

Doc/599.3.03/02



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCEM

THESE

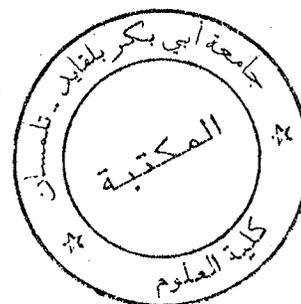
Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'ETAT ES - SCIENCES

(Option : Chimie-physique Macromoléculaire)

Par

Kamal BENMANSOUR



**INFLUENCE DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DES POLY (4-VINYLPYRIDINES)  
[P4VP] QUATERNISES PAR DES POLYOXYDES D'ETHYLENE [POE] SUR LES  
PROPRIETES CONDUCTIMETRIQUES EN SOLUTION AQUEUSE**

Soutenu à Tlemcen le juin 2004 devant la commission d'examen

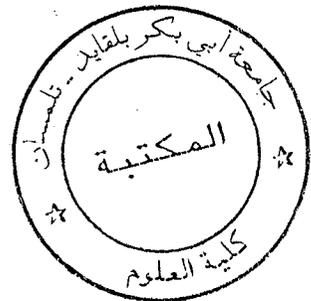
M. BENMOUNA	Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen	Président
J. FRANÇOIS	Directeur de Recherche au CNRS, Pau- France	Examineur
M. BELBACHIR	Professeur à l'Université d'Oran Es Senia	Examineur
F. HAKEM	Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen	Examineur
K. GUEMRA	Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbas	Examineur
A. MANSRI	Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen	Directeur de thèse

Bibliothèque sciences



35A  
09/05/05

Inscrit sous le N°: .....  
Date le: 02 MARS 2011  
Code: 4616



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen

Je tiens à remercier tout particulièrement, Monsieur le Professeur A. Mansri, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail. Ses conseils et encouragements m'ont été très précieux. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur M. Benmouna, Professeur à l'Université de Tlemcen reçoive le témoignage de ma gratitude pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Madame J. François, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Ses conseils dans l'interprétation et la présentation de mes résultats m'ont été une aide précieuse qui m'a permis de mener à son terme le travail entrepris. Elle a de plus, bien voulu accepter la charge de faire partie de mon jury.

Je voudrais remercier également :

Mademoiselle F. Hakem, Professeur à l'Université de Tlemcen, Monsieur M. Belbachir, Professeur à l'Université d'Oran Es Senia et Monsieur K. Guemra, Professeur à l'Université de Sidi-Bel Abbès, pour avoir accepté d'examiner ce travail. .

Mes remerciements vont également à tous mes amis chercheurs du LRM, qui m'ont soutenu moralement tout au long de ce travail et particulièrement à, Kouider M, Ismet B. Esma S.L et Sofiane B. qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail.

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.

A mes parents

A ma femme

A mes enfants : Amina, Fayçal et Mustapha

A mes beaux-parents

A mes frères et sœur

A tous ceux qui me sont chers

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>I<sup>ère</sup> PARTIE : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	9
<b>Chapitre 1 : Rappels sur les polymères en solution</b>	
I. Polymères neutres	
I.1. Régime dilué	
I.2. Régime semi-dilué	
II. Polyelectrolytes	
II.1. Longueur de Bjerrum	
II.2. Paramètre de charge	
II.3. Longueur d'écran de Debye	
II.4. Structure des solutions de polyelectrolytes	
<u>Références</u>	
<b>Chapitre 2 : Modèle limite de Manning. Approche de la condensation</b>	15
I. Introduction	
II. Présentation du modèle de condensation de Manning	
III. Loi limite pour la conductivité d'une solution de polyelectrolyte en absence de sel	
<u>Références</u>	
<b>Chapitre 3 : Etude de l'influence de différents paramètres sur le phénomène d'association du contre-ion au polyion par conductimétrie</b>	24
I. Densité de charge et conductivité du polyion	
II. Concentration du polyelectrolyte	
III. Masse molaire du polyelectrolyte	
<u>Références</u>	
<b>II<sup>ème</sup> PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	29
I. Diffusion de lumière	
I.1. Expressions générales	
I.2. Appareillage	
I.3. Préparation des solutions	32
II. Chromatographie par perméation de gel (GPC)	

II.1. Principe de la GPC	
II.2. Appareillage	33
<b>III. Conductimétrie</b>	
III.1. Principe de fonctionnement d'un conductimètre	
III.2. Conductance et résistance	
III.3. Réalisation pratique des mesures	36
<b>III<sup>ème</sup> PARTIE : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLY [TOSYLATE DE N-(POLYOXYDE D'ÉTHYLEN)- YL-4-VINYLPYRIDINIUM](S)</b>	
<b>I. Introduction</b>	36
<b>II. Préparation des poly(oxyde d'éthylène)(s) tosylés (POE-Ts)</b>	38
II.1. Partie expérimentale	
II.2. Caractérisation des POE-Ts	
<b>III- Quaternisation de la 4-vinylpyridine (4VP) par les POE-Ts et par le POE164Br</b>	41
III.1. Partie expérimentale	
III.2. Caractérisation des polymères	50
<b>IV. Conclusion</b>	
<u>Références</u>	52
<b>IV<sup>ème</sup> PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>Chapitre 1 : Effet stérique des chaînes latérales de POE sur les propriétés conductimétriques des sels de poly (4-vinylpyridinium) greffés en solution aqueuse</b>	52
Résumé de la publication	
<b>Publication n°1 : "Oligo(ethylene oxide) side-chain steric screening effects on conductimetric properties of grafted poly(4-vinylpyridinium) salts in aqueous solutions"</b>	
<b><u>K. Benmansour</u>, A.Mansri and J.François</b>	
Polymer International 52, 1403-1422 (2003)	
I. Abstract	

II. Introduction	
III. Experimental	
IV. Results	
V. Discussion	
VI. Conclusion	

Références

73

**Chapitre 2 : Conductivité ionique des sels de poly[N-(3,6,9-trioxadecyl)-4-vinylpyridinium] avec des contre-ions monovalents en solution aqueuse**

Résumé de la publication

**Publication n°2 :** "Ionic conductivity of poly[ N-(3, 6, 9-trioxadecyl-4-vinylpyridinium)] salts with univalent counter-ions in aqueous solutions"

**K. Benmansour**, K. Medjahed, L. Tennouga and A. Mansri

European Polymer Journal 39, 1443-1449 (2003)

I. Abstract	
II. Introduction	
IV. Results	
V. Discussion	
VI. Conclusion	

References

88

**DISCUSSION GENERALE**

**CONCLUSION GENERALE**

93

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Les polymères hydrosolubles et plus particulièrement les polyélectrolytes constituent une classe importante de macromolécules. Le terme polyélectrolyte désigne les systèmes de polymères consistant d'une part, en un polyion c.à.d. une macromolécule portant des groupes anioniques ou cationiques liés entre eux par des liaisons covalentes, et d'autre part de petites molécules de contre-ions qui assurent l'électroneutralité du système (Fig.1). Les charges du polyion peuvent faire partie intégrante du squelette principal comme elles peuvent être situées sur les chaînes latérales.

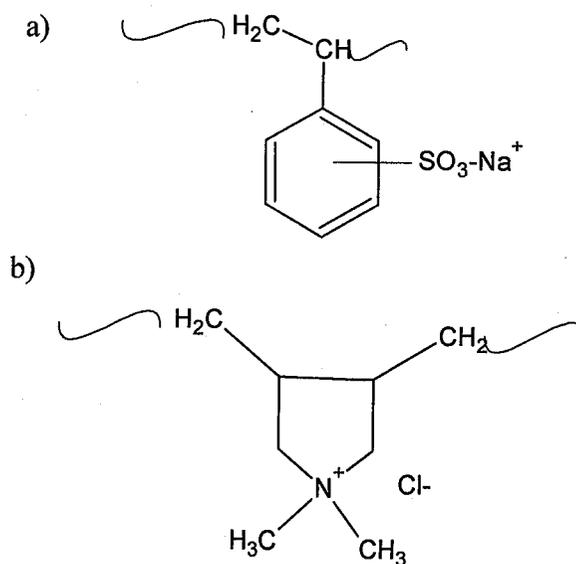


fig1 : structure chimique de :a) polystyrène sulfonate de sodium.

b) chlorure de poly(diallyldiméthylammonium).

L'histoire des polyélectrolytes commença réellement avec l'évolution de la Biologie, car les acides nucléiques et les protéines forment les bases chimiques de tous les processus dans la matière vivante, et parce que les classes de biopolymères appartiennent essentiellement à la catégorie des polyélectrolytes. Depuis longtemps, les polyélectrolytes naturels, traités par des technologies empiriques, trouvèrent une large application dans plusieurs domaines de la vie humaine, par exemple :

- les polysaccharides tels que les acides pectiques dans l'alimentation.
- rôle du collagène dans la préparation de la colle du menuisier.
- emploi de gommes végétales anioniques comme adjuvants dans les teintures.

La synthèse industrielle des polyélectrolytes à grande échelle ainsi que la recherche scientifique dans les polyélectrolytes débuta vers la fin 19<sup>ème</sup> siècle (production de la viscosose rayonne en 1889).

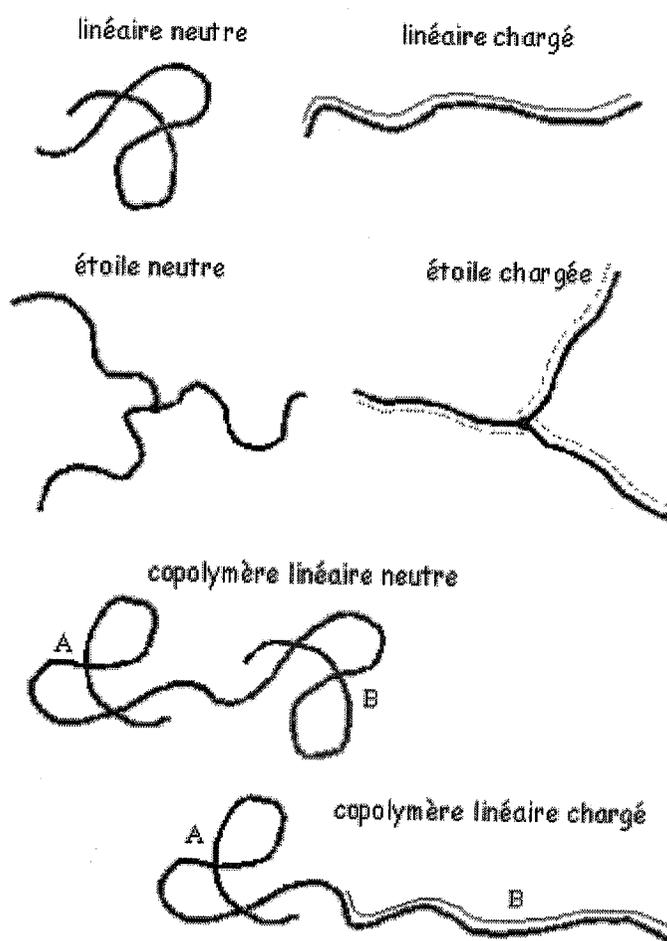
Une forte impulsion a été donnée à la recherche en polyélectrolytes pendant la moitié du 20<sup>ème</sup> siècle par les travaux de E. Fischer sur les acides aminés et les protéines, par les progrès de la chimie des colloïdes, spécialement par les travaux de Bongenberg de Jong sur la coacervation, par la théorie de Debye-Huckel sur les électrolytes forts, et bien sûr et principalement, par la conception de la macromolécule par Staudinger en 1925 et ses contributions à la chimie organique et la chimie-physique des polymères.

Les progrès remarquables dans la compréhension du comportement des polyélectrolytes qui se produisit dans la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, outre le développement des techniques instrumentales modernes de leur caractérisation, sont dus aux nouvelles méthodes de synthèse des polymères ainsi qu'à l'expansion considérable de la production industrielle des polyélectrolytes hydrosolubles, spécialement de type cationiques.

L'une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau. Ils doivent généralement leur solubilité au groupement ionisable porté par le monomère. Dans l'eau, ce groupement se dissocie en un monomère chargé et un contre-ion. Mais bien plus que de simples polymères auxquels des charges ont été ajoutées, les polyélectrolytes possèdent des propriétés très spécifiques qui font d'eux une famille à part entière.

Les polyélectrolytes présentent plusieurs autres propriétés intéressantes qui les font se démarquer des polymères neutres. La présence de charges le long de ces polymères leur confère des propriétés originales, intéressantes et très importantes sur le plan des applications industrielles [1]. Les polyélectrolytes peuvent aussi former des gels dans des conditions

particulières de concentration en polymère, en sel et de température. En plus des interactions de type "volume exclu" existant dans les systèmes neutres, les interactions électrostatiques beaucoup plus fortes confèrent aux polyélectrolytes un comportement très différent de celui des polymères neutres. Par exemple, l'existence d'un maximum de l'intensité diffusée en fonction de l'angle d'observation (ordre électrostatique) dont la position dépend de la concentration en polyélectrolyte, ou encore l'existence d'un maximum dans la variation de la viscosité réduite avec la concentration en polyélectrolyte. Ces maxima (diffusion et viscosité), d'origine électrostatique, disparaissent progressivement par addition de sel (écrantage des effets électrostatiques) pour rejoindre ainsi le comportement attendu de celui des polymères neutres.



Du point de vue industriel, la nécessité d'utiliser des solvants moins polluants a provoqué un vif intérêt, ces dernières années, pour ce type de macromolécules. De plus, leur dualité de système chargé et hydrosoluble leur ouvre des applications potentielles en biologie ou dans le

domaine médical. L'adsorption successive sur une surface de polyélectrolyte cationique et anionique permet la création de multicouches de polyélectrolytes. Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. En effet, les polyélectrolytes semblent pouvoir jouer un rôle essentiel dans la protection de surfaces. Par exemple l'addition de copolymères de poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [2]. Alors que les polymères neutres ne permettent qu'une stabilisation stérique pour empêcher la floculation de suspensions colloïdales comme par exemple les peintures, les polyélectrolytes permettent d'obtenir en plus une contribution électrostatique qui est répulsive et à longue portée. Ainsi, ils apparaissent comme les molécules les mieux adaptées à la stabilisation des dispersions colloïdales. Toutefois, il est difficile de venir greffer des chaînes de polymères sur des particules nanométriques (colloïdes). Il est tout aussi difficile de contrôler l'adsorption de ces chaînes. Les applications des polyélectrolytes sont aussi trouvées dans les savons, les détergents, les lotions de cheveux, les produits de beauté [3]. Dans les technologies de papier et de textile, où ils sont largement répandus, ils améliorent la réceptivité du colorant des fibres et augmentent leurs résistances à la traction [4]. Les complexes de polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds. Par exemple, le  $\text{Cu}^{2+}$  est précipité plus efficacement par un complexe de polyélectrolyte que par un de ses constituants [5].

Pour l'interprétation du comportement en solution des polyélectrolytes biologiques et synthétiques, les interactions entre les contre-ions et les groupes chargés de polyions sont de grande importance. En effet les propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes sont principalement régies par ces interactions. Plusieurs études ont été consacrées à l'association polyion-contreion ainsi qu'à la conformation des polyélectrolytes dans un milieu polaire [6-10]. Il apparaît, comme l'ont montré les études théoriques portant sur différents modèles de polyélectrolytes, que les interactions ioniques à courte et à longue distance sont étroitement corrélées avec la morphologie du polyion [11].

C'est l'étude des propriétés thermodynamiques d'équilibre (potentiométrie, pression osmotique, activité ionique ...) qui a fait l'objet, dans les solutions de polyélectrolytes, du plus grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux [12]. Mais il est reconnu à présent que ces propriétés sont, en général, peu sensibles à la morphologie globale du polyion [12]. De même, il a été souligné que la seule considération des propriétés colligatives ne permet pas de distinguer

entre différents types d'interactions ioniques à courte distance [13]

Dans ce contexte, l'étude des phénomènes de transport comporte une certaine richesse potentielle. Les mesures possibles sont en effet variées, souvent précises et sensibles à la morphologie du polyion.

La technique de conductimétrie est un outil important pour étudier les propriétés physico-chimiques des solutions d'électrolyte car elle mesure la mobilité de l'espèce chargée dans le système étudié et permet d'évaluer les interactions qui réduisent cette mobilité. Les solutions de polyélectrolyte sont en particulier des cas intéressants d'électrolyte, puisque les contre-ions peuvent être considérés comme étant plus ou moins liés au polyion. Une telle liaison a une grande influence sur la conductivité des solutions de polyélectrolytes. Même si, jusqu'à maintenant, il n'existe pas de théorie qui considère tous les types d'interactions, ces mesures permettent au moins une recherche qualitative sur les interactions polyion-contre-ions. La théorie de la condensation telle qu'elle apparaît actuellement et développée principalement par Manning [14] est celle qui quantifie le mieux cette association.

Actuellement un intérêt croissant est porté sur les polyélectrolytes complexes dont des parties ont des propriétés, très différentes de celles du squelette. Par exemple, la chaîne principale est hydrophile alors que les substituants latéraux ou terminaux présents dans la macromolécule sont hydrophobes afin de modifier ses propriétés de solubilité et de viscosité. D'autre part, une nouvelle classe de polymères thermo-associatifs a été préparée, où le squelette est l'acide polyacrylique et les substituants latéraux sont des chaînes d'oxyde de polyéthylène PEO [15-17]. Lors du chauffage aux températures au-dessus de 100°C, une séparation des chaînes de PEO se produit et il y a formation des nanodomains de PEO non hydratées qui jouent le rôle de réticulants physiques, augmentant ainsi les propriétés viscoélastiques des solutions.

Nous sommes intéressés par de nouveaux polymères de même type, où la chaîne est le poly(4-vinylpyridinium) et les substituants latéraux sont les chaînes courtes de PEO. Les applications des dérivés de PEO proviennent principalement des propriétés des liaisons de PEO [18-21], de leur caractère hydrophile [22] et de leur biocompatibilité [23].

Les études consacrées à voir l'influence de la structure globale du polyélectrolyte sur l'association contre-ion-polyion sont rares. Un problème qui, à notre connaissance, n'a jamais été étudié jusqu'ici, est l'influence des chaînes latérales sur les propriétés du squelette polyélectrolyte et sur sa conformation. La première étude, de cette thèse, consiste à voir l'influence de la longueur de la chaîne latérale sur la conductivité du polyélectrolyte. Dans ce but quatre

polyélectrolytes totalement chargés dérivés de poly(4-vinylpyridinium) et greffé avec différentes longueurs de chaînes latérales de POE ont été préparés. Dans la seconde étude, on s'est intéressé à voir l'effet de la chaîne latérale sur la mobilité du contre-ion. A cette fin, une série de trois polyélectrolytes a été préparée. Ces derniers présentent le même polyion greffé mais différent par la nature et la taille des contre-ions. Dans les deux cas l'effet de la longueur de chaîne latérale de PEO a été observé. Les valeurs expérimentales de la conductivité ont été comparées aux prévisions théoriques de la théorie de condensation dérivée par Manning [9].

Nous exposerons successivement dans ce travail :

### 1- Partie bibliographique :

Le premier chapitre constitue un ensemble de rappels et de généralités sur les solutions de polymères et des polyélectrolytes.

Dans le second chapitre, nous exposerons les différentes hypothèses proposées par Manning pour développer son modèle. Ce dernier conduit à la formulation d'équations pour plusieurs propriétés colligatives de solutions de polyélectrolytes. L'extension de ce modèle à la conductivité permet d'aboutir à la formulation de l'équation complète de la conductivité du polyélectrolyte. Le troisième chapitre concerne le phénomène d'association des contre-ions au polyion. Ce phénomène, qui est l'un des plus importants dans les solutions de polyélectrolytes, a été étudié par plusieurs méthodes. Dans cette partie, nous passerons en revue les études conductimétriques sur l'influence de différents paramètres sur cette association. Celles-ci sont principalement focalisées sur: la densité de charge, le degré de polymérisation, et la concentration.

### 2- Les techniques expérimentales :

Nous exposons dans cette partie les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi que des rappels les concernant.

### 3- La synthèse et la caractérisation des polyélectrolytes :

Cette partie porte sur la synthèse de poly[tosylate de N-(polyoxyde d'éthylen-)-yl-4-vinylpyridinium]. La polymérisation spontanée de la 4VP [24] en présence de polyoxyde d'éthylènes fonctionnalisés (tosylés) fournit des poly[tosylate de N-(polyoxyde d'éthylen-)-yl-4-

vinylpyridinium]. Ils sont caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et par analyse élémentaire. Leurs grandeurs macromoléculaires moyennes sont déterminées par diffusion de lumière (D.D.L) et par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S).

4- Etude de l'effet de la structure globale du polyélectrolyte sur l'association du contre-ion :

Nous présenterons cette partie sous forme de deux publications :

a- Effets stériques des chaînes latérales de poly(oxyde d'éthylène) sur les propriétés conductimétriques des sels de poly(4-vinylpyridinium) greffés en solution aqueuse.

Cette étude est consacrée à voir l'effet de la longueur de POE sur la mobilité du polymère. Dans ce but, quatre polyélectrolytes : P4VP15Ts, P4VP164Ts, P4VP350Ts et P4VP750Ts ont été préparés. Leur conductivité en solution aqueuse a été déterminée dans le domaine de concentration compris entre  $6 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M à  $25^\circ\text{C}$ .

b- Conductivité ionique des sels de poly[N-(3,6,9-trioxadecyl)-4-vinylpyridinium] avec des contre-ions monovalents en solution aqueuse.

Dans ce second article, on s'est intéressé à voir l'influence de la taille des contre-ions sur la mobilité d'un polyélectrolyte totalement greffé. Une série de trois polyélectrolytes de contre-ions différents P4VP164Br, P4VP164ClO<sub>4</sub> et P4VP164Ts a été préparée. L'étude de leur conductivité en solution aqueuse a été faite dans le domaine de concentration compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M à  $25^\circ\text{C}$ .

Ces deux publications seront suivies d'une discussion générale portant sur les différents résultats obtenus.

Et nous terminons par une conclusion générale.

## Références :

1. R.Borsali, *Macromol. Chem. Phys.* 197, 3947 (1996).
2. Y.Abed, Z.Arrar, B.Hammouti, A.Aouniti, S.Kertit and A.Mansri, *J.Chim.Phys.* 96,1347(1999).
3. P. W. Kinney, US Patent 2 702, 277 (1955).
4. J. M. Kuhn et al. U.S Pat 2 790,734 (1957).
5. J. François, C. Heitz and M. Metsdagh, *Polymer* 40, 3331 (1998).
6. M. Mandel, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, ed. by H.F.Mark, N.M.Bikales, G.Overberger and G. Menges. 2<sup>nd</sup> edn, Wiley, New York, p739 (1988).
7. P.G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco and F. Brochard, *J. Phys.(France)* 37, 1461 (1976).
8. H.P.V Leeuwen, R.F.M Cleeven and P. Valenta, *Pure Appl. Chem.* 63,1251 (1991).
9. G. S. Manning, *J. Phys. Chem.*, 79, 262 (1975).
10. G. S. Manning, *J. Phys. Chem.*, 85, 1506 (1981).
11. R.W. Armstrong and U.P. Strauss, « Polyélectrolytes », in « *Encyclopdia of Polymer Science and Technology* » vol.10, p.781, Wiley, N.Y (1969).
12. F. Oosawa, « Polyélectrolytes », Marcel Dekker, Inc., N.Y (1971).
13. A. Katcthalsky, Z. Alexandrowicz and O. Kedem, « Polyélectrolyte solutions », in « *Chemical Physics of ionic solutions* », B.E. Conway and R.G. Barradas, eds. p. 361, Wiley, Y. (1966).
14. G.S. Manning, *Biopolymers*, 9, 1543 (1970).
15. D. Hourdet, F. L'Alloret and R. Audebert, *Polymer* 38,2535 (1997).
16. D. Hourdet, F. L'Alloret and R. Audebert, *Polymer* 35,2624 (1994).
17. P. Maroy, D. Hourdet, F. L'Alloret and R. Audebert, *Eur. Patent* 583 814 A1 (1993).
18. D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward, J.E. Mc Intyre, *Polymer*, 25, 1600 (1984).
19. D. Wei Xia, J. Smid, *J.Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 22, 617 (1984).
20. N. Kobayashi, M. Uchiyama, K. Shigehara, E. Tsuchida, *J.Phys. Chem.* 89, 987 (1985).
21. A.Le Mehante, G.Crepy, G.Mracellin, T Hamaida, A.Guyot, *Polym.Bull.(Berlin)* 14, 233 (1985).
22. M. Kumakura, I.Kaetsu, *J.Mater. Sci.* 18, 2430 (1983).
23. C. Orgeret-Ravanat, Ph. Gramain, Ph. Déjardin, A. Schmitt, *Colloids Surfaces* 33, 109 1988).
24. A. Mansri, Y. Frère, C. Chevino and Ph. Gramain, *Designed Monomers and Polymers* 3, 55 (2000).

# **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

# PREMIERE PARTIE: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

## Chapitre 1 : Rappels sur les polymères en solution

Nous considérons une macromolécule de masse  $M$ , constituée de  $N$  unités structurales (monomères) de masse  $m$  et de longueur  $a$ .  $N$  est le degré de polymérisation.

### I. Polymères neutres :

#### I.1. Régime dilué

##### a. Chaîne idéale

Pour une chaîne suffisamment flexible, les monomères, de longueur  $a$ , suivent une marche au hasard. Le rayon de giration d'une telle chaîne est donné par :

$$R_g^2 = \frac{Na^2}{6} \quad (I.1)$$

##### b. Chaîne réelle

#### i.) Interactions à courte distance

L'empêchement stérique affectant la rotation autour des liaisons C-C de la chaîne de la macromolécule entraîne sa rigidification locale. Le modèle de Kuhn [1] rend compte de cette rigidité locale en considérant une chaîne « équivalente » à la chaîne réelle, mais constituée de segments de longueur  $b$  :  $b$  est appelé chaînon statistique de Kuhn. Plus généralement, si on ignore les détails (à des distances le long de la séquence chimique inférieure à une longueur caractéristique  $L_p$ ), la chaîne apparaît comme un filament continu. Ce paramètre  $L_p$  est appelé longueur de persistance. Deux monomères distants de plus de  $L_p$  ont des orientations non corrélés. Pour des chaînes infiniment longues,  $b = 2L_p$ .

#### ii.) Interactions à longue distance

La flexibilité de la chaîne permet des repliements, et donc des rapprochements entre monomères éloignés le long de la chaîne, mais la répulsion entre ces monomères leur interdit d'occuper des régions trop proches l'un de l'autre : c'est l'effet de volume exclu. Ces effets ont été étudiés par Flory- Huggins [2], qui ont utilisé un modèle de réseau, dont chaque nœud

est occupé par une molécule de solvant ou une unité monomère. L'énergie libre par unité de volume exclu est de la forme :

$$F = kT \left( \frac{c}{N} \ln c + \frac{1}{2} v c^2 + w c^3 \right) \quad (I.2)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue,

$c$  est la concentration en monomères par unité de volume

$v$  est le paramètre de volume exclu et  $w$  est le troisième coefficient du viriel.

Le paramètre  $v$  est fonction du solvant, de la température et de la pression. On distingue les trois cas suivants :

-  $v < 0$  : le polymère est un mauvais solvant. La chaîne s'effondre et le polymère adopte une structure globulaire. Dans ces conditions :

$$R_g \propto N^{1/3} \quad (I.3)$$

-  $v = 0$  : Cette situation se produit pour une température  $\theta$ , où les interactions à longues distances sont nulles. La chaîne obéit à la statistique gaussienne :

$$R_g \propto N^{1/2} \quad (I.4)$$

-  $v > 0$  : les interactions effectives entre monomères sont répulsives, la chaîne est en bon solvant. Le rayon de giration est donné par :

$$R_g \propto N^v \quad (I.5)$$

où  $v$  est « l'exposant du volume exclu ». (l'exposant de Flory vaut  $v_F = 0.6$ )

## I.2. Régime semi-dilué

Lorsqu'on augmente la concentration en polymère, on passe d'un régime dilué, où les chaînes sont isolées, au régime semi-dilué, où elles s'enchevêtrent. La concentration de

recouvrement  $c^*$  est obtenue en écrivant que la concentration globale de la solution est égale à la concentration à l'intérieur de la pelote moléculaire, soit :

$$c_p^* = \frac{M}{N_{av} \frac{4}{3} \pi R_g^3} \quad (I.6)$$

où  $N_{Av}$  est le nombre d'Avogadro et  $C_p$  est la concentration en polymère en g par unité de volume.

Dans le régime semi-dilué, les chaînes sont impénétrées et forment un réseau temporaire. Edwards [3] a introduit la longueur de corrélation (ou d'écran)  $\xi$ , qui représente également la maille du réseau. La longueur d'écran traduit le fait qu'à grande échelle, les interactions intramoléculaires à longue distance sont écrantées par les autres chaînes, et les chaînes sont idéales.

## II. Polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des macromolécules portant des groupes ionisables qui se dissocient partiellement ou complètement, selon la polarité du milieu, pour donner des polyions ( polyanions ou polycations, suivant que les charges portées par le polymère sont négatives ou positives). Ils se distinguent des polymères neutres par l'existence d'une interaction électrostatique supplémentaire (interaction à longue portée).

### II.1. 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 et notée  $l_B$  :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 l_B} = K_B T \quad (II.1)$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu.  $l_B$  vaut  $7\text{\AA}$  dans l'eau à température ambiante.  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

## II.2. Paramètre de charge

Le paramètre de charge  $\xi_c$  est défini par :

$$\xi_c = \frac{l_b}{l} \quad (\text{II.2})$$

où  $l$  est la distance curviligne entre deux charges consécutives, et  $l_B$  est la longueur de Bjerrum

## II.3. Longueur d'écran de Debye [4] :

La longueur d'écran  $\kappa^{-1}$  détermine la distance maximale en dessous de laquelle l'atmosphère ionique de la solution ne viendra pas perturber de façon appréciable le champ électrique  $\Psi_c$  créé autour d'une charge ponctuelle  $i$  par une charge  $j$  distante de  $r$ . Dans l'approximation de Debye-Huckel :

$$\Psi = K_B T \frac{l_b}{r} \exp(-\kappa r) \quad (\text{II.3})$$

avec  $\kappa^2 = 4\pi l_b I$ , où  $I$  est la force ionique.

Dans le cas des polyélectrolytes, on admet généralement que les charges portées par la chaîne ne participent pas à l'expression de la longueur d'écran.

## II.4. Structure des solutions de polyélectrolytes :

### *a- Chaîne isolée :*

En négligeant dans une première démarche les effets de volume exclu, de Gennes [5] introduit la notion de blob électrostatique de taille  $\xi_e$ . A l'intérieur du blob, les interactions électrostatiques peuvent être considérées comme une perturbation faible. La statistique est gaussienne. En revanche, les interactions électrostatiques sont suffisantes pour étirer les blobs les uns par rapport aux autres.

La taille du blob varie comme :  $r_b \propto \left(\frac{l_b}{l}\right)^{1/3} l$  (II.4)

cette approche conduit à  $R_g \propto Nl \left(\frac{l_b}{l}\right)^{1/3}$  (II.5)

en accord avec les résultats obtenus par Katchalsky [6]

*b. Structure des solutions diluées :*

Le modèle précédent décrit la chaîne isolée, et ne tient pas compte de l'écrantage du aux contre-ions. A concentration finie, en solution diluée, la longueur d'écran est toujours plus grande que la distance moyenne entre chaînes. Des chaînes différentes peuvent donc interagir par des forces coulombiennes. Ces interactions fortes peuvent conduire à la formation d'un réseau périodique à trois dimensions, donc à l'apparition d'un pic dans la fonction de diffusion de la solution, correspondant à un ordre liquide.

Théoriquement, le régime « structuré » n'est attendu qu'à des concentrations proches de  $c^*$ , car en régime très dilué, la diminution des corrélations intermoléculaires entraîne une diminution de l'ordre.

*c. Structure des solutions semi-diluées :*

Les solutions semi-diluées de macromolécules linéaires chargées ont été analysées d'un point de vue théorique par plusieurs auteurs [5, 7-10]. L'existence de phases ordonnées (comme un arrangement hexagonal de bâtonnets) a été proposé [5] dans un domaine de concentration voisin de  $c^*$ . Cependant, un tel régime n'a aucune preuve expérimentale.

Les polyélectrolytes peuvent s'enchevêtrer sans ordre, pour des concentrations supérieures à  $c^*$ , comme les chaînes neutres. Ils forment alors un réseau temporaire de maille  $\xi$ . Cette structure constitue le modèle isotrope, développé par de Gennes [5].

**Références :**

1. Kuhn, Kolloid-Z, 76, 258 (1936)
2. P.J. Flory, « Principles of Polymer Chemistry », Cornell University Press, Ithaca N.Y. (1953)
3. S.F. Edwards, Proc. Phys. Soc. (London), 88, 265 (1966)
4. P. Debye, E. Huckel, Physik. Z., 24, 185 (1923)
5. P. G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, F. Brochard, J. Phys. (Paris), 37, 1461(1976)
6. W. Kuhn, O. Kunzle, A. Katchalsky, Helv. Chim. Acta, 31, 1994 (1948)
7. P. Pfeuty, J. Phys. (Paris), C2, 149 (1978)
8. V. Borue, I. Erukhimovitch, Macromolecules, 21, 3240 (1988)
9. J. F. Joanny, L. Leibler, J. Phys. Letters, 49, L-311 (1988)
10. T. Odijk, Macromolecules, 12, 688 (1979)

## Chapitre 2: Modèle de Manning. Approche de la condensation

### I. Introduction

Les chercheurs qui étudient les propriétés des solutions de polyélectrolytes ont été, pour longtemps, désavantagés par rapport à leurs collègues dans le domaine des solutions ioniques simples, parce que ces derniers ont eu à leur disposition, pour plusieurs décennies maintenant, une théorie qui est généralement acceptée pour être exacte: la loi limite de Debye-Huckel. Ainsi, toutes les mesures aux concentrations finies peuvent être extrapolées avec confiance vers les régions très diluées et peuvent être désignées comme des " déviations par rapport à la loi limite ". De telles déviations peuvent alors être attribuées aux effets non considérés dans la dérivation de la loi limite (forces interioniques à courte distance, nature moléculaire du solvant, etc...), et des théories concernant de tels effets peuvent alors être entreprises.

Au contraire, un tel " point de référence " n'a jamais été à la disposition des chimistes étudiant les polyélectrolytes. Dans ces systèmes les interactions sont essentiellement de deux sortes, d'une part l'attraction ou la répulsion coulombienne, d'autre part la répulsion à courte distance due à l'encombrement stérique des molécules. L'interaction de Coulomb comprendra trois termes:

- répulsion entre polyions. Celle-ci sera importante du fait de leur grande charge. Elle sera plus ou moins écrantée par la présence de petits ions.

- interactions entre petits ions. Ce sera un effet secondaire.

- enfin, l'attraction entre polyions et contre-ions. Un des phénomènes les plus particuliers de polyélectrolytes tient justement dans cette forte attraction. Chaque macromolécule se déplace entourée d'un environnement ionique important qui perturbe son mouvement. Inversement, les petits ions sont fortement attachés aux gros, certains auteurs parlent même de «condensation» des contre-ions à la surface des polyions [1-3].

Cette dernière propriété existe même à grande dilution. La loi limite de Debye-Huckel ne peut donc pas en rendre compte. La densité de charge élevée sur le polyion implique que beaucoup de contre-ions seront attirés à son voisinage immédiat et cela à toutes les concentrations pour lesquelles les mesures peuvent être faites. Même aux faibles

concentrations, donc, le problème est le même que celui des solutions concentrées: aucune loi limite n'est prévue. Pour cette raison, les expérimentateurs ont accordé une importance égale à tous les domaines concentration, alors que les théoriciens ont essayé de faire un " fit des données " sur tout le domaine de la concentration. Dans la pratique, le résultat a été l'introduction de paramètres ajustables, tels que les constantes diélectriques effectives, les paramètres de taille du polyion et les densités de charge effective du polyion, sans avoir, cependant, une idée vraiment claire sur les valeurs " idéales " que devraient avoir de tels paramètres, ou dans quelles conditions les valeurs idéales seraient applicables. Par exemple, alors qu'il est évident que la constante diélectrique qui apparaît dans la loi limite de Debye-Huckel est celle qui régit l'interaction des charges ponctuelles à grande distance, à savoir, la constante diélectrique du solvant pur, il n'a pas été du tout clair quant à la relation qui existe entre la constante diélectrique de l'eau et le comportement observé des solutions aqueuses de polyélectrolytes. De plus, pour une solution très diluée du chlorure de sodium, la taille et la forme des ions ne sont pas importantes. Il est suffisant d'indiquer la valence de chaque ion. Pour une solution de polyphosphate de sodium, cependant, il est important de connaître non seulement la "valence" de l'ion de polyphosphate (il y a habituellement de l'ordre de mille groupes chargés sur chacun des polyions), mais la distribution spatiale des charges sur le polyphosphate, c'est-à-dire, la densité de charge. Le choix d'un paramètre de densité de charge n'est pas évident pour les raisons a priori.

La théorie de la condensation des contre-ions, telle qu'elle apparaît actuellement, a été développée principalement par Manning [4]. Dans cette théorie, une série d'hypothèses plausibles a été construite conduisant à la formulation d'équations pour plusieurs propriétés physico-chimiques des solutions de polyélectrolytes.

## II. Présentation du modèle de condensation de Manning

Nous considérons un polyélectrolyte linéaire de longueur  $L$ , de charge  $Z$ . Une densité de charge moyenne est associée à la chaîne:

$$\beta = \frac{Ze}{L} = \frac{e}{b} \text{signe}(Z) \quad (\text{II.1})$$

$$b = \frac{L}{|Z|} \quad (\text{II.2})$$

où  $b$  est la distance moyenne entre charges unitaires.

Plusieurs hypothèses sont alors faites:

**a- La chaîne polyélectrolytique réelle est remplacée par un fil infini de densité linéaire de charge  $\beta$ .**

Trois approximations tiennent dans cette hypothèse, d'une part que le polyion est uniformément chargé, d'autre part qu'il est infiniment long, enfin qu'il a un rayon nul.

La première peut être justifiée en supposant que les interactions du polyion avec les contre-ions dépendront principalement de la densité de charge totale le long de la chaîne, la nature discrète des groupes chargés étant un effet secondaire. Il doit être souligné que  $\beta$  ne peut être traité comme un paramètre ajustable. La seule valeur consistante avec le modèle est celle donnée par l'équation (II.1) et qui peut être calculée à partir de la structure connue du polyélectrolyte étudié.

La deuxième approximation est valable lorsque la longueur  $L$  est beaucoup plus grande que la distance séparant le point d'observation du polyélectrolyte. En pratique, toute espèce macromoléculaire satisfait à cette condition en solution normalement concentrée.

La troisième approximation, rayon nul, n'a pas, par contre, de justification physique. C'est l'une des faiblesses de ce modèle.

**b- Les interactions entre deux ou plusieurs polyions peuvent être négligées et cela quel que soit le rapport de la concentration du polyélectrolyte à celle du sel ajouté.**

Lorsqu'un sel moléculaire, comme par exemple le chlorure de sodium, est présent en excès par rapport à la concentration du polyélectrolyte, les interactions électrostatiques entre les polyions peuvent, à la rigueur, être négligées par rapport aux interactions entre un polyion et les petits ions à son voisinage. Ce n'est pas le cas des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté. Néanmoins, si l'on suppose que les groupes chargés d'un polyion sont écrantés par les autres groupes chargés du même polyion, il est également logique de supposer que les groupes chargés de polyions différents soient écrantés les uns par les autres.

**c- La constante diélectrique du milieu est prise égale à celle du solvant pur.**

Comme dans la plupart des théories des solutions ioniques que l'on peut rencontrer, le solvant est considéré comme un continuum caractérisé par sa constante diélectrique.

**d- Une quantité suffisante de contre-ions va condenser sur le polyion pour abaisser le paramètre de densité de charge à la valeur de l'unité.**

Pour présenter le phénomène de condensation, on considère un ion ponctuel  $i$  de charge  $Z_i$  placé au voisinage immédiat du fil à une distance  $R$  petite. L'énergie potentielle de l'ion  $i$  est ainsi réduite à l'énergie d'attraction non écrantée:

$$U_i(R) = -Z_i e \left( \frac{2\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right) \ln R \quad (\text{II.3})$$

$\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide.

La contribution  $A_i(R_0)$  à l'intégrale de phase de la région  $R < R_0$  dans laquelle se meut uniquement l'ion  $i$  est:

$$A_i(R_0) = \int_0^{R_0} \exp\left(-\frac{U_i(R)}{k_B T}\right) 2\pi R dr \quad (\text{II.4})$$

$k_B$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

La contribution des autres ions, situés à  $R > R_0$ , reste finie.

En remplaçant  $U_i(R)$  de l'équation (3) dans l'équation (4):

$$A_i(R_0) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T} \quad (\text{II.5})$$

où

$$\xi = \frac{|Z|e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T L} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T b} \quad (\text{II.6})$$

Si  $i$  est un contre-ion, c'est à dire  $Z_i \times \text{signe}(Z) < 0$ , cette intégrale diverge aux petites distances pour

$$\xi \geq \frac{1}{|Z_i|} \quad (\text{II.7})$$

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon k_B T} \quad (\text{II.8})$$

est la longueur de Bjerrum et égale à 7,13 Å à 25 °C dans l'eau.

Donc: 
$$\xi = \frac{L_B}{b} \quad (\text{II.9})$$

L'interprétation physique donnée par Manning à cette divergence pour :  $\xi > 1/Z_i$  est que des systèmes caractérisés par de telles valeurs sont instables. La probabilité (proportionnelle à l'intégrale de phase) d'un contre-ion de valence  $Z_i$  de se trouver sur le fil est égale à l'unité si  $\xi > 1/Z_i$ . Une partie des contre-ions va se condenser sur le polyion pour abaisser la densité de charge et donc le paramètre jusqu'à la valeur critique qui supprime cette divergence, c'est à dire :  $\xi = 1/Z_i$ . Cette conclusion n'est valable qu'en régime dilué.

#### e) Les contre-ions non condensés sont traités dans l'approximation de Debye-Huckel.

Les contre-ions non condensés sont encore soumis aux interactions électrostatiques avec la chaîne puisque la condensation ne fait qu'abaisser et non annuler le paramètre de charge. Ils ressentent la charge structurale du polyion diminuée de la charge contreionique condensée. Dans le cas où :  $\xi < 1/Z_i$  au départ, il n'y a pas condensation et les contre-ions sont soumis à la totalité de la densité de charge du fil. Ces contre-ions sont traités dans l'approximation de Debye-Huckel [5]. Celle-ci suppose des concentrations faibles pour lesquelles les effets de taille des particules sont négligeables devant les interactions coulombiennes. Elle reste donc indissociable de l'hypothèse de rayon nul.

Ce modèle de Manning étant présenté, plusieurs points restent non précisés. Tout d'abord en présence de sels, comment vont s'effectuer les condensations compétitives pour les contre-ions de différentes charges? D'après Manning, les ions divalents se condensent toujours préférentiellement aux monovalents quelle que soit la concentration de ces derniers. Ceci n'est pas satisfaisant du point de vue thermodynamique. Ensuite, est-ce que l'hypothèse de rayon nul dont dépend de manière cruciale la divergence est physiquement acceptable? Est-on dans les domaines de concentration qui permettent de négliger les effets de volume. De plus, un raisonnement, analogue à celui de Manning pour le cas d'un polyion sphérique, conduit à une divergence systématique, donc aucune condensation. Pourtant celle-ci est un

phénomène expérimental indiscutable tant en symétrie sphérique (micelles) qu'en symétrie cylindrique

Malgré ces quelques faiblesses, le modèle de Manning reste très attirant car il fournit des expressions analytiques très simples pour les proportions d'ions condensés et celles-ci sont toujours de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

### **III. Loi limite pour la conductivité d'une solution de polyélectrolyte en absence de sel ajouté basée sur le modèle de Manning**

En appliquant une tension électrique à une solution de polyélectrolyte, celle-ci est traversée par un courant électrique lequel est transporté par les polyions et les petits ions qui migrent sous l'effet de cette tension. Comme pour les solutions ordinaires d'électrolytes, la conductance ou la conductivité spécifique et la conductivité équivalente sont des propriétés directement accessibles qui reflètent ce transport électrique; elles sont facilement mesurées. Les recherches expérimentales sur les propriétés électriques des solutions de polyélectrolyte sont rares. C'est probablement dû à l'interprétation difficile des quantités mesurées. En fait, aucune théorie complètement satisfaisante pour la conductivité des solutions de polyélectrolytes n'est disponible, bien que plusieurs tentatives aient été entreprises afin de traiter le transport des particules chargées dans la solution de polyélectrolyte sous l'influence d'un champ électrique. Ces traitements essayent de suivre la théorie de Debye-Onsager, qui a réussi à expliquer la conductivité des solutions d'électrolyte de faible poids moléculaire. Mais les difficultés additionnelles des solutions de polyélectrolytes résultant d'une part, de la grande dissymétrie en charge et en taille ( polyions, contre-ions et co-ions ), et d'autre part, de l'influence de la flexibilité des chaînes de polyélectrolyte, n'ont pu être surmontées avec succès.

Dans la plupart des traitements théoriques, le polyion a une conformation rigide de symétrie sphérique ou cylindrique mais des approximations additionnelles devaient être introduites. Le traitement thermodynamique des phénomènes relatifs à la conductivité dans les solutions de polyélectrolyte est possible, bien que plusieurs versions, parfois apparemment en conflit, soient disponibles parce que différentes manières peuvent être suivies et différents formalismes employés. Tout ceci s'applique aux solutions de polyélectrolyte en présence et en absence des électrolytes de faible poids moléculaire (sel).

L'équation suivante a été employée pendant plusieurs années [6-8] pour décrire la conductivité des solutions de polyelectrolyte en absence de sel:

$$\Lambda = f(\lambda_p + \lambda_c^0) \quad (\text{II.10})$$

où  $\Lambda$  est la conductance équivalente du polyélectrolyte en solution,  $\lambda_c^0$  est la conductance équivalente du contre-ion dans le solvant pur,  $\lambda_p$  est la conductance équivalente du polyion dans la solution, et  $f$  est un paramètre qui, en général est égal à  $(\lambda_p + \lambda_c) / (\lambda_p + \lambda_c^0)$ , puisque le numérateur, où  $\lambda_c$  est la conductance équivalente du contre-ion en solution, est une expression généralement valable pour  $\Lambda$ . Il représente le degré de réduction de la conductivité due à l'association des contre-ions au polyion.

Partant des définitions électrochimiques, il est facile de voir que l'équation (10) suppose que la structure de la solution est telle que la fraction  $(1-f)$  des contre-ions est liée au polyion tandis que  $f$  est la fraction de contre-ions libres (qui ne sont pas influencés par les interactions avec le polyion). Cependant, la théorie moderne des polyélectrolytes indique que cette description de la structure est certainement incorrecte, puisque même si une fraction des contre-ions est liée au polyion, la fraction restante doit interagir avec les charges non compensées du polyion et par conséquent ne peut pas être «libre».

Cette équation empirique a trouvé sa justification théorique basée sur le modèle bâtonnet de la condensation, avec  $f$  comme représentant de la fraction des contre-ions libres dérivée du coefficient d'auto-diffusion pour les contre-ions [9]. La dérivation de l'équation (10) basée sur le modèle bâtonnet de la condensation et présentée comme loi limite, est donnée par [9]:

$$\Lambda = (D_c / D_c^0) (\lambda_p + \lambda_c) \quad (\text{II.11})$$

où  $D_c$  est le coefficient d'auto-diffusion du contre-ion en solution et  $D_c^0$  est la valeur correspondante dans le solvant pur. Le rapport des coefficients d'auto-diffusion du contre-ion est donné par l'équation [4]:

$$f = D_c / D_c^0 = 0.866 |Z_i| \xi^{-1} \quad (\text{II.12})$$

La conductance équivalente du polyion  $\lambda_p$  est calculée dans le même modèle en supposant que les contre-ions condensés sont rigidement fixés au polyion [10]

$$\lambda_p = \frac{279 A |Z_i|^{-1} |\ln \kappa a|}{1 + 43.2 A \left( |Z_i|^{-1} \lambda_0^0 \right)^{-1} |\ln \kappa a|} \quad (\text{II.13})$$

Le paramètre  $a$  est le rayon du bâtonnet macromoléculaire, alors que  $A = \frac{\varepsilon k_B T}{3\pi\eta_0 e}$  où  $\eta_0$  est la viscosité du solvant et  $\varepsilon$  sa constante diélectrique. Dans l'équation (II.13), le paramètre  $\kappa$  est l'inverse de la longueur d'écran de Debye, qui est définie par:

$$\kappa^2 = 4 \pi^2 e^2 \cdot 10^{-3} N_A C_p |Z_i| / k_B T \quad (\text{II.14})$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\lambda_0^0$  est la conductivité limite du contre-ion et  $C_p$  est la concentration molaire du polyélectrolyte. Bien que l'équation (II.13) soit une loi limite, elle reste apparemment dépendante de la concentration à travers le terme  $K$ . La spécificité du contre-ion pour  $\lambda_p$  et  $\Lambda$  apparaît à travers  $\lambda_0^0$ . La validité de l'équation (II.11) est sujette aux mêmes conditions que l'équation (II.10).

Les équations (II.12) et (II.13) conduisent à l'équation théorique complète de la conductivité équivalente. Celle-ci sera utilisée pour comparer les valeurs expérimentales de la conductivité avec les prévisions théoriques du modèle de Manning.

## Références:

1. N. Imai and T. Onishi, J. Chem. Phys. 30, 1115 (1959)
2. T. Onishi, N. Imai and F. Oosawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 8 (1960)
3. N. Imai, *ibid.* 16, 746 (1961)
4. G.S. Manning, J. Chem. Phys. 51, 924 (1969)
5. P. Debye and E. Huckel, Phys. Z. 24, 185 (1923)
6. J.R. Huizenga, P.F. Grieger, and F.T. Wall, J. Am. Chem. Soc., 72, 2636 (1950)
7. H. Eisenberg, J. Polym. Sci., 30, 47 (1958)
8. T. Kurucsev and B.J. Steel, Rev. Pure Appl. Chem. 17, 149 (1967)
9. G.S. Manning, J. Chem. Phys. 46, 2324 (1967)
10. G. S. Manning, J. Phys. Chem., 79, 262 (1975)

## **Chapitre 3: Etudes de l'influence des différents paramètres sur le phénomène d'association du contre-ion au polyion par conductimétrie.**

Dans les solutions de polyélectrolytes, aussi bien les polyions que les contre-ions contribuent à la conductivité des solutions. La conductivité d'une solution de polyélectrolyte pur (c.-à-d., sans autres ions que les polyions et leurs contre-ions) est très inférieure à celle de la solution du sel monomère correspondant. C'est principalement le résultat de l'association des contre-ions au polyion qui réduit la mobilité efficace des contre-ions. En augmentant le taux de charge sur le polyion cette association sera plus importante et aura pour conséquence un changement de la conductivité  $\lambda_p$  du polyion [1-2].

L'association des contre-ions a été intensivement étudiée par des méthodes largement différentes [3-4]. Il a été souligné par Mandel [5] que des méthodes différentes peuvent être sensibles à des aspects différents de l'association de contre-ions/polyion. La conductimétrie répond à l'effet net de toute espèce ionique en solution, et est, à priori, une méthode précieuse pour les études dans lesquelles les mobilités de certains ions sont affectées.

Les études conductimétriques de l'association du contre-ion avec les polyélectrolytes et le comportement correspondant de  $\lambda_p$  sont principalement focalisées sur la densité de charge du polyion la concentration et la masse molaire du polyélectrolyte.

### **I. Paramètre de densité de charge et conductivité du polyion**

L'association du contre-ion au polyion est principalement régie par le paramètre de densité de charge  $\xi$ . Pour les systèmes dont les valeurs de  $\xi$  sont suffisamment élevées la condensation des contre-ions a pour conséquence une diminution de la valeur de  $\xi$  à la valeur nette  $\xi_{net}$ . Les études effectuées sur la relation entre  $\xi$  et  $f$  indiquent l'existence d'une valeur critique  $\xi_{crit}$  (selon la valence du contre-ion) au delà de laquelle la condensation est censée se produire. Expérimentalement, les variations de  $\xi$  sont effectuées par voie chimique en changeant le nombre de charges portées par le polyion (par exemple, par estérification ou neutralisation partielle dans le cas des polyacides et des polybases faibles), ou par titration d'un ion métal dans les systèmes de polyélectrolytes.

Le fait que  $\Lambda$  et  $\lambda$  montrent une relation linéaire [1, 6, 7] a permis la détermination de la fraction de contre-ions non condensés  $f$  et de la conductivité du polyion  $\lambda_p$ . Les valeurs expérimentales de  $f$ , déterminées pour différents systèmes polyanioniques diminuent avec l'augmentation de  $\xi$ , ce qui est en accord avec les prévisions théoriques de la condensation de Manning pour les contre-ions monovalents dans les systèmes de polyélectrolytes sans sel ajouté. Comme résultats de la théorie de condensation, une expression explicite est donnée pour  $\lambda_p$  favorable à la vérification expérimentale. Selon l'équation (13, chapitre 2),  $\lambda_p$  dépend essentiellement du type de contre-ion impliqué. La preuve expérimentale de cette dépendance a été rapportée pour les sulfonates de polystyrène [8], mais n'a pas été trouvée pour les sels de polyméthacrylate [1].

Il n'y a pas d'accord sur la dépendance de  $\lambda_p$  au degré de neutralisation  $\alpha$  (qui est linéairement relié à  $\xi$ ). Une légère variation de  $\lambda_p$  a été rapportée [1,9] pour l'acide polyméthacrylique et l'acide polyacrylique, alors que des données anciennes rapportent une variation significative de  $\lambda_p$  pour les mêmes systèmes [2]. Il est à noter que la théorie de la condensation prévoit une légère augmentation de  $\lambda_p$  avec  $\alpha$  pour les polyélectrolytes sans sel ajouté. Une telle dépendance a été trouvée pour des pectines à différentes valeurs de  $\xi$  [10].

## II. Effet de la concentration

La variation de la concentration avec un certain nombre de propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes, par exemple la viscosité, l'association du counterion et la conductivité ionique, montre un comportement anormal. Selon la théorie de condensation,  $\lambda_p$  diminue avec l'augmentation de la concentration en raison de l'augmentation de  $|\ln \kappa a|$  (équation II.13, chapitre 2)

Sur un large domaine de concentration, la conductivité de plusieurs polyélectrolytes tels que les sels de l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, le polystyrène sulfonate et différents polysaccharides décroît avec l'augmentation de la concentration [8, 9, 11-14]. A des concentrations inférieures à  $10^{-4}$  M, là où les mesures deviennent moins précises, la conductivité croît plus rapidement avec la diminution de la concentration [14] atteignant éventuellement un maximum [9, 15]. C'est le cas des polyélectrolytes à base de sulphostyrène. La détermination des valeurs limites de la conductivité équivalente demeure une problématique, bien que certaines solutions aient été proposées [9]. Cependant, Jordan et coll. d'une part [16], et Vink [13] d'autre part, ont trouvé que la conductivité est pratiquement

indépendante de la concentration pour le polystyrène sulfonate de sodium. Ce comportement a été expliqué en terme d'interactions spécifiques ion-polyion du type hydrogène.

Selon Vink [13], la diminution de la conductivité aux très faibles concentrations, pour différents sels de carboxyméthylcellulose de potassium est due à une rapide décroissance de  $f$  et à, seulement, une légère diminution de  $\lambda_p$ , ce qui indique que l'interaction du contre-ion avec le polyion n'est pas indépendante de la concentration. Joshi et Kwak [17], rapportent, en se référant à divers auteurs, que  $f$  et  $\lambda_p$  pourraient dépendre différemment de la concentration pour différents polyélectrolytes aboutissant ainsi à différentes conclusions: par exemple pour le polyacrylate de sodium,  $f$  est indépendante de la concentration alors que pour les sulfates de dextrane,  $f$  augmente avec la concentration.

En augmentant la concentration les interactions entre les polyions limitent leur mobilité. Par conséquent la conductivité atteint un minimum qui est suivi par une augmentation continue de  $\Lambda$ . D'après Dolar et al. [18], l'enroulement (coiling) considérable des polymères aux domaines concentrés provoque une diminution de la fraction de contreions condensés sur le polyion, conduisant à de grandes valeurs de  $\Lambda$ .

Les effets de la concentration sur la conductivité pourraient être reliés à la dépendance de la concentration aux coefficients de frottement ou alternativement aux effets d'électrophorèse et de relaxation des atmosphères ioniques. Le comportement du polyélectrolyte pourrait changer selon le domaine de concentration. Selon la théorie de Manning [19], la dépendance de la conductivité du polyélectrolyte à la concentration est reliée à la dépendance de la conductivité du polyion à la concentration. Selon cette théorie,  $\lambda_p$  diminue avec l'augmentation de la concentration. Bien que, dans un domaine limité de concentration, la variation de la conductivité semble suivre qualitativement les lois limites de Manning, les valeurs expérimentales de conductivité sont généralement plus basses que les valeurs théoriques.

Malgré le nombre considérable de données expérimentales existant, l'influence de la concentration sur la conductivité des solutions de polyélectrolyte est loin d'être complètement comprise. Ni le minimum observé dans le domaine concentré, ni le maximum apparaissant dans le domaine très dilué ne peuvent être expliqués par ces lois limites. L'influence des contre-ions sur la viscosité locale autour du polyion, la conformation, et la spécificité du contre-ion rendent l'élucidation de cette dépendance plus compliquée. Kwak et al. [20] sont arrivés à la conclusion que, pour un nombre de carboxyméthylcellulose et de pectates, la dépendance de la concentration prévue par la théorie de la condensation est en accord avec les

résultats expérimentaux seulement à des densités de charge relativement basses. Miyamoto [14] est parvenu à la même conclusion pour un copolymère d'isobutyl vinyl ether et d'acide maléique.

Le désaccord entre les résultats expérimentaux de la conductivité et les équations théoriques de Manning dans le cas des contre-ions divalents est plus grand que dans le cas des contre-ions monovalents [8, 14, 15, 17, 20, 21].

### **III. Influence de la masse molaire :**

En supposant que les chaînes de polyélectrolytes sont infiniment longues, la théorie de Manning néglige l'influence de la masse molaire sur la conductivité. Cette indépendance à la concentration a été publiée pour plusieurs polyélectrolytes dans le domaine de fortes concentrations [18, 22]. Cependant une révision critique de quelques données publiées a révélé une faible dépendance de la conductivité à la masse molaire pour des polyélectrolytes de masses molaires moyennes et cela dans les domaines concentrés. [14, 18, 23, 24].

Wandrey [15] montra que la conductivité est fortement influencée par la masse molaire, particulièrement, dans le domaine dilué. Généralement, la conductivité croît avec la diminution de la masse molaire et de la concentration. En partant du domaine concentré, la conductivité augmente d'abord lentement, ensuite rapidement et enfin presque linéairement avant d'atteindre une valeur maximale. Pour le cas particulier du polyélectrolyte anionique, le polystyrène sulfonate de sodium fortement chargé, l'inflexion devient plus faible avec la diminution de la masse molaire. Le début de linéarité est déplacé vers les faibles concentrations pour les grandes masses molaires. Dans le domaine concentré, les courbes de conductivité des échantillons de sels de polystyrène sulfonates de petites masses molaires conduisent aux mêmes courbes de conductivité des échantillons de grandes masses molaires. Cette même corrélation de la conductivité et de la concentration a été établie pour un polyélectrolyte cationique : le chlorure de poly (diallyldiméthyl ammonium).

Seuls les résultats expérimentaux des échantillons de grandes masses molaires dans le domaine très dilué, sont en accord avec les prévisions théorique de Manning.

Dans cette étude nous nous intéressons à un autre paramètre qui a aussi une influence sur l'association des contre-ions au polyion, c'est la structure chimique du polyélectrolyte. Dans ce but, nous avons préparé des polymères totalement chargés, donc de même densité de charge, qui présentent des masses molaires similaires et dont les contre-ions sont monovalents. L'étude de leur conductivité sera faite dans un même domaine de concentration.

## Références:

1. W.P.T.J. van de Drift, Ph. D. Thesis, State University Utrecht, The Netherlands (1975)
2. H.P. Gregor, D.H. Gold and M. Frederich, *J. Polymer Sci.*, 467 (1957)
3. S.A. Rice and M. Nagasawa, 'Polyelectrolyte solutions', Academ. Press, New York (1961)
4. G.S. Manning, *Q. Rev. Biophys.* 11, 179 (1978)
5. M. Mandel, *J. Polymer Sci.*, C16, 2955 (1967)
6. J.T.G. Overbeek, *Pue Appl. Chem.* 46, 91 (1976)
7. H.G. de Jong, J. Lyklema and H.P. van Leeuwen, *Biophys. Chem.* 27, 173 (1987)
8. J. Szymczak, P. Holyk and P. Ander, *J. Phys. Chem.* 79, 269 (1975)
9. H. Vink, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77, 2439 (1981)
10. J. F. Thibault and M. Rinaudo, *Biopolymers*, 24, 2131 (1985)
11. D. O. Jordan, T. Kurucsev and M. L. Martin, *Trans. Faraday Soc.* 65, 606 (1969)
12. H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.*, 30, 47 (1958)
13. H. Vink, *Makromol. Chem.*, 183, 2273 (1982)
14. S. Miyamoto, *Biophys. Chem.* 9, 79 (1979)
15. C. Wandrey, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 100, 869 (1996)
16. D.O. Jordan, T. Kurucsev and M. L. Martin, *Trans. Faraday Soc.* 65, 202 (1969)
17. Y. M. Joshi and J. C. T. Kwak, *Biophys. Chem.* 12, 323 (1980)
18. D. Dolar, J. Span and S. Isakovic, *Biophys. Chem.*, 1, 312 (1974)
19. G. S. Manning, *J. Phys. Chem.*, 79, 262 (1975)
20. J. C. T. Kwak, G. F. Murphy and E. J. Spiro, *Biophys. Chem.* 7, 379 (1978)
21. J. C. T. Kwak and R. C. Hayes, *J. Phys. Chem.*, 79, 265 (1975)
22. M. Nagasawa, I. Noda, T. Takahashi and N. Shimamoto, *J. Phys. Chem.* 76, 2286 (1972)
23. A. C. Chatterji and H. N. Bhargava, *Kolloid Z.* 170, 116 (1960)
24. R. Varoqui and U. P. Strauss, *J. Phys. Chem.* 7, 2507 (1968)

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## I- Diffusion de lumière

La diffusion de la lumière par les solutions macromoléculaires est incontestablement la méthode la plus générale et la plus intéressante car elle procure, si toutefois les chaînes de polymères sont suffisamment longues, des renseignements à la fois d'ordre pondéral, interactionnel et géométrique. Elle permet de connaître, en effet, la masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$ , et dans certains cas extrêmement favorable, les masses moléculaires moyennes en nombre  $M_n$  et d'ordre  $M_z$  en outre, cette technique détermine directement le second coefficient du viriel  $A_2$  ainsi que le rayon de giration  $R_G$ .

Cette technique peut être appliquée sans difficulté particulière aux polyélectrolytes, à condition d'opérer dans un milieu solvant tel que l'ionisation y soit supprimée.

### I.1. Expressions générales :

Un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  traverse une solution macromoléculaire et est analysé à la sortie en intensité sous un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident. Si les molécules sont petites par rapport à la longueur d'onde l'expression fondamentale de la diffusion de lumière par les macromolécules s'écrit :

$$\frac{K_{\theta}c}{\Delta R_{(\theta)}} = \frac{1}{M} \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{R_G^2}{M} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] + 2A_2c \quad (I.1)$$

$$K_{\theta} = K (1 + \cos^2 \theta) \quad \text{avec } K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_a} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (I.2)$$

$n$  : indice de réfraction du solvant

$N_a$  : nombre d'Avogadro

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide

Cette constante  $K$  ne dépend pas du paramètre angulaire  $\theta$  qui caractérise la direction de la diffusion. Outre les grandeurs physiques facilement accessibles à l'expérience ( $\lambda$ ,  $n$ ),

elle contient le terme  $dn/dc$  appelé couramment incrément d'indice de réfraction de la solution ; c'est aussi la pente de la droite représentative des variations de l'indice de réfraction de la solution avec la concentration  $c$  exprimée en g/ml. Cette dernière quantité, indépendante de la concentration  $c$  pourvu que les solutions

$\Delta R_\theta = R_\theta \cdot R_\theta^0$ ,  $R_\theta$  et  $R_\theta^0$  sont respectivement les rapports de Rayleigh de la solution et du solvant ; le rapport de Rayleigh est défini comme étant le rapport de l'intensité diffusée par un volume unité à l'intensité du faisceau incident. C'est une quantité directement accessible expérimentalement.

Il est important de noter que l'expression de la diffusion de la lumière, qui donne le rapport de Rayleigh  $\Delta R_\theta$  en fonction de la concentration  $c$  du soluté et de l'angle d'observation  $\theta$ , n'est valable dans sa forme actuelle que lorsque ces deux paramètres ont des valeurs faibles. Dans la limite de cette double hypothèse, on constate qu'une première extrapolation à angle nul :

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{K_\theta c}{\Delta R_{(\theta)}} = \frac{1}{M} + 2A_2 + \dots \quad (I.3)$$

permet d'atteindre la masse moléculaire du soluté et le paramètre d'interaction polymère - solvant  $A_2$  et qu'une seconde extrapolation à dilution infinie

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{K_\theta c}{\Delta R_{(\theta)}} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{16\Pi^2}{3\lambda^2} \frac{R_G^2}{M} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) \quad (I.4)$$

fournit outre la masse moléculaire  $M$ , le rayon de giration moyen du soluté macromoléculaire.

Ces deux tracés expérimentaux

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{K_\theta c}{\Delta R_{(\theta)}} = f(c) \quad \text{et} \quad \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{K_\theta c}{\Delta R_{(\theta)}} = f(\sin^2 \theta) \quad (I.5)$$

ont même ordonnée à l'origine  $\frac{1}{M}$

D'un point de vue pratique, Zimm a proposé une méthode graphique qui consiste à porter la grandeur  $(K_\theta c) / \Delta R_\theta$  en fonction du paramètre  $\sin^2(\theta/2) + kc$  ;  $k$  étant une constante arbitraire. Un tel diagramme, appelé couramment « Zimm Plot » permet d'obtenir deux

familles de courbes : celles qui joignent les points correspondant à une même concentration et angle variable et celles qui joignent les points correspondants à un même angle et des concentrations variables.

## *1.2. Appareillage*

L'appareil utilisé est équipé :

- d'un photomultiplicateur (pm) type ip 28, qui reçoit la lumière diffusée par l'intermédiaire d'un prisme et qui fournit un signal détecté par un multimètre digital
- d'un laser He-Ne (Soro 2W), de longueur d'onde  $\lambda_0 = 6320 \text{ \AA}$  et à polarisation verticale, fixé directement sur la cuve de diffusion.
- d'un moteur pas à pas qui permet, grâce à un ordinateur (Commodore), de déplacer le pm selon un choix libre d'angles de diffusion.

L'acquisition et le traitement des données sont faits directement par ordinateur.

Dans la pratique des mesures de caractérisations par diffusion de lumière statique d'un polymère neutre ou d'un polyelectrolyte en présence d'un excès de sel, le benzène est utilisé comme référence dans la détermination des constantes optiques des appareils. C'est une molécule totalement symétrique et dont le rapport de Rayleigh  $R_B$  est bien connu.

## *1.3. Préparation des solutions*

La principale difficulté d'ordre pratique que l'on rencontre dans la technique de la diffusion de la lumière, réside dans le dépoussiérage des solutions. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est nécessaire d'éliminer toutes les particules étrangères à la solution. Dans le cas d'un solvant polaire tel que l'eau, il est difficile de dépoussiérer la solution par filtration, car les poussières restent piégées par les molécules d'eau et finiront par passer à travers le filtre. D'un autre côté, les solutions visqueuses, et lors de la filtration, on risque de perdre de la solution. Donc le moyen le plus efficace pour dépoussiérer est la centrifugation. La procédure suivante a été utilisée pour la préparation des solutions :

- le polymère est mis en solution aqueuse ( 0.1 M NaCl) à une concentration très inférieure à la concentration de recouvrement  $c^*$ , et en présence de 100 mg par litre de  $\text{NaN}_3$  afin d'éviter la formation de bactéries.
- les solutions sont homogénéisées au moins 24 heures à température ordinaire et sous agitation lente.
- elles sont ensuite centrifugées pendant 4heures à 1500 trs/mn.

- le liquide surnageant est prélevé et mis dans les cellules de diffusion.

## II. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Contrairement aux méthodes de fractionnement classique, basées sur des critères de solubilité, la CES conduit à un fractionnement des espèces macromoléculaires selon leurs tailles, c'est à dire suivant l'ordre de grandeur de leurs volumes hydrodynamiques en solution.

Depuis la disponibilité des premiers appareils commerciaux (1964, en France), cette technique de CES a connu un essor considérable, en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de la rapidité des mesures. Dans le domaine du fractionnement, elle a, en pratique, supplanté les longues et fastidieuses opérations de fractionnement par précipitation ou dissolution sélective.

La détermination des masses moléculaires moyennes, le plus souvent à température ambiante, constitue l'application la plus répandue, dans le domaine des polymères.

### II.1.Principe

Cette méthode consiste à évaluer une solution d'espèces chimiques de masses moléculaires différentes ( un échantillon polymoléculaire de polymère, par exemple), dans une colonne contenant, en tant que phase stationnaire, des grains, le plus souvent sphérique, d'un matériau ou gel, présentant une structure poreuse.

Les espèces dissoutes sont éluées par ordre décroissant des masses moléculaires : les espèces de plus grandes masses moléculaires sont éluées les premières, les plus légères sortent ensuite.

Si l'on désigne par  $V_0$ , volume interstitiel, le volume de libre circulation du solvant à l'extérieur du gel, le volume d'éluion  $V_e$  d'une espèce  $i$  de macromolécule sera

$$V_e = V_0 + V_{acc} \quad (\text{II.1})$$

avec  $V_{acc}$  volume à l'intérieur du gel accessible à l'espèce  $i$ .

Si l'on désigne par  $K_i$  le coefficient de distribution volumique égal au rapport du volume accessible à l'espèce  $i$  au volume total  $V$  des pores

$$K_i = V_{acc}/V \quad (\text{II.2})$$

l'expression s'écrit

$$V_e = V_0 + K_i V \quad (\text{II.3})$$

Le volume d'élution d'une espèce est donc linéairement dépendant du coefficient  $K$  qui caractérise cette espèce.

Pour relier la séparation chromatographique aux paramètres moléculaires ( masse, rayon de giration, viscosité intrinsèque), il est nécessaire de caractériser en continu les fractions instantanées à chaque volume d'élution, en utilisant des techniques opérant sur des volumes aussi petits que possibles. Si les appareils sont munis d'un seul détecteur de concentration (en général un réfractomètre différentiel), l'exploitation nécessite un étalonnage préalable des colonnes avec des étalons de faible polydispersité et de nature chimique identique ou proche de l'échantillon à analyser.

## *II.2. Appareillage*

Pour cette étude, on a utilisé le dispositif simplifié comportant :

- un réservoir de solvant contenant l'éluant est thermostaté à  $40^\circ \text{C}$ .
- une pompe à débit contrôlé (Shimadzu LC 6A), muni d'un amortisseur de pulsation permet du fait de sa régularité, d'effectuer une mesure de volume à partir d'une mesure de temps gérée par un ordinateur de type IBM PC. Le débit utilisé est de  $0.4 \text{ ml/mn}$ .
- une colonne de verre ( Pharmacia S 16 ) de  $40 \text{ cm}$  de long sur  $2 \text{ cm}$  de diamètre
- un réfractomètre différentiel Water 410, comme permettent la détermination des incréments de concentration relatifs à chaque fraction.

Le solvant utilisé est un mélange eau /acétonitrile (80/20) contenant  $0.17 \text{ M NaNO}_3 + 0.03 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaN}_3$ .

## **III. Conductimétrie :**

La conductivité électrique 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. Dans le calcul de l'intensité du courant électrique, les contributions des anions et des cations s'ajoutent.

### III.1. Principe de fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On cherche à mesurer 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.

En imposant 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 et les cations vers la cathode. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode) 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, 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.

### III.2. Conductance et résistance

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre s'exprime en fonction de la surface des électrodes et de la distance qui les sépare par la relation :

$$R = \rho \cdot l / S \quad (\text{III.1})$$

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

La conductance est l'inverse de la résistance et se note  $G$ . L'inverse de la résistivité est appelé conductivité et noté  $\sigma$  ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$$G = 1 / R = \sigma / K \quad (\text{III.2})$$

### III.3. Réalisation pratique des mesures

Toutes nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Copenhagen).

Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  à l'aide d'un thermostat à circulation.

Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de constante  $K = 1.008 \text{ cm}^{-1}$ . Nous mesurons directement la conductivité spécifique ( $\sigma$ ) du volume de la solution compris entre les deux plaques.

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

$$1000 \sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (\text{III.3})$$

où  $\lambda_i$  est leur conductivité molaire exprimée en  $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

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

$$1000 \sigma = (\lambda_c + \lambda_p) C_M \quad (\text{III.4})$$

où  $\lambda_c$  et  $\lambda_p$  sont les conductivités molaires du contre-ion et du polyion ( par monomère chargé), respectivement.  $C_M$  concentration du polymère exprimée en moles d'unités monomères par litre. Cette expression 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.

**SYNTHESE ET CARACTERISATION  
DES POLYELECTROLYTES**

# PARTIE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLY [TOSYLATE DE N-(POLYOXYDE D'ÉTHYLEN-)-YL-4- VINYLPIRIDINIUM](S)

## I- Introduction

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridiniums N-alkylés a fait l'objet de nombreuses études [1-3]. Elle fournit des polymères 100% quaternisés et ceci quel que soit les concentrations en 4-vinylpyridine (4VP) et en quaternisant utilisées. Son mécanisme a aussi intéressé un grand nombre de chercheurs [3-17].

Concernant la 4VP que nous utilisons dans ce travail, on se contente de rappeler quelques points importants sur le mécanisme de sa quaternisation :

- La quaternisation de la 4VP par les halogénures d'alkyles fournit des polymères 100% greffés [3]. Ceci signifie que seules les molécules 4VP-quaternisées participent à la polymérisation.

- La polymérisation spontanée n'est pas de nature radicalaire, mais elle suit un *mécanisme anionique spécifique* [5-6] différent du mécanisme anionique classique.

- Les sels de 4-vinylpyridinium peuvent être isolés [9]. Ils présentent une très forte réactivité vis-à-vis de la polymérisation spontanée.

- L'amorçage de la polymérisation spontanée n'est pas assuré par le contre ion [3], mais il est assuré par la pyridine (ou la 4VP) [11]. Ce sont les électrons du doublet libre de la pyridine, qui attaquent le carbone  $\beta$  de la double liaison C=C (vinyle) du sel. Ceci produit un *zwitterion* qui amorce la polymérisation (Fig. 1.).

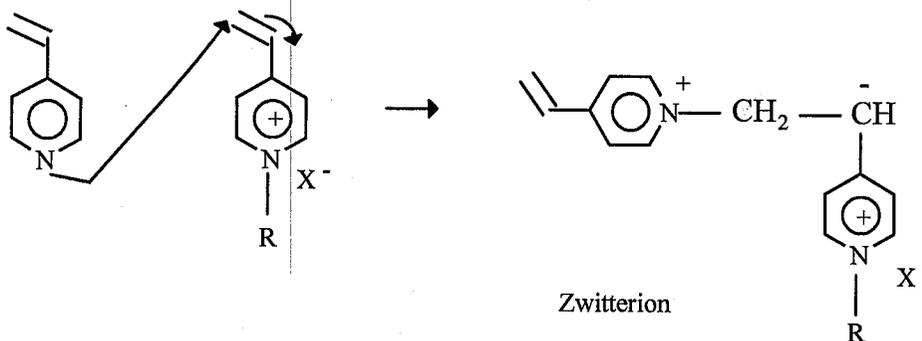


Fig. 1.

→ Zwitterion

- La quaternisation de la 4VP avec des acides donne des ionènes, où la charge  $N^+$  est sur le squelette, par un mécanisme de transfert d'hydrogène [12]. Ceci confirme l'amorçage par la pyridine (Fig. 2.).

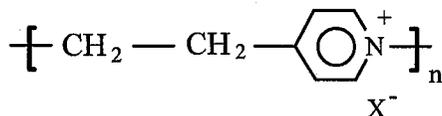
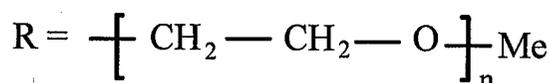
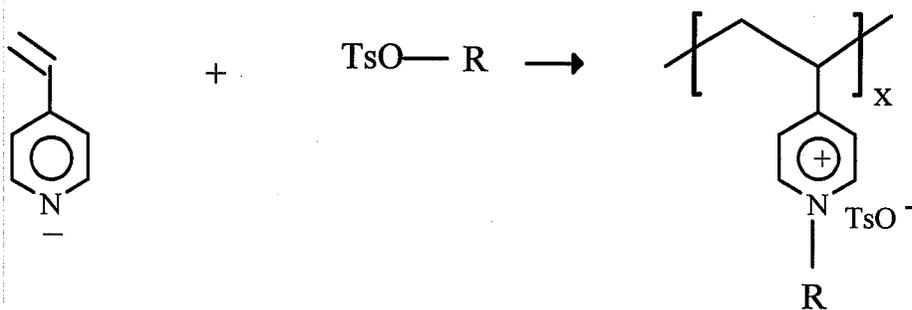
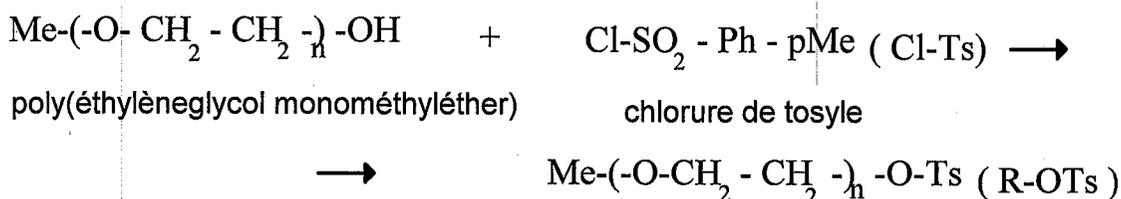


Fig. 2.

Dans cette partie, nous avons préparé des polymères présentant des propriétés conductrices en phase solide. Leur intérêt réside dans leur application dans les batteries à base d'électrolytes solides [18-22]. L'étude de ces propriétés, dans le cas des mélanges sels-polyméthacrylate greffés par des pendentifs polyoxyde d'éthylène (POE), a été effectuée [23].

En effet, il a été montré [24-25] que les POE présentent une conductivité supérieure à celle des polymères organiques saturés. Nous avons donc choisi de greffer des POE de différentes longueurs sur le squelette 4-vinylpyridinium. Ainsi, trois hydroxylés sont choisis et fonctionnalisés par tosylation. Ils joueront le rôle de quaternisants. Leur réaction avec la 4VP fournit des homopolymères chargés à groupes pendentifs POE. Nous les avons caractérisés par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , par analyse élémentaire, par diffusion de lumière (DDL) et par chromatographie d'exclusion stérique (CES).



## II- Préparation des poly(oxyde d'éthylène)(s) tosylés

### II.1- Partie expérimentale

Les poly(oxyde d'éthylène)(s) (POE), utilisés dans cette étude, présentent la structure générale suivante  $\text{CH}_3\text{-}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-OH}$ . Le facteur  $n$  prend les valeurs: ( $n = 3$ , POE-164), ( $n = 8,89$ , POE-350), ( $n = 15,13$ , POE-750).

Les POE sont dissouts dans le benzène et séchés sur tamis moléculaire 4Å pendant 24 heures. Les solutions sont filtrées et lyophilisées et les POE secs sont directement utilisés.

La pyridine est distillée, avant chaque usage, sur de l'hydroxyde de potassium et sous atmosphère inerte. La 4-vinylpyridine (4VP) est distillée sous vide et à l'abri de la lumière. Son usage doit-être immédiat. C'est un composé qui perd très facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basses températures ( $-18^\circ\text{C}$ ).

Les solvants utilisés tels que l'éther diéthylique, le toluène, le dichlorométhane (DCM), le trichloro-1,1,1-éthane (TCE), THF, etc...ont été tous fraîchement distillés sur de l'hydruide de calcium ( $\text{CaH}_2$ ).

Le méthanol et l'éthanol sont des produits *Merck* et le chlorure de p-toluènesulfonyle (*Aldrich*) ont été utilisés sans autres purifications.

Le gel de silice utilisé pour la chromatographie sur colonne a pour granulométrie 0,063-0,200mm (70-230 mesh ASTM).(partie technique)

Pour les analyses en ultraviolet (U.V.) et diffusion de lumière (D.D.L.), le méthanol (pour analyse, *Prolabo*) a été utilisé sans autres purifications. L'eau utilisée dans toutes les analyses a été triplement distillée.

Les polymères sont désignés par l'abréviation P4VPPOEX où POE et X correspondent respectivement à la masse molaire du greffon POE, au contre-ion (Ts = tosylate, Br = bromure,  $\text{ClO}_4$  = perchlorate).

#### *a. Synthèse des tosylates de POE*

##### *Méthode A : Tosylation des POE dans le toluène*

##### *a-1/ Préparation du tosylate de 3,6,9-trioxadécyle ( $n = 3$ ) (POE-164-Ts)*

dans un ballon tricol sec de 500ml, muni d'un réfrigérant, d'une circulation d'argon et d'une ampoule à addition, placer le POE (0,1mole, 16,4g) dans du toluène anhydre (200ml). Ajouter quelques grains de tamis moléculaire 4Å. Maintenir une bonne agitation magnétique et refroidir à l'aide d'un bain de glace-eau. Vérifier que la température est inférieure à 2°C.

Dans l'ampoule à addition, placer la solution de chlorure de tosyle (0,12mole, 22,86g) dans la pyridine (80ml). L'addition est effectuée goutte à goutte pendant une heure. La température du bain de glace-eau doit être gardée inférieure à 2°C pendant l'addition. L'agitation est continuée pendant 24 heures à température ambiante. Ajouter doucement le mélange réactionnel à un litre d'eau et de glace contenant de l'acide chlorhydrique 35% (100ml). Bien agiter et séparer la phase organique. Extraire la phase aqueuse trois fois au chloroforme (250ml). Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre. Filtrer et chasser le solvant à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluants: 1,1,1-trichloroéthane (TCE) puis TCE-dichlorométhane). C'est une huile incolore: 22,4g (70,4%).

#### *a-2/ Préparation du POE-350-Ts*

Même mode opératoire que a-1.

Le POE (0,049mole, 17,3g) a été dissous dans du toluène (200ml) et le chlorure de tosyle (0,059mole, 11,3g) dans la pyridine (50ml). Par chromatographie sur gel de silice (éluants : TCE puis TCE-acétate d'éthyle), le POE tosylé est séparé du POE de départ qui est élué en dernier avec de l'acétate d'éthyle pur.

Le produit POE-350-Ts est un liquide visqueux : 7,2g (28,8%).

#### *Méthode B : Tosylation des POE dans la pyridine*

Le mode opératoire général a été décrit par A. X. Swamikannu et al.[26].

Une solution de chlorure de tosyle (5,7g,  $2,99 \cdot 10^{-2}$  moles) dans la pyridine (20ml) est ajoutée, goutte à goutte et sous agitation, à une solution de POE ( $7 \cdot 10^{-3}$  moles) dans la pyridine (50ml). Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C pendant 12h après la fin de l'addition du chlorure de tosyle. Le mélange réactionnel est traité comme décrit en a-1. Les POE-Ts sont tous purifiés par filtration sur gel de silice. Les rendements et les méthodes de purification des différents POE-Ts sont résumés dans le tableau1.

### *a-3/ préparation du tosylate de méthyle*

Le tosylate de méthyle Me-Ts a été préparé dans le but de faire une étude comparative avec les différentes longueurs de chaînes de PEO. Le mode opératoire est le même que celui décrit en a-1 en remplaçant le PEO par le méthanol.

**Tableau 1 : Synthèse des tosylates de POE**

Tosylates de POE	Méthode de préparation	Rendements (en %)	Méthode de purification	Aspect ou point de fusion (°C)
Me-Ts	A	88		
POE-164-Ts	A	70,4	chrom.	huile incolore
	B(a)	78	"	"
POE-350-Ts	A	28,8	Chrom.(b)	liquide visqueux
POE-750-Ts	A	42,5(c)	Chrom.(d)	"
	B	57	"	"

(a) Littérature [26].

(b) Chromatographie sur colonne de gel de silice, Eluants: TCE puis TCE-acétate d'éthyle (1:1).

(c) Dosage par RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ).

(d) Chromatographie sur colonne de gel de silice, Eluants: TCE puis TCE-chloroforme (1:2).

#### *b. Préparation de POE164Br*

POE164Br a été préparé selon la méthode décrite dans la référence [27] en utilisant le bromure de thionyle comme réactif.

#### II.2. Caractérisation des POE-Ts

Les tosylates de POE présentent des spectres semblables en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ). L'introduction du groupe tosylo, au bout de la chaîne de POE, se traduit par l'apparition de nouveaux signaux à 2,44 (singulet,  $\text{CH}_3$  benzylique), à 4,11 (triplet,  $\text{CH}_2\text{-O-Ts}$ ) et à 7,33 ; 7,79 ppm (d, système  $\text{A}_2\text{B}_2$  aromatique).. La détermination des taux de tosylation dans les produits finaux a été

effectué par RMN  $^1\text{H}$  pour les POE-164-Ts, POE-350-Ts et POE-750-Ts. Ces taux sont respectivement de 100%, 75% et 64%. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  présente en général les signaux suivants:  $\delta=2,44$  (s, p- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ );  $3,37$  (s,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ );  $3,50\text{-}3,75$  (m,  $\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}_n\text{-}$ );  $4,15$  (t,  $\text{CH}_2\text{-O}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-}$ );  $7,33$  (d, H arom. en ortho du méthyle) et  $7,79\text{ppm}$  (d, H arom. en ortho du sulfonate).

#### *Analyse élémentaire des POE-Ts :*

La déficience anormale en carbone, détectée dans les cas des POE-350-Ts et POE-750-Ts, proviendrait probablement de l'humidité retenue par ces deux échantillons. Pour le POE-750-Ts, le taux expérimental d'hydrogène (8,50%) est supérieur au pourcentage théorique (8,28%). On remarque aussi que les taux en soufre sont abaissés.

**Tableau 2:** Analyses élémentaires des POE-Ts

Produits :	Valeurs théoriques				Valeurs expérimentales			
	%C	%H	%N	%S	%C	%H	%N	%S
POE-Ts								
POE-164-Ts	52,81	6,96	0,00	10,07	52,42	7,08	0,00	9,76
POE-350-Ts	53,43	7,74	0,00	6,48	51,58	7,68	-----	5,83
POE-750-Ts	53,90	8,28	0,00	3,75	52,24	8,50	-----	3,06

### **III- Quaternisation de la 4-vinylpyridine (4VP) par les POE-Ts et par le POE164Br**

#### **III.1. Partie expérimentale**

Dans une ampoule à sceller de (100ml), munie d'un barreau magnétique, on introduit le tosylate ou le bromure de POE (ou le tosylate de méthyle), de la 4VP fraîchement distillée (pour les quantités utilisées, voir tableau 4) et de l'hydroquinone ( $0,1\text{g}$ ,  $0,9 \cdot 10^{-3}$  mole). Ce mélange est dégazé plusieurs fois, puis l'ampoule est scellée sous vide et à froid. Elle est ensuite placée, à l'abri de la lumière, dans un bain thermostaté. Les durées et la température de la réaction de polymérisation sont indiquées dans le tableau 3. Dans le cas du PP4VP164Br, le milieu réactionnel devient totalement gélifié. Par contre, dans le cas de la quaternisation par les tosylates, aucune gélification n'est observée. L'ouverture de l'ampoule s'effectue à froid, avec précaution. Le polymère est précipité dans de l'ether anhydre (400-600ml). Le polymère obtenu est récupéré par filtration (si c'est un solide) et par décantation si c'est une pâte visqueuse. Le polymère est ensuite purifié par

cinq cycles dissolution-précipitation dans le couple de solvants Dichlorométhane (ou Méthanol) (20ml) / Ether (600ml) (ou Hexane). Les polymères sont séchés sous vide ( $10^{-2}$  mm Hg) à 50°C pendant au moins 48h et/ou par lyophilisation dans de l'eau ou dans du benzène. On vérifie par C.C.M. (éluant: chloroforme) que les polymères ne contiennent aucune trace de tosylate de POE résiduel. Les taux de conversion sont fournis dans le tableau 3.

Le poly4-vinylpyridine (p4VP), formé pendant la polymérisation est précipité par centrifugation dans l'eau pendant dix heures à 18000t/min. Les polymères ont été aussi purifiés par dissolution-précipitation dans le couple de solvants tétrahydrofuranne (THF)-heptane. Le polymère est dissous dans le THF. L'addition de l'heptane est effectuée goutte à goutte jusqu'à apparition d'un trouble de P4VP. Le précipité est filtré et le solvant est chassé au rotavapor.

Les polymérisations spontanées ont été réalisées sous les conditions mentionnées dans le tableau 3. Les chaînes POE de différentes longueurs sont choisies pour voir leur influence sur les propriétés des polymères en solution. Toutes les polymérisations sont conduites pendant un temps estimé suffisamment long pour qu'elles soient complètes. Les taux de conversion élevés confirment clairement ce point. Le polymère obtenu par réaction de Me-Ts sur la 4VP sera désigné par 4VP15Ts, 15 étant la masse molaire du groupe méthyle.

#### *a. Echange de l'anion $Br^-$ par $ClO_4^-$ dans le P4VP164Br*

Du P4VP164Br (4g,  $9,42 \cdot 10^{-3}$  moles) est placé dans un mélange méthanol-eau distillée (10ml + 55ml). Ajouter trois gouttes d'acide perchlorique concentré pour faciliter la précipitation. Le dosage est effectuée à l'aide d'une burette automatique, par une solution aqueuse de perchlorate d'argent ( $AgClO_4 \cdot H_2O$ ) (5g) dans 40ml d'eau distillée). Le virage est atteint à un volume de 21ml. Le précipité de AgBr formé ne peut pas être séparé par filtration sur "fluoromicropore". Centrifuger pendant 1heure ( $9000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ , 18°C) et séparer la phase eau-méthanol. Neutraliser l'excès d'acide perchlorique avec du carbonate de potassium, puis lyophiliser. Le polymère solide est ensuite dissous dans le minimum de chloroforme pour précipiter ce qui reste des sels. Centrifuger pendant deux heures ( $10000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ , 18°C) et chasser le solvant sous vide. Dissoudre le polymère dans l'eau et lyophiliser. Le polymère obtenu (PP4VP164ClO4) est un solide vert foncé. Il absorbe de l'humidité moins rapidement que son précurseur. Rdt = 3,3g.

**Tableau 3 :** Conditions expérimentales de préparation des polymères P4VPPEOX.

Solvant : 4-vinylpyridine; Température : 50°C;  $m_1$  : quantités de POE-X utilisés.  $m_2$  : quantités réelles de POE-Ts dans l'échantillon. \* obtenu par l'échange de  $\text{Br}^-$  par  $\text{ClO}_4^-$ . \*\* calculés par rapport à la quantité réelle ( $m_2$ ) de POE-Ts.  $M_{1w}$  : Masse moyenne en poids du POE-Ts.

Polymères	$-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{X}$ (n), quantités (g)	4-vinyl- pyridine (ml)	Concentrations en POE-Ts	Temps (h)	Taux de conversion m(g), (en %)
P4VP15Ts	0 , $m_1 = 3$	25	3.75 M	120	$M = 2.64(88)$
P4VP164Br	3 ; $m_1 = 7,84$	30	1,15M	95	$m = 8,4 (73)$
P4VP164ClO <sub>4</sub> *	3 ; $m_1 = 4,0$	—	—	—	$m = 3,3 (78)$
P4VP164Ts	3 ; $m_1 = 7,85$	30	0,82M	132	$m = 8,6 (82)$
P4VP350Ts	8,89 ; $m_1 = 5,1$ $m_2 = 3,83$	"	0,29M	168	$m = 4,2 (91^{**})$
P4VP750Ts	15,13 ; $m_1 = 4,4$ $m_2 = 2,83$	"	0,11M	233	$m = 2,9 (91^{**})$

*b. Préparation du tosylate de N-3,6,9-trioxadecyl pyridinium (EtPy164Ts)*

5.1 g d'éthylpyridine (Fluka) (0.05mole) sont ajoutés à 15.9g de PEO164Ts ( 0.05mole) dans un flacon (250 ml) sous agitation magnétique. Le mélange est dissous dans le chloroforme (50 ml) et chauffé jusqu'à reflux pendant 1h. Après évaporation du solvant sous vide, le produit est précipité dans une grande quantité de diéthyler et puis séché sous vide pendant 48h. Le sel

EtPy164Ts est caractérisé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  :  $\delta = 1.2(\text{t}, 3\text{H}, \text{CH}_3$  du groupe éthyl);  $2.52(\text{q}, 2\text{H}, \text{CH}_2 - \text{pyr})$ ;  $2.31(\text{s}, 3\text{H}, \text{p-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 -)$ ;  $3.32(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3 - \text{O})$ ;  $3.48(\text{m}, 10\text{H}, \text{O-CH}_2 -)$ ;  $3.89(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2 - \text{N}^+ -)$ ;  $7,10-7,85 \text{ ppm}(4\text{H}, \text{tosylate})$ ;  $7,99-9,17 \text{ ppm}(4\text{H}, \text{C-H du groupe de pyridinium})$ .

### III.2. Caractérisation des polymères

Les polymères 4VPPOEX sont tous *hydrosolubles*. Ils présentent aussi l'avantage d'être solubles dans des solvants organiques (malgré leur nature d'être chargés). Cette propriété permet d'étudier le comportement de ces polymères chargés en milieu organique, tel que le type d'association des charges. La solubilité de ces polymères est résumée dans le tableau 4.

**Tableau 4 :** Solubilité des polymères P4VPPEOTs

Polymères	Eau	Méthanol	Ether	Hexane	Benzène	Chloroforme
P4VP164Br	t.s.	t.s.	ins.	ins.		s.
P4VP164ClO4	"	"	"	"		"
P4VP164Ts	"	"	"	"		"
P4VP350Ts	"	"	"	"	s.	"
P4VP750Ts	"	"	"	"	"	"

s. : soluble t.s. : très soluble ins. : insoluble

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) du polymère P4VP164Br comprend les signaux suivants:  
 1-3ppm avec un maximum à 2,72ppm ( $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ , 3H).  
 3,33 , 3,54 , 3,69 , 4,06 et 4,89ppm (pics larges) ( $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_3$ , 15H).  
 8,18ppm (H arom. en méta du  $\text{N}^+$ , 2H).  
 8,87ppm (H arom. en ortho du  $\text{N}^+$ , 2H).

Pour le polymère P4VP164Br, la comparaison de l'intégration des pics entre 7,5 et 9,6ppm, correspondant aux protons aromatiques du cycle pyridinium, à celle de l'ensemble des protons de POE (**He**) montre que le nombre de ceux-ci est légèrement plus élevé que prévu. Ceci n'est certainement pas du au bromure de POE restant dans l'échantillon comme le confirme la chromatographie sur couche mince ( $\text{SiO}_2$ -chloroforme) et l'analyse élémentaire qui montre un taux en brome inférieur au taux théorique (22,35% au lieu de 24,05% prévu). La déficience en protons

pyridinium serait probablement due à ce que les chaînes de polymères soient terminées par des motifs de POE. Le spectre présente un très faible signal à 6,78ppm, correspondant aux protons de l'hydroquinone résiduel. Les protons de la chaîne carbonée apparaissent dans une zone très étalée entre 1 et 3,2 ppm. Il est très difficile d'obtenir une intégration correcte correspondant exactement au nombre de protons attendus. L'analyse élémentaire des polymères (tableau 5) montre une bonne concordance entre les taux théoriques et expérimentaux des éléments. Le pourcentage d'azote confirme la présence de noyaux pyridiniums en quantité normale.

Le polymère P4VP164ClO<sub>4</sub> présente pratiquement le même spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) que le P4VP164Br. Par analyse élémentaire, nous avons vérifié qu'il ne reste aucune trace de bromure dans le polymère. Le taux de chlore montre que l'échange de Br<sup>-</sup> par ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> est total.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du polymère P4VP164Ts comprend les signaux suivants :

- 1-3 et 2,28ppm (-(-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub>- et CH<sub>3</sub>- ; 6H).
- 3,25 , 3,41 , 3,6-5,2ppm (CH<sub>3</sub>-(-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub> - ; 15H).
- 7,12 et 7,16ppm (d, H arom. en ortho du CH<sub>3</sub> ; 2H).
- 7,68 et 7,72ppm (d, H arom. en ortho du -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> , 2H).
- 7,4-9,4ppm (H aromatiques du pyridinium, 4H).

Ce spectre RMN <sup>1</sup>H caractérise parfaitement le polymère P4VP164Ts. Le pic très faible à 6,9ppm correspond aux traces de l'hydroquinone résiduelle. L'analyse élémentaire montre un taux en soufre inférieur au taux théorique. Il y aurait donc moins de motifs tosylate que de noyaux azotés. Le pourcentage en azote correspondant est légèrement plus élevé. Mais, le spectre RMN <sup>1</sup>H ne montre aucun signal, correspondant au poly(4-vinylpyridine) (P4VP), autour de 6,4ppm. En plus, les solutions aqueuses

de ce polymère sont limpides et le P4VP est insoluble dans l'eau. On peut donc conclure que ce polymère P4VP164Ts ne contient pas de P4VP non quaternisé.

Les polymères P4VP350Ts et P4VP750Ts montrent des spectres RMN <sup>1</sup>H analogues à celui du P4VP164Ts, l'intégration relative des différents types de protons est leur seule différence.

**Tableau 5** : Analyses élémentaires des polymères 4VPPOEX

Produits	Valeurs théoriques						Valeurs expérimentales					
	%C	%H	%N	%S	%Br	%Cl	%C	%H	%N	%S	%Br	%Cl
P4VP164Br	50,61	6,67	4,22	—	24,05	—	50,43	7,09	4,17	—	22,35	—
P4VP164ClO <sub>4</sub>	47,80	6,30	3,98	—	0,00	10,08	47,48	6,26	3,91	—	0,00	10,10
P4VP164Ts	59,55	6,90	3,31	7,57	—	—	59,35	7,19	3,41	7,18	—	—
P4VP350Ts	58,08	7,56	2,34	5,35	—	—	57,40	7,69	2,32	4,97	—	—
P4VP750Ts	56,77	8,10	1,46	3,34	—	—	56,07	8,31	1,66	3,06	—	—

Ces polymères présentent tous des absorptions dans le visible entre 400 et 700nm. Le coefficient d'extinction molaire ne varie pas uniformément avec la longueur du POE. Il dépend directement de la nature du complexe formé qui dépend, par contre, de la longueur du greffon POE. L'absorption du P4VP350Ts est supérieure à celle de P4VP750Ts (tableau 6).

**Tableau 6** : Spectres UV (méthanol) des P4VPPEOTs

Polymères	c.10 <sup>3</sup> (mole/l)	λ (nm)				ε (l.mole <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )			
P4VP350Ts-50	1,84	411,0	502,5	557,0	610,0	63,0	51,5	62,4	56,0
P4VP750Ts-50	5,91	409,6	506,8	558,6	632,5	27,8	16,3	13,9	23,0

Pour le P4VP164Br, le milieu réactionnel gélifie après 48 heures par suite d'augmentation de la viscosité. Ce problème de gélification n'est pas observé avec les polymères tosylés. En effet, les polymères homologues P4VP164Br et P4VP164Ts ont été préparés dans les mêmes conditions respectivement CH<sub>3</sub>-(-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub>-Br, m = 7,84g, 4VP (30ml), 50°C) et (CH<sub>3</sub>-(-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub>-OTs, m = 7,85g, 4VP (30ml), 50°C). Le premier tube gélifie tandis que le second, avec le POE-Ts, ne le fait pas. L'anion Br<sup>-</sup> amorce mieux la polymérisation spontanée que le tosylate qui est un très faible nucléophile. En effet, il est bien connu qu'avec le tosylate, c'est la 4-vinylpyridine qui joue le rôle de nucléophile pour initier la polymérisation spontanée [28].

Les polymérisations sont conduites à 50°C pour les deux raisons principales suivantes :

- Les quaternisants utilisés (POE-Ts) ne sont pas tous solubles dans la 4VP à température ambiante. La température de 50°C permet, en plus de la solubilisation de ces quaternisants, d'avoir des milieux réactionnels homogènes et moins visqueux permettant une bonne mobilité des espèces réactives.

- La température a un effet important sur la cinétique de la polymérisation spontanée. J.C. Salamone et al. [29] montrent que la quaternisation de la 4VP par le tosylate de méthyle, dans le benzène à 25°C, ne fournit que 6,7% de polymère après 24 heures. Le monomère 4VP quaternisé a été isolé avec un rendement de 95%. Par contre, à 60°C, le taux de conversion en polymère est de 75%, après 4 heures. Il est donc clair que la température choisie (50°C) assure une bonne solubilité du quaternisant dans la 4VP et permet la quaternisation et la polymérisation du sel-monomère  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3, \text{TsO}^-)$ .

Pour le P4VP164Ts, les masses moyennes en poids ( $M_w$ ) déterminées par diffusion de lumière (DDL), dans le méthanol ( $M_w = 3600$ ) et dans le sulfolane ( $M_w = 5,57 \cdot 10^7$ ) sont très différentes et expriment clairement le caractère associatif de ce polymère dans le sulfolane. D'autre part, la  $M_w$  du P4VP164Ts est beaucoup plus faible que celle du P4VP164Br. Ceci prouve que le tosylate est un meilleur groupe partant (nucléofuge) par rapport au brome et la terminaison de la chaîne anionique en croissance pourrait avoir lieu en déplaçant le groupe tosylate du POE-Ts comme indiqué par la fig. 3.

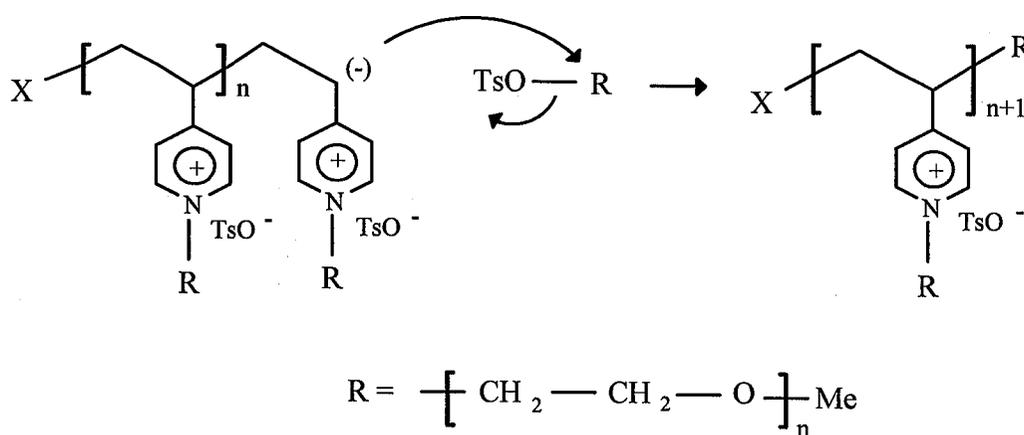


Fig. 3.

**Tableau 7 :** Conditions et résultats des mesures de D.D.L. ( $\lambda = 632\text{nm}$ ; constante de l'appareil :  $K = 0,735$ ). Influence du caractère polyélectrolyte sur la détermination des  $M_w$  et des  $R_g$ .  
\*: calculés à partir des masses moyennes en poids des POE de départ.

Polymères	Solvants	Concentrat -ion mère $C \cdot 10^3$ (g/ml)	Masses moyennes en poids ( $M_w$ )	Rayons de gyration $R_g$ (Å)	Degrés de polyméri- -sation $D_{pw}$	$dn/dc$	Second coefficient de Viriel ( $A_2$ )
P4VP164Br	eau	3,05	$2,01 \cdot 10^5$	356	605	1,171	$5,6 \cdot 10^{-5}$
"	eau/NaCl 1 (1M)	3,00	$1,16 \cdot 10^5$	798	349	0,119	$5,0 \cdot 10^{-4}$
"	CH <sub>3</sub> O- -H	3,07	$2,4 \cdot 10^5$	597	614	0,176	$8,57 \cdot 10^{-4}$
P4VP164Ts	sulfolan	7,08	$5,57 \cdot 10^7$	260		0,006	$7,71 \cdot 10^{-7}$
"	CH <sub>3</sub> OH	7,17	$3,62 \cdot 10^3$	143	9	0,380	$9,33 \cdot 10^{-3}$
P4VP350Ts	"	4,68	$6,59 \cdot 10^4$	323	99	0,200	$1,75 \cdot 10^{-3}$
P4VP750Ts	"	3,09	$4,63 \cdot 10^4$	329	48	0,162	$8,84 \cdot 10^{-4}$

Pour le polymère P4VP164Br, les masses déterminées par DDL (tableau 7) dans l'eau et dans le méthanol sont du même ordre de grandeur. Celle déterminée dans une solution aqueuse de NaCl (1M) est inférieure aux précédentes et est pratiquement divisée par deux. Ces résultats concernant la détermination des masses seraient dus à un fort caractère polyélectrolyte de ce polymère.

Les masses moyennes déterminées par DDL dans le méthanol sont toutes comparables sauf pour le P4VP164Ts qui fournit une très faible masse moyenne correspondant à un degré de polymérisation égal à 9. Ce cas mériterait explication!

**Tableau 8 :** grandeurs moléculaires moyennes des 4VPPOEX déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES), solvant: eau-acétonitrile 4:1.

Polymères	dn/dc (ml/g)	GPC (eau / acétonitrile 4:1)			(Diffusion De Lumière - MeOH)	
		Mn	Mp (Dpw)	Ip	Mp	dn/dc(ml/g)
P4VP164Br	0.168	48400	86900	1.80		
P4VP164ClO <sub>4</sub>	0.168	37900	90000	2.38		
4PVP164Ts	0.175	25970	29400 (70)	1.134		
P4VP350Ts	0.139	66000	68200 (100)	1.033	65900 (99)	0.200
P4VP750Ts	0.132	46000	53000 (55)	1.151	46300 (48)	0.162

Afin de confirmer et de comprendre les grandeurs macromoléculaires moyennes déterminées par diffusion de la lumière (DDL), nous avons caractérisé l'ensemble de nos polymères par chromatographie d'exclusion stérique. Le tableau 8 résume les masses moyennes en nombre (Mn) et en poids (Mw) ainsi que l'indice de polymolécularité (Ip) de chaque polymère. Ces résultats sont reproductibles et les Mw sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par DDL, à l'exception de celle du polymère P4VP164Ts.

#### IV - Conclusion

Nous avons donc greffé des POE de différentes longueurs sur le squelette poly(4-vinylpyridinium). Les quatre POE fonctionnalisés par tosylation sont de bons quaternisants. Leur réaction avec la 4VP fournit des homopolymères chargés à groupes pendentifs POE. Nous les avons caractérisé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, par analyse élémentaire, par diffusion de lumière (DDL) et par CES. Ils montrent une bonne conductivité ionique en phase solide, d'après les premières mesures que nous n'exposons pas dans le cadre de ce travail. Par contre leur conductivité en solution aqueuse fera l'objet essentiel de cette étude.

## Références

1. W. P. Shyluk, *J. Polym. Sci.-Part A*, 2, 191 (1964).
2. W. P. Shyluk, *Macromol. Synthesis*, 4, 141 (1972).
3. V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Kargina, T. I. Patrikeeva and V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.-Part C*, 16, 1079 (1967).
4. V. A. Kabanov, K. V. Aliev and V. A. Kargin, *Vysokomol. soyedn.* A10 (7), 1618 (1968).
5. V. A. Kabanov, T. I. Patrikeeva, O. V. Kargina and V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.-Part C*, 23, 357 (1968).
6. V. A. Kabanov, V. A. Petrovskaya and V. A. Kargin, *Vysokomol. soyed.* A10 (4), 925 (1968).
7. T. Otsu, M. Ko and T. Sato, *J. Polym. Sci.-A-1*, 8, 789 (1970).
8. I. Mielke and H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci.-Part C*, 31, 107 (1970).
9. J. C. Salamone, E. J. Ellis and S. C. Israel, *J. Polym. Sci.- Polym. Lett.*, 10, 605 (1972).
10. J. C. Salamone, B. Snider and W. L. Fitch, *J. Polym. Sci.-Part A*, 9, 1505 (1971).
11. J. C. Salamone, B. Snider and W. L. Fitch, *Polym. Prepr.*, 11 (2), 652 (1970).
12. J. C. Salamone, B. Snider and W. L. Fitch, *Macromol.*, 3, 707 (1970).
13. I. Mielke and H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci.-Polym. Letters*, 9, 1 (1971).
14. V. A. Kabanov, O. V. Kargina and V. A. Petrovskaya, *Vysokomol. soyed.* A13 (2), 394 (1971).
15. I. Mielke and H. Ringsdorf, *Die Makromol. Chem.*, 142, 319 (1971).
16. I. Mielke and H. Ringsdorf, *Die Makromol. Chem.*, 153, 307 (1972).
17. J. C. Salamone, M. U. Mahmud, A. C. Watterson, A. P. Olson and E. J. Ellis, *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, 20, 1153 (1982).
18. D. E. Feuton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, 14, 589 (1973).
19. C. C. Lee and P. V. Wright, *Polymer*, 23, 681 (1982).
20. D. R. Payne and P. V. Wright, *Polymer*, 23, 693 (1982).
21. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, 11, 91 (1983).
22. B. L. Papke, M. A. Ratner and D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1694 (1982).
23. D. W. Xia and J. Smid, *J. Polym. Sci.-Polym. Letters Ed.*, 22, 617 (1984).
24. A. E. Binks and A. Sharples, *J. Polym. Sci.-Part A-2*, 6, 407 (1968).
25. G. McGibbon, A. J. Rostron and A. Sharples, *J. Polym. Sci.-Part A-2*, 9, 569 (1971).
26. A.X.Swamikannu et M.H.Litt, *J. Polym. Sc.-Chem. Ed.*, 22, 1623 (1984).
27. G. Johansson, A. Hartmann and P. A. Albertsson, *Eur. J. Biochem.*, 33, 379 (1983)

28. J.C.Salamone, B.Snider and W.L.Fitch, *J. Polym. Sc.-Part B9*, 13 (1970).
29. J.C.Salamone, B.Snider et W.L.Fitch, *Polym. Lett.*, 9, 13 (1971).

# Chapitre I : effet stérique des chaînes latérales de POE sur les propriétés des sels de poly(4-vinylpyridinium) greffés en solution aqueuse

## Résumé de la publication 1

Une série de poly [tosylate de N-(polyoxyde d'éthylène)-yl-4-vinylpyridinium](s) (P4VOEOOTs) est préparée par polymérisation spontanée de la 4-vinylpyridine. Cette méthode donne des polyélectrolytes totalement chargés. Les conductivités de P4VP15Ts, P4VP164Ts, P4VP 350Ts et P4VP750Ts sont déterminées en solution aqueuse, à 25°C, dans le domaine de concentration allant de  $6.10^{-4}$  à  $10^{-2}$  M. La variation de la conductivité des systèmes étudiés en fonction de la concentration montre un comportement typiquement polyélectrolytique. La mobilité du polyélectrolyte est trouvée dépendante de la longueur de la chaîne latérale du poly(oxyde d'éthylène) (POE). Le modèle de Manning ne permet pas d'interpréter ces résultats. Un simple effet stérique est proposé pour expliquer l'influence de la longueur de POE.

**Publication n°1:** "Oligo(ethylene oxide) side-chain steric screening effects on conductimetric properties of grafted poly(4-vinylpyridinium) salts in aqueous solutions"

**K. Benmansour**, A.Mansri and J.François

Polymer International 52, 1403-1422 (2003)

# Oligo (ethylene oxide) side-chain steric screening effects on conductimetric properties of grafted

## poly(4-vinylpyridinium) salts in aqueous solutions

K. Benmansour<sup>1</sup>, A.Mansri<sup>1</sup> \*and J.François<sup>2</sup>

Polymer international 52,1403-1422(2003)

<sup>1</sup> Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), University of Tlemcen, Chemistry Department, BP 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères (LRMP), Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS-UR ESA 5067, Hélioparc, Pau-Pyrénées, 2, Avenue de Pr esident Angot 64000 Pau, France

### I. Abstract:

A set of poly[N-oligo(ethylene oxide)yl 4-vinylpyridinium tosylate] (P4VOEOOTs) has been prepared by spontaneous polymerization of 4-vinylpyridine. This method gives a grafted polyelectrolyte having a positive charge on every backbone pyridinic moiety. The P4VP15Ts, P4VP164Ts, P4VP350Ts and P4VP750Ts aqueous solution conductivities were determined in the concentration range from  $6 \times 10^{-4}$  to  $10^{-2}$ M at 25°C. The variation of the conductivity versus concentration of the investigated system exhibits typical polyelectrolyte behaviour. The polyelectrolyte mobility was found to be dependent on the oligo(ethylene oxide) (OEO) side-chain length. Manning's rod-like model fails to describe these results. A simple steric effect is proposed to explain the influence of the OEO length.

**Keywords:** polyelectrolyte; water-soluble polymers; conductivity; Manning model; steric effect

### II. Introduction :

Water-soluble polymers, and more particularly polyelectrolytes, are an important class of polymers. Applications of polyelectrolytes are found in soaps, detergents, hair lotions and cosmetics [1]. Synthetic polyelectrolytes are added to paints to enhance spreading and quality. In paper and textile technologies, where they are widely used, they improve dye-receptivity of fibres and increase their textile strengths [2]. Polyelectrolytes and their supramolecular complexes are useful as dispersing and defloculent agents preventing agglomeration and precipitation of deposits. A small amount of polyelectrolyte may cause important rheological changes of aqueous solutions and this explains their use in chemically enhanced oil

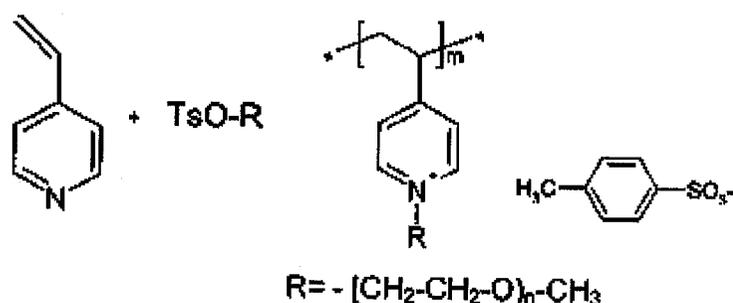
recovery[3-5]. Addition of poly(4-vinylpyridine) copolymers to acid solutions inhibits corrosion by formation of thin films on the metal surface[6]. Polyelectrolyte complexes are effective in removing waste products. They can be used in the selective recovery of metal ions [7-10] for instance,  $\text{Cu}^{2+}$  is more efficiently precipitated by a polyelectrolyte complex than by one of its constituents [11]. In all these applications, the properties (rheological, complexing or interfacial) are directly related to the interactions between polyions and counter ions. Many studies have been devoted to the problem of counter-ion binding on the polyion and on the conformation of polyelectrolytes in polar medium [12-16]. Conductimetry is an important tool to investigate physicochemical properties of electrolyte solutions because it measures the mobility of the charged species and the evaluation of interactions that reduce this mobility [17-24]. Polyelectrolytes are particularly interesting examples of electrolytes, since the counter-ions can be considered more or less bound to the polyion which exhibits a strong local charge along its skeleton.

Even if there is a lack of an adequate theory considering all types of interactions, these measurements allow at least a qualitative estimate of the polyion-counterion interactions. Conductivity measurements for many polyelectrolyte systems have been reported, but only a few studies on concentration effects over an extended concentration range can be found[17-29]. Moreover, most of these studies have been carried out on anionic polyelectrolytes [18, 21, 24-33]. In most cases, the results show that the molar conductivity increases with decreasing concentration. Some authors reported that the molar conductivity is practically independent of concentration[19, 23, 27, 34] while others[22, 24] observed a minimum in the conductivity curve. Most of these studies have dealt with the influence of the nature of the counter ion on the conductivity of the polyelectrolyte.

There is an increasing interest in more complex polymers which contain moieties exhibiting properties very different from those of the skeleton. For example, when the backbone was hydrophilic and terminal [35] or lateral [36] hydrophobic substituents were introduced into the macromolecule in order to modify its solubility and viscosity properties. Alongside this, a new class of thermo-associative polymers has been considered, where the skeleton is poly(acrylic acid) and the lateral substituents are poly(ethylene oxide) chains (PEO)[37- 39] Upon heating at temperatures above  $100^{\circ}\text{C}$ , micro-phase separation of the PEO chains occurs and there is formation of nanodomains of non-hydrated PEO which play the role of physical cross links, enhancing the viscoelastic properties of the solutions. We are interested by other new polymers of the same type, where the backbone is poly(4-vinylpyridinium) (P4VP) and the lateral substituents are short PEO chains or oligo(ethylene

oxide) (OEO). Applications of PEO derivatives are mainly related to the interaction properties [40–43], hydrophilic character [44] and biocompatibility [45] of this polymer. Such products could gather both the properties of complexation of anionic species through the cationic groups of P4VP and the attractive power of PEO with respect to cationic species. Besides, at temperatures higher than the lower critical solution temperature (LCST) of PEO chains, associative properties are expected. A problem not yet studied deals with the influence of the PEO chains on the polyelectrolyte properties of the skeleton and on its conformation.

The purpose of the present work is to show the influence of OEO side-chain length on the conductivity of these grafted polymers in water, in order to investigate the polyion-counter-ion binding. Four totally charged polyelectrolytes, derived from P4VP grafted with OEO side-chains of different lengths of  $\text{CH}_3-(\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2)_n\text{---}$ , (molecular weight  $M = 15, 164, 350$  and  $750$ ), were prepared (Fig 1) so-called P4VPMTs.



**Figure 1.** Chemical formula of poly [N-oligo(ethylene oxide) monomethylether 4-vinylpyridinium tosylate] (4VPOEOTs) ( $n = 3$ : P4VP164Ts;  $n = 9$ : P4VP350Ts;  $n = 15$ : P4VP750Ts).

Conductivity measurements of the aqueous solutions of these polymers were performed under identical experimental conditions and concentration effects were studied. An important effect of OEO side-chain length was observed and the results are compared to the theoretical predictions of Manning [15] for rod-like polymers. The discrepancies between predictions and results are discussed.

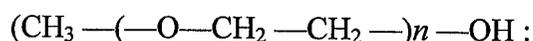
### III. Experimental:

#### Samples *Commercial samples*

Sodium tosylate  $\text{CH}_3\phi\text{SO}_3$  was purchased from Fluka Chemical Co and used without purification.

Monomethoxytriethylene glycol (OEO-164) (Fluka, technical grade) was distilled under reduced pressure (60–61 °C/0.05 mmHg). OEO-350 and OEO-750 were obtained from Polysciences ( $M_w = 350$  and  $750$ , respectively, as given by the manufacturer).

Polydispersities of OEO-164 and OEO-350 were checked by gas chromatography



OEO-164  $n$  (%) 3 (99.9), 4 (0.1) (which means that  $M_w$  is closer to 132 than to 164;

OEO-350  $n$  (%) 7 (65), 8 (33), 9 (2) ( $M_w = 324$  ; OEO-750 was just dried with an azeotropic distillation of water with benzene.

These polymers were used for conductivity measurements and for preparation of P4VPMTs polyelectrolytes without further purification.  $M_w$  values used in this work are those given by the manufacturer.

*Para*-toluene sulfonyl chloride (tosyl chloride),  $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{Cl}$ , was obtained from Aldrich and used as received.

#### *Preparation of EtPy164Ts*

N-3,6,9-trioxadecyl ethyl pyridinium tosyl salt (EtPy164Ts) was prepared as follows. Ethylpyridine (Fluka) (5.1 g, 0.05 mole) was added to OEO164Ts (15.9 g, 0.05 mole) in a flask (250 ml) fitted with a magnetic stirrer. The mixture was dissolved in chloroform (50 ml) and heated under reflux for 1 h. After solvent evaporation under vacuum, the resulting product was precipitated in a large amount of diethyl ether and then dried under vacuum for more than 48 h. The EtPy164Ts salt was characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 1.2$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$  of ethyl group); 2.52 (q, 2H,  $\text{CH}_2 - \text{pyr}$ ); 2.31 (s, 3H,  $p\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3 - \text{O}$ ); 3.48 (m, 10H,  $\text{---O---CH}_2 -$ ); 3.89 (m, 2H,  $\text{---CH}_2 - \text{N}^+ -$ ); 7.10–7.85 ppm (4H, tosylate); 7.99–9.17 ppm (4H, C—H of pyridinium group).

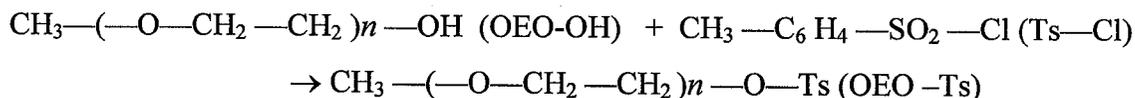
#### *Polymerization of P4VPMTs*

The P4VPMTs samples were prepared in two steps. In the first, oligo(ethylene oxide) tosylates (OEO-Ts) of various length were obtained by reaction of tosyl chloride with  $\text{CH}_3 - \text{O---CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n - \text{OH}$ . In the second step, the spontaneous polymerisation of the

vinylpyridine (4VP) monomer was conducted in the presence of OEO-Ts(s) or methyl tosylate (Me-Ts: CH<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>3</sub>).

#### *Preparation of oligo(ethylene oxide) tosylates OEO-Ts*

OEO-Ts were prepared according to a method already described [46]:



Tosyl chloride (Ts-Cl) (5.7 g; 29.9 mmole) in pyridine (20 ml) was added to a cooled solution (0°C) of CH<sub>3</sub>—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>—OH (7 mmoles) in pyridine (50 ml). The mixture, at 0°C, was stirred for 12 h. It was then poured into 250 ml of ice-water containing hydrogen chloride solution 35% (100 ml). The product was extracted three times with chloroform, and the combined chloroform extracts were dried over sodium sulfate. After evaporation of chloroform at room temperature in vacuum, the resulting product was precipitated in a large amount of diethyl ether. All OEO-Ts products were further purified by column liquid chromatography (SiO<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>). Tosylation percentage in the OEO-Ts product was measured by UV spectroscopy in methanol. Methyl tosylate (CH<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>) was used as standard ( $\epsilon = 581 \text{ litre mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  at 261 nm). All OEO-Ts products have similar <sup>1</sup>H NMR spectra in CDCl<sub>3</sub> (Bruker 200 MHz). They do not exhibit the signals of hydroxyl groups but only the signals characteristic of the terminal tosylate function at 2.44 ppm (s, 3H, p-CH<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) and 7.33–7.79 ppm (d,d; (2H+2H, —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—), alongside the OEO peaks at 4.15 ppm (t, 2H, —CH<sub>2</sub>—O<sub>3</sub>S—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—), 3.37 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>—O) and 3.50–3.75 ppm (m, (2n-1 H (—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>)—n),).

#### *Preparation and characterization of P4VPOEOTs*

Vinylpyridine was used as solvent and all polymerisations were realized at 50°C under an inert atmosphere according to reaction schematised on Fig.1. Hydroquinone was used to inhibit radical polymerisation of the 4VP. Weight concentrations of oligo(ethylene oxide) (OEO-Ts) or methyl tosylate (Me-Ts) in 4VP were between 3 and 7.5 g per 25 ml. The polymerisation times were sufficiently long to achieve high conversion rates (120 h for P4VP15Ts, 132 h for P4VP164Ts, 168 h for P4VP350Ts and 233 h for P4VP750Ts).

The polymerisation temperature 50 .C was chosen in order to obtain an homogeneous and not too viscous reaction medium and so favour the reactive species mobility. Under these conditions, both OEOTs and polymers are easily soluble in the 4VP medium.

All the polymers are soluble in water, methanol, chloroform and benzene, but they are not soluble in ethyl ether and ligroin. The polymerisation yields were 88%, 82%, 91% for P4VP15Ts, P4VP164Ts, P4VP350Ts or P4VP750Ts, respectively.

Polymers were characterized by  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$ . The spectrum obtained with 4VP-OEO-Ts confirms the structure given in Fig 1: peaks at 1–3 ppm with a maximum at 2.72 ppm [ $3\text{H}$ ,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ ]; 8.18 ppm (2H, aromatic H at the meta position of  $\text{N}^+$ ), 8.87 ppm (2H, aromatic H at the *ortho* position of  $\text{N}^+$ ), 4.06 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 3.37 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3-\text{O}$ ) and 3.50–3.75 ppm (m, 10 H  $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ ).

The results of elemental analysis are reported in Table 1: the good agreement between the calculated and experimental values of the percentage of S and N are in agreement with the structure of the polymer expected in Fig.1. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed (Perkin Elmer DSC7) on the three polymer samples. Degradation starts at 350 °C and takes place in two steps. The weight lost of the first step is attributed to the degradation of the OEO. Table 1 compares the experimental and calculated weight fraction of OEO. There is a reasonable agreement between the two sets of values (even if the results are not very good for sample 4VP164Ts). One can conclude from these characterizations that this preparation method leads to grafted polyelectrolytes having a positive charge and a lateral OEO chain on every backbone pyridinic moiety.

Polymers were also characterized by light scattering (Sematech) in methanol and by size-exclusion chromatography (TSK columns) using a refractometer (Shimadzu) and a multi-angle light scattering apparatus (Wyatt) as detectors, in a  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$  mixture 4:1. The results are reported in Table 2.

Polymers are abbreviated as P4VPMTs, where M corresponds to the molecular weight of OEO and Ts is the tosylate counter-ion. The polymer containing methyl group is abbreviated as P4VP15Ts.

### Conductivity measurements

The specific conductivity  $\chi$ , was measured on a model CDM210 conductimeter (Radiometer, Copenhagen).

**Table 1 composition of the samples as determined from elemental analysis and DSC**

sample	% N	% N	% S	% S
	calc	expt	calc	expt
P4VP164Ts	3.31	3.41	7.56	7.18
P4VP350Ts	2.23	2.32	5.11	4.97
P4VP750Ts	1.36	1.66	3.12	3.06

**Table 2 Weight average molecular weight  $M_w$  and polydispersity index  $I_p$  of the polymer samples as determined from light scattering (a) and SEC (b)**

sample	$M_w/10^3$ (a)	$M_w/10^3$ (b)	$I_p$ (b)
P4VP164Ts		30	1.33
P4VP350Ts	66	68	1.03
P4VP750Ts	46	53	1.15

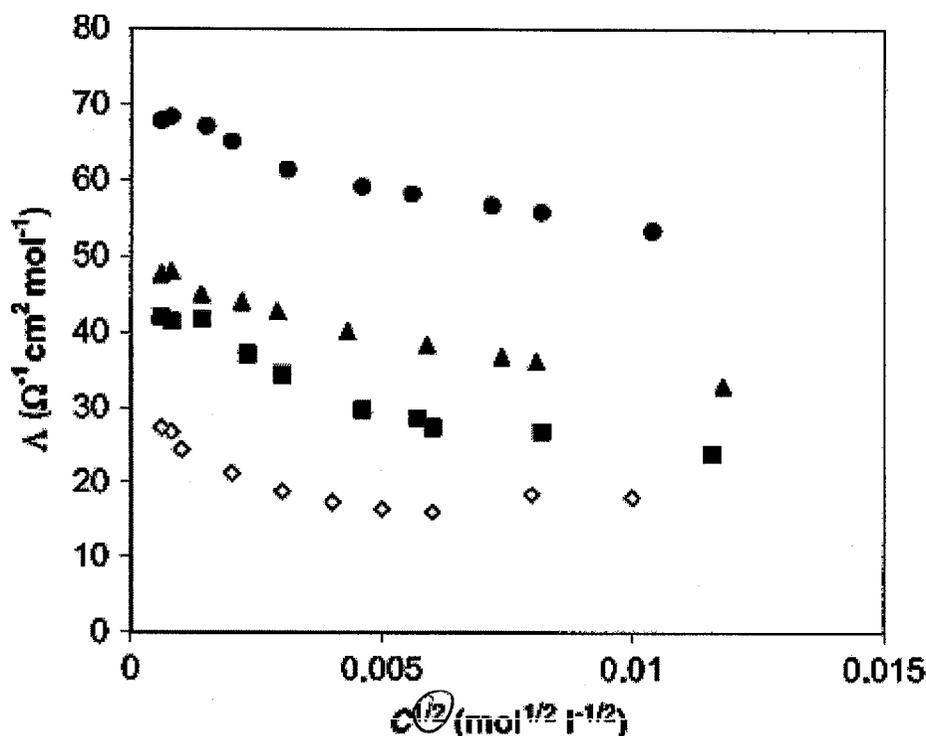
The cell constant, determined by using standard 0.01 N KCl solution, was  $1.008 \text{ cm}^{-1}$ . were reproducible to within  $\pm 0.05\%$  for all polymer solutions.

All polymer solutions were prepared by using a weighted fraction of a 50 ml. Deionised water was used in all preparation. Concentrations were expressed in molarity. The conductivity of each solution was measured at 1 kHz. It has been shown that the conductivity of polyelectrolytes is not frequency-dependent at low frequencies [12]. The water conductivity was much smaller than the conductivity of any polymer solution and its contribution was assumed to be negligible except for extremely dilute solutions. All measurements were carried out in slowly stirred solutions thermostated at  $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### IV. Results:

Experimental results of molar conductivity  $\Lambda$  for aqueous solutions of a set of four polymers: P4VP15Ts, P4VP164Ts, P4VP350Ts and P4VP750Ts are plotted in Fig.2 as functions of the square root of concentration. It is clear that these systems follow typical polyelectrolyte behaviour. We note, at first, that the molar conductivity curve exhibits two parts with a steep decrease when concentration increases for  $C^{1/2} < 4 \times 10^{-3} \text{ mole}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}$  and a slower decrease above this limit. The general shapes of the curves are similar to the conductivity behaviour of salt-free aqueous solutions of other polyelectrolytes in this

concentration range. Figure 2 also illustrates the surprising differences between the four polymers since  $\Lambda$  strongly increases at various fixed concentrations  $C$  when the length of the lateral OEO chain increases. By plotting  $1/\Lambda$  against  $C^{1/2}$ , straight lines are obtained and the extrapolation to  $C = 0$  provides values of the limiting molar conductance  $\Lambda_p^0$  of the polymers. Table 3 shows that  $\Lambda_p^0$  is also an increasing function of the length of OEO.



**Figure 2.** Variation of the molar conductivity versus the square root of polymer concentration: P4VP15Ts (◇); P4VP164Ts (■); P4VP350Ts (▲); P4VP750Ts (●).

A first explanation of conductivity increase may be the presence of residual impurities in samples P4VP350Ts and P4VP750Ts. Nevertheless, <sup>1</sup>H NMR spectra exhibit only the peaks characteristic of the polymer structure. Such behaviour must then necessarily be attributed either to changes in the number of ionic species or to modifications of their mobility. Since we have verified that all the samples have one ionic charge and one OEO substituent per pyridinic moiety, the first hypothesis cannot be considered. Changes in the mobility of the ionic species seem then to correspond to real physical properties of the

systems. It is indeed well known that counter-ion condensation on polyions tends to decrease the number of free and mobile ionic species and it is generally expected that a low molecular weight salt system will exhibit a higher conductivity than a polyelectrolyte-based system. The problem is to know how the presence of lateral OEO chains can affect this behaviour.

In order to understand the overall behaviour of these systems, we have performed conductivity measurements on molecular models forming these polymers. Figure 3 shows a comparison of the conductivity variation of the salts: N-3,6,9-trioxadecylpyridinium tosylate (EtPy164 Ts) and sodium tosylate (TsONa). The results show that EtPy164Ts behaves as TsONa, which is a simple electrolyte, since we observe practically similar conductivity values of these two salts. It is clear that there is no effect of the oligo(ethylene oxide) chains (OEO) on the conductivity behaviour of EtPy164Ts. We can deduce that the OEOs chain does not affect the mobility of small ionic species and that there is no specific interaction between the OEO chain and the tosylate anion. From the results of Fig 3 and by extrapolation to zero concentration ( $1/\Lambda = f (C^{1/2})$ ) where  $f$  is the fraction of counter-ions uncondensed on the polymer, the limiting molar conductance of TsONa ( $\Lambda^0_{\text{TsONa}}$ ) and EtPy164Ts ( $\Lambda^0_{\text{EtPy164Ts}}$ ) are obtained (see Table 3). By using the usual value of the limiting molar conductance ( $\lambda^0_{\text{Na}^+}$ ) of  $\text{Na}^+$  ( $50.8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), one can deduce  $\lambda^0_{\text{TsO}^-}$  and  $\lambda^0_{\text{EtPy164}^+}$  (Table 3).

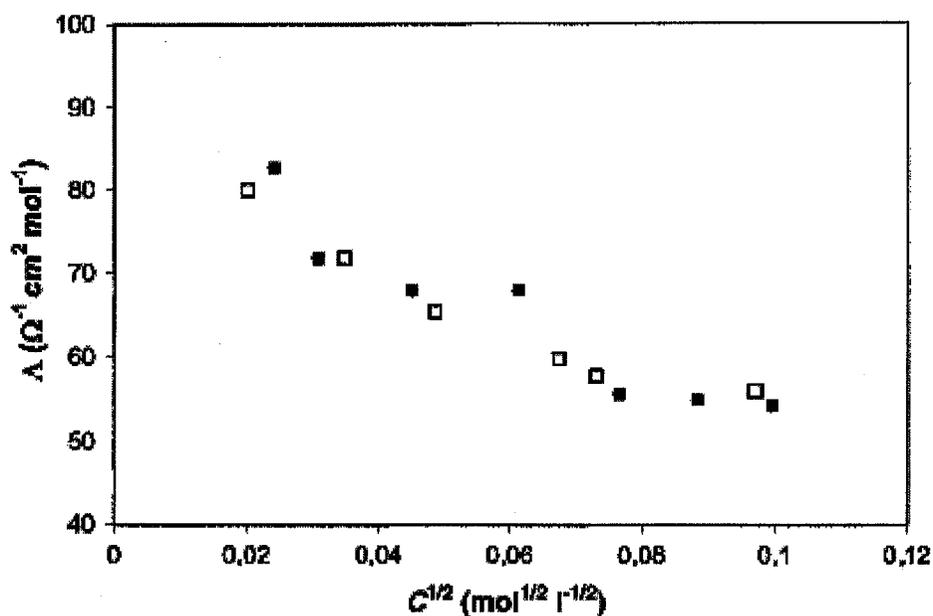
One may assume that the limiting molar conductance of a polymer without any effect of counter-ion condensation behaves almost as the equivalent small salt. Then the ratio  $\Lambda^0_{\text{P4VP164Ts}} / \Lambda^0_{\text{EtPy164Ts}}$  should be close to the fraction of counter-ions uncondensed on the polymer  $f$ . The value 0.7 obtained for P4VP164Ts is higher than that expected from theory ( $f=0.3$ ) from a model of rod-like polyelectrolyte (see Discussion below). The ratios  $f = \Lambda^0_{\text{p}} / \Lambda^0_{\text{EtPy164Ts}}$  are also reported in Table 3, for the other polymer samples. Taking into account an effect of depressing the mobility of the cationic species when the length of OEO increases, one expects that  $f$  is an overestimation or underestimation of the true degree of free counter-ions in the case where MOEO is lower or higher than 164, respectively. It seems that P4VP750Ts behaves almost as a polyelectrolyte which does not condense counter-ions.

**Table 3.** Limiting molar conductivity of polymers and salts and fraction of uncondensed counter-ions  $f$  calculated from the ratio  $= \Lambda^0_p / \Lambda^0_{EtPy164T}$

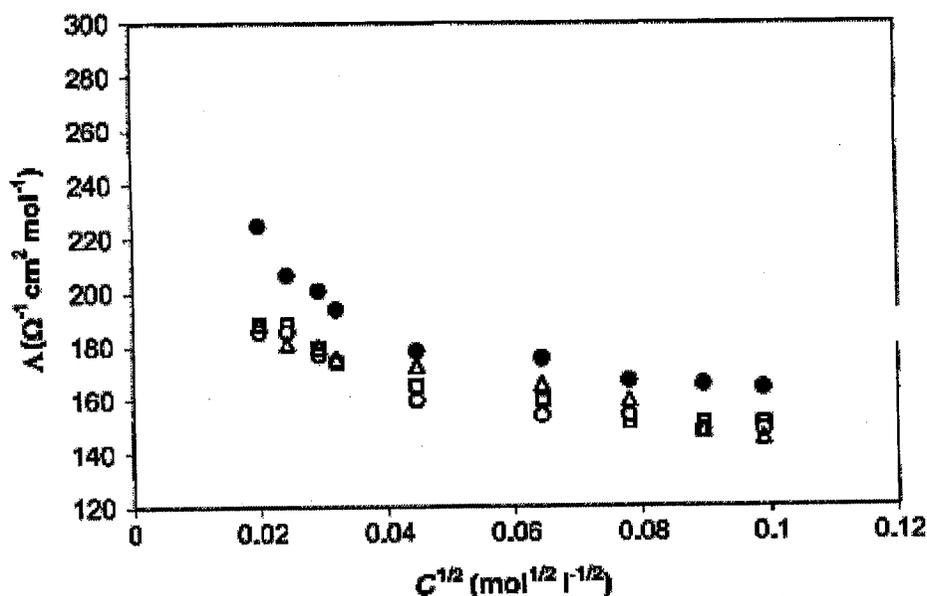
		Polymers			
		P4VP15Ts	P4VP164Ts	P4VP350Ts	P4VP750Ts
$\Lambda^0_p$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )		$41 \pm 2$	$59 \pm 2$	$64 \pm 2$	$74 \pm 3$
$f$		0.48	0.7	0.76	0.87

		Salts				
		Et py164Ts	TsONa	Na <sup>+</sup>	TsO <sup>-</sup>	EtPy164 <sup>+</sup>
$\Lambda^0 \lambda^0$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )		$85 \pm 2$	$87 \pm 2$	50.9	$36 \pm 1$	$40 \pm 1$



**Figure 3.** Variation of the molar conductivity versus the square root of concentration for TsONa (■) and EtPy164Ts (□).



**Figure 4.** Variation of the molar conductivity of sodium bromide versus the square root of concentration in pure water (●) and in the presence of different poly(ethylene oxide): PEO 164 (○), PEO 350 (□) and PEO750 (△).

Figure 4 gives the conductivity variation of sodium bromide in the presence of OEO of the same molecular weights as those of the branches of the series of polymers P4VP15Ts to PaVP750Ts. NaBr conductivity is slightly lower in the presence of OEO. Such behaviour may be explained by interactions between the ether oxide of the polymer chains and  $\text{Na}^+$ , which should result in a decrease of mobility of these cations. The presence of PEO in a salt solution tends to decrease conductivity, so that interactions between OEO lateral chains and counterions cannot explain the behaviour of the polymers P4VP15Ts to P4VP750Ts.

## V. Discussion

In condensation theory, the most important factor which describes the solution properties of polyelectrolyte is its linear charge density parameter  $\xi$  defined as:

$$\xi = e^2 / (D k_B T b) \quad (1)$$

where  $e$  is the unit electrostatic charge,  $D$  is the bulk solvent dielectric constant,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature and  $b$  is the average charge spacing along the contour of the polymer. The theory indicates that for  $\xi < |z_c|^{-1}$ , where  $z_c$  is the counter-ion valence, there are no condensed counter-ions. When  $\xi > |z_c|^{-1}$ , sufficient counter-ions will condense on the polyion to lower the value of the charge density parameter until  $\xi$

reaches the critical value  $\xi_c = |z_c|^{-1}$ . This charge reduction modifies the electrophoretic mobility of the polyion. The fraction of uncondensed counter-ions is given by:

$$f = 0.866 |Z_C|^{-1} \xi^{-1} \quad (2)$$

These free counter-ions remain in the environment of the polyion and their behaviour may be treated by the Debye–Hückel theory. The value of  $b$  is often calculated geometrically from the configuration of the molecule in its fully extended state, even if this does not really reflect the chain configuration, particularly in cases of low charge density and or high ionic strength. Nevertheless, this theory should apply to our fully charged polymers.

The basic equation [21,26,47,48] for the equivalent conductivity of a salt-free polyelectrolyte solution is:

$$\Lambda = f (\lambda_P + \lambda_C^0) \quad (3)$$

where  $\lambda_C^0$  the limiting counter-ion conductivity and  $\lambda_P$  is the molar polyion conductivity, derived from the equation which considers both electrophoretic and relaxation effects [18]:

$$\lambda_P = \frac{279 A |Z_C|^{-1} |\ln \kappa a|}{1 + 43.2 A (|Z_C|^{-1} \lambda_C^0)^{-1} |\ln \kappa a|} \quad (4)$$

The parameter  $a$  is the radius of the macromolecular rod, while  $A = Dk_B T / (3 \pi \eta_0)$ , where  $\eta_0$  is the solvent viscosity. In eqn (4), the parameter  $\kappa$  is the Debye screening constant, which is defined by:

$$\kappa^2 = 4 \pi \epsilon^2 \cdot 10^{-3} N_A C_P |z_c| / Dk_B T \quad (5)$$

where  $N_A$  is the Avogadro number. In our case,  $\lambda_C^0 = \lambda_{Ts}^0$  was evaluated by the classic procedure of extrapolation to infinite dilution, thus obtaining  $\lambda_{Ts}^0 = 36 \pm 1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , as explained above.

#### *Evaluation of the condensation degree*

It must be pointed out that, in this approach, the fraction of uncondensed counter-ions should be independent on the nature of the substituent R or on the length of the lateral OEO

chain. For a vinyl polyelectrolyte, it is usual to consider  $b = 2.45 \text{ \AA}$ . Using this hypothesis of a fully extended chain,  $\xi = 2.85$  and  $f = 0.303$  (eqns (1) and (2)).

#### *Evaluation of the diameter of the cylinder*

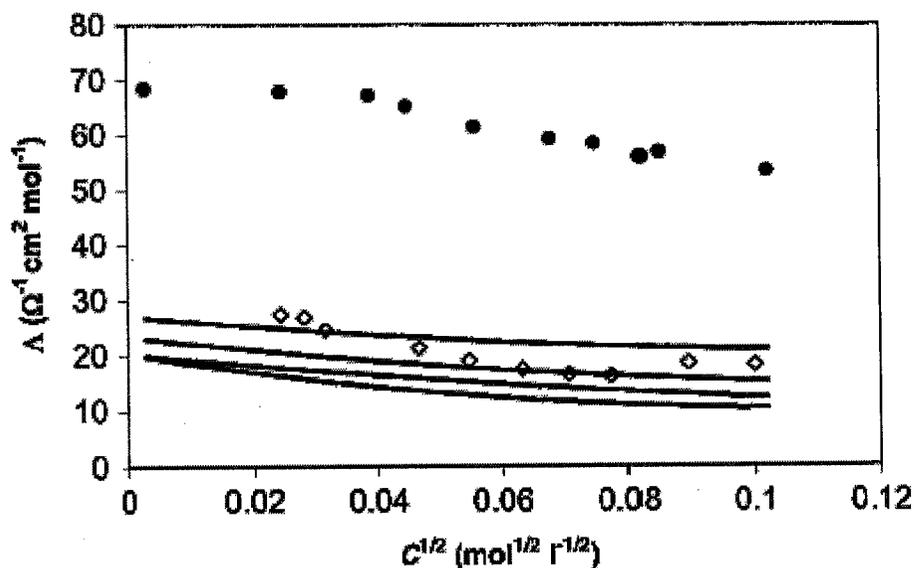
Figure 1 shows that the positive charge of the polyion lies on the aromatic group. In the case of P4V15Ts, we can evaluate the diameter of the cylinder as close to  $5.5 \text{ \AA}$ . For grafted polymers, it is not clear whether one must consider the same diameter or consider the whole diameter of the skeleton with its OEO corona. Since the polyion mobility must be reduced by the presence of lateral OEO chains, the total diameter should more likely be considered. Up to now, we have no information on the conformation of the OEO branches. One can consider two extreme situations: OEO chains in their extended or Gaussian coil conformations. In the first hypothesis:  $a = 5.5 + R_g$ , where  $R_g$  is the radius of gyration of OEO calculated from:

$$R_g = 0.436 M^{1/2} \quad (6)$$

The values of the parameter  $a$  will be  $16.04$  or  $5.6 \text{ \AA}$  for P4VP164Ts,  $29.72$  or  $8.1 \text{ \AA}$  for P4VP350Ts and  $43.42$  or  $12 \text{ \AA}$  for P4VP750Ts, for the extended and Gaussian conformation, respectively. The empirical relationship (6) is derived from data in References [49] and [50], by assuming that  $M = 5000$  is the limit between excluded volume regime ( $M > 5000$ ) and the Gaussian regime ( $M < 5000$ ). We will come back again to the evaluation of  $R_g$ , particularly in the case of P4VP164Ts.

#### *Comparison with experimental results*

The values of molar conductivities calculated with the first hypothesis of extended PEO chains are given in Fig.5



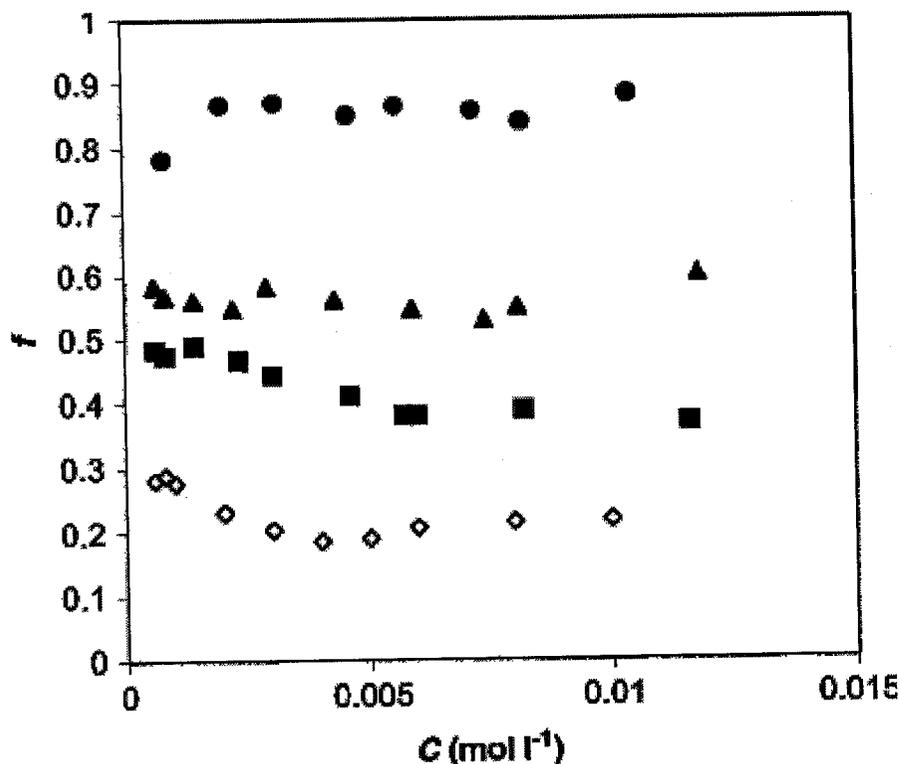
**Figure 5.** Variation of the calculated molar conductance versus the square root of polymer concentration; from the bottom to the top; P4VP750Ts, P4VP350Ts, P4VP164Ts. Experimental results for P4VP15Ts ( $\diamond$ ) and P4VP750Ts ( $\bullet$ ).

Good agreement between experimental and calculated values are observed for P4VP15Ts, although the decrease of  $\Lambda$  against  $C^{1/2}$  is steeper in the experiments than in the calculations. Various effects in polyelectrolyte solutions may explain such a discrepancy:

(1) the value of the dielectric constant introduced in the calculation is averaged and taken as that of pure water while it is well known that it is a function of the distance with respect to the polyion, (2) the fraction of uncondensed counter-ions is assumed to be independent on concentration. Nevertheless, the value of  $f = 0.303$  seems reasonable for the simple polyelectrolyte P4VP15Ts. This value is not too far from that determined (Table 3) from the ratio  $\Lambda_{P4VP15Ts}^0 / \Lambda_{EtPy164Ts}^0$

As expected from eqn (4), an increase of the rod radius  $a$  results in an decrease of the calculated molar conductivity when the length of OEO chains increases (see Fig 5), while the opposite variation was experimentally observed. This means that, in the whole range of concentration, the calculated conductivities are much lower than the experimental ones (compare Figs 2 and 5). If values of the rod diameter  $a$  corresponding to a Gaussian statistic of OEO chains were used, the same effect would be obtained but with a smaller difference between calculated conductivities. By considering that the rod diameter does not vary when the OEO chains increases, no difference of conductivity would be obtained by this

calculation. The high values of the measured conductivities of the aqueous solutions of P4VP164Ts to P4VP750Ts with respect to those calculated may be due to the invalidity of eqn (2) for these grafted polymers. One must assume that the fraction of free counter-ions is much higher and increases as OEO length increases. A possible evaluation of such an effect is obtained by calculating  $f$  as the ratio  $\Delta / (\lambda_p + \lambda_c^0)$ , where  $\Delta$  is the measured value of molar conductivity,  $\lambda_c^0 = 36 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  and  $\lambda_p$  is calculated from eqn (4). By using the value of  $a$  corresponding to extended OEO chains, a fraction of uncondensed counter-ions higher than 1 was found, which has no physical significance. If one considers the chemical structure of these polymers, it seems more reasonable to assume a Gaussian conformation of these branches. Figure 6 shows the variation of  $f$  versus polymer concentration as calculated by using the set of  $a$  values given above for a Gaussian conformation. For the highest OEO



**Figure 6.** Fraction of free counter-ions calculated values versus polymer concentration for: P4VP15Ts (◇); P4VP164Ts (■); P4VP350Ts (▲); P4VP750Ts (●).

molecular weight, it seems that all the of tosylate ions are free in solution. This calculation suggests that the condensation of counter-ions is hindered by the presence of long PEO chains. Note that the values of  $f$  should be lower if one considers that the polyion diameter remains unchanged when the OEO length increases. In this case, values of  $f$  of about 0.72 are found for P4VP750Ts, which should correspond to partial counter-ion condensation.

Two ideas may be discussed to explain this result. The simpler one consists in considering that OEO hinders by a simple steric effect, the approach of tosylate counter-ions towards the polyion and the other one may introduce complexation between the oxygen atoms of OEO and the nitrogen atoms of the chain.

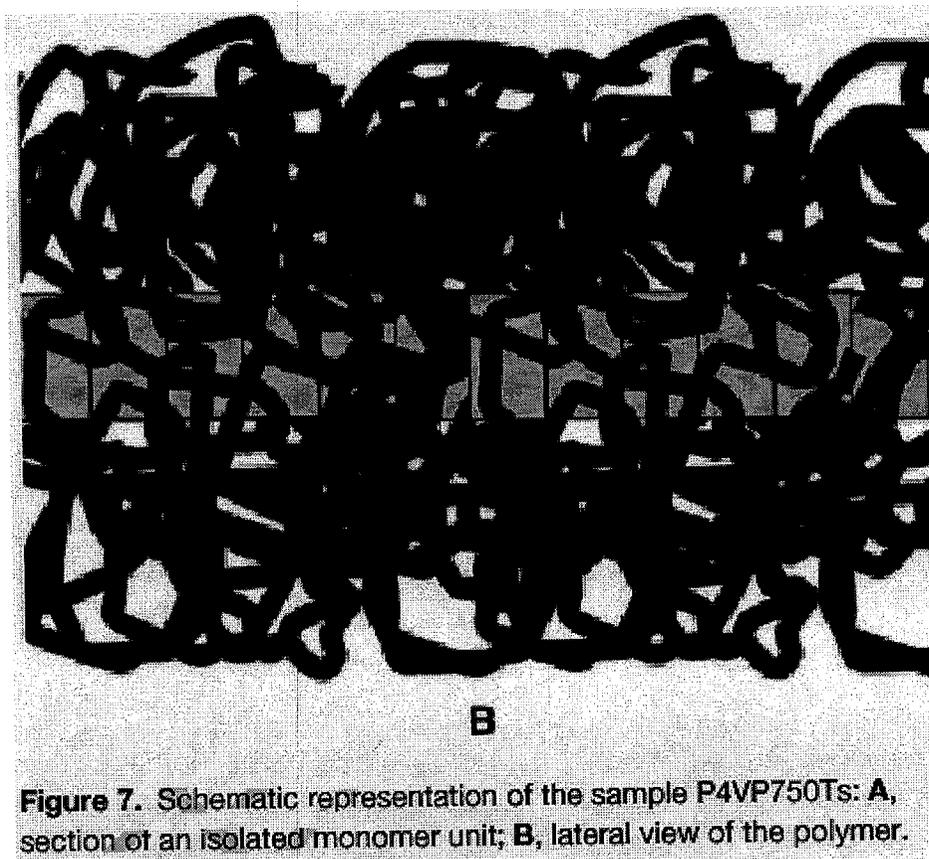
The first hypothesis may be checked through a rough geometrical model. In Fig 7, we represent a possible section of an isolated grafted monomer unit and a lateral view of P4VP750Ts, constructed by assembling these units. We start with a value of 2.25 Å for the diameter of the P4VP skeleton and a length of 2.5 Å for every monomer unit. As discussed above, the conformation of an OEO of molecular weight 750 may be considered as Gaussian and according to eqn (6), its radius of gyration is close to 12 Å. This means that the volume fraction of OE around the skeleton  $\phi_s$  is  $12/2.5 \approx 5$  times higher than that in an isolated OEO coil of the same radius,  $\phi$ . The volume fraction  $\phi$  in a coil is:

$$\phi = [10^{24} M / (4\pi/3) N_A d R_g^3] \alpha \cdot M^{-0.5} \quad (7)$$

where  $d$  is the density of OEO ( $\approx 0.8 \text{g.ml}^{-1}$ ). One finds  $\phi = 0.2$ , which should correspond to 1 for the volume fraction of OEO around the skeleton. Then, it seems reasonable to think that OEO sterically hinders the counter-ion condensation since OE chains fill all the space. Moreover, it must be noted that the counter-ion considered in this study has a relatively



A



large size (length close to 7–8 Å). (If one wants to extend the same model to the cases of the polymers with lower OEO chains, it is interesting to observe that it leads to a value of  $\phi_s$  which does not depend on the OEO length.) This means that, if the hypothesis of steric hindrance based on a Gaussian conformation of OEO can explain the conductivity-enhancing observed with P4VP750Ts, it cannot directly explain why conductivity decreases again for the shorter OEO. One must assume that in the case of P4VP164Ts and P4VP350Ts a much higher fraction of anions can reach the polyion. The concept of radius of gyration cannot be applied for very low degree of polymerisation and one can expect a much more extended conformation for P4VP164Ts and P4VP350Ts and consequently a smaller volume fraction of OEO around the chain and easier accessibility of the  $N^+$  charges to the tosylate anion.

A difficulty with this model must be discussed. One may expect, even for P4VP750Ts, a more extended conformation of OEO grafted on a skeleton with a high grafting density due to the repulsion between the OEO chains, which are in a good solvent in water at 25°C. However, it must be borne in mind that OEO or POE chains contain oxygen atoms which can be considered electronegative and explain their complexation properties towards cations.

The true conformation of the lateral OEO chains is then probably the result of a subtle equilibrium between the monomer–monomer interactions which tend to extend the chains and the interaction with the cationic charges which favour their collapse around the skeleton. It is clear that such arguments cannot be used if the structure of the polymers varied with the length of OEO lateral groups. For instance, molecular weight and degree of grafting (and the charge parameter of the polyion) may depend on this length since the synthesis via the spontaneous quaternization reaction is not well known and does not seem to allow a good control of the molecular weight. If, for instance, the molecular weight of the sample significantly decreased with the OEO length, from a very high value for P4VP164Ts, one could expect the same conductivity behaviour as that observed experimentally. The concept of a rod-like polyion and counter-ion condensation apply only for a high enough molecular weight; if the molecular weight of P4VP750Ts was much lower than that of P4VP164Ts, the condensation phenomenon occurring for P4VP164Ts should not be observed for P4VP750Ts. Nevertheless, as shown in Table 2, the lower measured molecular weight is that of P4VP164Ts.

## **VI. Conclusion:**

Four totally charged P4VP comb-like polymers with various OEO side-chain lengths have been prepared. Our results show a strong influence of OEO size on the electrical conductivity of these polyelectrolytes in aqueous solutions. The longer the PEO chains, the higher the conductivity, in the whole range of concentration explored. This behaviour cannot be explained in terms of Manning's condensation theory, which predicts a decrease of conductivity when the diameter of the polyion increases. A rough geometrical model explains this conductivity-enhancing very well through a simple steric effect, the volume fraction of OE monomers around the polymer skeleton being close to 1. The Gaussian conformation assumed in this model can be applied to the samples with longer OEO chains but fails to describe the behaviour observed with shorter OEO. It is assumed that the conformation of these short chains is much more extended which again makes possible accessibility to cationic charges. Besides, it is probably useful to take into account the attractive interactions between the ether oxide functions of OEO and the positive charge of the pyridinic moieties. This work should be complemented by neutron-scattering studies in order to confirm the local conformation of the OEO chains around the skeleton and give information about the skeleton. Thus, these results are interesting because they show that polyelectrolyte behaviour and ion–polyion interactions can be monitored by adjusting the nature and the length of lateral chains.

## References

1. Kinney PW, US patent 2 702 277 (1955).
2. Kuhn JM, *et al*, US Patent 2 790 734 (1957).
3. Borchardt JK, in *Oil-Field Chemistry: Enhanced Recovery and Production Stimulation*, ed by Borchardt JK and Yen TF, ACS Symp Ser 396, American Chemical Society, Washington, DC, chapter 1 (1989).
4. Borchardt JK, Oil-Field applications, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, ed by Mark HF, Bikales NM., Overberger CG and Menge G, 2nd edn, Vol 17, p 730, Wiley-Interscience, New York (1989).
5. Moradi-Araghi A and Ahmed I, Water-soluble polymers (oil recovery applications), in *Polymeric Materials Encyclopedia*, ed by Salamone JC, Vol 2, p 8638, CRC Press, Boca Roton (1993).
6. Abed Y, Arrar Z, Hammouti B, Aouniti A, Kertit S and Man-sri A, *J Chim Phys* **96**:1347 (1999).
7. Ricka J and Tanaka T, *Macromolecules* **18**:83 (1984).
8. Linden LA and Rabek J, *J Appl Polym Sci* **50**:1331 (1990).
9. Candau S, *et al*, Euro. Patent, 0 27 5763.
10. Biver C and Razet JC, Patent FR 93,06711 .
11. Fran, cois J, Heitz C and Metsdagh M, *Polymer* **40**:3331 (1998).
12. Mandel M, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, ed by Mark HF, Bikales NM, Overberger G and Menges G, 2nd edn, Wiley, New York, p 739, (1988).
13. de Gennes PG, Pincus P, Velasco RM and Brochard F, *J Phys (France)* **37**:1461 (1976).
14. Leeuwen HPV, Cleeven RFM and Valenta P, *Pure Appl Chem* **63**:1251 (1991).
15. Manning GS, *J Phys Chem* **79**:262 (1975).
16. Manning GS, *J Phys Chem* **85**:1506 (1981).
17. Briggs DR, *J Phys Chem* **38**:867 (1934).
18. Oth A and Doty P, *J Phys Chem* **56**:43 (1952).
19. Mock RA, Marshall CA and Slykhouse TE, *J Phys Chem* **58**:498 (1954).
20. Gregor HP and Gold DH, *J Phys Chem* **61**:1347 (1957).
21. Eisenberg H, *J Polym Sci* **30**:47 (1958).
22. Eisenberg H and Mohan GR, *J Phys Chem* **63**:671 (1959).
23. Jordan DO, Kurucsev T and Martin ML, *Trans Faraday Soc* **65**:606 (1969).
24. Nelson RE and Ander P, *J Phys Chem* **75**:1691 (1971).

25. Szymczak J, Holyk P and Ander P, *J Phys Chem* 79:269 (1975).
26. Huizenga JR, Grieger PF and Wall FT, *J Am Chem Soc* 72:2636 (1950).
27. Vink H, *Makromol Chem* 183:2273 (1982).
28. Kwak JCT and Hayes RC, *J Phys Chem* 79:265 (1975).
29. Kwak JCT and Johnston AJ, *Can J Chem* 53:792 (1975).
30. Abramovic H and Klofutar C, *Eur Polym J* 33:1295 (1997).
31. Rios HE, Sepulveda LN and Gamboa CI, *J Polym Sci* 28:505 (1990).
32. Wandrey C, *Ber Bunsenges Phys* 100:869 (1996).
33. Abramovic H and Klofutar C, *Eur Polym J* 33:767 (1997).
34. Varoqui R and Strauss UP, *J Phys Chem* 72:2507 (1968).
35. Maechling-Strasser C, Clouet F, Tripette C and Fran, cois J, *Polymer* 33:627 (1992).
36. Yang Y, Schulz DN and Steiner CA, *Langmuir* 15:4335 (1999).
37. Hourdet D, L'Alloret F and Audebert R, *Polymer* 38:2535 (1997).
38. Hourdet D, L'Alloret F and Audebert R, *Polymer* 35:2624 (1994).
39. Maroy P, Hourdet D, L'Alloret F and Audebert R, Eur Patent 583 814 A1 (1993).
40. Bannister DJ, Davies GR, Ward JM and McIntyre JE, *Polymer* 25:1600 (1984).
41. Wei Xia D and Smid J, *J Polym Sci Polym Lett Ed* 22:617 (1984).
42. Kobayashi N, Uchiyama M, Shigehara K and Tsuchida E, *J*
43. Le Mehaute A, Crepy G, Marcellin G, Hamaida T and Guyot A, *Polym Bull (Berlin)* 14:233 (1985).
44. Kumakura M and Kaetsu I, *J Mater Sci* 18:2430 (1983).
45. Orgeret-ravanat C, Gramain Ph, D' ejardin Ph and Schmitt A, *Colloids Surfaces* 33:109 (1988).
46. Mansri A, Frère Y, Chevino C and Gramain Ph, *Designed Monomers and Polymers* 3:55 (2000).
47. Manning GS, *Biopolymers* 9:1543 (1970).
48. Kurucsev T and Steel BJ, *Rev Pure Appl. Chem.* 17:149 (1967).
49. Denavand K and Selser JC, *Nature London* 343:739 (1990).
50. Benkhira A, Franta E and Fran, cois J, *Macromol' ecules* 27:3963 (1994).

## **Chapitre 2 : Conductivité ionique des sels de poly[N-(3,6,9-trioxadecyl)-4-vinylpyridinium] avec des contre-ions monovalents en solution aqueuse**

### **Résumé de la publication n°2**

Dans le but de déterminer l'effet du contre-anion sur la conductivité du poly[[N-(3, 6, 9-trioxadecyl)-4-yl vinylpyridinium] en solution aqueuse, une série de trois polyelectrolytes avec différents contre-ions : le tosylate, le chlorate et le bromure de poly[[N-(3, 6, 9-trioxadecyl)-4-yl vinylpyridinium] ( P4VP164Ts et P4VP164ClO<sub>4</sub>, P4VP164Br respectivement) a été préparée par polymérisation spontanée. Cette méthode donne des polyelectrolytes totalement greffés : chaque unité pyridinique du polyion porte une charge positive. Les conductivités de ces polyelectrolytes cationiques ont été déterminées, à 25 °C, dans le domaine de concentration compris entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-2</sup>M. La variation de la conductivité des systèmes étudiés en fonction de la concentration montre un comportement typiquement polyelectrolytique. Les résultats trouvés indiquent que la mobilité du polycation dépend de la nature du contre-anion. Ainsi, la conductivité du polyelectrolyte augmente avec la taille de l'anion. Cela implique que les gros ions sont faiblement ou ne sont pas associés au polycation.

Pour confirmer cet effet stérique, nous avons considéré les conductivités des solutions de chacun des sels suivants : NaTs, NaClO<sub>4</sub> et NaBr seul et en présence des chaînes libres de 3, 6, 9-trioxadecanol (PEO164). Dans les deux cas la conductivité décroît dans l'ordre :

$$\Lambda_{\text{Br}} > \Lambda_{\text{ClO}_4} > \Lambda_{\text{Ts}}$$

Ces résultats suggèrent que la mobilité du contre-ion est principalement influencée par l'effet stérique des chaînes greffées de PEO 164.

Les valeurs expérimentales de la conductivité ont été comparées aux valeurs théoriques calculées d'après le modèle de Manning.

**Publication n°2:** “ Ionic conductivity of poly[ N-(3, 6, 9-trioxadecyl-4-vinylpyridinium)] salts with univalent counter-ions in aqueous solutions”

**K. Benmansour**, K. Medjahed, L. Tennouga and A. Mansri

European Polymer Journal 39, 1443-1449 (2003)

# Ionic Conductivity of Poly[N-(3,6,9-trioxadecyl)-4-vinylpyridinium] Salts with Univalent Counter-ions in Aqueous Solutions

K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga and A. Mansri

European Polymer Journal 39,1443-1149(2003)

*Département de chimie, laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Université de Tlemcen, B.P. 119 13000 Tlemcen, Algeria*

## I. Abstract

In order to determine the counter-anion effect on conductivity of poly[N-(3,6,9-trioxadecyl)-4-vinylpyridinium] backbone in aqueous solutions, a set of three polyelectrolytes with three different counter-ions: poly[N-(3,6,9-trioxadecyl)-4-vinylpyridinium]bromide P4VP164Br and its chlorate and tosylate derivatives P4VP164ClO<sub>4</sub> and P4VP164Ts respectively, were prepared by spontaneous polymerization of 4-vinylpyridine. This method gives a grafted polyelectrolyte having a positive charge on each pyridinic moiety on the backbone. The conductivities of cationic polyelectrolyte aqueous solution were determined in the concentration range from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-2</sup>M at 25°C. The variation of the conductivity versus concentration of the investigated system exhibits a typical polyelectrolyte behavior. The polycation mobility was found to be dependent on the counter-anion nature. Thus, the polyelectrolyte conductivity increases with the ion size. This shows that big ions are weakly or not associated to the backbone.

In order to confirm this steric hindrance, we have considered the conductivities of these three anions Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and Ts<sup>-</sup> in their sodium salts, both alone and in the presence of 3,6,9-trioxadecanol (PEO164) free chains. In the two cases, the conductivities decrease in the order  $\Lambda_{\text{Br}} > \Lambda_{\text{ClO}_4} > \Lambda_{\text{Ts}}$ .

These results suggest that counter-ion mobility is mainly influenced by steric effect PEO164 grafted chains.

Values of the conductivity predicted from Manning rod-like polyelectrolyte model were compared with our experimental results.

## II. Introduction

The physico-chemical properties of polyelectrolyte solutions depend crucially on the strength of coulombic interactions between the counter-ions and the charged groups of the polyion. For example, the transport properties, studied by electrical conductivity, are of essential importance in accounting for the solution behavior of biological and synthetic polyelectrolytes.

Most studies have been carried out on anionic polyelectrolytes, such as polyacrylic and polymethacrylic acids and their sodium and potassium salts [1-3], polyvinyl sulfonates [4], polystyrene sulfonates [4-6], sodium and potassium carboxymethylcellulose [7], salts of gum arabic, carragenan, etc. [8]. However, little work has been done on cationic polyelectrolytes [9,10]. Moreover, such studies are mainly interested in seeing the influence of the counter-ion nature on mobility of polyelectrolytes and do not take into account the backbone structure of polymer. In most cases, the results show that, for a given polyelectrolyte concentration, the values for conductivity are in the same order of that of the counter-ion at infinite dilution [1-4,6,10,11]. This order is inverted for the system investigated in the present work.

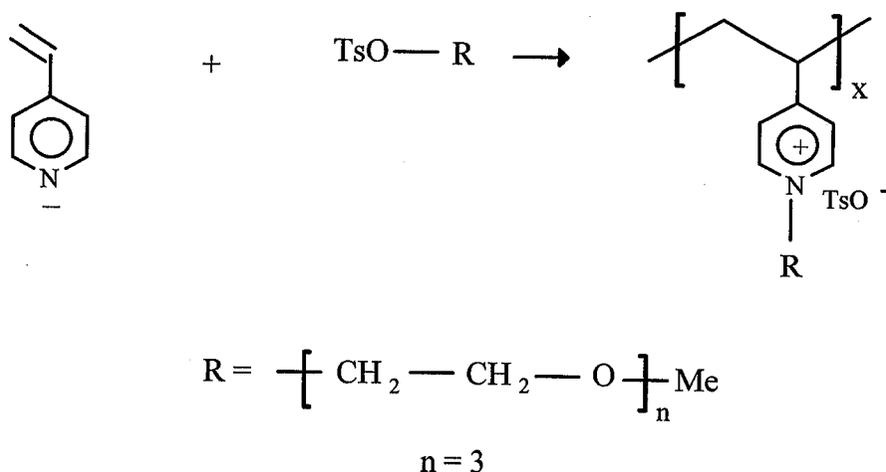
We report here, the results of conductivity measurements of a set of three totally grafted cationic polyelectrolytes with three different counter-ions: poly[N-(3,6,9-trioxadecyl)4-vinylpyridinium]bromide P4VP164Br and its chlorate and tosylate derivatives P4VP164ClO<sub>4</sub> and P4VP164Ts respectively. The purpose of the present work is to show the influence of the counter-anion nature on the polycation-counterions interactions and hence on polyelectrolyte conductivity. Measurements on these different polymers were performed under the same experimental conditions in water as solvent. Concentration effects were considered. The steric hindrance of PEO side-chain was observed and the experimentally measured conductivities were compared with theoretical predictions from the counter-ion condensation theory derived by Manning [12] for rod like polymers.

## III. Experimental

### *Instruments:*

Proton Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H NMR) spectra were recorded with a Bruker 200 MHz at room temperature (solvent CDCl<sub>3</sub>). UV-Visible absorption spectra were recorded





**Fig. 1:** Spontaneous polymerization of the 4VP monomer

*Preparation of 3, 6, 9-trioxadecyle tosylate PEO164Ts:*

PEO164Ts were prepared according to the method of Swamikannu et al.[14]. Tosyle chloride (5.7g; 29.9 mmoles) in pyridine (20ml) was added to a cooled solution (0°C) of CH<sub>2</sub>-(-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub>-OH (7 mmoles) in pyridine (50 ml). The mixture, at 0°C, was stirred for 12h. Then, it was poured into 250 ml of ice-water containing hydrogen chloride solution 35% (100 ml). The product was extracted three times with chloroform, and the combined chloroform extracts were dried over anhydrous sodium sulfate. After evaporation of chloroform at room temperature in vacuum, the resulting product was precipitated in a large amount of diethylether. POE-164Ts was further purified by column liquid chromatography (SiO<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>).

*Characterisation of PEO164Ts:*

Tosylation percentage in the PEO164Ts was measured by UV-Visible spectrophotometry in methanol. The methyltosylate (CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) was used as standard ( $\xi = 581 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 261 nm). PEO164Ts NMR spectra in chloroform presents the following signals:  $\delta = 2.44$  (s, 3H, p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O); 3.50-3.75 (m, -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>); 4.15 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 7.33-7.79 ppm (d,d; (2H+2H), H arom.).

*Preparation of 3, 6, 9-trioxadecyle bromide PEO164Br:*

PEO164Br was prepared according to the procedure described in reference [14], using thionylbromide as reagent.

*Preparation of P4VP164Ts and P4VP164Br:*

Polymers are abbreviated by P4VP164X, where 164 correspond to the molecular

weight of PEO and X is the counter-ion (Br = bromide, and Ts = tosylate). The spontaneous polymerization of the 4-vinylpyridine (4VP) monomer is conducted in the presence of PE0164X. 4VP was used as solvent and all polymerizations were realized at 50°C under inert atmosphere. Hydroquinone was used to inhibit radical polymerization of the 4VP. Weight concentrations of polyethyleneoxide (PEO164X) in 4VP were between 3 to 7.5 g per 25 ml. The polymerization times were sufficiently long to achieve high conversion rates 132 h for P4VP164Ts and 95h for P4VP164Br. Polymers were precipitated in anhydrous diethyl ether (400-600 ml) and then isolated by filtration and if necessary by decantation ( if the product is viscous) and further purified by reprecipitation from methanol or methylene chloride (solvents) and diethylether or hexane ( non solvent).

*Preparation of P4VP164ClO<sub>4</sub> by exchange of Br<sup>-</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions in 4VP164Br*

4VP164Br (4g, 9.42 mmoles) was dissolved in a mixture of distilled solvents methanol water (10 ml + 55 ml). Three drops of concentrated perchloric acid were added to facilitate the precipitation. This solution was titrated with a solution of AgClO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O (5g) in 40 ml of distilled water. The precipitate of AgBr was separated from the water-methanol phase by centrifugation. The residue of perchloric acid was neutralized by potassium carbonate and the water solution was freeze-dried. The solid polymer was then dissolved in a chloroform to separate the remaining salts by centrifugation again. After evaporation of chloroform, the green solid polymer was dissolved in water and freeze-dried. The yield was 3.3 g (78%).

*Characterization of P4VP164X:*

The <sup>1</sup>H NMR spectra (CHCl<sub>3</sub>) of P4VP164Br are as follows:

1-3 ppm with a maximum at 2.72 ppm (-(CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub>, 3H).

3.33, 3.54, 3.69, 4.06 and 4.89 ppm (wide peaks) (CH<sub>3</sub>-(-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub>-, 15H)

8.18 ppm (H arom at the meta position of N<sup>+</sup>, 2H).

8.87 ppm (H arom. At ortho position of N<sup>+</sup>, 2H).

P4VP164ClO<sub>4</sub> has practically the same <sup>1</sup>H NMR spectra (CHCl<sub>3</sub>) as that of P4VP164Br. Elemental analysis shows that the exchange of Br<sup>-</sup> by ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> is complete. P4VP164Ts presents analogous <sup>1</sup>H NMR. The results are listed in table 1.

**Table 1:** Molecular weights, preparation conditions, conversion rates, and elemental analysis of polymers P4VP164X. (a): calculated (b): found (experimental)

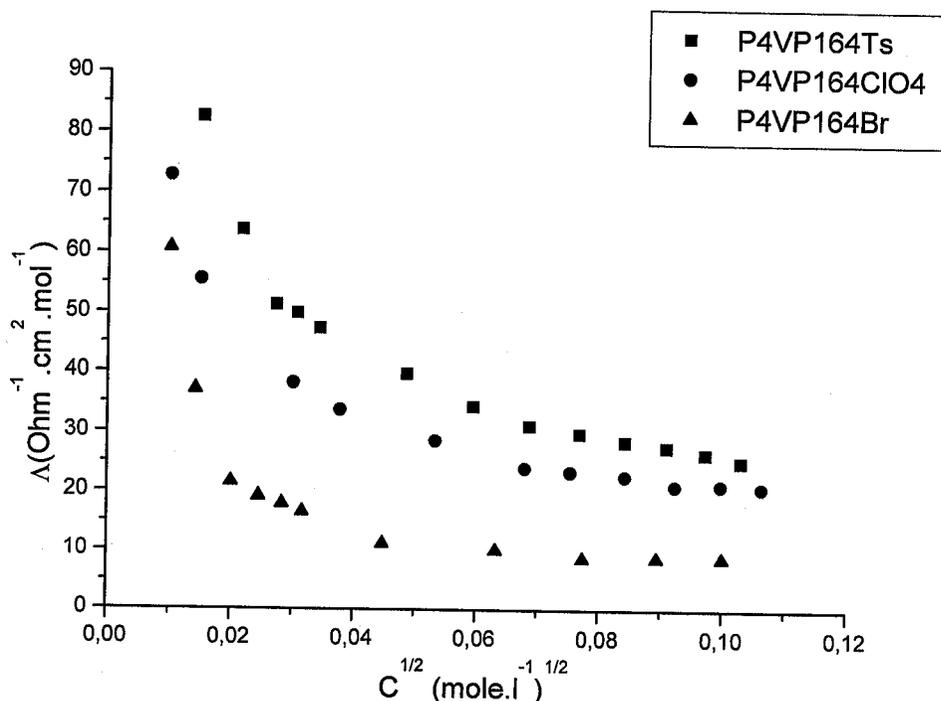
Polymers	Mw (GPC) [13]	PEO164X /4VP(g/ml)	Time	Conversion rate (%)	Elemental analysis							
					S%		N%		Br%		Cl%	
					a	b	a	b	a	b	a	b
P4Vp164Br	86900	7.83/30	95	73	-	-	4.22	4.17	24.05	22.35		
P4VP164ClO <sub>4</sub>	90200	-	-	78	-	-	3.98	3.91	00.00	00.00	10.08	10.10
P4VP164Ts	29000	7.85/30	132	82	7.57	7.18	3.31	3.41	-	-		

#### 5- Conductivity measurements of P4VP164X solutions:

The specific conductivity,  $\chi$ , was measured on a model CDM 210 conductimeter (Radiometer Copenhagen). The cell constant was determined by using 0,01N KCl solution whose specific conductivity is known. The calculated cell constant was  $1,008\text{cm}^{-1}$ . Conductivity measurements were reproducible to within  $\pm 0,05\%$  for all polymer solutions. All polymer solutions were prepared by using a weighted fraction of 50ml. Deionized water was used in all preparation. Concentrations were expressed in molarity. The conductivity of each solution was measured at 1kHz. It has been shown that the conductivity of polyelectrolytes is not frequency dependent at low frequencies [2]. The water conductivity was much smaller than the conductivity of any polymer solution and its contribution was assumed to be negligible except for extremely dilute solutions. All measurements were carried out in slowly stirred solutions thermostated at  $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### IV. Results and discussions

Figure 2 shows the experimental variations of the molar conductivity of P4VP164Ts, P4VP164ClO<sub>4</sub> and P4VP164Br as a function of square root of the concentration.



**Fig. 2:** Experimental molar conductivity vs. the square root concentration of P4VPX: (■) P4VP164Ts; (●) P4VP164ClO<sub>4</sub>; (▲) P4VP164Br.

It is clear from this figure that our systems follow a typical polyelectrolyte behavior. We note, at first, that molar conductivity exhibits a slight increase with decreasing concentration, followed by a rapid increase at higher dilutions. The general shapes of the curves are similar to the conductivity behavior of salt-free aqueous solutions of other polyelectrolytes in this concentration range. We observe also that  $\Lambda$  increases with increasing counter-ion size. Such behavior might be unexpected considering the results of many authors [5, 7,10,11]. Indeed, in most cases, for a given polyelectrolyte concentration, the values for  $\Lambda$  are in the order of the equivalent conductivities of the counter-ion at infinite dilution. Our results might be attributed to the increase in the counter-ion mobility as one goes up the series from the P4VP164Br to the P4VP164Ts. Then, for a given polyelectrolyte concentration, the values for  $\Lambda$  follow the sequence  $\Lambda(\text{P4VP164Br}) < \Lambda(\text{P4VP164ClO}_4) < \Lambda(\text{P4VP164Ts})$  which

is in the opposite order of the equivalent conductivities of the low molecular weight anion salts at infinite dilution ( $\lambda^0_C$ ). Indeed, from literature we have  $\lambda^0_C(\text{Br}) = 78.1 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda^0_C(\text{ClO}_4) = 67.3 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [15] and  $\lambda^0_C(\text{Ts}) = 35.11 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . This latter was evaluated by the normal procedure of extrapolation of sodium tosylate aqueous solution conductivity to infinite dilution. Conductivities of these systems may be sensitive to polycation structure and particularly to the presence of PEO164 side-chains on polymer backbone. For this purpose, we have respectively plotted in figures 3, 4 and 5 the conductivity of NaTs, NaClO<sub>4</sub> and NaBr salts, both alone and in the presence of PEO164 free chains, against concentration.

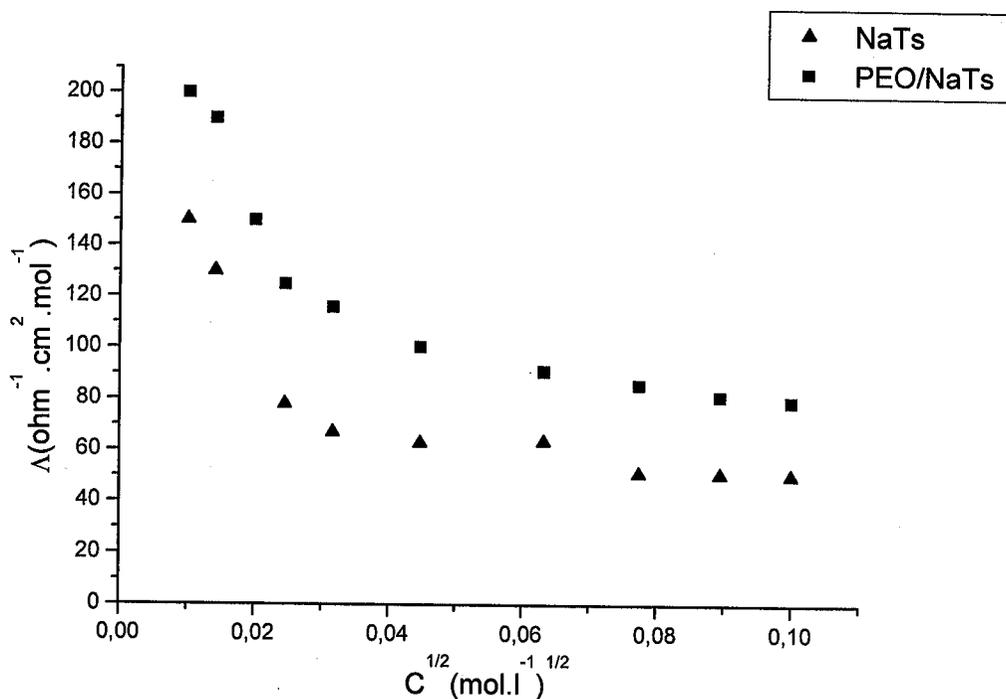
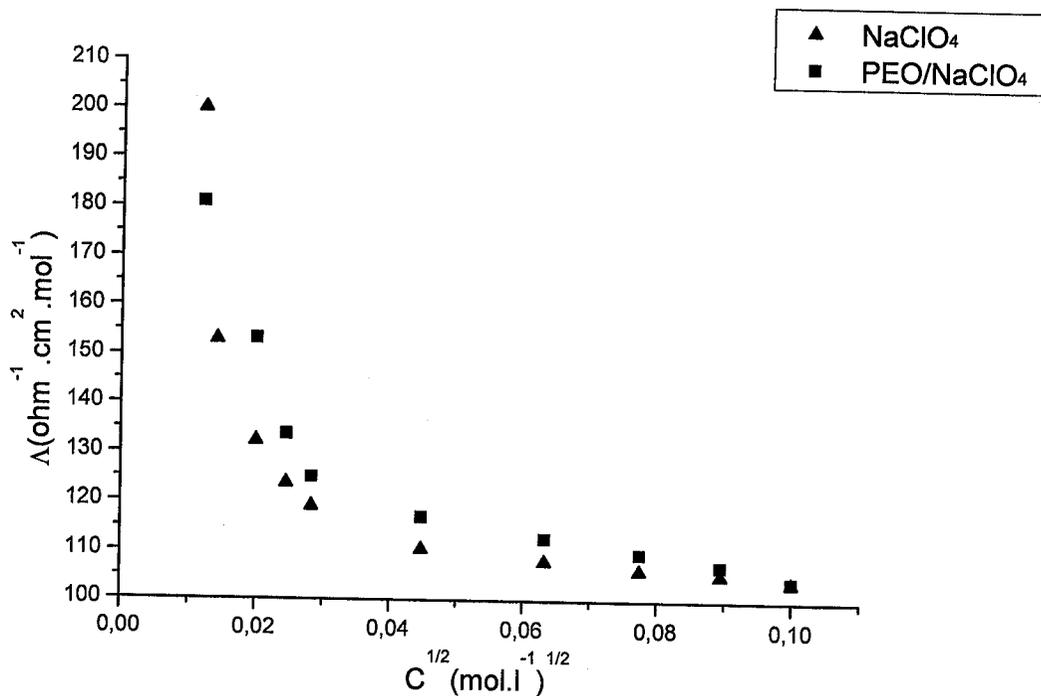
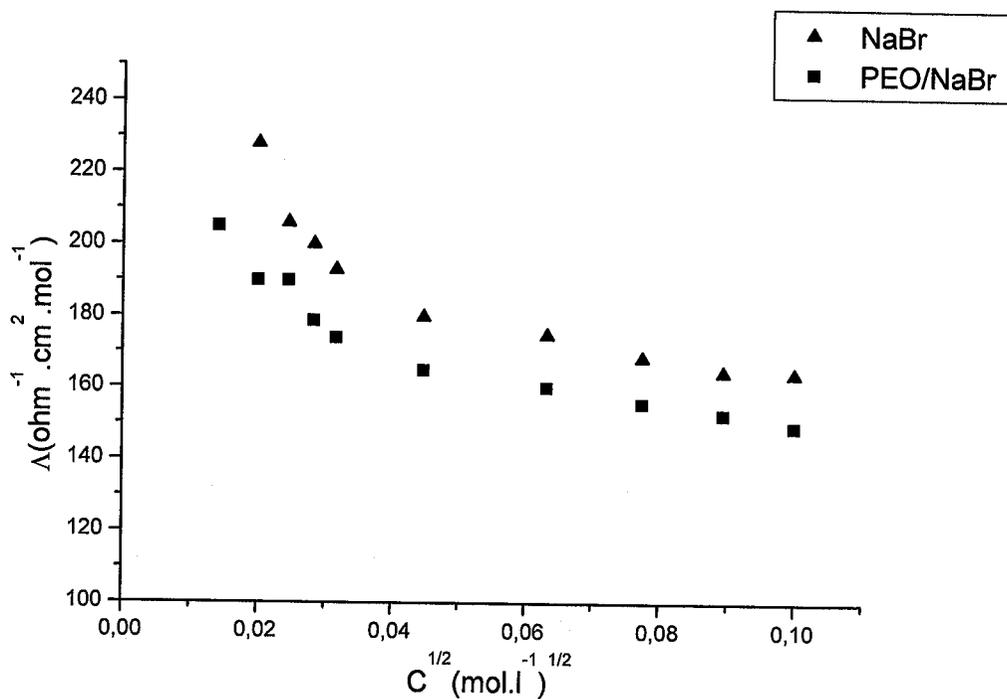


Fig. 3: molar conductivity of NaTs salt and PEO/NaTs mixtures vs.  $C^{1/2}$ .

(▲) NaTs; (■) POE/NaTs



**Fig. 4:** molar conductivity of NaClO<sub>4</sub> salt and PEO/NaClO<sub>4</sub> mixtures vs.  $C^{1/2}$ .  
 (▲) NaClO<sub>4</sub>; (■) POE/NaClO<sub>4</sub>



**Fig. 5:** molar conductivity of NaBr salt and PEO/NaBr mixtures vs.  $C^{1/2}$ .  
 (▲) NaBr; (■) POE/NaBr

These results show that salt conductivity values are slightly influenced by PEO164 chains. This variation may be attributed to salt dissociation degree which is different from two mediums: water and water/PEO164 mixture. Figure 6 gives the conductivity of PEO164/NaX (X=Ts, ClO<sub>4</sub> and Br) mixtures as a function of concentration.

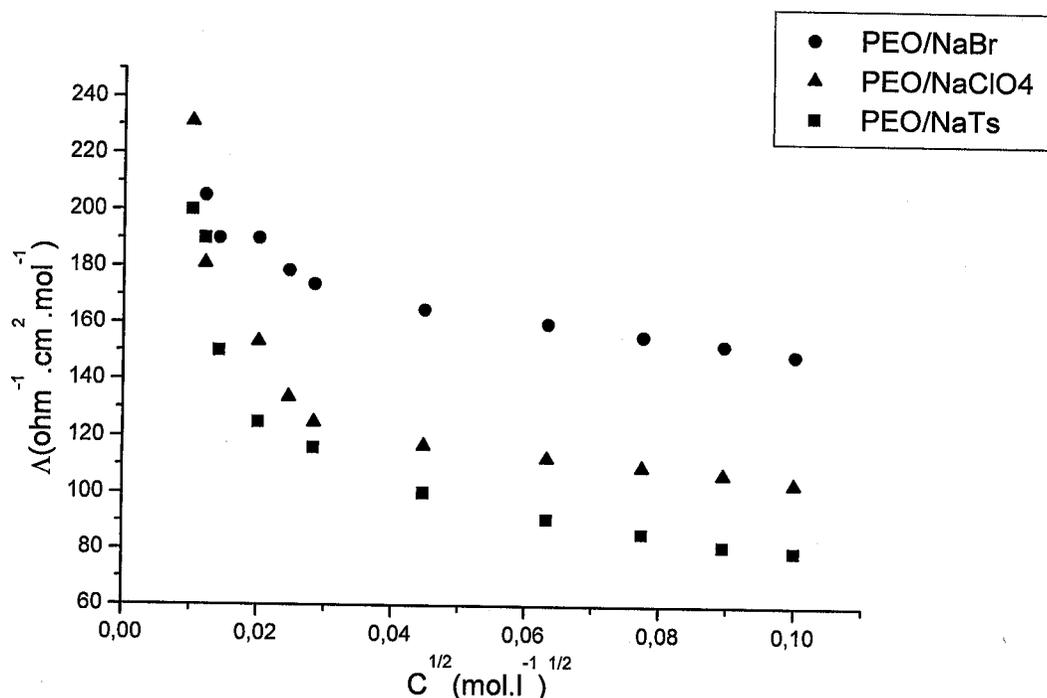


Fig. 6: molar conductivity of PEO/NaX mixtures vs.  $C^{1/2}$ .

(•) PEO/NaBr; (▲) POE/NaClO<sub>4</sub>; (■) PEO/NaTs

We can see that  $\Lambda$  follow the sequence  $\Lambda(\text{PEO164/Ts}) < \Lambda(\text{PEO164/ClO}_4) < \Lambda(\text{PEO164/Br})$  corresponding to the same order of NaX conductivities in the absence of PEO164 chains. We deduce from these salt results that the found conductivity order, for the systems P4VP164X, cannot be ascribed to the electrostatic interaction of counter-ion with PEO164 chains. So, the conductivity values of our polyelectrolyte solutions depend mainly on the association of counter-ions with the backbone  $N^+$  charges. The grafted PEO164 chains have a screening effect between the counter-ions and  $N^+$  polycation. Indeed, in our systems, PEO side-chains contain repeated ether oxygen atoms in each structural unit along PEO chain where ether oxygen atoms form readily hydrogen bonds [16].

Such structure may decrease ion-polyion association and hence increases counter-ion mobility. More the size of counter-ion is important and more this screen effect is higher. This

may explain the order in experimental conductivity sequence obtained for this polyelectrolyte set.

In the condensation theory, the most important factor describing the solution properties of the polyion is the linear charge density parameter  $\xi$  defined as:

$$\xi = e^2 / (Dk_B T b) \quad (1)$$

where  $e$  is the unit electrostatic charge,  $D$  is the bulk solvent dielectric constant,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature and  $b$  is the average charge spacing along the contour of the polymer. The theory indicates that for  $\xi < |z_c|^{-1}$ , where  $z_c$  is the counter-ion valence, there are no condensed counter-ions. When  $\xi > |z_c|^{-1}$ , sufficient counter-ions will condense on the polyion to lower the value of the charge density parameter until  $\xi$  reaches the critical value  $\xi_c = |z_c|^{-1}$ . This charge reduction modifies the electrophoretic mobility of the polyion. The fraction  $f$  of uncondensed counter-ions is [12]:

$$f = 0.866 |z_c|^{-1} \xi^{-1}. \quad (2)$$

These free counter-ions remain in the environment of the polyion and their behavior may be treated by a Debye-Huckel theory. The value of  $b$  was geometrically calculated from the molecule configuration in its fully extended state. Distances of the C-C and the C-N bonds are 1.5 Å and the C-C-C (or C-C-N) angle is 109.5°. Considering these assumptions, the value of  $b$  is 4.9 Å, which yields  $\xi = 1.45$  and  $f = 0.597$ . We assume that the radius of the rod-like polymer cylinder is equal to the length of PEO164 chain in its fully extended state. So, for P4VP164Ts,  $a = 16.04$  Å.

The main equation [2, 17, 18] for the equivalent conductivity of a salt-free polyelectrolyte solution is:

$$\Lambda = f (\lambda_p + \lambda_c^0) \quad (3)$$

where  $\lambda_p$  is the molar polyion conductivity, derived from the equation which considers both electrophoretic and relaxation effects [12]

$$\lambda_p = \frac{279 A |z_c|^{-1} |\ln \kappa a|}{1 + 43.2 A (|z_c|^{-1} \lambda_c^0)^{-1} |\ln \kappa a|} \quad (4)$$

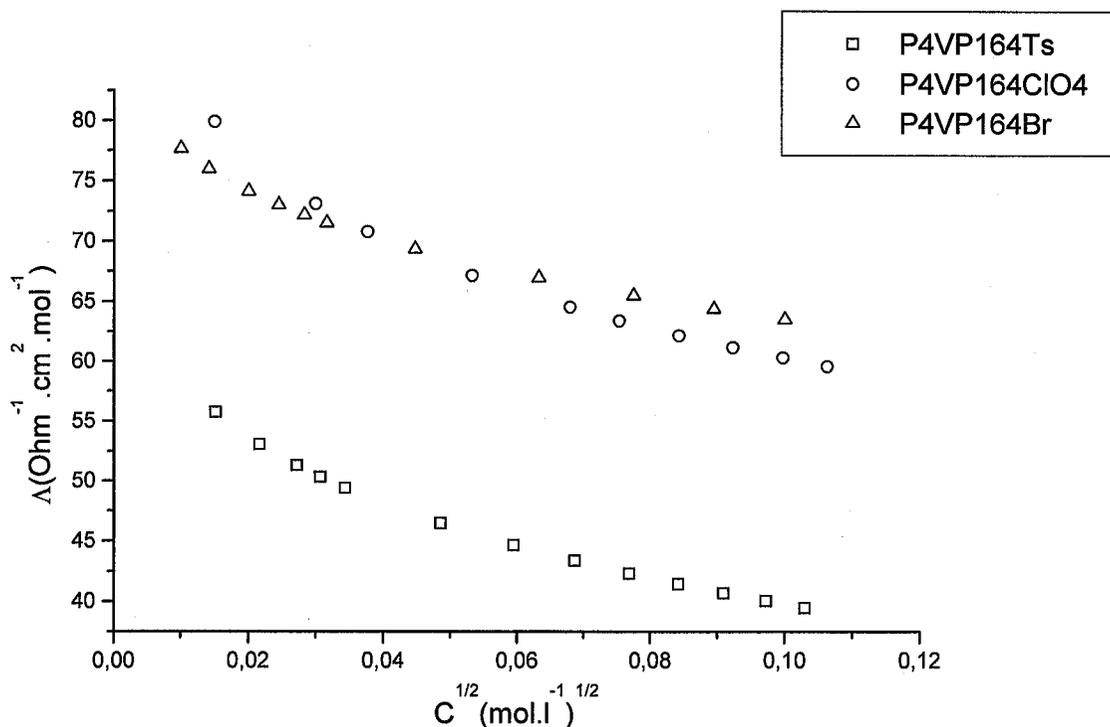
and  $\lambda_c^0$  the limiting counter-ion conductivity. The parameter  $f$  is the fraction of uncondensed counter-ions [12]. The parameter  $a$  is the radius of the macromolecular rod, while

$A = (Dk_B T)/(3\pi\eta_0 e)$ , where  $\eta_0$  is the solvent viscosity. In equation (4), the parameter  $\kappa$  is the Debye screening constant, which is defined by:

$$\kappa^2 = 4\pi e^2 \cdot 10^{-3} N_A C_P |z_c| / Dk_B T \quad (5)$$

where  $N_A$  is the Avogadro number and  $\lambda_C^0$  the limiting counter-ion conductivity.

In figure 7, the molar conductivity  $\Lambda_{th}$  was calculated from equation (3) assuming that  $f$  is constant for the three polyelectrolytes.  $\Lambda_{th}$  increases with decreasing counter-ion size, whereas the experimental ones follow the opposite order, as it was seen in figure 1 for the investigated systems.



**Fig. 7:** Theoretical molar conductivity vs. the square root concentration of P4VP164X. (◇) P4VP164Br; (○) P4VP164ClO<sub>4</sub> and (□) P4VP164Ts.

From expression of  $\lambda_p$  we can see that for the same polyelectrolyte concentration,  $\lambda_p$  is directly proportional to  $\lambda_C^0$  and hence, is related to the counter-ion nature. This may explain the order of polyelectrolyte conductivity in figure 7. The disagreements between theoretical (fig. 7) and experimental results can be attributed to various effects coexisting in our polyelectrolytes, such as deviations from Manning theory, based on the assumption of an infinitely line charge model. Indeed, it was found [11, 19] that, in the dilution limit counter-ion condensation does not occur for polyions of finite length. In addition, polyion-polyion

interactions are neglected regardless of polyelectrolyte concentrations. However, it is not the case in salt-free solutions, where counter-ion mobility may increase at higher concentrations. Furthermore in Manning model, the dielectric constant is taken as that of the pure bulk solvent. The fraction of counter-ions condensed on the charged polyion is independent of concentration and radial dimensions of the polyelectrolyte. This means that the screen effect of PEO164 chains on counter-ions, in the investigated systems, is not taken into account by the condensation theory. However, many authors [20-24] have found  $f$  to vary with the nature of counter-ion and concentration.

## V. Conclusion

Counter-anion effect on conductivity has been determined by using three polyelectrolytes P4VP164X comb-like polymers with different counter-ions:  $X = \text{Br}, \text{ClO}_4$  and Ts. The results show that polyelectrolyte conductivity increases with increasing counter-ion size. Such behavior may be attributed to dissociated form of counter-ion which is encouraged by the screening effect of PEO164 side chains. Indeed these latter forms a steric screen between counter-ions and polyion charges which decreases polyion-counterion associations and hence increases counter-ion mobility.

Our experimental results, expressed in terms of Manning model, don't give expected behavior for our system. In fact, theoretical expressions for the conductivity at finite concentrations don't take into account the local polymer structure. Thus, J.C.T. Kwak et al. [5] have predicted that the extent of branching of the polyion may lead to both qualitative and quantitative differences in the equivalent conductivity. In our case, the steric screening, seen above, is not considered in the Manning theory.

The variation of the conductivity versus the investigated system concentration exhibits a typical polyelectrolyte behavior. The polycation mobility was found to be dependent on the counter-anion nature. Thus, the polyelectrolyte conductivity increases with the ion size  $\Lambda_{\text{Br}} > \Lambda_{\text{ClO}_4} > \Lambda_{\text{Ts}}$ . This shows that voluminous ions are weakly or not associated to the backbone.

**Acknowledgements:** This work has been partially supported by *the Agence Nationale du Développement de la Recherche Univesitaire (ANDRU)* in Algeria.

## References

- [1] J.R. Huizenga, P.F. Grieger, and F.T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2636 (1950)
- [2] H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.*, **30**, 47 (1958)
- [3] A. Oth and P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **56**, 43 (1952)
- [4] H. Vink, *Makromol. Chem.*, **183**, 2273 (1982)
- [5] J. C. T. Kwak and R. C. Hayes, *J. Phys. Chem.*, **79**, 265 (1975)
- [6] J. Szymczak, P. Holyk, and P. Ander, *J. Phys. Chem.*, **79**, 269 (1975)
- [7] J. C. T. Kwak and A. J. Johnston, *Can. J. Chem.*, **53**, 792 (1975)
- [8] R. E. Nelson and P. Ander, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1691 (1971)
- [9] Shouping Liu, Honbin Jia, Du Yang, Faxiang Ji, *Polym. International*, Vol. **48**, 11, (1999) pp-1080-84
- [10] H.E.Rios, L.N.Sepulveda and C.I.Gamboa, *J. Polym. Sci.*, **28**, 505 (1990)
- [11] H. Abramovic and C. Klofutar, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1295 (1997)
- [12] G. S. Manning, *J. Phys. Chem.*, **79**, 262 (1975)
- [13] A. Mansri, Y. Frere, C. Chovino and P. Gramain, *Designed Monomes and Polymers*, Vol. **3**, 55 (2000)
- [14] G. Johansson, A. Hartmann and P. A. Albertsson, *Eur. J. Biochem.*, **33** 379 (1983)
- [15] Robinson, R. A. and Stokes, R. H., *Electrolyte Solutions*, 2<sup>nd</sup> Edn. Butterworths, London, 1959, p.457
- [16] F. E. Bailey and J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, pp. 88-90 Academic Press N.Y. (1976)
- [17] R. A. Mock, C.A. Marshall, and T.E. Slykhouse, *J. Phys. Chem.*, **58**, 498 (1954)
- [18] H. P. Gregor and D. H. Gold, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1347 (1957)
- [19] Kobayashi, M. Uchiyama, K. Shigehara, E. Tsuchida, *J. Phys. Chem.* **89**, 987 (1985)
- [20] D. Dolar, J. Span and S. Isakovic, *Biophys. Chem.*, **1**, 312 (1974)
- [21] N. Shavit, *Isr. J. Chem.* **11**, 236 (1973)
- [22] H. Vink, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 85, 699 (1989)
- [23] J. Skerjanc and K Kogej, in *ACS Symposium Series 548, Macro-ion Characterisation*. American Chemical Society, Washington, p. 268 (1994)
- [24] E. Nordmier, *Polym. J.* **26**, 39 (1994)

## Discussion générale

### Publication n°1 :

La courbe de conductivité molaire  $\Lambda$  des polymères P4VPPEOTs en fonction de la concentration est similaire à celle des solutions de polyelectrolytes sans sel ajouté (figure 2). A une concentration fixe,  $\Lambda$  augmente sensiblement avec la longueur de la chaîne de PEO. Les conductivités molaires limites  $\Lambda_0$  suivent le même ordre que  $\Lambda$ . Cette variation de conductivité ne peut être due au nombre d'espèces ioniques sur le polyion, puisque chaque polyelectrolyte porte une charge ionique et un substituant PEO par motif pyridinique. Elle doit être due aux propriétés physiques réelles des polyelectrolytes. Il est bien connu, en effet, que la condensation des contre-ions sur les polyions tend à faire diminuer le nombre d'espèces ioniques libres et que les sels de bas poids moléculaires montre une conductivité beaucoup plus élevée que celle des polyelectrolytes. Le problème est de savoir comment la présence des chaînes latérales peut influencer sur ce comportement.

Dans le but de comprendre le comportement global de ces systèmes, nous avons mesuré les conductivités des sels moléculaires formant ces polymères. La figure 3 montre la conductivité des sels EtPy 164Ts et NaTs en fonction de la concentration. Les résultats montrent un comportement similaire de ces deux sels, ce qui permet de conclure que la chaîne de PEO n'a aucun effet sur la conductivité de EtPy164Ts. On peut déduire donc que les chaînes latérales n'affectent pas la mobilité des petites espèces ioniques et qu'il n'y a pas d'interaction spécifique entre la chaîne PEO et l'anion tosylate.

On peut supposer qu'à dilution infinie un polymère ne subit aucun effet de condensation des contre-ions et qu'il se comporte comme le sel moléculaire équivalent. Ainsi le rapport  $\Lambda_0(\text{polymère}) / \Lambda_0(\text{sel})$  serait proche de la fraction  $f$  de contre-ions non condensés sur le polyion. La valeur  $f = 0.7$  pour P4VP164Ts est plus élevée que celle calculée par le modèle de Manning ( $f = 0.3$ ). Il semble que le P4VP750Ts se comporte comme un polyelectrolyte où la condensation n'a pas lieu ( $f = 0.87$ ).

La figure 4 montre la conductivité du sel NaBr seul et en présence de chaînes libres de PEO de poids moléculaires semblables à celui des chaînes latérales des polyelectrolytes étudiés. La conductivité de NaBr est légèrement plus basse en présence des PEO. Un tel comportement peut être expliqué par les interactions des PEO avec  $\text{Na}^+$ , cela aurait pour

résultat une diminution de mobilité de ces cations. La présence de PEO dans la solution saline tend à faire décroître sa conductivité, et donc les interactions entre les chaînes PEO et les contre-ions ne peuvent expliquer le comportement de nos polyelectrolytes.

L'équation suivante a été utilisée pendant longtemps pour décrire la conductivité d'un polyelectrolyte :

$$\Lambda = f (\lambda_p + \lambda_c)$$

Dans la théorie de condensation de Manning,  $f$  est la fraction de contre-ions non condensés sur le polyion,  $\lambda_c^0$  est la conductivité limite du contre-ion et  $\lambda_p$  est la conductivité du polyion qui peut être calculée dans le même modèle (équation 4). Il doit être souligné que, dans cette approche,  $f$  serait indépendante de la nature du substituant R ou de la longueur de la chaîne latérale de PEO. Suivant l'hypothèse de chaîne complètement tendue  $f = 0.303$  (équations 1 et 2). Dans l'expression de  $\lambda_p$  figure le rayon  $a$  de la chaîne macromoléculaire. Pour le P4VP15Ts, le diamètre du cylindre est proche de 5.5 Å. Pour les polymères greffés, nous avons tenu compte des greffons PEO, pour l'évaluation du rayon de la chaîne, puisque la mobilité du polyion est réduite par leur présence. Pour la conformation des chaînes PEO, on a considéré les deux situations suivantes : les chaînes de PEO ont une conformation complètement tendue, ou ont une conformation gaussienne.

Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées dans le cas de P4VP15Ts, en considérant les chaînes tendues. Pour les autres polyelectrolytes, la conductivité calculée diminue lorsque  $a$  augmente (équation 4), alors que les valeurs expérimentales montrent que  $\Lambda$  augmente avec le rayon  $a$ . Cela signifie que dans tout le domaine de concentration, les conductivités calculées sont beaucoup plus basses que celles observées expérimentalement. Ces résultats seraient dus à l'invalidité de l'équation 2 pour ces polymères greffés. Il doit être admis que la fraction des contre-ions libres est plus élevée et qu'elle augmente avec la longueur de PEO. Une possible évaluation d'un tel effet peut être obtenue en calculant  $f$  comme le rapport de  $f = \Delta / (\lambda_p + \lambda_c^0)$ , où  $\Delta$  est la conductivité molaire mesurée du polyelectrolyte. La figure 6 représente la fraction  $f$  en fonction de la concentration. Pour les valeurs élevées de PEO, les ions tosylates semblent être libres en solution. Ce résultat suggère que la condensation des contre-ions est gênée par la présence des chaînes PEO. Comme première hypothèse, on peut supposer que les chaînes PEO exercent un effet stérique sur les contre-ions tosylates. La fraction en volume calculée dans le cas de P4VP750Ts est égale à 1 ce qui semble raisonnable de penser que les PEO ont un effet stérique sur les contre-

ions. De plus, la taille des contre-ions tosylates est relativement grande (7 à 8 Å). On doit supposer que, dans le cas de P4VP164Ts et P4VP350Ts, une fraction beaucoup plus élevée d'anions peut atteindre le polyion. Le concept de rayon de giration ne peut être appliqué aux chaînes à bas degrés de polymérisations. On peut s'attendre à une conformation beaucoup plus tendue pour le P4VP164Ts et P4VP350Ts et par conséquent une fraction en volume de PEO plus petite autour de la chaîne principale et une accessibilité plus facile de l'anion tosylate aux charges N<sup>+</sup>.

Une difficulté reste à discuter dans ce modèle. On peut s'attendre, même dans le cas de P4VP750Ts à une conformation plus tendue des chaînes de PEO. En effet la densité élevée de greffage de ces chaînes qui se trouvent dans un bon solvant (eau) à 25°C favorise la répulsion entre elles et donc leur extension. Cependant il ne doit pas être oublié que les PEO contiennent des atomes d'oxygène qui peuvent être considérés comme électronégatifs, ce qui explique leurs propriétés de complexation avec les cations. La conformation réelle des chaînes latérales de PEO est donc probablement le résultat d'équilibre subtil entre, d'une part l'interaction monomère-monomère qui favorise l'extension des chaînes et, d'autre part, l'interaction avec les charges cationiques qui favorise leur « collapse » autour du squelette.

#### **Publication n°2 :**

Dans le but de voir l'effet de la taille du contre-ion sur la mobilité du polyelectrolyte, nous avons préparé, par une polymérisation spontanée, une série de trois polymères ayant le même squelette et qui diffèrent par la nature et la taille du contre-ion : P4VP164Br, P4VP164ClO<sub>4</sub> et P4VP164Ts. Ce type de polymérisation donne un polyelectrolyte totalement chargé : chaque motif pyridinique du squelette porte une charge positive.

Les conductivités molaires  $\Lambda$  de ces polyelectrolytes cationiques, en solution aqueuse, sont déterminées dans le domaine de concentration compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M à 25°C. La figure 2 montre que ces systèmes ont un comportement typiquement polyelectrolytique : d'abord une légère augmentation de la conductivité lorsque la concentration diminue, suivie par une croissance rapide dans le domaine dilué. On remarque aussi que, pour une concentration donnée du polyelectrolyte,  $\Lambda$  augmente avec la taille du contre-ion :  $\Lambda(\text{P4VP164Br}) < \Lambda(\text{P4VP164ClO}_4) < \Lambda(\text{P4VP164Ts})$ . Un tel comportement ne pouvait être prévisible si on considère les résultats de plusieurs auteurs. En effet, dans la plupart des cas,

pour une concentration fixe du polymère, les valeurs de  $\Lambda$  suivent le même ordre que les conductivités molaires limites des contre-ions. Ces résultats peuvent être attribués à une augmentation de la mobilité du contre-ion allant de P4VP164Br à P4VP164Ts. La conductivité de ces systèmes pourrait être sensible à la structure du polycation et particulièrement à la présence des chaînes latérales de PEO 164. Pour vérifier cela nous avons reporté sur les figures 3,4 et 5 respectivement la conductivité des sels : NaTs, NaClO<sub>4</sub> et NaBr seuls et en présence des chaînes libres de PEO164. Les résultats montrent que le comportement de ces sels est peu influencé par la présence des PEO164. La figure 6 donne la conductivité des mélanges PEO164 / NaX (X = Ts, ClO<sub>4</sub> et Br) en fonction de la concentration. Dans ce cas  $\Lambda$  suit l'ordre :  $\Lambda(\text{PEO164/ Ts}) < \Lambda(\text{PEO164/ ClO}_4) < \Lambda(\text{PEO164 / Br})$  correspondant au même ordre que celui des conductivités molaires des solutions de NaX en absence des chaînes libres de PEO164 :  $\Lambda(\text{Na Ts}) < \Lambda(\text{NaClO}_4) < \Lambda(\text{NaBr})$ . On peut déduire de ce résultat que l'ordre de conductivité trouvé pour les systèmes P4VP164X ne peut être attribué à des interactions électrostatiques entre le contre-ion et les chaînes latérales de PEO164. Donc les valeurs de conductivité des polyelectrolytes dépendent essentiellement de l'association des contre-ions avec les charges N<sup>+</sup> du squelette. L'encombrement stérique des chaînes greffées de PEO164 gêne l'accès du contre-ion aux charges du polycation. En effet, dans nos systèmes, chaque chaîne latérale de PEO a, dans chaque unité structurale, des atomes d'oxygène, de la fonction éther, qui peuvent aisément former des liaisons hydrogène avec la chaîne latérale voisine. De plus, l'atome d'oxygène, étant électronégatif, peut être attiré par les charges N<sup>+</sup> du polycation. Une telle structure peut faire décroître l'association des contre-ions au polyion et par conséquent la mobilité des contre-ions peut augmenter. Plus la taille du contre-ion est grande et plus l'effet stérique est important. C'est ce qui peut expliquer l'ordre de conductivité obtenu expérimentalement.

Dans la figure 7, sont représentés les conductivités molaires théoriques  $\Lambda_{th}$  calculées à partir de l'équation 3 basée sur le modèle de Manning. La fraction de contre-ions non condensés est supposée constante pour les trois polyélectrolytes. Contrairement à ce qui a été trouvé pour les conductivités expérimentales (figure 1),  $\Lambda_{th}$  augmente avec la taille du contre-ion :

$\Lambda_{th}(\text{P4VP164Ts}) < \Lambda_{th}(\text{P4VP164ClO}_4) < \Lambda_{th}(\text{P4VP164Br})$ . Ceci peut être expliqué par l'expression théorique de la conductivité du polyion  $\lambda_p$  (équation 4). En effet, dans cette

équation  $\lambda_p$  est directement proportionnelle à la conductivité molaire limite du contre-ion  $\lambda_0 c$ , pour une concentration fixe du polyélectrolyte.

Le désaccord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques peut être attribué à plusieurs effets qui coexistent dans nos systèmes. En effet, le modèle de Manning néglige les interactions polyion-polyion, sans tenir compte de la concentration du polyélectrolyte. Cependant, ce n'est pas le cas des solutions de polyélectrolyte sans sel ajouté, où la mobilité des contre-ions peut augmenter dans le domaine concentré. De plus, ce modèle suppose que la fraction de contre-ions condensés sur le polyion est indépendante de la concentration et des dimensions radiales du polyélectrolyte. Cela signifie que l'effet écran des chaînes de POE164 sur les contre-ions n'est pas pris en considération dans la théorie de la condensation. Cependant plusieurs auteurs ont trouvé que  $f$  varie avec la nature du contre-ion et la concentration du polyélectrolyte.

NUMERO  
الرقم

مكان التواجد  
LIEU.

لترقيم  
الإستدلال

TITRE.  
عنوان

Influence de la structure chimique des poly(4-vinyl pyridine),  
quaternisés par des polyoxydes d'éthylène sur les propriétés  
conductimétriques en solution aqueuse.

AUTEUR  
مؤلف

BENNAÏNSOUR Kamal

GRADE  
الرتبة

Docteur d'état es. Sciences

DATE DE SOUTENANCE.

01/07/04

تاريخ المناقشة

LIEU DE SOUTENANCE

Université ABOU BAKR BELKAÏD

مكان البحث

Tlemcen.

DIRECTEUR DE RECHERCHE

NANSRI Ali

مدير البحث

SPECIALITE

CHIMIE

الكيمياء

SOUS-SPECIALITE

CHIMIE-PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE

التخصص الفرعي

LANGUE.

FRANÇAIS

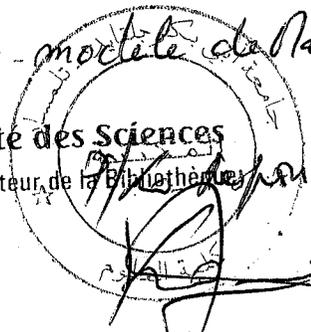
اللغة

MOTS CLES SI POSSIBLE:

كلمات المفتاحية إذا أمكن:

polyelectrolytes - polymère hydro-solubles - conductivité - molécule de Nann  
effet stérique.

Faculté des Sciences  
Conservateur de la Bibliothèque



# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Le but principal de ce travail était d'apporter une contribution à la compréhension des interactions contreions- polyions. Nous avons essayé de montrer l'influence de la structure globale du polyelectrolyte sur l'association du contre-ion au polyion par la méthode conductimétrique.

Dans la première partie, l'attention a été portée sur la structure du polyion. Pour cela, nous avons préparé quatre polymères poly (4-vinylpyridine) (P4VP) totalement greffés par des chaînes latérales de PEO de différentes longueurs : P4VP 15Ts, P4VP164Ts, P4VP350Ts et P4VP750Ts, le contre-ion étant dans tous les cas l'anion tosylate. Nos résultats montrent une grande influence de la taille des PEO sur la conductivité des polyelectrolytes en solution aqueuse. La conductivité de ces systèmes augmente avec la longueur des chaînes latérales dans tout le domaine de concentration étudié. Le modèle géométrique proposé permet d'expliquer aisément ces résultats à travers un simple effet stérique. En effet, dans le cas P4VP750Ts, la fraction en volume calculée des chaînes de PEO, autour du squelette, est proche de 1. La conformation gaussienne supposée dans ce modèle peut être appliquée aux systèmes dont les chaînes latérales de PEO sont longues mais ne peut décrire le comportement observé pour les systèmes à courtes chaînes. Il est supposé que la conformation de ces courtes chaînes est beaucoup plus tendue ce qui rend possible l'accessibilité des contre-ions aux charges cationiques. De plus, il est probablement utile de tenir compte des attractions entre les fonctions éther et la charge positive des motifs pyridiniques.

La seconde partie de ce travail avait pour but de déterminer l'effet de la taille du contre-ion sur la mobilité du polyelectrolyte. Trois polymères P4VP totalement greffés par les chaînes de PEO164 ont été préparés : P4VP164X (X = Br, ClO<sub>4</sub> et Ts). Les résultats montrent que la conductivité de ces polyelectrolytes augmente avec la taille du contre-ion. Un tel comportement peut être attribué à la forme dissociée du contre-ion. Celle-ci est favorisée par l'effet stérique des chaînes latérales de PEO164. En effet, ces dernières forment un écran entre les contre-ions et les charges du polycation. Plus le contre-ion est volumineux et plus l'association du contre-ion au polyion est faible, ce qui entraîne une augmentation de la mobilité des contre-ions.

Nos résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés par la théorie de condensation de Manning. En fait, les expressions théoriques de la conductivité à des concentrations finies

ne tiennent pas compte de la structure locale du polymère. Dans notre cas, l'effet stérique n'est pas considéré dans cette théorie.

Ainsi, ces résultats sont intéressants dans la mesure où ils montrent que le comportement du polyelectrolyte et donc l'association polyion-contreion peuvent être contrôlés en ajustant la longueur des chaînes latérales et la taille du contre-ion.