi V, Fukada K, Macromol. Chem. Phys. 205 (7), 907 (2004).
- [6] Salager L. J Surfactif type et usage, Mérida, Vénézuéla (2002)
- [7] Goddard ED and Ananthapadmanabhan KP. Interactions of surfactants with polymers and proteins, C.R.C. Press (1993)
- [8] Onesippe C. Thèse de doctorat. France : Université de Strasbourg ; (2005).
- [9] Benkhira A, Bagassi M, Lachhab T, Rudatsikira A, Reibel L et François J. Polymer 41, 7415 (2000).
- [10] Franks F. Water: A Comprehensive Treatise, Plenum, New York (1975).
- [11] Hall D.G. J. Chem. Soc., Faraday Trans; II 70, 1526 (1974).
- [12] Prasad M, Palepu R et Mouli S.P, Coll. polymer science 284, 871 (2006).
- [13] Minatti. E, Zanette. D. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 113: 237-246; (1996).
- [14] Bai.G, L. M. N. B. F. Santos, M. Nichifor, A. Lopes and M. Bastos. J. Phys. Chem. 108: 405-413; (2004).
- [15] Zanette. D, Soldi. V, Romani. P. A, Gehlen.H. M. Journal of Colloid and Interface Science, 246:387-392; (2002).

***CONCLUSION***  
***GENERALE***

L'objectif principal de cette étude est de proposer de nouvelles connaissances sur le comportement physicochimique du copolymère le chlorure du poly(4-vinylpyridine-co-acrylamide) (P4VP/HCl-co-AM) en présence du tensioactif anionique le SDS à une température de 25°C.

La première partie de notre travail a été consacrée à l'étude du comportement du P4VP/HCl-co-AM) par rhéologie et par conductimétrie.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude du comportement du SDS par conductimétrie en présence et en absence de sel. Nous avons mis en évidence la valeur de sa concentration micellaire critique (CMC) par une seule méthode qui est la conductimétrie. Cette valeur est influencée par l'ajout du sel monovalent (NaCl dans cette étude) le sel favorise la micellisation par diminution des répulsions entre les charges du tensioactif.

La troisième partie a été consacrée à l'étude de mélange polyélectrolyte/tensioactif d'après cette étude en détermine la valeur de CAC et la valeur de  $X_2$  à différentes concentrations du copolymère

Les principales interactions entre les polyélectrolytes et les tensioactifs chargés opposés sont les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes.

Les polyélectrolytes interagissent très fortement avec les tensioactifs chargés opposés. Le début de l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyl du tensioactif se produit à la concentration critique d'agrégation (CAC) qui est très inférieure à la concentration critique micellaire (CMC) du tensioactif. Si l'on considère la forte tendance des tensioactifs à s'auto associer, la complexation polymère-tensioactif est essentiellement une micellisation du tensioactif en présence du polymère et par conséquent la CAC représente la CMC du tensioactif en présence du polymère.

## ملخص

يتعلق عملنا هذا بدراسة الخليط المتكون من (P4VP/HCl-co-AM) مع السطحي الفعال SDS عند درجة حرارة 25 درجة مئوية في وسط مائي بعد بحث مرجعي حول البولي الكتروليت والسطحي الفعال، قمنا بدراسة الجملة بواسطة قياسات للناقلية التي اظهرت وجود ارتباطات شاردية عن طريق التجاذب والتنافر الكهربائي، واخرى كارهة للماء. أثبتنا ان قيمة التركيز الميسيلي الحرج تتاثر بوجود الملح، وهي اكبر من قيمة التركيز التكتلي الحرج واصغر من قيمة تركيز التشبع الحرج. لوحظ ان هاتين الاخيرتين تتاثران بتركيز المبلر.

الكلمات المفتاحية مبلر، الناقلية، التركيز الميسيلي الحرج، التركيز التكتلي الحرج، تركيز التشبع الحر.....

## RESUME

Notre travail porte sur l'étude du comportement du polyélectrolyte (P4VP/HCl-co-AM), avec le dodécyl sulfate de sodium SDS en milieu aqueux à 25°C, tout en permettant de conserver sa solubilité.

Après un passage en revue bibliographique sur les polyélectrolytes et les tensioactifs, des mesures combinées de conductivité a permis de mettre en évidence les interactions électrostatiques attractives et répulsives et les associations hydrophobes de mélange PAM4VP/HCl/SDS. On a démontré que la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) est influencée par le sel, supérieure à celle de la concentration d'agrégation critique (CAC) et inférieure à celle de saturation de polymère notée  $X_2$ , ces deux dernières grandeurs sont influencées par la concentration de polyélectrolyte.

**Mot clé :** Polyélectrolytes, (P4VP/HCl-co-AM), SDS, conductivité, concentration micellaire critique CMC, concentration d'agrégation critique CAC, concentration de saturation  $X_2$ .....

## ABSTRACT

This work concerns the study of the behavior of (P4VP/HCl-co-AM), with sodium dodecyl sulphate in aqueous medium at 25 °C. whole while allowing to reserve its solubility.

After a bibliographical passage on the polyelectrolytes and the surfactants, Combined conductivity and viscosity measurements have made it possible to highlight the electrostatic interactions and hydrophobic associations. It has been demonstrated that the critical micellar concentration (CMC) is higher than that of the critical aggregation concentration (CAC) and lowers than that of polymer saturation noted  $X_2$ ; these two last concentrations are influenced by the concentration of polyelectrolyte.

**Key words:** Polyelectrolyte, (P4VP/HCl-co-AM), SDS, conductivity, critical micellar concentration CMC, critical aggregation concentration (CAC), concentration of saturation  $X_2$ ...

