

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



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

**Mémoire**

Pour l'obtention du diplôme de

**Magistère en chimie**

Option: Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaire

Présenté par

***Bouchikhi Nouria***

**Comportement en solutions aqueuses du système  
copolymère cationique/ SDS (P4VP modifiés/SDS) -  
Influence du degré de neutralisation**

Soutenu publiquement le 18 Décembre 2010 devant la commission d'examen composée de:

<b>Mr. Choukchou-Braham Abdelrahim</b>	<b>Président</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>
<b>Mr. Didi Mohamed Amine</b>	<b>Examineur</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>
<b>Mr. Harek Yahia</b>	<b>Examineur</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>
<b>Mr. Medjahed Kouider</b>	<b>Examineur</b>	<b>Maitre de conférences</b>	<b>Université de Tlemcen</b>
<b>Mr. Ali Mansri</b>	<b>Encadreur</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>

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

## **Remerciements**

*Louange à notre seigneur « ALLAH » qui nous a dotés de la faculté de raisonnement. ALLAH qui nous a donné la force et le courage afin de parvenir à élaborer ce modeste travail.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur A. MANSRI. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire*

*En premier lieu, je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A. MANSRI qui m'a encadré quotidiennement tout au long de ces trois années... Je le remercie également pour leur ouverture d'esprit face à mes élucubrations scientifiques et pour les nombreuses discussions sans lesquelles je n'aurais pas compris grand-chose.*

*Vous avez fait preuve de disponibilité et de patience, et m'avez fait partager votre grande culture, pas uniquement scientifique d'ailleurs. Vos conseils et bien sûr vos compétences m'ont guidée et m'ont permis de m'interroger sur ce à quoi doit ressembler un bon chercheur. Pour tout cela, je vous dis un grand merci Monsieur A. Mansri.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Choukchou-Braham Abdelrahim, pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur Didi Mohamed Amine, Monsieur Harek Yahia et Monsieur Medjahed Kouider pour accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Je remercie également Madame E. Sid lakhdar née Choukchou- Braham pour ses conseils, Messieurs : K. Medjahed, I. Benabadji, et L.Tennouga pour leurs aides et leurs encouragements. Je suis reconnaissante à Monsieur Z. ARRAR Chef de département de Chimie pour son aide.*

*Je remercie également toute l'équipe de Laboratoire de chimie organique macromoléculaire dirigé par Monsieur le professeur M. Belbachir, Université d'Oran, d'avoir effectué l'analyse FTIR et RMN.*

*Je tiens à remercier également Mr M. Boufateh le responsable technique du laboratoire de chimie physique du département de chimie de l'université de Tlemcen pour son aide et sa disponibilité durant la réalisation des mesures tensiométriques.*

*J'adresse mille mercis à tous mes enseignants depuis l'école primaire jusqu'à l'université.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer et qui ont ainsi contribué directement ou indirectement à l'accomplissement de ce travail au plan scientifique, administratif et relationnel. Je savais l'importance des bonnes relations humaines ; ce parcours m'a renforcé dans ces convictions. Un sourire, un bonjour, une parole aimable ont agrémenté les journées au laboratoire.*

*je remercie tout particulièrement les autres chercheurs de ma promotion : Wassila pour ses conseils et son soutien morale surtout, Brahim pour son savoir, ses conseils et l'aide qu'il m'a fourni au cours de ce travail Plus que merci à Bouziane, M'hamed pour leur amitié, et leurs regards pleins d'encouragements et de réconforts.... J'ai découvert une autre famille avec vous quatre : Wassila, Brahim, Bouziane, M'hamed, (café, petits gâteaux, m'ktefa... causettes diverses ...etc.) qui a créé une estime réciproque et une confiance rassurante.*

*Je n'oublie pas tous mes collègues du LAEPO grâce à qui ces années sont passées de façon très agréable, vous étiez le plus nécessaire; Samia et Soraya.*

*Egalement un merci particulier pour mes amis : Z. Djamaa, C. Guazwali , Z. Amine K. Abelrahim, , F. Derguel qui ont fini un peu avant moi et courage à celle qui suit, pour toutes les pauses-café et discussions, Nos fous rires et nos bons moments pendant les deux ans, resteront d'excellents souvenirs. O.Baba, N.Ramdani, F. Mhamdi, pour leurs aides et leurs bonnes humeurs et humours.*

*Je tiens à remercier aussi mes copines de chambre qui ont su m'apporter la détente et la joie durant les périodes de stress ainsi que pour leur amitié et leur soutien : Souad, Sarah, Khadidja, , Imane , Ikrame.*

***Je terminerai en pensant, sans les nommer à tous ceux que j'ai croisé sur mon chemin et qui ont contribué à rendre possible mon parcours.***

## *Dédicace*

*Je tiens tout particulièrement à dédier ce travail du mémoire de magistère à Monsieur Ali MANSRI, Professeure à l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, pour son suivi, ses conseils et ses directives.il a su me guider et m'apporter une aide inestimable lors de l'élaboration de mon travail de recherche.*

*Monsieur MANSRI, un grand merci pour tout ce que vous m'avez appris.*

- *À mes parents, pour leur soutien permanent, constant et surtout sans aucune faille ; avec la patience et la confiance que vous avez toujours placée en moi, vous m'avez permis d'avancer en toute quiétude. J'espère qu'ils trouveront en ce modeste travail une récompense de ce qu'ils ont fait et je leurs demande pardon pour tous les moments de tension que j'ai causé à la maison.*
- *À mon fils imrane, pour sa patience surtout.....*
- *À mes frères et soeurs et toutes leurs familles pour leur soutien depuis toujours. Leur contribution secrète n'en n'a pas moins été essentielle. Jamais je n'aurai réussit sans eux.*
- *À mon oncle « Hadj Yahia » ..... tu as toujours été soucieux de mon parcours ; ton soutien constant, tes conseils et tes marques d'encouragement pour lesquels tu as été plus qu'un oncle...*
- *À mes oncles « Mnaour » et « Mohamed » pour leurs encouragements et leur soutien*

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>4</b>

## *Chapitre I: Rappels sur les polymères*

I.1. INTRODUCTION .....	5
I.2. POLYMERES EN SOLUTION .....	5
I.2.1. Polymères neutres .....	5
I.2.2. Polyélectrolytes .....	6
I.2.3. Les polymères modifiés hydrophobes .....	8
I.3. RAPPELS SUR LE POLY(4-VINYLPYRIDINE) (P4VP).....	10
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	15

## *Chapitre II : Interaction polymère- tensioactifs analyse bibliographique*

II.1. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS .....	17
II.2.TENSION DE SURFACE ET CONCENTRATION MECILLAIRE CRITIQUE .....	21
II.2.1 Tension de surface .....	21
II.2.2 Comportement des tensioactifs dans l'eau .....	22
II.2.3 Mesure de la CMC .....	24
II.2.4 Paramètres influençant la concentration micellaire critique.....	25
II.2.5. Tensioactif utilisé .....	25
II.3. INTERACTION POLYMERE TENSIOACTIF.....	26
II.3.1 Introduction .....	26
II .3.2 Concentration d'agrégation critique CAC et PSP .....	27
II.3.3 Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif ..	28
II.3.4 Moyens d'investigation .....	28
II.3.5 Interactions polyélectrolytes modifiés hydrophobest-tensioactifs....	29
II.3.6 les complexes P4VP modifié hydrophobe –tensioactifs .....	29
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	31

### Chapitre III : Techniques expérimentales

III.1. VISCOSIMETRIE .....	34
III.2. CONDUCTIMETRIE .....	37
III.3. TENSIOMETRIE .....	39
III.4.LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMATION DE FOURIER(FTRI)	43
III.5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE .....	44
III.6. DIAGRAMMES DE PHASES .....	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	46

### Chapitre IV : partie expérimentale

Partie I : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRODUITS .....	47
IV.I.1.Synthèse du p4vp .....	47
IV.I.2.Caractérisation du P4VP .....	47
IV.I.3.Quaternnisation de p4vp avec le bromohexane .....	51
IV.I.4.Caractérisation des copolymères P4VPC <sub>6</sub> Br .....	51
Partie II : <i>ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LES P4VPC<sub>6</sub>Br 30%, P4VPC<sub>6</sub>Br 65% ET LE SDS</i> .....	55
IV.II.1 Introduction .....	55
IV.II.2. produits utilisés .....	57
IV.II.3. préparation des solutions .....	57
IV.II.4.ETUDE DU COMPORTEMENT DES P4VPC <sub>6</sub> (s) ET DU P4VP-HCl.....	58
IV.II.4.1.Etude viscosimétrique .....	58
IV.II.4.2. Etude conductimétrique .....	62
IV.II.4.3.Etude tensiométrique .....	63
IV.II.5. ETUDE DU COMPORTEMENT DU SDS .....	63
IV.II.5.1. Etude tensiométrique .....	63
IV.II.5.2. Etude conductimétrique .....	65
IV.II.5.3 Etude viscosimétrique .....	66
IV. II.6. ETUDE DU COMPORTEMENT DES MELANGE P4VPC <sub>6</sub> Br SDS .....	69
IV.II.6.1. Diagrammes de phases .....	69
IV.II.6.2. Etude tensiométrique .....	72

IV.II.6.3 Etude conductimétrique .....	78
IV.II.6.4 .Etude viscosimétrique .....	81
IV.II.7. l'effet de l'agent alkyant sur l'interaction P4VP - SDS .....	86
IV.II.7.1.Etude tensiométrique .....	87
IV.II.7.2.Etude conductimétrique .....	87
IV.II.7.3.étude viscosimétrique .....	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	91
CONCLUSION GENERALE .....	94

## LISTE DES SYMBOLES

### CARACTERES GRECS

$\alpha$	Le degré de neutralisation
$\xi_{c^*}$	Paramètre de densité de charge critique
$\xi$	Paramètre de densité de charge
$\varepsilon$	Permittivité du milieu
$\kappa^{-1}$	La longueur d'écran
$\sigma$	Conductivité spécifique
$\gamma$	Tension superficielle
$\eta$	Viscosité dynamique ou absolue
$\eta_{ciné}$	Viscosité cinématique
$\eta_{spé}$	Viscosité spécifique
$\eta_{réd}$	Viscosité réduite
$\eta_{inh}$	Viscosité inhérente
$\eta_{rel}$	Viscosité relative
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque

### CARACTERES LATINS

$C^*$	Concentration de recouvrement
$a$	Taille d'un monomère
$e$	Charge de l'électron
$f$	taux de charge
$I$	La force ionique
$C_s$	Concentration du sel
$l_B$	Longueur de Bjerrum
$k_B$	Constante de Boltzmann
$T$	température
$L_o$	Longueur de persistance intrinsèque
$L_e$	Longueur de persistance électrostatique
CMC	Concentration micellaire critique
CAC	Concentration d'agrégation critique
PSP	Point de saturation du polymère
$M_w$	Masse moyenne en poids

## LISTE DES ABREVIATIONS

P4VP	poly (4-vinylpyridine)
SDS	Dodécylsulfate de sodium
PEVP	poly (4-vinylpyridine)éthylé
BDDAC	Clorure de benzyl dimethyl dodecyl ammonium
TA	tensioactif
CPTs	Les complexes polymère- tensioactif
DDACl	chlorure de dodecyl ammonium
PE	Polyelectrolyte
PAA	Polyacid acrylic
PDMDAAC	Poly chlorure dimethyl-diallyl ammonium
PVPmI	Poly4vinyl-N-methyl piridonium iodide
PEI	polyethyleneimine
C12TAB	bromure dodecyl trimethyl ammonium
POE	Polyoxyde d'éthylène
POP	Poly oxyde de propylène
PNIPAM	poly(N-isopropylacrylamide)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
FTIR	Spectroscopie infra rouge à transformation de Fourier

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

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

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

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupements dissociables par des solvants polaires. Une partie des charges reste fixée le long du ployions ainsi formé, tandis que les charges opposées, les contre-ions, sont susceptibles de se mouvoir librement dans la solution.

L'existence de ces charges confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés Physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles. On peut citer par exemple les propriétés épaississantes et gélifiantes dans l'eau, utilisées dans la fabrication des mousses alimentaires ou dans la récupération du pétrole, ou encore les propriétés de rétention d'eau des gels, utilisés dans les couches pour bébés. Le champ d'application de ces systèmes est donc très vaste et s'étend encore à des secteurs comme la médecine, la cosmétologie, l'agro-alimentaire ou la papeterie.

Les polymères modifiés hydrophobes sont caractérisés par la présence dans leur structure de groupement ou partie polaire et hydrophobe. En présence d'eau ces derniers ont tendance à s'associer en domaines plus ou moins larges ou encore en réseau. Ces associations peuvent être intermoléculaire et donner selon la structure et la taille des macromolécules mise en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encor des micelles. Dans d'autre cas l'association est intramoléculaire par repliement des macromolécules sur elles même créant ainsi des micro domaines hydrophobe (micelles) les polymères qui les génèrent constituent alors la catégorie des polysavons.

La poly(4-vinylpyridine) est une de ces polyectrolytes présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu [1,2]. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu. Par exemple l'addition de copolymères

## *Introduction générale*

de poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [3-4]. De nouveaux copolymères thermo associatifs à squelette P4VP ont été préparés [5].

Les tensioactifs sont des molécules d'intérêt dont le squelette amphiphile laisse apparaître des propriétés de surface spécifiques. Cette particularité structurale autorise leur usage pour la formulation de produits de consommation courante tels que les détergents et les cosmétiques, mais également dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, la métallurgie, ou encore les peintures.

Le dodécylsulfate de sodium noté SDS est un tensioactif anionique largement étudié [6-7]. Il a des propriétés intéressantes grâce à la coexistence d'une chaîne alkyle et d'un groupement sulfonate de caractère très différent. Parfaitement connu, ce tensioactif est utilisé dans les produits industriels et domestiques en raison de ses propriétés moussantes et détergentes. Il est également utilisé en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire (mousses, crèmes) [8].

Les polymères et les tensioactifs sont souvent associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Les complexes formés, sont certes intéressants en raison de leurs propriétés pour les applications telles que les peintures, cosmétiques, nourriture et détergents, soulèvent de nombreuses questions fondamentales quant aux interactions qui gouvernent leur formation et comportement.

Différentes études ont été menées sur l'interaction polymère-tensioactif à l'interface eau-air, qu'il s'agisse de systèmes polyélectrolyte-tensioactif de charges opposées [9], polymère modifié hydrophobe-tensioactif [10], ou polymère neutre-tensioactif anionique [11]. Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature de ces interactions, telles que les mesures de viscosité, de conductivité, de potentiométrie, de tensiométrie, ... [12-13].

L'objet de cette étude est donc d'apporter une contribution à la compréhension du comportement de ces systèmes et de rechercher les conditions dans lesquelles ils forment des associations, et déterminer les valeurs de la concentration d'agrégation et de saturation de

## *Introduction générale*

polymère ; Nous utilisons pour cela différentes techniques d'investigation en l'occurrence la viscosimétrie, la conductimétrie et la tensiométrie pour pouvoir en déduire les principales caractéristiques de ce type de mélange.

Les systèmes choisis sont : le P4VPC<sub>6</sub>Br / SDS et le P4VPHCl/SDS.

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

Le premier chapitre décrit une revue bibliographique sur les polymères en solution ainsi que les propriétés des polyélectrolytes en solution avec une attention toute particulière pour les polyélectrolytes modifiés hydrophobes.

Le deuxième chapitre consiste en une étude bibliographique sur l'interaction polymères - tensioactifs.

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

Dans le quatrième chapitre nous présentons et nous discutons les résultats expérimentaux de l'interaction P4VPC<sub>6</sub>Br-SDS et de P4VPHCl-SDS Les principaux paramètres étudiés sont la concentration en tensioactif, et le degré de neutralisation

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Shyluk WP. J Polymer Sci, 7: 24 ;(1969).
- [2] Frechet J. Polym. Prepr. Am Chem. Soc Div. Polym Chem, 24: 340 ;(1983).
- [3] Abed .Y, Arrar .Z, Hammouti .B, Aouniti .A., Kertit .S, Mansri .A. J Chim Phys, 96: 1347; (1999).
- [4] Chetouani. K., Medjahed .K., Sid Lkhdar. E., Hammouti. B., Benkaddoum. M. et Mansri. A., corrosion science, 46:1421-2430; (2004).
- [5] Bedjaoui S. Mémoire de Magister. Algérie: Tlemcen; (2006).(travail non publié).
- [6] Zanette D, Frescura VLA. J of Coll and Interf Sci, 213: 379 ;( 1999).
- [7] Zanette D et Coll. Colloids and Surfaces, 279: 87 ;(2006).
- [8] Louis Salager J. Surfactif type et usage, Vénézuéla: Mérida; (2002).
- [9] Voisin D et Vincent B. Adv in col and inter sci, 106: 1 ;(2003).
- [10] Penott-Chang EK, Gouveia L, Fernandez IJ, Muller AJ,Saez AE. Colloids and Surfaces, 8: 38;(2006).
- [11] Prasad M, Palepu R et Moulik SP. Coll Poly Sci, 284: 871; (2006).
- [12] Goddard ED. Colloid Surf, 19:255; (1986).
- [13] Lindman B, Thalberg K. Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP. Ed CRC Boca Raton FL, 203; ( 1993).

*"L'innovation, c'est une situation qu'on  
Choisit parce qu'on a une passion brûlante  
Pour quelque chose. "*

Steve Jobs

## *Chapitre I :*

### *Rappels sur les polymères*

## I.1. INTRODUCTION:

Les polymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'unités appelées monomères. Le plus simple des polymères à considérer est l'homopolymère linéaire de formule  $(-A-)_N$ , A désigne le motif de répétition ou le monomère, et N le degré de polymérisation. Il existe ensuite un grand nombre d'architectures : multi bloc, étoile, peigne, branché.

Un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement.

Puisque Les polyélectrolytes sont des polymères chargés. Ils interagissent donc fortement avec les objets de charge opposée. Cet aspect fait l'objet d'une recherche vaste et variée, parfois exotique.

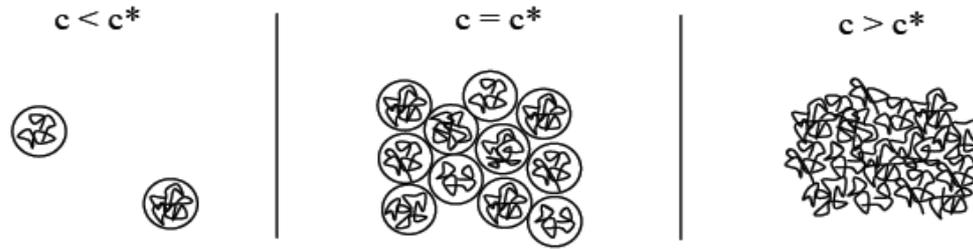
## I.2. POLYMERES EN SOLUTION:

### I.2.1. Polymères neutres :

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

#### I.2.1.1. Comportement en solution :

La conformation adoptée par les chaînes de polymères dépend énormément de la nature du solvant. La concentration en polymères est également un paramètre essentiel ; aux faibles concentrations, les chaînes n'interagissent pas entre elles, elles sont isolées, la solution est 'diluée'. Lorsque la concentration augmente, les chaînes commencent à être en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime 'semi-dilué'. La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration de recouvrement  $c^*$ . Enfin aux très fortes concentrations, les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est 'concentrée'. Lorsqu'il n'y a plus de solvant dans la solution, le polymère est à l'état fondu [1].



*Figure I.1 : illustration schématique de chaînes de polymères à différents régimes de concentration.*

## **I.2.2. Polyélectrolytes :**

### **1.2.2.1. Généralités sur les polyélectrolytes :**

Les polyélectrolytes sont des polyions portant des charges de même signe. Les chaînes sont stabilisées en solution aqueuse par les interactions électrostatiques répulsives. Ce sont des systèmes constitués de macromolécules chargées appelées macro-ions ou polyions (poly-anions ou poly-cations) qu'elles soient chargées négativement ou positivement. Les petites molécules ayant des charges opposées à celles du macro-ion sont appelées contre-ions. Il peut y avoir deux types de contre-ions. Ceux libérés par les macromolécules en solution et ceux dus à un sel ajouté. On ajoute souvent un sel à la solution pour changer la force ionique et diminuer l'effet des interactions électrostatiques par écrantage des charges. Le sel ajouté introduit des ions de charges opposées à celles des macro-ions appelés contre-ions dont la présence est absolument indispensable pour garantir l'électro neutralité globale de la solution et d'autres ions portant une charge de même signe que celle portée par les polyions appelés Co-ions. La différence dans le comportement entre les polymères neutres et les polyélectrolytes provient du fait qu'il existe un fort potentiel électrique au voisinage du polyion de la solution du polyélectrolyte qui fait que de nombreuses propriétés soient modifiées.

Les polyélectrolytes ont un double caractère, ils sont en même temps "polymère" et "électrolyte". Plus précisément, les polyélectrolytes sont dominés par l'omniprésence des polyions très gros, lourds, chargés et lents, mais par ailleurs, ils restent des mélanges de charges. Les polyméristes considèrent plus le caractère "polymère" et négligent le caractère

électrolyte. Ils considèrent une solution de polyélectrolyte comme un système ne contenant qu'une espèce de particules, les polyions qui interagissent via le potentiel effectif de type coulombien sont écrantés. Au contraire, les électrochimistes retiennent avant tout qu'un polyélectrolyte est un électrolyte. Ils ont toujours l'idée que c'est un mélange de charges mais ont tendance à négliger certaines de ces charges qui sont très importantes. Ils appliquent directement aux polyélectrolytes les lois simples des électrolytes, remplaçant simplement les faibles charges de valence des électrolytes par les fortes charges de valence de polyions [2].

### 1.2.2.2. Longueurs caractéristiques :

Dans le cas d'une chaîne de polyélectrolyte, il faut prendre en compte la présence des monomères chargés. Les contre-ions des groupes ionisables jouent un rôle important sur la charge effective du polyélectrolyte. Ils peuvent, soit s'éloigner en solution, soit resté proche de la chaîne. Dans ce cas il faut d'abord connaître certains paramètres électrostatiques :

- Le taux de monomères chargés,  $f$  (« taux de charge »), qui représente le rapport entre la taille d'un monomère  $a$  et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne.
- La force ionique  $I$ , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution, donc de la concentration en contre-ions dissociés et en sel ajouté  $C_s$ .

On peut alors définir plusieurs longueurs :

- La distance curviligne  $A$  entre les charges le long de la chaîne. ( $A = f.a$ ). Dans l'ensemble des travaux théoriques exposés, la répartition des charges est supposée homogène,  $a$  est la taille du monomère.
- La longueur de Bjerrum  $l_B$ , telle que  $e^2 / (4 \pi \epsilon l_B) = kT$  ( $e$  correspond à une charge élémentaire,  $\epsilon$  est la permittivité du milieu,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue). Elle correspond à la taille au-dessus de laquelle l'interaction électrostatique entre 2 charges élémentaires devient supérieure à l'énergie thermique  $kT$ .

- La longueur d'écran  $\kappa^{-1}$ , qui est l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. Dans l'ensemble des théories exposées, elle correspond à la longueur de Debye- Huckel  $K_{DH}^{-1}$  [3].

$$K_{DH}^{-1} = (4\pi l_B I)^{-1/2} \sim I^{-1/2}$$

Où I est la force ionique de la solution.

- La longueur de persistance des chaînes,  $L_p$ , qui caractérise la taille sur laquelle la chaîne est rigide (elle peut être calculée à partir d'une description de type loi d'échelles, ou d'un calcul purement analytique). En utilisant le modèle le plus simple, la longueur de persistance totale  $L_T$  peut s'écrire :  $L_T = L_0 + L_e$

Tel que  $L_0$  est la longueur de persistance intrinsèque (due à la rigidité naturelle de la molécule. et  $L_e$  est définie comme étant la longueur de persistance électrostatique.

- Le paramètre de densité de charge :

Manning [4] définit le paramètre de charge  $\xi$  comme le rapport

$$\xi = \frac{l_B}{l}$$

où: l: distance curviligne entre deux charges consécutives.

$l_B$ : longueur de Bjerrum.

D'après la théorie de Manning [5], il existe un paramètre de densité de charge critique  $\xi_c^*$  au delà duquel il y a condensation des contre-ions sur le polyion, de manière à ce que  $\xi$  ne dépasse pas  $\xi_c^*$ . Ce seuil est défini par rapport à la valence du contre ion.

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

### 1.2.3. Les polymères modifiés hydrophobes:

Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles contenant une faible quantité de groupements fortement hydrophobes. Typiquement, moins de 2% d'incorporation de monomères hydrophobes sont nécessaires afin d'obtenir un comportement associatif [6].

Ces segments hydrophobes sont soit des chaînes latérales, soit des chaînes greffées à la fin des macromolécules [7]. Si la chaîne squelettique hydrophile est ionique, de tels polymères modifiés hydrophobes sont appelés polymères associatifs. Le taux d'incorporation molaire des groupements hydrophobes peut être plus élevé pour des polymères ioniques, jusqu'à 10%. Le phénomène d'association qui existe dans le cas des polymères associatifs en solution aqueuse est provoqué par l'effet hydrophobe des segments apolaires qui ont alors tendance à l'agrégation avec expulsion des molécules d'eau qui les solvotent il a lieu soit entre macromolécules différentes (association intermoléculaire), soit au sein d'une même macromolécule (interaction intramoléculaire). On obtient donc des solutions micro ou nano hétérogènes et les zones riches en groupes non polaires qui ont résultent de ces associations sont considérées comme des micro ou nano domaines hydrophobes avec des tailles, structures et formes variées.

- *Polymères associatifs intramoléculaires* : les associations hydrophobes sont intramoléculaires et conduisent à un repliement de la chaîne, les polymères montrant ce comportement sont appelés « polysavons » (polysoaps) ou bien « polymères micellaires »

Les propriétés qui sont communes de la plupart des polysavons sont les suivantes :

- ✓ la diminution des valeurs de la viscosité ce qui traduit par la formation des microdomaines hydrophobe.
- ✓ Les polysavons abaissent faiblement la tension superficielle.
- ✓ Les polysavons montrent la capacité de solubiliser des molécules hydrophobes grâce à l'agrégation des parties hydrophobes.
- *Polymères associatifs intermoléculaires*, les associations hydrophobes sont intermoléculaires et conduisent à la formation de gels physiques, les chaînons hydrophobes servant de pont entre les chaînes de polyélectrolytes.

La concentration en polymère joue un rôle important dans ces systèmes, tel qu'on peut avoir les deux types d'associations (intramoléculaire et intermoléculaire), la première est favorisée pour des solutions diluées tandis que l'association intermoléculaire est observée pour des solutions concentrées. Dans les solutions aqueuses semi – diluées, au – delà d'une

concentration d'agrégation critique, les macromolécules comportant des segments hydrophobes (le plus souvent des chaînons alkyl) s'associent (ce qui forme un réseau et provoque une augmentation rapide de la viscosité de la solution). Lors de ce processus, des agrégats, probablement de type micellaire, sont formés et se comportent comme des enchevêtrements réversibles entre les chaînes de Polymères. Les systèmes formés sont donc hydrosolubles et à partir de ces systèmes, des solutions très visqueuses ou gels peuvent être obtenus d'où leurs nombreuses applications industrielles (peintures, cosmétiques, etc.). A très grande dilution, les attractions intramoléculaires sont favorisées et le polymère adopte une structure micro - phase qui ressemble à une micelle où les unités hydrophobes forment un domaine hydrophobe intérieur qui peut être exploité par exemple pour la dissolution et le transport de médicaments lipophiles [8].

#### **I.2.3.1. Paramètres influençant les phénomènes d'auto – association :**

En milieu aqueux, les polymères associatifs (et donc les polyélectrolytes modifiés hydrophobes) ont une forte tendance à s'auto – associer, ceci afin de minimiser le contact entre l'eau et les segments hydrophobes des polymères.

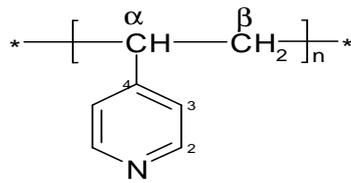
Cette auto – association se fait soit par des liaisons intramoléculaires (au sein d'une même chaîne polymère) ou des liaisons intermoléculaires (entre plusieurs chaînes polymères) ou encore par un mélange des deux types de liaisons. La préférence entre un type ou l'autre de liaisons dépend de la concentration en polymère [9-10], et des caractéristiques structurales de la macromolécule comme la nature et la quantité de groupements hydrophobes [11-12].

D'autres paramètres influencent ce phénomène d'auto – association. Il s'agit de :

- la force ionique, la température, l'ajout de tensioactifs et le pH.

#### **I.3. RAPPELS SUR LE POLY (4-VINYLPYRIDINE) (P4VP) :**

Le poly (4-vinylpyridine) (figure I.3) est un des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu [13-14]. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.



P4VP

où n est le degré de polymérisation

*Figure I.2: Structure du poly (4-vinylpyridine)*

Les Poly (vinylpyridine) (s) (PVP) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s), dans la fabrication des membranes [15] et pour la préparation des microgels [16]. La stabilité de dispersion de ces microgels se produit principalement à partir des groupes pyridines ionisés, résultant les charges positives à la surface [17]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [18].

Les polyélectrolytes jouent 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 [19-20]. Les complexes de polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [21].

### I.3.1. Polymérisations des vinylpyridines:

La polymérisation des vinylpyridines se fait par voie anionique ou radicalaire. La structure et l'état électronique de la vinylpyridine ressemblent à ceux du styrène. Cependant, la présence de l'azote sur la vinylpyridine, introduit un facteur compliqué dans la polymérisation. Ainsi, la polymérisation cationique ne peut pas leur être appliquée à cause de leur caractère basique désactivant les catalyseurs cationiques.

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive  $R^*$  produite à partir d'un composé I appelé initiateur:



Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison  $C = C$  pour former un nouveau radical. Ce

processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

### **I.3.2. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridine) :**

La paire libre de l'azote, qui ne participe pas à l'aromaticité du noyau pyridine, confère à la molécule de 4-vinylpyridine des propriétés particulières de réactivité qui sont encore accrues par la position privilégiée de l'azote sur le cycle par rapport à la 2 et 3-vinylpyridine.

Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine [22], des pyridines substituées [23] et des polyvinylpyridines (PVP) [24-25] par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

La modification des polyvinylpyridines peut se faire par deux voies : la quaternisation des polyvinylpyridines par des halogénures d'alkyles (modification chimique) :

Dans son premier travail sur les polyvinylpyridine Strauss et al, se sont intéressés à l'étude des propriétés de la poly (2-vinylpyridine) quaternisée par le 1-bromododécane [26].

Le taux de quaternisation le plus élevé obtenu a été de 33.7% en raison de l'encombrement stérique.

Pour essayer d'éviter l'effet stérique. Strauss et al ; ont alors utilisé la poly 4vinylpyridine afin d'améliorer le taux de quaternisation par les groupements N-dodécyle. Mais même dans ce cas le pourcentage de quaternisation ne dépasse pas les 46.7% [27].

➤ la polymérisation des polyvinylpyridines quaternisés :

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridiniums N-alkylés a fait l'objet de nombreuses études [28-29]. Elle fournit des polymères 100% quaternisés et ceci quel que soit les concentrations en 4-vinylpyridine (4VP) et en agent quaternisant utilisé. Son mécanisme a aussi intéressé un grand nombre de chercheurs [29-30].

### **I.3.3. Transition polyélectrolyte-polysavon des P4VP :**

Le P4VP modifié hydrophobe donne un comportement d'un polysavon, et peut former des complexes avec les tensioactifs de charge opposée .plusieurs études ont été faite sur le

P4VP quaternisé avec des halogénures d'alkyles ; on a essayé de résumer quelques uns dans ce paragraphe.

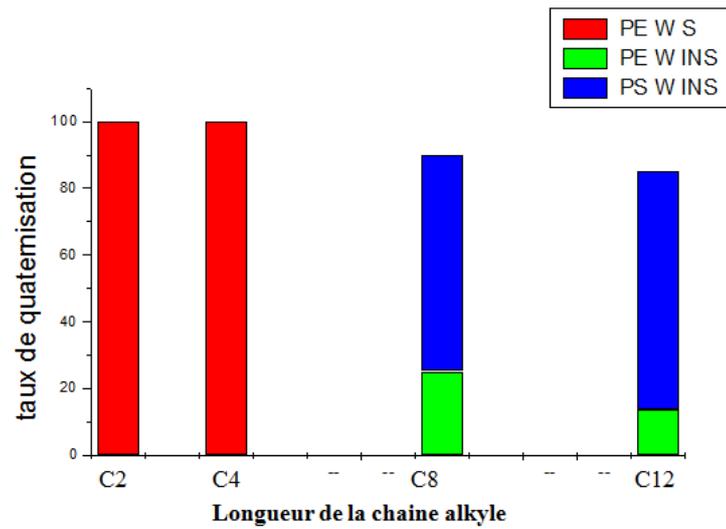
Strauss U,P et ses collaborateurs ont fait une série d'études sur les vinylpyridines quaternisés avec les halogénures d'alkyles ; ils ont montré qu'on peut quaterniser jusqu'à 85% du P4VP avec le bromure de dodecyl , les polymères résultants sont insolubles dans l'eau ; la même chose est observé pour des degrés de polymérisations différents 6,3% ;12,7 %;17% ;35,6% et 58,9%. Pour obtenir des polymères solubles dans l'eau ils se sont intéressés à quaterniser les N de pyridine restantes avec le bromure d'éthyle, les polysavons résultants sont soluble dans l'eau, sauf dans le cas ou le taux de quaternisation avec le n-dodecyl dépassé les 50% [27].

Ya Jang yang,et al [31] ont fait un étude sur le comportement viscosimrtrique du P4VP modifié hydrophobe avec le bromure d'éthyl, en solution aqueuse , ce copolymère comporte comme un polyélectrolyte tel que la  $\eta_{red}$  diminue avec l'augmentation de la concentration en polymère. Pour étudier l'effet du groupe hydrophobe sur La  $\eta_{red}$  ils ont substitué une partie des groupes éthyles de PEVP par le n-dodecyl. La  $\eta_{red}$  diminue en présence de n-dodecyl ça peut être traduit par la formation des micros domaines hydrophobes (micelles), le P4VP dans ce cas montre un caractère d'un polysavon.

Le poly (4-vinylpyridine) a permis également de jouer [32] sur la balance hydrophile /hydrophobe de ces polyamphiphiles en utilisant deux 1-bromoalkanes de taille très différents : un motif 1-éthyl-4-vinylpyridinenium représentait la contribution hydrophile, alors que la partie hydrophobe était constituée par des unités 1-dodécyl-4-vinyl pyridinium. La transition polyélectrolyte-polysavon a été mise en évidence en milieu aqueux par une brusque diminution de la viscosité intrinsèque, et une brusque augmentation du coefficient d'Huggins ( $k_H$ ) à partir d'un certain taux de chaines latérales hydrophobes (10% en moles de chaines dodécyles).

Le P4VP modifié hydrophobe avec les chaines alkyles, alors peut être soit soluble ou insoluble dans l'eau, comme il peut montrer un caractère polysavon ou non (polyélectrolyte simple) en solution aqueuse.

On a essayé de résumer ces résultats et d'autres trouvés dans la littérature [33-34].dans un histogramme comme suit:



**PE W S:** polyelectrolyte water soluble

**PE W INS:** polyelectrolyte water insoluble

**P S W INS:** polysoap water insoluble

*Figure. I.3 : Illustration de l'effet de la longueur de la chaîne alkyl et le taux de quaternisation sur le comportement des dérivés de P4VP en solution aqueuse.*

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] De Gennes. PG, Pincus .P, Velasco .R.M et Brochard. F. J of Phys, 37: 1461; (1976).
- [2] Mandel M. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 11: 739; (1988).
- [3] Debye. P, Hückel .E. J of Chem Phys, 24: 185; (1923).
- [4] Manning .GS. J of Chem Phys, 51: 924; (1969).
- [5] Manning. GS. J of Chem Phys, 51: 934; (1969).
- [6] Nystrom, A-L. Kjoniksen and Iversen. C. Adv in colloids and Interface Sci, 79: 81-103; ( 1999).
- [7] Shashkina .Y. A, Zarslov .Y. D, Smirnov V. A, Philippova O. E, Khokhlov A. R, Pryakhina T. A and Churochkina N.A. Polymer sci, 44: 2289-2293; (2003).
- [8] Philippova .O. E, Volkov. E. V, Sitnikova. N. L, Khokhlov. A. R, Desbrières. J and Rinaudo. M. Biomacromolecules, 2: 483 – 490; (2001).
- [9] Siquin. A, Hubert. P and Dellacherie. E. Langmuir, 9: 3334-3337; (1993).
- [10] Desbrières. J, Martinez. C and Rinaudo. M, International J of Biol Macromolecules, 19: 21-28; ( 1996).
- [11] Desbrières. J Polymer, 45: 3285-3295; (2004).
- [12] Taylor .K. C and Nasr-El-Din. H. A. J of Petroleum Science and Eng, 19: 265- 280; (1998).
- [13] Shyluk WP. J Polymer Sci, 7: 24; (1969).
- [14] Frechet .J. Polym Chem, 24: 340; (1983).
- [15] Kerres. J, Andreas. U, Meier. F, Haring .T. Solid State Ionics, 125: 243; (1999).
- [16] Chen .QD, Xinghai .S, Gao. HC. Colloids and surfaces A. physico Chem EnAspects, 275: 45; (2006).
- [17] Chen. QD, Shen .XH, Gao. HC. Chin J Polym Sci, 23: 635; (2005).
- [18] Malynych. S, Luzinov I, Chumanov G. J Phys Chem, 106: 1280; (2002).
- [19] Abed .Y, Arrar .Z, Hammouti .B, Aouniti .A., Kertit .S, Mansri .A. J Chim Phys, 96: 1347; (1999).
- [20] Chetouani. K., Medjahed .K., Sid Lkhdar. E., Hammouti. B., Benkaddoum. M. et Mansri. A., corrosion science, 46:1421-2430; (2004).
- [21] Piskin. K, Kesinci. E, Satikoglu Nanf Genc .O. J Appl Polym Sci, 59: 109; (1996).

- [22] Josri .RK, Krasnec .L, Lacko.I. *Helvetica Chim Acta*, 54: 112; (1971).
- [23] Kosower .EM, Skorcs. JA. *J A ppl Polym Sci*, 82: 2195; (1960).
- [24] Choukchou-Braham.E, Benabadji I,Mansri A, François J. *Eur Polym J*; 39: 297; (2003)
- [25] Shyluk. WP. *J Polym Sci*, 7: 27; (1969).
- [26] Strauss .U.P; Jackson. E .G. *Journal of polymer Science*, 6: 649-659; (1951).
- [27] Strauss, U.P Assony.SJ: Jackson,E.G;L.H; *journal of polymer science*,9: 509-518; (1952).
- [28] Shyluk .W.P, *J Polym Sci.-Part A*, 2: 191; (1964).
- [29] Kabanov .V.A., Aliev. K. V, Kargina.O.V., T. I. Patrikeeva and V. A. Kargin, *J Polym Sci.-Part C*, 16: 1079; (1967).
- [30] Salamone J. C, Mahmud. M. U,Watterson. A. C, Olson, A. P. and Ellis.E. J.,*J. Polym.Sci-Polym Chem. Ed*, 20: 1153; (1982).
- [31] yang .Lijiang ; Yang. Yajiang ; *polym sci*,16:02; (1998).
- [32] Strauss. U,P.Gershfeld.N.L ;Crook,E.H.*journal of polymer science*,58:747-753; (1954).
- [33] Fuoss. R S, Strauss .U P. *Jpolymer sci*, 3: 602; (1948).
- [34] Wagner .J, Michel .T, Nitsch .W, *Langmuir*, 12: 2807; (1996).

*« Les théories ont causé plus d'expériences  
que les expériences n'ont causé de théories. »*

Joseph Joubert

*Chapitre II :*  
*Interaction polymère*  
*– tensioactif*  
*analyse bibliographique*

## II.1. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS:

### II.1.1. Qu'est-ce qu'un tensioactif ?

#### Un peu d'histoire...

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XX<sup>ème</sup> siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Nekal a », fut créé en Allemagne [1]. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [2].

Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents.

#### II.1.2. Définition :

Une molécule possède des propriétés tensioactives lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile ; l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) (Figure II-1)



**Figure II.1:** Schéma d'une molécule tensioactive.

Les tensioactifs sont utilisés dans la plupart des actes de la vie courante. L'application la plus connue est la détergence, Mais leurs applications aujourd'hui ne se limitent pas à ceux-ci, On les retrouve dans de nombreux secteurs. Ainsi, la cosmétologie et l'hygiène corporelle représentent 10% de la production de tensioactifs. Par ailleurs, 40% des besoins sont liés au développement de secteurs industriels [2].

Le forage et le raffinage du pétrole, les industries métallurgiques et minières, etc. Des applications aussi diverses nécessitent une grande variété d'agents de surface. La nature et la structure des tensioactifs sont donc modulées en fonction de l'application visée.

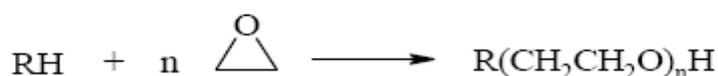
### II.1.3. Classification :

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

- De la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) (Tableau II-1) page 22.
- De la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22) [2].
- De leur origine, naturelle ou synthétique.

#### II.1.3.1. Les tensioactifs non ioniques :

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



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

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

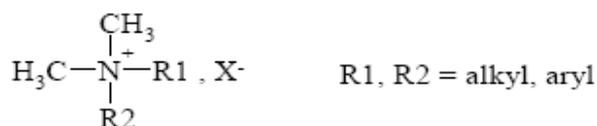
### II.1.3.2. Les tensioactifs anioniques :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes [3] :

- ✓ les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.
- ✓ les composés sulfonés de formule générale  $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$  qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.
- ✓ les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale  $\text{ROSO}_3^-\text{Na}^+$ .

### II.1.3.3. Les tensioactifs cationiques :

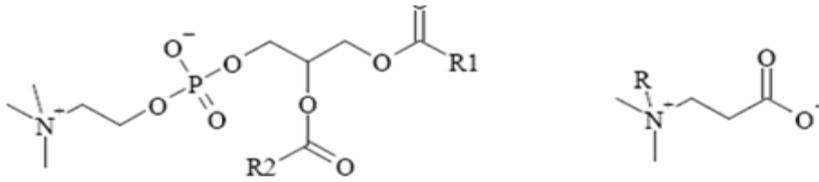
Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques de la forme :



*Figure II .2 : exemple de tensioactif cationique (amine quaternaire aliphatique).*

### II.1.3.4. Les tensioactifs amphotères :

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée «zwitterionique ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée. Ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaine et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés (Figure II-3).



R1 et R2 : chaîne aliphatique

cétylbétaine

exemple de phospholipide

exemple de dérivé de la bétaine

**Figure II.3 :** Exemples de tensioactifs amphotères.

**Tableau II.1 :** Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire.

	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
<b>Anioniques</b>	savons ( $\text{RCOO}^-$ ) carboxylates ( $\text{RCO}_2^-$ ) sulfonates ( $\text{RSO}_3^-$ )	agents nettoyants (détergents) agents moussants
<b>Non ioniques</b>	éthoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	émulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
<b>Cationiques</b>	amines ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ) ammoniums quaternaires ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) esters d'ammonium quaternaire	adoucissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings
<b>Amphotères</b>	bétaïnes phospholipides	moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

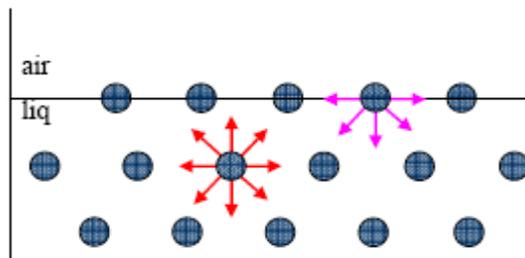
### II.1.3.5. Les tensioactifs naturels :

Le terme de tensioactif naturel est ambigu. Pris au sens strict, un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux.

## II.2. TENSION DE SURFACE ET CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE:

### II.2.1. Tension de surface :

. La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle), et à l'intérieur du liquide (Figure II.4).



*Figure II.4 : Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.*

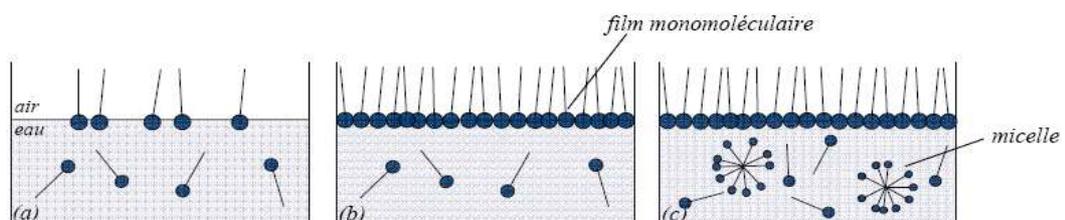
Les forces intermoléculaires, d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, qui malgré tout se déplacent librement au sein du liquide. En revanche à la surface du liquide, les molécules vont subir l'action d'une force vers l'intérieur du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface. La propriété de l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la **tension de surface**  $\gamma$ . On parle de tension de surface ou tension superficielle dans le cas d'une interface liquide-gaz et tension interfaciale dans le cas d'une interface liquide-liquide.

### II.2.2. Comportement des tensioactifs dans l'eau :

Lorsqu'un tensioactif est en solution, il vient s'adsorber à l'interface. Ce n'est qu'une fois celle-ci saturée que les molécules de tensioactifs vont former des micelles. On détermine ainsi la concentration micellaire critique (CMC). **Elle correspond à la concentration pour laquelle la tension de surface n'évolue pratiquement plus, malgré l'ajout de tensioactif.**

En milieu aqueux, si on ajoute une substance soluble dans la solution, on observe une variation positive ou négative de la tension de surface. Si le composé engendre une diminution de la tension superficielle, il sera alors dit tensioactif. L'abaissement de cette grandeur est attribué au film monomoléculaire constitué entre les deux phases non miscibles.

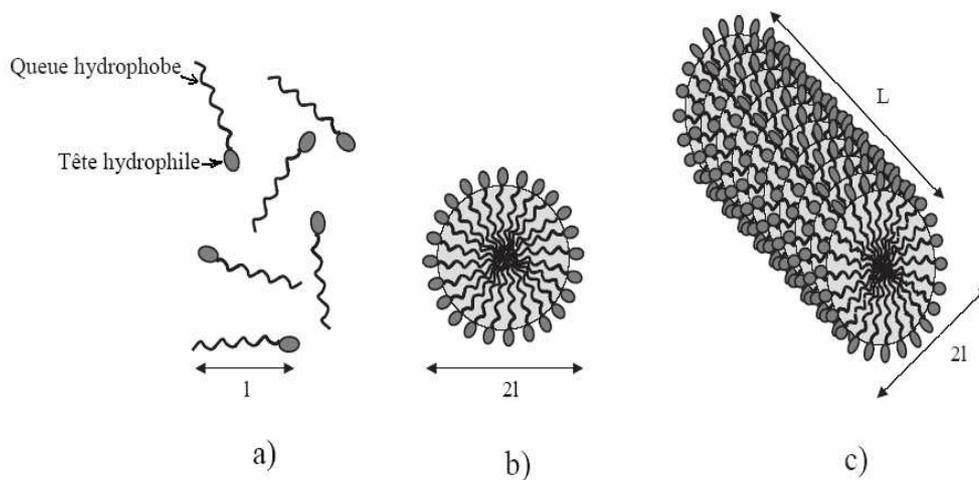
Examinons le cas d'une interface eau/air. Dans un premier temps, les molécules de surfactants s'accumulent à la surface du liquide et de cette manière, entraînent un abaissement de la tension superficielle (Figure II.5.a). Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, ceux-ci s'organisent préférentiellement à la surface, tête hydrophile au contact de l'eau et chaîne lipophile à l'extérieur, de façon à former une monocouche compacte (Figure II.5.b). Puis au-delà d'une certaine concentration, appelée *concentration micellaire critique (CMC)*, le liquide est saturé en tensioactifs monomères.



**Figure II.5 :** comportement des tensioactifs en milieu aqueux-phénomène de micellisation. [4]

Les molécules de tensioactif en excès s'auto - associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. (Figure II.5.c).

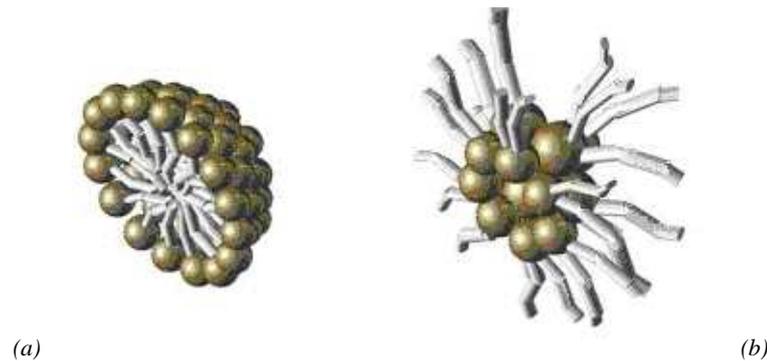
La propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation. Un composé hydrophobe: huile, peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles; on parle alors de micelles gonflées. La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les micelles sont généralement des petits assemblages de tensioactifs dans un liquide, mesurant entre 1 nm et 10 nm. Elles sont généralement sphériques mais peuvent être ellipsoïdales ou Cylindriques (figure II.6). Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,...) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile.



**Figure II.6 :** a) Molécules d'un tensioactif dispersées. b) Micelle sphérique. c) Micelle cylindrique ( $l$  est de l'ordre de quelques nanomètres ;  $L$  peut atteindre plusieurs micromètres) [5].

On peut citer encore deux types de micelles selon l'orientation des deux parties hydrophile hydrophobe [6] :

- ✓ Les *micelles "directes"* dont les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur, au contact d'une solution aqueuse.
- ✓ les *micelles "inverses"* où les têtes polaires sont dirigées vers le cœur hydrophile, avec chaînes hydrophobes au contact du corps gras. (Figure II.7)



**Figure II.7 :** Les différentes sortes de micelles:

*micelles directes (a), et micelles inverses (b).* [5]

La température a un grand effet sur la solubilité des tensioactifs ioniques dans l'eau, tel qu'à partir d'une certaine température appelée point de Krafft ou température critique de micellisation [7] la solubilité croît brusquement. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft soit inférieur à la température d'utilisation.

### II.2.3 Mesure de la CMC :

La rupture de la pente de l'isotherme de tension de surface d'un tensioactif permet de déterminer la CMC d'un tensioactif [8] Notons que l'on peut mesurer la CMC avec d'autres techniques qui permettent de mesurer une propriété qui est modifiée au cours de la micellisation. L'écriture du potentiel chimique d'une solution est modifiée par l'apparition de micelles en solution. La potentiométrie, mesure du potentiel électrochimique d'une solution et

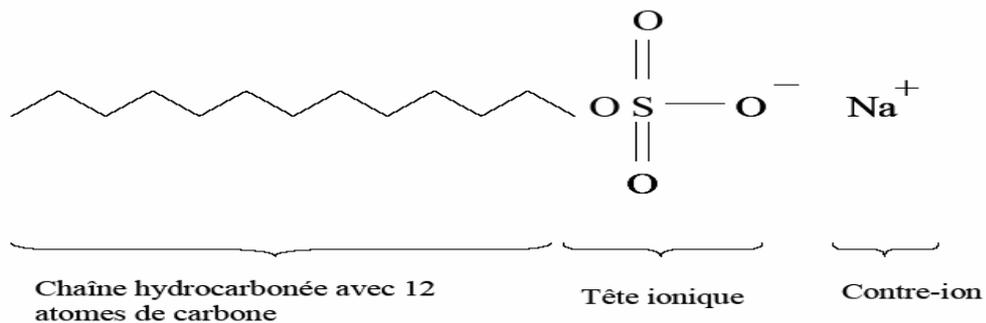
la conductimétrie [9], qui mesure la conductivité des solutions permettent également de déterminer la valeur de la CMC et ce dans le cas de tensioactifs ioniques. Il y a aussi la viscosimétrie [10] qui exploite le fait que les solutions micellaires sont plus visqueuses que les solutions diluées et la turbidimétrie [8], qui stipule que la présence d'agrégats micellaires modifie la diffusion de la lumière par la solution.

#### II.2.4 Paramètres influençant la concentration micellaire critique :

La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu [11]. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression [12-13] et la présence de traces d'impuretés.

#### II.2.5. Tensioactif utilisé :

Le tensioactif utilisé est le dodécyl sulfate de sodium noté SDS. Sa formule est  $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$ . C'est un composé ionique. Sa structure est schématisée dans la figure (II.8).



**Figure II.8:** Formule de la molécule de dodécylsulfate de sodium (SDS).

Le SDS appartient à la famille des sulfates qui sont des tensioactifs anioniques. Il est parfaitement connu et largement utilisé dans les produits industriels en raison de ses propriétés moussantes, et détergentes. Il est utilisé aussi en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire (mousses, crèmes). Sa masse molaire est de 288,38 g/mol. La valeur de sa CMC en milieu aqueux est d'environ 8,2 mmol/l à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , le nombre d'agrégation d'environ 64 [14] et le point de Krafft est de l'ordre de  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  [15]. Nous avons choisi le dodécylsulfate de sodium

car il est chargé négativement (anionique) quelque soit la gamme de pH étudiée [16] et de charge opposée au polymère étudié.

### II.3. INTERACTION POLYMERE TENSIOACTIF :

#### II.3.1.Introduction :

Il est difficile de trouver un shampoing ne contenant pas à la fois au moins un polyélectrolyte et un surfactant de charge opposée. Les surfactants ioniques sont des molécules possédant une tête polaire chargée et une queue hydrophobe. Dans le volume, ils s'organisent en micelles pour solubiliser les graisses. Adsorbés à l'interface, ils diminuent la tension de surface de l'eau et la rendent moussante. L'ajout de polyélectrolyte de charge opposée permet, entre autre, la stabilisation des mousses [17- 18].

Les polymères et les tensioactifs sont souvent utilisés en même temps dans une même formulation. Ainsi, les solutions aqueuses contenant à la fois des polymères et tensioactifs présentent des propriétés variées et souvent différentes à ceux pris séparément.

Les complexes polyélectrolyte-surfactant sont étudiés :

- En volume à des concentrations importantes en surfactant et polyélectrolyte. Il s'agit alors d'élaborer, à l'aide d'expériences de diffusion des rayons X, des diagrammes de phase qui peuvent être très complexes [19-20].
- A l'interface eau air pour des concentrations dans le volume faibles en surfactant et en polyélectrolyte. Cette approche est plus proche des formulations industrielles.

L'introduction de macromolécules a en effet des conséquences multiples :

*Effet viscosifiant* : L'addition de polymères solubles augmente la viscosité du milieu ce qui va ralentir tous les phénomènes hydrodynamiques de drainage des films épais ou minces. Cette méthode est très utilisée dans les mousses alimentaires avec des polymères comme la carboxy-méthyl cellulose ou des protéines comme l'albumine [21].

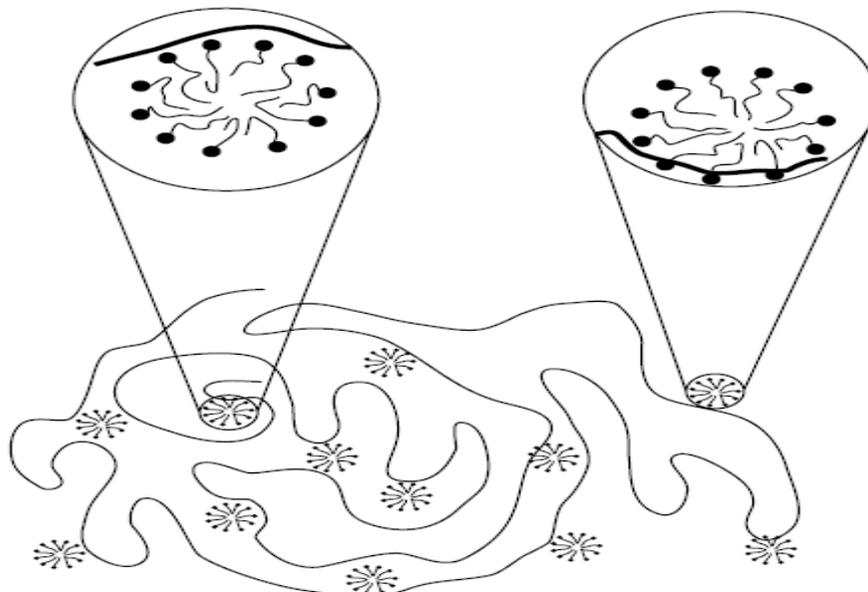
*Effet répulsif* : En s'adsorbant sur les interfaces du film, les chaînes de polymère possédant des propriétés tensioactives comme les copolymères blocs POE-POP vont développer des forces répulsives d'origine entropique à des portées suffisamment grandes pour stabiliser les films de mousse [22-23].

*Effet mécanique.* L'adsorption de grandes quantités de polymère à la surface des films minces peut engendrer une forte augmentation de la viscosité superficielle et recouvrir les surfaces d'une couche rigide. On peut ainsi obtenir un blocage mécanique de la diffusion gazeuse [24].

### II.3.2 Concentration d'agrégation critique CAC et le point de saturation du polymère PSP :

Plusieurs définitions ont été données sur la concentration d'agrégation critique par différents auteurs. Nous avons utilisé celle donnée par Chu et al [25] selon laquelle la concentration d'agrégation critique (CAC) est la concentration à partir de laquelle des complexes polyélectrolytes / tensioactifs se forment et ce pour une concentration fixée en polyélectrolyte. Cette CAC représente donc le tout début de l'association polyélectrolytes / tensioactifs, la concentration à laquelle la fixation des tensioactifs sur les chaînes devient coopérative.

Les tensioactifs se fixent sur les chaînes de polyélectrolyte qui s'effondrent. Il peut se former des structures en colliers de perles (figure II. 9) où les chaînes de polyélectrolytes s'enroulent autour d'une ou plusieurs micelles.



**Figure II.9 :** model (colliers de perles) d'association polymère – tensioactif [5].

La fin des interactions entre le polyélectrolyte et le tensioactif est marquée par la concentration de saturation notée PSP (point de saturation de polymère en tensioactif) [26]. Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature de ces interactions, telles que les mesures de rhéologie, de viscosité, de conductivité, de potentiomètre, de tensiométrie, ...etc.

### II.3.3 Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif :

- *La concentration en tensioactif*: La viscosité des solutions chute avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Les complexes deviennent hydrophobes et peuvent précipiter par la suite [27].
- *La force ionique*: Une augmentation de la force ionique induit une augmentation de la valeur de la CAC. Un sel écrante les interactions électrostatiques entre le polyion et le tensioactif de charges opposées. En fait, la CMC nécessaire pour l'auto – agrégation du tensioactif et du polymère est atteinte à une concentration totale en tensioactif plus élevée ce qui entraîne une augmentation de la CAC [28].
- *La densité de charge du polyélectrolyte*: Un polyélectrolyte fortement chargé fixe sur sa chaîne plus de molécules du tensioactif qu'un polyélectrolyte faiblement chargé [29].

### II.3.4. Moyens d'investigation :

Les propriétés particulières des systèmes polyélectrolyte / tensioactif sont caractérisées par de nombreuses techniques. Ainsi de nombreux travaux rendent compte des recherches concernant leur comportement rhéologique [27-30], leur micro – structure [31-32], le processus d'auto – agrégation moléculaire [30-31-33-34], le mécanisme d'interaction [35-36] et le comportement en volume et à l'interface [37-38-39].

Les techniques mises en jeu sont très variées: la diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles [40] la calorimétrie de titration [41-42] la turbidimétrie [43], les électrodes spécifiques au tensioactif [44-45], la rhéologie et la viscosimétrie [8-31-32-38-39-44-46], la conductimétrie [35-47], la tensiométrie [48-37-49-45].

### II.3.5. Interactions polyélectrolytes modifiés hydrophobes-tensioactifs :

Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles sur lesquels de faibles proportions de chaînes latérales hydrophobes ont été greffées. À des concentrations de l'ordre de 1% en solution aqueuse, les polymères modifiés hydrophobes forment des « micro - domaines hydrophobes » (micelles de polymères modifiés hydrophobes) également en absence de tensioactif ajouté. Ces micelles de polymères modifiés hydrophobes ont la capacité de solubiliser des molécules hydrophobes individuelles. Ainsi, des molécules individuelles de tensioactif peuvent se complexer aux polymères modifiés hydrophobes. Cette situation est assez différente du cas traditionnel de l'association polymère / tensioactif, où il y a essentiellement une complexation coopérative survenant à la CAC et non une complexation des molécules individuelles de tensioactifs [50].

L'addition progressive de tensioactif donne typiquement naissance à une augmentation de la viscosité de la solution suivie par une diminution à des concentrations en tensioactif plus élevées. Le maximum est attribué à la formation de micelles mélangées entre les chaînes hydrophobes de polymères et les molécules de tensioactif, ce qui renforce les enchevêtrements intramoléculaires du polymère. En continuant d'ajouter du tensioactif, le nombre de chaînes hydrophobes du polymère dans les micelles mélangées diminue, réduisant par conséquent le nombre de ponts de polymère. Lorsque le tensioactif se retrouve en excès, la connectivité du réseau est perdue et la solution recouvre une viscosité moindre [30]. Cette addition de tensioactif peut également mener à une séparation de phase liquide / liquide en d'autres termes coacervation suivie par une redissolution du coacervat à une concentration encore plus élevée en agent tensioactif. La concentration de redissolution du tensioactif ajouté est également souvent corrélée à la CMC du tensioactif. La zone de séparation de phase peut intervenir en même temps ou après la zone du maximum de viscosité, ceci en fonction de la densité de charge de la molécule de polymère modifié hydrophobe.

### II.3.6 les complexes P4VP modifié hydrophobe –tensioactifs :

Plusieurs études ont été menées dans le cadre de l'investigation du comportement des complexes formés par le mélange des poly4vinylpyridine modifiés hydrophobes avec les tensioactifs de charges opposées.

La présence du tensioactif joue un rôle essentiel sur les propriétés des P4VP modifiées hydrophobe en raison des possibilités de formation des micelles tensioactif / groupes

hydrophobes du polymère. En général, les valeurs de la concentration d'agrégation critique du mélange polyélectrolyte-tensioactif sont inférieures à celles de la concentration critique de micellisation du tensioactif.

En 1998 Ya Jang yang, Lijang yang ont étudié les interactions entre le poly(4vinylpyridine) éthyle PEVP et le dodécylsulfate de sodium SDS [51], ils ont prouvé que l'interaction PEVP-SDS commence en dessous de la CMC de dodécylsulfate de sodium (SDS) ; ils ont trouvé aussi que cette interaction dépend de type de conformation de SDS ajouter au polymère : molécules ou micelles.

Pour savoir le type d'interaction entre le polymère et le tensioactif (électrostatique, hydrophobe), ils ont étudié deux systèmes : le PEVP avec un tensioactif cationique (benzyl dimethyl dodecyl ammonium chloride (BDDAC)) et le dodecylsulfate de sodium(SDS). Pour le 1<sup>er</sup> tensioactif le comportement viscosimétrique du polymère ne change pas (ressemble à celui en absence du tensioactif), cela signifie que les interactions électrostatiques jouent un rôle crucial dans l'interaction polymère – tensioactif.

Zakharova J A et all [52], en 2002 étudie l'effet de la transition de phase sur la mobilité des ions de surfactant à l'intérieure des micelles .pour cela ils ont travaillé avec des polymères de nature chimique différente en présence des différents types de surfactant ; parmi ceux le PEVP-SDS ; ils ont montré que la structure locale des micelles intracomplexes devenues inchangées après changement de la composition du complexe, et après le passage de l'état soluble à l'état insoluble.

En 2007 les mêmes chercheurs ont étudié la formation des complexes et l'organisation supramoléculaire du mélange PEVP-SDS en solution aqueuse en présence du sel [53] pour cela ils ont travaillé avec des polymères avec des degrés de polymérisation différents. ils ont trouvé que pour le polymère de faible masse il ya formation des complexes insolubles pour une large gamme de Z tel que  $Z = [\text{SDS}]/[\text{PEVP}] \leq 1$ . pour les PEVP avec des masses assez élevées (l'ordre d  $10^5$ ) il y a formation des complexes après la CAC , à une certaine valeur de  $Z_c$  la séparation de phase commence , les complexes solubles formés sont soit dispersés soit agrégés cela dépend de la composition du complexe ;cette dernière peut être déterminé par le degré de polymérisation et la composition du mélange réactionnel .

Tret'yakova aya et Bilatov AV [54] ont montré que pour que la liaison soit fortement coopérative entre le PEVP et l'SDS, le degré de quaternisation doit dépasser les 50%.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Mathis. A. Surface-active products. *Bulletin de l'Union des Physiciens* 86 :749-1487 ;( 1992).
- [2] Noiret. N. Benvegno T. and Plusquellec D. Surfactants from renewable resources. *Actualite Chimiqu.*, 11 :12-70 ; (2002).
- [3] Larpent. C. Tensioactifs. In *Techniques de l'ingénieur*, Vol. K 342 : pp 1-15 ;( 1993).
- [4] Israelachvili.J. Intermolecular and Surface Forces, 2<sup>nd</sup> Edn, Academic Press,London, (1991).
- [5] Krister Holmberg, Bo J'onsson, Bengt Kronberg and Bjorn Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Copyright , John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49883-1; (2002).
- [6] Mazer .NA, Carey .MC et Benedek. GB. Micellization Solubilisation and Microemulsions .K.L Mittal. Ed, Plenum Press N.Y, 1: 359; (1977).
- [7] Dreger .EE, Kelm. GI, Miles. GD, Shedlovsky. L et Ross. J. *Ind. Eng. Chem*, 36: 610; ( 1944).
- [8] Voisin .D et Vincent. B. *Adv in col and inter sci*, 1: 106; ( 2003).
- [9] Dominguez .A, Fernandez.A, Gonzalez. N, Iglesias. E et Montenegro. L. *J of Chem Edu*, 74: 1227 ; (1997).
- [10] Penott-Chang EK, Gouveia .L, Fernandez .IJ, Muller .AJ,Saez .AE. *Colloids and Surfaces*, 8: 038; (2006).
- [11] Berthod. A. *J Chimie Physique*, 80: 407; ( 1983).
- [12] Nishikidd. N, Tanaka. M et Coll. *J Colloid Interface Sci*,78: 338; (1980).
- [13] Dawson .DR, Offen .HW et Nicoli. *J Colloid Interface Sci*, 81: 396; (1981).
- [14] Aniansson .EAG, Wall. SN, Almgren .M, Hoffmann. H, Kielmann. I, Ulbricht .W, Zana .R, Lang .J et Tondre C. *J Phys Chem*, 80: 905; (1976).
- [15] Hikota et coll. *J of the American Oil Chemist's Society*, 10: 784; (1971).
- [16] Rahman .A. *J App Poly Sci*, 28: 1331; (1983).
- [17] Bergeron. V, Langevin. D et Asnacios. A. *Langmuir*, 12 :1550; (1996).
- [18] Folmer.B.M et Kronberg. B. *Langmuir*, 16 :5987 ; (2000).
- [19] Svenson.A. Piculell. L, Cabane .B et Ilekti.P. *J. Phys Chem*, 106 : 1013 ; (2002).
- [20] Koej.K. Evmenenko. G, Theunissen. E, Berghmans. H et Raynaers. H. *Langmuir*, 17:3175; (2001).

- [21] Salager .J.L, Andérez. J.M, Forgiarini .A, L'actualité Chimique, 4 : 10 ;(1999).
- [22] Klein. J, Pincus .P, *Macromolecules*, 15: 1129; ( 1982).
- [23] Mondain-Monval .O, Espert .A, Omarjee. P, Bibette. J, Leal-Calderon. F, Philip. J, JoannyJ.F. *Phys Rev*, 80: 1778; (1998).
- [24] Lioni-Addad .S, di Meglio .J.M. *Langmuir*, 8 :324; (1992).
- [25] Chu.D.Y and J. K. Thomas, "Effect of cationic surfactants on the conformational transition of poly(methacrylic acid)", *J. Am. Chem Soc*, 108: 6270 – 6276; (1986) .
- [26] Zanette. D, Soldi. V, Romani. P. A, Gehlen.H. M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246:387-392; (2002).
- [27] Piculell .L, Thuresson .K et Lindman. B. *Poly for adv tech*, 12: 44; (2001).
- [28] Radeva T. "Physical chemistry of polyelectrolytes", Dekker ;(2001).
- [29] Akinchina .A, Linse.P. *J. Phys. Chem, B* 107 ,8011; (2003).
- [30] Guillemet .F et Piculell. L. *J Phys Chem*, 99: 9201; (1995).
- [31] Piculell. L, Guillemet. F, Thuresson. K, Shubin .V et Ericsson .O. *Adv in colloids and Interface Sci*, 63 :1; (1996).
- [32] Griffiths. PC, Fallis .IA, Teerapornchaisit .P et Grillo. I. *Langmuir*, 17: 2594; (2001).
- [33] Vinetsky .Y et Magdassi .S. *J of Colloid and Interface Sci*, 189: 83 ; (1997).
- [34] Magdassi .S et Vinetsky .Y. *J Microencapsulation*, 12: 537 ; (1995).
- [35] Whitesides .TH et Miller .DD. *Langmuir*, 10: 2899 ; (1994).
- [36] Chronakis .IS et Alexandridis. P. *Macromolecules*, 34: 5005 ; (2001).
- [37] Desbrières *J Polym Int*, 52: 494. (2003).
- [38] Li Y et Kwak .CT. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 225:169; (2003).
- [39] Babak. V, Lukina. I, Vikhoreva. G, Desbrières .J et Rinaudo .M. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 147: 139; ( 1999).
- [40] Griffiths .PC, Fallis.IA, Teerapornchaisit.P et Grillo.I. *Langmuir*, 17: 2594; (2001).
- [41] Bai .G, Santos .LMNBF, Nichifor .M, Lopes .A et Bastos .M. *J Phys Chem B*, 108: 405; (2004).
- [42] Babak .VG, Skotnikova .EA., Lukina. IG, Pelletier .S, Hubert .P et Dellacherie .E. *J of Coll Int Sci*, 225: 505; (2000).
- [43] Magdassi .S et Vinetsky .Y. *J. Micro encapsulation*,12: 537 ; (1995).
- [44] Goddard .ED. *J. of Coll Int Sci*, 256: 228; (2002).

- [45] Nizri. G et Magdassi .S. J of Coll Int Sci, 291: 169; (2005).
- [46] Buron .C, Filiatre. C, Membrey .F, Foissy .A et Argillier. JF. Coll Poly Sci, 282:446; (2004).
- [47] Dai .S, Tam .KC, E. Wyn-Jones E et Jenkins RD. J. Phys. Chem. B,108: 4979;(2004).
- [48] Goddard.ED et Hannan. RB. J of Coll Int. Sci, 55: 73 ; (1976).
- [49] Babak V, Lukina I, Vikhoreva G, Desbrières Jet Rinaudo M. Aspects, 147:139;(1999).
- [50] Kwak. JCT. "Polymer - Surfactant systems", Dekker (1998).
- [51] yang Lijiang ; Yang Yajiang , européen polym journal, 1375-1379 ; (1999).
- [52] J.A.Zakharova,M, V Otdel'nova , I.IAliev,A.M Wasserman,V.A Kasaikin ;colloid journal , 64: 2; (2002).
- [53] J.A.Zakharova,M, Otdel'nova. V, IAliev,Victor. I. Kasaikin .A,Alexander .B,Zezin , victor,Kabanov. A polymer, 48: 220-228; (2007).
- [54] Tret'yakova Aya,Bilatov. A V,Baranov. V P. polym SCI , 34(5) : 425-7 ; (1992).

*« Des concepts que j'ai développés, il n'y  
en a sans doute pas un seul qui demeurera  
et je ne suis pas sûr en général  
d'avoir été sur la bonne voie. »*

Albert Einstein,

## *Chapitre III :*

# *Techniques expérimentales*

### III.1. VISCOSIMETRIE :

#### III.1.1 Rappels théoriques :

##### III.1.1.1 introduction :

La viscosimétrie capillaire est une méthode très utilisée dans les études physicochimiques des solutions de polymères, Elle permet d'étudier les interactions se produisant entre les chaînes de polymère. comme Elle permet d'étudier les interactions entre les polymères et les tensioactifs. Elle sert aussi d'en déduire les valeurs de la concentration d'agrégation critique, de la concentration micellaire critique et celles de la concentration de saturation pour ces systèmes. Elle nous permet aussi de déterminer la valeur de la concentration de recouvrement  $C^*$  indiquant le passage des chaînes de polymère du régime dilué au régime semi dilué [1].

L'emploi intensif de cette méthode ainsi que son avantage résident dans la facilité, la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [2].

##### III.1.1.2 Définition :

La viscosité d'une solution de polymère est la mesure de son aptitude à résister à l'écoulement. Cette résistance est due aux interactions intermoléculaires.

##### III.1.1.3 Différentes expressions de la viscosité:

La viscosité cinématique ( $\eta_{ciné}$ ) découle de la loi de poiseuille. Elle est donnée par la formule suivante:

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = k.t$$

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = k.t \quad \text{(Poise ou g/sec.cm)}$$

Avec  $\eta$ : viscosité de la solution appelée aussi viscosité absolue ou dynamique.

$\rho$ : la densité de solvant.

$k$ : la constante du capillaire.

$t$ : le temps d'écoulement de la solution.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente généralement sa viscosité.

Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, plusieurs relations exprimant la viscosité sont définies: viscosité relative ( $\eta_{rel}$ ), viscosité spécifique ( $\eta_{sp}$ ), viscosité réduite ( $\eta_{red}$ ), viscosité inhérente ( $\eta_{inh}$ ) et viscosité intrinsèque  $[\eta]$ .

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{(sans unité)}$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{(sans unité)}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{(dl/g ou ml/g)}$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{(dl/g ou ml/g)}$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{(dl/g ou ml/g)}$$

Où  $C$ : concentration du polymère en g/dl ou en g/ml

$\eta_0$ : viscosité du solvant pur.

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de  $\eta_{red}$ , à une température donnée.

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques  $[\eta]$  pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [3].

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$$

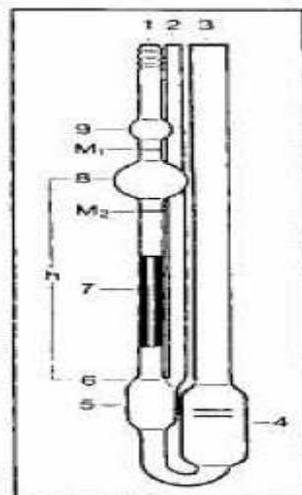
$K_H$  est la constante de Huggins qui est indépendante de la concentration. C'est une constante empirique liée aux interactions hydrodynamiques intermoléculaires.

### III.1.2 Appareillage utilisé :

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées via un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille. La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à  $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume  $V$  de la solution à travers un capillaire de longueur " $l$ " et de diamètre " $a$ ".

La figure (III-1) représente le schéma d'un tube capillaire pour viscosimètre selon Ubbelohde. Ce dernier est constitué de trois parties tubulaires: Le tube avec capillaire (1) ; Le tube avec ventilation (2) et le tube de remplissage (3) qui contient un réservoir (4). Le tube capillaire (7) avec sphère de mesure (8), les marques annulaires  $M_1$  et  $M_2$  imprimées sur le tube (1) définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne  $h$ . Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure comme calotte sphérique (6) du vase à niveau (5). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6) l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu).



**Figure III.1 :** Schéma d'un capillaire pour viscosimètre type Ubbelohde.

## III.2. CONDUCTIMETRIE :

### III.2.1 Rappels théoriques :

#### III.2.1.1 Introduction :

La Conductimétrie est une méthode simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique, CMC, des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère.

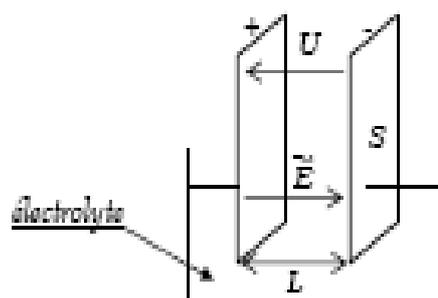
Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère [4].

Cette technique est reposée sur le pouvoir conducteur des solutions ioniques (électrolytes). Une solution ionique conduit le courant électrique grâce aux porteurs de charges qui sont les ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire.

#### III.2.1.2 Principe de fonctionnement d'un conductimètre :

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance  $R$  de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface  $S$ , distantes de  $L$ .

Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine



*Figure III.2 : Schéma d'une cellule électrolytique*

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions

migrent vers l'anode (+) 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 [5].

### III.2.1.3 Conductance et résistance :

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

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

Où  $R$ : résistance de la solution

$K$ : constante de cellule

$\sigma$ : conductivité de la solution

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

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega)$$

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

$\rho$ : résistivité de la solution ( $\Omega \cdot \text{m}$ )

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

### III.2.1.4 Conductivité spécifique :

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

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

$$\text{D'où} \quad 1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i$$

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

$$1000\sigma = (\lambda_c + \lambda_p) \times C_M$$

Où  $\lambda_c$  et  $\lambda_p$ : conductivités molaires du contre-ion et du polyion (par monomère chargé respectivement).

$C_M$ : concentration du polymère (mole d'unités monomères par litre).

L'équation 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.

### III.2.2.Appareillage utilisé :

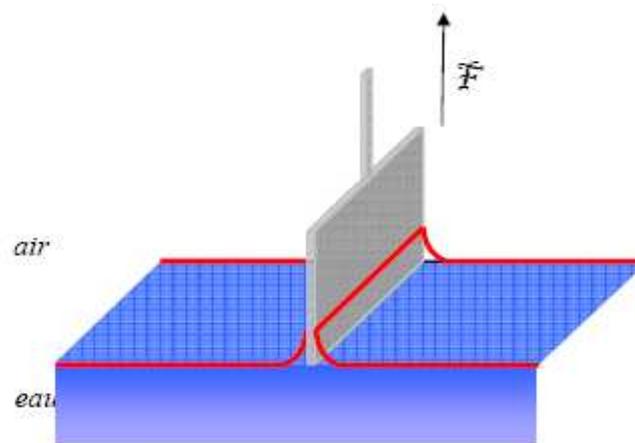
Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1)$  °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support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

## III.3. TENSIOMETRIE :

### III.3. .1. Principe de la méthode :

Comme nous l'avons indiqué précédemment (chapitre II.), la concentration micellaire critique (CMC) est une grandeur physique qui caractérise le potentiel tensioactif d'un composé. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi les quelles nous avons choisi une méthode consistant à mesurer les tensions superficielles en fonction de la

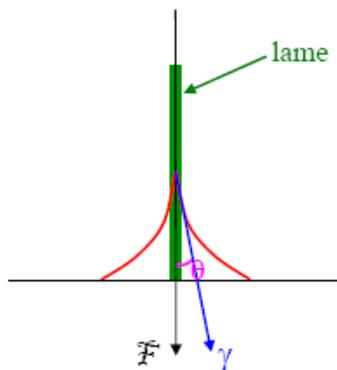
concentration. Ces tensions sont déterminées par une méthode statique, la *méthode de Wilhelmy*. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de tensioactif qu'il contient. Sur le plan expérimental, on plonge une lame de platine (lame de Wilhelmy) de surface connue, liée à une microbalance, dans une solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame. On remonte ensuite celle-ci jusqu'à ce que l'extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide.



*Figure III.3 : Schéma illustrant la mesure de la tension superficielle selon la méthode de Wilhelmy.*

À cet instant, la force  $F$  exercée sur la lame pour équilibrer la balance (Figure III.3) est obtenue par la relation :

$$F = P \cdot \gamma \cdot \cos\theta$$



$p$  = périmètre de la lame (cm)

$\gamma$  = tension superficielle ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )

$\theta$  = angle formé par la lame et la tangente du ménisque

**Figure III.4 :** Illustration des forces s'exerçant sur la lame de platine lors d'une mesure.

Cette méthode s'applique uniquement pour un mouillage parfait ( $\theta$  nul). Dans ce cas, la relation précédente s'écrit :

$$F = P \cdot \gamma$$

La tension superficielle se calcule donc d'après la relation:

$$\gamma = F/P = m \cdot g / P$$

$P$  = périmètre de la lame (cm)

$m$  = masse lue au moment où la lame affleure le liquide (mg)

$g$  = accélération de la pesanteur =  $0.981 \text{ mN}\cdot\text{mg}^{-1}$

Une fois que l'on a obtenu la grandeur de surface  $\gamma$  (pour une concentration donnée), on trace la courbe de variation de la tension de surface en fonction du logarithme décimal de la concentration du tensioactif en solution.

### III.3.2 Appareillage utilisé :

Les mesures tensiométriques ont été effectuées en utilisant un tensiomètre digital type Gibertini TSD. La figure I.10 représente le schéma d'un tensiomètre Gibertini TSD. L'appareil comprend les parties suivantes: une suspension (1), un système de suspension pour

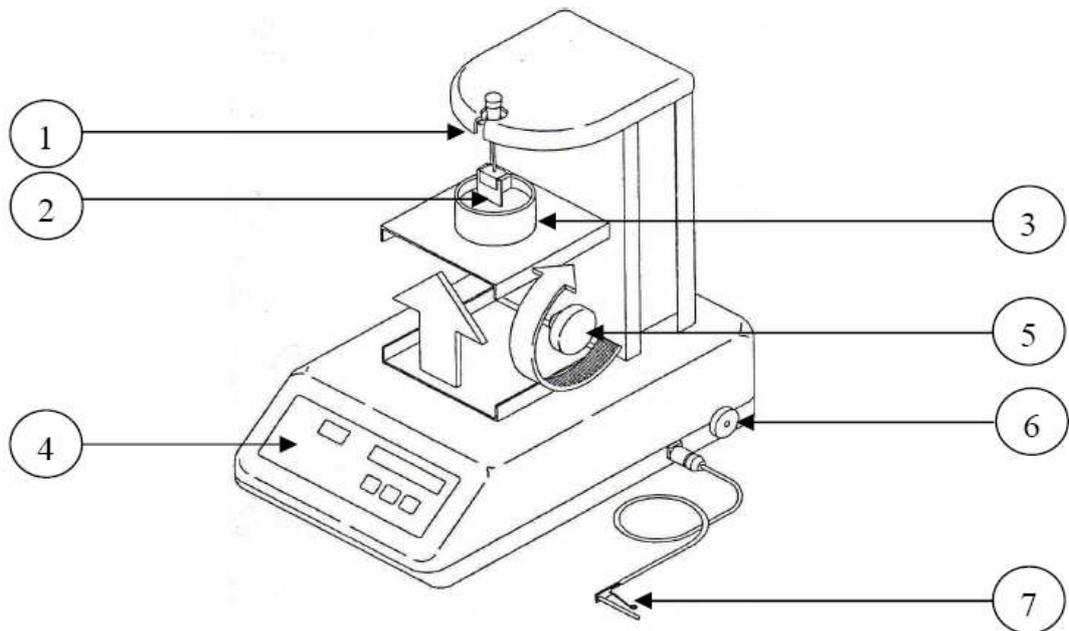
la lame de verre (2), un conteneur à échantillon (3), un clavier (4), une molette d'ajustement pour l'élévateur (5), une vis de blocage pour le transport (6) et une sonde de température (7).

Le TSD est un tensiomètre qui permet d'obtenir une mesure de la tension superficielle en utilisant la technique de Wihelmy.

Pour ce faire, on procède comme suit:

- Nous plaçons la lame sur son support;
- Nous nettoyons la lame;
- Nous suspendons le support sur la balance à l'endroit prévu à cet effet;
- Nous plaçons sur l'élévateur le conteneur avec la solution déjà introduite puis nous faisons monter lentement jusqu'à ce que la lame touche le liquide.

Ce moment est parfaitement détectable car l'échantillon monte soudainement sur les bords de la lame en formant un ménisque. La valeur affichée sur l'écran correspond à la tension de surface de l'échantillon. Elle est exprimée en (dyne/cm) soit (mN/m).



**Figure III.5 :** Schéma du tensiomètre utilisé type Gibertini TSD.

### III.4.LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMATION DE FOURIER(FTRI) :

#### III.4.1. Définition:

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation des spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" -  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

#### III.4.2 Principes de la spectroscopie infra- rouge:

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

### III.5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE :

#### III.5.1. Principe et méthodes :

La spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation appelée spin nucléaire. Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique peut prendre différentes orientations correspondant à différents niveaux d'énergie. Lorsqu'un champ alternatif est superposé au champ statique, il y a absorption d'énergie s'il y a résonance. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Nous avons utilisé la RMN  $^1\text{H}$  pour caractériser nos produits synthétisés.

#### III.5.2. Appareillage :

Les spectres de la RMN proton, ont été réalisés par un spectromètre Bruker Avance 300 MHz.

### III.6. DIAGRAMMES DE PHASES :

#### III.6.1. Rappels théoriques :

Un diagramme de phase est une représentation graphique, généralement à deux dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur pour des variables: la température et la pression; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange [6]. On établit dans un diagramme de phase les zones d'existence des différentes phases (limpides, troubles, monophasiques, biphasiques,...). La connaissance de ces zones est très importante sur le plan pratique.

### III.6.2. Techniques d'analyses de détermination des changements de phases :

Le diagramme de phases s'établit expérimentalement en faisant varier les conditions et l'on observe les changements de phases [6] L'expérience consiste à préparer des mélanges à des compositions bien déterminées puis à examiner le système une fois l'équilibre atteint. On s'est basé sur la détection du nombre de phases à partir d'un examen visuel c'est-à-dire à l'oeil nu (détection des phases biréfringentes, transparentes, turbides, troubles,...). Cette mise en évidence peut se faire par d'autres manières suivant les changements de phases:

Les changements de phase peuvent s'observer de plusieurs manières:

- Certains produisent de la chaleur (par exemple la condensation ou une réaction chimique exothermique) ou en absorbant (par exemple la fusion ou des réactions chimiques endothermiques), donc en mesurant les flux de chaleur, nous savons si un changement de phase a eu lieu; c'est l'analyse thermo-différentielle (ATD).
- Certains induisent un changement de volume, une contraction (comme la condensation ou le réarrangement des atomes d'un solide dans une configuration plus compacte) ou une expansion (comme la vaporisation ou le réarrangement des atomes d'un solide dans une configuration moins compacte), il suffit alors de mesurer les changements de volume, par exemple avec un piston mobile, la force étant imposée par le poids d'une masse ou bien par un système hydraulique.
- Nous pouvons à l'inverse observer les variations de pression, avec un manomètre, en imposant le volume avec un piston mobile;
- Observer à l'œil nu l'état du système;
- Pour les différentes phases solides, nous pouvons reconnaître les différentes phases cristallines par diffraction de rayons X.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Prud'Homme J, Prud'Homme RE. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada : Montréal, partie B ; (1981).
- [2] Weill .G, Quivoron. C. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire: [chapitre 5]; (1970).
- [3] Huggins. ML. Amer.J. Chem Soc, 64: 2716 ; (1942).
- [4] Sabbadin. J et François .J. Euro Poly J, 22: 619 ; (1986).
- [5] Milazzo .G, Furlani. C, Hilbert. H, Lederer. M, Levart .E. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris ; (1996).
- [6] Atkins .PW ; Physical Chemistry; 6<sup>ème</sup> Ed. Université d'Oxford ; (1998).

*« Tout le monde savait que ce truc-la  
était impossible a faire. Jusqu'au jour ou  
est arrive quelqu'un qui ne le savait pas,  
et qui l'a fait »*

Winston Churchill

## *Chapitre IV :*

### *Partie expérimentale*

**Partie I : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRODUITS :**

Cette partie de ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) et leur modification par greffage chimique en présence de bromohexane.

**IV.I.1. Synthèse du P4VP :****IV. I.1.1. Solvants et réactifs :**

La 4VP est distillée sous vide sur de la potasse 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 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires. Le peroxyde de benzoyle est utilisé comme amorceur.

**IV.I.1.2. Mode opératoire :**

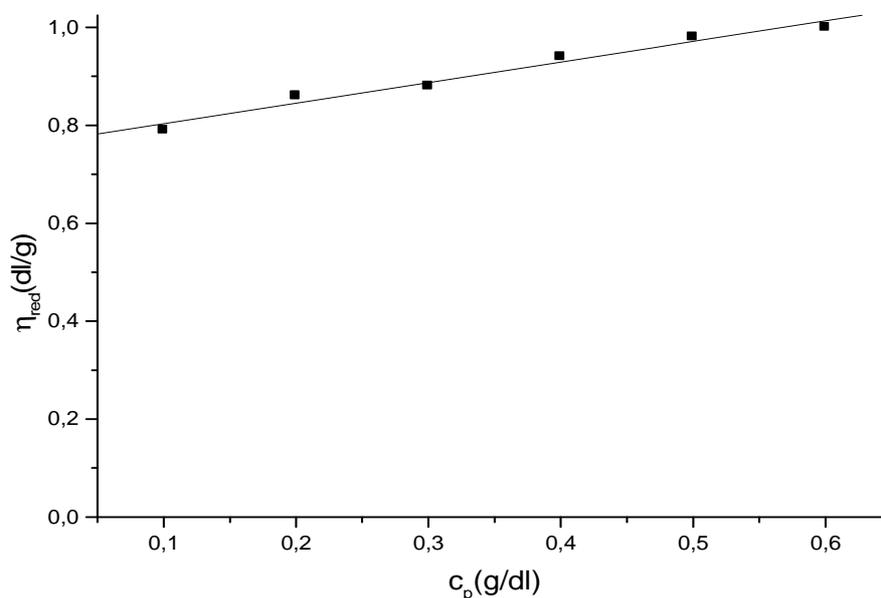
Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, nous plaçons 250 ml de toluène. On chauffe à 60° C. Nous ajoutons 27 ml de 4VP puis nous additionnons 0.5g de peroxyde de benzoyle. Après 72 heures, nous précipitons le polymère dans 1 litre d'éther. L'opération de dissolution précipitation est répétée plusieurs fois.

**IV.I.2. Caractérisations du P4VP :****IV.I.2.1. Détermination de la masse du P4VP par viscosimétrie :**

La masse moyenne est déterminée par viscosimétrie, les valeurs trouvées sont représentés dans la figure IV.1. La viscosité intrinsèque est déterminée par extrapolation aux concentrations nulles.

La masse moyenne en poids est calculée par l'application de la loi de Mark Houwink :

$$[\eta]=6.08 \times 10^{-4} M_w^{0.61} \text{ pour tous les domaines des masses macromoléculaires [1].}$$



*Figure IV. 1 : variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en P4VP.*

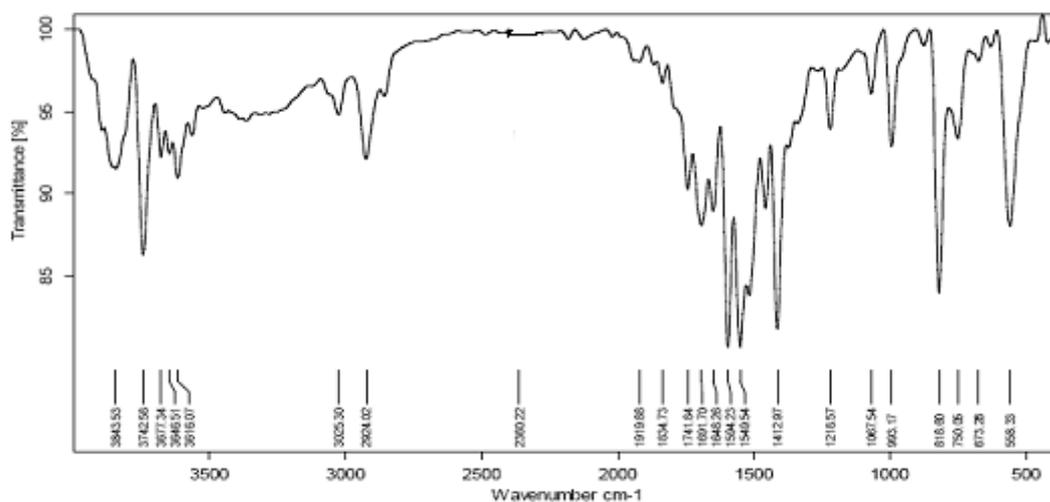
$$[\eta]=0.78 \text{ dl /g.}$$

$$M_W =1.24 \times 10^5 \text{g/mol.}$$

#### IV.I.2.2. Caractérisation du P4VP par spectroscopie infra- rouge:

Le spectre IR est réalisé sur une grande gamme de fréquence entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont déposés sur pastille de KBr et les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure (IV.2) représente le spectre IR de P4VP, les attributions des différents bandes sont données dans le tableau IV.1.



*Figure IV. 2 : spectre IR de P4VP.*

*Tableau IV.1 : Attribution des différentes bandes de vibration de P4VP.*

Fréquence: $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
820	C-H aromatique (déformation hors du plan)
998	C-C aliphatique
1073	
1415	C=C aromatique
1550	C=N élongation
1597	
2927	C-H aliphatique
3031	C-H aromatique élongation des unités 4VP

### IV.I.2.3. Caractérisation du P4VP par RMN<sup>1</sup>H :

Dans cette étude, nous avons dissous le P4VP dans le DMSO.

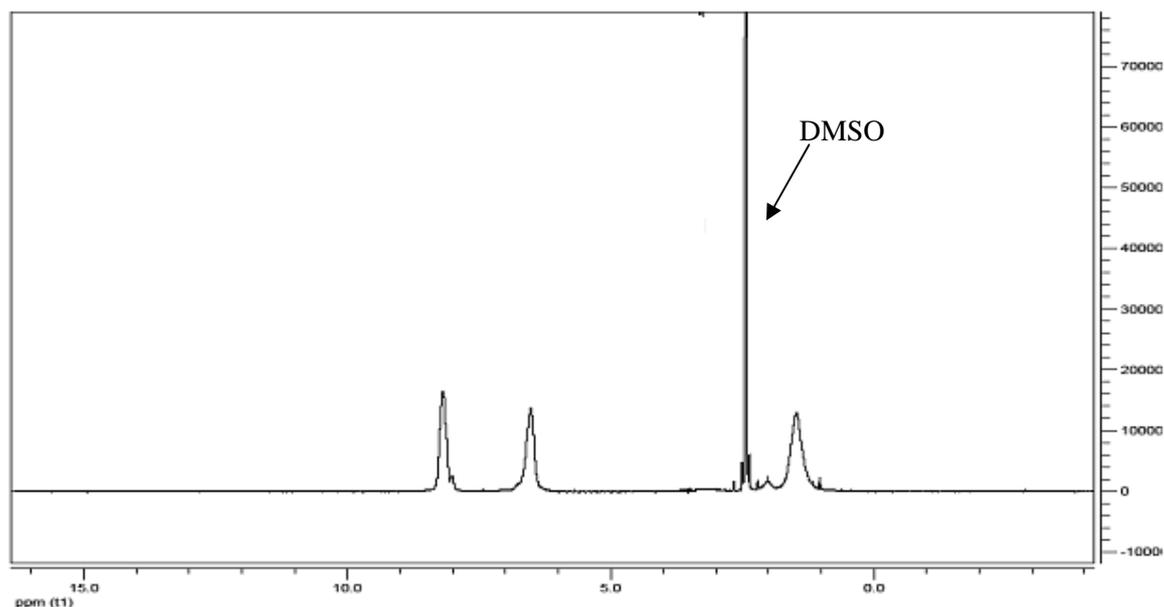


Figure IV.3: Spectre RMN <sup>1</sup>H du P4VP dans DMSO.

Le P4VP présente un spectre RMN <sup>1</sup>H dans DMSO confirmant la présence des différents protons de la structure. Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau IV.2. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong [2].

Tableau IV.2: Caractéristiques RMN<sup>1</sup>H du P4VP.

Structure	Intensité,(ppm)	attributions
$* \left[ \begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n *$ <p>P4VP</p>	(6,20-6,60 ; m ; 2H) (8,2-8,5 ; m ; 2H) (1,1-2,3 ; m ; 3H)	H <sub>3</sub> H <sub>2</sub> H <sub>α</sub> et H <sub>β</sub>

**IV.I.3. Quaternisation du P4VP avec le bromohexane :****IV.I.3.1. Synthèse des copolymères P4VPC<sub>6</sub>Br 30% :**

Dissoudre 3 g (0.028 moles) de P4VP dans 25 ml de méthanol. Dans un autre récipient mettre (0.031 moles de bromohexane dans 25 ml de méthanol. le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C et sous agitation pendant 24 h. Chasser l'excès du solvant. Dissoudre le copolymère dans un excès de chloroforme et précipiter dans l'hexane. Filtrer et sécher sous vide ; le cycle de dissolution, précipitation est répété deux fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant (chloroforme / hexane). Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à poids constant.

**IV.I.3.2. Synthèse des copolymères P4VPC<sub>6</sub>Br 65% :**

Le même mode opératoire que (IV.I.3.1) sauf que le temps de réaction est de 5 jours.

**IV.I.4. Caractérisation des copolymères P4VPC<sub>6</sub>Br :****IV.I.4.1. Solubilité des produits :**

Les deux copolymères sont solubles dans l'eau, cette propriété permet d'étudier leur comportement en solution aqueuse. La solubilité de ces copolymères est résumée dans le tableau IV.3.

*Tableau IV.3 : solubilité des copolymères P4VPC<sub>6</sub>Br dans différents solvants.*

s : soluble, ins : insoluble.

polymères	eau	chloroforme	méthanol	hexane
P4VPC <sub>6</sub> Br30%	s	s	s	ins
P4VPC <sub>6</sub> Br65%	s	s	s	ins

**IV.I.4.2. Dosage des ions bromures dans les copolymères P4VPC<sub>6</sub>Br par conductimétrie :**

Pour confirmer le taux de quaternisation de chacun des copolymères synthétisés, nous avons procédé au dosage conductimétrique des ions bromures.

## ❖ Préparation des solutions pour le dosage :

Peser 25 mg du copolymère et les dissoudre dans 5 ml d'eau distillé, après dissolution compléter le volume à 25 ml. Dosier à l'aide d'une solution de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ . Le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure et on déduit le taux de quaternisation.

Le taux de quaternisation des deux copolymères préparés a été estimé par conductimétrie. Les résultats sont représentés ci-dessous.

**Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère P4VPC6Br 30% :**

$C_{\text{AgNO}_3}$  : concentration d' $\text{AgNO}_3$  égale à  $10^{-3}\text{M}$ .

$V_{\text{eq}}$  : volume équivalent nécessaire pour doser les  $\text{Br}^-$  en solution égal 49ml.

$n_{\text{Br}^-}$  : nombre de moles de  $\text{Br}^-$  en solution.

Calcul du nombre de mole quaternisé :

**AN :**  $n_{\text{Br}^-} = 49 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$

$$n_{\text{Br}^-} = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

Calcul de la masse de P4VP quaternisé  $M_q$  :

$$M_q = n_{\text{Br}^-} \cdot 270 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

**AN :**  $M_q = 4.9 \cdot 10^{-5} \cdot 270$

$$M_q = 1.32 \cdot 10^{-2} \text{ g.}$$

Calcul de masse P4VP non quaternisée  $M_{\text{nq}}$  :

$$M_{\text{nq}} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

**AN :**

$$M_{\text{nq}} = 0.025 - 1.32 \cdot 10^{-2}$$

$$M_{\text{nq}} = 1.17 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Calcul du nombre de mole de P4VP non quaternisé  $n_{nq}$  :

$$n_{nq} = M_{nq} / 105 \text{ (1motif P4VP non quaternisé)}$$

AN :

$$n_{nq} = 1.17.10^{-2}/105.$$

$$n_{nq} = 11.20.10^{-5} \text{ moles.}$$

% quaternisation = nombre de moles quaternisés/nombre de moles totale.

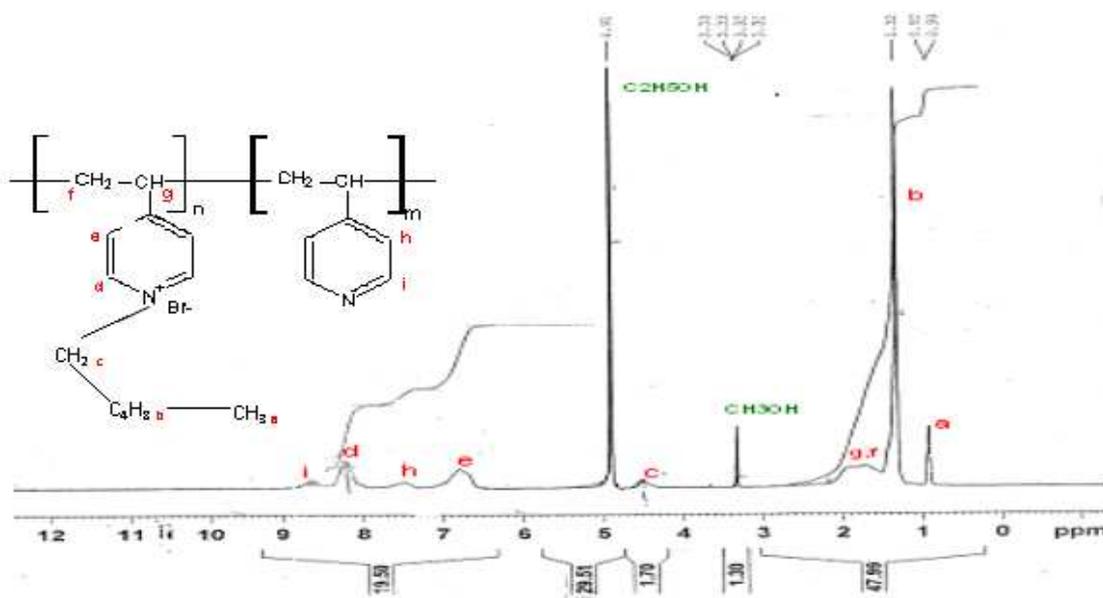
AN :

$$\% \text{ quaternisation} = 4.9.10^{-5}/16.1.10^{-5} \times 100$$

$$\% \text{ quaternisation} = \mathbf{30\%}.$$

De la même manière on a trouvé que le taux de quaternisation du deuxième copolymère est de **65 %** tel que le volume équivalent est de 76.5 ml.

#### IV.I.4.3. Caractérisation des copolymères par RMN<sup>1</sup>H :



*Figure IV.4 : spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VPC<sub>6</sub>Br30%*

Tableau IV.4 : Caractéristiques RMN<sup>1</sup>H du P4VPC<sub>6</sub>Br 30%.

$\delta$ (ppm) multiplicité	Attributions
0,92	H <sub>a</sub>
1,32	H <sub>b</sub>
4,5	CH <sub>2</sub> —N
Entre 1.51-3.37	H <sub>f-g</sub> $-(\text{-CH}_2\text{—CH-})-$
7.5	H <sub>h</sub> aromatique du cycle non quaternisé
6.8	H <sub>e</sub> aromatique du cycle quaternisé
8,7	H <sub>i</sub> aromatique du cycle non quaternisé
8,28	H <sub>d</sub> aromatique du cycle quaternisé

**Partie II : ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LES P4VPC<sub>6</sub>Br 30%, P4VPC<sub>6</sub>Br 65% ET LE SDS:**

**IV.II.1. Introduction :**

L'interaction des polyélectrolytes avec les particules colloïdaux est un phénomène important dans les systèmes chimiques et biologiques comme l'immobilisation des enzymes dans les complexes polyélectrolytes [3], ou l'association non spécifique de l'ADN avec les protéines basiques [4], la plupart des résultats expérimentaux étudiant les interactions polymère tensioactifs dans les deux dernières décades traitent soit les interactions entre polyélectrolytes et tensioactif de charge opposée, soit l'association entre les polymères non ioniques et les micelles de tensioactif ioniques [5-6]. Dans les premiers cas les forces électrostatiques dominent l'interaction, et les forces hydrophobes jouent un rôle secondaire. La fixation des tensioactifs ioniques sur les polyélectrolytes de charge opposée est un processus de déchargement et il est plus favorable que la fixation sur les polymères neutres. En comparaison avec les polymères non chargés, la formation des complexes polyélectrolyte – tensioactif dans le cas des systèmes de charge opposée est théoriquement plus favorisée puisqu'il y a des sites de fixation bien déterminés dans le polyélectrolyte.

Les propriétés des polyélectrolytes manifestent une importance pour l'interaction avec les tensioactifs, comme la composition chimique, la densité de charge, la flexibilité de la chaîne macromoléculaire .....etc. Plusieurs techniques ont été utilisées pour étudier les interactions polyélectrolyte – tensioactif en solution aqueuse, les mesures viscosimétriques et tensiométriques sont des méthodes indirectes qui donnent des résultats qualitatifs.

L'interaction polyélectrolyte – tensioactif de charge opposée est un processus coopératif il est connu que la présence du polyélectrolyte induit l'agrégation de tensioactif de charge opposée [7]. L'agrégation commence à une concentration appelée par la suite la concentration d'agrégation critique (CAC) qui est couramment inférieure à la CMC.

Hayakawa et al [8] ont fait un bilan sur les modèles présentés pour les complexes polyélectrolyte – tensioactif l'un est donné par Shirahama dans la référence [6]. Par exemple Cabane et Duplessix proposent un modèle dans les études en RMN et réflectivité des neutrons. [9] ils ont aussi suggéré le terme de « chapelets » pour les sites de fixation ioniques le long de la chaîne polymérique.

La formation de chapelets, c'est-à-dire de micelles de tensioactifs liées à la chaîne de Polymère est énergétiquement plus favorable que l'auto -association des molécules amphiphiles, ce qui se manifeste dans une concentration d'agrégation critique (CAC) plus basse que la concentration micellaire critique (CMC).

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la complexation des copolymères et du tensioactif de charges opposées.

En premier lieu, nous présentons la variation de la viscosité dynamique et de la conductivité électrique des copolymères P4VPC<sub>6</sub>Br et de P4VP-HCl en milieu aqueux en absence et en présence du sel en fonction de leurs concentrations.

La seconde partie comporte une étude viscosimétrique, une étude conductimétrique et une étude tensiométrique du tensioactif SDS en milieux aqueux en absence et en présence du sel en vue de déterminer la valeur de la concentration micellaire critique CMC qui sera comparée aux valeurs données par la littérature.

Dans le but de déterminer les types d'interactions qui se produisent entre les copolymères P4VPC<sub>6</sub>Br et le dodécylsulfate de sodium(SDS) et de visualiser le domaine du travail, des diagrammes de phases des mélanges (P4VPC<sub>6</sub>Br 30%-SDS, P4VPC<sub>6</sub>Br 65%-SDS) en milieu aqueux sont établis.

Enfin nous terminons par études des comportements des mélanges (P4VPC<sub>6</sub>Br 30%-SDS, P4VPC<sub>6</sub>Br 65%-SDS).et l'étude des interactions entre le P4VP non modifié (dosé par l' HCl) et le SDS.

Dans cet étude on veut montrer aussi l'effet de  $\alpha$  (degré de neutralisation) sachant que ce dernier représente la quantité de protons H<sup>+</sup> ajoutée par rapport à la concentration du P4VP calculée à partir d'une seule unité du P4VP est donné par :

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[P4VP]}$$

Toutes nos mesures ont été effectuées en milieu aqueux à 25 °C.

#### IV.II.2. Produits utilisés :

Le tensioactif utilisé est le SDS commercial. Sa masse moléculaire est de 288,38 g/mol. Le sel utilisé est le chlorure de sodium (NaCl) commercial. Aucune purification ultérieure n'a été faite sur ces deux produits.

L'eau utilisée est une eau bidistillée afin de minimiser les problèmes bactériologiques. Son pH est très peu différent de 6.

#### IV.II.3. Préparation des solutions :

##### IV.II.3.1. Préparation des solutions de P4VPC<sub>6</sub>Br et de P4VP-HCl:

Pour obtenir une solution mère du P4VPC<sub>6</sub>Br de concentration (1 mg/ml), une masse de 100 mg de P4VPC<sub>6</sub>Br ou P4VP (le cas de P4VPHCl) est introduite dans une fiole de 100ml un volume de 10ml de l'eau bidistillée est ajouté au copolymère l'agitation est mise en marche, une quantité d'HCl est ajouté afin d'ajuster le taux de charges voulu. (Dans les cas de  $\alpha = 0.5$ ). Compléter le volume avec l'eau et porter le tout sous agitation magnétique pendant 24h heures.

Diverses concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère. Les faibles concentrations nécessitent la préparation d'autres solutions mères de faible concentration pour minimiser les incertitudes.

##### IV.II.3.2. Préparation de la solution du SDS :

Dans une fiole jaugée de 200 ml, nous dissolvons 5.76 g du SDS dans l'eau bidistillée sous agitation pour obtenir une solution aqueuse du tensioactif de concentration 0.1mol/l. La solution est homogène à vue d'œil. Les autres concentrations sont obtenues par dilutions désirées. Avant chaque utilisation, ces solutions doivent être filtrées à l'aide d'un papier filtre.

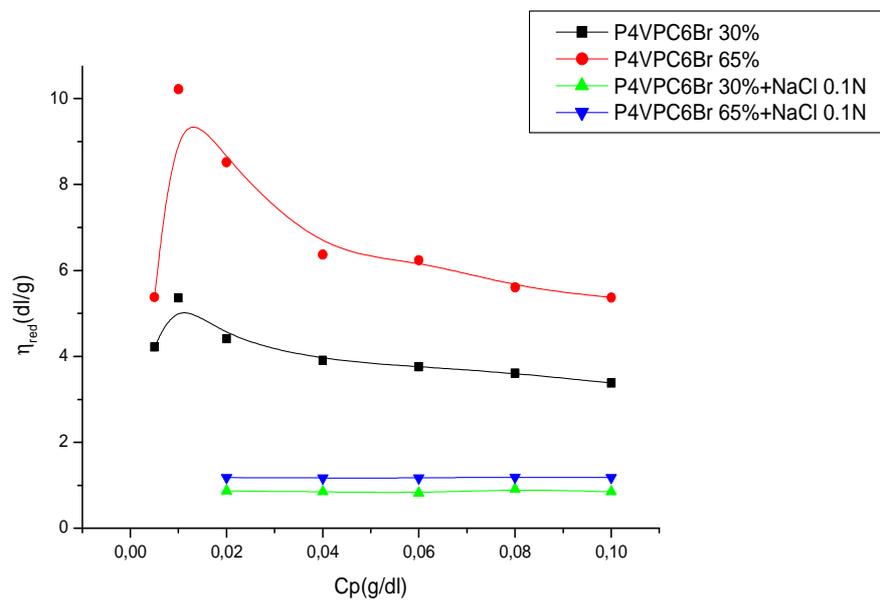
##### IV.II.3.3. Préparation des solutions salées :

Le chlorure de sodium NaCl est un sel soluble dans l'eau. Nous préparons une solution salée NaCl de concentration 4 M. Cette concentration a été choisie afin de minimiser le volume de sel ajouté dans le cas des études en présence du sel. Ce petit volume ainsi ajouté minimise l'incertitude sur le volume (Nous prenons 0,5 ml du sel dans 20 ml de solution (soit du P4VPC<sub>6</sub>Br soit SDS) pour avoir une concentration en sel égale à 0,1 M). Les pesées des produits sont effectuées à l'aide d'une balance analytique.

#### IV.II.4.ETUDE DU COMPORTEMENT DES P4VPC<sub>6</sub>Br (s) et du P4VPHCL :

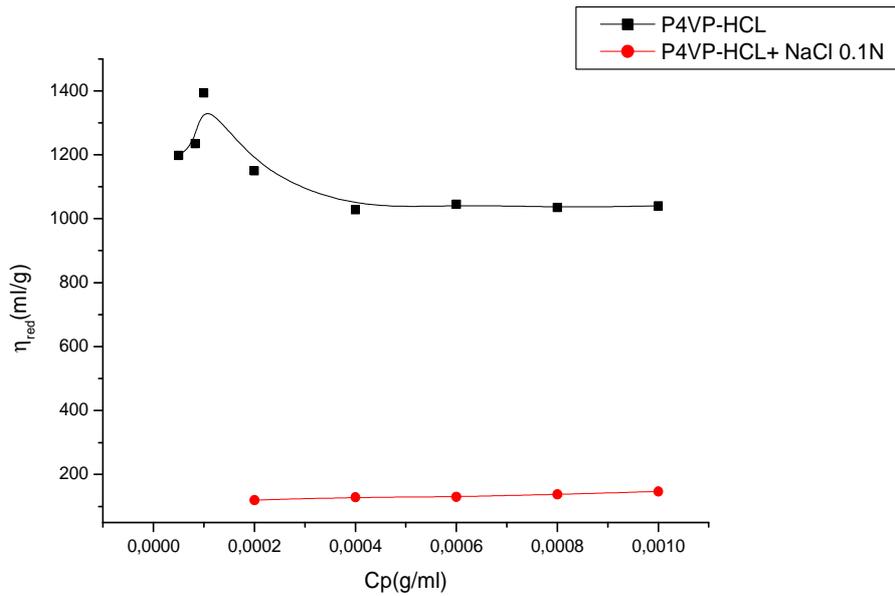
##### IV.II.4.1. Etude viscosimétrique :

Les mesures ont été effectuées en absence et en présence du sel (NaCl de concentration 0.1 N). Les concentrations des solutions varient entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  g / dl. Pour chaque solution les mesures sont répétées cinq fois. Les résultats sont représentés dans les figures ci dessous.



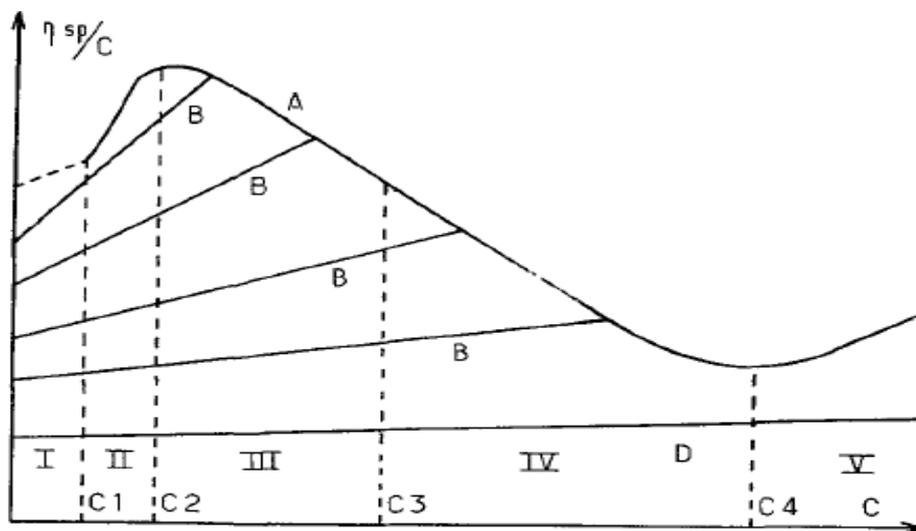
**Figure IV.5 :** variation des viscosités réduites des copolymères : P4VPC<sub>6</sub>Br 30% - P4VPC<sub>6</sub>Br 65% en fonction de leurs concentrations en absence et en présence du sel à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

(■):P4VPC<sub>6</sub>Br 30%, (●):P4VPC<sub>6</sub>Br 65% (▲) P4VPC<sub>6</sub>Br 30% en présence de NaCl 0.1 N  
(▼)P4VPC<sub>6</sub>Br 65% en présence de NaCl 0.1N.



**Figure IV.6 :** variation de la viscosité réduite de P4VP-HCL ( $\alpha= 0.5$ ) en fonction de sa concentrations à  $T=25^\circ\text{C}$ .

(■) : en absence du sel, (●) : en présence de NaCl 0.1N.



**Figure IV.7 :** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration [10]

**Courbe A:** dilution de la solution mère avec le solvant (eau pure ou à faible force ionique).

**Courbe B:** dilutions isoioniques. **Courbe D:** obtenue à force ionique élevée

❖ **En absence du sel :**

Les polyélectrolytes ont un comportement viscosimétrique particulier en milieu aqueux et leur viscosité augmente avec la dilution contrairement aux polymères neutres.

En effet l'ionisation du polyélectrolyte dans les solutions aqueuses provoque une extension des macromolécules dont les effets sont considérables.

Ce phénomène est dû au changement de l'environnement moléculaire sous l'effet de la dilution qui est provoqué par la proximité des charges de même signe sur le squelette moléculaire. Chaque macromolécule s'entoure de molécules de solvant et on peut considérer que les ions compensateurs se répartissent dans un plus grand volume de sorte que la neutralisation des charges du polyions est diminuée et les répulsions électrostatiques intramoléculaires sont augmentées.

Les deux copolymères (P4VPC<sub>6</sub>Br 30%-P4VPC<sub>6</sub>Br 65%) et le P4VP-HCL montrent un comportement d'un polyélectrolyte simple en solution aqueuse (figures IV.4, IV.5).

C.WOLFF [10] a divisé cette courbe en quatre domaines de concentration dans lesquels l'état de la solution, les conformations et les lois sont différents (figure IV.6).

Dans le **domaine V**, assez peu étudié jusqu'à présent, les macroions ont une conformation gaussienne et sont enchevêtrés ; la solution a ici des propriétés identiques à celle d'un polymère neutre de formule voisine. C<sub>4</sub> est la concentration correspondant à un arrangement compact de sphères dures.

Le **domaine IV** correspond à une solution de macroions de conformation sphérique simplement en contact les uns avec les autres; la loi de Fuoss [11].

$$c/\eta_{sp} = (A + Bc^{1/2})^{-1} + D$$

est valable entre C<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>.

Dans le **domaine III**, l'effet d'écran entre sites chargés a fortement diminué ; l'expansion du polyion est alors suffisamment importante pour que sa conformation devienne anisotrope ; en raison des interactions électrostatiques intermoléculaires un ordre existera dans la solution. La concentration c<sub>2</sub> correspond à l'expansion maximum du polyion qui peut alors

être décrit par un modèle d'ellipsoïde ou de cylindre rigide allongé. Il est important de noter que cette expansion ne va pas jusqu'à l'étirement complet de la chaîne, celui-ci ne pouvant se produire que pour des densités de charges très élevées. La concentration  $c_2$  est sensiblement égale à la concentration critique d'un arrangement hexagonal de cellules cylindriques de longueur  $2l$  et de diamètre  $2/K$ , (- cellules de Katchalsky) [12]

$1/K$  est le rayon de Debye-Hückel tel que :

$$K^2 = 4 \pi e^2 c_+ / \epsilon k T$$

où  $e$  est la charge de l'électron,  $\epsilon$  la permittivité du milieu,  $c_+$  la concentration numérique en contreions,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Sauf dans le cas où  $1 \leq K^{-1}$  (faibles masses moléculaires, ou masses moléculaires moyennes très chargées), la concentration  $c_2$  appartient encore au domaine semi-dilué.

Dans le **domaine II**, le diamètre moyen dont dispose chaque cellule est supérieur à  $2/K$  ; les interactions électrostatiques ne suffisent plus à maintenir l'ordre d'un arrangement hexagonal, et la disparition de cet ordre entraîne la diminution brusque de  $\eta_{sp}/c$ .

Enfin, le **domaine I**, correspond à des solutions diluées de particules ellipsoïdales ou cylindriques, est très mal connu car les valeurs du rapport de viscosité sont alors très faibles : on devrait y observer un comportement *normal* selon la loi de Huggins [13-14]

$$\eta/\eta_0 = 1 + [\eta] c + k_H [\eta]^2 c^2$$

avec des valeurs de  $K_H \leq 1$ . Mais des perturbations peuvent exister.

Gennes et al [15] distinguent uniquement le domaine I (solutions diluées) du reste : les domaines III, IV sont semi-dilués et les molécules sont enchevêtrées ; ils ménagent cependant la possibilité, dans le domaine III, de l'existence d'un réseau à 3 dimensions.

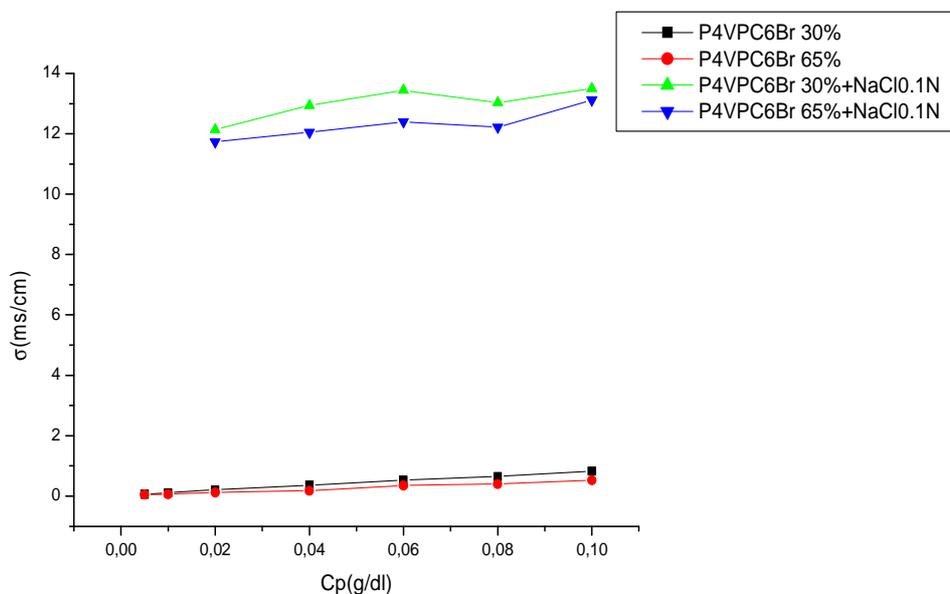
#### ❖ En présence du sel :

Le comportement viscosimétrique des copolymères en présence du sel s'approche de celui d'un polymère neutre, ce comportement est principalement causé par un écrantage électrostatique des charges électrique au voisinage de macro- ion.

L'ajout de NaCl à la solution de copolymère a pour effet d'écranter les charges portées

par la chaîne de polymère ce qui provoque une contraction de la macromolécule. Donc elle adopte le comportement d'un polymère neutre

#### IV.II.4.2. Etude conductimétrique:



**Figure IV.8:** Variation des conductivités des copolymères : P4VPC<sub>6</sub>Br 30%- P4VPC<sub>6</sub>Br 65% en fonction de leurs concentrations en absence et en présence du sel à T = 25 °C.

(■):P4VPC<sub>6</sub>Br 30%, (●):P4VPC<sub>6</sub>Br 65% (▲) P4VPC<sub>6</sub>Br 30% en présence de NaCl 0.1 N  
(▼)P4VPC<sub>6</sub>Br 65% en présence de NaCl 0.1N.

La figure IV.7 décrit la variation des conductivités des P4VPC<sub>6</sub>Br30%- P4VPC<sub>6</sub>Br65% en fonction de leurs concentrations en présence et en absence du sel.

#### ❖ En absence du sel :

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

#### ❖ En présence du sel :

Les valeurs de la conductivité des polymères seuls sont incomparables à celles des polymères salés. En présence de NaCl, la conductivité de la solution augmente énormément suite au nombre important des ions libres (Na<sup>+</sup>et Cl<sup>-</sup>) en mouvement.

La conductivité des P4VPC<sub>6</sub>Br (s) en fonction de leurs concentrations est presque constante en présence de NaCl. Cela veut dire que les charges de nos polyélectrolytes sont négligeables devant celles de NaCl dans cette solution. Elle représente grossièrement la conductivité d'une solution aqueuse de NaCl 0,1 M ( $\approx 11$  ms/cm).

#### **IV.II.4.3. Etude tensiométrique :**

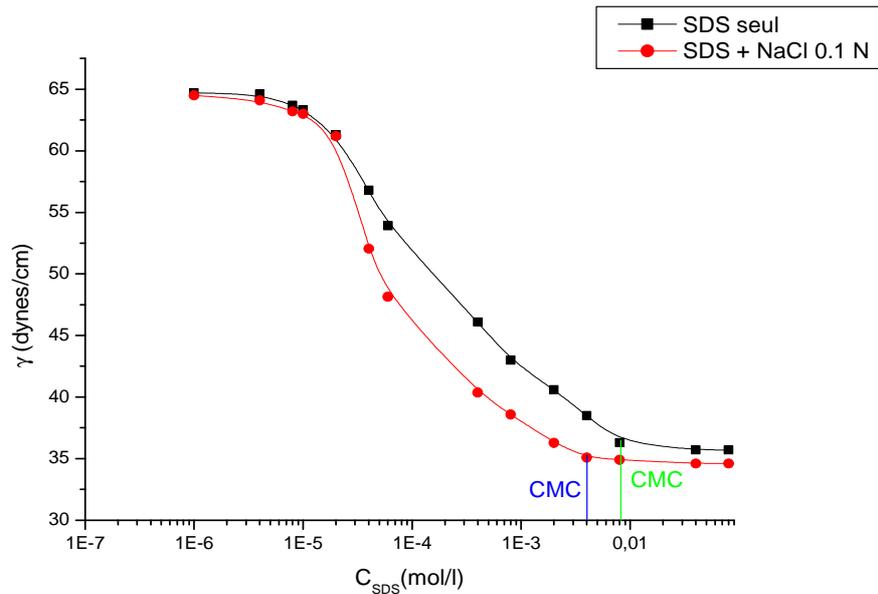
La tension superficielle en présence des deux copolymères ; le P4VPC<sub>6</sub>Br30% et le P4VPC<sub>6</sub>Br 65% reste constante, et égale à celle de l'eau, donc on peut conclure que les deux copolymères ne s'adsorbent pas à l'interface. On a parlé dans le premier chapitre de la transition polyélectrolytes-polysavons des poly4vinylpyridines (chapitre 1 : page 13), donc ces deux copolymères avec ces deux taux de quaternisation (30%-65%) en moles, et avec cette longueur de la chaîne hydrophobe greffée (6 carbone) se comportent comme des polyélectrolytes simples.

#### **IV.II.5. ETUDE DU COMPORTEMENT DU SDS :**

Avant de nous intéresser à l'interaction polymère-tensioactif, il nous paraît utile d'étudier dans un premier temps le comportement de SDS seul en solution aqueuse, et de déterminer sa concentration micellaire critique CMC.

##### **IV.II.5.1. Etude tensiométrique :**

La tensiométrie est une méthode efficace pour comprendre le comportement des tensioactifs en solution aqueuse elle permet de déterminer la concentration critique de micellisation (CMC).



**Figure IV.9 :** Variation de la tension superficielle du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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

La figure IV.8 représente la variation de la tension de surface du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### ❖ En absence du sel :

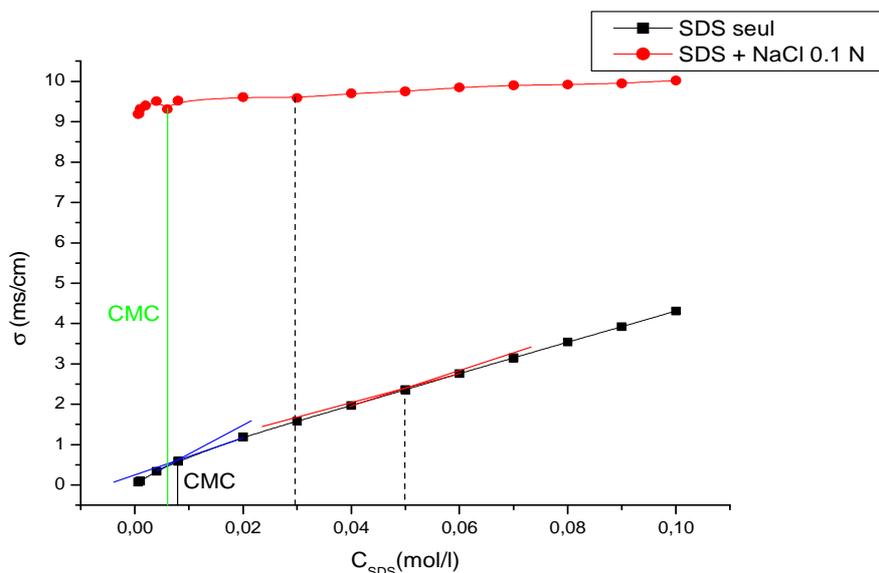
Il y a une diminution régulière de la tension superficielle après avoir été constante à mesure que la concentration en agent tensioactif augmente. Ceci est dû à l'adsorption des monomères du surfactant à l'interface eau-air. Cette baisse atteint un point limiteur, auquel il y a un changement brusque de la variation de la tension de surface avec la concentration en SDS. Ce point d'arrêt est la concentration micellaire critique CMC du système qui est de l'ordre de 8 mM en SDS, à ce point, l'SDS commence à former des agrégats (micelles) dans la solution. Au delà de cette concentration, la solution est saturée par les micelles du tensioactif qui font que la tension superficielle reste plus au moins constante.

#### ❖ En présence du sel :

La CMC du SDS en présence du sel est de 4 mM. Il est clair que le sel a pour effet de favoriser la micellisation du tensioactif et donc d'abaisser légèrement sa tension de surface.

#### IV.II.5.2. Etude conductimétrique :

La conductimétrie est une technique parmi celles les plus utilisées pour déterminer la CMC des tensioactifs ioniques et d'examiner les interactions entre les polymères et le tensioactif.



**Figure IV.10:** Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25\text{ °C}$ .

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

La figure IV.9 illustre la variation de la conductivité du SDS en absence et en présence de NaCl en fonction de la concentration en tensioactif à  $T = 25\text{ °C}$ .

#### ❖ En absence du sel :

On observe un changement de pente lorsque les premiers agrégats micellaires se forment. En effet, lorsque l'on se trouve en dessous de la valeur de la CMC, la conductivité de la solution augmente fortement et linéairement avec la concentration en monomères de tensioactif. Le tensioactif se comporte comme un électrolyte classique. Au dessus de la CMC, la conductivité croît plus lentement à cause de l'association partielle des contre-ions aux micelles. Les micelles sont des transporteurs de charge moins efficaces que le même nombre

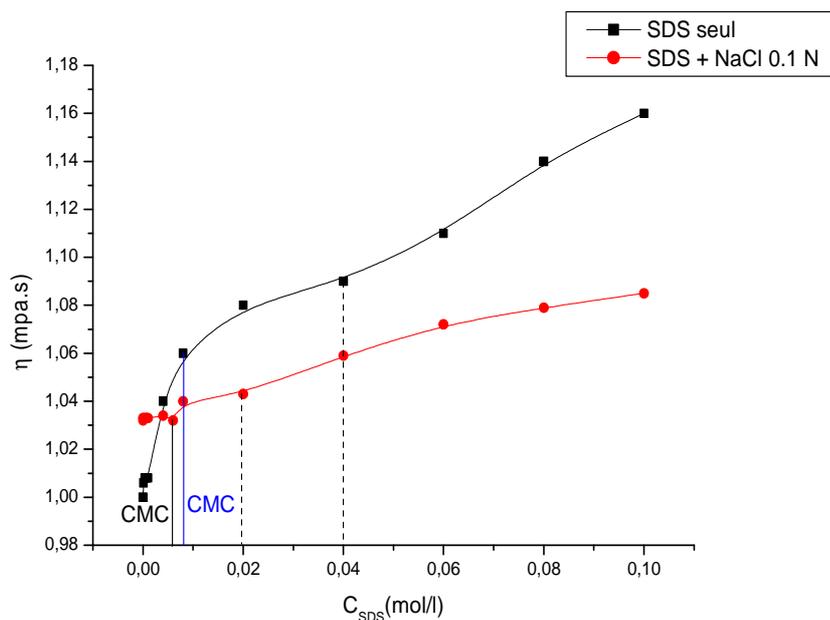
de monomères totalement dissociés, ce qui explique la diminution de la pente. On constate une deuxième rupture pour une concentration d'environ 0.05 M qui correspondrait très probablement à un changement de forme des micelles dû à un allongement de ces dernières.

Ce résultat est en accord avec le modèle proposé par Hartley [16]. Cet effet est plus important en absence du sel que dans les solutions salées ce qui indique un effet de force ionique sur cette transition.

#### ❖ En présence du sel

La rupture de la pente se produit pour une valeur de concentration en tensioactif égale à 6 mM pour le SDS en présence du sel NaCl, qui est inférieure à la CMC en absence du sel ce qui indique que le sel favorise la micellisation.

#### IV.II.5.3. Etude viscosimétrique :



**Figure IV.11:** Variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

La figure IV.10 représente la variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  en présence et en absence du sel.

❖ **En absence du sel :**

En absence du sel, la viscosité varie de manière continue dans tout le domaine de la concentration mais avec deux ruptures de pentes. La première pour une concentration en tensioactif égale à 8.11 mM qui est la concentration micellaire critique et la seconde pour une concentration d'environ 0.04 M qui correspondrait à un changement de forme des micelles de la forme sphérique à la forme cylindrique.

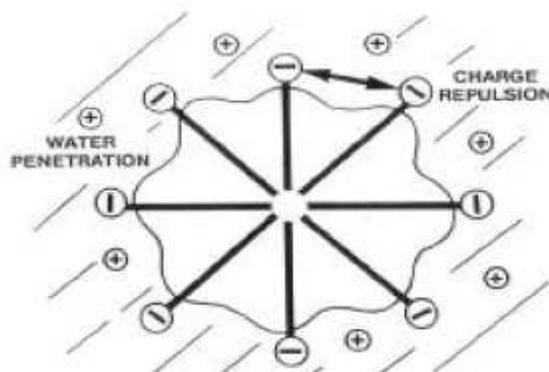
❖ **En présence du sel :**

la valeur de la CMC diminue en présence du sel elle est de l'ordre de 6 mM . Donc le sel a pour effet de diminuer les répulsions entre les charges du tensioactif et par suite il favorise la micellisation.

**Tableau IV.5 :** Valeurs de la CMC du SDS en absence et en présence de NaCl  
Obtenues par différentes méthodes à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

	Méthodes	CMC. $10^3$ (mole/l)
Nos résultats en absence du sel	Tensiométrie	8
	Conductimétrie	8
	Viscosimétrie	8.11
Résultats de la littérature en absence du sel	tensiométrie [17].	8.32
	Conductimétrie [18]	8.01
	viscosimétrie [19]	8.49
Nos résultats en présence de 0,1 M NaCl	Tensiométrie	4
	Conductimétrie	6
	Viscosimétrie	6
	Conductimétrie [20]	5.79
Résultats de la littérature en présence de 0,1 M NaCl		

Il faut noter ici que Le moteur dominant de l'association est la réduction de l'aire de contact entre l'eau et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif. Cependant, la micellisation résulte d'un équilibre délicat entre plusieurs forces favorisant ou s'opposant à l'interaction. En particulier, la force principale résistant à l'agrégation est la répulsion électrostatique entre têtes polaires chargées quand ces dernières sont rassemblées à la périphérie de la micelle. La forte densité de charge résultante dans cette zone va favoriser la condensation des contre-ions pour diminuer le potentiel électrostatique et la répulsion entre les têtes. Ne serait-ce que pour des raisons de contraintes géométriques, il est important de garder à l'esprit que dans le modèle des micelles sphériques, la distance entre têtes polaires à la périphérie de la micelle est considérable à une échelle moléculaire. Une fraction de cette surface sera couverte de contre-ions mais une partie majoritaire sera constituée de chaînes hydrocarbonées exposées à l'eau, ce qui est une situation énergétiquement très défavorable.(figure IV.11)



**Figure IV.12** : Représentation schématique d'une micelle de tensioactif anionique comme le SDS d'après Goddard [21].

En conséquence, tout agent capable de réduire l'une et/ou l'autre des interactions défavorables (répulsion entre les têtes ou grande surface de contact eau-chaînes hydrocarbonées) va promouvoir la micellisation. Une première méthode classique est l'introduction de sel qui écrante les répulsions entre têtes [22].

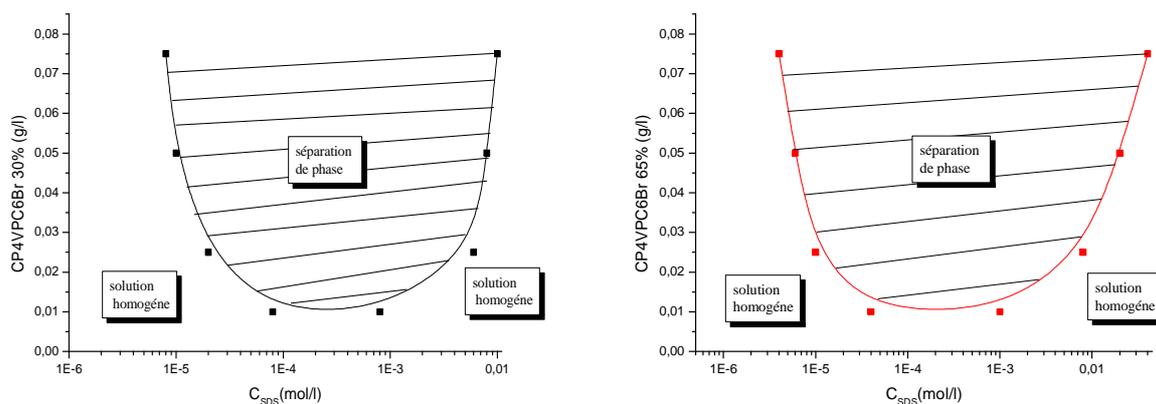
## IV. II.6. ETUDE DU COMPORTEMENT DES MELANGE P4VPC<sub>6</sub>Br -SDS :

### IV.II.6.1. Diagrammes de phases:

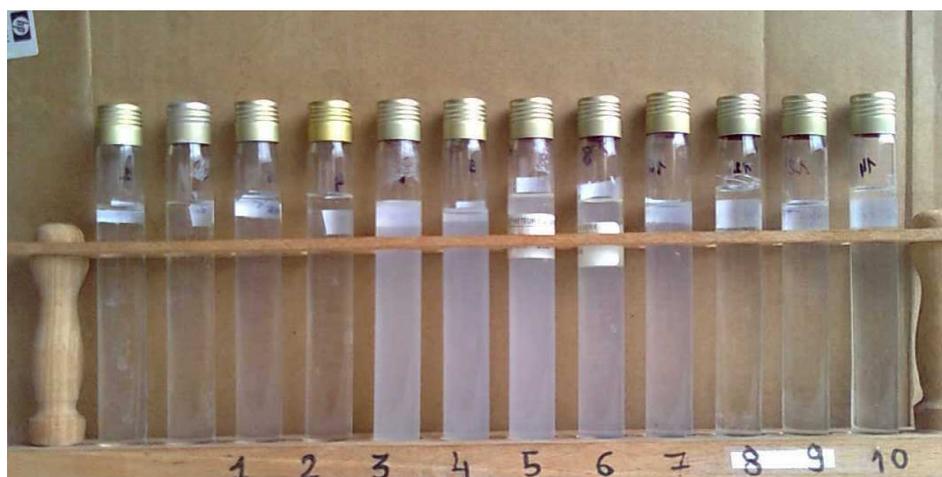
Le diagramme de phases des systèmes de ployions-tensioactif est extensivement étudié dans le passé [23-24]. Le premier diagramme de phases est donné en 1990 par K.Thalberg pour le mélange alkyltriméthylammonium bromé et l'hyaluronate de sodium [25].

Les systèmes de polymère- tensioactif de charge opposée sont souvent accompagnés par une séparation de phase au point d'électro-neutralité entre les chaînes du polymère et les molécules du tensioactif.

Nos deux constituants sont de charge opposée dans ces conditions de solvant et de pH. Il existe donc un ratio ( $n_{TA} / n_{P4VPC6Br}$ ) pour lequel ces complexes formés précipitent et provoquent ainsi une séparation de phase.



*Figure IV .13 : diagrammes de phases des systèmes P4VPC<sub>6</sub>Br 30% -SDS, P4VPC<sub>6</sub>Br 65% – SDS respectivement.*



**Figure IV.14 :** illustration de diagramme de phase visuel du mélange P4VPC<sub>6</sub>Br-SDS.

La figure IV.12 montre des diagrammes de phases visée par l'œil nu, tel qu'on remarque que l'aspect de la solution change (devient trouble) figure IV.13 pour certaines concentrations, et quand on dépasse ces concentrations la solution devient homogène et biréfringente. Nous rappelons qu'en absence de P4VPC<sub>6</sub>Br les solutions de SDS demeurent transparentes dans toute la gamme de concentration étudiée, ce qui signifie qu'aucun agrégat suffisamment gros pour diffuser la lumière n'est formé.

L'augmentation initiale de la turbidité est attribuée au fait que le nombre de complexes insolubles formés en solution augmente progressivement et que ces complexes sont suffisamment gros pour diffuser la lumière (ou que ces complexes deviennent de plus en plus gros).

Les effets de la concentration en polymère sur les mesures de turbidité sont assez remarquables, Plus l'on concentre les solutions de P4VPC<sub>6</sub>Br et plus les solutions, au départ limpides, deviennent turbides. Cette croissance de la turbidité indique que plus il y a de polymère en solution et plus le nombre d'agrégats formés est grand ou bien plus les agrégats sont gros.

Suite aux étapes d'interaction [26], A une concentration de tensioactif inférieure à la CAC l'adsorption des monomères de tensioactif sur la chaîne de P4VPC<sub>6</sub>Br est gouvernée par les interactions électrostatiques qui sont entraînées par l'échange des contre ions de Br<sup>-</sup> par la partie négative de SDS (C<sub>12</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Au dessus de la CAC une fixation supplémentaire de tensioactif est gouvernée par les interactions hydrophobes entre les parties hydrocarbonées d' SDS.

En 2003 F.Bordi et al [27], ont prouvé que la complexation d'un ployion avec un tensioactif de charge opposée conduit à la formation des agrégats avec des arrangements structuraux différents dont l'évolution dépend des rapports de charge et de masse.

L'homogénéité observée à des concentrations élevées en tensioactif peut être traduit par deux hypothèses :

*Première hypothèse* : l'homogénéité est due au changement de la taille et de la structure des complexes polymères tensioactifs (CPTs) à des concentrations élevées en tensioactif. Marko Vincekovi et al [28], ont trouvé le même diagramme de phase pour le système carragène et le chlorure de dodecyl ammonium (DDACl) que celui de notre système. l'utilisation d'un micrographe polarisé a permis la détermination de la structure des complexes formés .dans les trois régions de diagramme il ya formation des vésicules géantes, le nombre et la taille de ces vésicules dépend de la concentration en tensioactif. La plus grande concentration de ces vésicules est détectée au voisinage de la région de précipitation les micrographes des régions micellaires montrent l'existence des complexes tubulaires allongés.

*deuxième hypothèse* : l' homogénéité est due à la solubilisation (redissolution) des complexes polymère-tensioactif (CPTs) précipités en présence des micelles du tensioactif Ricka *et al* [29-30-31] ont montré par diffusion de la lumière que l'addition de SDS permettait une redissolution des macromolécules précipitées en deux étapes. L'introduction de petites quantités de SDS induit en premier lieu une redissolution *intermoléculaire* des chaînes de poly(N-isopropylacrylamide) PNIPAM sous la forme de globules effondrés. Aux plus fortes concentrations en tensioactifs se produit une solubilisation *intrachaine* qui transforme les globules en chaînes gonflées.

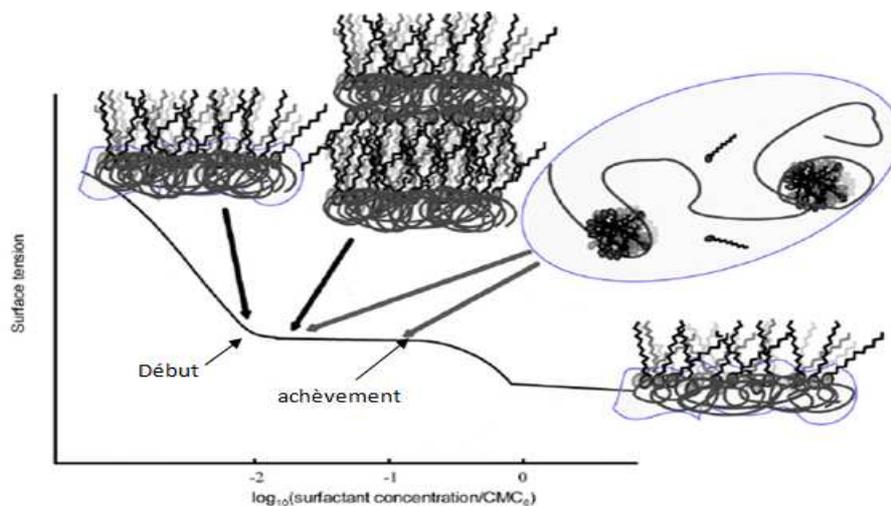
En 2004 M.S Bakshi et S.Sachar ont prouvé par mesure de la turbidité que cette phénomène de redissolution existe dans le cas de polyacid acrylique (PAA) et le bromure de dodecyl triméthyle amonium(DTAB), tel que les micelles libres de tensioactif formés après complexation ont la capacité de faire solubiliser les CPTs existant dans la solution [32].

#### IV.II.6.2. Etude tensiométrique :

Il est bien connu que l'addition d'un polyélectrolyte au tensioactif de charge opposée cause une diminution synergétique de la tension superficielle à des faibles concentration en tensioactif, cette diminution résulte de l'adsorption de polymère et de tensioactif après interaction électrostatique entre eux et formation des complexes à l'interface eau / air [33]

E.D. Goddard et al [17] ont distingués deux types d'adsorption pour deux systèmes des mélanges polymères tensioactifs, basant sur l'allure de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif, mais cette méthode elle-même ne donne pas une indication sur ce qui se passe à l'interface eau air ; toute fois la connaissance de la composition des complexes de polymère et tensioactif à la surface par réflectivité des neutrons aide à expliquer mieux les courbes de la tension superficielle.

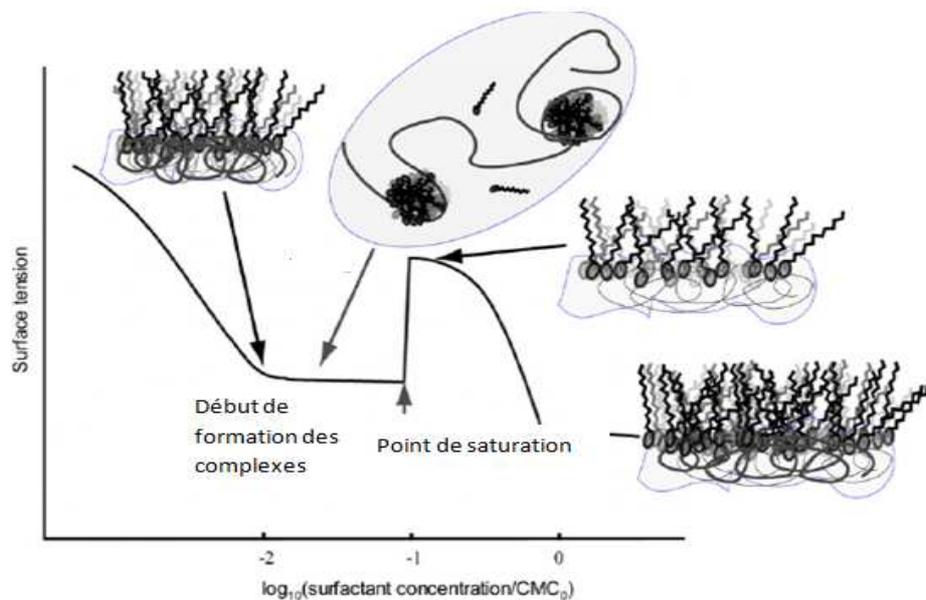
**Type1** : les mesures par réflectivité des neutrons montre que le polymère et le tensioactif adsorbés à la surface forment des multicouches des complexes polymère / tensioactif, (de l'ordre de  $60\text{\AA}$ ) ce comportement est trouvé pour un grand nombre des systèmes polyelectrolyte/tensioactif citons comme exemple le Poly4vinyl-N-methyl piridonium iodide (PVPmI) avec le dodecylsulfate de sodium (SDS) [34], le polyethyleneimine (PEI) avec le (SDS) [35], et le Polyacid acrylic (PAA) avec le bromure dodecyl trimethyl ammonium (C12TAB) [36].



**Figure IV.15:** schématisation de l'évolution de l'interaction polymère tensioactif et la variation de la tension superficielle pour les systèmes de types 1

La figure IV.14 montre le comportement tensiométrique et l'évolution des interactions polyélectrolyte / tensioactif pour les systèmes de type 1.

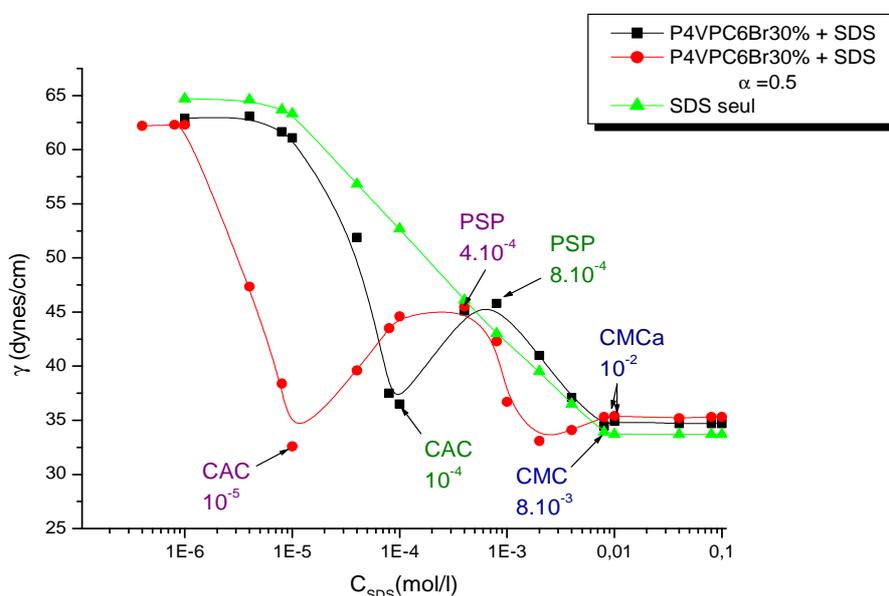
**Type2** : la réflectivité des neutrons montre la formation d'une monocouche des complexes (polymère /tensioactif) de l'ordre de  $(20-30\text{Å})$ . La plupart des systèmes qui appartiennent à cette catégorie sont les polyélectrolytes cationiques avec les tensioactifs anioniques incluant comme exemple, sodium alkyl sulphates avec le PDMDAAC [37], et les dérivées de cellulose [38-39] et l'amidon [40-41].



**Figure IV.16** : schématisation de l'évolution de l'interaction polymère- tensioactif et la variation de la tension superficielle pour les systèmes de types 2.

La figure IV.15 montre l'évolution de l'interaction polymère tensioactif et le changement de la tension superficielle en fonction de la concentration en polymère.

## IV.II.6.2.a. Etude tensiométrique du mélange P4VPC6Br 30%-SDS :



**Figure IV.17 :** Variation de la tension superficielle du mélange P4VPC<sub>6</sub>Br 30% -SDS en fonction de la concentration en SDS, à  $T = 25$  °C.

(▲) : SDS seul, (■) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml, (●) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br30% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml pour  $\alpha = 0.5$ .

La figure IV.16 représente la variation de la tension superficielle de mélange P4VPC<sub>6</sub>Br (30%) SDS en fonction de la concentration en SDS et ce pour une concentration fixe en polymère  $C_p = 0.005$  g/l, pour un degré de neutralisation de 0.5 et sans neutralisation ( $\alpha = 0$ ).

➤  **$\alpha = 0$**  :

En présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30% le premier minimum dans le tracé à  $10^{-4}$  M correspond à la concentration critique d'aggrégation CAC pour le système. C'est-à-dire. La concentration à laquelle l'agent tensioactif lié électrostatiquement au polymère commence à former des agrégats (domaine I figure IV.17).

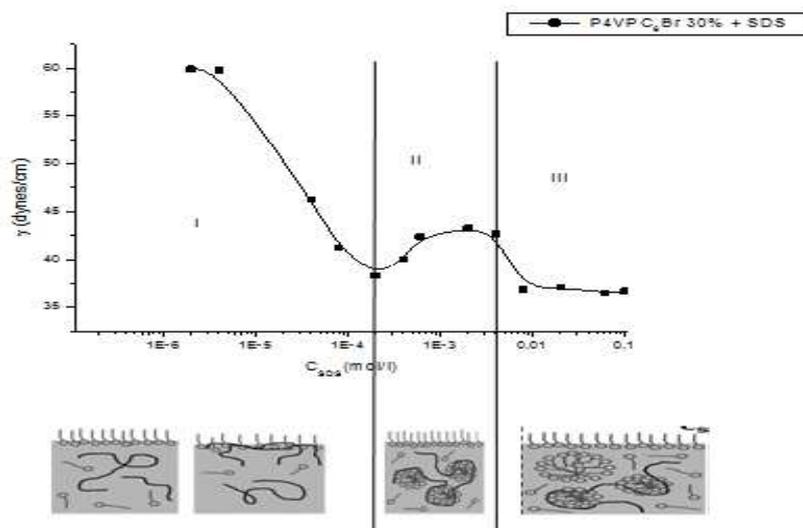
Dans notre système il ya deux processus d'interaction entre le polymère et l'SDS.

- ✓ Interaction des molécules d'SDS avec le polymère dans le volume.
- ✓ Interaction dans l'interface peut avoir lieu.

Le premier processus n'affecte pas la tension superficielle tandis que le deuxième pousse le polymère de se couler de l'interface vers le volume, par conséquent la surface sera dépouillée des deux (P4VPC<sub>6</sub>Br -SDS) (désorption) ce qui conduit à l'augmentation de  $\gamma$  jusqu'à ce que le processus de fixation sera terminé à  $8.10^{-4}$  M en SDS. Cette concentration est appelée par la suite le point de saturation donnée par Zanette et al [42]. (Domain II figure IV.17).

A la fin de processus le polymère est saturé des molécules de tensioactif. En augmentant la concentration en SDS, les monomères ajoutés vont montés vers l'interface ce qui a comme effet de diminuer la tension superficielle jusqu'à la formation des micelles libres à une concentration en SDS de  $10^{-2}$  M. (pour les deux cas) (Domain III figure IV.17). certains auteurs ont donné l'appellation de concentration micellaire critique apparente (CMCa) à cette concentration qui est toujours supérieure à la CMC dans l'eau pure ce qui indique que la formation des micelles en présence de polyélectrolyte est avoir lieu à des concentrations élevées en tensioactif ,due à la formation des complexes CPTs (complexes polymère – tensioactifs) qui a comme effet de réduire la quantité de tensioactif nécessaire pour la micellisation indépendante [32]. Il est claire que ce mélange montre un comportement identique à celui des systèmes de type 2.

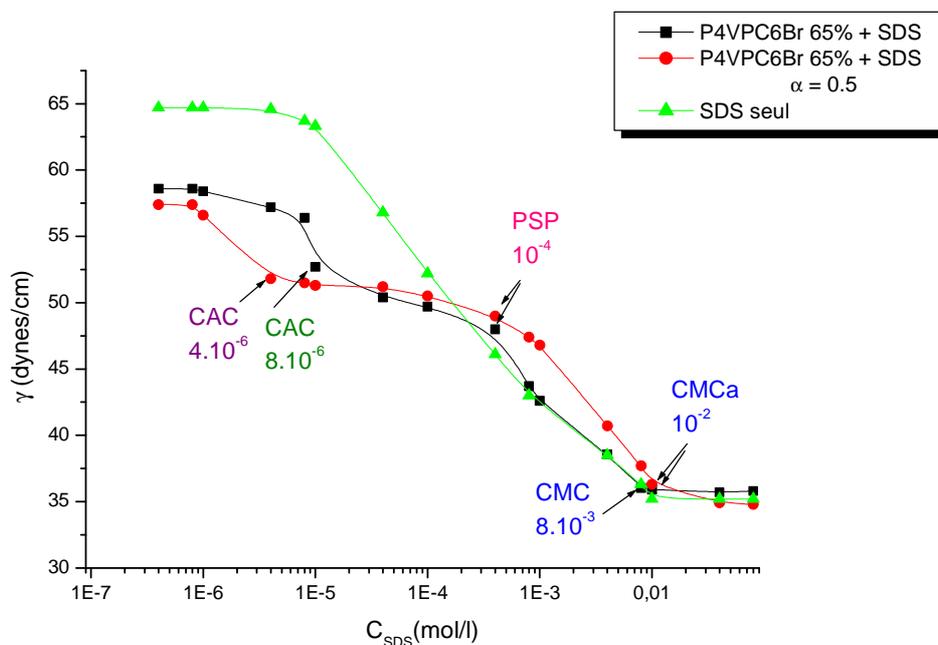
Pour expliquer mieux l'organisation des molécules du tensioactif et du polymère dans la solution on a essayé de schématiser les différents domaines cités au paravent. (figure IV.17)



**Figure IV.18 :** schématisation de l'organisation des molécules de tensioactif et de polymère dans la surface et dans le volume de la solution pour les trois domaines.

➤  $\alpha = 0.5$  :

Dans ce cas l'allure de la variation reste le même sauf que le premier minimum apparaît à une concentration de  $10^{-5}$  M au lieu de  $10^{-4}$  M. Ce qui peut être traduit par l'augmentation de la densité de charge après la neutralisation et renforcement des interactions électrostatiques entre le P4VPC<sub>6</sub>Br et l' SDS [43]. Donc le nombre des monomères de tensioactif fixés sur le polymère sera élevé et l'agrégation se fait à des faibles concentration en SDS, et la saturation se fait plus tôt ( $4 \cdot 10^{-4}$  M au lieu de  $8 \cdot 10^{-4}$  M). Les micelles libres de tensioactif apparaissent à la même concentration ( $10^{-2}$  M)

IV.II.6.2.b. Étude tensiométrique du mélange P4VPC<sub>6</sub>Br65%-SDS :

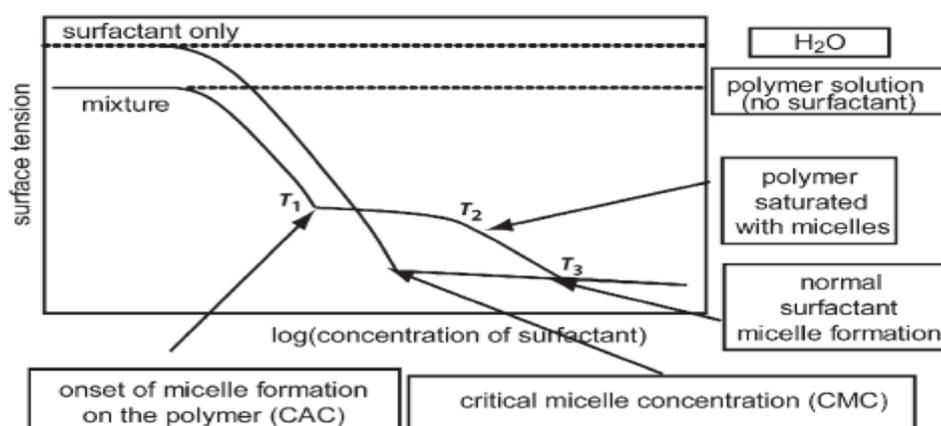
**Figure IV .19** : Variation de la tension superficielle du mélange P4VPC<sub>6</sub>Br 65% -SDS en fonction de la concentration en SDS à  $T = 25$  °C

(▲) : SDS seul, (■) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 65% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml,  
(●) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 65% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml pour  $\alpha = 0.5$ .

➤  $\alpha = 0$  :

Sur la figure (IV.18) on remarque que le mélange P4VPC<sub>6</sub>Br 65% avec l'SDS en solution aqueuse montre une diminution synergétique de la tension superficielle à très faible concentration en tensioactif.

Ces courbes sont manifestées par trois points importants ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) mentionnés dans la figure(IV.19) [44-45-23], le premier à  $4 \cdot 10^{-6}$  M connu par la CAC correspond au début de la formation d'un nombre important des complexes CPTs dans le mélange. Le deuxième  $T_3$  ( $10^{-2}$ M) correspond à l'apparition d'un autre plateau dans la courbe de la tension superficielle, à des concentrations élevées en tensioactif est légèrement supérieure à la CMC de tensioactif en absence de polymère.  $T_2$  ( $10^{-4}$ ) correspond à la PSP ou le polymère est plus ou moins saturé par les molécules de tensioactif. À  $T_2$  aucune tensioactif ajouté à la solution est lié au polymère ce qui a comme effet de diminuer la tension superficielle après la migration des molécules de tensioactif vers la surface. Dans la région entre  $T_1$ ,  $T_2$  l'activité de tensioactif reste constante ou diminue faiblement quand les agrégats de tensioactif se forment sur le polymère dans le volume. Au dessous de  $T_1$  le polymère et le tensioactif sont adsorbés à la fois à la surface par interaction entre eux. D'après l'allure de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration, le système P4VPC<sub>6</sub>Br 65% appartient à la catégorie des systèmes montrant une adsorption de type 1. c'est à dire il y a formation d'une multi couches à l'interface eau-air.



**Figure IV.20** : illustration des trois points caractérisant la courbe de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif.

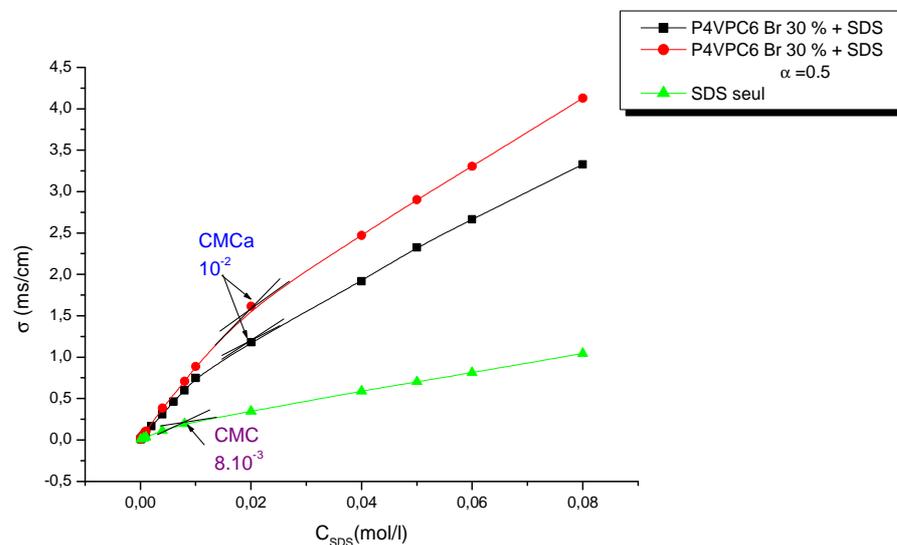
➤  $\alpha = 0.5$  :

Il est bien montré sur la figure (IV.18) que  $\alpha$  a pour effet de diminuer la concentration d'agrégation critique CAC, après augmentation des interactions électrostatiques entre les deux espèces de charge opposée présents dans le mélange.

Il est intéressant de noter que l'ajout des P4VPC<sub>6</sub>Br provoque l'agrégation du tensioactif à des très faibles concentrations en celui-ci, qui porte une importance capitale dans les applications industrielles, pour diminuer la consommation des tensioactifs qui représente aujourd'hui 12 millions de tonnes comme chiffre annuelle mondiale [46].

#### IV.II.6.3. Etude conductimétrique :

Les mesures de conductivité des solutions de SDS, en absence et en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30% et P4VPC<sub>6</sub>Br 65%, en fonction de la concentration en tensioactif sont des mesures simples et rapides qui fournissent des informations quantitatives sur le phénomène de complexation. Elles nous permettent d'accéder à certaines concentrations caractéristiques [47].



**Figure IV.21** : variation de la conductivité du mélange P4VPC<sub>6</sub>Br 30% - SDS en fonction de la concentration en SDS à  $T = 25$  °C

(▲) : SDS seul, (■) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30% de concentration  $5.10^3$  mg/ml, (●) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30% de concentration  $5.10^3$  mg/ml pour  $\alpha = 0.5$ .

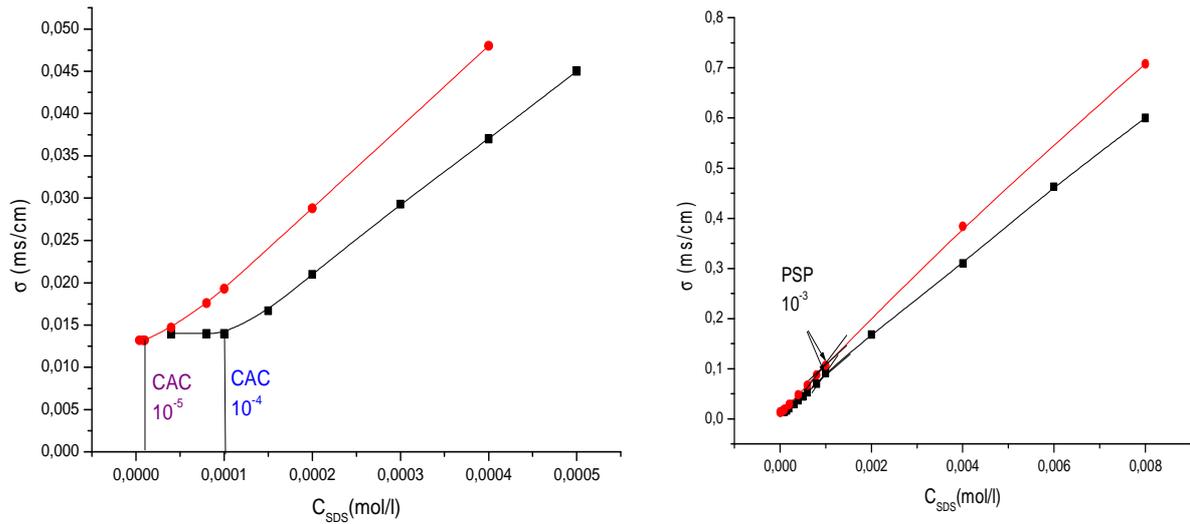


Figure IV.22 : Agrandissement de la figure IV.20 aux faibles concentrations en tensioactif.

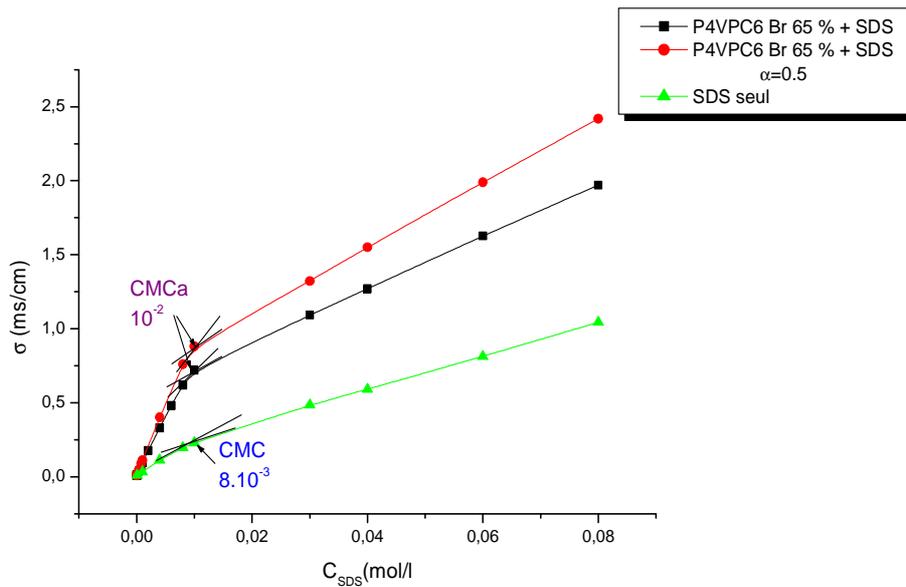
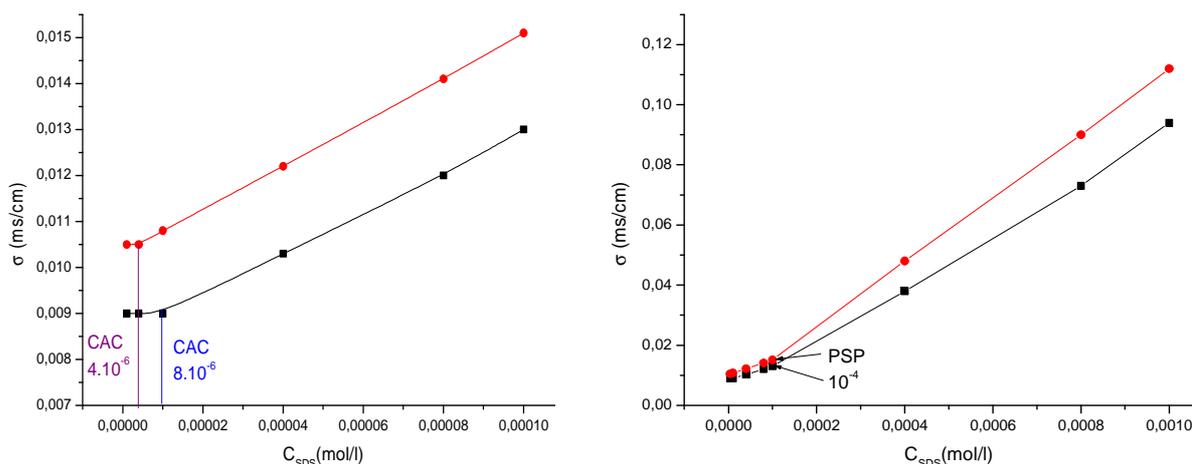


Figure IV.23 : variation de la conductivité du mélange P4VPC<sub>6</sub>Br 65%-SDS en fonction de la concentration en SDS à T = 25 °C

(▲) : SDS seul, (■) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 65% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml,  
 (●) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 65% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml pour  $\alpha = 0.5$ .



**Figure IV.24 :** Agrandissement de la figure IV.22 aux faibles concentrations en tensioactif.

Les figures (IV.20, 22) représentent la variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS. En absence et en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30%, P4VPC<sub>6</sub>Br 65% respectivement, pour  $\alpha=0$  et  $\alpha=0.5$ .

➤  **$\alpha = 0$**  :

Dans le domaine des faibles concentrations en SDS (Figure IV.20, 22), les courbes des mélanges PE / TA présentent une évolution linéaire (pente très faible) mais ne suivent pas celle du SDS, il s'agit d'une évolution beaucoup moins rapide (pente faible). Cette évolution moins marquée est due à une interaction forte entre le tensioactif et le polymère. Le SDS vient progressivement se complexer sur les sites cationiques du P4VPC<sub>6</sub>Br (interaction électrostatique charge à charge). Puis il apparaît un changement de pente de la conductivité à une concentration inférieure à celle de la CMC du SDS seul. Ce changement de pente est attribué à la concentration critique d'agrégation (CAC) [48]. À cette concentration une grande partie des charges du polymère est probablement compensée par celles du tensioactif et des interactions hydrophobes se créent entre les chaînes alkyles du SDS complexés sur le P4VPC<sub>6</sub>Br 30% et le P4VPC<sub>6</sub>Br 65%). Des micelles mixtes (composées donc des tensioactifs fixés sur le polymère) apparaissent sur le polymère, et si la concentration en polymère est suffisante, nous observons une précipitation du système.

L'addition supplémentaire des molécules de tensioactifs conduit à la formation des grandes micelles de SDS et des interactions intramoléculaires des chaînes du polymère et ces micelles, ce qui a comme effet de diminuer la mobilité des ions et ainsi la réduction de pente.

Ceci indique l'apparition d'un deuxième régime de complexation (cette complexation est moins forte que la complexation initiale), la deuxième déviation correspond au point de saturation de polymère par les molécules de tensioactif (PSP) [42].

➤  **$\alpha=0.5$  :**

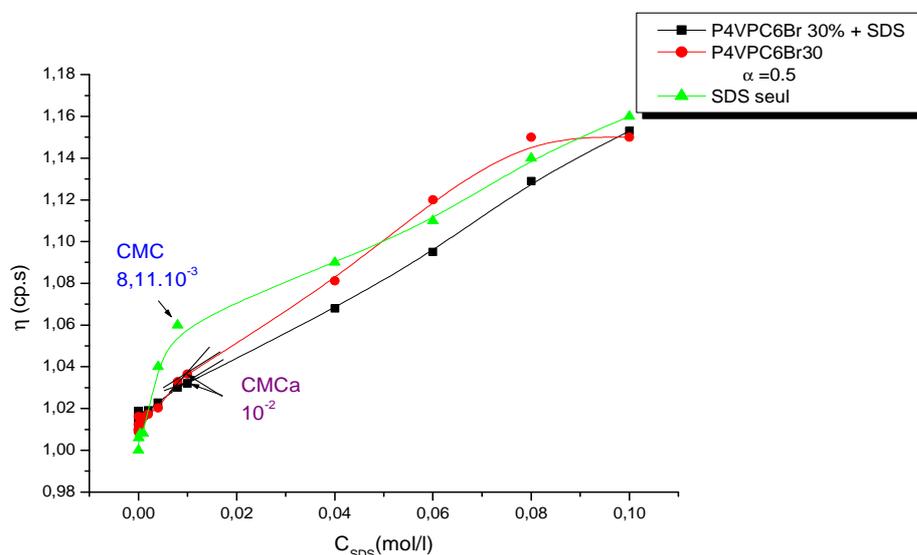
L'effet du degré de neutralisation est bien remarqué par cette méthode, tel que la concentration d'agrégation critique diminue après neutralisation.

#### IV.II.6.4. Etude viscosimétrique :

Les changements conformationnels des chaînes de polymère qui peuvent avoir lieu en présence du tensioactif sont obtenus par les études viscosimétriques [49-50].

Pour cela les mesures viscosimétriques sont effectuées pour étudier l'interaction entre les P4VPC<sub>6</sub>Br (s), le P4VP-HCL et l'SDS pour avoir des détails concernant les changements du système durant l'interaction.

Les résultats des investigations viscosimétriques sont représentés dans les figures ci – après, dans ces types de mélange, lorsque la concentration en polymère est maintenue fixe et la concentration en tensioactif varie, on s'intéresse à deux valeurs: la concentration d'agrégation critique CAC et la concentration de saturation PSP définies par plusieurs auteurs [51-52].



**Figure IV 25 :** Variation de la viscosité dynamique du système P4VPC<sub>6</sub>Br 30%-SDS en fonction de la concentration en SDS à  $T = 25$  °C.

(▲) : SDS seul, (■) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml,  
(●) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 30% de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml pour  $\alpha = 0.5$ .

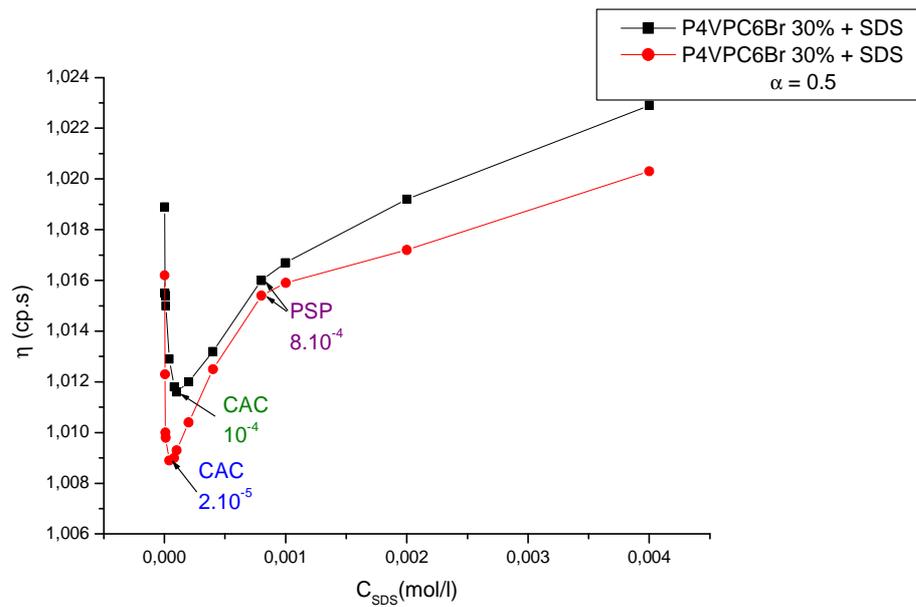


Figure IV.26 : Agrandissement de la figure IV.24 aux faibles concentrations en tensioactif.

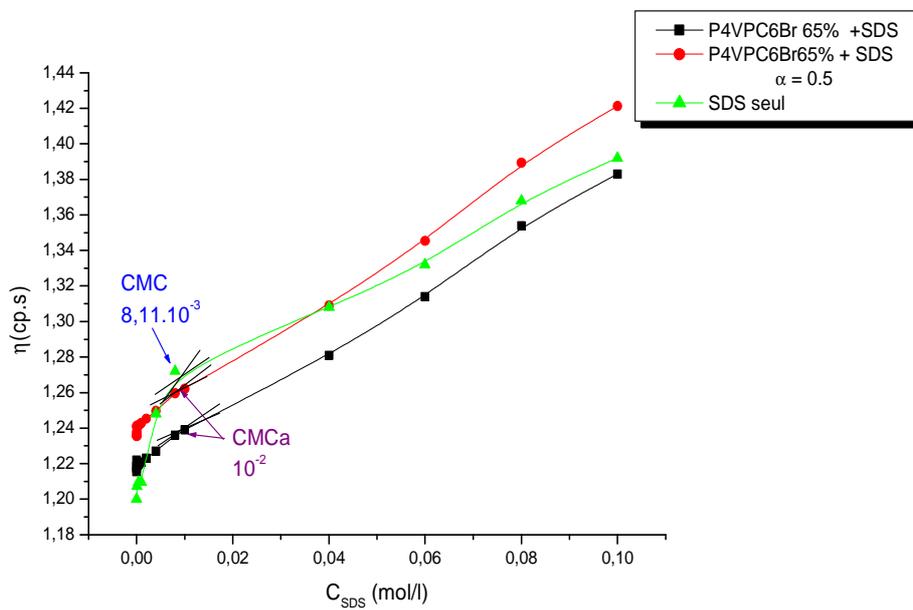
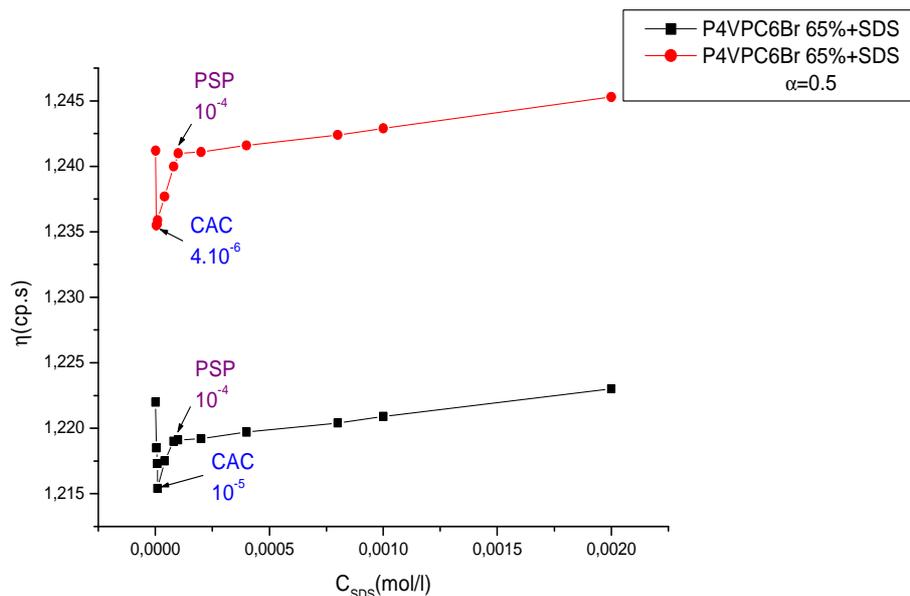


Figure IV. 27 : Variation de la viscosité dynamique du système P4VPC<sub>6</sub>Br 65%-SDS en fonction de la concentration en SDS à T = 25 °C.

(▲) : SDS seul, (■) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 65% de concentration  $5.10^{-3}$  mg/ml, (●) : en présence de P4VPC<sub>6</sub>Br 65% de concentration  $5.10^{-3}$  mg/ml pour  $\alpha = 0.5$ .



**Figure IV.28 :** Agrandissement de la figure IV.26 aux faibles concentrations en tensioactif.

Les figures IV (24.26) représentent la variation de la viscosité dynamique des systèmes P4VPC<sub>6</sub>Br 30%-SDS et P4VPC<sub>6</sub>Br 65% - SDS sans et après neutralisation ( $\alpha = 0.5$ ) en fonction de la concentration en tensioactif.

Les figures (IV.24.26) permettent de déduire la valeur de la CAC et celle de la PSP.

➤  **$\alpha = 0$**  :

Pour des faibles concentrations en SDS, la viscosité chute puis passe par un minimum pour une concentration en tensioactif de l'ordre de  $10^{-4}$ M pour le premier copolymère (P4VPC<sub>6</sub>Br30%) et de  $10^{-5}$  pour le deuxième copolymère (P4VPC<sub>6</sub>Br65%). Il s'agit d'une évolution beaucoup plus rapide. Ceci est dû aux fortes interactions (électrostatiques) entre le tensioactif et le polymère.

Le SDS ajouté vient interagir électrostatiquement sur le polymère cationique Ce minimum est suivi par une augmentation de la viscosité avec la concentration en SDS, c'est un premier changement de pente de la viscosité dynamique à une concentration inférieure à celle de la CMC du SDS seul.

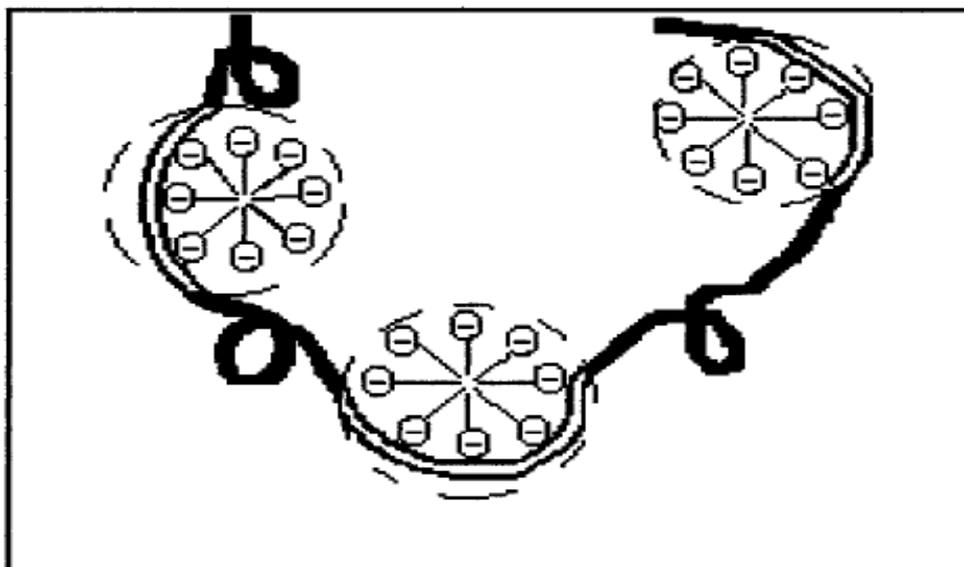
Le minimum de viscosité est relié à la CAC, Il est dû au repliement individuel des macromolécules autour d'une micelle provoquant la diminution de la taille de la chaîne en solution [22,53].

À la CAC, une grande partie des charges du polymère est probablement compensée par celle du tensioactif. Conduisant à un deuxième régime de complexation (interactions hydrophobes), complexation qui est moins forte que la complexation initiale.

À partir de la CAC, la viscosité augmente progressivement avec la concentration; ce phénomène est attribué au changement de forme des macromolécules due à l'augmentation de la taille des micelles à l'intérieur des complexes . Cabane [54] et Chari [55] ont étudiés la structure des complexes avant la PSP par RMNC<sup>13</sup>, ils ont confirmé que la structure de complexe dans cet intervalle de concentration dépend de la forme des micelles attachés au polymère. Cabane [54] a donné un model de complexe polymère –micelle qui est capable de décrire l'interaction et la structure conformationnelle des chaines de polymère .

Les chaines macromoléculaires vont diviser en deux types de segments (figure IV.27)

- ✓ Segments complexés avec les micelles du tensioactif.
- ✓ Segment libres non liés au tensioactif.



= segment complexés, ■ segment libre, ○ tête hydrophile, □ Partie hydrophobe

**Figure IV .29** : schéma de complexe polymère tensioactif avant la PSP.

Un autre changement de pente est noté à une concentration en tensioactif de l'ordre de  $10^{-4}$  M pour le premier copolymère (P4VPC<sub>6</sub>Br30%) et de  $8.10^{-4}$  M pour le deuxième copolymère (P4VPC<sub>6</sub>Br 65%), Cette dernière correspond à la concentration de saturation PSP. Après la PSP la viscosité continue à augmenter et avoir des valeurs élevées. Pour une concentration en SDS supérieure à  $10^{-2}$  M, les courbes des mélanges et du tensioactif seul se séparent. Cela prouve qu'il y'a eu fixation, en d'autres termes complexation du tensioactif au polymère.

➤  **$\alpha = 0.5$**  :

L'effet du degré de neutralisation est clairement montré par cette dernière méthode .la CAC diminue après neutralisation.

Les valeurs de CAC et de PSP et celle de CMCa obtenues par les trois méthodes se rapprochent.

Le tableau IV.5 rassemble les valeurs de la viscosité, de la conductivité et de la tension de surface des mélanges (P4VPC<sub>6</sub>Br 30% -SDS) et le (P4VPC<sub>6</sub>Br 65%-SDS) correspondant à la CAC, la PSP et la CMCa et ce pour une concentration fixe en polymère  $5.10^{-3}$  mg/ml.

**Tableau IV.6 :** Valeurs des concentrations caractéristiques obtenues par différentes Méthodes pour les deux systèmes :P4VPC<sub>6</sub>Br30%-SDS et le P4VPC<sub>6</sub>Br65%-SDS à 25 °C.

	Concentrations caractéristiques (mol/l)	méthodes		
		tensiométrie	Conductimétrie	Viscosimétrie
P4VPC <sub>6</sub> Br 30%	CAC	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
	PSP	$8.10^{-4}$	$10^{-3}$	$8.10^{-4}$
	CMCa	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$
P4VPC <sub>6</sub> Br30% $\alpha = 0.5$	CAC	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$2.10^{-5}$
	PSP	$4.10^{-4}$	$10^{-3}$	$8.10^{-4}$
	CMCa	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$
P4VPC <sub>6</sub> Br65%	CAC	$8.10^{-6}$	$8.10^{-6}$	$10^{-5}$
	PSP	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
	CMCa	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$
P4VPC <sub>6</sub> Br65% $\alpha = 0.5$	CAC	$4.10^{-6}$	$4.10^{-6}$	$4.10^{-6}$
	PSP	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
	CMCa	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$

il faut noter ici que la PSP est trouvée inférieure à la CMC de tensioactif seul avec les trois méthodes et pour les deux systèmes étudiés (P4VPC<sub>6</sub>Br 30% -SDS) et le ( P4VPC<sub>6</sub>Br 65%-SDS) , car on a travaillé à des très faibles concentrations en polymère , et la saturation se fait vite . Il est montré aussi que le nombre des monomères qui entre dans la formation des micelles à l'intérieure des complexes est toujours inférieure au nombre des monomères qui forment des micelles libres de tensioactif, car le polymère a comme effet de stabiliser les micelles de tensioactif par réduction des contacts hydrophobe eau ,et les répulsions entre les têtes de tensioactif [56].

Verica J. et al [52] ont prouvé que la PSP est fortement influencé par la concentration du polymère.les deux systèmes de poly(dimethyl-diallyl ammonium chloride) (polyDMAAC) et le tensioactif sodium dodecyl sulfate (SDS) [57] Et le poly(styrene sulfonate) (PSS)/dodecyl trimethyl ammonium bromide (C12TAB) [58-59]. Ont donné une PSP inférieure à la CMC du tensioactif seul.

Le P4VPC<sub>6</sub>Br65% interagit mieux avec l' SDS car les CAC sont inférieure alors on peut conclure que plus le taux de quaternisation est élevé plus l'interaction est fort.

#### **IV.II.7. l'effet de l'agent alkylant sur l'interaction P4VP - SDS :**

Avant de terminer ce chapitre, il nous paraît intéressant de comparer le P4VP non modifié et le P4VP modifié hydrophobe afin de mettre en évidence l'effet de l'hydrophobie apportée par les chaînes alkyls greffées sur le squelette de ce dernier.

Et comme le P4VP est insoluble dans l'eau nous optons pour une étude comparative entre les deux mélanges P4VPC<sub>6</sub>Br -SDS et le P4VP doser par l'HCL (quaternisation des noyaux pyridines par l'atome d'hydrogène).

Cette étude a été effectuée pour des faibles concentrations en tensioactif et en polymère à fin d'éviter le problème de précipitation du complexe et de pouvoir étudier le comportement des mélanges obtenus par tensiométrie, viscosimétrie et conductimétrie.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes:

La concentration de polymère est maintenue fixe ( $5 \cdot 10^{-3}$  g/l)

IV.II.7.1. Etude tensiométrique :

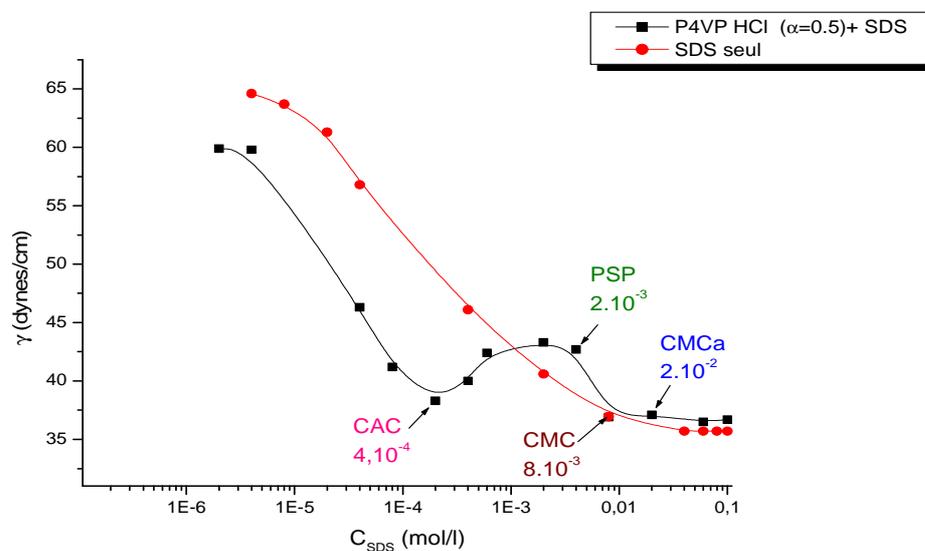


Figure IV.30 : Variation de la tension superficielle du mélange P4VP HCl-SDS en fonction de la concentration en SDS à  $T = 25^\circ C$ .

(●) SDS seul, (■) : en présence de P4VP HCL de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml, Pour  $\alpha = 0.5$ .

IV.II.7.2. Etude conductimétrique :

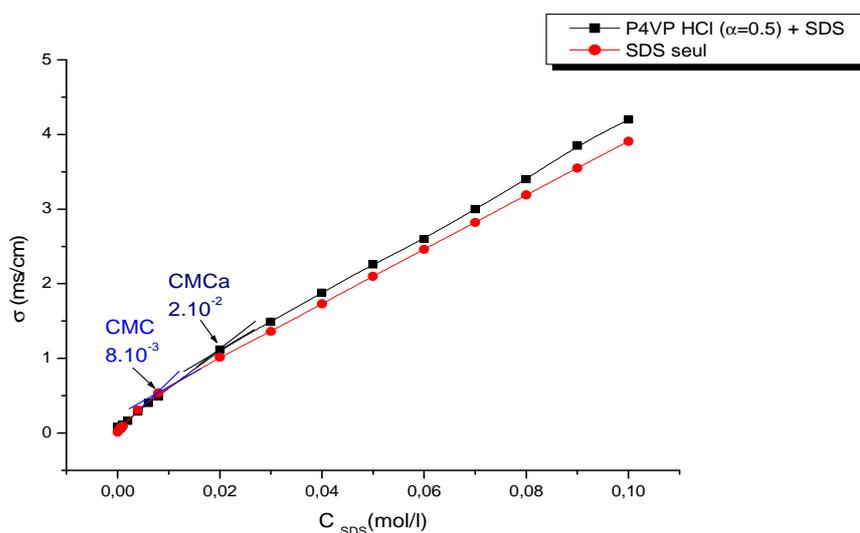


Figure IV. 31: variation de la conductivité du mélange P4VP-HCl -SDS en fonction de la concentration en SDS pour ( $\alpha= 0.5$ ) à  $T = 25^\circ C$

(●) SDS seul, (■) : en présence de P4VP HCL de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml, pour  $\alpha = 0.5$ .

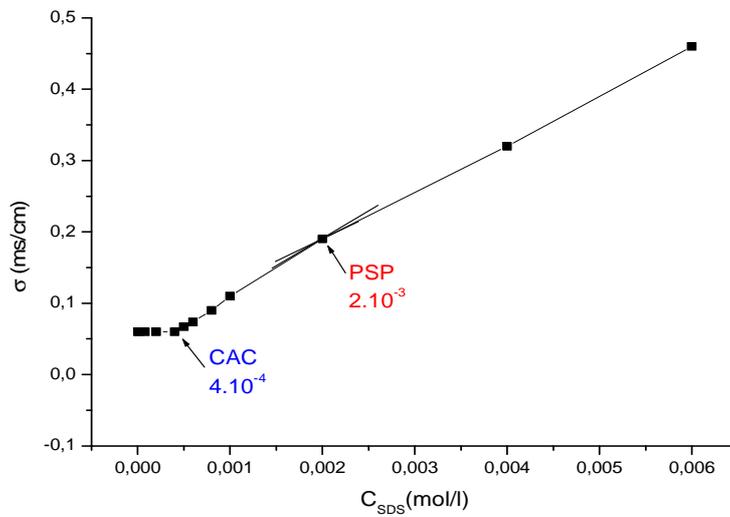


Figure IV.32 : Agrandissement de la figure IV.30 aux faibles concentrations en tensioactif.

IV.II.7.3. Etude viscosimétrique :

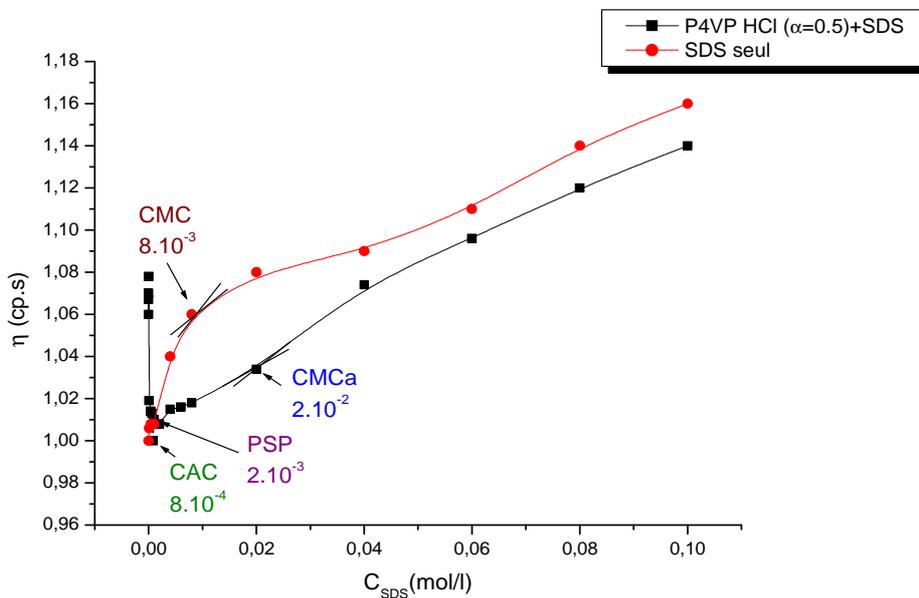


Figure IV.33 : Variation de la viscosité dynamique du système P4VPHCl-SDS en fonction de la concentration en SDS à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

(●) SDS seul, (■) : en présence de P4VP-HCL de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mg/ml,  
Pour  $\alpha = 0.5$ .

**Tableau IV.7 :** Valeurs des concentrations caractéristiques obtenues par différentes Méthodes pour le système P4VPHCl-SDS à 25 °C.

	Concentrations caractéristiques (mol/l)	méthodes		
		tensiometrie	Conductimétrie	Viscosimétrie
P4VPHCl-SDS	CAC	$4.10^{-4}$	$4.10^{-4}$	$8.10^{-4}$
	PSP	$2.10^{-3}$	$2.10^{-3}$	$2.10^{-3}$
	CMCa	$2.10^{-2}$	$2.10^{-2}$	$2.10^{-2}$

Le P4VP dosé avec l'HCl réagit fortement avec l'SDS, ce qui est prouvé par les valeurs trouvés pour la CAC qui sont inférieure à la CMC de tensioactif seul. Alors la présence du polymère favorise l'agrégation des monomères de tensioactif à des concentrations faibles de celui-ci.

L'étude tensiométrique montre que ce système appartient à la catégorie des systèmes de types 2. C'est-à-dire il y a formation d'une monocouche des complexes CPTs à l'interface eau/air.

Si on compare les valeurs obtenues pour ce système et ceux obtenues en présence d'une chaîne alkyl de 6 carbone la CAC prend des valeurs nettement inférieures. ce qui prouve que les interactions hydrophobes jouent un rôle important et ont comme effet de renforcer les interactions entre le polymère et le tensioactif.

En **résumé**, le SDS s'associe fortement avec le P4VP modifié hydrophobe chargé opposé et forme des micelles mixtes qui contiennent à la fois des molécules de tensioactif et des groupements alkyl greffés au polymère. Alors l'ajout des deux copolymères a comme effet de favoriser l'agrégation des monomères de tensioactifs qui se produit à des faibles concentrations en celui-ci, grâce aux interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl des monomères de tensioactif complexés avec le copolymère, On pourrait identifier ce phénomène à une **micellisation précoce** du SDS. Cette micellisation est favorisée encore plus après neutralisation des copolymères ( $\alpha = 0.5$ ). Donc il est très utile d'utiliser ces systèmes dans les formulations industrielles pour diminuer la consommation du tensioactif.

La présence des chaînes alkyl sur le P4VP a une influence sur la complexation du SDS au polyélectrolyte dans la mesure où des forces attractives additionnelles apparaissent et favorisent leur agrégation. D'ailleurs en observant les valeurs des CAC obtenues pour les trois systèmes étudiés (P4VPC<sub>6</sub>Br30%-SDS, P4VPC<sub>6</sub>Br65%-SDS, P4VP-HCL-SDS), on remarque que les CAC correspondant au système SDS / P4VP alkylé sont inférieures à celles déterminées pour le système SDS / P4VP non modifié. L'hydrophobie apportée par les chaînes alkyl favorise l'interaction coopérative entre les chaînes alkyl des monomères de tensioactif complexés électrostatiquement sur le polymère.

Dans le cas du système P4VP non modifié / SDS, à la CAC, il se produit une complexation coopérative de nature purement électrostatique et l'effet du polyélectrolyte est essentiellement de se comporter comme un contre-ion du tensioactif ce qui a pour conséquence d'abaisser la CMC.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Choukchou-Braham.E, Benabadji.I, Mansri.A, Francois.J. *European Polymer Journal* 39 : 297-303; (2003).
- [2] Yang. R,Wang. Y,Wang. X,He W,Panc. C. *Eur Polym J*, 39: 20-29; (2003).
- [3] Margolin. A,Sherstryk .SF,Izumrudov .VA,Zezin.AB,Kabanov.V. A.*Eur J Biochem*, 146: 625; (1985).
- [4] Shaner.SL, Melancon.P, Lee.KS.*SympQuantBiol*, 47: 463; (1983) .
- [5] Goddard.ED. *JAmOil ChemSoc*, 71 :1; (1994) .
- [6] Hayakawa .K,Kawak.JCT.*Cationicsurfactants, physicalchemistry.New work:MarcelDekker*; (1991).
- [7] Abuin .EB,Scaiano. JC. *J AmChem Soc* ,106: 6274; (1984).
- [8] Shirahama .K.*Polymer-surfactant-systems. New York: Marcel Dekker.P77*; (1998).
- [9] Cabane .B,Duplessix .R. *J Phys* ,48 : 651 ; (1987).
- [10] Wolff.C. *Journal de physique tome 39 : C2-169* ; (1978).
- [11] Fuoss. R. M. *J Polym Sci*,; 5 : 121; (1948).
- [12] Lipson. S, Atchalskay. *J Polym Sci*, 13: 43; (1954).
- [13] Huggins. L.*J Am Chem. So*, 64: 2716; (1942).
- [14] Frisch,H. et SUA, R, Eirich.F. (Academic Press, New York), 1: 525 ; (1956).
- [15] Gennes.DE, Pincusp.G, Velascor. Brochardf. *J Physique*, 37: 146; (1976).
- [16] Hartely. G. Mittal. Ed (KL),2: 23; (1977).
- [17] Taylor. DJF, Thomas R.K et Penfold. J. *Adv in Coll and Inter Sci*, 132: 69; (2007).
- [18] Benkhira .A, Bagassi .M, Lachhab .T, Rudatsikira .A, ReibelL et François J. *Polymer* 41: 7415; (2000).
- [19] Aniansson EAG, Wall .SN, Almgren.M, Hoffmann.H, Kielmann.I, Ulbricht.W, Zana R,Lang. J et Tondre. C. *J Phys Chem*, 80 : 905 ; (1976).
- [20] Prasad. M, Palepu. R et Moulik.SP. *Coll polymer science*, 284: 871; (2006).
- [21] Goddard. E.D, Anantha. K .P. (Editors) *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins* CRC Press, Boca Raton; (1993).
- [22] Krister Holmberg, Bo J'onsson, Bengt Kronberg and Bjorn Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Copyright , John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49883-1; (2002).

- [23] Goddard .E.D. Colloids Surf, 19:301; (1986).
- [24] Piculell.L, Lindman. B, Karlström.G. in J.C.T. Kwak (Ed), Polymer–Surfactant Systems, Marcel Dekker, New York, p. 65; (1998).
- [25] Thalberg.K, Lindman.B, Karlström.G. J Phys Chem, 94: 4289; (1990).
- [26] Tomas.V, Tomas.A, FilipoviVincekovi. N. J Colloid Interface Sci, 256: 462; (2002).
- [27] Bordi. C. Cammetti. T, Gili. D, Gaudino. S, Sennato. Bioelectrochemistry 59: 99; (2003).
- [28] Marko Vincekovi´ca, Marija Bujana, Ivan ´Smith, Nada Filipovi´c-Vincekovi´cc, Colloids and Surface A. Physicochem.Eng.Aspect, 255:181-191; (2005).
- [29] Ricka.J., Meewes. M., Nyffenegger .R., Binkert Th. *Phys. Rev. Lett.*, 24: 657;(1990).
- [30] Meewes .M., Ricka .J., de Silva. M., Nyffenegger. R., Binkert .Th., *Macromolecules*, 24:5811; (1991).
- [31] Ricka. J., Quellet Ch., Nyffenegger, Binkert Th., *Macromolecules*, 29: 4019; (1996).
- [32] MandeepSingh Bakshi,Shweta Sachar ;colloid polym sci, 282 : 993-999; (2004)
- [33] Goddard.E.D. J Colloid Interface Sci, 256: 228; (2002).
- [34] Taylor. DJF, Thomas. RK, Hines. JD, Humphreys. K, Penfold. J. Langmuir 18:9783; (2002).
- [35] Penfold. J, Tucker. I, Thomas. RK, Zhang. J. Langmuir,21:10061; (2005).
- [36] Zhang. J, Thomas. RK, Penfold. J. Soft Matter,1:310; (2005)
- [37] Staples. E, Tucker. I, Penfold. J, Warren. N, Thomas. RK, Taylor. DJF. Langmuir ,18:5147; (2002).
- [38] Goddard. ED, Phillips .TS, Hannan. RB. J Soc Cosmet Chem, 26: 461; (1975).
- [39] Goddard. ED, Hannan. RB. J Am Oil Chem Soc, 54: 561; (1977).
- [40] Merta. J, Stenius .P. Colloid Polym Sci, 273: 974; (1995).
- [41] Merta .J, Stenius. P. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp,149: 367; (1999).
- [42] Zanette. D, Soldi. V, Romani. P. A, Gehlen.H. M. Journal of Colloid and Interface Science, 246:387-392; (2002).
- [43] Akinchina .A, Linse.P. J. Phys. Chem, 107 : 8011; (2003).
- [44] Jones .MN. J Colloid Interface Sci, 23: 36; (1967).
- [45] Goddard. ED. Colloids Surf, 19: 255; (1986).
- [46] l’actualité chimique,Octobre. 323-324; (2008).

- [47] Minatti. E, Zanette. D. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 113: 237-246; (1996).
- [48] Bai.G, L. M. N. B. F. Santos, M. Nichifor, A. Lopes and M. Bastos. *J. Phys. Chem.* 108: 405-413; (2004).
- [49] Nilsson. S, *Macromolecules*, 28: 7837– 7844; (1995).
- [50] Jiang. H, Han. J S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229: 1–5; (2000).
- [51] Claudio F, Lima, Faruk Nome, Dino Zanette .*Colloid Interface Sci*,187:396-400; (1997).
- [52] Verica. J, Sovilj, Lidija. B. *Petrovic carbohydrate polymers*, 64: 41-49; (2006).
- [53] Mylonas. Y, Karayanni. K, Staikos .G. *Langmuir*, 14 : 6320 ; (1998).
- [54] Cabane . B. J,*Phys Chem*, 81:1639; (1977) .
- [55] Chari. K. J *Colloid Interface Sci*, 151: 294; (1992).
- [56] Lindman .B, Thalberg. K. In: Ananthapadmanabhan KP, Goddard ED, editors. *Interactions of surfactants with polymers and proteins*. Boca Raton; Florida: CRC Press,76: 203; (1993).
- [57] Staples. E, Tucker. I, Penfold .J, Warren .N, Thomas .RK, Taylor .DJF. *Langmuir*, 18: 51; (2002).
- [58] Taylor .DJF, Thomas .RK, Penfold. J *Langmuir*,18: 4748; (2002).
- [59] Taylor. DJF, Thomas. RK, Li PX, Penfold. J *Langmuir* ,19: 3712; (2003).

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

La première partie de notre travail a été consacrée à l'étude du comportement du P4VPC<sub>6</sub>Br seul et du SDS seul. Le P4VPC<sub>6</sub>Br 30% et le P4VPC<sub>6</sub>Br65% montrent des comportements de polyélectrolytes en solution aqueuse. Pour le SDS, nous avons mis en évidence la valeur de sa concentration micellaire critique (CMC) par trois méthodes différentes. Cette valeur est influencée par l'ajout du sel monovalent (NaCl dans cette étude) le sel favorise la micellisation par diminution des répulsions entre les charges du tensioactif. .

Nos études sur les trois systèmes SDS / polyélectrolytes de charges opposées ont mené à la même conclusion : les polyélectrolytes interagissent très fortement avec les tensioactifs chargés opposés. Le début de l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyl du tensioactif se produit à la concentration critique d'agrégation (CAC) qui est très inférieure à la concentration critique micellaire (CMC) du tensioactif. Si l'on considère la forte tendance des tensioactifs à s'auto associer, la complexation polymère–tensioactif est essentiellement une micellisation du tensioactif en présence du polymère et par conséquent la CAC représente la CMC du tensioactif en présence du polymère. Comme nous l'avons mis en évidence, la CAC des complexes P4VPC<sub>6</sub>Br/SDS est de plusieurs ordres de grandeurs inférieure à la CMC.

La CAC pour le système P4VPC<sub>6</sub>Br65%/SDS est dix fois inférieure à la CAC du système P4VPC<sub>6</sub>Br30%/SDS. On peut conclure alors que plus le taux de greffage est élevé plus l'interaction est forte.

L'association P4VPC<sub>6</sub>Br/SDS commence à des concentrations inférieures aux valeurs de la CAC observées en présence du P4VP non modifié, pour ce dernier l'agrégation apparaît à une concentration vingt fois inférieure à la concentration de micellisation indépendante (CMC).

Les mesures tensiométriques montrent clairement que les deux copolymères s'adsorbent différemment à l'interface eau/air, après complexation.

Le degré de neutralisation a comme effet de diminuer la valeur de la concentration d'agrégation critique CAC. Par augmentation des interactions électrostatiques entre les deux espèces de charges opposées (P4VPC<sub>6</sub>Br-SDS).

Une bonne corrélation est observée entre les différentes méthodes.

Les principales interactions entre les polyélectrolytes et les tensioactifs chargés opposés sont (1) les interactions électrostatiques, (2) les interactions hydrophobes. Dans les complexes

P4VPC<sub>6</sub>Br–SDS les molécules ont tendance à se fixer sur des sites adjacents du polyélectrolyte (association coopérative), de façon à optimiser les interactions hydrophobes entre molécules de tensioactifs.

Dans ce travail, nous n'avons pas étudié l'effet de sel. Bien évidemment, les profils des interactions seraient fondamentalement changés en présence du sel du fait de l'écrantage partiel ou total (selon les quantités du sel) des charges des polymères.

Il est important de considérer notre complexe, SDS/P4VPHCl comme des structures hydrophobes. Dans ce cas, la substitution est physique et d'origine électrostatique. Cependant, ce genre de polyélectrolytes modifié hydrophobe peut aussi être synthétisé chimiquement, ce qui est le cas du P4VP alkylé que nous avons étudié. Dans ce cas, les liaisons entre le squelette chargé et les queues pendantes sont covalentes.

Nous pouvons faire varier l'hydrophobie de nos complexes SDS / P4VP en modifiant la concentration en tensioactif. Le tensioactif utilisé dans cette étude est le SDS qui présente une chaîne alkyl d'une double longueur que celle des chaînes greffées aux polyélectrolytes (C<sub>6</sub>). Nous avons mené une étude où nous avons fait varier la concentration en tensioactif.

Une des principales différences entre ces deux types de polyélectrolytes hydrophobes est la répartition des chaînes pendantes hydrophobes : dans le cas des polymères synthétiques modifiée hydrophobe, elle est souhaitée aléatoire sur la chaîne, alors que dans le cas des complexes tensioactifs / polyélectrolytes, les molécules de tensioactif ont tendance à se fixer sur des sites adjacents du polyélectrolytes (association coopérative), de façon à optimiser les interactions hydrophobes entre molécules de tensioactifs .

## RESUME

Notre travail porte sur l'étude du comportement du système poly(4-vinylpyridine) P4VP cationique modifié hydrophobe après l'avoir synthétisé, avec le dodécylsulfate de sodium (P4VPC<sub>6</sub>Br-SDS) en milieu aqueux à 25°C.

Après un passage en revue bibliographique sur les polyélectrolytes et les tensioactifs, nous avons effectué une étude sur le P4VPC<sub>6</sub>Br avec deux taux de quaternisation différents (30%-65%) et le SDS séparément en absence et en présence du sel par viscosimétrie, conductimétrie et tensiométrie. Les P4VPC<sub>6</sub>Br 30%, P4VPC<sub>6</sub>Br 65% interagissent fortement avec le tensioactif SDS de charges opposées et plus le taux de quaternisation est élevé plus l'interaction est forte. Le degré de neutralisation ( $\alpha$ ) a comme effet de diminuer la valeur de la concentration critique d'agrégation (CAC). L'effet de l'agent alkylant est également mis en évidence par l'étude du système (P4VPHCl-SDS) où l'interaction est purement électrostatique. Les valeurs de la concentration critique d'agrégation pour les trois systèmes est inférieure à celle de la concentration micellaire critique. la CMC est légèrement modifiée en présence des polymères.

**Mots clés :** P4VP, P4VPC<sub>6</sub>Br, SDS, viscosité, conductivité, tension de surface, concentration micellaire critique CMC, concentration d'agrégation critique CAC, concentration de saturation PSP, degré de neutralisation, interaction électrostatique et hydrophobe.

## ABSTRACT

This work concerns the study of the behavior of hydrophobically modified cationic poly(4-vinylpyridine), P4VP after its synthesis, with sodiumdodecyl sulphate, (P4VPC<sub>6</sub>Br -SDS)system in aqueous medium at 25 °C.

After a bibliographical passage on the polyelectrolytes and the surfactants, we carried out a study of the P4VPC<sub>6</sub>Br( with two degree of quaternisation (30%-65%) , alone and SDS alone in absence and in presence of salt by viscosimetry, conductimetry and tensiometry. The P4VPC<sub>6</sub>Br 30% ,P4VPC<sub>6</sub>Br 65% interacts strongly with the SDS surfactant of opposite charge and the interaction will be strong with increasing quaternary degree. The effect of  $\alpha$  (degree of neutralization) is to decrease the critical aggregation concentration (CAC). The effect of the alkylating agent is also evidenced by study of system (P4VPHCl-SDS) where the interaction is purely electrostatic. The values of the critical aggregation concentrations are lower than that of the critical micellar concentration of the surfactant alone for the three systems studies. The CMC is slightly modified in presence of polymers.

**Key words:** P4VP, P4VPC<sub>6</sub>Br ,SDS, viscosity, conductivity, surface tension, critical micellar concentration CMC, critical aggregation concentration CAC, PSP, degree of neutralization, electrostatic and hydrophobe interaction.

## ملخص

يتعلق عملنا هذا بدراسة الخليط المتكون من مضاعف ال P4VP موجب الشحنة من طبيعة زيتية بعدان تم تحضيره ,مع السطحي الفعال ال SDS , (P4VPC<sub>6</sub>Br-SDS) عند درجة حرارة 25 (درجة مئوية). بعد بحث مرجعي حول البولي الكتروليت و السطحي الفعال قمنا بدراسة البولي الكتروليت P4VPC<sub>6</sub>Br بنسبتي تربيع مختلفتين (30%-65%) والسطحي الفعال SDS على انفراد بدون أو بوجود ملح باستعمال تقنية قياس اللزوجة, الناقلية الكهربائية و السطحية الفعالة. تتأثر ال P4VPC<sub>6</sub>Br 30%,P4VPC<sub>6</sub>Br 65% بقوة مع السطحي الفعال SDS نظرا لشحنتيهما المختلفتين. تزداد قوة التأثير بزيادة النسبة التربيعية. يتمثل تأثير معامل التعادل ( $\alpha$ ) في تخفيض التركيز التكتلي الأدنى (CAC). ثم تبين تأثير العامل الإلكبلي بعد دراسة الخليط (P4VPHCl-SDS) أين تكون التفاعلات شار دية فقط. قيم التركيز التكتلي الأدنى وجدت في الأنظمة الثلاثة اقل من قيمة التركيز المنظم الأدنى (CMC) هذه الأخيرة تتأثر بوجود المضاعف.

**الكلمات المفتاحية :** P4VP , P4VPC<sub>6</sub>Br , SDS , اللزوجة , الناقلية الكهربائية , السطحية الفعالة , التركيز التكتلي المنظم المسيلي (CMC), التركيز التكتلي الأدنى (CAC), تركيز التشبع (PSP), معامل التعادل ( $\alpha$ ) , تأثيرات شار دية و زيتية.