

Doc 547 - 19/09

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse de Doctorat en Chimie

Option: Chimie et Physico-Chimie Organique Macromoléculaire

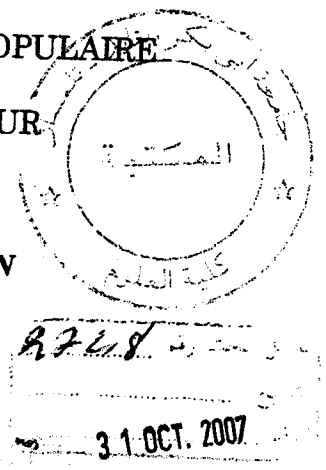
Par

**M<sup>me</sup> SID LAKHDAR ESMA**

*née*

**CHOUKCHOU-BRAHAM**

Inscrit Sous le N°:
Date le: 09 MARS 2015
Cod: 1024



ETUDE DU COMPORTEMENT EN SOLUTION AQUEUSE  
DES POLY(4-VINYLPYRIDINE) (S)



Soutenu à Tlemccen le

2007 devant le jury composé de:

Président:	M <sup>r</sup> M. DIDI	Professeur à l'Université de Tlemccen
Examineurs:	M <sup>r</sup> A. MESLI	Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbes
	M <sup>r</sup> M. BELBACHIR	Professeur à l'Université d'Oran
	M <sup>r</sup> T. BOUCHAOUR	Maître de Conférences à l'Université de Tlemccen
	M <sup>me</sup> J. FRANÇOIS	Professeur Emérite à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
	M <sup>r</sup> J. DEBRIERES	Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Encadreur:	M <sup>r</sup> A. MANSRI	Professeur à l'Université de Tlemccen

## TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	5
<b>CHAPITRE I: PRINCIPES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
I.1. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE .....	6
I.1.1. Principes et méthodes .....	6
I.1.2. Appareillage .....	7
I.2. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE .....	8
I.2.1. Principe et méthodes .....	8
I.2.2. Appareillage .....	8
I.3. SPECTROSCOPIE POUR L'ANALYSE CHIMIQUE ELECTRONIQUE .....	9
I.3.1. Principes et méthodes .....	9
I.3.2. Appareillage .....	10
I.4. VISCOSIMETRIE .....	11
I.4.1. Rappels théoriques .....	11
I.4.2. Appareillage .....	23
I.5. DIFFUSION DE LA LUMIERE .....	24
I.5.1. Rappels théoriques .....	24
I.5.2. Appareillage .....	26
I.6. POTENTIOMETRIE .....	27
I.6.1. Rappels théoriques .....	27
I.6.2. Appareillage .....	29
I.7. CONDUCTIMETRIE .....	30
I.7.1. Rappels théoriques .....	30
I.7.2. Appareillage .....	31
I.8. DIAGRAMMES DE PHASES .....	32
I.8.1. Définition .....	32
I.8.2. Techniques d'analyses de détermination des changements de phases .....	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	33



**CHAPITRE II: SYNTHESE ET CARACTERISATION  
DES POLY(4-VINYLPYRIDINE)**

II.1. INTRODUCTION.....	36
II.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	37
II.3. ETUDE EXPERIMENTALE.....	41
II.3.1. Synthèse des P4VP.....	41
II.3.2. Caractérisation des P4VP.....	43
II.4. CONCLUSION.....	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	45

**CHAPITRE III: INFLUENCE DE LA MASSE MACROMOLECULAIRE  
DU POLY(4-VINYLPYRIDINE) SUR LES PARAMETRES  
VISCOSIMETRIQUES DANS L'ETHANOL**

III.1. INTRODUCTION.....	46
III.2. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	46
III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	47
III.3.1. Détermination des masses moyennes viscosimétriques des P4VP.....	47
III.3.2. Détermination des paramètres viscosimétrique des P4VP.....	53
III.3.2.1. Variation de la constante de Huggins en fonction de la masse des P4VP.....	53
III.3.2.2. Détermination de la constante de Flory ..... et les dimensions géométriques non perturbées	57
III.3.2.3. Evaluation du coefficient d'expansion viscosimétrique..... et des dimensions géométriques perturbées pour les P4VP	62
III.3.2.4. Evaluation de la concentration critique ..... pour les P4VP de différentes masses macromoléculaires	64
III.3.2.5. Evaluation du second coefficient de viriel pour les P4VP.....	66
III.4. CONCLUSION.....	68
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	69

**CHAPITRE IV: INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES  
DES POLY (4-INYLPIRIDINE) EN MILIEU ACIDE**

IV.1. INTRODUCTION.....	71
IV.2. GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES.....	73
IV.3 PREPARATION DES SOLUTIONS.....	75
IV.4. SOLUBILITE DES P4VP EN FONCTION DU POURCENTAGE EN EAU.....	76
IV.4.1. Solubilité pour différentes tailles en P4VP.....	77
IV.4.2. Solubilité des P4VP à différentes températures.....	78
IV.5. CALCUL DES PARAMETRES: $\epsilon$ , $l_B$ , $\xi$ , $\alpha_c$ ET $\kappa$ .....	79
IV.6. INTERACTION DES P4VP-HCl DANS LE MELANGE.....	84
EAU-METHANOL. ETUDE DANS LE DOMAINE DILUE.	
IV.6.1. Etude potentiométrique.....	84
IV.6.1.1. Variation du pH d'une solution de P4VP-HCl.....	84
IV.6.1.2. Variation du pKa d'une solution de P4VP-HCl.....	87
IV.6.1.3. Ajustement du pKa par la méthode de Mandel.....	89
IV.6.1.4. Variation de $pK_0$ en fonction de la concentration.....	92
IV.6.2. Etude conductimétrique.....	93
IV.6.3. Suivi par UV le comportement du P4VP-H <sup>+</sup> .....	95
IV.6.4. Suivi par RMN <sup>1</sup> H le comportement du P4VP- H <sup>+</sup> .....	99
IV.7. INTERACTION DES P4VP-HCl DANS LE MELANGE.....	102
EAU-METHANOL. ETUDE DANS LE DOMAINE CONCENTRE	
IV.7.1. Etude potentiométrique.....	102
IV.7.1.1. Variation du pH d'une solution P4VP-HCl.....	102
IV.7.1.2. Variation du pKa d'une solution P4VP-HCl.....	104
IV.7.1.3. Ajustement du pKa par la méthode de Mandel.....	106
IV.7.1.4. Variation de $pK_0$ en fonction de la concentration.....	108
IV.7.2. Etude conductimétrique.....	109
IV.7.3 Suivi par RMN <sup>1</sup> H le comportement du P4VP-H <sup>+</sup> .....	110
IV.8. INTERACTION DES P4VP-HCl DANS L'EAU.....	112
ETUDE DANS LE DOMAINE DILUE	
IV.8.1. Etude potentiométrique.....	112
IV.8.1.1. Variation du pKa d'une solution P4VP -HCl.....	112
IV.8. 1.2. Effet de sel sur la variation du pKa en fonction de $\alpha$ .....	113





IV.9. ETUDE POTENTIOMETRIQUE DE L'INTERACTION DES P4VP-HCl.....	116
DANS L'EAU POUR LE DOMAINE CONCENTRE	
IV.10. INTERACTION DES P4VP-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DANS L'EAU.....	118
IV.10. 1. Séparation des Phases.....	118
IV.10.1.1. Diagramme de phase du système P4VP-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	118
IV.10.1.2. Diagrammes de phases des systèmes P4VP4-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différents $\alpha$ .....	119
IV.10.2. Etude XPS du système P4VP4-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	122
IV.10.3. Etude potentiométrique.....	125
IV.11. CONCLUSION.....	127
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	129
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>131</b>



# Introduction générale



L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il a ouvert désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires que nous caractérisons entre autres par leur masse molaire, leur structure et leurs propriétés en phase ou en solution.

Les progrès actuels et les développements récents des polymères fonctionnels dictés par les besoins du marché sont énormes. Le champ des applications s'étend considérablement sans cesse et chaque jour, nous apporte la preuve de l'efficacité des matériaux fonctionnels pour répondre aux nouvelles exigences des secteurs: industriel, médical, agricole et de l'environnement. La demande en polymère connaît une croissance continue depuis de longues années et elle est tous les jours enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaires spécifiques. Les macromolécules ont trouvé des champs d'applications variés dans les domaines de la pharmacie, des biotechnologies et de la chimie [1].

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux, hydrocarbures, colorants...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Actuellement, nous nous intéressons plus sérieusement au problème de pollution et aux meilleurs moyens destinés à éliminer certaines substances nuisibles rejetées dans la nature.

Les polymères hydrosolubles et plus particulièrement les polyélectrolytes constituent une classe importante de macromolécules. Le terme polyélectrolyte désigne les systèmes de polymères consistant d'une part, en un polyion c.a.d. une macromolécule portant des groupes anioniques et/ou cationiques, et d'autre part de petites molécules de contre-ions qui assurent l'électroneutralité du système.

L'histoire des polyélectrolytes commença réellement avec l'évolution de la biologie, car les acides nucléiques et les protéines sont essentiels dans beaucoup de processus dans la matière vivante, et parce qu'une classe importante de biopolymères appartient essentiellement à la catégorie des polyélectrolytes.

L'une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau. Ils doivent généralement leur solubilité au groupement ionisable porté par le monomère. Dans l'eau, ce groupement se dissocie en un monomère chargé et un contre-ion. Mais bien plus que de

simples polymères auxquels des charges ont été ajoutées, les polyélectrolytes possèdent des propriétés très spécifiques qui font d'eux une famille à part entière.

Les polyélectrolytes présentent plusieurs autres propriétés intéressantes qui les démarquent des polymères neutres. La présence de charges le long de ces polymères leur confère des propriétés originales, intéressantes et très importantes sur le plan des applications industrielles [2]. Les polyélectrolytes peuvent aussi former des gels dans des conditions particulières de concentration en polymère, en sel et de température.

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 [3,4]. Les complexes de polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [5].

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

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à différents aspects du comportement en solution des poly(4-vinylpyridine)(s): P4VP neutres et chargés. Il est clair que nous ne pouvons pas citer dans ce travail l'ensemble des avantages et des applications que ce polymère pourra présenter. Par contre, notre étude pourra contribuer à une meilleure compréhension du comportement en solution des poly(4-vinylpyridine) afin de l'utiliser ultérieurement comme un matériau de base pour la rétention des métaux.

En effet, le présent travail regroupe les connaissances fondamentales et nécessaires à toute étude ultérieure relative à l'application des poly(4-vinylpyridine) dans la rétention des polluants minéraux ou organiques.



D'un point de vue fondamental, les poly(4-vinylpyridine)(s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène. Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique du noyau pyridinique rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s).

Le poly(4-vinylpyridine) est un des polymère présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu [12,13]. 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. Le P4VP a été utilisé pour la rétention de Cu(II) [14]. De nouveaux copolymères thermo associatifs à squelette P4VP ont été préparés [15].

La présente étude s'intéresse aux effets de la masse moléculaire, de la concentration, de solvant et de la force ionique sur le comportement en solution des P4VP neutres et chargés.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la masse macromoléculaire du P4VP sur les paramètres viscosimétriques en solution éthanolique qui n'a jamais fait l'objet d'une étude détaillée. L'examen des travaux réalisés [16,17] sur l'étude viscosimétrique de ce système montre anormalement une discontinuité dans la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse macromoléculaire du P4VP. Ce travail décrit donc l'influence de celle-ci sur les paramètres viscosimétriques qui sont tous des fonctions continues en variant la masse moyenne viscosimétrique.

Les diagrammes de solubilité ont été établis en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-méthanol. Les différents comportements sont examinés au moyen des techniques pH-métrie, conductimétrie, spectroscopiques UV et RMN  $^1\text{H}$ . Pour compléter ce travail, une étude potentiométrique a été réalisée dans l'eau.

La variation du pKa avec la concentration et avec la masse macromoléculaire du polymère n'a fait l'objet d'aucune étude détaillée dans le cas de notre système P4VP-eau-méthanol. A notre connaissance, aucune étude spectroscopique et conductimétrique n'ont été réalisées sur les P4VP en milieu acide.

L'ensemble de nos travaux est décrit dans quatre chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

- Le chapitre I décrit les principes et techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.
- Le chapitre II est consacré à la synthèse et la caractérisation des P4VP de différentes masses.
- Le chapitre III décrit le comportement viscosimétrique en solution éthanolique des P4VP et l'influence de la masse macromoléculaire de ces polymères sur les paramètres viscosimétriques. Des équations empiriques pour la viscosité intrinsèque, la constante de Huggins, le coefficient d'expansion, la concentration critique et le second coefficient de viriel sont proposés pour le système P4VP-éthanol à 25°C.
- Le chapitre IV décrit les interactions électrostatiques des P4VP-H<sup>+</sup> en présence de HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les mesures de pH et le calcul du pK<sub>a</sub> pour les P4VP ont montré qu'il existe deux domaines de concentrations correspondant à des variations opposées de ces paramètres dans le mélange eau-méthanol (50 %) ainsi que deux autres domaines dans l'eau. Nous appellerons ultérieurement "domaine dilué" et "domaine concentré" dans le mélange eau-méthanol, les intervalles de concentrations  $[1,6 \cdot 10^{-4} - 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}]$  et  $[10^{-2} - 0,2 \text{ M}]$  respectivement, alors que dans l'eau ces deux domaines sont  $[10^{-4} - 0,04 \text{ M}]$  et  $[0,05 - 0,2 \text{ M}]$ . Une étude par conductimétrie, UV et RMN<sup>1</sup>H a été réalisée sur le comportement P4VP-H<sup>+</sup> dans le mélange eau-méthanol.

Des diagrammes de phases du système P4VP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et P4VP-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différents degrés de neutralisation ont été établies. Des spectres XPS du P4VP-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été réalisés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Rey S. Thèse de Doctorat. France: Bordeaux; 1999.
- [2] Borsali R. *Macromol Chem Phys* 1996; 197: 3947.
- [3] Abed Y, Arrar Z, Hammouti B, Aouniti A., Kertit S, Mansri A. *J Chim Phys* 1999, 96: 1347.
- [4] Medjahed K, Thèse de Doctorat Algérie: Tlemcen; 2007.
- [5] Piskin E, Kesinci K, Satikoglu N and Genc O. *J Appl Polym Sci* 1996; 59:109.
- [6] Manning GS, *J Phys Chem* 1975; 79: 262.
- [7] De Gennes PG, Pincus P, Velasco RM and Brochard F. *J Phys* 1976; 37: 1461.
- [8] Manning GS, *J Phys Chem* 1981; 85: 1506.
- [9] Mandel M. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, ed. By Mark HF, Bikales NM, Overberger G and Menges G 2<sup>nd</sup> edn, Wiley, New York 1988; 739.
- [10] Leeuwen HPV, Cleeven RFM, Valenta P. *Pure Appl Chem* 1991; 63: 1251.
- [11] Armstrong RW, Strauss UP. Polyélectrolytes, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley N Y 1969; 10: 781.
- [12] Shyluk WP. *J Polymer Sci* 1969; 7: 24.
- [13] Frechet J. *Polym. Prepr. Am Chem. Soc Div. Polym Chem* 1983; 24: 340.
- [14] Benabadji I. Mémoire de Magister. Algérie: Oran; 2000.
- [15] Bedjaoui S. Mémoire de Magister. Algérie: Tlemcen; 2006.
- [16] Jordan DO, Mathieson AR, Porter MR. *J Polymer Sci* 1956; 21: 462.
- [17] Berkowitz JB, Yamin M, Fuoss RM. *J Polymer Sci* 1958; 28: 69.

**Principes et techniques  
expérimentales**

**C h a p i t r e I**



## I.1. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE

### I.1.1. Principes et méthodes

L'absorption moléculaire dans l'UV-Vis du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Le domaine UV-Visible du spectre électromagnétique s'étend de 190 à 800 nm. Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximums (s) d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [1].

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance  $A$  des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert:

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C \quad (I.1)$$

où:  $A$ : Absorbance

$l$ : longueur du trajet d'absorption

$C$ : concentration molaire

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, des orbitales moléculaires (O.M) apparaissent. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption des photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les orbitales moléculaires et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités [1].

Les transitions possibles sont:

#### - Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie

### - Transition $n \rightarrow \pi^*$

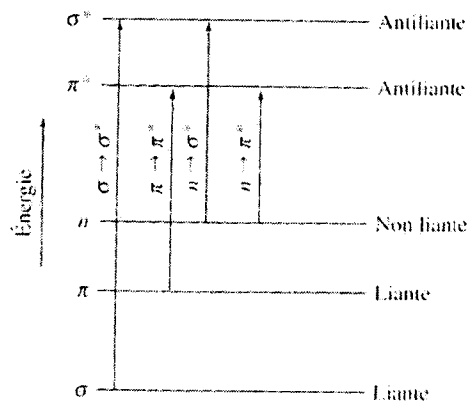
Cette transition est associée aux groupements tel que: carbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $n$  à une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un composé insaturé.

### - Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet  $n$ ) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau  $\sigma^*$ .

### - Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.



*Figure I.1: Représentation Schématique rassemblant les transitions dans les composés azotés*

## I.1.2. Appareillage

Nous avons utilisé deux spectrophotomètres: UNICAM UV1 et PERKIN ELMER LAMDA 800. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1 cm.

## I.2. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

### I.2.1. Principe et méthodes

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, nous avons utilisé une référence. nous utilisons par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS -  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  que nous introduisons en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ( $T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$ ) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique ( $\delta$ ) qui s'exprime en ppm parties par million [1]. Nous avons utilisé la RMN  $^1\text{H}$  pour la caractérisation de nos échantillons P4VP (deuxième partie) ainsi que pour l'interaction des P4VP avec l'ion hydrogène dans un mélange eau-Méthanol (50 %)

### I.2.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz .

## I.3. SPECTROSCOPIE POUR L'ANALYSE CHIMIQUE ELECTRONIQUE

### I.3.1. Principes et méthodes

XPS (Xray Photoelectron Spectroscopy) dénommée également ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique spectroscopique de photoélectrons X qui repose sur l'effet photoélectrique: une surface bombardée par un rayonnement de photons X d'énergie connue (émission  $K\alpha$  de l'aluminium), émet des photoélectrons correspondant à l'ionisation des éléments présents et ayant une énergie cinétique ( $E_c$ ) caractéristique du niveau atomique ionisé. L'énergie cinétique de ces photoélectrons est liée à leur énergie de liaison ( $E_B$ : Binding Energy) par la relation:

$$E_B = h\nu - E_c - \phi \quad (I.2)$$

Où  $\phi$  est un terme comprenant le travail de sortie d'extraction à travers la surface de l'échantillon et dépendant du spectromètre. On peut ainsi obtenir une distribution spectrale des énergies de liaison des électrons dans le matériau (i.e. nombre d'électrons en fonction de l'énergie), ce qui nous fournit une analyse chimique des éléments présents. En effet, l'intérêt de cette technique réside dans sa possibilité de distinguer les différents états chimiques des atomes. Par ailleurs, en raison de la faible valeur du libre parcours moyen des photoélectrons correspondant à l'émission  $K\alpha$  de l'aluminium, seule une couche superficielle est analysée (environ 50 Å en profondeur). La spectroscopie XPS est donc une technique d'analyse de surface. Les électrons éjectés sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié [2,3].

L'ESCA est une des techniques d'identification de surface dont le domaine d'application est très vaste. En sciences des surfaces, elle permet l'étude directe de la structure électronique, de la liaison chimique et de la cristallographie. En sciences des matériaux, ses applications vont de la catalyse à la microélectronique, à l'adhésion, aux composites, à la modification et au traitement des surfaces, à la corrosion et à l'étude des polymères. A l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, l'ESCA détecte tous les éléments sans interférence notable. L'énergie des photons utilisés, de 1,5 keV, permet d'exciter au moins une orbitale de tous les atomes. L'ESCA est actuellement la méthode d'analyse de surfaces la plus utilisée dans le domaine des polymères, en raison entre autres de ses capacités de distinguer par le déplacement ESCA les fonctionnalités chimiques de surface. Il est possible d'observer différents types de pics sur un spectre XPS: les pics de photoémission des niveaux de cœur dont le potentiel d'ionisation est compris entre 30 et 1000 eV, les

pics de photo émission des niveaux de valence dont le potentiel d'ionisation est compris entre 0 et 30 eV. Notre étude portera principalement sur l'analyse des pics de cœur. En effet, l'environnement chimique des atomes influe même sur les niveaux de cœur. Quand un atome est lié à une espèce plus électronégative, la charge portée par cet atome diminue et pour compenser cet effet, les électrons de cœur voient leur énergie des liaisons augmenter [2,3].

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et en déduire les énergies de liaison. L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans leur sensibilité vis-à-vis de l'environnement des atomes. Les variations d'énergie de liaison, ou déplacement chimique, peuvent s'interpréter sur la base des propriétés liées à l'état initial et, au premier ordre, sont fonction de la charge portée par l'atome considéré.

### ***1.3.2. Appareillage***

Les analyses XPS ont été effectuées, à température ambiante, sur un spectromètre SSI (Surface Science Instrument) monté sur un bâti ultra-vide MECA-2000 et couplé à une boîte à gants. Ce spectromètre fonctionne avec la raie  $K\alpha$  de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatisée et focalisée (la surface analysée étant de l'ordre de  $0,5 \text{ mm}^2$ ), et une puissance d'environ 100 W (l'échantillon reçoit environ 1/40 de cette puissance émissive du fait de la monochromatisation). Les effets de charge induits, lors des analyses, par la nature isolante des échantillons ont été minimisés par l'utilisation d'un canon à électrons lents (d'énergie 5 eV) et d'une grille de nickel en contact avec la terre positionnée à environ 2 mm au-dessus de l'échantillon. Cette grille faisant office de cage de Faraday permet aux électrons de compensation de mieux atteindre la surface du matériau à analyser sans être perturbés par le champ électrique dû aux charges superficielles. La décomposition théorique des pics a été effectuée sur la base de fonctions mathématiques, mélange de gaussienne (80 %) et de lorentzienne (20 %) par un programme de type moindres carrés en prenant une ligne de base non linéaire [3].

## I.4. VISCOSIMETRIE

### I.4.1. Rappels théoriques

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important que le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [4,5]. Outre la détermination des masses moléculaires moyennes, la mesure de cet accroissement viscosimétrique permet de connaître les dimensions macromoléculaires c'est-à-dire atteindre la conformation moyenne du polymère. Cette technique permet également d'obtenir des renseignements intéressants sur les interactions polymère-solvant. Elle est utilisée avec intérêt dans l'étude des polymères ramifiés, de la détermination de la polydispersité des échantillons et dans la mise en évidence des phénomènes d'agrégaions des chaînes en solution [6]. L'emploi intensif de cette méthode et son avantage résident dans la facilité et la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [7].

#### I.4.1.1. Définitions et expressions des viscosités

La viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer et à glisser les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires. Dans la pratique, nous désignons par  $\eta$  la viscosité de la solution et par  $\eta_0$  celle du solvant pur. Cette grandeur  $\eta$  est aussi appelée viscosité absolue ( $\eta_{ab}$ ), son unité courante est le poise

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta_{ab}}{\text{densité}} \quad (I.3)$$

l'unité de la viscosité cinématique ( $\eta_{ciné}$ ) est le stockes.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente invariablement 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 ( $\eta_{red}$ ) et viscosité inhérente ( $\eta_{ml}$ ).

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \quad (I.4)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (I.5)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times \frac{1}{C} = \eta_{sp} \times \frac{1}{C} \quad (I.6)$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (I.7)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (I.8)$$

où C: concentration du polymère en g/d l ou en g/ ml

$\eta$ : viscosité absolue de polymère

$\eta_0$ : viscosité du solvant

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de  $\eta_{red}$ , à une température donnée. La viscosité intrinsèque possède les dimensions de l'inverse d'une concentration. La viscosité intrinsèque est généralement exprimée en dl.g<sup>-1</sup> ou en ml.g<sup>-1</sup>. 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 [8].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (I.9)$$

La constante de Huggins ( $k_H$ ) est indépendante de la concentration. C'est une constante empirique reliée aux interactions hydrodynamiques intermoléculaires.

Les valeurs de cette constante sont généralement comprises entre 0,3 et 0,8 pour les solutions de polymères linéaires [9].

La constante  $k_H$  dépend, en outre, de la masse moléculaire du soluté, mais les données expérimentales ne permettent pas de définir un sens de variation avec certitude [10,11]. Les facteurs qui influent sur les valeurs de la constante de Huggins sont: le gradient de vitesse [11,12]; la nature du solvant [13,14]; la masse moléculaire de polymère [12,15]; la ramification [16,17] et l'agrégation des chaînes [17]. **Le facteur élucidé dans ce travail est la masse moléculaire de polymère.**

Les viscosités intrinsèques peuvent être également obtenues en extrapolant à dilution infinie les variations linéaires de la viscosité inhérente en fonction de la concentration. Cette dernière dépendance est représentée par la relation de Kraemer et coll. [18].

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C \quad (\text{I.10})$$

où  $k_K$ : constante de Kraemer

$k_K$  est une seconde constante pour un système polymère-solvant à une température donnée dont la valeur est reliée à la valeur correspondante de la constante de Huggins:  $k_H + k_K = 1/2$

$k_K$  est toujours plus faible que  $k_H$  en valeur absolue. La méthode qui procure les meilleurs résultats consiste, à porter simultanément les viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration [19].

#### 1.4.1.2. Paramètres influençant la viscosité des polymères neutres et chargés

##### a. Nature du solvant

La viscosité est une méthode de caractérisation liée directement aux propriétés hydrodynamiques des macromolécules en solution. Le tableau I.1 montre que la viscosité intrinsèque du P4VP dépend énormément du solvant. L'ajout de 8 % en eau dans l'éthanol fait que la viscosité intrinsèque chute de 0,7108 dl/g à 0,6123 dl/g.

Tableau I.1: Influence du solvant sur la viscosité intrinsèque du P4VP [20]

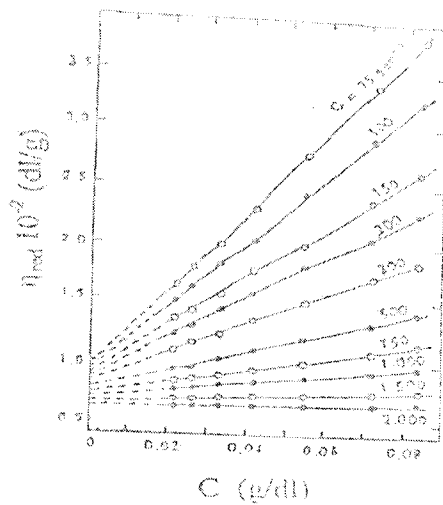
$M_w = 12 \times 10^4$  g/mole à  $T = 25$  °C

Solvant	$[\eta]$ des P4VP (dl / g)
Ethanol	0,7108
Ethanol 92 %	0,6123

##### b. Gradient de vitesse

Si la viscosité intrinsèque d'échantillons macromoléculaires de petites ou de moyennes masses moléculaires n'est pas fonction du gradient de vitesse imposé, nous observons au contraire une dépendance pour les polymères de fortes masses moléculaires. Les solutions macromoléculaires correspondantes sont dites "non newtoniennes". La figure I.2 représente l'influence du gradient de vitesse sur la détermination de la viscosité intrinsèque pour la nitrocellulose [21]. Nous remarquons que lorsque le gradient de vitesse augmente, la viscosité intrinsèque diminue.



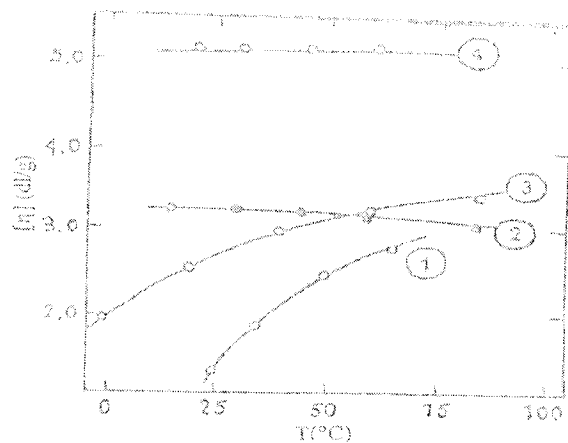


**Figure I.2: Influence du gradient de vitesse  $G$  sur la détermination expérimentale de la  $[\eta]$  d'un échantillon de nitrocellulose [21]**

Cet effet a pour origine une déformation ainsi qu'une orientation des chaînes macromoléculaires isolées. Pour des mesures précises de la viscosité (détermination des dimensions géométriques non perturbées); il est recommandé de calculer la viscosité intrinsèque à gradient nul ( $G = 0$ ) pour laquelle il est possible d'appliquer les équations viscosimétriques.

*c. Influence de la température*

Des mesures viscosimétriques effectuées à température variable montrent que la viscosité intrinsèque augmente ou diminue avec la température selon le couple polymère-solvant considéré, la viscosité intrinsèque peut être indépendante de la température (figure I.3)



**Figure I.3: Variations de la viscosité intrinsèque d'un échantillon de polyisobutylène en fonction de la température [22]**

*solvants: 1 benzène, 2 diisobutylène, 3 toluène, 4 cyclohexane*

Nous n'avons pas étudié l'influence de la température sur nos solutions polymères, nous avons mesuré le temps découlement de nos solutions dans un bain thermostaté à  $25 \pm 0,1$  °C.

#### I.4.1.3. Relation entre l'indice limite de viscosité et la masse moléculaire

Staudinger [23] proposait une relation empirique:

$$[\eta] = \text{Cte } M \quad (\text{I.11})$$

Cette équation est valable pour les polymères non ramifiés de structure peu flexibles. Malheureusement, cette relation s'est rapidement avérée incapable de représenter les résultats expérimentaux sur un large domaine de masses moléculaires. Pour remédier à la faiblesse de cette relation, plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires douées d'une bonne flexibilité, il convient surtout de retenir la relation publiée par Mark [24] et qui généralise la relation de Staudinger

$$[\eta] = k M^a \quad (\text{I.12})$$

où  $k$  et  $a$  sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné

Cette formule a été vérifiée pour la première fois expérimentalement par Houwink [25]. Pour les polymères linéaires flexibles, le paramètre  $a$  varie généralement de 0,5; valeur obtenue en solvant thêta de Flory, jusqu'à 0,80 valeur maximale obtenue en bon solvant. Lorsque la détermination de la masse moléculaire est faite sur un échantillon polydispense (indice de polymolécularité  $> 1$ ) l'utilisation de la relation de Mark-Houwink conduit à une masse viscosimétrique  $M_v$  [6].

$$[\eta] = k M_v^a \quad (\text{I.13})$$

Il est important de représenter la disposition relative des différentes masses moyennes pour une même distribution macromoléculaire (figure I.4)

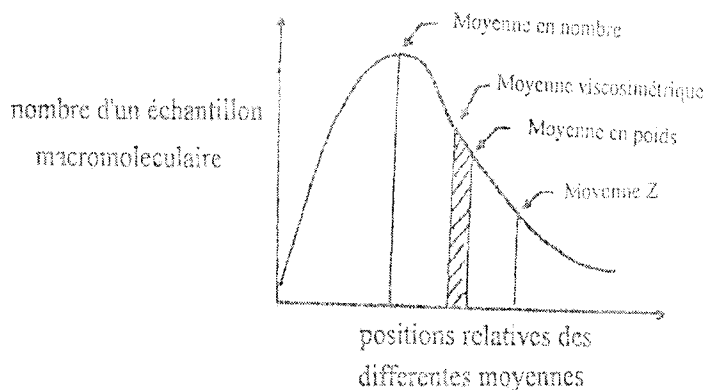
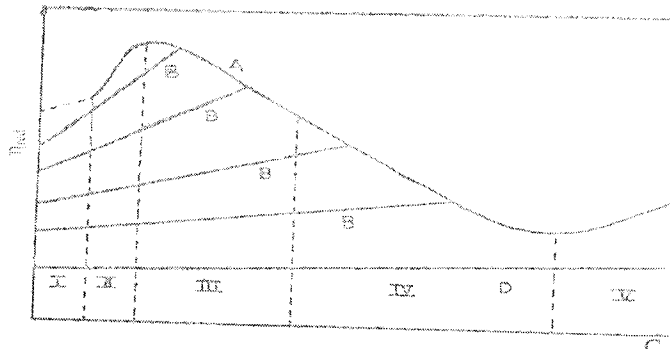


Figure I.4: Courbe de répartition en nombre d'un échantillon macromoléculaire et positions relatives des différentes moyennes [26]

**1.4.1.4. Viscosité des polyélectrolytes**

La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les polyélectrolytes (polymères chargés) est entièrement différente des polymères neutres. La viscosité réduite ne varie alors ni linéairement, ni de façon monotone avec la concentration. (figure I.5).



**Figure I.5: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration [27]**

*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*

**1.4.1.5. Théories hydrodynamiques des solutions diluées des macromolécules**

Les théories hydrodynamiques des solutions macromoléculaires supposent que les échantillons de polymère sont de structure non ramifiée, flexible et isomoléculaire et qu'ils sont suffisamment dilués afin de considérer uniquement les phénomènes de perturbation hydrodynamique.

Les travaux de Huggins [28] et de Kuhn [29] considèrent que le volume qui délimite statiquement chaque macromolécule isolée est totalement perméable au solvant soumis à un écoulement. La viscosité d'une telle solution macromoléculaire est, par conséquent, donnée par l'expression.

$$[\eta] = \frac{N_{av}}{600} \frac{\xi_T}{\eta_0} \frac{x Rg^2}{M} \tag{I.14}$$

où  $N_{av}$ : nombre d'Avogadro

$\xi_T$ : coefficient de frottement

M: masse moléculaire de l'échantillon

$\eta_0$ : viscosité du solvant

x: fraction molaire.

Ce modèle à perméabilité totale fut rapidement supplanté par d'autres modèles hydrodynamiques qui tentèrent alors d'interpréter théoriquement la relation de Mark-Houwink [24,25]. Kuhn [29] puis Sadron [30] proposèrent un autre modèle hydrodynamique qui prévoit la variation de la viscosité intrinsèque, en fonction de la masse. Dans ce modèle, chaque chaîne isolée est assimilée à une particule totalement imperméable à l'écoulement. Les macromolécules peuvent être plus ou moins gonflées pour une certaine quantité de solvant qui se déplace d'un mouvement d'ensemble avec les solutés.

Le modèle "particule hydrodynamiquement équivalente" suppose que la particule équivalente est sous forme sphérique (théorie d'Einstein) ou de forme ellipsoïdale (théorie de Simha). La viscosité intrinsèque a pour expression suivante:

$$[\eta] = \frac{\pi N_{av}}{240} \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{a'^3}{M_0^{3/2}} M^{1/2} \quad (I.15)$$

où:  $N_{av}$ : nombre d'Avogadro

$M_0$ : masse moléculaire du monomère

$a'$ : paramètre qui dépend des caractéristiques conformationnelles du polymère considéré

On constate que, la viscosité intrinsèque d'une solution macromoléculaire doit varier suivant la racine carrée de la masse moléculaire du soluté. Un autre modèle proposé par Debye [31,32] est basé sur une chaîne partiellement perméable au solvant. Il suppose que chaque macromolécule est représentée par une sphère de rayon  $R_\eta$  à l'intérieur de laquelle la répartition des segments macromoléculaires est uniforme. Cette supposition définit un modèle très éloigné de la réalité. Debye propose la valeur  $R_\eta = 1,30 R_g$  pour laquelle il est difficile de donner une signification physique.

Kirkwood et coll. [33] reprirent l'hypothèse de la perméabilité partielle de chaque macromolécule dissoute, en utilisant une distribution en segments plus proche de la réalité. La viscosité intrinsèque des solutions diluées des macromolécules est calculée selon l'expression:

$$[\eta] = 1,588 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{3/2} \frac{N_{av}}{100} \left(\frac{\bar{L}^2}{M}\right)^{3/2} M^{1/2} \quad (I.16)$$

Les trois théories déjà connues, ne tiennent pas compte de l'effet de la nature du solvant sur la variation de la viscosité intrinsèque. Expérimentalement, les variations sont considérables

surtout lorsque le soluté est caractérisé par une structure linéaire et flexible. Flory et Fox [34,35] ont introduit un paramètre empirique, appelé coefficient d'expansion moléculaire servant à rendre compte des dimensions géométriques pour les solvants non  $\theta$ . Ce paramètre empirique  $\alpha$  est défini par les relations

$$\bar{L}^2 = \alpha^2 \bar{L}_0^2 \quad (I.17)$$

$$(Rg)^2 = \alpha^2 (Rg)_0^2 \quad (I.18)$$

où  $\bar{L}^2$ : écart quadratique de la chaîne en solution

$Rg^2$ : rayon de giration de la chaîne en solution

$\bar{L}_0^2$ : écart quadratique de la chaîne dans les conditions  $\theta$

$Rg_0$ : rayon de giration de la chaîne dans les conditions  $\theta$

Le coefficient d'expansion moléculaire interprète théoriquement la dimension de la viscosité intrinsèque, lorsque l'on passe d'un bon solvant à un solvant  $\theta$ .

La théorie viscosimétrique de Fox et Flory est basée sur les résultats théoriques trouvés par Kirkwood et Riseman, à partir du modèle de la pelote gaussienne partiellement perméable à l'écoulement.

Pour que les masses moléculaires du soluté soient supérieures à une limite approximative de 10.000, la viscosité intrinsèque d'un polymère dissous dans un solvant non idéal est donnée par la relation (I.19)

$$[\eta] = 1,588 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{3/2} \frac{N_{av}}{100} \left(\frac{\bar{L}_0^2}{M}\right)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 \quad (I.19)$$

en posant

$$K = 1,588 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{3/2} \frac{N_{av}}{100} \left(\frac{\bar{L}_0^2}{M}\right)^{3/2} \quad (I.20)$$

l'équation (I.19) peut s'écrire:

$$[\eta] = K M^{1/2} \alpha^3 \quad (I.21)$$

où K: constante de Flory

A une température donnée, la constante de Flory est indépendante de la masse moléculaire du soluté, puisque le rapport  $\frac{\bar{L}_0}{M}$  n'en dépend pas.

$$K = \phi \left( \frac{\bar{L}_0^2}{M} \right)^{3/2} \quad (I.22)$$

$$\text{où } \phi = 1,588 \left( \frac{\pi}{6} \right)^{3/2} \frac{N}{100} = 3,62 \cdot 10^{21} \quad (I.23)$$

$\phi$ : constante universelle, indépendante du système polymère - solvant - température considéré.

Outer et coll [36] et Kunst [37] ont calculé la valeur moyenne de la constante  $\phi$  pour un même solvant et à la même température, la valeur moyenne trouvée pour différents polymères est égale à  $2,1 \times 10^{21}$ . L'écart systématique entre les valeurs expérimentales et théoriques a conduit Auer et coll [38] et Zimm [39] à réexaminer le calcul numérique de Kirkwood et coll [33]. Ces auteurs obtenaient une valeur de  $\phi$  de  $2,87 \times 10^{21}$  (au lieu de la valeur 1,588 de l'équation (I.16); la valeur obtenue est de 1,259). Plus tard, une valeur expérimentale de  $\phi$  ( $2,5 \times 10^{23}$ ) a été remplacée par Kurata et coll. [40]

$$[\eta] = \phi \frac{(\bar{L}^2)^{3/2}}{M} \quad (I.24)$$

Pour les chaînes purement gaussiennes:  $\bar{L}^2 = 6 Rg^2$  et  $\bar{L}_0^2 = 6 (Rg)_0^2$ , la relation (I.24) s'écrit alors:

$$[\eta] = \phi' \frac{(Rg^2)^{3/2}}{M} \quad (I.25)$$

où  $Rg$ : rayon de giration perturbé

$$\phi' = (6)^{3/2} \phi$$

Lorsque le polymère se trouve en solvant  $\theta$ , la viscosité intrinsèque  $[\eta]_\theta$  doit obéir à la relation:

$$[\eta]_\theta = k M^{1/2} \quad (I.26)$$

Le coefficient d'expansion moléculaire  $\alpha$  est égal à l'unité pour un solvant  $\theta$  et la constante de Flory  $K$  s'identifie à la constante  $k$  de Mark - Houwink

$$\phi = \frac{[\eta] M}{(\bar{L}^2)^{3/2}} \quad (I.27)$$

L'apport fondamental de cette théorie, peut se résumer par le fait que les valeurs de l'exposant  $a$  sont différentes de 0,5 et sont attribuées à l'étroite dépendance existant entre le phénomène d'expansion des chaînes et leurs masses moléculaires, plutôt qu'à la perméabilité de chaque pelote macromoléculaire. Un certain nombre de modifications liées au coefficient d'expansion moléculaire  $\alpha$  ont été introduites dans les équations viscosimétriques, par Flory et Fox [34,35].

$$[\eta] = \phi' \frac{(R_g^2)_0^{3/2}}{M} \alpha^3 \quad (I.28)$$

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire, mesurée dans un bon solvant, doit varier comme le cube du rayon de giration  $R_g$ , c'est à dire comme le cube du coefficient d'expansion moléculaire.

Krigbaum et coll [41] ont examiné la validité d'une telle dépendance en déterminant simultanément, pour un même échantillon (le polystyrène) de masse moyenne en poids de  $3,2 \cdot 10^6$  g/mole dissous dans un même solvant (cyclohexane), le rayon de giration par les techniques de diffusion de lumière et de viscosimétrie à différentes températures. En traçant  $[\eta] = f(R_g)$ , ils ont trouvé une pente de 2,2 au lieu de 3.

Contrairement à l'hypothèse de la théorie de Fox et Flory, les sphères équivalentes d'un point de vue hydrodynamique, aux chaînes macromoléculaires isolées, ont un rayon  $R_\eta$  qui n'est donc pas directement proportionnel au rayon de giration  $R_g$ , c'est à dire au coefficient d'expansion moléculaire. La relation (I.13) s'écrit:

$$[\eta] = K M^{1/2} \alpha_g^{2,2} \quad (I.29)$$

en tenant compte de l'expression (I.26)

$$[\eta] = [\eta]_0 \alpha_g^{2,2} \quad (I.30)$$

Kurata et coll. [42] ont modifié la forme de l'équation de Flory et coll. [35] en introduisant un coefficient viscosimétrique d'expansion moléculaire ( $\alpha_\eta$ ). Ce coefficient est toujours inférieur à la valeur correspondante  $\alpha_g$ .

$$[\eta] = [\eta]_0 \alpha_\eta^3 \quad (I.31)$$

Une seconde modification de la théorie de Fox et Flory concerne la relation de dépendance existant entre le coefficient d'expansion moléculaire et la masse moléculaire du soluté

$$\alpha_{\eta}^5 - \alpha_{\eta}^3 = 2 C_M \Psi_{12} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{0.5} \quad (\text{I.32})$$

ou  $\Psi_{12}$  est un terme entropique

Le rapport  $(\alpha_{\eta}^5 - \alpha_{\eta}^3)/M^{0.5}$  devrait être indépendant de la masse moléculaire du soluté mais ce n'est pas le cas des représentations pour les couples polyisobutylène-cyclohexane, polystyrène-benzène et polyisobutylène-diisobutylène [43]

Kurata et coll. [42] ont modifié la relation (I.32) dans le cadre d'une théorie générale sur la viscosité, basée sur la méthode des perturbations.

$\alpha_{\eta}$  peut être évalué à partir d'une nouvelle expression (masses moléculaires sont approximativement supérieures à 10.000)

$$\alpha_{\eta}^3 = 1 + \text{constante } Z + \text{termes de puissances } Z \text{ supérieurs} \quad (\text{I.33})$$

où  $Z$  est un paramètre qui dépend du volume d'exclusion  $\beta$ , caractéristique de chaque paire de segments.

$$Z = \left(\frac{3}{2\pi \bar{L}_0^2}\right)^{3/2} \beta x^2 = \left[\frac{1}{4\pi(Rg)_0^2}\right]^{3/2} \beta x^2 \quad (\text{I.34})$$

Kurata et coll [42] proposent l'équation suivante:

$$\alpha_{\eta}^3 = \alpha^{2.43} \quad (\text{I.35})$$

Parmi d'autres modifications de l'expression (I.35), celle publiée par Kurata et coll. [42]

$$\alpha_{\eta}^3 - \alpha_{\eta} = 1,10 g(\alpha_{\eta}) Z \quad (\text{I.36})$$

$$\text{où } g(\alpha_{\eta}) = \frac{8\alpha_{\eta}^3}{(3\alpha_{\eta}^2 + 1)^{3/2}} \quad (\text{I.37})$$

#### 1.4.1.6. Détermination des dimensions géométriques moyennes

L'une des applications importantes de la viscosimétrie est la détermination expérimentale des dimensions géométriques moyennes. Plusieurs méthodes graphiques ont été proposées pour déterminer les dimensions géométriques non perturbées, à partir de la viscosité intrinsèque des échantillons fractionnés, dissous dans de bons solvants. Le principe de ces méthodes a été publié pour la première fois par Flory et coll [35].



$$\alpha_{\eta}^5 - \alpha_{\eta}^3 = 2 C_M \Psi_{12} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{0,5} \quad (I.38)$$

$$[\eta] = K M^{0,5} \alpha_{\eta}^3 \quad (I.39)$$

On obtient la relation

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K^{2/3} + 2 C_M \Psi_{12} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) K^{5/3} \frac{M}{[\eta]} \quad (I.40)$$

En portant la quantité  $[\eta]^{2/3} / M^{1/3}$  en fonction de  $M^{2/3} / [\eta]^{1/3}$  pour un certain nombre d'échantillons fractionnés, l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi obtenue permet le calcul de la valeur de K. L'inconvénient de cette méthode graphique est qu'elle donne des valeurs de K dépendant de la nature du solvant. Kurata et coll. [44] ont montré l'imprécision de cette méthode graphique, qui ne rend compte que d'une façon approchée de la variation du coefficient d'expansion  $\alpha_{\eta}$  avec la masse moléculaire et ils ont proposé un procédé voisin, basé sur l'expression du coefficient d'expansion  $\alpha_{\eta}$ .

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K^{2/3} + 0,363 \phi \frac{\beta}{M_0^2} g(\alpha_{\eta}) \frac{M^{2/3}}{[\eta]^{1/3}} \quad (I.41)$$

Nous représentons dans un premier temps, les variations de la quantité  $[\eta]^{2/3} / M^{1/3}$  en fonction de  $M^{2/3} / [\eta]^{1/3}$  en supposant  $g(\alpha_{\eta}) = 1$ . Nous obtenons une valeur approximative de la constante K, qui permet alors le calcul de  $[\eta]_{\theta}$ , et par la suite du coefficient d'expansion  $\alpha_{\eta}$ . Ensuite on effectue un second tracé, en tenant compte de la valeur numérique de la fonction  $g(\alpha_{\eta})$ , ce qui fournit une valeur exacte de la constante K. Contrairement aux tracés de Flory et coll. [35], nous obtenons ici une seule valeur de K, indépendante de la nature du solvant. Parmi d'autres équations proposées, il convient de citer celle suggérée par Stockmayer et coll [45] où la viscosité intrinsèque est exprimée par l'équation suivante (I.42) en négligeant les termes de puissances supérieures à 1 en Z.

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K + 0,51 \phi \frac{\beta}{M_0^2} M^{1/2} \quad (I.42)$$

où:  $M_0$  est la masse moléculaire du monomère.

Les tracés linéaires de  $[\eta] / M^{1/2} = f(M^{1/2})$  donnent des constantes K indépendantes de la nature de solvant.

### I.4.2. Appareillage

Les mesures viscosimétriques (du deuxième et troisième chapitres) ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type Ubbelohde de diamètre ( $\phi = 0,63$  mm) à mesure automatique du temps d'écoulement, thermostaté à  $25 \pm 0,1$  °C. La viscosité absolue est très sensible au changement de la température. 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  $a$ .

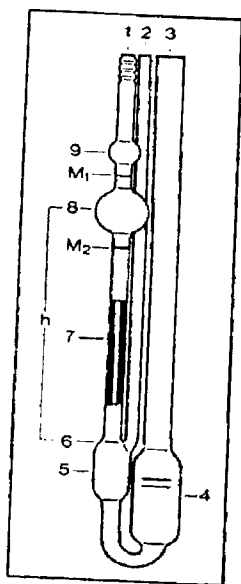


Figure I.6: Schéma d'un viscosimètre selon Ubbelohde

La figure I.6 représente le schéma du viscosimètre selon Ubbelohde. Ce dernier est constitué principalement par les trois parties tubulaires (1, 2, 3), le tube capillaire (7) et la sphère de mesure (8). Les marques annulaires  $M_1$  et  $M_2$  sont imprimées sur le tube (1). Ces marques 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, réalisée comme calotte sphérique (6), du vase à niveau (5). Environ 15 ml de l'échantillon filtré est introduit dans le réservoir (4) par le tube large. Le volume du remplissage maximum est limité par les marques se trouvant dans le réservoir.

## I.5. DIFFUSION DE LA LUMIERE

### I.5.1. Rappels théoriques

Parmi les techniques qui permettent d'étudier et caractériser les propriétés des macromolécules en solution, celles qui utilisent la diffusion du rayonnement sont parmi les plus intéressantes car elles fournissent de nombreux renseignements non seulement sur la taille et la masse molaire, mais également sur les conformations, les structures et les interactions des particules entre elles et avec le solvant. L'expérience consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_0$  (vecteur d'onde  $\vec{K}_i$ ) et à mesurer le rayonnement diffusé de longueur d'onde  $\lambda$  (vecteur d'onde  $\vec{K}_d$ ) autour de la direction repérée par l'angle de diffusion  $\theta$  comme le montre la figure I.7.

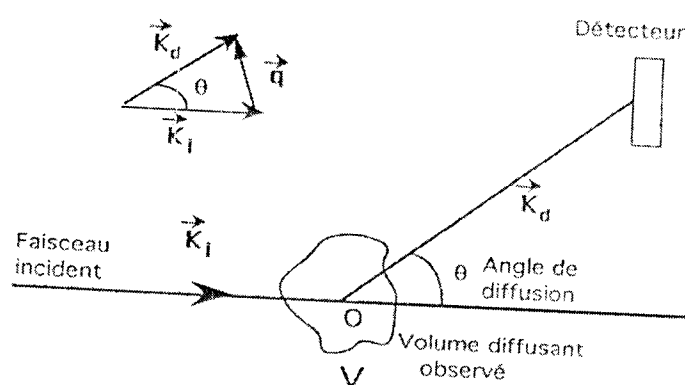


Figure I.7: Principe d'une expérience de diffusion

Pour la diffusion de lumière, on cite la diffusion élastique ou statique et la diffusion quasi élastique ou dynamique. Nous nous intéressons à la diffusion statique. La diffusion de la lumière est causée par des inhomogénéités optiques dans le milieu diffusant. Ainsi les processus responsables de la diffusion des solutions macromoléculaires diluées ou semi diluées sont liés directement aux fluctuations présentes dans le milieu [46,47]: les fluctuations locales de densité, les fluctuations locales de température et les fluctuations locales de concentration, produites par l'agitation Brownienne des molécules en solution.

On admet généralement que le soluté n'affecte pas les fluctuations de densité et de température qui sont donc considérées comme étant les mêmes que dans le solvant pur. Comme nous nous intéressons à l'excès d'intensité diffusée de la solution par rapport au solvant, nous ne

tenons compte que des fluctuations qui diffusent dans le milieu. La description détaillée de la diffusion statique de la lumière est décrite dans de nombreux ouvrages [48,49]. La diffusion de la lumière est en règle générale utilisée comme méthode de caractérisation des polymères [4,48]. Les mesures faites à partir des solutions utilisées permettent de déterminer la masse moyenne en poids du polymère, la moyenne du rayon de giration, et le second coefficient de viriel. L'expression fondamentale de l'intensité diffusée par une solution diluée du polymère s'écrit:

$$K_0' \left[ \frac{dn}{dC} \right]^2 I_B \frac{C}{\Delta I \alpha} = \frac{1}{\langle M_w \rangle} \left[ 1 + \frac{q^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \dots \dots \right] + 2A_2 C \quad (I.43)$$

$$K_0 = K_0' \left[ \frac{dn}{dC} \right] I_B \quad (I.44)$$

$$K_0' = \frac{2\pi^2 n_x^2}{N_{av} \lambda_0^4 R_B} \quad (I.45)$$

où:  $I_B$ : intensité diffusée par le benzène à  $90^\circ$

$\Delta I$ : différence des intensités diffusées par la solution et le solvant

$\alpha$ :  $\sin(\theta)$

$n_x$ : indice de réfraction du milieu extérieur (xylène);

$n$ : indice de réfraction de la solution;

$\frac{dn}{dC}$ : Incrément d'indice de réfraction;

$C$ : concentration en polymère (g/ml);

$A_2$ : second coefficient de viriel

$R_B$ : Rapport de Rayleigh du benzène

$N_{av}$ : nombre d'Avogadro

$\lambda_0$ : longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide

Dans la pratique des mesures de caractérisation par DDL statique d'un polymère neutre ou d'un polyélectrolyte en présence d'un excès de sel, le benzène est utilisé comme référence dans la détermination des constantes optiques des appareils. C'est une molécule totalement symétrique et dont le rapport de Rayleigh  $R_B$  est bien connu. Zimm a imaginé une méthode graphique en double extrapolation au moyen de laquelle il est possible d'effectuer conjointement les extrapolations à concentration nulle et à angle nul. Les deux modes d'extrapolation donnent deux

droites ayant la même ordonnée à l'origine et dont les pentes sont respectivement proportionnelles à  $A_2$  et  $R_g$ .

$$\frac{1}{M_w} = K_0 \left[ \frac{C}{\Delta I \alpha} \right]_{\theta \rightarrow 0, C \rightarrow 0} \quad (I.46)$$

$$R_g^2 = \left[ \frac{\Delta I \alpha}{C} \right]_{\theta \rightarrow 0, C \rightarrow 0} \cdot \frac{3\lambda_0^3}{16\pi^2 n^2} P_2 \quad (I.47)$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \cdot K_0 \cdot P_1 \quad (I.48)$$

où  $P_1$  est donnée par

$$P_1 = \frac{1}{C} \left[ \left( \frac{C}{\Delta I \alpha} \right)_{\theta \rightarrow 0} - \left( \frac{C}{\Delta I \alpha} \right)_{C \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0} \right] \quad (I.49)$$

et  $P_2$  est la pente à l'origine de la droite  $(C/\Delta I \alpha)_{C=0} = f(\sin^2(\theta/2))$

### 1.5.2. Appareillage

L'appareil utilisé de diffusion de lumière est équipé:

- d'une source lumineuse, un laser He-Ne, directement fixée sur la cuve de diffusion, de longueur d'onde 6328 Å et dont le faisceau incident est verticalement polarisé.
- d'un photomultiplicateur (PM) type IP28, recevant la lumière diffusée par l'intermédiaire d'un prisme.
- d'un moteur pas à pas commandé par un ordinateur qui permet de déplacer le (PM) selon un choix libre d'angles de diffusion de 30 à 150°. L'acquisition ainsi que le traitement des données sont faits directement sur ordinateur.

#### Dépoussiérage des solutions

Les mesures sont particulièrement délicates. Les poussières présentes doivent être éliminées car elles introduisent un excès d'intensité diffusée. Le polymère est mis dans le méthanol à faible concentration. Les solutions sont homogénéisées pendant 24 heures à température ordinaire et sous agitation lente puis elles sont centrifugées pendant 4 heures 15000 trs/mn. Enfin, il faut s'assurer que les solutions ne contiennent que des molécules bien dispersées. Elles seront ensuite prélevées à l'aide d'une seringue très propre pour être transvasées dans les cellules de mesure.

## I.6. POTENTIOMETRIE

### I.6.1. Rappels théoriques

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des polybases met en œuvre des phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée. L'interprétation des courbes obtenues dépend des dimensions et de la forme des polymères étudiés.

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à la variation du  $pK_a$  des polyacides et des polybases avec le taux d'ionisation  $\alpha$ . Les changements de conformations observés quand  $\alpha$  augmente sont interprétés en termes d'interactions à courtes et longues portées qui modifient la longueur de persistance des chaînes et leur gonflement.

Quand le pH d'une solution de polybase diminue, on observe généralement une diminution du  $pK_a$ . Ce dernier paramètre a tendance à se stabiliser quand le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning  $\xi_c^*$  [50]. La diminution du pH permet le passage de pelote compacte à une pelote expansée. Lorsqu'on ajoute de l'acide, des groupements basiques externes sont ionisés en priorité et quand le nombre de charges créées à l'intérieur de la chaîne atteint une valeur critique, la structure s'ouvre [51]. L'état de dissociation est en équilibre thermodynamique avec le solvant [52-54] et les ions peuvent se dissocier ou se recombinaison librement.



L'équilibre est déterminé par la constante  $K_b$  définie par les différences de potentiels chimiques [52].

$$p K_b = -\log(K_b) = \frac{1}{k_B T} (\mu_B + \mu_{M^+} - \mu_{BH^+}) \quad (I.50)$$

Ou  $\mu_j$ : potentiel chimique du groupe  $i$

$k_B$ : constante de Boltzmann

$T$ : température

$K_b$ : constante d'équilibre

La dissociation de la base et la fraction de charge moyenne sur la chaîne sont liées au pH de la solution par la relation (I.51):

$$\text{pH} = \frac{\mu_{\text{H}^+}}{k_{\text{B}}T} = -\log([\text{H}^+]) \quad (\text{I.51})$$

Si les interactions électrostatiques n'avaient qu'un rôle négligeable, le comportement d'une polybase ne serait pas fondamentalement différent de celui d'une monobase de même concentration.

Une méthode classique pour mesurer les constantes d'équilibre consiste en la titration du polymère par une solution d'acide de concentration connue. Les polyacides et les polybases ont été extensivement étudiés par des techniques telles que le titrage et la viscosimétrie. Ils ont une transition discontinue entre la phase effondrée avec un degré d'ionisation faible et la phase étirée avec une charge nettement grande [55].

Soit  $\Delta G$  la variation de l'enthalpie libre provoquée par l'ionisation d'un site. Cette énergie est la somme de l'enthalpie libre d'ionisation de la chaîne monomérique  $\Delta G^\circ$  et l'énergie électrostatique  $\Delta G^\circ_{\text{el}}$  nécessaire pour insérer le proton dans le champ du polyon.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G^\circ_{\text{el}} \quad (\text{I.52})$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_0 \quad (\text{I.53})$$

où  $K_0$ : constante de dissociation intrinsèque correspondant à un site isolé

$$\Delta G = -R T \ln K_{\text{b}} \quad (\text{I.54})$$

où  $K_{\text{b}}$ : constante de dissociation du P4VP

$$-R T \ln K_{\text{b}} = -R T \ln K_{\text{b}0} + \Delta G^\circ_{\text{el}} \quad (\text{I.55})$$

$$\text{p} K_{\text{b}} = \text{p} K_{\text{b}0} + 0,434 \frac{\Delta G^\circ_{\text{el}}}{R T} \quad (\text{I.56})$$

$$\text{p} K_{\text{a}} = \text{p} K_0 - 0,434 \frac{\Delta G^\circ_{\text{el}}}{R T} \quad (\text{I.57})$$

L'influence de la conformation sur la dissociation et l'accessibilité des sites fonctionnels est loin d'être négligeable au cours du titrage. Ceci a d'ailleurs été vérifié dans le cas des molécules flexibles. Dans le cas des polybases, le terme d'interaction est appelé ( $-\Delta \text{p}K_{\text{a}}$ ):

$$-\Delta \text{p}K_{\text{a}} = \frac{0,4343}{R T} \Delta G^\circ_{\text{el}} \quad (\text{I.58})$$

Les monobases sont caractérisées par une constante de dissociation  $K_{\text{a}}$  indépendante du degré d'ionisation  $\alpha$ . Par contre dans le cas des polybases,  $K_{\text{a}}$  augmente avec  $\alpha$ , ce phénomène est attribué pour la première fois par Overbeek [56] au potentiel électrostatique. La neutralisation

se traduit par une augmentation de la densité de charge du polyion et crée un potentiel électrostatique. C'est ainsi que l'expression du pKa contient un terme d'énergie libre électrostatique  $\Delta G^{\circ}_{el}$ . Il est bien connu que la formation de charges positives ou négatives pour les macromolécules conduit à modifier le pKa, qui augmente pour les polyacides et diminue pour les polybases. En plus, l'addition d'un sel neutre tend à augmenter la basicité et l'acidité. Le pKa [apparent] pour les polybases est décrit par:

$$pK_a = pH + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = pK_0 - \frac{\Delta G}{2,3 R T} \quad (I.59)$$

où  $\alpha$ : fraction d'amine quaternisée

$K_a$ : constante interne de dissociation de l'acide cationique conjugué

$G^{\circ}_{el}$ : enthalpie libre électrostatique.

Les titrages potentiométriques permettent de suivre la variation de l'énergie électrostatique et d'obtenir des informations sur la conformation locale du polyion.

### ***1.6.2. Appareillage***

Les titrages potentiométriques ont été effectués à l'aide d'un pH-mètre " CONSORT " en utilisant une électrode de verre combinée. Avant chaque série de mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide des solutions tampon (Titrisol Merck)  $pH = 7,00 \pm 0,02$  et  $pH = 4,00 \pm 0,02$ . Les ajouts du titrant HCl ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  à 2 M) de 10  $\mu l$  ont été effectués à l'aide d'une microburette. Les titrages sont faites à  $(25 \pm 0,5)$  °C. La stabilisation du pH-mètre est d'autant plus lente que la concentration en polymère et le degré de neutralisation sont plus élevés. Les solutions à titrer sont contenues dans un récipient en verre en double paroi permettant ainsi la thermostation à l'aide d'un liquide en circulation. La mesure du pH est prise à agitation constante et après stabilisation. L'électrode est stabilisée dans le mélange eau-méthanol pendant 24 heures avant chaque mesure du pH du P4VP dans le mélange eau-méthanol.



## I.7. CONDUCTIMETRIE

### I.7.1. Rappels théoriques

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire. [57].

#### I.7.1.1. 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 d'une longueur  $l$ . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [57].

En imposant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode) ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions.

#### I.7.1.2. Conductance et résistance

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

$$R = \rho \cdot l / S \quad (I.60)$$

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

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

$$G = 1/R = \sigma / K \quad (I.61)$$

### 1.7.1.3. Conductivité spécifique

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

$$1000 \sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (I.62)$$

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

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

$$1000 \sigma = (\chi_c + \chi_p) C \quad (I.63)$$

où  $\chi_c$ : conductivité molaire du contre-ion

$\chi_p$ : conductivité du polyion (par monomère chargé)

C: concentration du polymère exprimée en moles d'unités monomères par litre

### 1.7.2. Appareillage

La conductimétrie est une méthode de mesure qui renseigne directement sur la variation de mobilité des entités porteuses de charges au sein de la solution. Toutes nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre type CD 75 TACUSSEL. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de constante  $k=0,92$ . Nous mesurons directement la conductivité spécifique ( $\chi$ ) du volume de la solution compris entre les deux plaques.

Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## I.8. DIAGRAMMES DE PHASES

### I.8.1. Définition

Un diagramme de phase est une représentation graphique, généralement à deux dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) 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 [58].

### I.8.2. Techniques d'analyses de détermination des changements de phases

Le diagramme de phases s'établit expérimentalement: on fait varier les conditions et l'on observe les changements de phases [58]

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] Skoog A, Holler F, Nieman A. Principes d'analyse Instrumentale France: De Boeck, Paris 2003.
- [2] Shirley DA. Phys. Rev 1972; 13(5): 4709.
- [3] Scofield JH. J Elect Spectros Relat Phenom 1976; 8: 129.
- [4] Prud'Homme J, Prud'Homme RE. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada: Montréal; partie B: 1981.
- [5] Flory PJ. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press 1953; [chapitre 7].
- [6] Champetier G, Monnerie L. Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann, Paris 1975; [chapitre 4]
- [7] Weill G, Quivoron C. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire 1 1970; [chapitre 5]
- [8] Huggins ML. J Amer Chem Soc 1942; 64: 2716.
- [9] Simha R, Zakin JL. J Colloid Sci 1962; 17: 270.
- [10] Lohmander U, Svensson A. Makromol Chem 1963; 65: 202.
- [11] Lohmander U, Stromberg R. Makromol Chem 1964; 72: 143.
- [12] Moore WR, Murphy M. J Polym Sci 1962; 56: 519.
- [13] Moore WR, Hutchinson RJ. J App polym Sci 1964; 8: 2619.
- [14] Brown W, Henley D, Ohman J. Makromol Chem 1964; 64: 49.
- [15] Manson JA, Cragg LM. J Polym Sci 1958; 33: 193.
- [16] Orofino TA, Wenger F. J Phys Chem 1963; 67: 566.
- [17] Kalpagam W, Rao MR. J Polym Sci 1963; A1: 233.
- [18] (a) Kraemar EO. Ind Eng Chem 1938; 30: 1200, (b) Mead DJ, Fuoss RM. J Amer Chem Soc 1942; 64: 277.
- [19] Heller W. J Colloid Sci 1954; 9: 547.
- [20] Brandrut J, Immergut EH. Polymer Hand Book. 2<sup>ème</sup> édition 1975.
- [21] Tanford C. Physical Chemistry of Macromolecules. John Wiley, Sons USA: New York 1961; 393.
- [22] Terayama H. J Polym Sci 1965; 19: 181.
- [23] Staudinger H. Die H'ochmolekularen Organischen Verbrndugen, Verlag, Julius Springer. Breton 1932.
- [24] Mark H, Der Feste Korper, Hirzel, Leipzig. 1938; 103.
- [25] Houwink M. J Prakt Chem 1940; 15: 157.

- [26] Billmeyer FW. *J Polym Sci* 1965; C8: 168.
- [27] Wolff C. *J Phys Colloque C2. Supplément n° 6 tome 39.* 1978; C2: 169.
- [28] Huggins L. *J Phys Chem* 1938; 42: 911.
- [29] Kuhn W. *Kolloid Z* 1934; 2: 68.
- [30] Sadron C. *J Chem Phys* 1948; 3: 812.
- [31] Debye P. *Phys Rew* 1947; 71: 486.
- [32] Debye P, Bueche AM. *J Chem Phys* 1948; 16: 573.
- [33] Kirkwood JG, Riseman J. *J Chem Phys* 1948; 16: 565.
- [34] Flory PJ, Fox TG. *J Phys Colloid Chem* 1949; 53: 197.
- [35] Flory PJ, Fox TG. *J Amer Chem* 1951; 73: 1904.
- [36] Outer P, Carr CI, Zimm BH. *J Chem Phys* 1950; 18: 830.
- [37] Kunst FD. *Rec Trav Chim Pays Bas* 1950; 69: 125.
- [38] Auer RL, Gardner CG. *J Chem Phys* 1955; 23: 1546.
- [39] Zimm BH. *J Chem Phys* 1956; 24: 269.
- [40] Kurata M, Yamakawa H. *J Chem Phys* 1958; 29: 311.
- [41] Krigbaum WR, Flory PJ. *J Polym Sci* 1953; 11: 37.
- [42] Kurata M, Stockmayer WH, Roig A. *J Chem Phys* 1960; 33: 151.
- [43] Oth J, Desreux V. *Bull Soc Chim Belges* 1958; 63: 25.
- [44] Kurata M, Stockmayer WH. *Rep Progr Polym Phys Jpn* 1962; 5:23.
- [45] Stockmayer WH, Fixman M. *J Polym Sci Part C* 1963; 1: 137.
- [46] Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry.* France: Cornelle University; Paris; I Chaca NY 1950.
- [47] Hulgin M. Ed. *Light Scattering From Polymer Solution.* USA: Academic Press; New York 1972.
- [48] Mc Intyre D, Cormick F. Ed. *Light Scattering from Dilute Polymer Solutions* USA: Gordon and Breach; New York 1974.
- [49] Strazielle C, Weill G. *Techniques de l'Ingénieur. Mesures et Analyses.* 1987; 1065.
- [50] Manning GS. *J Chem Phys* 1969; 5: 924.
- [51] Caroline H. *Thèse de Doctorat.* France: Strasbourg; 1996.
- [52] Anufrieva E, Brishtein T, Nekrasova T, Ptitsyn U, Shevehva T. *J Polym Sci* 1968; C.16: 3519.
- [53] Dubin P, Strauss UP. *Polyelectrolytes and their Applications.* Ed Rembam, Selegny E. USA: New York 1975.

- [54] Mandel M. Revue en polyélectrolytes dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. USA: 11 Wiley New York 1988.
- [55] Wittmer J. Thèse de Doctorat. France: Strasbourg; 1994.
- [56] Overbeek JTh. Bull Soc Chim Belg 1948; 57: 252..
- [57] Milazzo G, Furlani C, Hilbert H, Lederer M, Levart E. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris 1969.
- [58] Atkins PW. Physical Chemistry. 6<sup>ème</sup> ed. Oxford University 1998.

Synthèse et caractérisation  
des poly(4-vinylpyridine)

C h a p i t r e I I

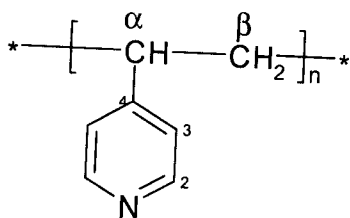
## II.1. INTRODUCTION

Les polymères sont de grosses molécules dont l'omniprésence dans la vie quotidienne justifie l'étude. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés locales (à l'échelle des molécules) qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc.

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Le technicien trouve dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères.

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères. Dans le présent travail, les polymères utilisées sont les *poly(4-vinylpyridine)(s): P4VP de différentes tailles qui sont des homopolymères*



où n est le degré de polymérisation

P4VP

*Figure II.1: Structure des poly(4-vinylpyridine)(s)*



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). La P4VP est utilisée dans la rétention du cuivre [1], dans la fabrication des membranes [2] et pour la préparation des microgels [3]. La stabilité de dispersions de ces microgels se produit principalement à partir des groupes pyridines ionisés, résultant les charges positives à la surface [4]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [5].

## II.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Un nombre important d'homopolymères et de copolymères dérivés des vinylpyridines a été préparé. Les monomères les plus étudiés sont la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine et la 2-méthyl-5-vinylpyridine.

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 radicalaires 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.

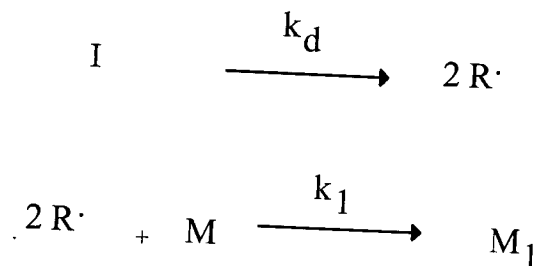
## II.2.1. Polymérisations des vinylpyridines

### II.2.1.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

#### Étape d'amorçage

Dans cette étape initiale, nous assistons à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse  $k_d$  et  $k_1$  respectivement.



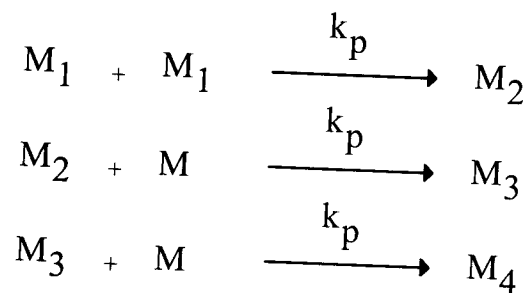
où M: monomère

$k_d$ : constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur

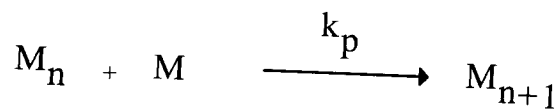
$k_1$ : constante de vitesse de l'attaque des  $R\cdot$  aux premiers monomères.

#### Étape de propagation

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères  $M_i$ . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par:



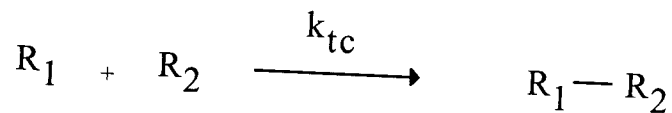
et plus généralement par



où  $k_p$  est la constante de vitesse de propagation.

*Etape de terminaison*

La terminaison se produit par la disparition des radicaux par recombinaison ou par réactions de dismutations bimoléculaires.



où  $k_{tc}$ : constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

La dismutation consiste en un transfert d'un atome hydrogène situé en  $\beta$  du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portant une insaturation terminale.

**II.2.1.2. Polymérisation anionique ou par coordination**

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [6].

**II.2.1.3. Copolymérisation**

Les copolymères greffés et les blocks des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [7], des thermoplastiques [8] et des membranes [9]. Les copolymères en block sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides. La P4VP peut être utilisée dans la synthèse de block des copolymères; citons poly(4-vinylpyridine) et polystyrène [10] et le block copolymères poly(N-isopropylacrylamide)-block poly(4-vinylpyridine), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité [11].

#### ***II.2.1.4. Formation des complexes***

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [5]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

#### ***II.2.1.5. Polymères stéréoréguliers***

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [12]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP [13].

#### ***II.2.1.6. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)***

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [14-16]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine [17], des pyridines substituées [18] et des polyvinylpyridines (PVP) [19-23] par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

#### ***II.2.1.7. Polymérisation spontanée***

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [20,21]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

### ***II.2.2. Applications***

Les copolymères dérivés des VP ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [22,23]. Un ion amphotère échangeur est obtenu par copolymérisation avec les monomères acides. Les copolymères VP-acide acrylique où acide méthacrylique sont solubles dans l'eau dans tout le

domaine du pH. Une couche amphotère de ce matériel destinée à l'utilisation pharmaceutique, peut être préparée à partir de ces copolymères [24]. L'application importante du poly(vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [25]. Nous pouvons fabriquer des membranes à base de P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C et une très bonne conductivité [2]).

## II.3. ETUDE EXPERIMENTALE

### II.3.1. Synthèse des P4VP (s)

#### II.3.1.1. Solvants et réactifs

Le toluène est distillé sur sodium. La 4VP est distillée sous vide sur de la potasse et à l'abri de la lumière. La distillation se fait en présence d'hydroquinone pour empêcher la polymérisation. 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. Deux amorceurs ont été utilisés: les 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle.

#### II.3.1.2. Modes opératoires

**Mode A** Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, nous plaçons 630 ml de toluène, nous chauffons à 60 °C et nous ajoutons 70 ml de 4VP (0,65 mole; 0,93 mole/l); puis nous additionnons l'AIBN ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  mole, 0,1 % molaire /4VP). Après 72 heures, nous précipitons le polymère dans deux litres d'éther. Nous filtrons et nous séchons les produits obtenus sous vide. L'opération de solubilisation – précipitation est répétée plusieurs fois.

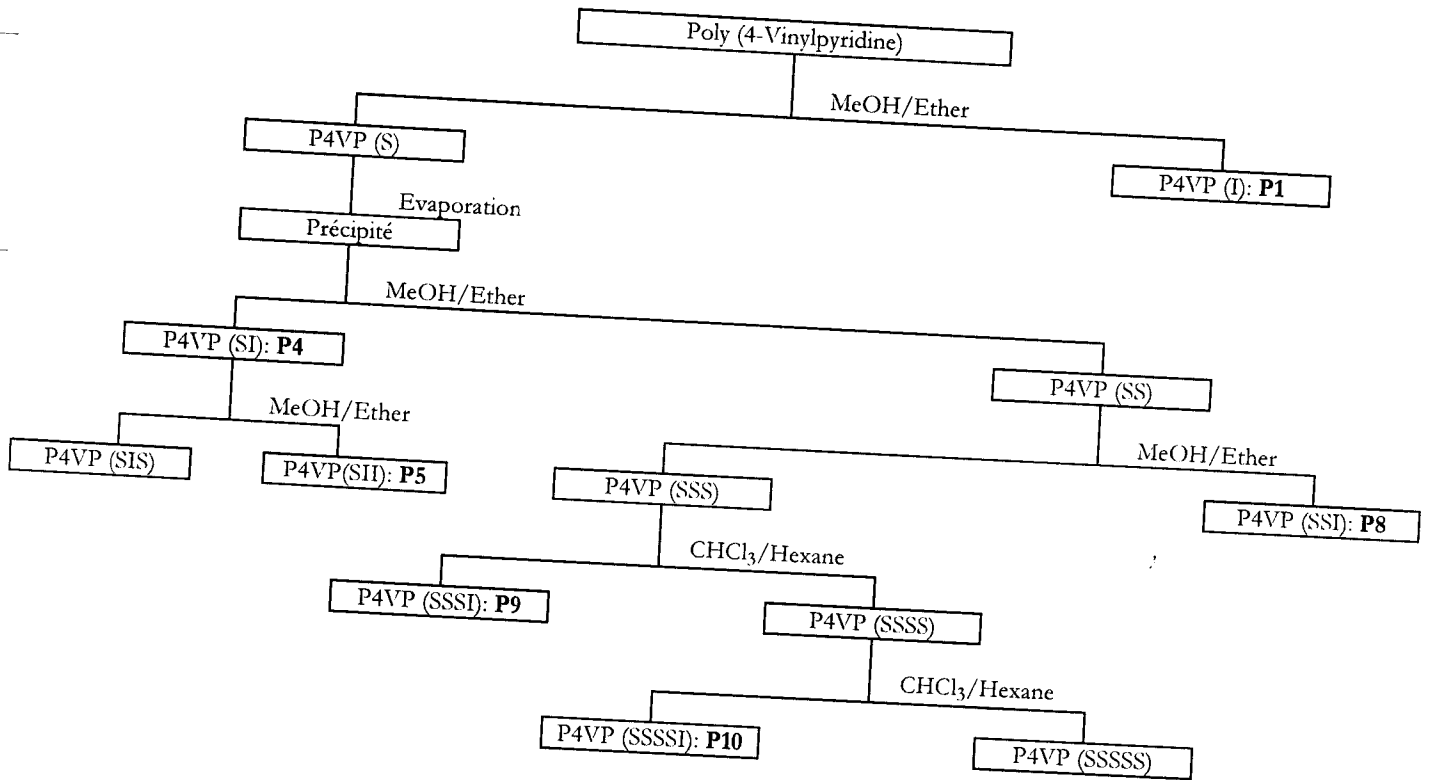
**Mode B** Même mode opératoire que A: l'AIBN est remplacée par le peroxyde de benzoyle.

#### II.3.1.3. Fractionnement

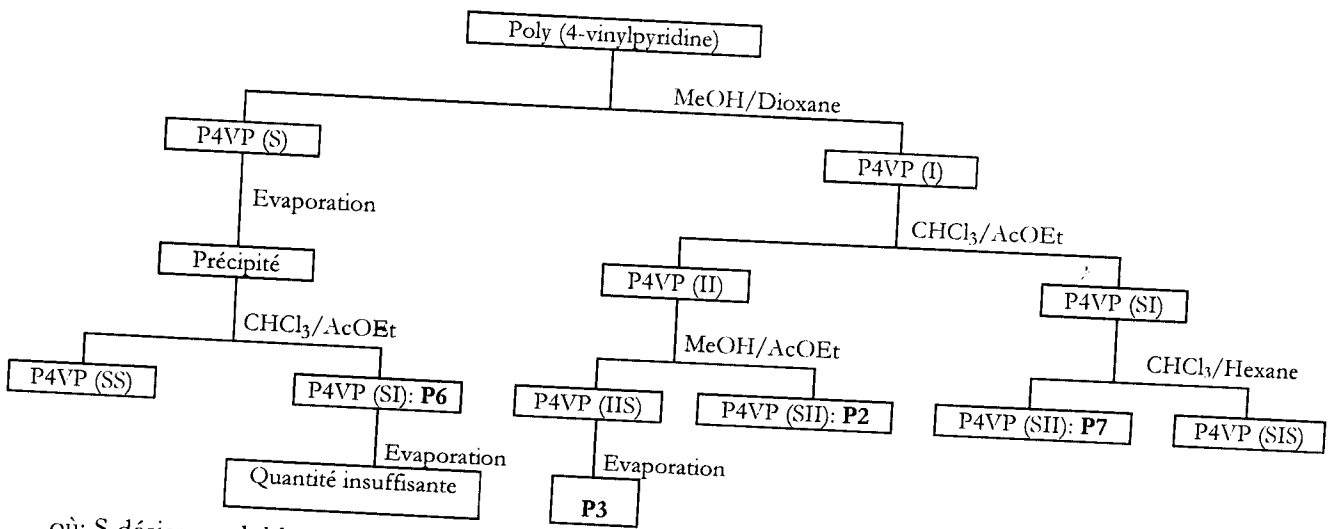
Le P4VP obtenu a été fractionné par précipitation dans des mélanges de solvants. Les polymères sont généralement des mélanges d'homologues qui diffèrent par leurs poids moléculaires. Le fractionnement est un moyen utilisé pour séparer les différents poids moléculaires du polymère. L'indice de polymolécularité est une grandeur qui renseigne sur l'hétérogénéité de la macromolécule.

Le fractionnement utilisé dans notre cas est basé sur la précipitation du polymère par addition de la solution de polymère dans un non-solvant (précipitant). Nous précipitons ainsi les chaînes des grandes masses qui sont séparées des plus faibles masses. Ces dernières restent en solution.

II.3.1.3.1. Fractionnement du P4VP obtenu à partir du mode opératoire A



II.3.1.3.2. Fractionnement du P4VP obtenu à partir du mode opératoire B



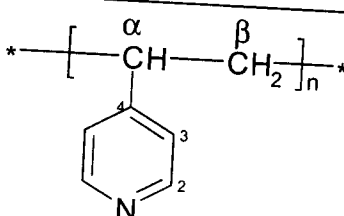
où: S désigne soluble et I désigne insoluble

### II.3.2. Caractérisation des P4VP (s)

#### II.3.2.1. Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Le P4VP présente un spectre RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> confirmant la présence des différents protons de la structure. Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau II.1. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong [10]

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

Structure	δ (ppm), Intensité	attributions
 <p style="text-align: center;">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>

#### II.3.2.2. Diffusion de la lumière et viscosimétrie

Les masses macromoléculaires ont été déterminées par diffusion de la lumière dans le méthanol (M<sub>w</sub>) et par viscosimétrie dans l'éthanol (M<sub>v</sub>).

Les masses moyennes viscosimétriques de P4VP1 à P4VP10 ont été déterminées à l'aide des équations (II.1a et II.1b) proposées par Choukhou-Braham et coll. [26] pour le système P4VP dans l'éthanol à 25 °C pour les faibles et les fortes masses macromoléculaires respectivement [27].

$$[\eta] = 2,35 \cdot 10^{-3} M_v^{0,90} \quad (\text{II.1a})$$

$$[\eta] = 6,08 \cdot 10^{-4} M_v^{0,61} \quad (\text{II.1b})$$

Le tableau II.2 regroupe les différentes masses moyennes en poids et viscosimétriques des P4VP1 à P4VP10.

Tableau II.2: Masses Moyennes en poids et masses moyennes viscosimétriques des P4VP (s) de différentes masses

P4VP	Mw 10 <sup>-4</sup> (g/mole)	Mv 10 <sup>-4</sup> (g/mole)
P4VP1	100,00	64,27
P4VP2	94,00	52,70
P4VP3	31,00	19,87
P4VP4	28,00	16,83
P4VP5	22,00	9,24
P4VP6	4,00	3,86
P4VP7	2,90	2,51
P4VP8	1,62	1,57
P4VP9	1,00	0,83
P4VP10	0,75	0,72

## II.4. CONCLUSION

Après une riche étude bibliographique qui nous a fourni des outils aussi importantes qu'indispensables sur les P4VP, nous nous sommes intéressés à la préparation des P4VP (s) de différentes tailles. Une variété de tailles a été synthétisée et parfaitement caractérisée par RMN <sup>1</sup>H. Les masses moyennes ont été déterminées par viscosimétrie et diffusion de la lumière.

Dans le chapitre III, Une étude viscosimétrique sera effectuée en fonction de la taille macromoléculaire.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Benabadji I. Mémoire de Magister. Algérie: Oran; 2000.
- [2] Kerres J, Andreas U, Meier F, Haring T. *Solid State Ionics* 1999; 125: 243
- [3] Chen QD, Xinghai S, Gao HC. *Colloids and surfaces A. physico Chem Eng Aspects* 2006; 275: 45.
- [4] Chen QD, Shen XH, Gao HC. *Chin J Polym Sci* 2005; 23: 635.
- [5] Malynych S, Luzinov I, Chumanov G. *J Phys Chem* 2002; B106: 1280.
- [6] Tardi M, Rouge D, Sigwalt P. *Eur Polym J* 1967; 3: 85.
- [7] Ishizu K, Kashi Y, Fukotomi T, Kakurai T. *Makromol Chem* 1982; 183: 3099.
- [8] Crivello JV, Lee JL, Conlon DA. *J Polym Sci. Polym Chem Ed* 1986; 24: 1251.
- [9] Ishizu J, Inagaji K, Bessho K, Fukutomi T. *Makromol Chem* 1984; 185: 1169.
- [10] Yang R, Wang Y, Wang X, He W, Panc C. *Eur Polym J* 2003; 39: 2029.
- [11] Xu Y, Shi L, Ma R, Zhang W, An Y, Zhu XX. *Polymer* 2007; xx:1.
- [12] Matsuzaki R, Kanai T, Matsubara T, Kanai T. *J Polym Sci. Polym Chem Ed.* 1977; 15: 1573.
- [13] Tazuke S, Okamura S. *J Polymer Sci* 1967; 5(A-1): 1083.
- [14] Patrikeeva TI, Nechaeva TE, Mustafaev MI, Kabanov VA, Kargin VA. *Vysokomolekul. Soedin* 1967; A9: 332.
- [15] Kabanov VA, Petrovskaya VA. *Vysokomolekul Soedin* 1968; B10: 797.
- [16] Kabanov VA, Aliev KV, Kargin VA. *Vysokomolekul Soedin* 1968; A10: 1618.
- [17] Josri RK, Krasnec L, Lacko I. *Helvetica Chim Acta* 1971; 54: 112.
- [18] Kosower EM, Skorcs JA. *J A C S.* 1960; 82: 2195.
- [19] Choukchou-Braham E. Mémoire de Magister Algérie: Sdi Bel-Abbès; 1999.
- [20] Benmansour K. Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen 2004.
- [21] Medjahed K. Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen 2007.
- [22] Shyluk WP. *J Polym Sci* 1969; 6 (A-2): 2009.
- [23] Shyluk WP. *J Polym Sci* 1969; 7(A-2): 27.
- [24] Ida T, Kirshi S, Takahashi S, Utsumi I. *J Pharm Sci* 1962; 51: 1061.
- [25] Frechet J. *Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem* 1983; 24(2): 340.
- [26] Choukchou-Braham E, Benabadji I, Mansri A, François J. *Eur Polym J* 2003; 39: 297.
- [27] a: Graw-Hill Mc. *Hand Book of Industrial Process Design* ed Oxford University Cambridge 2006; 16.  
b: Speight JG. *Hand Book of Petroleum Analysis.* Ed Wiley Interscience 2005; 358.

**Influence de la masse  
macromoléculaire du  
poly(4-vinylpyridine)  
sur les paramètres  
viscosimétriques dans  
l'éthanol**

**C h a p i t r e   I I I**

### III.1. INTRODUCTION

L'étude viscosimétrique des solutions de polymères neutres ou chargés a fait l'objet de plusieurs études. Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) et le poly(2-vinylpyridine) (P2VP) sont étudiés depuis plusieurs décennies. Jordan et coll [1], Berkowitz et coll [2] et Boyes et coll [3] ont étudié la viscosité du P4VP en solution à différentes températures et dans divers solvants. L'examen de travail réalisé sur l'étude viscosimétrique de ce système montre une discontinuité dans la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse du P4VP [1,2]. L'objectif principal de cette partie du travail est l'étude de l'effet des paramètres suivants en fonction de la masse macromoléculaire viscosimétrique des P4VP;

- Variation de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ ;
- Variation de la constante de Huggins  $k_H$ ;
- Variation du coefficient d'expansion viscosimétrique  $\alpha_{\eta}$ ;
- Variation de la concentration critique  $C^*$ ;
- Variation du second coefficient de viriel  $A_2$

### III.2. PREPARATION DES SOLUTIONS

Le choix du solvant dépend de la nature du polymère et des paramètres  $k$  et  $a$  de la relation de Mark et Houwink [4,5] (I.13) pour le système étudié. Les solutions et le solvant qui servent à effectuer les mesures sont préalablement dépoussiérés. Le viscosimètre utilisé doit être très propre, en particulier au niveau du capillaire et aucune poussière ne doit s'introduire dans ce dernier lors des manipulations de séchage, de rinçage et de dilution.

Pour effectuer les mesures du temps d'écoulement, nous introduisons dans le viscosimètre environ 15 ml de solvant pur. L'équilibre thermique est atteint au bout de 10 mn, puis nous effectuons 4 à 5 déterminations du temps d'écoulement avec une reproductibilité de l'ordre du centième de seconde, après séchage du viscosimètre, nous ajoutons ensuite exactement 15 ml de la solution du P4VP dans l'éthanol à l'aide d'une pipette en introduisant cette dernière dans le tube 3 de l'appareil (figure I.6), puis nous procédons aux différentes dilutions.

Les concentrations effectives en polymère sont vérifiées par spectrométrie UV-Visible après filtration des solutions.

### III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### III.3.1. Détermination des masses moyennes viscosimétriques des P4VP

##### III.3.1.1. Mesure des viscosités intrinsèques des P4VP

L'étude viscosimétrique est réalisée dans l'éthanol à  $(25 \pm 0,1)$  °C.

La viscosité absolue du solvant est calculée à partir de l'équation suivante:

$$\eta = t_0 \cdot K \cdot \rho \quad (\text{III.1})$$

- où K: constante du capillaire
- $\rho$ : masse volumique du solvant
- $t_0$ : temps d'écoulement du solvant
- $K = 0,009766$
- $\rho = 0,7852 \text{ g/cm}^3$  (éthanol)
- $t_0 = 156$  secondes. (éthanol)
- $\eta = 1,12$  cp (éthanol)

La valeur mesurée de la viscosité de l'éthanol (1,12 cp à 25 °C) est comparable aux données de la littérature (1,2 cp à 20 °C; 1,003 cp à 30 °C) [6a,6b].

La viscosité de chacun des échantillons P4VP a été déterminée dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites pour le solvant. Les viscosités réduites et inhérentes ont été calculées à partir des équations (I.4) et (I.5).

Jordan et coll [1] (figure III.1) ont observé la disparition de l'effet du gradient de vitesse à forte dilution. Pour cette raison, nous avons utilisé des concentrations très faibles de l'ordre de (0,15 - 0,75 g/dl) pour déterminer les viscosités intrinsèques des P4VP de fortes masses.

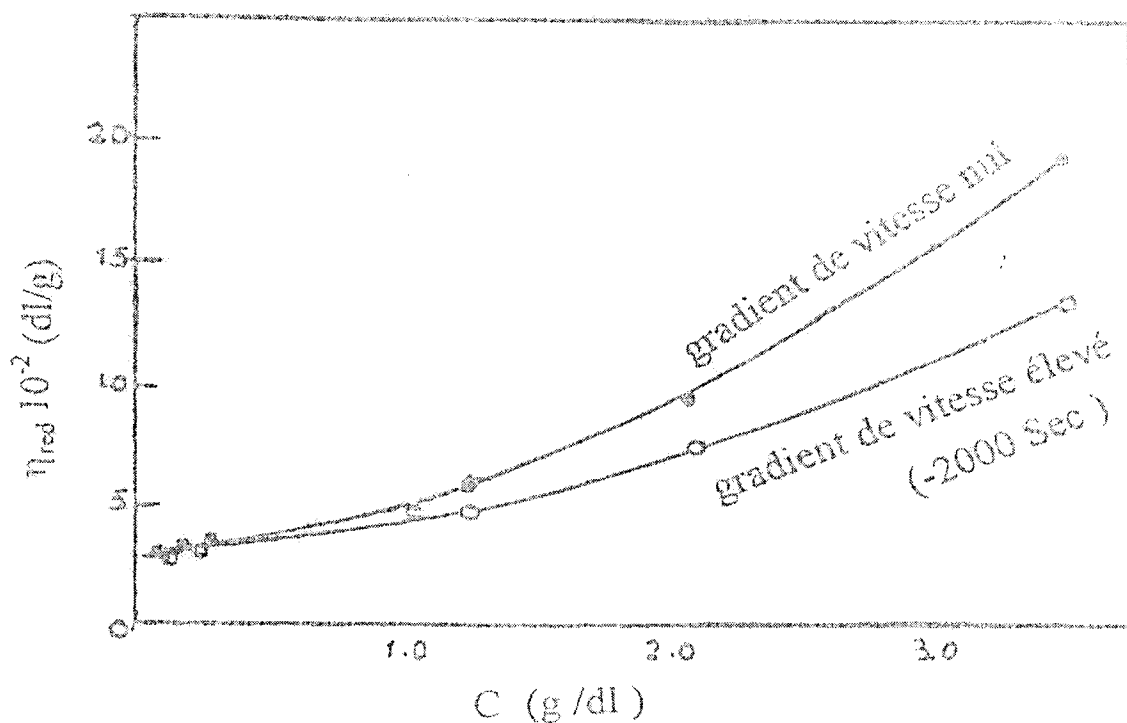


Figure III.1: L'effet du gradient de vitesse sur la viscosité du P4VP [1]

La figure III.1 illustre la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les P4VP. Cette variation n'est pas linéaire et montre un comportement de polyélectrolytes (figure I.4). Ceci est dû à la présence des traces d'acides dans l'éthanol. Une faible densité de charge dans l'éthanol influe énormément sur la viscosité du polymère basique P4VP. Pour éviter cet effet de charges résiduelles, l'éthanol est distillé sur de l'oxyde de calcium (CaO). Les résultats des viscosités réduites et inhérentes sont regroupés dans les tableaux III.1 et III.2 et sont représentés dans les figures III.2 et III.3.

Les relations de Huggins (I.4) et de Kraemer (I.5) permettent d'estimer graphiquement la viscosité intrinsèque et les constantes  $k_H$  et  $k_K$  de chaque échantillon.

Tableau III.1: Viscosités réduites, viscosités inhérentes et concentrations des fractions  
des P4VP de fortes masses macromoléculaires (P4VP1 à P4VP5)

P4VP1			P4VP2			P4VP3			P4VP4			P4VP5		
C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	$\eta_{inh}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	$\eta_{inh}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	$\eta_{inh}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	$\eta_{inh}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	$\eta_{inh}$ (dl/g)
0,743	3,127	1,615	0,700	2,713	1,521	0,750	1,309	0,912	0,650	1,193	0,883	0,700	0,780	0,628
0,693	3,125	1,663	0,650	2,654	1,542	0,650	1,273	0,927	0,550	1,153	0,893	0,600	0,769	0,632
0,650	3,113	1,702	0,550	2,534	1,587	0,580	1,247	0,938	0,458	1,123	0,906	0,550	0,760	0,635
0,612	3,015	1,709	0,514	2,490	1,600	0,530	1,229	0,947	0,419	1,103	0,907	0,500	0,749	0,636
0,541	2,980	1,776	0,479	2,460	1,626	0,495	1,212	0,949	0,389	1,088	0,908	0,435	0,737	0,639
0,505	2,896	1,780	0,447	2,412	1,641	0,462	1,210	0,961	0,356	1,074	0,909	0,379	0,726	0,641
0,475	2,821	1,790	0,417	2,360	1,645	0,360	1,170	0,970	0,324	1,059	0,911	0,329	0,716	0,643
0,419	2,693	1,802	0,361	2,318	1,684	0,312	1,147	0,980	0,288	1,047	0,915			
0,363	2,628	1,845	0,300	2,237	1,712	0,250	1,128	0,993	0,248	1,039	0,925			
0,320	2,612	1,900							0,210	1,023	0,926			
0,256	2,522	1,945							0,168	1,004	0,927			
0,226	2,452	1,950												
0,166	2,351	1,985												
0,146	2,303	1,985												

Tableau III.2: Viscosités réduites et concentrations des P4VP de faibles masses  
macromoléculaires (P4VP6 à P4VP10)

P4VP6		P4VP7		P4VP8		P4VP9		P4VP10	
C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)	C (g/dl)	$\eta_{red}$ (dl/g)
0,803	0,367	0,807	0,257	0,795	0,161	0,750	0,086	0,750	0,078
0,750	0,363	0,750	0,251	0,742	0,159	0,700	0,085	0,691	0,077
0,700	0,358	0,699	0,246	0,693	0,158	0,650	0,085	0,599	0,076
0,650	0,356	0,655	0,241	0,647	0,157	0,600	0,084	0,550	0,076
0,607	0,354	0,606	0,244	0,604	0,156	0,568	0,084	0,519	0,075
0,526	0,350	0,525	0,240	0,550	0,154	0,493	0,083	0,450	0,074
0,456	0,345	0,459	0,239	0,500	0,154	0,427	0,083	0,400	0,074
0,400	0,340	0,400	0,234						

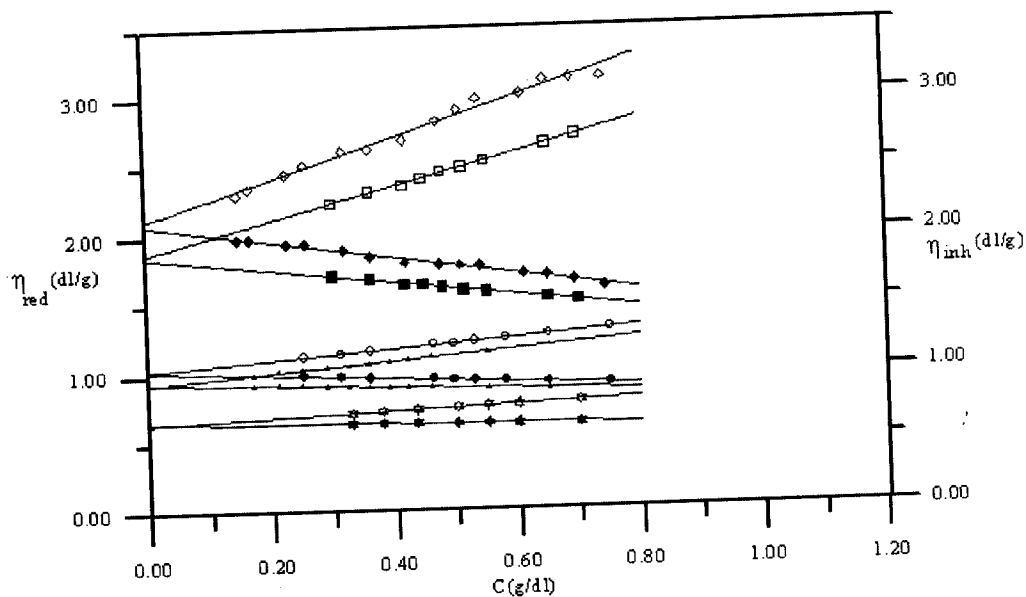


Figure III.2: Variations des viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration des P4VP de fortes masses:

$M_w > 2 \times 10^5$  g/mole selon Huggins et Kraemer.

◇: P4VP1; □: P4VP2; ○: P4VP3; ▽: P4VP4; ☆: P4VP5 (selon Huggins)  
◆: P4VP1; ■: P4VP2; ●: P4VP3; ▲: P4VP4; ★: P4VP5 (selon Kraemer)

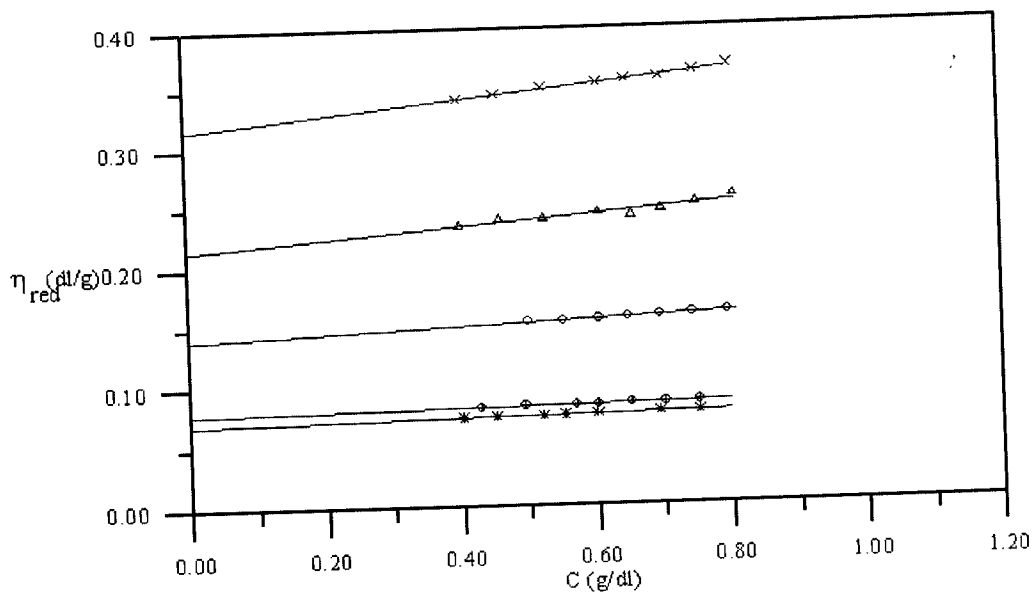


Figure III.3: Variation des viscosités réduites en fonction de la concentration des P4VP de faibles masses (P4VP6 à P4VP10):

$M_w < 2 \times 10^5$  g/mole selon Huggins

x: P4VP6; ▽: P4VP7; ○: P4VP8; ⊕: P4VP9; \*: P4VP10

Les figures III.2 et III.3 montrent que la loi de Huggins est vérifiée pour toutes les fractions P4VP1 à P4VP10 étudiées. Par contre la loi de Kraemer ne donne des résultats probants que pour les P4VP de fortes masses P4VP1 à P4VP5. Nous avons constaté par ailleurs qu'un nombre important d'auteurs n'utilisent pas la loi de Kraemer et se contentent de celle de Huggins pour interpréter leurs résultats. Noda et coll [7] et Miyamoto [8] ont tracé la droite de Huggins et celle de Kraemer pour les fortes masses par contre pour les petites masses, la droite de Kraemer n'a pas été présentée et aucun commentaire n'a été donné. L'angle séparant la droite de Huggins et de Kraemer (figures III.2 et III.3) diminue avec la viscosité intrinsèque. Les deux lois donnent la même valeur pour la viscosité intrinsèque mais la pente de la loi de Kraemer est négative. Dans la littérature, la viscosité intrinsèque est surtout déterminée par la droite de Huggins.

**Tableau III.3: Viscosités intrinsèques, constantes de Huggins et de Kraemer des P4VP1 à P4VP10**

P4VP	$[\eta]$ (dl/g)	$K_H$	$k_K$	$k_H + k_K$
P4VP1	2,122	0,324	0,138	0,462
P4VP2	1,880	0,337	0,140	0,477
P4VP3	1,037	0,337	0,149	0,486
P4VP4	0,937	0,448	0,103	0,551
P4VP5	0,650	0,469	0,089	0,558
P4VP6	0,316	0,616	-	-
P4VP7	0,215	1,009	-	-
P4VP8	0,141	1,228	-	-
P4VP9	0,078	1,523	-	-
P4VP10	0,070	2,098	-	-

### III.3.1.2. Détermination des masses moyennes viscosimétriques des P4VP

Jordan [1] et Berkowitz [2] proposent deux équations de Mark-Houwink [4,5] différentes par leurs constantes  $k$  et  $a$  pour les P4VP dans l'éthanol [9]. L'équation (III.2) de Berkowitz et coll [2] est valable dans le domaine des masses macromoléculaires  $10^5$  à  $18,5 \times 10^5$  g/mole par contre l'équation (III.3) de Jordan et coll. [1] est valable dans l'intervalle des masses  $10^4$  à  $4 \times 10^4$  g/mole.



$$[\eta] = 2,50 \cdot 10^{-4} M_v^{0,69} \quad (\text{dl/g}) \quad (\text{III.2})$$

$$[\eta] = 0,15 \cdot 10^{-4} M_v^{0,52} \quad (\text{dl/g}) \quad (\text{III.3})$$

Les masses moyennes viscosimétriques ont été calculées en utilisant les équations III.2 de Berkowitz et coll [2] et II.1a et 1b de Choukchou-Braham et coll. [10]. Les masses moyennes en poids et les masses moyennes viscosimétriques sont regroupées dans le tableau III.4.

Nous avons reporté sur la figure III.4 les tracés des équations (III.1) et (III.2) ainsi que les valeurs expérimentales de la viscosité intrinsèque de nos échantillons (tableau III.4). Nous avons complété ce graphe par des résultats de la littérature (tableau III.5) afin de comparer le bien fondé des relations (III.2) et (III.3). L'application de la relation (III.3) à nos échantillons de faibles masses donne des valeurs non comprises dans l'intervalle (10 – 10.10<sup>4</sup> g/mole) [9].

**Tableau III.4: Masses moyennes viscosimétriques (M<sub>v</sub>) et masses moyennes en poids (M<sub>w</sub>) des P4VP1 à P4VP10.**

a: M<sub>v</sub> calculée selon Berkowitz et coll [2] et b: M<sub>v</sub> calculée selon Choukchou-Braham et coll [10]

P4VP	[η] (dl/g)	M <sub>v</sub> 10 <sup>4</sup> (g/mole) <sup>a</sup>	M <sub>v</sub> 10 <sup>4</sup> (g/mole) <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> 10 <sup>4</sup> (g/mole)
P4VP1	2,12	52,32	64,27	100,00
P4VP2	1,88	44,00	52,70	94,00
P4VP3	1,04	18,45	19,87	31,00
P4VP4	0,94	16,00	16,83	28,00
P4VP5	0,65	9,36	9,24	22,00
P4VP6	0,32	3,27	3,86	4,00
P4VP7	0,22	1,87	2,51	2,90
P4VP8	0,14	1,01	1,57	1,62
P4VP9	0,08	0,43	0,83	1,00
P4VP10	0,07	0,36	0,72	0,75

**Tableau III.5: Valeurs des masses moyennes en poids et des viscosités intrinsèques dans l'éthanol tirées de la littérature [1,2]**

P4VP (réf)	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[1]	[1]	[1]
M <sub>w</sub> 10 <sup>4</sup> (g/mole)	185	150	56,5	48,0	32,0	30,0	14,5	10,2	51,0	31,0	10,3	38,3	10,3
[η] (dl/g)	4,33	3,57	2,27	1,76	1,46	1,30	0,78	0,61	2,54	1,64	1,36	2,66	1,36

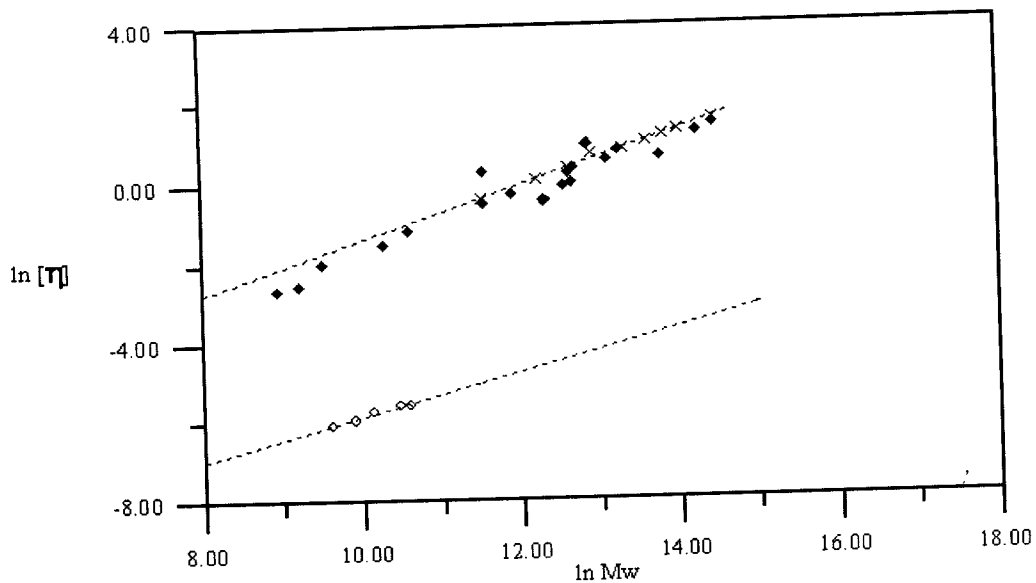


Figure III.4: Double logarithmique de la viscosité intrinsèque  
en fonction de la masse moyenne en poids

○: selon Jordan et coll; ×: selon Berkowitz et coll; ◆: résultats des tableaux III.4 et III.5

Il ressort de la figure III.4 que la relation de Berkowitz (III.2) décrit mieux et sur un intervalle de masse très large, la variation des viscosités intrinsèques en fonction des masses macromoléculaires moyennes. L'équation (III.3) ne décrit ni les résultats viscosimétriques ni la représentation des viscosités intrinsèques en fonction de  $M_w$  déterminées par diffusion de la lumière (figure III.4).

Des nouvelles lois de Mark-Houwink [4,5] pour les P4VP dans l'éthanol peuvent être obtenues après lissage de nos résultats expérimentaux (figure III.4) [10,11]. Les équations (II.1a) et (II.1b) sont obtenues respectivement pour les faibles et les fortes masses macromoléculaires.

### III.3.2. Détermination des paramètres viscosimétrique des P4VP

#### III.3.2.1. Variation de la constante de Huggins en fonction de la masse des P4VP

La qualité du solvant peut être caractérisée par le paramètre de solubilité [12] ou par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins [13-16]. Cependant, le paramètre de solubilité est utilisé pour une simple estimation de la qualité du solvant. Le paramètre d'interaction dépend de la concentration du polymère en solution. Il existe aussi d'autres paramètres qui dépendent de la qualité de solvant tel que la constante de Huggins. Celle-ci est indépendante de la concentration en polymère. Il est très intéressant de connaître la variation de cette constante en fonction de la masse moyenne viscosimétrique.

La figure III.5 représente la variation de la constante de Huggins  $k_H$  en fonction de la masse moyenne viscosimétrique. Nous constatons que  $k_H$  diminue très vite avec  $M_v$  exprimant l'augmentation de l'affinité du solvant en vers la macromolécule. En d'autres termes, les interactions polymère-solvant sont de plus en plus intenses que les interactions segment-segment. A partir d'une certaine valeur de  $M_v$ ,  $k_H$  devient indépendante de la masse comme si l'effet du solvant devient constant. La variation de  $k_H$  en fonction de la masse ne peut être expliquée dans ce cas qu'en terme des interactions polymère-solvant.

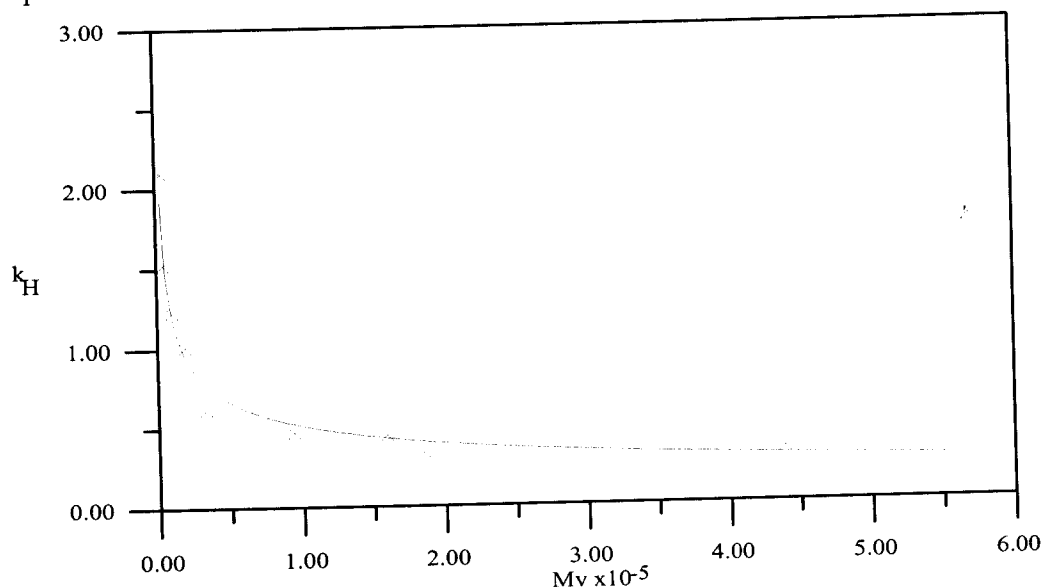


Figure III.5: Variation de la constante de Huggins en fonction de la masse moyenne viscosimétrique des P4VP dans l'éthanol à 25 °C.

La figure III.5 montre que pour les faibles masses macromoléculaires,  $k_H$  diminue avec l'augmentation de la masse. Pour les fortes masses macromoléculaires, les densités de segment augmentent ceci implique que le volume hydrodynamique du monomère diminue. Ceci résulte une réduction de la densité de segment avec l'augmentation de la masse macromoléculaire [9].

La figure III.5 permet également d'évaluer une loi expérimentale de la variation de  $k_H$  en fonction de la masse macromoléculaire du P4VP dans l'éthanol.

$$k_H = 0,51.M_v^{-0,37} \quad (III.4)$$

Dans la figure III.5, nous remarquons que les faibles valeurs de  $M_v$  correspondent à des  $k_H$  très élevées ( $k_H > 0,5$ ), alors que les P4VP de fortes masses sont caractérisées par des  $k_H$  compris entre 0,3 et 0,5. Les valeurs de  $k_H$  des P4VP de fortes masses sont en accord avec la littérature [1-3,17]. Les valeurs de  $k_H$  des P4VP de faibles masses sont très élevées par rapport aux fortes masses. En effet, Baloch [18] a montré, pour les polyamides que  $k_H$  varie de 0,001 à 24.

Ceci est en accord avec celles publiées par Simha et coll [19], Tuzar et coll [20] et par Dort [21] pour le Nylon-12 où  $k_H$  prend des valeurs négatives ou supérieures à 24. Sasaki et coll [22] trouvent des valeurs de  $k_H$  supérieures à l'unité pour les polyméthacrylates de méthyle dans l'acétonitrile et aussi dans le 1-chlorobutane.

La constante de Huggins a été supposée indépendante de la masse moléculaire en poids pour les polymères [23,24]. Ces constats sont souvent dus aux intervalles de masses utilisés qui sont très étroits. Ceci est en désaccord avec certains résultats expérimentaux de la littérature [21] et avec la présente étude. Dans quelques cas, la dépendance de  $k_H$  de la masse n'est pas prononcée [25-27] et peut être due aux erreurs expérimentales [28,29]. Pour d'autres chercheurs, elle peut varier énormément. Rafler et coll [30] ont étudié le polyamide-6 et ont observé que l'augmentation du degré de polymérisation de 21,5 à 155 entraîne une chute de  $k_H$  de 2,37 à 0,5. Lanska et coll [31] trouvent pour les polyamides-12 un  $k_H$  variant de 3,46 à 0,36 quand la masse du polymère augmente de  $3,5 \cdot 10^3$  à  $3,9 \cdot 10^4$  g/mole.

Einaga et coll [32] trouvent des constantes de Huggins, comprises entre 0,52 et 0,72 dans les conditions  $\theta$  caractérisés par la température  $\theta$  à 34,5 °C quand la masse varie de  $0,4 \cdot 10^4$  à  $2 \cdot 10^7$  g/mole. A partir de  $M_w = 21 \cdot 10^4$  g/mole,  $k_H$  devient constante et égale à la valeur 0,52. Hadjichristidis et coll [33] obtiennent pour le poly( $\alpha$ -méthylstyrène) dans le cyclohexane, des  $k_H$  compris entre 0,94 et 1,3 pour des masses moyennes en poids comprises entre  $5,9 \cdot 10^4$  et  $6,5 \cdot 10^4$  g/mole.

A partir des valeurs de  $k_H$ , nous pouvons tirer des conclusions sur les conformations [9]. Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Valeurs de  $k_H$  pour différentes conformations [9]

$k_H$	Conformation
0,6	Pelote
0,73	Bâtonnet
> 1	Particules sphériques
0,8 - 1,3	Agrégats
< 0,52	Pelotes pour des masses moléculaires suffisamment grandes

Le tableau III.7 montre les différentes conformations prévues à partir du tableau III.6 pour nos échantillons P4VP1 à P4VP10.

Tableau III.7: Les différentes conformations prévues pour les P4VP1 à P4VP10

P4VP	$k_H$	Conformation
P4VP1	0,324	Pelote
P4VP2	0,337	Pelote
P4VP3	0,337	Pelote
P4VP4	0,448	Pelote
P4VP5	0,469	Pelote
P4VP6	0,616	Pelote
P4VP7	1,010	Particule sphérique ou agrégats
P4VP8	1,228	Particule sphérique ou agrégats
P4VP9	1,522	Particule sphérique
P4VP10	2,100	Particule sphérique

Les valeurs de  $k_H$  représentées dans le tableau III.7 montrent une évolution de la conformation du polymère en passant des grandes aux faibles masses. En effet, nous remarquons que les polymères de fortes masses sont sous forme de pelotes ( $k_H \leq 0,6$ ) alors que les polymères de faibles masses ont tendance à prendre une forme sphérique. La constante de Huggins est un paramètre hydrodynamique qui dépend de la taille et de la forme des espèces en solution. Les  $k_H$  obtenus pour les faibles masses sont élevées. L'éthanol ne semble pas être un bon solvant pour le P4VP de petite masse. De ce fait, les interactions polymère-polymère sont plus favorisées que les interactions polymère-solvant. Le polymère a donc tendance à s'agréger pour diminuer le point de contact avec l'éthanol. Aussi, la constante de Huggins dépend de la masse moléculaire pour les polymères formant des associations en solution, soit par effets de la force ionique ou des interactions polaires ou par effets des liaisons hydrogènes [20].

Les effets d'associations des macromolécules en solution sur les valeurs de la constante de Huggins ont été étudiés par Sebenda et coll [34] par Wolff et coll [35]. Ces derniers ont supposé que  $k_H$  est la somme d'une constante "k" et d'une valeur additionnelle " $k_a$ ". ( $k_H = k + k_a$ ) k correspond à la valeur "naturelle" de Wolff qui dépend du caractère de la chaîne polymérique et est donnée par l'action totale des forces entre les unités monomériques d'une part, et entre les unités monomères et les molécules de solvant d'autre part. La seconde contribution " $k_a$ " dépend des interactions des autres groupes essentiellement ioniques et les groupes terminaux qui s'associent facilement. Cette deuxième contribution dépend de la concentration et de la distribution des groupes dans le volume. La valeur  $k_a$  est considérée comme la contribution du taux d'association pour un système polymère-solvant [21].

Pour les systèmes non associés:  $k_a = 0$  et  $k_{11} = k = k_{nass}$  (constante non associée)  
et pour les systèmes associés:  $k_{11} = k_{nass} + k_a = k_{ass}$

Pour les P4VP dans l'éthanol, des liaisons hydrogènes sont formées entre les hydrogènes des groupements OH et l'atome d'azote des groupes pyridiniques. La constante  $k_{11}$  diminue avec la masse macromoléculaire.

Pour les faibles masses macromoléculaires (P4VP6 à P4VP10), les liaisons hydrogènes du polymère-solvant sont plus importants que les fortes masses macromoléculaires (P4VP1 à P4VP5) car il existe plus d'espace dans les faibles chaînes pour insérer les groupements hydroxyles (OH).

### III.3.2.2. Détermination de la constante de Flory et les dimensions géométriques non perturbées.

#### III.3.2.2.1. Détermination de la constante de Flory

Les propriétés thermodynamiques et morphologiques des polymères en solution sont expliquées en utilisant deux paramètres: les dimensions non perturbées et le coefficient d'expansion [36-38]. Les dimensions non perturbées varient peu avec la température [39,40] et ne dépendent pratiquement pas du solvant. Le coefficient d'expansion caractérise les interactions thermodynamiques polymère -solvant et varie fortement avec la qualité du solvant [41].

Pour éliminer l'effet des interactions à longues distances, nous avons utilisé les procédés préconisés par trois théories différentes: celle de Flory et coll. [36], celle de Kurata et coll. [37] et celle de Stockmayer et coll [38] (équations respectives: (I.40), (I.41) et (I.42)).

En absence de solvant  $\theta$ , nous pouvons éliminer les effets du volume exclu et extrapoler les dimensions non perturbées à partir des mesures de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse macromoléculaire moyenne dans un solvant donné.

Les figures III.6, III.7 et III.8 nous permettent de déterminer de la constante de Flory pour les P4VP dans l'éthanol à 25 °C respectivement par les théories de Flory et coll [36], Kurata et coll [37] et celle de Stockmayer et coll [38].

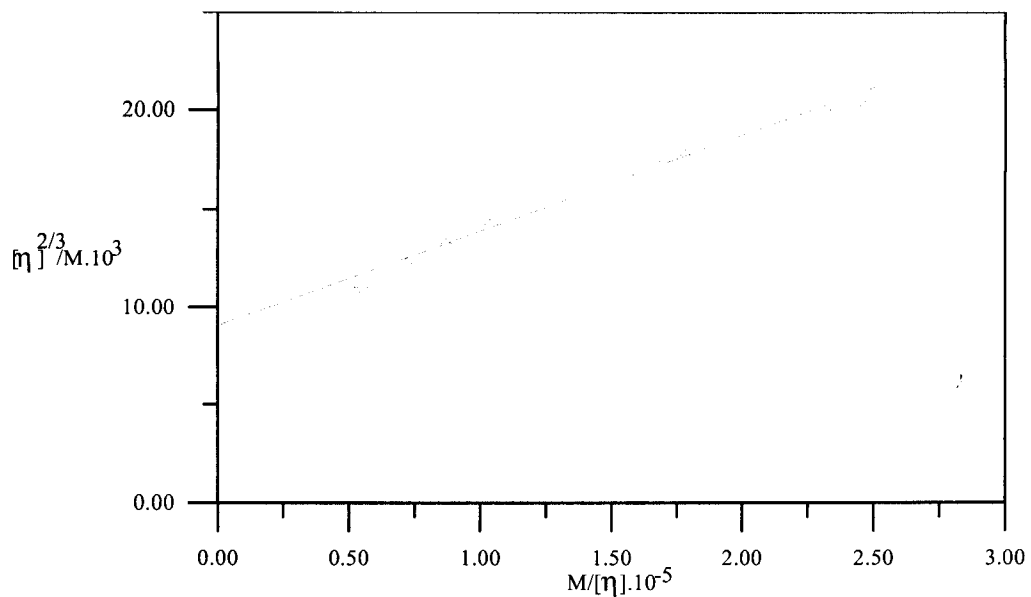


Figure III.6: Détermination expérimentale des dimensions géométriques non perturbées du P4VP dans l'éthanol à 25 °C selon Flory et coll [36]

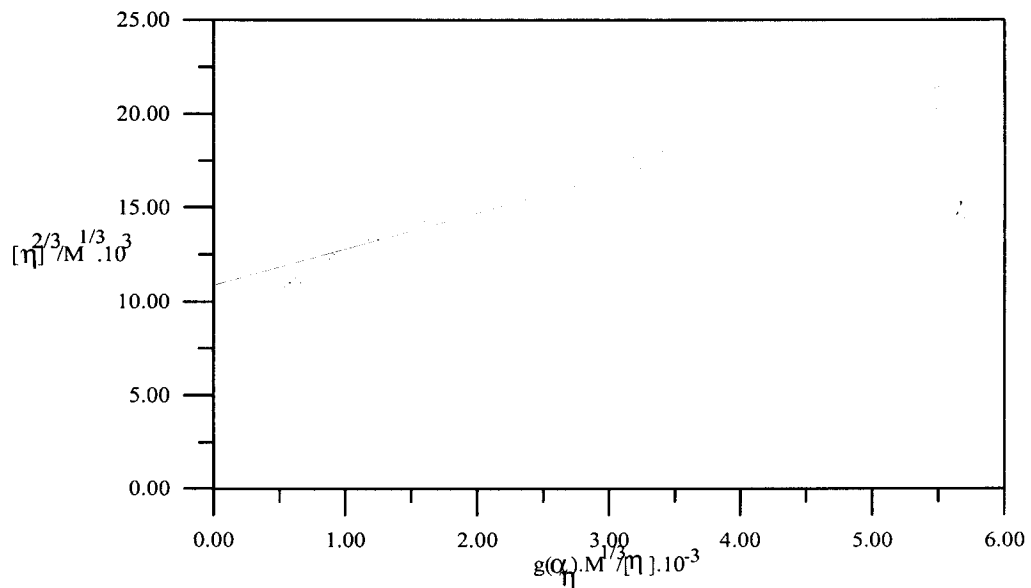
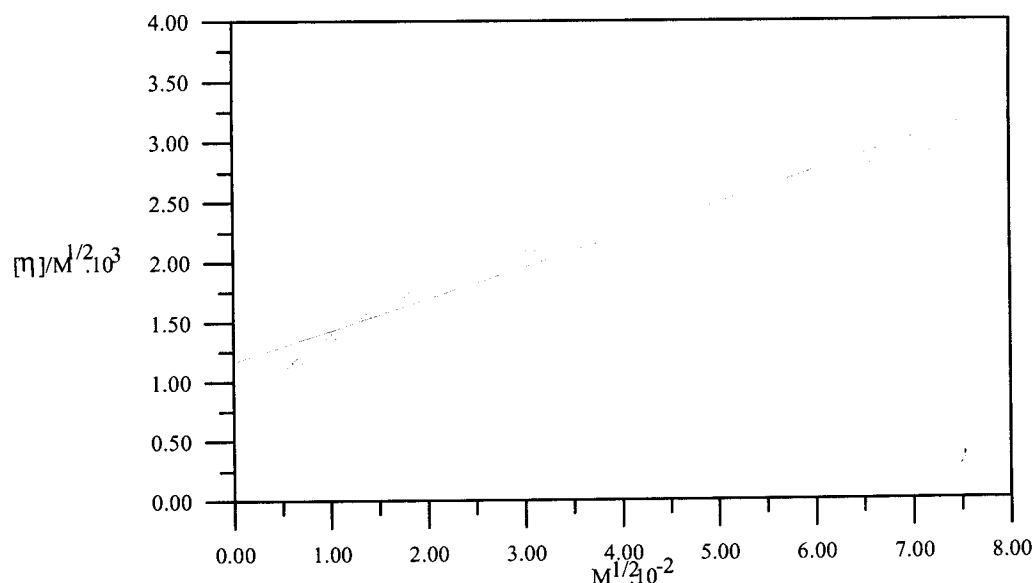


Figure III.7: Détermination expérimentale des dimensions géométriques non perturbées du P4VP dans l'éthanol à 25°C selon Kurata et coll [37]



**Figure III.8: Détermination expérimentale des dimensions géométriques non perturbées du P4VP dans l'éthanol à 25 °C selon Stockmayer et coll [38]**

Nous remarquons que les deux courbes (figure III.7 et III.8) convergent pratiquement vers le même point de l'ordonnée à l'origine tandis que la courbe de Flory et Fox (figure III.6) converge vers une ordonnée à l'origine différente.  $K$  est relié aux dimensions non perturbées du polymère. A partir des figures III.7, III.8 et III.9, nous pouvons évaluer  $K$  et  $B$  séparément. Les constantes de Flory pour les trois équations sont respectivement:  $K_1 = 8,63 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2 = 1,14 \cdot 10^{-3}$  et  $K_3 = 1,16 \cdot 10^{-3}$  déterminées graphiquement par la valeur de l'ordonnée à l'origine. La valeur de la constante  $K_1$  est très inférieure à celle de  $K_2$  et à celle de  $K_3$ . En effet,  $K_1$  est déterminée à partir de l'équation de Flory (I.40) qui ne tient pas compte de l'ensemble des interactions, notamment celles liées à la nature du solvant. Les courbes III.6, III.7 et III.8 ne sont pas tout à fait linéaires. Leur extrapolation à partir d'une équation de droite (linéaire) est entachée d'erreurs. Les valeurs des constantes  $K$  obtenues par extrapolation sont supérieures aux valeurs réelles. Les valeurs des constantes  $K_2$  et  $K_3$  sont très proches. Berkowitz et coll [2] ont trouvé  $K = 1,57 \cdot 10^{-3}$  pour le P4VP à 25 °C dans l'éthanol en utilisant l'équation (III.2). Cette valeur est très supérieure à  $8,63 \cdot 10^{-4}$  à cause de l'intervalle des masses dans lequel ces auteurs ont travaillé soit des masses moyennes comprises entre  $10^5$  et  $18,5 \cdot 10^5$  g/mole. En éliminant dans notre cas les masses inférieures à  $10^5$  g/mole et en laissant les quatre premières masses supérieures à  $10^5$  g/mole, on obtient la valeur de  $K$  égale à celle trouvée par Berkowitz et coll [2] ( $1,57 \cdot 10^{-3}$ ).



III.3.2.2.2. Détermination des dimensions géométriques non perturbées

Les dimensions géométriques non perturbées sont calculées à partir de l'équation I.20. Le rapport de l'écart quadratique moyen à la masse moléculaire est donné par la formule suivante [42]:

$$\frac{\overline{L_0^2}}{nl^2} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \times \left( \frac{1 + \cos \rho_{av}}{1 - \cos \rho_{av}} \right) = b/l^2 \quad (\text{III.5})$$

où:  $\theta$ : supplément de valence de l'angle de liaison

$l$ : longueur caractéristique

$n$ : nombre de liaison

$\cos(\rho_{av})$ : la valeur moyenne du cosinus de l'angle entre une liaison et le plan pour deux liaisons successives.

Pour les poly(vinylpyridine), l'angle tétraédrique de  $109,5^\circ$ , est égale à  $(180 - \theta)$

$$l = 1,55 \text{ \AA}$$

$$n = 2DP_p = 2 Mv/M_0$$

La statistique la plus simple, posée généralement dans les calculs des écarts quadratiques moyens non perturbés, consiste à supposer que la statistique suivie par les chaînes gaussiennes et à "rotation libre". Chaque liaison (ou chaque groupement atomique rigide) constituant le squelette macromoléculaire peut tourner librement autour du cône de valence définie par deux liaisons contiguës.

$$\text{rotation libre} \Rightarrow (\cos \rho)_{av} = 0 \Rightarrow \frac{\overline{L^2}}{nl^2} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (\text{III.6})$$

Dans ces évaluations théoriques, ils ont pris en considération les interactions à courte distance existant entre atomes ou groupements atomiques non liés. Les substituants (atomes H ou groupements atomiques de toutes espèces), présents dans chaque motif de répétition, perturbent les libres rotations et créent, par conséquent des barrières énergétiques de rotation.

Afin d'interpréter les écarts observés par rapport au cas idéal des chaînes à rotations libres, Flory et coll [36] et Kurata et coll [37] ont introduit un coefficient  $\sigma$ , appelé facteur de structure et qui est défini par le rapport:

$$\sigma^2 = \frac{\overline{L_0^2}}{\overline{L_0^2}_{th}} \quad (\text{III.7})$$

$\overline{L_0^2}$ : écart quadratique moyen déterminé expérimentalement dans les conditions  $\theta$

$\overline{L_0^2}_{th}$ : écart quadratique moyen théorique

Le facteur de structure égal à l'unité pour les chaînes à rotation libre, constitue une évaluation qualitative de l'empêchement partiel des rotations autour des liaisons principales, c'est-à-dire une mesure de rigidité plus ou moins prononcée des chaînes. En d'autres termes,  $\sigma$  représente la valeur moyenne de l'effet de gêne stérique.

Tableau III.8: Dimensions géométriques non perturbées et facteur de structure de P4VP de différentes masses en utilisant  $K = 1,1647.10^{-3}$

P4VP	$M_v 10^{-4}$ (g/mole)	$(\bar{L}_0^2)^{1/2}$ (Å)	$(R_{g0}^2)^{1/2}$ (Å)	$(\bar{L}_0^2)_{th}^{1/2}$ (Å)	$\sigma$
P4VP1	64,27	535,53	218,63	218,94	2,44
P4VP2	52,70	490,42	200,15	200,50	2,44
P4VP3	19,87	318,06	129,85	130,03	2,44
P4VP4	16,83	295,47	120,63	120,80	2,44
P4VP5	9,24	226,52	92,48	92,61	2,44
P4VP6	3,86	134,04	54,72	54,80	2,44
P4VP7	2,51	101,33	41,37	41,43	2,44
P4VP8	1,57	74,48	30,41	30,45	2,44
P4VP9	0,83	48,70	19,88	19,91	2,44
P4VP10	0,72	44,71	18,25	18,28	2,44

Le tableau III.8 représente les dimensions géométriques non perturbées et le facteur de structure des P4VP de différentes masses macromoléculaire en utilisant la constante de Flory obtenue à partir de l'équation (I.42) de Stockmayer [38]

Le facteur de structure  $\sigma$  est constant pour les dix échantillons. Ceci est attendu puisque l'effet de gêne stérique est indépendant du degré de polymérisation. Boyes et coll [3] ont trouvé des valeurs de  $\sigma$  égales à 2,43 pour le P4VP. Cette valeur est très proche de celle obtenue dans le présent travail. La même valeur a été reportée pour le polystyrène  $\sigma = 2,44$  [3]. Les différentes valeurs de  $\sigma$  sont très proches indiquant que les dimensions non perturbées ne sont pas influencées par l'effet stérique comme l'a suggéré Flory [42] et ne dépendent pas de la polarité des chaînes polymériques, donc de la structure chimique.

### III.3.2.3. Evaluation du coefficient d'expansion viscosimétrique et des dimensions géométriques perturbées pour les P4VP

L'expansion moléculaire ( $\alpha_\eta$ ) est due aux forces électrostatiques répulsives à partir des charges du polyion. Dans notre cas, elle est due aux interactions polymère-solvant puisque les P4VP étudiés sont non chargés.

En comparant les deux équations I.13 et I.39, nous obtenons:

$$[\eta] = K M^{0,5} \alpha_\eta^3 = KM^a \quad (III.8)$$

L'éthanol modifie le coefficient d'extension des chaînes du P4VP. Le coefficient d'expansion représente l'effet des interactions à longues distances. Il exprime l'interaction polymère - solvant. Les valeurs de  $\alpha_\eta$  calculées en utilisant la constante  $K_1$  de Flory sont données à titre de comparaison avec les autres résultats obtenus à partir des constantes  $K_2$  et  $K_3$ . Les coefficients  $\alpha_\eta$  sont calculés à partir de l'équation (I.21) et les résultats sont portés sur le tableau III.9.

La figure III.9 représente la variation du coefficient d'expansion en fonction de la masse moyenne viscosimétrique selon les trois théories. Cette figure montre un accroissement des interactions à longue distance exprimant l'amélioration des propriétés de solvation en fonction de la masse macromoléculaire. La croissance de  $\alpha_\eta$  est rapide pour les faibles masses et devient très lente pour les longues chaînes macromoléculaires. Le coefficient d'expansion d'une chaîne croît avec la masse et est caractérisé par des valeurs d'autant plus grandes que les propriétés de solvation du milieu sont plus importantes. Cependant, à partir de  $M_v = 10^4$  g/mole, l'augmentation n'est plus appréciable comme si l'expansion n'a plus aucun effet pour les grandes masses.

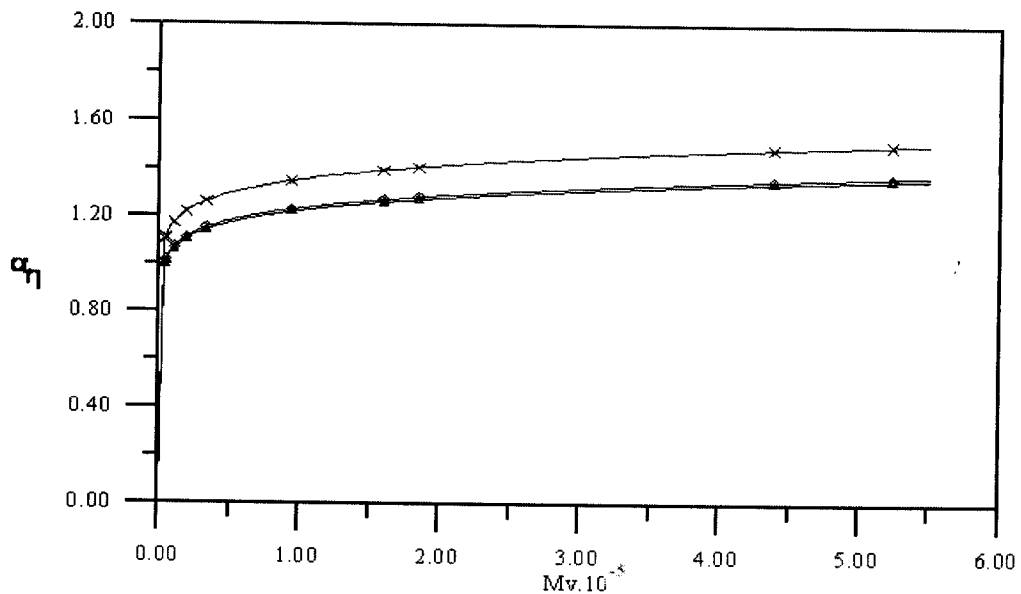


Figure III.9: Variation du coefficient d'expansion en fonction de la masse moyenne viscosimétrique selon les trois théories.

x: selon Flory et coll [39]; □: selon Kurata et coll [40]; Δ: selon Stockmayer et coll [41]

La figure III.9 permet d'évaluer une loi expérimentale de la variation du coefficient d'expansion en fonction de la masse des P4VP dans l'éthanol, en utilisant l'équation de Stockmayer et coll [41], nous obtenons la relation suivante:

$$\alpha_{\eta} = 1,23Mv^{0,06} \quad (III.9)$$

Le coefficient d'expansion augmente alors que le paramètre d'interaction ( $\chi_{12}$ ) diminue. Les interactions segment-solvant sont énergiquement plus favorisées que les interactions intramoléculaires segment-segment. Ceci provoque un fort déploiement de chaque pelote macromoléculaire. Le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  diminue lorsque la quantité  $(1 - \chi_{12})$  augmente, le volume exclu et le second coefficient de viriel ( $A_2$ ) sont d'autant plus grands que  $\chi_{12}$  est plus élevé en valeur absolue.

L'expansion macromoléculaire dépend de la longueur de la chaîne et augmente avec l'augmentation de la masse macromoléculaire. La variation des  $k_{11}$  et  $\alpha_{\eta}$  (figures III.5 et III.9) confirme clairement ces observations.

Connaissant le coefficient d'expansion, nous pouvons calculer les dimensions géométriques perturbées  $(\bar{L}^2)^{1/2}$  et  $(Rg^2)^{1/2}$  en utilisant les équations suivantes:

$$(\bar{L}^2)^{1/2} = \alpha_{\eta} (\bar{L}_0^2)^{1/2} \quad (III.10)$$

$$(\bar{L}^2)^{1/2} = 6^{1/2} (Rg^2)^{1/2} \quad (III.11)$$

Tableau III.9: Coefficients d'expansions et dimensions géométriques perturbées  
des P4VP de différentes masses.

P4VP	$M_v \cdot 10^{-4}$ (g/mole)	$\alpha_\eta(K_1)$	$\alpha_\eta(K_2)$	$\alpha_\eta(K_3)$	$(\bar{L}^2)^{1/2}$ (Å)	$(Rg^2)^{1/2}$ (Å)
P4VP1	64,27	1,50	1,37	1,36	728,59	298,00
P4VP2	52,70	1,49	1,35	1,34	659,95	270,00
P4VP3	19,87	1,41	1,28	1,27	405,51	166,00
P4VP4	16,83	1,40	1,27	1,26	373,27	153,00
P4VP5	9,24	1,35	1,23	1,22	276,83	113,00
P4VP6	3,86	1,27	1,15	1,14	153,44	63,00
P4VP7	2,51	1,22	1,11	1,10	112,02	46,00
P4VP8	1,57	1,18	1,07	1,06	79,24	33,00
P4VP9	0,83	1,12	1,02	1,02	49,13	20,00
P4VP10	0,72	1,10	1,00	1,00	44,71	18,00

#### III.3.2.4. Evaluation de la concentration critique pour les P4VP de différentes masses macromoléculaires

La concentration critique ( $C^*$ ) au delà de laquelle il y a recouvrement entre les densités de segment appartenant à plusieurs chaînes peut être assimilée à la concentration moyenne à l'intérieur d'une pelote macromoléculaire. Frish et coll [43] ont montré que le produit  $C \cdot [\eta]$  mesure le degré d'interpénétration des chaînes en solution. Nous pouvons évaluer la concentration critique  $C^*$  pour différentes masses en utilisant l'équation suivante (III.12)

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (III.12)$$

Les concentrations critiques pour les polymères P4VP1 à P4VP10 sont regroupées dans le tableau III.10. La figure III.10 représente la variation de la concentration de recouvrement en fonction de la masse des P4VP dans l'éthanol à 25 °C. La concentration critique augmente quand la masse macromoléculaire diminue. Sa variation est rapide pour les faibles masses et devient lente pour les fortes masses macromoléculaires.

Tableau III.10: Concentrations de recouvrements pour les polymères  
P4VP1 à P4VP10 dans l'éthanol à 25 °C

P4VP	$M_v \cdot 10^{-4}$ (g/mole)	$C^*$ (g /dl)
P4VP1	64,27	0,47
P4VP2	52,70	0,53
P4VP3	19,87	0,96
P4VP4	16,83	1,07
P4VP5	9,24	1,54
P4VP6	3,86	3,16
P4VP7	2,51	4,64
P4VP8	1,57	7,09
P4VP9	0,83	12,71
P4VP10	0,72	14,29

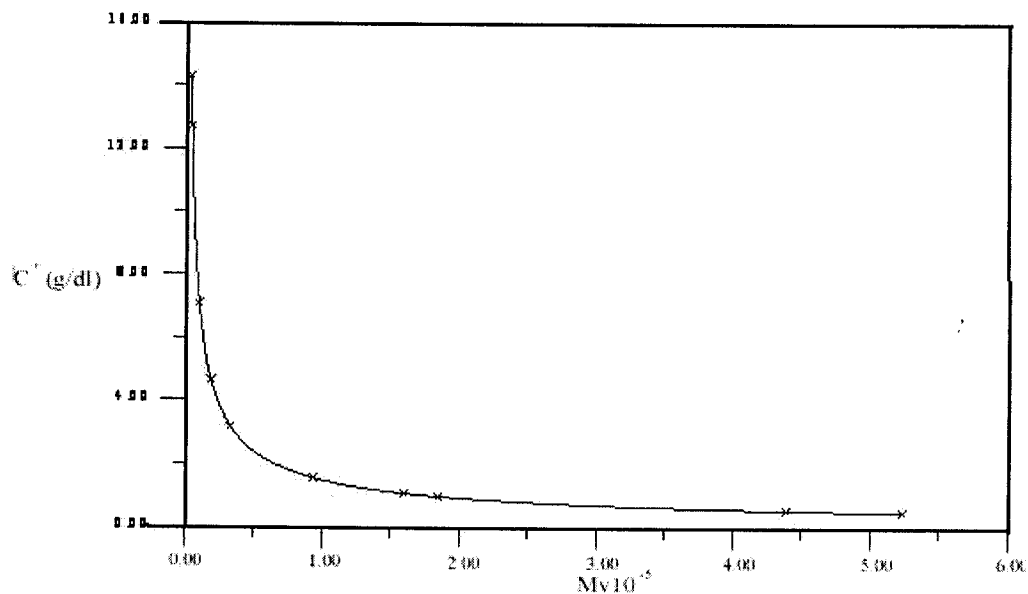


Figure III.10: Variation de la concentration critique en fonction de la masse moyenne  
viscosimétrique des polymères P4VP dans l'éthanol à 25 °C.

La figure III.10 permet d'évaluer une loi expérimentale de la concentration critique en fonction de la masse macromoléculaire des P4VP dans l'éthanol à 25 °C.

$$C^* = 1,47 \cdot M_v^{-0,69} \quad (\text{g/dl}) \quad (\text{III.13})$$

Le recouvrement des pelotes moléculaires a pour conséquence l'existence de contraintes topologiques, désignées sous le nom d'enchevêtrement.

### III.3.2.5. Evaluation du second coefficient de viriel pour les P4VP

Le second coefficient de viriel est calculé à partir de l'équation de la diffusion de la lumière (I.43)

Pour les plus faibles masses macromoléculaires, nous préférons ne pas utiliser ces résultats car ils ne sont pas très exacts à cause des fluctuations observées sur les mesures de chaque échantillon de polymère. Par conséquent, nous ne présentons dans ce travail que les valeurs de  $A_2$  stables et reproductibles.

Berkowitz et coll [2] notent une estimation d'erreur de  $\pm 20\%$  pour les seconds coefficients de viriel pour les P4VP de masses moyennes  $10^5$  à  $18,5 \cdot 10^5$  g/mole. Cependant, nous distinguons deux domaines de la variation de  $A_2$  dans notre travail:

- Pour  $M_w > 10^5$  g/mole,  $A_2$  est constante, ceci confirme les résultats de Berkowitz [2] qui montrent que le second coefficient de viriel est indépendant de la masse macromoléculaire et possède une valeur moyenne de  $4,2 \cdot 10^{-4}$ .
- Pour  $M_w < 10^5$  g/mole,  $A_2$  est caractérisé par une rapide croissance quand  $M_w$  diminue.

Pour les faibles masses des P4VP, le solvant semble interagir facilement avec les segments du polymère. Les interactions polymère-solvant diminuent avec l'augmentation de la masse moyenne et entraîne les interactions segment-segment. Ces dernières deviennent constantes après  $M_w = 10^3$  g/mole.

Dans le cas du système P4VP-éthanol à  $25^\circ\text{C}$ , le polymère et le solvant sont polaires et ont une bonne affinité mutuelle. La variation observée pour le paramètre  $A_2$  est essentiellement expliquée par les structures conformationnelles du polymère P4VP en fonction de la masse moyenne.

A partir des données expérimentales, les seconds coefficients du viriel dépendent de la masse macromoléculaire

Le tableau III.11 regroupe les différentes valeurs du second coefficient de viriel pour P4VP1 à P4VP10 dans l'éthanol à  $25^\circ\text{C}$ .

Tableau III.11: Evaluation du second coefficient de viriel pour P4VP1 à P4VP10 dans l'éthanol et à 25 °C

P4VP	$A_2 \cdot 10^4$ (cm <sup>3</sup> molg <sup>-2</sup> )	$M_v \cdot 10^{-4}$ (g/mole)
P4VP1	4,10	64,27
P4VP2	4,30	52,70
P4VP3	6,00	19,87
P4VP4	6,30	16,83
P4VP5	6,90	9,24
P4VP6	13,20	3,86
P4VP7	23,10	2,51
P4VP8	-	1,57
P4VP9	-	0,83
P4VP10	-	0,72

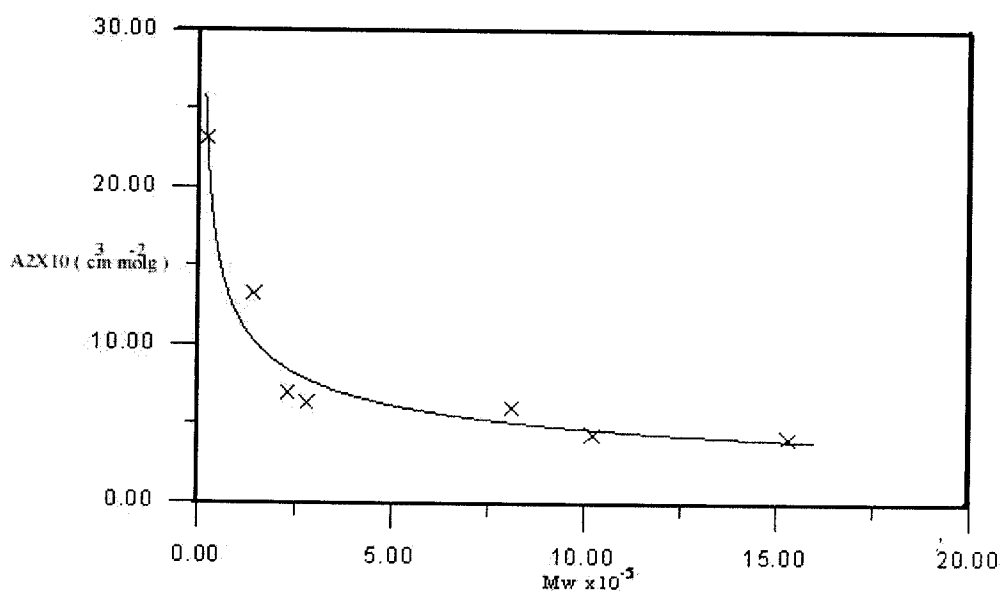


Figure III.11: Variation du second coefficient de viriel en fonction de la masse moyenne en poids des P4VP dans l'éthanol à 25 °C.

La figure III.11 permet d'évaluer une loi expérimentale du second coefficient de viriel  $A_2$  en fonction de la masse macromoléculaire des P4VP dans l'éthanol à 25 °C.

$$A_2 = 11,64 M_w^{-0,43} \text{ (cm}^3\text{molg}^{-2}\text{)} \quad (\text{III.14})$$



### III.4. CONCLUSION

Nous avons décrit l'effet de la masse macromoléculaire des poly(4-vinylpyridine) sur les propriétés viscosimétriques en solution éthanolique. Plusieurs études ont été faites dans ce domaine mais pour des intervalles de masses différents. La variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moyenne en poids n'était ni claire, ni complète. Une discontinuité de la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse a été observée. L'équation (III.2) de Berkowitz [2] et l'équation (III.3) de Jordan [1] sont différentes et présentent deux domaines de masses macromoléculaires différentes.

Ce chapitre montre que:

- L'équation (III.2) de Berkowitz [2] peut être étendue pour décrire la variation de la viscosité intrinsèque dans tout le domaine de masses de polymère.
- L'équation (III.3) de Jordan [1] présente des limitations de correspondance entre la viscosité intrinsèque et la masse macromoléculaire.
- Les paramètres viscosimétriques varient d'une façon continue dans un large domaine de masses des P4VP.
- Des équations empiriques pour la viscosité intrinsèque, la constante de Huggins, le coefficient d'expansion, la concentration critique et le second coefficient de viriel sont proposés pour le système P4VP-éthanol à 25 °C.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jordan DO, Mathieson AR, Porter MR. *J Polym Sci* 1956; 21: 463.
- [2] Berkowitz JB, Yamin M, Fuoss RM. *J Polym Sci* 1958; 23: 69.
- [3] Boyes AG, Strauss UP. *J Polym Sci* 1956; 28: 463.
- [4] Mark H. *Der Feste Korper Hirzel Leipzig* 1938; 103.
- [5] Houwink M. *J Prakt Chem* 1940; 15: 157.
- [6] a. Weast RC. *Handbook of Chemistry and Physics*, 70<sup>th</sup> ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc. 1989-1990; F206.  
b. Lide DR. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed. Boca Raton, in Chief. New York: 2001-2002; 8.
- [7] Noda I, Tsuge T, Nagasawa M. *J Phys Chem* 1970; 74(4): 710.
- [8] Miyamoto S. *Reports on Progress in Polymer Physics* 1977; 20: 123.
- [9] Brandrut J, Immergut EH. *Handbook of polymers* 1975.
- [10] Choukchou-Braham E, Benabadji I, Mansri A, François J. *Eur Polym J* 2003; 39: 297.
- [11] a. Graw-Hill Mc. *Hand Book of Industrial Process Design* ed Oxford University Cambridge 2006; 16.  
b. Speight JG. *Hand Book of Petroleum Analysis*. Ed Wiley Interscience 2005; 358.
- [12] Hildebrand HJ, Scott RL. *The Solubility of Non electrolytes*. Am Chem Soc Monograph N° 17, Reinhold, New York Chs 1949; 20-23.
- [13] Flory PJ. *J Chem Phys* 1941; 9: 660.
- [14] Huggins ML. *J Chem Phys* 1941; 9: 440.
- [15] Flory PJ. *J Chem Phys* 1942; 10: 51.
- [16] Huggins ML. *J Phys Chem* 1942; 46: 151.
- [17] Champetier G. *Introduction à la Chimie Macromoléculaire*. Hermann, Paris 1972; [chapitre 4]
- [18] Baloch MK. *Polymer Bulletin* 1995; 34: 469.
- [19] Simha R, Chan FS. *J Phys Chem* 1971; 75(2): 256.
- [20] Tuzar Z, Kratochvil P, Bohdankey M. *Advances in Polymer Science* 1979; 22: 117.
- [21] Dort I. *Polymer* 1988; 29: 490.
- [22] Sasaki T, Toyoshima M, Motonari M, Nakata M. *Reports on Progress in Polymer Physics* 1992; 35: 55.
- [23] Chee KK. *J App Polym Sci* 1982; 27: 1675.

- [24] Seefried CG, Koleske GV, Critchfield FE, Pfaffenberger CR. *J Polym Sci. Polym Phys Edn* 1980; 18: 817.
- [25] Bohdanecky M. *Collect Czech Chem Commun* 1970; 35: 1972.
- [26] Timofeeva GI, Dubrovina LV, Mensov VM. *Vysokomol Soed* 1970; 12: 1374.
- [27] Munk P, Abijaoude MT, Habbrook ME. *J Polym Sci. Polym Phys* 1978; 16: 105.
- [28] Howard N, Huglin MB, Richards RW. *J App Polym Sci* 1972; 16: 1525.
- [29] Moore WR. *Progress in Polymer Science*. 2 Ed Jenkins AD Pergamon, Oxford 1967.
- [30] Rafler G, Reinisch G. *Faserforsch Textiltechn* 1970; 21: 91.
- [31] Lanska B, Bohdanecky M, Sebenda J, Tuzar Z. *Eur Polym J* 1978; 14: 807.
- [32] Einaga Y, Miyaki Y, Fujita H. *J Polym Sci. Polym Phys* 1979; 17: 2103.
- [33] Hadjichristidis N, Lindner JS, Mays JW, Wilson WW. *Macromolecules* 1991; 24: 6725.
- [34] Sebenda J, Kralicek J. *J Collect Czech Chem Commun* 1966; 31: 1896.
- [35] Wolff C, Sillerberg AA, Priel Z, Layec Raphalen MN. *Polymer* 1979; 20: 281.
- [36] Flory PJ, Fox TG. *J Am Chem Soc* 1951; 73: 1904.
- [37] a. Kurata M, Stockmayer WH, Roig A. *J Chem Phys* 1960; 33: 151.  
b. Kurata M, Stockmayer WH. *Rep Progr polym Phys Jpn* 1962; 5:23.
- [38] Stockmayer WH, Fixman M. *J Polym Sci. Part C* 1963; 1: 137.
- [39] Mark JE, Flory PJ. *J Phys Chem* 1963; 67: 1396.
- [40] Orofino TA, Ciferri A. *J Phys Chem* 1964; 68: 3136.
- [41] Dondos A, Benoit H. *Eur Polym J* 1970; 6: 1439.
- [42] Flory PJ. *Principals of Polymer Chemistry*. Cornell Univ Press 1953; 613 [chapitre 14].
- [43] Frish HL, Simha R. *The viscosity of colloidal Suspension and Macromolecular Solutions*. New York: Academic Press; 1956.

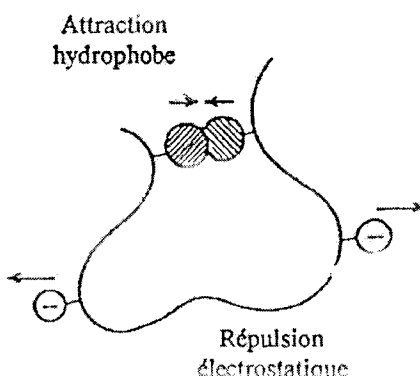
Interactions électrostatiques  
des poly(4-vinylpyridine)  
en milieu acide

C h a p i t r e I V

## IV.1. INTRODUCTION

Nous allons étudier la conformation et les interactions en milieu aqueux et en présence d'acide de nos polymères P4VP synthétisés dans le chapitre II. Ces polymères possèdent une structure compacte en milieu basique due aux interactions entre les groupes hydrophobes portés par les chaînes des polymères, et une structure plus ou moins étendue en milieu acide due aux répulsions électrostatiques entre les groupes pyridiniums.

La figure IV.1 montre les forces régissant les deux structures compacte et étendue.



*Figure IV.1: Représentation schématique des forces régissant les structures compacte et étendue.*

Ces deux structures compacte et étendue dépendent d'un très grand nombre de paramètres qui tendent à favoriser l'une ou l'autre, notamment le pH, la force ionique, la concentration du polymère, la nature du solvant, ou encore l'existence de liaisons hydrogène.

Nous allons donc, dans cette partie, faire varier plusieurs paramètres, tels que la taille du polymère, le pH, la force ionique, le taux de solvant organique et tenter de comprendre leur influence sur la conformation de nos polymères.

Pour ce faire, quatre techniques d'investigation ont été utilisées: la potentiométrie, la conductimétrie, les spectroscopies: UV-visible et RMN  $^1\text{H}$ . Ces renseignements devraient nous permettre de mieux comprendre ce qui peut se passer au sein de nos polymères en solution aqueuse lorsque l'on y ajoutera d'autres composés.

Pour plusieurs applications industrielles, l'interaction des polyélectrolytes avec les cations et les anions multivalents est très importante, car elle est à l'origine des phénomènes de précipitation et de gélification [1,2]. Cet effet dépend du degré d'ionisation des groupes acides ou basiques.

L'importance des polyélectrolytes est reliée à leur degré de solubilité dans l'eau. En solution aqueuse, leurs conformations résultent de l'équilibre entre les répulsions électrostatiques et les attractions hydrophobes ou dipolaires (liaisons H) et dépendent des paramètres intrinsèques et extrinsèques. Les paramètres intrinsèques sont la nature du groupe basique (amine primaire, amine secondaire ou amine tertiaire), la force de basicité qui dépend de la position de la fonction basique par rapport à la chaîne principale, la nature hydrophobe des substituants, la tacticité et la masse moléculaire du polymère. Les paramètres extrinsèques considérés usuellement sont le pH, la force ionique moyenne du milieu et la nature du sel ajouté.

Vu leur large domaine d'application, les polyélectrolytes cationiques synthétiques ont été développés dans des laboratoires académiques et industriels. Nous nous limiterons dans ce travail à un des dérivés cationiques contenant l'azote: le poly(4-vinylpyridine).

Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) est une polybase faible. Sous sa forme neutre, elle n'est pas soluble dans l'eau à pH neutre. Nous allons étudier l'influence du pourcentage de l'eau sur la solubilité de P4VP en solution aqueuse en variant le poids moléculaire et la température. Le P4VP quaternisé devient polyélectrolyte et dépend de la forme acide, du pH, de la masse, de la concentration du polymère, du milieu et de la concentration du sel ajouté. Un certain nombre d'auteurs ont étudié les équilibres ioniques des polybases, tels que poly(4-vinylpyridine) [3-8].

Les données de la littérature [5-10] montrent que les interactions électrostatiques dans les polyélectrolytes affectent généralement les propriétés des macromolécules de deux manières. Premièrement, ils diminuent le degré d'ionisation comparé aux analogues de monomère. Deuxièmement, les énergies libres et, par conséquent, la conformation de la macromolécule change.

Les mesures de pH et le calcul du pKa pour les poly(4-vinylpyridine) ont montré qu'il existe deux domaines de concentrations correspondant à des variations opposées de ces paramètres dans le mélange eau-méthanol (50 %) ainsi que deux autres domaines dans l'eau. Ceci est dû à la conformation des P4VP ainsi qu'à l'ouverture des chaînes qui est différente dans les deux domaines. Les chaînes macromoléculaires sont isolées les unes des autres dans le système dilué.

Nous appellerons ultérieurement “**domaine dilué**” et “**domaine concentré**” du mélange eau-méthanol, les intervalles de concentrations  $[1,6 \cdot 10^{-4} - 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}]$  et  $[10^{-2} - 0,2 \text{ M}]$  respectivement, par contre dans l'eau les deux domaines sont  $[10^{-4} - 0,04 \text{ M}]$  et  $[0,05 - 0,2 \text{ M}]$ . Nous rappelons que 0,04 M (environ 4 mg/ml) est la valeur critique obtenue dans le diagramme de phase de solubilité des P4VP en fonction de la concentration.

Dans le but de voir l'effet de la masse moléculaire sur la variation du pKa dans le mélange eau-méthanol, nous avons choisi deux échantillons de P4VP (P4VP1 et P4VP10) de masses moyennes viscosimétriques respectives  $64,27 \cdot 10^4$  et  $0,72 \cdot 10^4$  g/mole soit un rapport de 89 en masse.

Le P4VP4 de masse moyenne viscosimétrique  $16,83 \cdot 10^4$  g/mole a été choisi pour l'étude potentiométrique dans l'eau et pour le suivi spectroscopique UV et RMN  $^1\text{H}$  dans le mélange eau-méthanol (50 %). Il a été aussi utilisé pour l'étude conductimétrique et lors du dosage par un diacide l'acide sulfurique. Toute les mesures ont été réalisée à 25 °C.

## IV.2. GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES

Pour de nombreuses applications, il est important d'avoir des polymères hydrosolubles. Du point de vue écologique et économique, l'eau est le solvant idéal. A cause des forces attractives de type Vander Waals entre les monomères, les chaînes hydrocarbonées sont souvent insolubles dans l'eau. Les deux catégories classiques des polymères hydrosolubles sont les polyélectrolytes et les polyampholytes.

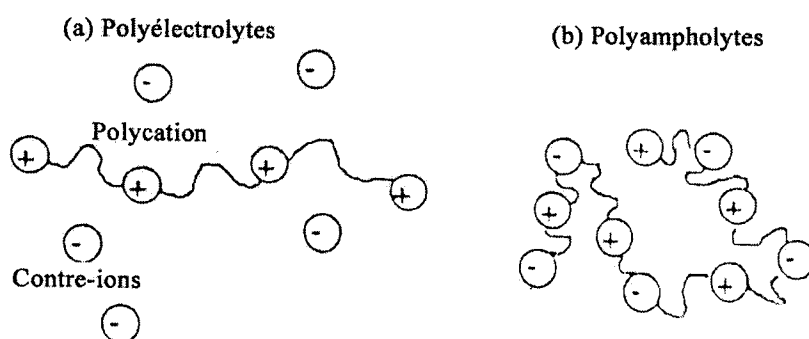


Figure IV.2: Schéma représentant des polymères chargés

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 macroions où polyions (polyanions où polycations) qu'elles soient chargées positivement où négativement. Les petites molécules ayant des charges opposées à celle du macroion sont appelées contreions. Il peut y avoir deux types de contreions. 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 macroions appelés contreions dont la présence est absolument indispensable pour garantir l'électroneutralité globale de la solution et d'autres ions portant une charge de même signe que celle portée par les polyions appelés coions. 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.

Dans la littérature, le terme polyélectrolyte est compris sous deux approches distinctes et complémentaires mais qui s'opposent parfois. Cette séparation provient directement du caractère double des polyélectrolytes. 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 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 polyion [11].

Toute l'étude des polyélectrolytes en solution tend à préciser simultanément la forme et la charge effective de la chaîne. Une analyse séparée de ces deux facteurs est en effet impossible puisque toute modification de l'un des facteurs a une répercussion sur l'autre.



Les polyélectrolytes doivent leurs propriétés singulières à la portée des interactions électrostatiques, celles-ci se répercutent sur la conformation selon la nature des interactions: interactions intramoléculaires, interaction polyélectrolyte–contreions, polyélectrolytes-coions et l'interaction entre polyions. Un grand nombre de paramètres influe sur les propriétés en solution à savoir, la charge du polyion, la nature du polyion, la nature du groupe ionisable, la nature et la valence du contre-ion, la force ionique et la concentration du polyion.

### IV.3. PREPARATION DES SOLUTIONS

Le P4VP obtenu de la polymérisation n'est pas soluble dans l'eau seule, nous proposons de faire l'étude dans le mélange eau-méthanol (50 %) et en utilisant l'eau acidifiée.

#### *Solubilisation dans méthanol-eau*

Le P4VP est d'abord dissous dans le méthanol. Les solutions ont été préparées au moins 24 h avant les expériences et homogénéisées à température ambiante par dissolution directe dans le méthanol. Avant chaque étude conductimétrique, potentiométrique, UV ou RMN, on ajoute une quantité d'eau en fonction du pourcentage d'alcool dans le mélange qu'on veut préparer.

#### *Solubilisation dans l'eau acidifiée*

Dans le cas, où le solvant est seulement l'eau, le P4VP est dissous dans une quantité minimale d'une solution d'acide chlorhydrique. Cette quantité augmente avec la concentration du P4VP. Le polymère qui était insoluble, devient soluble après protonation de 5 %, 10 % et 20 % (ce pourcentage dépend de la concentration en P4VP). La solubilisation des P4VP en fonction du pourcentage en eau a été rassemblée dans les diagrammes de phases (figures IV.3 et IV.4).

L'interaction des poly(4-vinylpyridine) avec l'ion hydrogène a été étudié à 25°C par potentiométrie, conductimétrie et spectroscopies UV et RMN  $^1\text{H}$ . Nous avons utilisé pour les titrages les solutions d'acide chlorhydrique et les solutions d'acide sulfurique. Les concentrations de poly(4-vinylpyridine) sont rassemblées dans le tableau IV.1, 20 ml des solutions mises dans une cellule à double paroi thermostatée à 25 °C ont été titrées par l'acide ( $C_{\text{acide}} = 10.C_{\text{P4VP}}$ ).

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont préparés dans le mélange méthanol-eau quand le poly(4-vinylpyridine) est solubilisé dans le mélange méthanol-eau.

*Tableau IV.1: Concentrations molaires utilisées lors des dosages*

$C_{P4VP}$ (M)	$C_{acide}$ (M)
0,2	2
0,15	1,5
0,08	0,8
0,065	0,65
0,05	0,5
0,03	0,3
0,01	0,1
$7,98 \cdot 10^{-3}$	$7,98 \cdot 10^{-2}$
$4,06 \cdot 10^{-3}$	$4,06 \cdot 10^{-2}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
$2,42 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$
$2,03 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$7,98 \cdot 10^{-4}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$
$4,06 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-3}$
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

#### IV.4. SOLUBILITE DES P4VP EN FONCTION POURCENTAGE EN EAU

Les diagrammes de phases ont été effectués afin d'estimer la capacité du P4VP à se dissoudre dans l'eau. L'échantillon est d'abord dissous dans le méthanol. Plusieurs flacons de différentes concentrations, de trois tailles et à différentes températures ont été préparés dans le mélange eau-méthanol. Le mélange a été laissé environ trois jours sous agitation pour assurer l'équilibre.

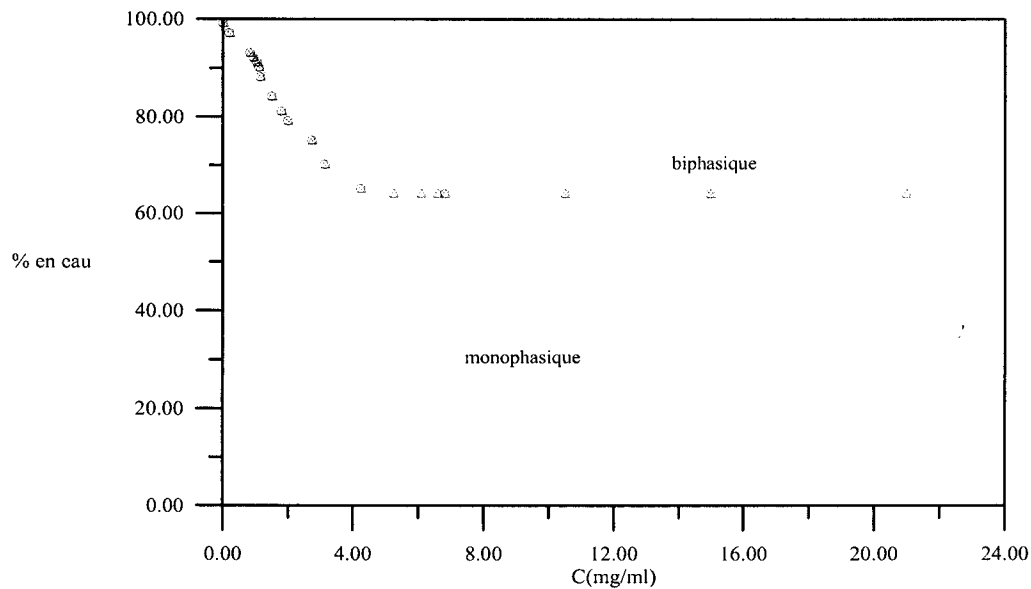
Trois tailles de poly(4-vinylpyridine): P4VP1; P4VP3 et P4VP5, ainsi que quatre températures: 25 °C, 35 °C, 40 °C et 45 °C ont été choisies pour voir leur influence sur la solubilité du P4VP dans le mélange eau-méthanol. Les diagrammes de phases ont été établis par observation visuelle des échantillons. Des observations ont été faites entre 1 et 3 jours, sur des mélanges maintenus à plusieurs températures et pour trois poids moléculaires. Nous avons choisi

un grand domaine de concentration. La gamme de concentration en polymère étudiée varie de 0,01 à 20 g/l (en d'autres termes de  $0,9 \cdot 10^{-4}$  M à 0,19 M).

Les diagrammes de phases ont été établis en traçant dans les figures IV.3 et IV.4 le pourcentage en eau dans le mélange eau-méthanol en fonction de la concentration pondérale du P4VP.

#### IV.4.1. Solubilité pour différentes tailles en P4VP

La figure IV.3. montre l'effet de la taille du P4VP sur sa solubilité. Nous avons établi le diagramme de phases du poly(4-vinylpyridine) en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-méthanol. Les limites de solubilité sont déterminées par des observations visuelles. Nous avons pu délimiter deux domaines de solubilité monophasique et biphasique. Dans le domaine des solutions de P4VP concentrées l'aspect monophasique disparaît au profit d'une solution trouble.



**Figure IV.3: Influence de la taille du P4VP sur sa solubilité à 25 °C dans le mélange eau-méthanol**  
*x: P4VP1; O: P4VP3 et Δ: P4VP5*

La figure IV.3 montre qu'il n'y a aucun effet de taille sur la solubilité du P4VP dans le domaine de masses moyennes viscosimétriques comprises entre  $64,27 \cdot 10^4$  et  $9,24 \cdot 10^4$  g/mole et que le pourcentage en eau diminue avec la concentration du polymère jusqu'à une valeur critique de l'ordre de 4 mg/ml ( $0,038$  mole/l) et un pourcentage en eau de 64 % où elle se stabilise. La

solubilité du P4VP augmente quand le pourcentage en eau diminue. Le P4VP devient insoluble pour un pourcentage en eau supérieur à 64 % en eau et une concentration supérieure à 4 mg/ml. L'existence de deux phases est liée à l'hydrophobicité qui est responsable de la contraction des chaînes.

#### IV.4.2. Solubilité des P4VP à différentes températures

La figure IV.4 décrit l'effet de la température sur la solubilité du P4VP et montre que la solubilité du P4VP augmente avec le chauffage mais au-delà de la valeur critique (4 mg/ml et 64 %) aucun effet de température n'est observé. L'hydrophobicité diminue avec l'augmentation de la température pour des faibles concentrations. La solubilisation des P4VP augmente avec le chauffage pour des concentrations inférieures à 4 mg/ml.

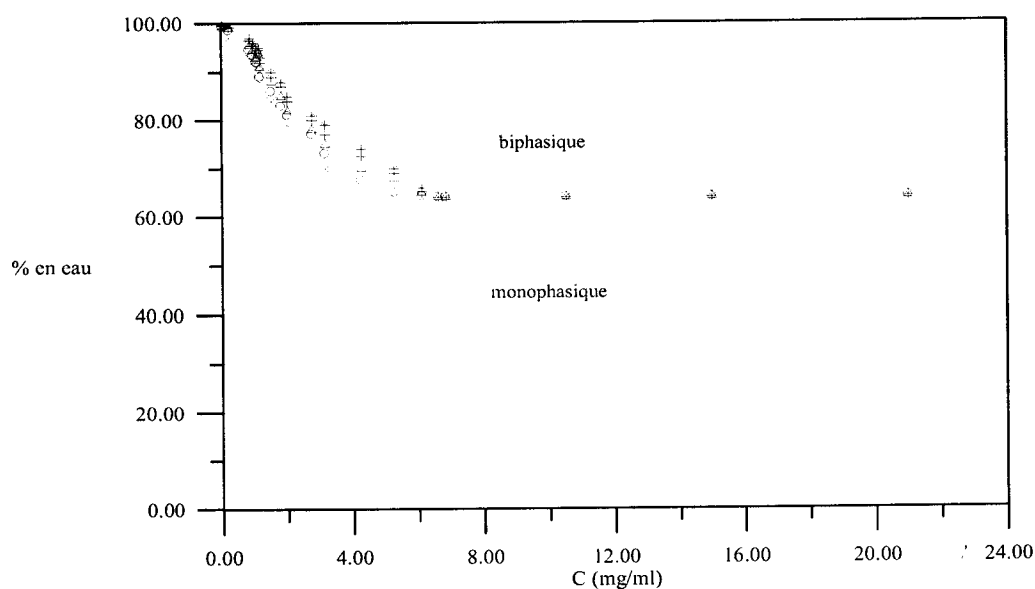


Figure IV.4: Influence de la température sur la solubilité de P4VP

x: T = 25 °C; O: T = 35 °C; Δ : T = 40 °C et \*: T = 45 °C

## IV.5. CALCUL DES PARAMETRES: $\epsilon$ , $l_B$ , $\alpha_C$ , $\xi$ ET $\kappa$

### IV.5.1. Constante diélectrique

#### IV.5.1.1. Définition

La constante diélectrique est la capacité d'un solvant à séparer les charges. La constante diélectrique de l'eau est très élevée. La molécule d'eau est un dipôle, les deux extrémités chargées positivement correspondant aux atomes d'hydrogène et le côté chargé négativement correspond à l'atome d'oxygène. Le moment dipolaire élevé (1,8 Debye) est expliqué par l'existence de deux paires d'électrons libres. L'eau possède la constante diélectrique ( $\epsilon = 80,4$  à  $20^\circ\text{C}$ ) la plus élevée pour les liquides usuels. L'eau (le solvant) est ainsi capable de dissoudre un très grand nombre de substances ioniques ou polaires (les solutés). L'eau est un solvant dissociant. On considère qu'un solvant est fortement dissociant à partir de  $\epsilon = 40$ .

#### IV.5.1.2. Détermination de la constante diélectrique du milieu

Kikic et coll. [12] ont déterminé la constante diélectrique  $\epsilon$  d'un mélange de solvant qui est calculée à partir des valeurs des  $\epsilon$  de chacun des solvants purs [13] et de l'équation empirique d'Osta donnée par Franks [14] pour un mélange de solvants:

$$\epsilon \approx \epsilon_1 + [(\epsilon_2 - 1) (2\epsilon_2 + 1) (2\epsilon_1 - (\epsilon_1 - 1))] x x' V_2 / V \quad (\text{IV.1})$$

où  $V$ : volume molaire, calculé à partir des volumes molaires des solvants purs  $V_1$  et  $V_2$

$V_1$ : volume molaire de l'eau

$V_2$ : volume molaire du solvant 2

$\epsilon_1$ : constante diélectrique de l'eau

$\epsilon_2$ : constante diélectrique du deuxième solvant

$$V = x'_1 V_1 + x'_2 V_2$$

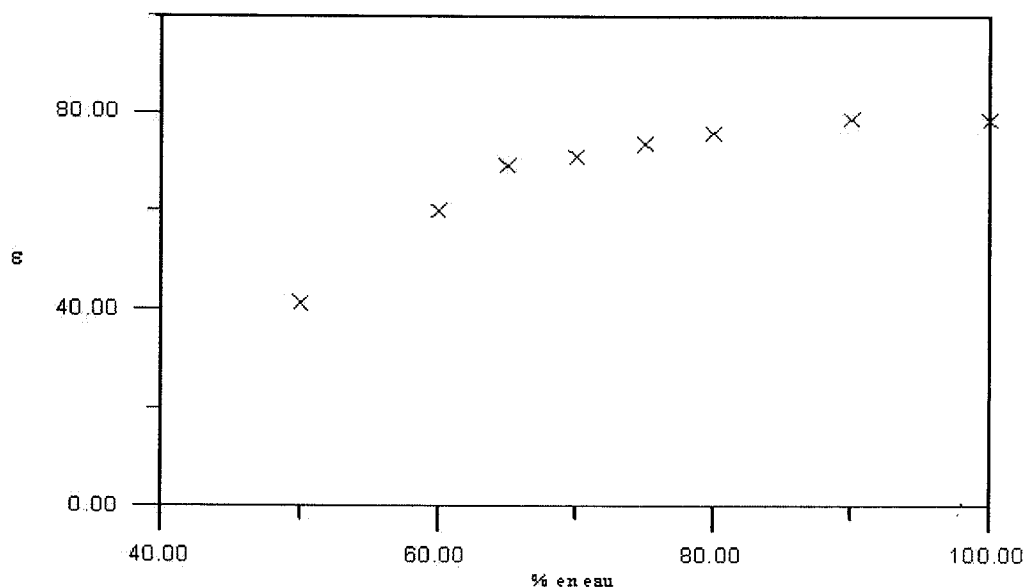
où  $x'_1$  et  $x'_2$  sont les fractions molaires respectives de l'eau et du solvants 2

$$\epsilon_{\text{eau}} = 78,5; \epsilon_{\text{méthanol}} = 33; \epsilon_{\text{éthanol}} = 24; \epsilon_{\text{propanol}} = 20 \quad [15]$$

$$\epsilon_{\text{eau-méthanol (50\%)}} = 41,16; \epsilon_{\text{eau-éthanol (50\%)}} = 74,38; \epsilon_{\text{eau-propanol (50\%)}} = 76,23$$

On remarque que si la constante diélectrique du solvant 2 augmente, la constante diélectrique du mélange diminuera à cause de la disposition des charges (signe - contre signe). On remarque aussi que si la chaîne carbonée de l'alcool augmente, la constante diélectrique du mélange de solvant (eau - alcool) augmente.

La figure IV.5 décrit la variation de la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) du solvant en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-méthanol. Elle montre que la constante diélectrique varie énormément en fonction du pourcentage en eau. Une augmentation rapide de 50 % à 70 % puis une légère augmentation entre 70 % et 80 %, et se stabilise par la suite. La capacité de l'eau à séparer les charges est très élevée en la comparant au méthanol. L'eau est un solvant dissociant par contre le méthanol est très peu dissociant. L'ajout du méthanol à l'eau diminue sa force de dissociation qui devient très faible pour un mélange de 50 % en volume.



*Figure IV.5: Variation de la constante diélectrique du mélange eau-méthanol en fonction du pourcentage en eau.*

#### *IV.5.2. Détermination de la longueur de Bjerrum*

La longueur caractéristique (longueur de Bjerrum) est la longueur pour laquelle le polyion ( $Z_p$ ) et son contre-ion ( $Z_c$ ) ont leur énergie d'interaction non écrantée égale à  $k_B T$ . En d'autres termes c'est la distance d'équilibre fixée par la compensation entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique  $k_B T$ .

$$l_B = \frac{Z_p Z_c e^2}{\epsilon k_B T} \quad (IV.2)$$

où  $\epsilon$ : constante diélectrique du milieu

$k_B$ : constante de Boltzmann

T: température absolue

L'application de l'équation IV.2

- pour la solution P4VP-HCl dans le mélange eau-méthanol (50 %) donne:  $l_B = 13,6 \text{ \AA}$ .
- pour la solution P4VP-HCl dans l'eau, donne:  $l_B = 7,13 \text{ \AA}$ .
- pour la solution P4VP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans le mélange eau-méthanol (50 %) donne:  $l_B = 27,2 \text{ \AA}$ .

Tous les ions situés à une distance inférieure à  $l_B$  sont considérés comme associés sous forme de paires d'ions.

### IV.5.3. Paramètre de charge

Manning [16] définit le paramètre de charge  $\xi$  comme le rapport:

$$\xi = \frac{l_B}{l} \quad (IV.3)$$

où:  $l$ : distance curviligne entre deux charges consécutives.

$l_B$ : longueur de Bjerrum

Pour une chaîne portant N monomères ionisables, dont une fraction  $\alpha$  (degré d'ionisation) est ionisée, on a:

$$l = \frac{a}{\alpha} \quad (IV.4)$$

Où a: taille du monomère.

donc

$$\xi = \frac{l_B \alpha}{a} \quad (IV.5)$$

D'après la théorie de Manning [16], 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

$a = 2,52 \text{ \AA}$  pour les P4VP. Cette valeur a été calculée par la méthode moléculaire de Hyper-Chem [17].

Sachant que le degré de neutralisation  $\alpha$  qui représente la quantité de protons  $H^+$  ajoutée par rapport à la concentration du P4VP calculée à partir d'une seule unité de P4VP est donné par

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

L'application de l'équation IV.5 nous donne:

- pour la solution P4VP-HCl dans le mélange eau-méthanol (50 %)
 
$$\xi = 5,39 \alpha \quad (IV.6a)$$

- pour la solution P4VP-HCl dans l'eau,
 
$$\xi = 2,83 \alpha \quad (IV.6b)$$

- pour la solution P4VP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans le mélange eau-méthanol (50 %)
 
$$\xi = 10,79 \alpha \quad (IV.6c)$$

#### IV.5.4. Détermination de $\alpha$ critique

$\xi_c^* = 1$  pour les contre ions monovalents et à  $1/2$  pour les contreions divalents. En appliquant les relation IV.6a, IV.6b et IV.6c nous obtenons:

- pour la solution P4VP-HCl dans le mélange eau-méthanol (50 %)
 
$$\alpha = 0,19 \quad (IV.7a)$$

- pour la solution P4VP-HCl dans l'eau,
 
$$\alpha_c = 0,35 \quad (IV.7b)$$

- pour la solution P4VP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans le mélange eau-méthanol (50 %)
 
$$\alpha_c = 0,05 \quad (IV.7c)$$

D'après Manning, pour  $\alpha > \alpha_c$ , les ions  $H^+$  ajoutés restent en solution et par suite ne peuvent plus réagir avec la base azotée  $\bar{N}$ .



### IV.5.5. Détermination de la longueur d'écran de Debye

La longueur d'écran de Debye  $\kappa^{-1}$  est une caractéristique thermodynamique des électrolytes, elle a été introduite par Debye-Hückel [18]. Elle détermine la distance maximale au dessous de laquelle l'atmosphère ionique de la solution ne perturbe pas de façon appréciable le champ électrique créé autour d'une charge ponctuelle  $i$  par une autre charge  $j$  distant de  $r$ .

$$\kappa^2 = 4\pi l_B I \tag{IV.8}$$

où  $I$  est la force ionique

Pour une solution de polyélectrolyte ayant une fraction  $\alpha$  d'unités monomères chargés en présence d'un sel monovalent à une concentration molaire  $C_S$ ,  $\kappa^2$  est donnée par:

$$\kappa^2 = 4\pi l_B N_{av} (\alpha C_M + 2C_S) \tag{IV.9}$$

où  $N_{av}$ : nombre d'Avogadro.

$C_M$ : concentration molaire, elle est exprimée en mole de monomère par litre

La constante diélectrique diminue, la longueur de Bjerrum augmente et par suite  $\kappa^2$  augmente et  $\kappa^{-1}$  diminue. La faible valeur de  $\kappa^{-1}$  montre un effet d'écran des interactions électrostatiques.  $\kappa^{-1}$  augmente avec la concentration et par conséquent l'effet d'écran augmente. Le tableau IV.2 regroupe les valeurs calculées des constantes diélectriques, les longueurs de Bjerrum et les degrés de neutralisations critiques. On constate que l'ajout du méthanol fait augmenter la longueur de Bjerrum et le taux de charge critique. La constante diélectrique, la longueur de Bjerrum ainsi que le degré de neutralisation critique change énormément en passant de 50 % à 60 % et 70 %, mais au-delà de ce pourcentage, il y a une certaine stabilité. A partir de 70 % en eau,  $l_B$  varie légèrement et par conséquent  $\alpha_c$  aussi. Ce qui permet de dire que les protons  $H^+$  ajoutés n'interagissent plus avec l'azote mais restent en solution. L'approche des  $H^+$  aux P4VP se fait de la même manière. Quel que soit le pourcentage en eau dans le mélange eau-méthanol, le P4VP protoné reste un polyélectrolyte faiblement chargé.

**Tableau IV.2: Les constantes diélectriques, les longueurs de Bjerrum et les degrés de neutralisations critiques en fonction de différents pourcentages en eau dans le mélange eau-méthanol.**

% eau	50	60	70	80	90	100
$\epsilon$	41,16	59,86	71,04	75,89	78,80	78,50
$l_B$ (Å)	13,60	9,35	7,88	7,38	7,17	7,13
$\alpha_c$	0,19	0,27	0,32	0,34	0,35	0,36

## IV.6. INTERACTION DES P4VP-HCl DANS LE MELANGE EAU-METHANOL. ETUDE DANS LE DOMAINE DILUE

### IV.6.1. Etude potentiométrique

Plusieurs études potentiométriques expérimentales ont été réalisées à des concentrations particulières. La variation du  $pK_a$  avec la concentration en polymère a été généralement négligée. L'augmentation de la concentration cause un faible effet d'écran électrostatique. La dépendance de  $K_a$  sur la concentration en polymère ( $C_p$ ) n'a pas été étudiée pour les deux domaines de concentrations  $C_p < C_p^*$  et  $C_p > C_p^*$  (ou  $C_p^*$  est la concentration d'enchevêtrement) [19]. A notre connaissance, l'effet de la concentration en polymère dans le domaine de transition n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études dans la littérature. Caroline [20] a étudié l'effet de la concentration en polymère sur le comportement potentiométrique du poly(acide méthacrylique) et EL Brahim et coll [19] sur des copolymères (acide acrylique-acrylamide). Arnold et coll [21] ont montré que la courbe de titrage est indépendante de la masse macromoléculaire du polymère.

Les titrations des P4VP et P2VP ont été étudiées par potentiométrie dans un mélange éthanol-eau (45-55% en poids) et dans le domaine entier d'ionisation (0 - 1) [5].

Les fonctions pyridiniques entourées de groupes voisins quaternisés sont moins réactives. Ce phénomène d'autoretardation n'est pas observé dans le cas des molécules simples de monomères. Pour la 4-éthylpyridine par exemple, les molécules ayant réagi et celles qui ne le sont pas encore sont séparées par le solvant [32]. Pour les macromolécules et à la fin de la neutralisation, la distribution des charges est gouvernée par la structure chimique qui détermine la microstructure des échantillons et la séquence dans le cas des copolymères [20].

#### IV.6.1.1. Variation du pH d'une solution de P4VP-HCl

On assiste à une ionisation progressive des unités P4VP par addition d'acide chlorhydrique. Les unités pyridines sont sensibles au pH et engendrent une extension de la chaîne en milieu acide. Le P4VP devient alors polyélectrolyte. La répulsion entre les charges amène à des changements des conformations des chaînes macromoléculaires et à une diminution du  $pK_a$ .

Les figures IV.6 et IV.7 décrivent l'évolution du pH du P4VP lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique. Le pH diminue avec la concentration en polymères P4VP1 et P4VP10. Les solutions P4VP deviennent de plus en plus acides après protonation.

A partir des figures IV.6 et IV.7, nous constatons que le P4VP de faible masse joue un rôle tampon supérieur à celui du P4VP de forte masse. Le P4VP10 maintient le pH supérieur à celui de P4VP1 pour les mêmes conditions. Le doublet d'azote dans le cas du P4VP10 est un peu plus libre que celui du P4VP1.

L'effet de la masse sur la variation du pH est très minime car l'approche du  $H^+$  sur les azotes se fait de la même manière car les chaînes de P4VP se sont bien dans le mélange de solvant eau-méthanol.

Au départ, la structure des polymères est compacte car les interactions hydrophobes y prédominent. Au fur et à mesure que le pH diminue, les répulsions électrostatiques entre les groupes pyridiniums augmentent et rentrent en compétition avec les interactions hydrophobes. Quand les répulsions ioniques ne sont plus négligeables, les chaînes commencent à s'étendre.

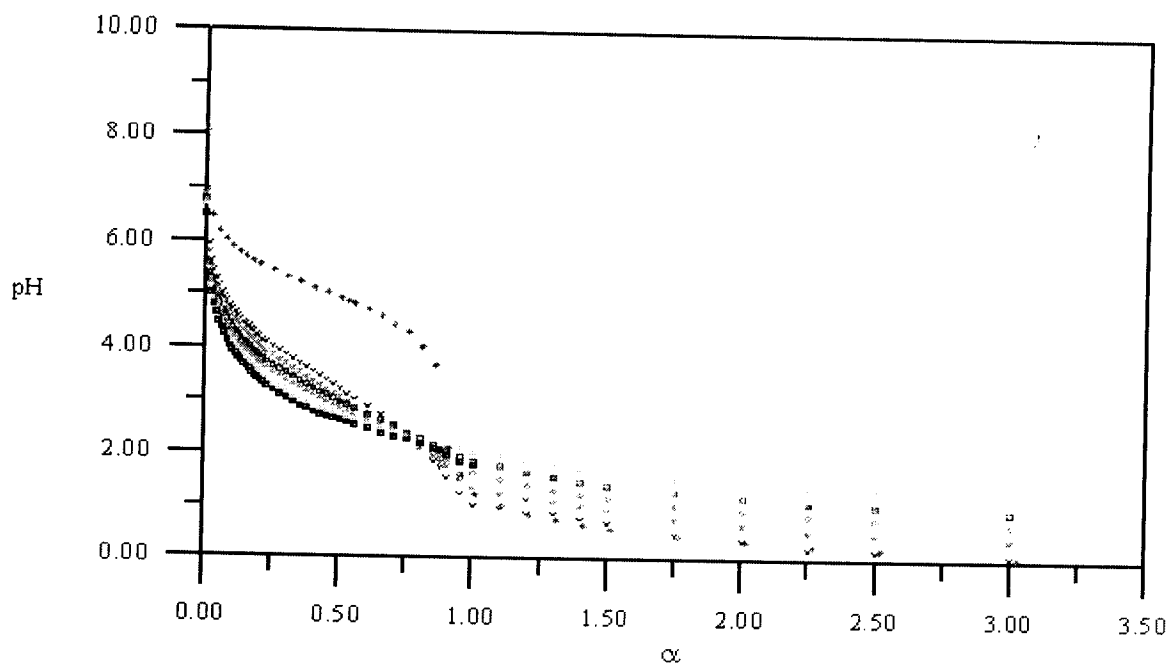


Figure IV.6: Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP1 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %)

$\times$ :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-3}$  M;  $\ast$ :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-3}$  M;  $\circ$ :  $C_{P4VP} = 3 \cdot 10^{-3}$  M;  $\square$ :  $C_{P4VP} = 2,42 \cdot 10^{-3}$  M;  
 $\triangle$ :  $C_{P4VP} = 2,03 \cdot 10^{-3}$  M;  $\cdot$ :  $C_{P4VP} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  M;  $\circ$ :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-4}$  M;  $\boxplus$ :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-4}$  M;  
 $\star$ :  $C_{P4VP} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M;  $\diamond$ :  $C_{Eipy} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M

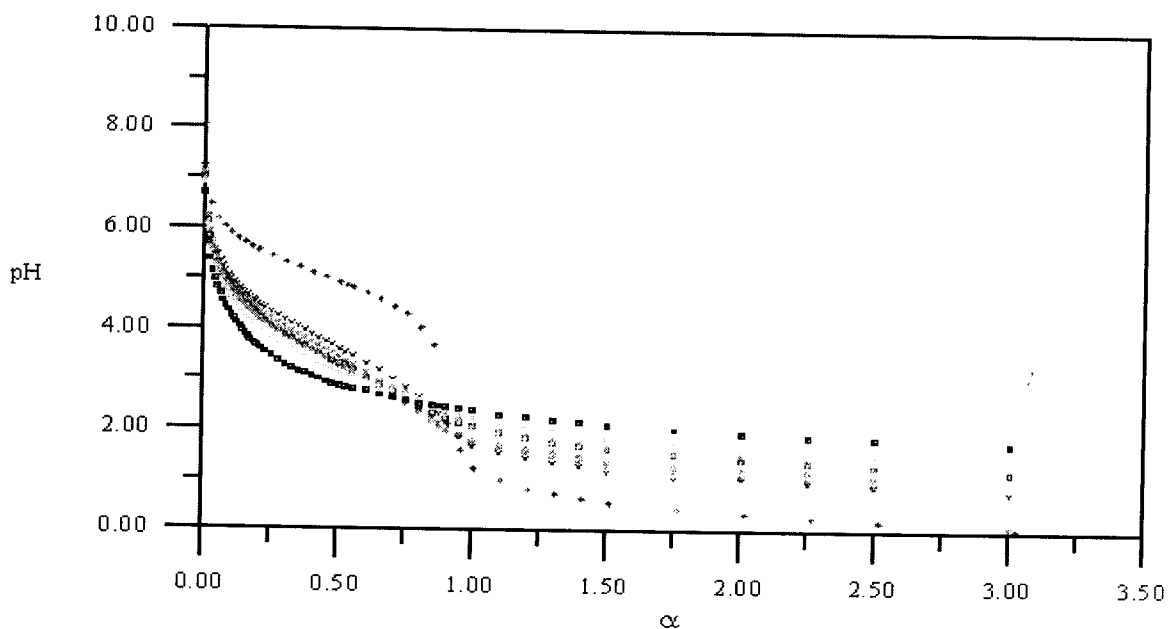


Figure IV.7: Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP10 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %)

$\times$ :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-3}$  M;  $\ast$ :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-3}$  M;  $\circ$ :  $C_{P4VP} = 3 \cdot 10^{-3}$  M;  $\square$ :  $C_{P4VP} = 2,42 \cdot 10^{-3}$  M;  
 $\triangle$ :  $C_{P4VP} = 2,03 \cdot 10^{-3}$  M;  $\cdot$ :  $C_{P4VP} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  M;  $\circ$ :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-4}$  M;  $\boxplus$ :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-4}$  M;  
 $\star$ :  $C_{P4VP} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M;  $\diamond$ :  $C_{Eipy} = 1,49 \cdot 10^{-4}$  M

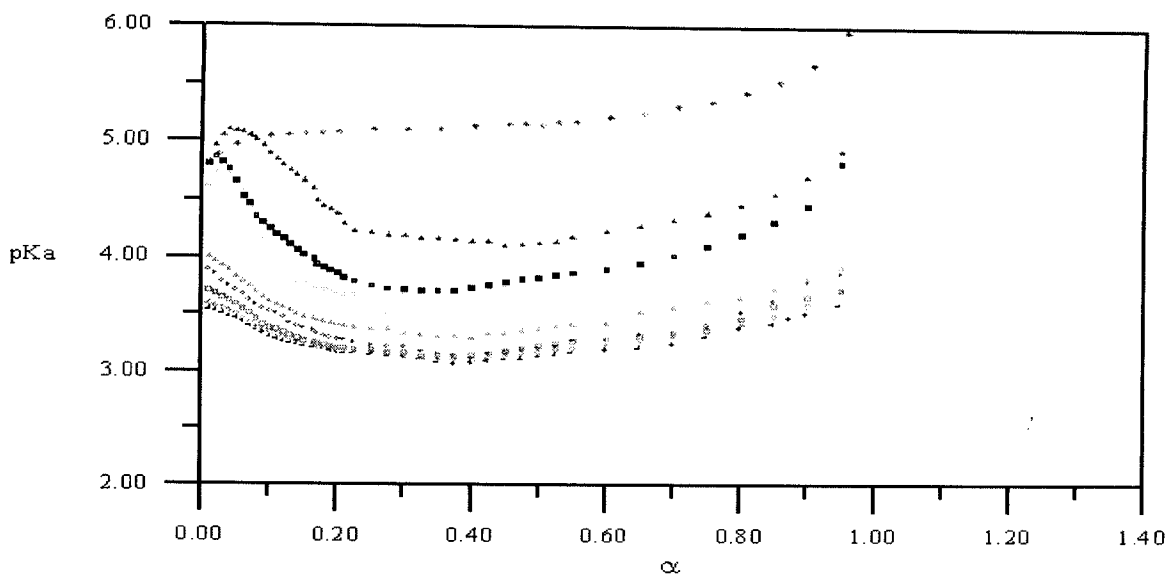
#### IV.6.1.2. Variation du pKa d'une solution de P4VP-HCl

Les pKa sont calculés à partir de l'équation I.59.

Les figures IV.8 et IV.9 décrivent la variation du pKa du P4VP lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique pour P4VP1 et P4VP10 respectivement.

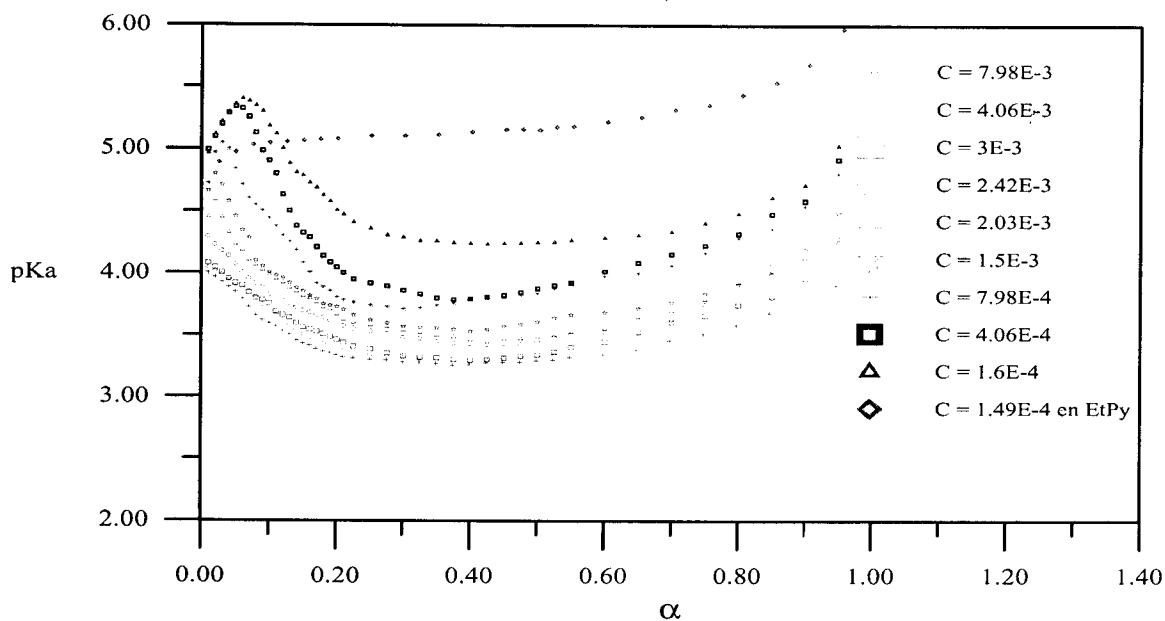
Les figures IV.8 et IV.9 présentent la variation du pKa des P4VP1 et P4VP10 en fonction de  $\alpha$  (de 0 à 1). L'observation de ces figures nous conduit aux observations suivantes:

- l'allure générale de la variation du pKa en fonction de  $\alpha$  est la même pour les deux échantillons P4VP1 et P4VP10;
- le pKa diminue avec le degré de neutralisation jusqu'à  $\alpha$  0,2 pour des concentrations comprises entre  $7,98 \cdot 10^{-3}$  et  $2,03 \cdot 10^{-3}$  M. Après cette valeur, le pKa se stabilise jusqu'à atteindre 0,6 ou il croît légèrement;
- pour des concentrations comprises entre  $1,5 \cdot 10^{-3}$  et  $1,6 \cdot 10^{-4}$  M, le pKa augmente au début de la neutralisation pour de très faibles valeurs de  $\alpha$  jusqu'à atteindre une valeur maximale. Après cette valeur, le pKa diminue avec  $\alpha$  jusqu'à atteindre  $\alpha$  0,2 où il se stabilise et à partir de  $\alpha$  0,6; le pKa croît;
- le pKa des P4VP1 et P4VP10 sont plus faibles que celui de la 4-éthylpyridine. La valeur maximale du pKa du P4VP1 et du P4VP10 pour la concentration  $1,6 \cdot 10^{-4}$  M est supérieure à celle du pKa de l'éthylpyridine. Pour une concentration de  $4,06 \cdot 10^{-4}$  M, le maximum du pKa de P4VP1 est plus élevé que le pKa de la 4-éthylpyridine;
- les valeurs des pKa de l'échantillon de forte masse P4VP1 sont plus faibles que celles de l'échantillon P4VP10 de faible masse.
- les pKa des deux échantillons diminuent avec la concentration dans l'intervalle de  $\alpha$  compris entre 0 et 1. Les faibles concentrations en polymère favorisent l'expansion des chaînes sous l'effet des interactions électrostatiques. Les chaînes macromoléculaires sont isolées les unes des autres dans le système dilué.



**Figure IV.8: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP1 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %)**

+ :  $C_{P4VP} = 0,798 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\circ$  :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\square$  :  $C_{P4VP} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\diamond$  :  $C_{P4VP} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 $\cdot$  :  $C_{P4VP} = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\triangle$  :  $C_{P4VP} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\circ$  :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\square$  :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  
 $\triangle$  :  $C_{P4VP} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\diamond$  :  $C_{EtPy} = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .



**Figure IV.9: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP10 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %)**

+ :  $C_{P4VP} = 0,798 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\circ$  :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\square$  :  $C_{P4VP} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\diamond$  :  $C_{P4VP} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 $\cdot$  :  $C_{P4VP} = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\triangle$  :  $C_{P4VP} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\circ$  :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\square$  :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  
 $\triangle$  :  $C_{P4VP} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\diamond$  :  $C_{EtPy} = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Pour une concentration  $4,06 \cdot 10^{-4}$  M le pKa évolue de la façon suivante:

Zone 1 ( $0 < \alpha < 0,05$ ), le pKa augmente

Zone 2 ( $0,05 < \alpha < 0,2$ ), le pKa chute brutalement

Zone 3 ( $0,2 < \alpha < 0,6$ ), le pKa devient constant (forme expansée et condensation de Manning)

Zone 4 ( $0,6 < \alpha < 1$ ), le pKa augmente.

Pour  $\alpha > 0,6$ ; le pKa augmente car l'excès d'acide chlorhydrique joue le rôle d'un électrolyte simple. La force ionique de la solution augmente et provoque une contraction de la macromolécule.

Lorsque la concentration diminue, pour le "domaine dilué", le pKa évolue qualitativement de la même façon mais la première zone semble être décalée vers les plus grandes valeurs de  $\alpha$ .

Pour les concentrations  $4,06 \cdot 10^{-4}$  M et  $7,98 \cdot 10^{-4}$  M; le P4VP a une conformation hélicoïdale et le maximum de la courbe correspond au plus grand pourcentage d'azote dégagé. La grande distance qui sépare  $N^+$  du carbone permet au P4VP d'adopter une conformation hélicoïdale et avec une énergie minimale.

Contrairement aux conclusions de Mandel [23] qui considère que l'influence de la concentration pourrait être négligée, nous montrons ici que la variation du pKa en fonction de  $\alpha$  dépend de la concentration et très légèrement de la masse du P4VP dans un large domaine de concentration et de masse. Kirsh et coll [5] montrent que le pKa du P4VP reste constant en fonction de  $\alpha$  pour des masses moléculaires comprises entre  $3 \cdot 10^4$  et  $10^6$  g/mole et pour des concentrations qui varient entre  $2 \cdot 10^{-2}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$  M. Nous retrouvons des résultats similaires que ceux de Kirsh [5]. La faible différence quantitative est due à la différence du milieu (mélange eau-méthanol).

#### IV.6.1.3. Ajustement du pKa par la méthode de Mandel

Mandel [24] a proposé un développement limité en série du pKa en fonction du degré de dissociation  $\alpha$ :

$$pK_a = pK_0 + \phi_1 \alpha + \phi_2 \alpha^2 + \dots \quad (IV.10)$$

La relation empirique a été proposée par Mandel pour les équilibres de titrations des polyacides. Elle ne tient compte ni des interactions spécifiques qui se produisent le long de la chaîne macromoléculaire, (distribution non-statistique des groupements chargés et non chargés) ni de la formation de paires d'ions entre les sites chargés du polyélectrolyte et les petits ions.

Mandel [24] a montré que le coefficient positif  $\phi_1$  est relié à la distribution moyenne des macromolécules.

Le traitement des données par des polynômes de différents degrés modifie très peu les valeurs du  $pK_0$ .

La figure IV.10 représente l'ajustement de  $pK_a$  par la méthode de Mandel pour le P4VP1 et le P4VP10. La représentation de Mandel permet d'estimer  $pK_0$  en extrapolant  $pK_a$  à  $\alpha \rightarrow 0$  et de relier directement  $\Delta pK_a$  à l'énergie libre d'interaction électrostatique.

Pour les P4VP, des polynômes de degrés 3 ou 8 représentent parfaitement la variation du  $pK_a$  en fonction du degré de neutralisation dans les limites d'erreurs expérimentales. Nous avons choisi le polynôme de degré 8 qui donne le meilleur degré de corrélation. La taille du P4VP n'a pas un grand effet sur le  $pK_a$ . L'effet est vraiment minime dans ce domaine. Quand la concentration diminue, l'effet de taille devient négligeable.

Le changement de la forme des courbes pour les concentrations très diluées à proximité de  $\alpha = 0,01$  nous permet de conclure que les P4VP existent au début sous des conformations différentes. On observe un comportement intéressant pour  $pK_a = f(\alpha)$  pour des concentrations très diluées, le passage du  $pK_a$  par un maximum s'étend entre 0,01 et 0,08. Nous expliquons le changement d'allure de courbe pour la basse concentration par l'effet hydrophobe et la possibilité de liaison hydrogène entre les groupes de pyridiniums. La faible basicité observée avec l'augmentation de la concentration dans le domaine dilué peut être attribuée à la déstabilisation de liaison hydrogène.



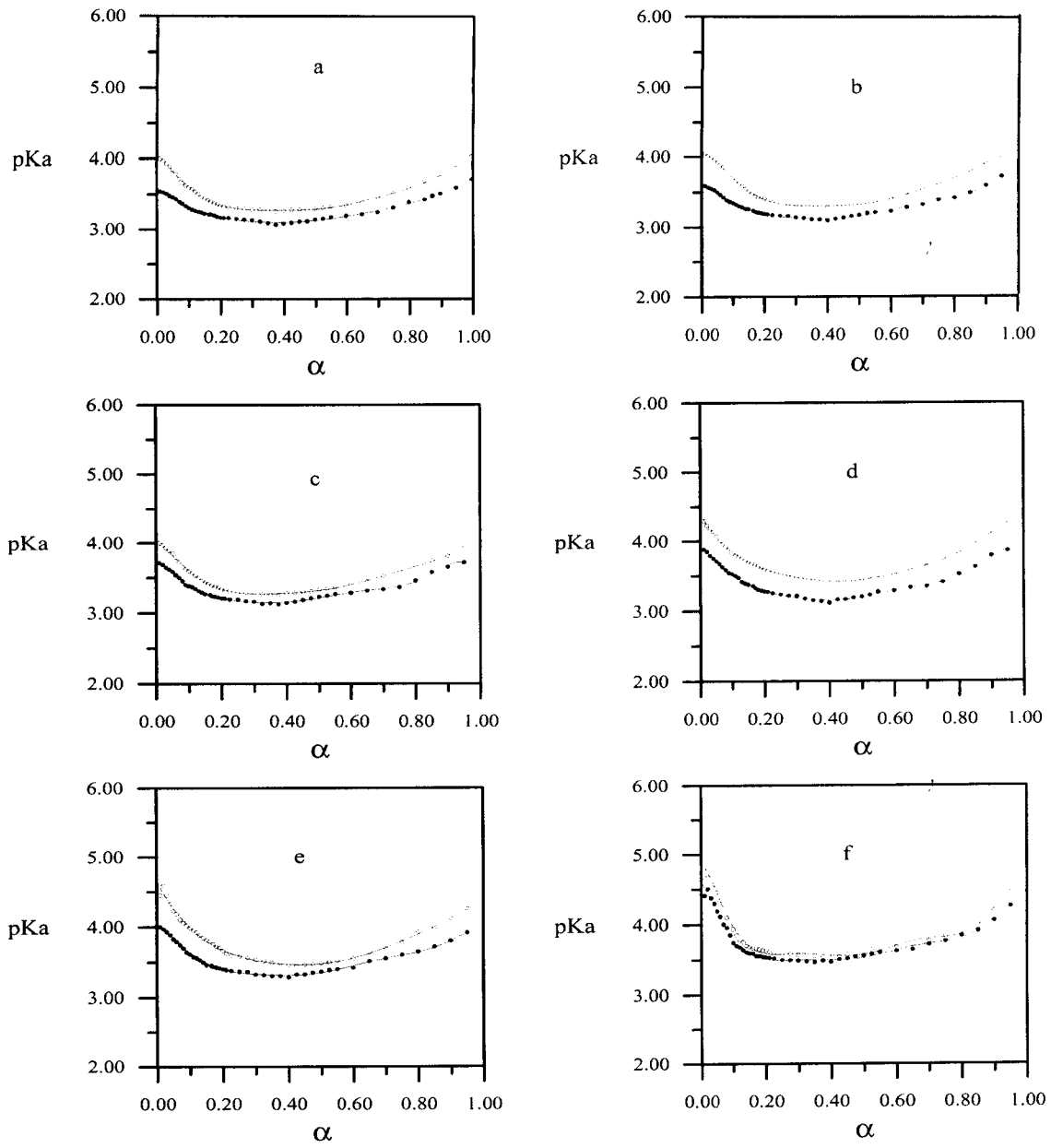
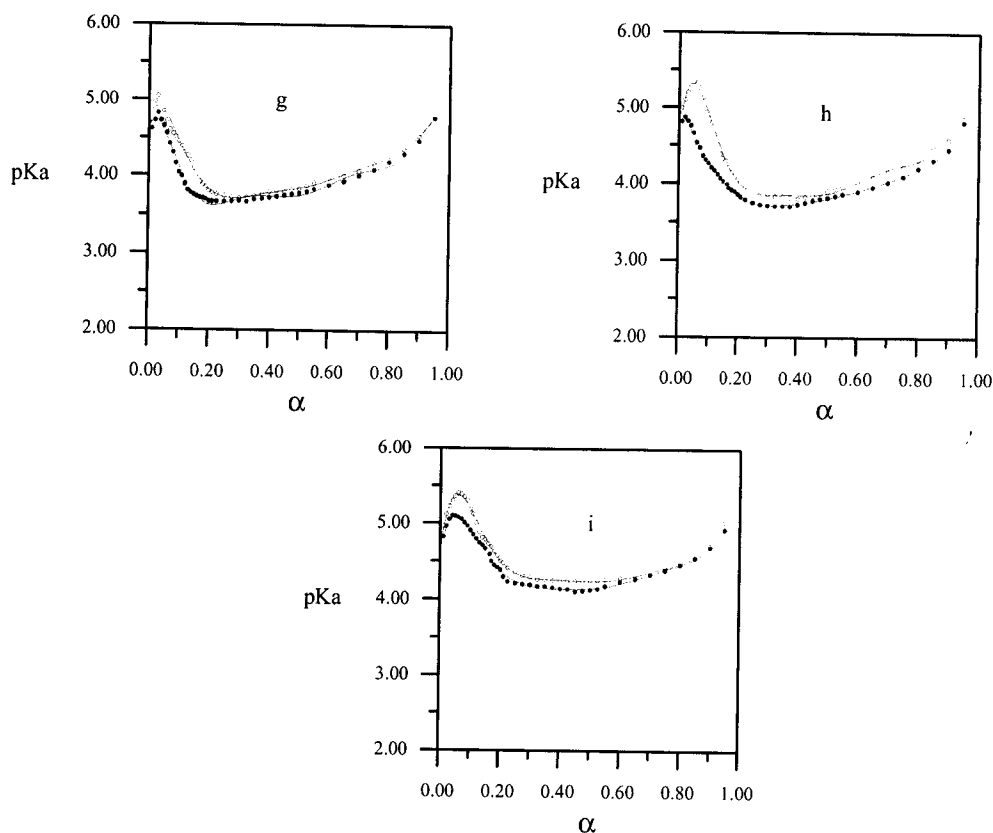


Figure IV.10: Ajustement de pKa par un polynôme de Mandel du huitième degré pour les P4VP1 et P4VP10

$a: C_{P4VP} = 7,98.10^{-3} M; b: C_{P4VP} = 4,06.10^{-3} M; c: C_{P4VP} = 3.10^{-3} M;$   
 $d: C_{P4VP} = 2,42.10^{-3} M; e: C_{P4VP} = 2.10^{-3} M; f: C_{P4VP} = 1,5.10^{-3} M;$   
 $g: C_{P4VP} = 7,98.10^{-4} M; h: C_{P4VP} = 4,06.10^{-4} M; i: C_{P4VP} = 1,6.10^{-4} M.$   
 ○ P4VP10                      ● P4VP1



*Figure IV.10 (suite): Ajustement de pKa par un polynôme de Mandel du huitième degré pour les P4VP1 et P4VP10*

$$\begin{aligned}
 a: C_{P4VP} &= 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}; b: C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}; c: C_{P4VP} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \\
 d: C_{P4VP} &= 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}; e: C_{P4VP} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}; f: C_{P4VP} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \\
 g: C_{P4VP} &= 7,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}; h: C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ M} \text{ et } i: C_{P4VP} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}. \\
 o \text{ P4VP10} & \quad \bullet \text{ P4VP1}
 \end{aligned}$$

#### IV.6.1.4 Variation de $pK_0$ en fonction de la concentration pour P4VP1 et P4VP10

Les valeurs de  $pK_0$  ont été portées en fonction de la concentration. La figure IV.11 représente l'évolution du  $pK_0$  en fonction de la concentration.

Le  $pK_0$  est une fonction décroissante de la concentration. Le  $pK_0$  de l'éthylpyridine (5,09) est supérieur aux  $pK_0$  du P4VP10 (4,04-4,64) et du P4VP1 (3,59-4,67) pour les concentrations comprises entre  $7,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et  $7,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Ces derniers augmentent avec la diminution de la concentration pour devenir proches du  $pK_0$  de l'éthylpyridine pour des concentrations comprises entre  $4,06 \cdot 10^{-4}$  et  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

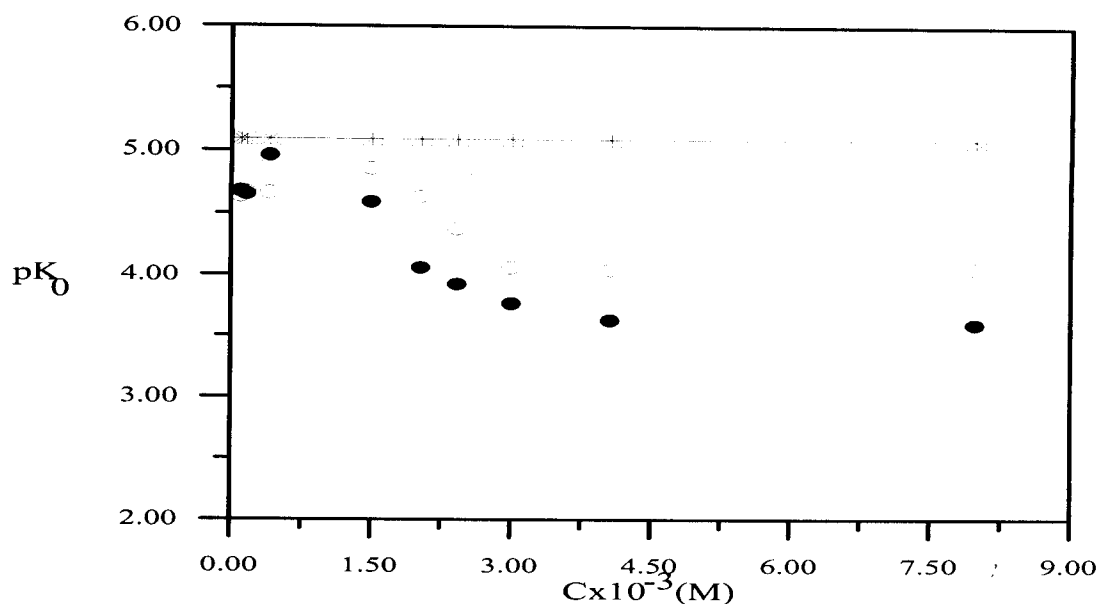


Figure IV.11: Variation de  $pK_0$  en fonction de la concentration

●: P4VP1, ○: P4VP10 et \*: Etpy

#### IV.6. 2. Etude conductimétrique

La technique de conductimétrie est un outil important pour étudier les propriétés physico-chimiques des solutions d'électrolytes car elle mesure la mobilité de l'espèce chargée dans le système étudié et permet d'évaluer les interactions qui réduisent cette mobilité. Les solutions de polyélectrolytes sont en particulier des cas intéressants d'électrolytes, puisque les contre-ions peuvent être considérés comme étant plus ou moins liés au polyion. Une telle liaison a une grande influence sur la conductivité des solutions de polyélectrolytes. Même si, jusqu'à maintenant, il n'existe pas de théorie qui considère tous les types d'interactions, ces mesures permettent au moins une recherche qualitative sur les interactions polyion-contre-ions. Le P4VP étudié dans cette partie est le P4VP4 de masse viscosimétrique  $16,83 \cdot 10^4$  g/mole et la température a été fixée à  $25^\circ\text{C}$ .

Les titrations conductimétriques apportent des informations sur la mobilité des chaînes polymériques à travers le changement des pentes de la courbe de conductance en fonction de  $\alpha$  [25].

Les figures IV.12 et IV.13 représentent la variation de la conductivité de la solution P4VP4 en fonction de  $\alpha$  pour des concentrations  $1,6 \cdot 10^{-4}$  M et  $2,03 \cdot 10^{-3}$  M.

Nous remarquons une augmentation de la pente à partir de  $\alpha$  critique 0,2 (conforme avec tableau IV.3), ceci indique un changement des dimensions moyennes du polymère (extension de la chaîne)

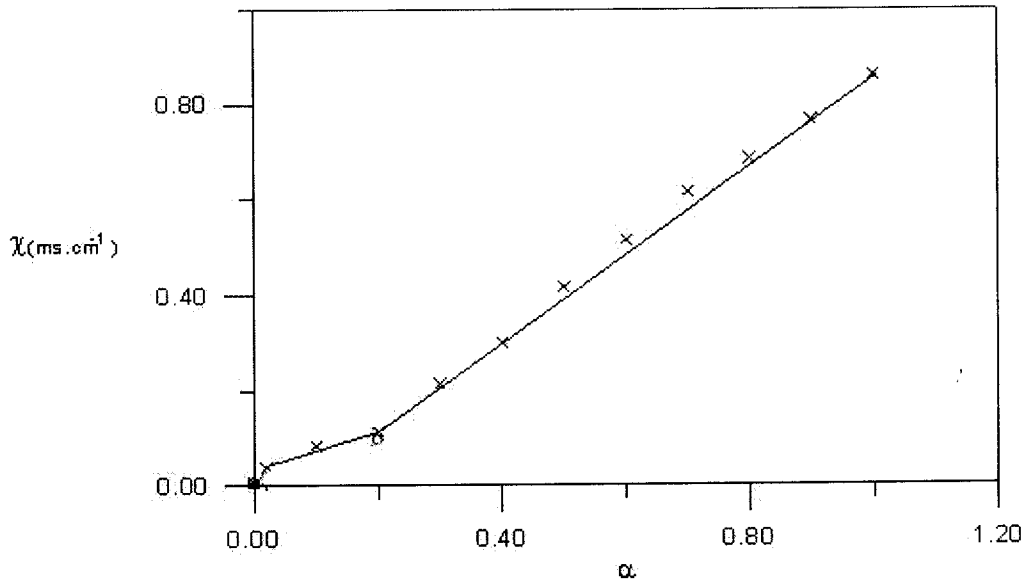


Figure IV.12: Variation de la conductivité du P4VP4 ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  M) dans le mélange eau-méthanol (50 %) en fonction de  $\alpha$ .

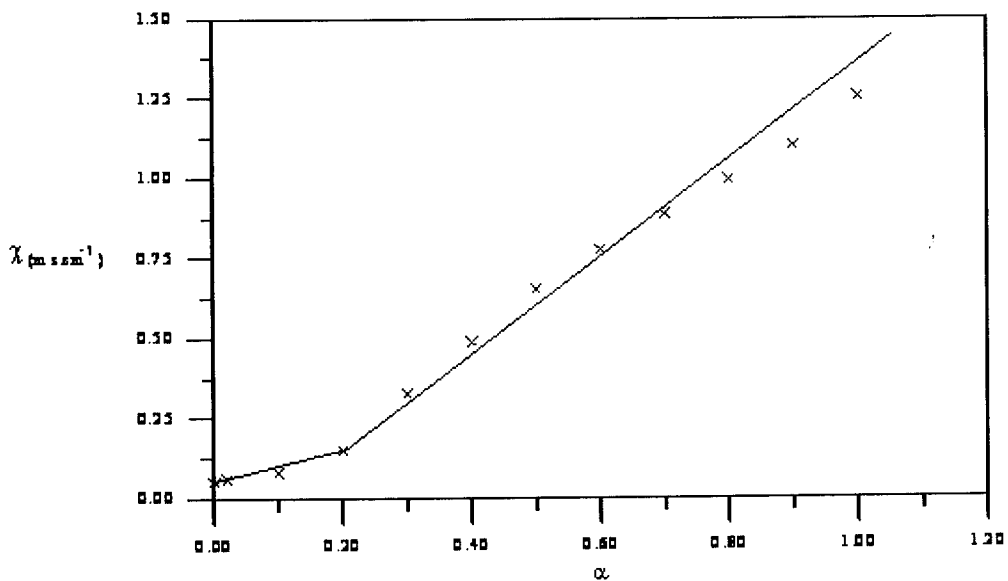


Figure IV.13: Variation de la conductivité du P4VP4 ( $2,03 \cdot 10^{-3}$  M) dans le mélange eau-méthanol (50 %) en fonction de  $\alpha$ .

### IV.6.3. Suivi par UV le comportement du P4VP-H<sup>+</sup>

Afin de mieux comprendre et cerner les différentes interactions mises en jeu entre le proton H<sup>+</sup> et le poly(4-vinylpyridine), il est nécessaire de faire le dosage UV de la petite molécule (la pyridine) par l'acide chlorhydrique dans le mélange eau-méthanol (50 %).

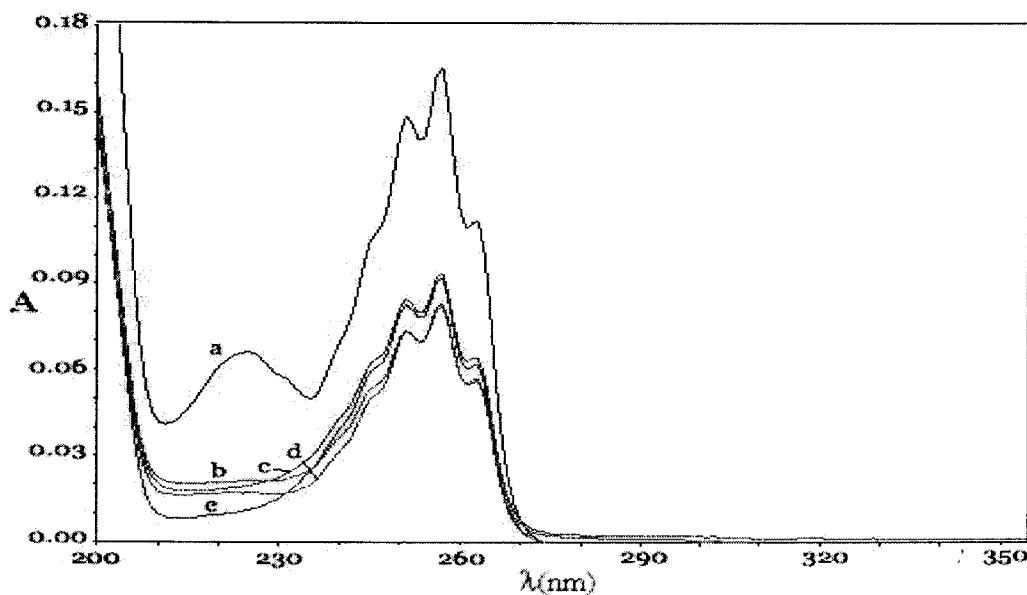
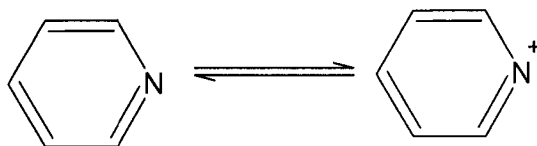


Figure IV.14: Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour la pyridine ( $10^{-5}$  M) en absence et présence du HCl dans le mélange eau-méthanol (50 %)

a:  $\alpha = 0$ ; b:  $\alpha = 0,25$ ; c:  $\alpha = 0,5$ ; d:  $\alpha = 0,75$  et e:  $\alpha = 1$

La figure IV.14 représente le spectre du dosage de la pyridine avec l'ion hydronium pour une concentration de  $10^{-5}$  M.



pyridine non protonée (A)

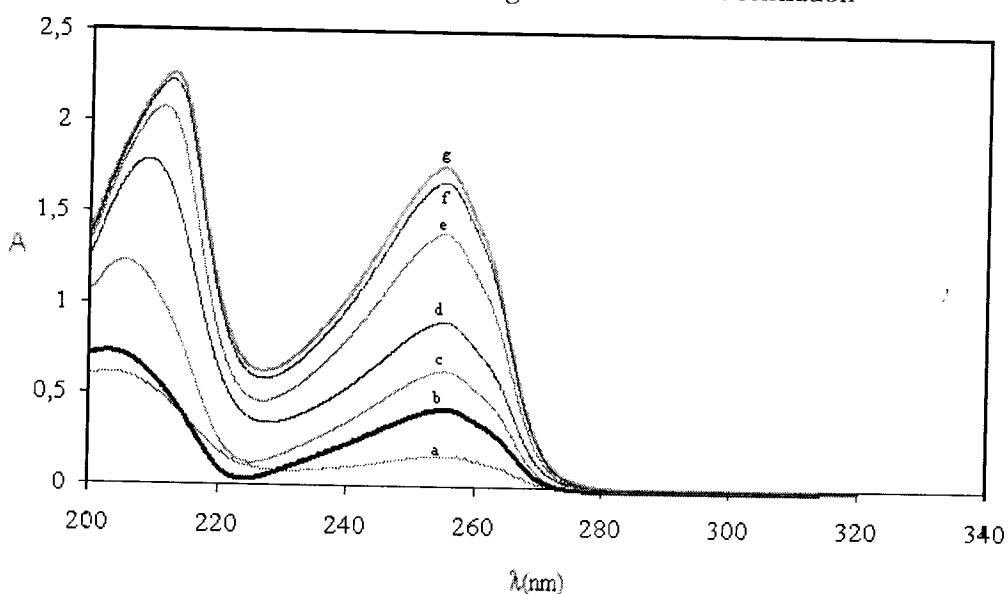
pyridine protonée (B)

Figure IV.15: Schéma de l'équilibre entre les formes protonée et non protonée de la pyridine

Avant l'ajout de l'acide chlorhydrique ( $\alpha = 0$ ), on remarque l'existence de deux bandes  $n \rightarrow \pi^*$  et la  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la première apparaît à 225 nm tandis que la deuxième à 257,6 nm. Ceci est en accord avec ceux obtenu par Bernard et coll. [26] dans éthanol 95 %.

Pour  $\alpha > 0$ , la première bande est absente. Ceci est évident car la pyridine est totalement protonée et les bandes  $\pi \rightarrow \pi^*$  persistent mais diminuent en valeur d'absorbance. Cette diminution est nette entre  $\alpha = 0$  ( $\lambda = 0,165$  nm) et  $\alpha = 0,25$  ( $\lambda = 0,092$  nm) puis se stabilise. Pour  $\alpha = 0,5$  la longueur d'onde est 0,093 nm, pour  $\alpha = 0,75$ ; est de 0,082 nm et pour  $\alpha = 1$ , elle est de l'ordre de 0,083 nm.

La figure IV.16 décrit la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations. Le polymère ne présente pas d'absorption dans le visible. Dans l'UV, deux bandes d'absorption d'intensités relativement fortes l'une par rapport à l'autre apparaissent à 205 nm ( $n \rightarrow \pi^*$ ) et 258 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) dans le mélange eau-méthanol (50%). La deuxième bande apparaît au même endroit aussi bien pour le monomère (pyridine) que pour le polymère (P4VP). Nous constatons que l'absorbance du P4VP4 augmente avec sa concentration



**Figure IV.16: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations en P4VP4**

*a:  $10^{-3}$  M; b:  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; c:  $2,88 \cdot 10^{-3}$  M; d:  $5 \cdot 10^{-3}$  M; e:  $6 \cdot 10^{-3}$  M; f:  $7,50 \cdot 10^{-3}$  M et g:  $10^{-2}$  M.*

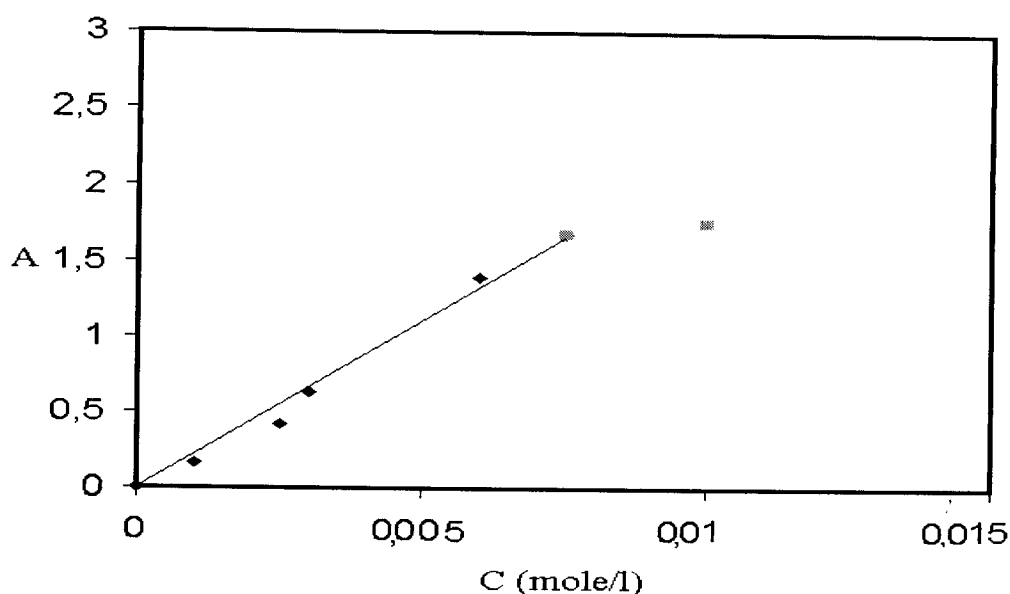


Figure IV.17: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour P4VP4 dans le mélange eau-méthanol (50 %) à  $\lambda = 258$  nm.

La figure IV.17 montre le domaine d'application de la loi de Beer Lambert à  $\lambda = 258$  nm. Les spectres du dosage du poly(4-vinylpyridine) par l'acide chlorhydrique sont représentés sur les figures IV.18 et IV.19 pour des concentrations respectives  $2,88 \cdot 10^{-3}$  M et  $6 \cdot 10^{-3}$  M.

Avant l'ajout de l'acide chlorhydrique ( $\alpha = 0$ ), on remarque l'existence de deux bandes  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ , et l'absence de la forme protonée et par conséquent absence de la forme  $\pi' \rightarrow \pi'^*$ .

Après neutralisation ( $\alpha > 0$ ), on remarque un mélange de formes A et de B en d'autres termes, la présence des bandes  $n \rightarrow \pi^*$  (forme non protonée) et des bandes  $\pi \rightarrow \pi^*$ ;  $\pi' \rightarrow \pi'^*$  (forme protonée B et non protonée A)

Pour  $C_{p4vp} = 2,88 \cdot 10^{-3}$  M et  $6 \cdot 10^{-3}$  M, il y a apparition d'un pic à 230,50 nm ( $\pi' \rightarrow \pi'^*$ ) pour  $\alpha = 0,25$  et disparition total du pic à  $\lambda = 205$  nm pour  $\alpha = 0,65$ . La variation n'est pas trop prononcée pour  $\alpha > 0,65$ ; Pour  $\alpha \gg 1$ , il n'y a aucun changement du pic et par conséquent une certaine stabilité apparaît.

Les figures IV.18 et IV.19 montrent un point isobestique traduisant l'équilibre qui existe entre la forme protonée et la forme non protonée. L'augmentation de la première bande est due à l'apparition de la deuxième bande qui entraîne la première. La forme qui disparaît est à l'origine de la forme qui apparaît. La bande à 230,50 nm est une accumulation de la  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi' \rightarrow \pi'^*$  du cycle chargé.

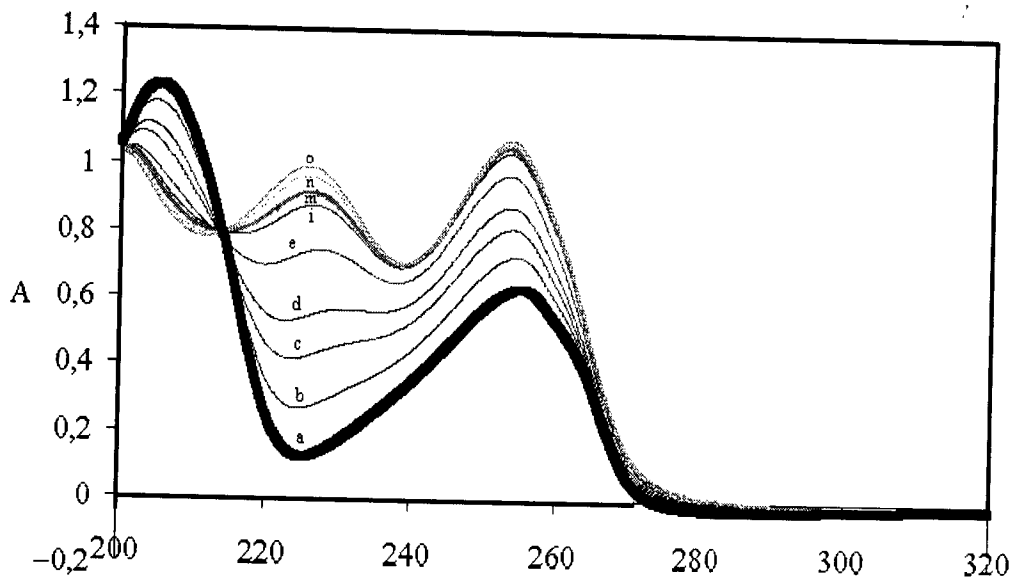


Figure IV.18: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour P4VP4 ( $2,88 \cdot 10^3 M$ ) en absence et en présence du HCl

a:  $\alpha = 0$ ; b:  $\alpha = 0,05$ ; c:  $\alpha = 0,15$ ; d:  $\alpha = 0,25$ ; e:  $\alpha = 0,5$ ;  
 i:  $\alpha = 0,65$ ; m:  $\alpha = 0,75$ ; n:  $\alpha = 0,9$  et o:  $\alpha = 1$ .

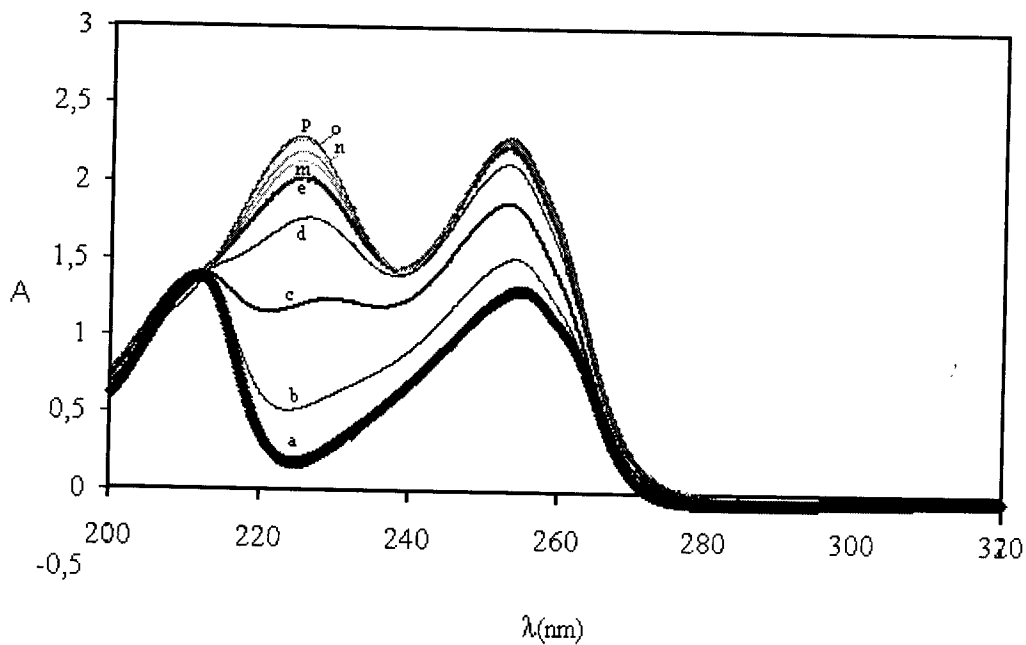


Figure IV.19: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour P4VP4 ( $6 \cdot 10^3 M$ ) en présence et en absence du HCl

a:  $\alpha = 0$ ; b:  $\alpha = 0,05$ ; c:  $\alpha = 0,15$ ; d:  $\alpha = 0,25$ ; e:  $\alpha = 0,5$ ;  
 m:  $\alpha = 0,65$ ; n:  $\alpha = 0,75$ ; o:  $\alpha = 0,9$  et p:  $\alpha = 1$ .



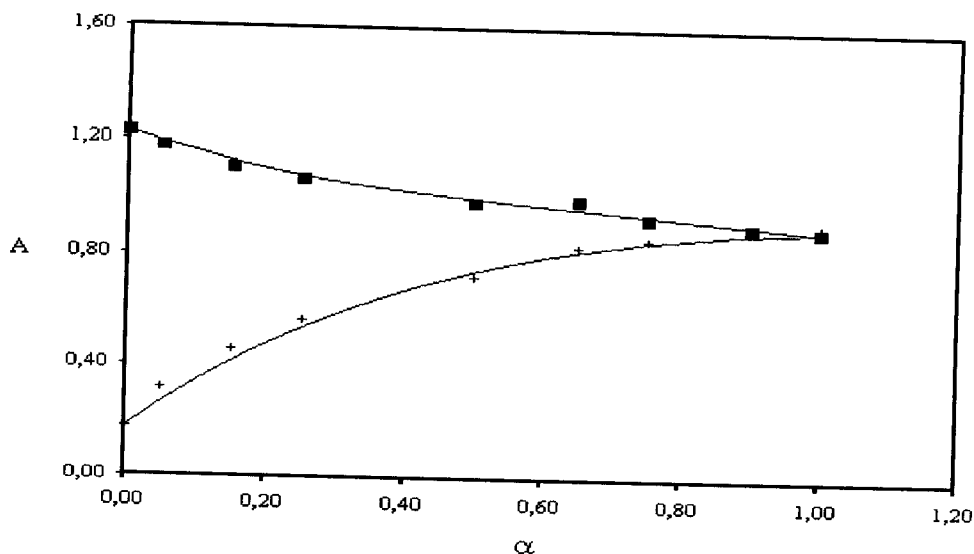


Figure IV.20: Absorbance en fonction de  $\alpha$  pour P4VP ( $2,88 \cdot 10^{-3} M$ ) en présence de HCl

+ : à  $\lambda = 230,50$  nm et ■ : à  $\lambda = 205$  nm

La figure IV.20 montre la variation de l'absorbance en fonction de  $\alpha$ . Pour  $\lambda = 205$  nm; l'absorbance diminue rapidement jusqu'à  $\alpha = 0,2$ ; après cette valeur; l'absorbance diminue lentement puis se stabilise à partir de  $\alpha = 0,6$ . Pour  $\lambda = 230,5$  nm, l'absorbance augmente jusqu'à ce qu'elle se stabilise à  $\alpha$  égal 0,6. Ceci montre qu'à partir de  $\alpha = 0,6$ ; il y a une saturation des charges et par conséquent la conformation ne change pas.

On peut dire que la conformation change pour  $\alpha$  égal à 0,2 (apparition du point isobestique); un équilibre entre N et N<sup>+</sup> apparaît jusqu'à  $\alpha$  égal à 0,6 où il y a une stabilité de la conformation.

#### IV6.4. Suivi par RMN<sup>1</sup>H le comportement du P4VP- H<sup>+</sup>

Le but de cette étude RMN est de confirmer que la structure de P4VP4 ne change pas après  $\alpha > 0,6$ . Nous avons noté les carbones du noyau d'un indice représentant le n° du carbone tel qu'il est montré dans la figure II.1.

Les spectres du P4VP seul et P4VP protoné sont donnés dans la figure IV.21. Pour le dosage RMN<sup>1</sup>H du P4VP par HCl, nous avons utilisé les mêmes conditions qu'en potentiométrie et UV. Nous avons choisi d'étudier l'influence de l'acide chlorhydrique sur le déplacement de H<sub>2</sub>

et  $H_3$  du P4VP. Le doublet d'azote influe sur  $H_2$  et  $H_3$ . Après l'ajout du HCl (à  $\alpha$  égal à 0,15), il y a présence de la forme protonée et non protonée et par suite; il y a une influence beaucoup plus sur  $H_3$  que  $H_2$ . La valeur de  $H_3$  varie de 6,87 à 7,6; celle de  $H_2$  varie de 8,18 à 8,4. Pour  $\alpha$  supérieur ou égal à 0,6; il n'y a pas de changement sur le déplacement, ceci a été observé par l'UV où il y a une stabilité des bandes à partir de  $\alpha = 0,6$ . Ceci signifie que le déblindage est bien lié à l'association des ions hydrogènes avec le P4VP. On peut interpréter ce déplacement des pics par l'existence d'un équilibre rapide entre le N et le  $N^+$ . Ces suppositions sont faites car nous ne pouvons pas discerner les pics de départ des nouveaux pics  $N^+$ .

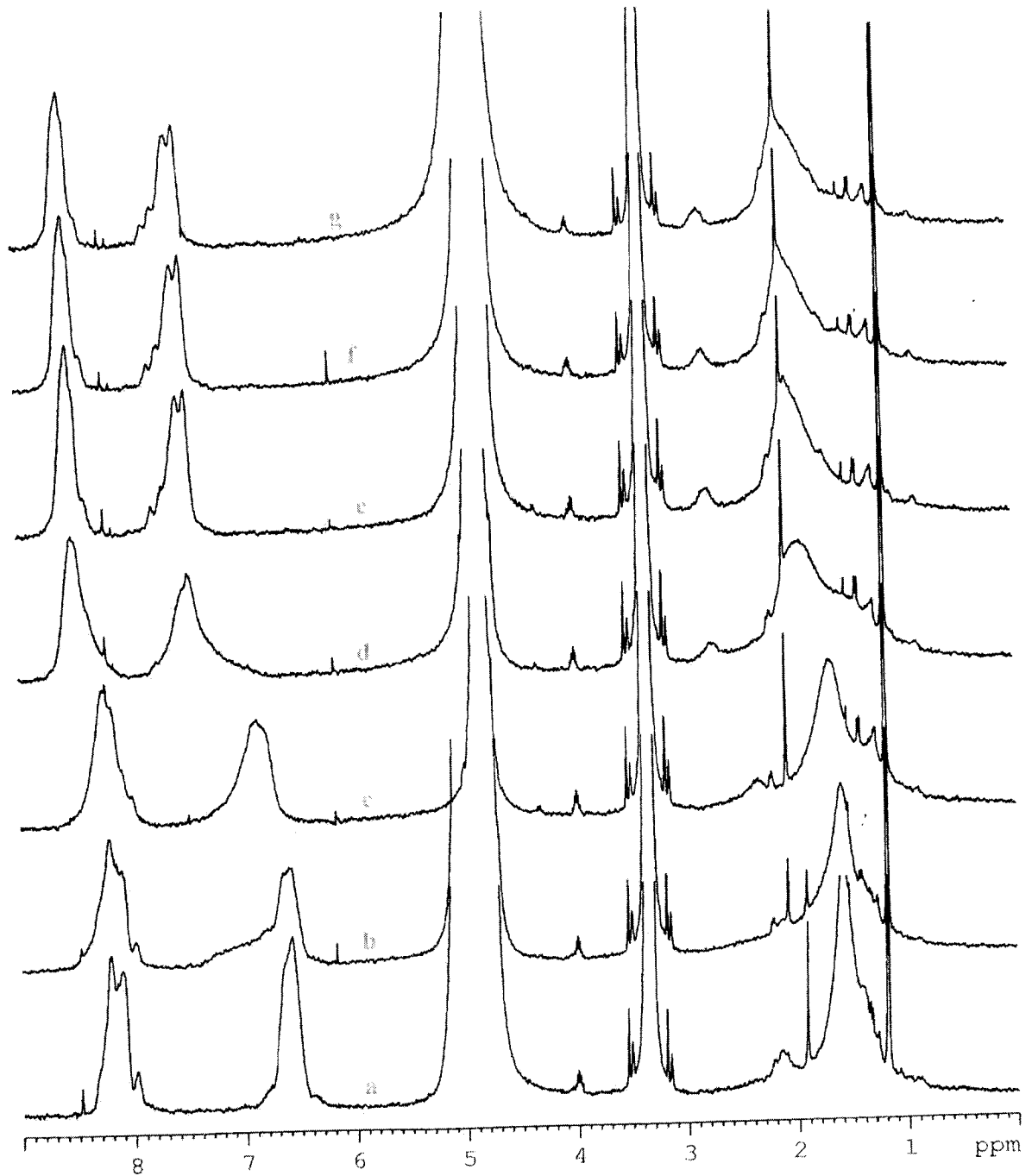


Figure IV.21: Spectres RMN<sup>1</sup>H du P4VP4 ( $2,88 \cdot 10^{-3}$  M) en présence de HCl dans le mélange deutéré d'eau-méthanol (50 %)

a:  $\alpha = 0$ ; b:  $\alpha = 0,15$ ; c:  $\alpha = 0,3$ ; d:  $\alpha = 0,45$ ;

e:  $\alpha = 0,6$ ; f:  $\alpha = 0,75$ ; g:  $\alpha \gg \gg 1$

## IV.7. INTERACTION DES P4VP-HCl DANS LE MELANGE EAU-METHANOL. ETUDE DANS LE DOMAINE CONCENTRE

### IV.7.1. Etude potentiométrique

#### VI.7.1.1. Variation du pH d'une solution P4VP-HCl

Les figures IV.22 et IV.23 décrivent l'évolution du pH du P4VP lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique. Nous avons refait la même étude que celle faite dans le domaine dilué.

Les figures IV.22 et IV.23, nous montrent que le pH augmente avec la concentration en P4VP1 et P4VP10 pour le "domaine concentré" et pour  $\alpha$  compris entre 0 et 1. Pour  $\alpha$  supérieur à 1, on remarque que le pH diminue avec la concentration en P4VP. Cette inversion d'acidité est observée pour les deux masses dans ce "domaine concentré". Pour le "domaine dilué", nous observons un comportement inverse, le pH diminue avec la concentration en polymères P4VP1 et P4VP10. Nous constatons que le P4VP de faible masse joue un rôle tampon supérieur à celui du P4VP de forte masse. Le P4VP10 maintient le pH supérieur à celui de P4VP1 pour les mêmes conditions. Le doublet de l'azote dans le cas du P4VP10 est plus libre que celui du P4VP1. Ceci favorise une meilleure pénétration des protons  $H^+$  en excès à l'intérieur de la chaîne pour le P4VP10.

Dans le domaine concentré, les données expérimentales montrent que, pour les mêmes concentrations en polymères, le pH des solutions de P4VP1 de forte masse est inférieur au pH des solutions de P4VP10 de faible masse. Pour  $\alpha$  inférieur ou égal à 0,5; le pH chute rapidement en fonction de la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée. Pour  $\alpha$  supérieur ou égal à 0,5; le pH ne varie que très peu. Les données expérimentales indiquent aussi que le monomère laisse son doublet électronique plus libre que la base macromoléculaire de faible masse et plus libre que celle de forte masse (même observation qu'en système dilué).

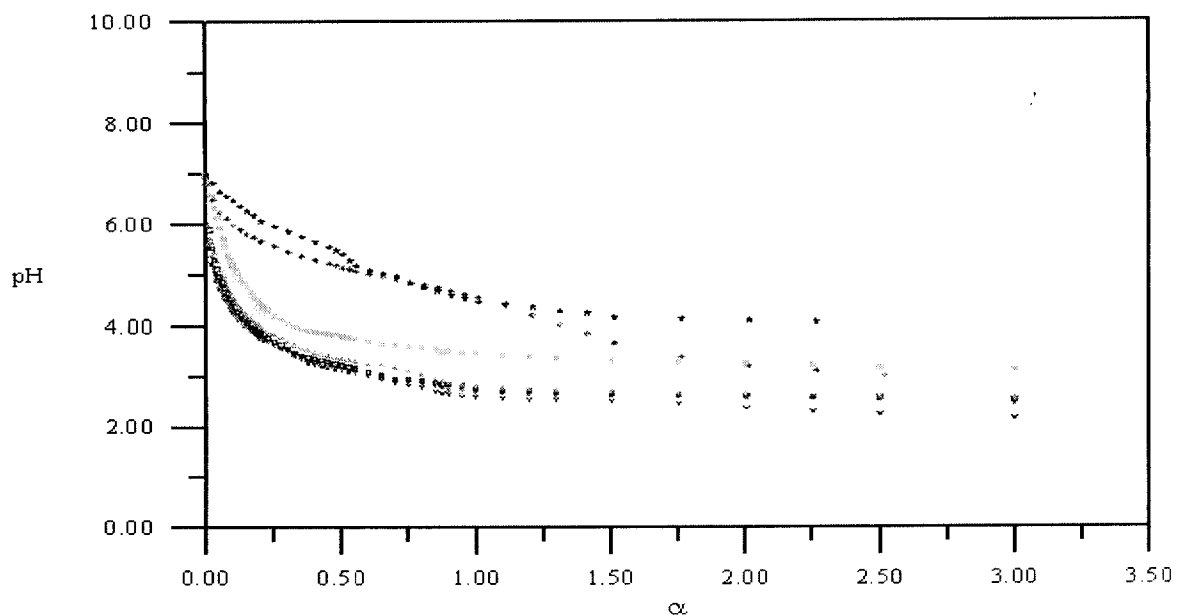


Figure IV.22: Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP1 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %).

× :  $C_{P4VP} = 0,2$  M; \* :  $C_{P4VP} = 0,15$  M; ◊ :  $C_{P4VP} = 0,1$  M; □ :  $C_{P4VP} = 0,08$  M; - :  $C_{P4VP} = 0,065$  M;  
 :  $C_{P4VP} = 0,05$  M; :  $C_{P4VP} = 0,03$  M; ⊞ :  $C_{P4VP} = 0,01$  M; ◊ :  $C_{Etpy} = 0,248$  M.

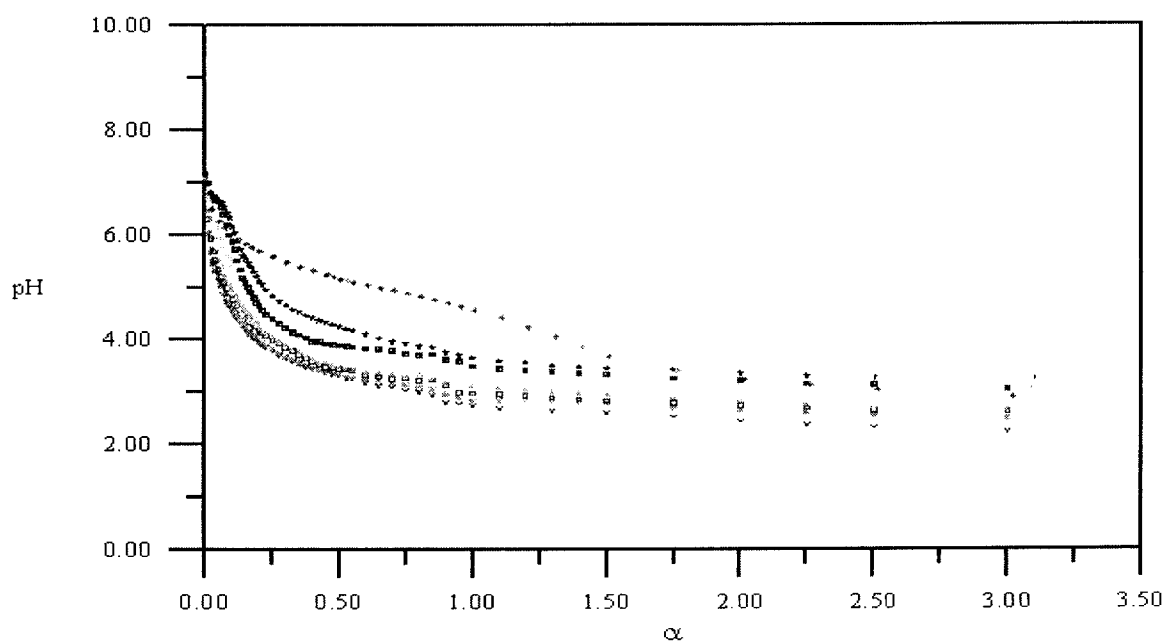


Figure IV.23: Variation du pH en fonction de  $\alpha$  à différentes concentrations en P4VP10 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %).

× :  $C_{P4VP} = 0,2$  M; \* :  $C_{P4VP} = 0,15$  M; ◊ :  $C_{P4VP} = 0,1$  M; □ :  $C_{P4VP} = 0,08$  M; - :  $C_{P4VP} = 0,065$  M;  
 :  $C_{P4VP} = 0,05$  M; :  $C_{P4VP} = 0,03$  M; ⊞ :  $C_{P4VP} = 0,01$  M; ◊ :  $C_{Etpy} = 0,248$  M.

#### IV.7.1.2. Variation du pKa d'une solution P4VP-HCl

Les figures IV.24 et IV.25 décrivent la variation du pKa du P4VP lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique.

- l'allure générale de la variation du pKa en fonction de  $\alpha$ , est la même pour les deux échantillons P4VP1 et P4VP10. Le pKa diminue avec le degré de neutralisation jusqu'à une valeur minimale. Après cette valeur, le pKa diminue lentement et croît pour  $\alpha$  supérieur à 0,6. A l'exception des concentrations comprises entre 0,2 M et 0,1 M où le pKa diminue jusqu'à  $\alpha$  0,9. Les pKa de chacun des deux échantillons P4VP1 et P4VP10 convergent vers une même valeur pour  $\alpha$  proche de 0,8;
- par comparaison au pKa de l'éthylpyridine, les pKa des P4VP1 et P4VP10 enregistrent une grande chute à cause des effets stériques et électrostatiques dus à la présence des fonctions basiques sur la chaîne macromoléculaire; (cette chute est plus prononcée que dans le domaine dilué);
- les valeurs des pKa de l'échantillon de forte masse P4VP1 sont plus faibles que celles de l'échantillon P4VP10 de faible masse; donc l'échantillon P4VP10 de faible masse est plus basique que le P4VP1. Les fonctions basiques pyridiniques sont donc plus réactives dans les P4VP de faibles masses;
- les pKa des deux échantillons augmentent avec la concentration dans l'intervalle de  $\alpha$  [0-0,8]. La force de basicité augmente avec la prépondérance des sites pyridiniques dans la solution et d'une façon indépendante de la taille de la macromolécule. En effet, la concentration en polymère empêche l'expansion des chaînes sous l'effet stérique. Les conformations des chaînes macromoléculaires sont donc imposées par l'encombrement dû aux fortes concentrations en polymère. Pour  $\alpha > 0,6$  (concentrations comprises entre 0,01 et 0,08 M) et pour  $\alpha > 0,8$  (concentrations comprises entre 0,1 et 0,2 M); le pKa augmente car l'acide chlorhydrique présent en grande quantité, joue le rôle d'un électrolyte simple. La force ionique de la solution augmente et provoque une contraction de la macromolécule par la formation de paires d'ions et donc une augmentation du pKa.

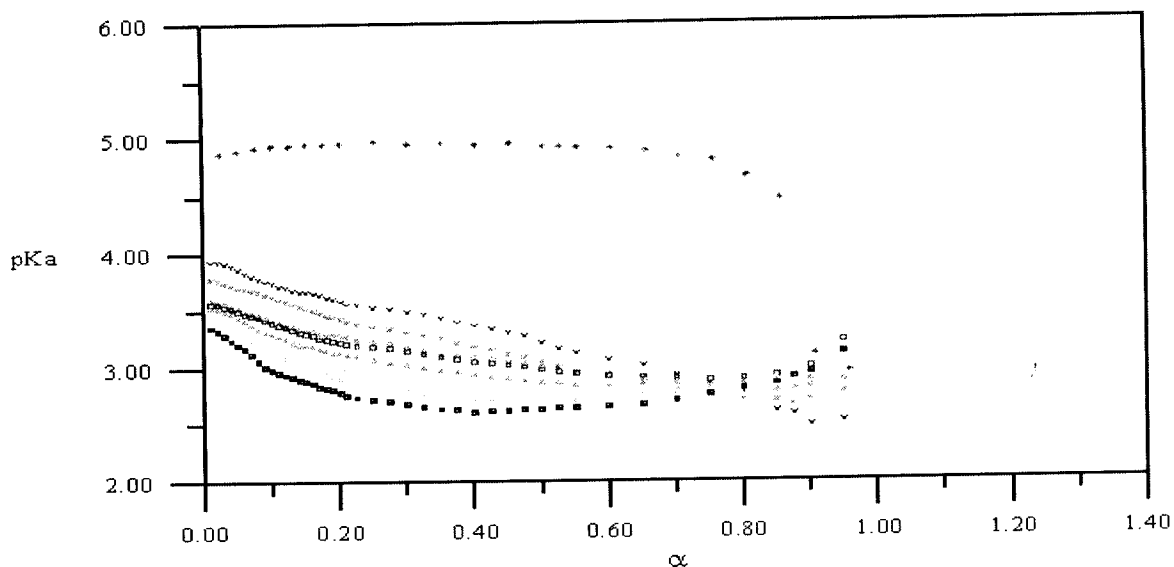


Figure IV.24: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP1 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %).

+ :  $C_{P4VP} = 0,798.10^{-3} M$ ; \* :  $C_{P4VP} = 4,06.10^{-3} M$ ; :  $C_{P4VP} = 3.10^{-3} M$ ; o :  $C_{P4VP} = 2,42.10^{-3} M$ ;  
 - :  $C_{P4VP} = 2,03.10^{-3} M$ ; . :  $C_{P4VP} = 1,5.10^{-3} M$ ; < :  $C_{P4VP} = 7,98.10^{-4} M$ ; square :  $C_{P4VP} = 4,06.10^{-4} M$ ;  
 triangle :  $C_{P4VP} = 1,6.10^{-4} M$ ; diamond :  $C_{Eipy} = 0,248 M$ .

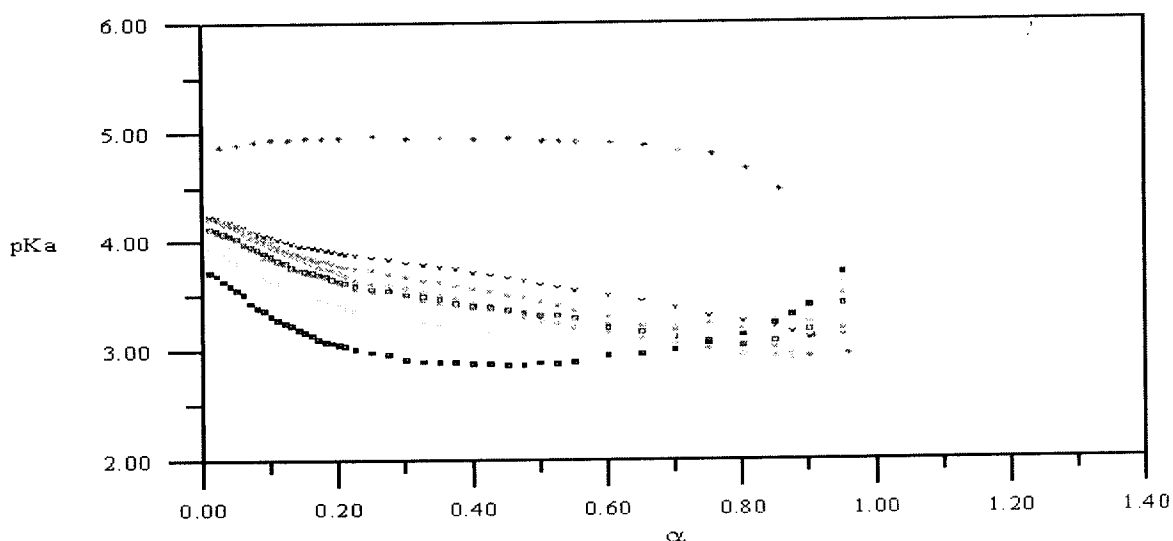


Figure IV.25: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP10 et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50 %)

x :  $C_{P4VP} = 0,2 M$ ; \* :  $C_{P4VP} = 0,15 M$ ; o :  $C_{P4VP} = 0,1 M$ ; square :  $C_{P4VP} = 0,08 M$ ; - :  $C_{P4VP} = 0,065 M$ ;  
 . :  $C_{P4VP} = 0,05 M$ ; :  $C_{P4VP} = 0,03 M$ ; square with cross :  $C_{P4VP} = 0,01 M$ ; diamond :  $C_{Eipy} = 0,248 M$ .

Pour une concentration de 0,03 M; le pKa évolue de la façon suivante:

- Zone 1 ( $0 < \alpha < 0,2$ ), le pKa chute brutalement (forme compacte)
- Zone 2 ( $0,2 < \alpha < 0,4$ ), le pKa diminue lentement (transition)
- Zone 3 ( $0,4 < \alpha < 0,6$ ), le pKa demeure constant (forme expansée et condensation de Manning).
- Zone 4 ( $0,6 < \alpha < 1$ ), le pKa augmente (formation de paires d'ions)

La forte décroissance du pKa au début du titrage du P4VP est due aux interactions électrostatiques entre les charges positives  $H^+$  et les doublets libre de l'azote.

Contrairement aux conclusions de Mandel [23] qui considère que l'influence de la concentration pourrait être négligée, nous montrons ici que la variation du pKa en fonction de  $\alpha$  dépend de la concentration du P4VP et légèrement de taille du P4VP dans un large domaine de concentration et de masse.

#### IV.7.1.3. Ajustement du pKa par la méthode de Mandel

La figure IV.26 représente l'ajustement de pKa par la méthode de Mandel (voir IV.6.1.3) dans le "domaine concentré" pour le P4VP1 et le P4VP10. La représentation de Mandel permet d'estimer  $pK_0$  en extrapolant pKa à  $\alpha \rightarrow 0$  et de relier directement  $\Delta pK_a$  à l'énergie libre d'interaction électrostatique.

Pour les P4VP, des polynômes de degrés 3 ou 8 représentent parfaitement la variation du pKa en fonction du degré de neutralisation dans les limites d'erreurs expérimentales. Nous avons choisi le polynôme de degré 8 qui donne le meilleur degré de corrélation. La taille du P4VP a plus d'effet sur le pKa dans ce domaine concentré qu'en dilué.



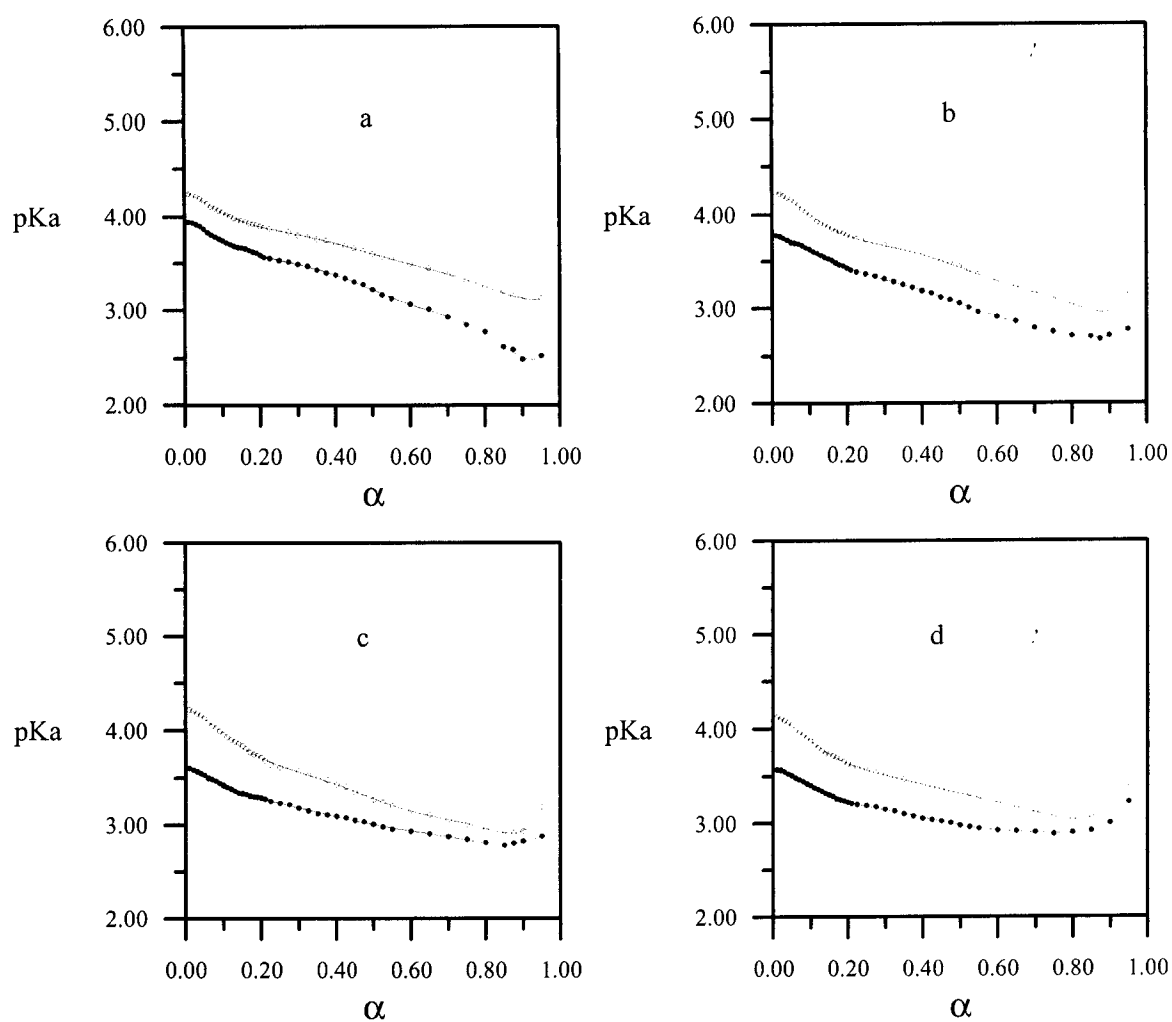


Figure IV.26: Ajustement de pKa par un polynôme de Mandel du huitième degré pour les P4VP1 et P4VP10 dans le mélange eau-méthanol (50 %)

a: C = 0,2 M; b: C = 0,15 M; c: C = 0,1 M; d: C = 0,08 M;

e: C = 0,065 M; f: C = 0,05 M; g: C = 0,03 M; h: C = 0,01 M

○ P4VP10

● P4VP1

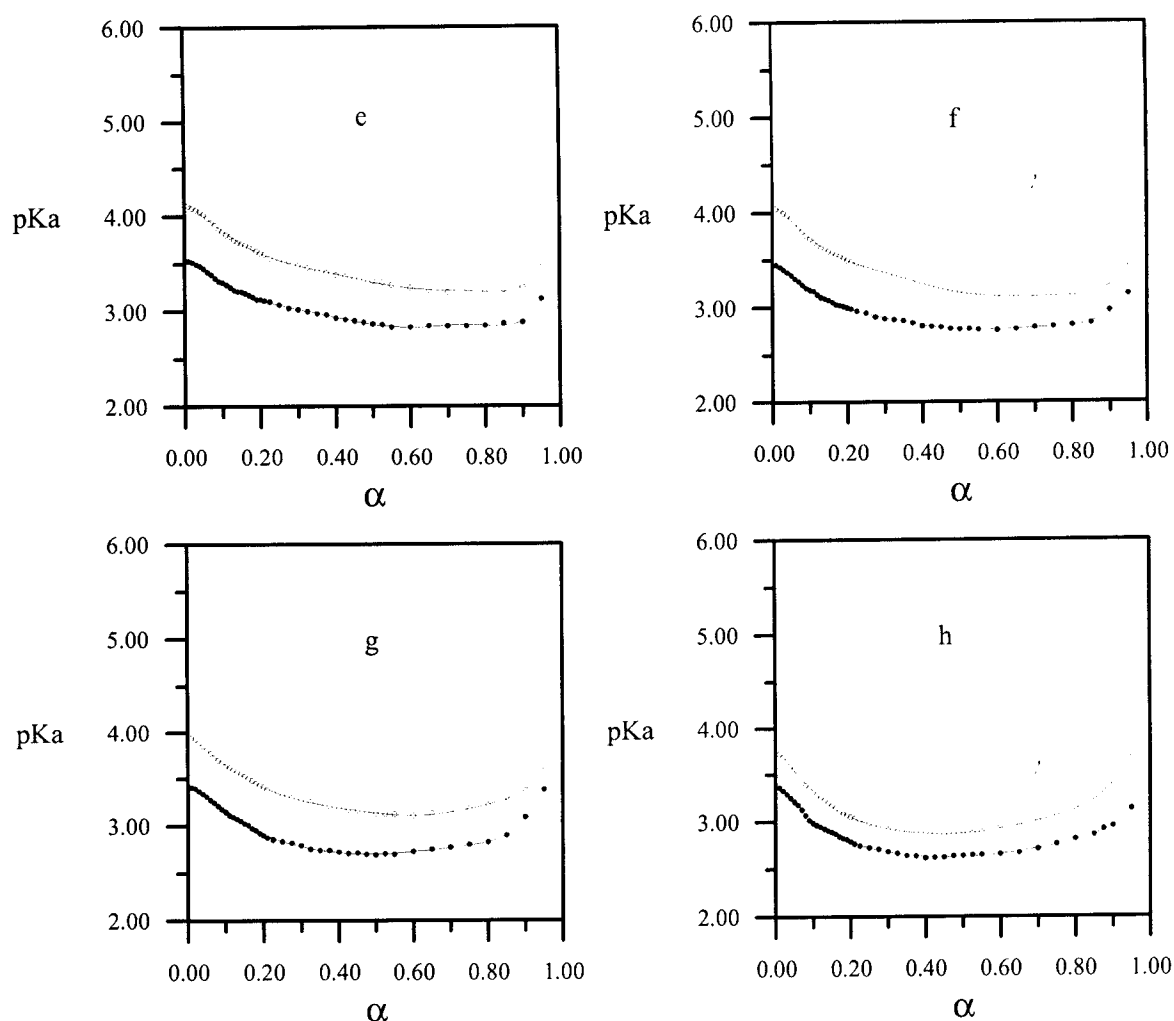


Figure IV.26 (suite): Ajustement de pKa par un polynôme de Mandel du huitième degré pour les P4VP1 et P4VP10 dans le mélange eau-méthanol (50 %)

a:  $C = 0,2 \text{ M}$ ; b:  $C = 0,15 \text{ M}$ ; c:  $C = 0,1 \text{ M}$ ; d:  $C = 0,08 \text{ M}$

e:  $C = 0,065 \text{ M}$ ; f:  $C = 0,05 \text{ M}$ ; g:  $C = 0,03 \text{ M}$ ; h:  $C = 0,01 \text{ M}$

○ P4VP10

● P4VP1

#### IV.7.1.4. Variation de $pK_0$ en fonction de la concentration

La figure IV.27 représente l'évolution du  $pK_0$  en fonction de la concentration.  $pK_0$  augmente avec la concentration. Le  $pK_0$  de l'éthylpyridine (4,98) est nettement plus élevé que celui du  $pK_0$  de P4VP10 (3,78-4,24) et qui lui-même est plus basique que P4VP1 (3,43-3,98). L'augmentation de la concentration en polymère provoque l'écrantage des interactions électrostatiques.

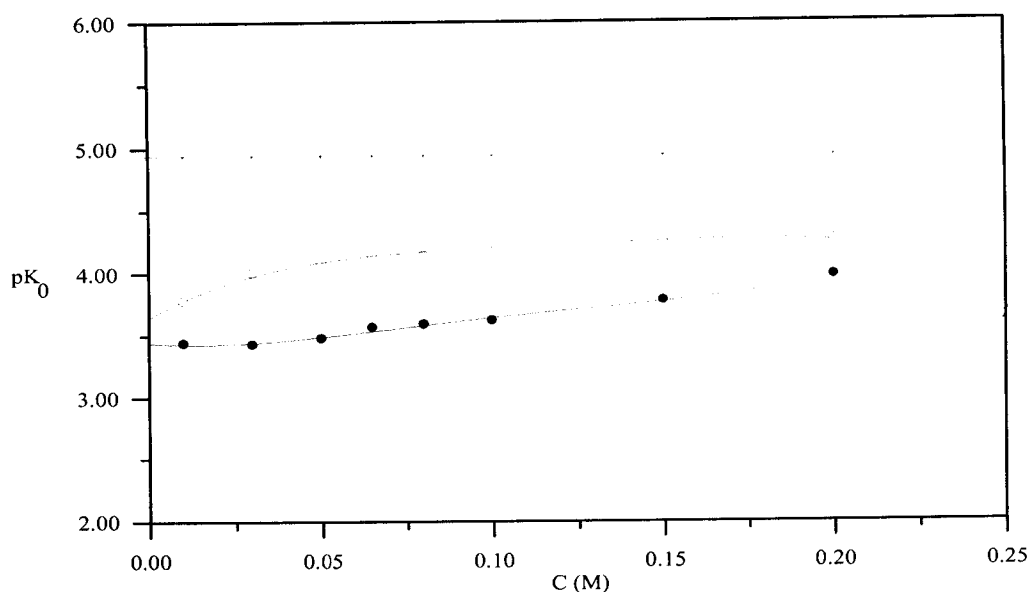


Figure IV.27: Variation de  $pK_0$  en fonction de la concentration

● P4VP1, ○ P4VP10, \* Etpy

Nous constatons que l'effet de taille est plus notable que dans le domaine dilué.

#### IV.7.2. Etude conductimétrique

Les figures IV.28 et IV.29 représentent la variation de la conductivité de la solution P4VP4 en fonction de  $\alpha$  et pour des concentrations de 0,04 M et 0,05 M.

Nous remarquons une augmentation de la pente à partir de  $\alpha_c$  0,2 (conforme avec le tableau IV.2), ceci indique un changement des dimensions moyennes du polymère.

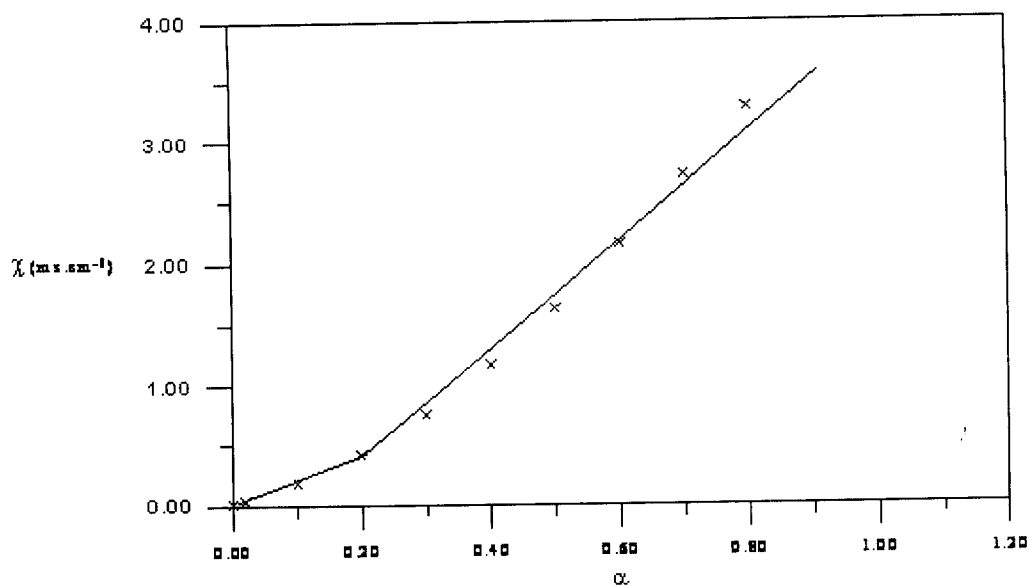


Figure IV.28: Variation de la conductivité du P4VP4 (0,04 M) dans le mélange eau-méthanol (50 %) en fonction de  $\alpha$ .

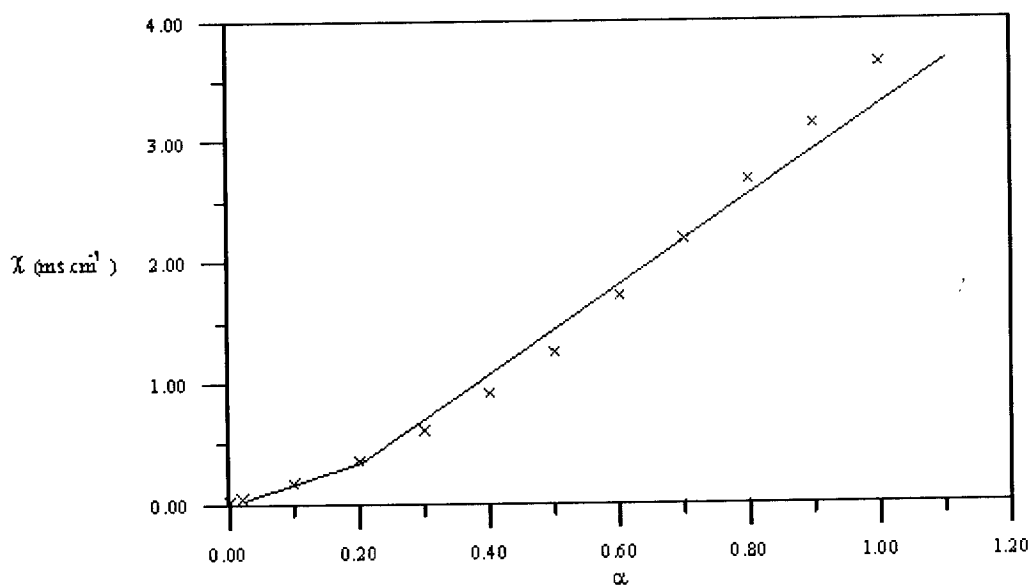
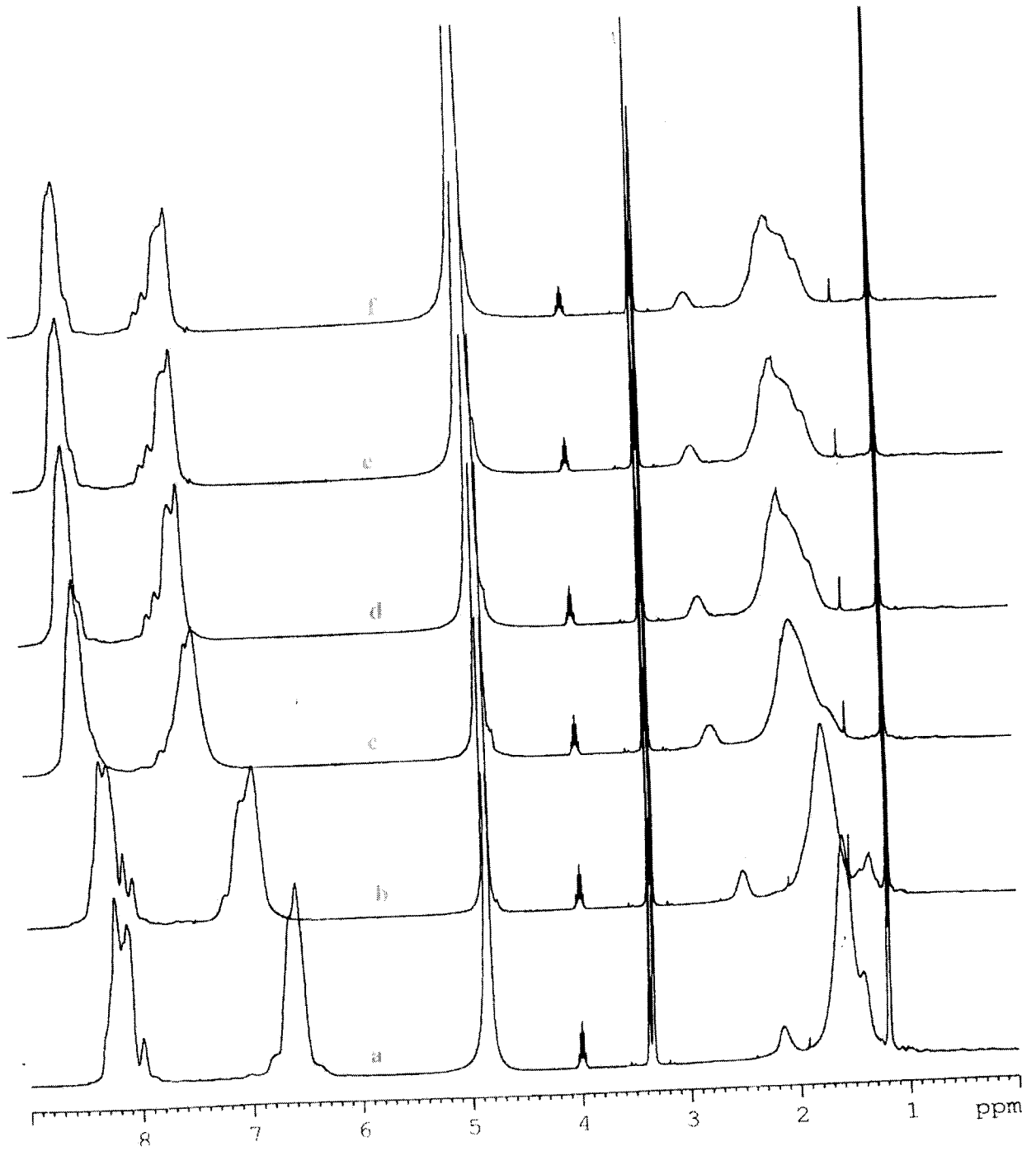


Figure IV.29: Variation de la conductivité du P4VP4 (0,05 M) dans le mélange eau-méthanol (50 %) en fonction de  $\alpha$ .

### IV.7.3 Suivi par RMN<sup>1</sup>H le comportement du P4VP- H<sup>+</sup>

Nous avons refait la même étude RMN <sup>1</sup>H que celle du domaine dilué et nous avons obtenu le même résultat (figure IV.30) c.a.d pour  $\alpha$  supérieur ou égal à 0,6 il y a une stabilité de conformation. Ceci confirme qu'il existe un équilibre entre N et N<sup>+</sup> quel que soit la concentration en poly(4-vinylpyridine).





*Figure IV.30: Spectres RMN<sup>1</sup>H du P4VP4 (0,1 M) dans le mélange deutéré eau-méthanol (50 %).*

*a:  $\alpha = 0$ , b:  $\alpha = 0,15$ , c:  $\alpha = 0,3$ .*

*d:  $\alpha = 0,45$ , e:  $\alpha = 0,6$ , f:  $\alpha = 0,75$ .*

## IV.8. INTERACTION DES P4VP-HCl DANS L'EAU.

### ETUDE DANS LE DOMAINE DILUE

#### IV.8.1. Etude potentiométrique

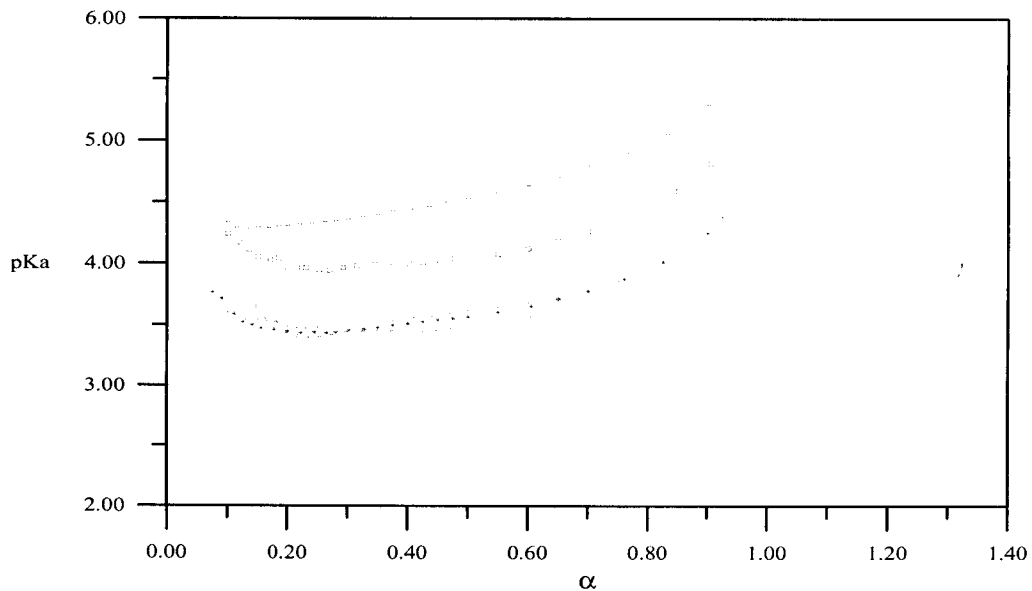
##### IV.8.1.1. Variation du pKa d'une solution P4VP-HCl

Nous avons déjà montré dans IV.6.1 que la taille a un effet minime sur la variation du pH et du pKa en fonction de  $\alpha$ . Nous avons choisi dans cette partie le P4VP4 de masse moyenne viscosimétrique  $16,83 \cdot 10^4$  g/mole.

Fuoss et coll [3] sont les premiers à avoir étudié les titrations potentiométriques des poly(4-vinylpyridine) (s) en milieu aqueux. Ils ont utilisé le P4VP partiellement quaternisé (10 à 15 %) pour le rendre hydrosoluble. Ils ont suivi la variation du pKa en fonction du degré de neutralisation dans l'intervalle de  $\alpha$  (0 - 0,5). Les résultats indiquent que le pKa à la demi neutralisation ( $\alpha = 0,5$ ) et le  $pK_0$  du P4VP quand  $\alpha$  tend vers zéro sont considérablement plus petits que le pKa de l'éthylpyridine aux mêmes valeurs de  $\alpha$ .

La figures IV.31 décrit la variation du pKa du P4VP lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique. Elle montre que:

- Le pKa diminue avec le degré de neutralisation jusqu'à une valeur minimale de l'ordre de 0,35 (ceci est en accord avec la valeur calculée du tableau IV.2) pour des concentrations comprises entre  $1,6 \cdot 10^{-4}$  M et 0,04 M. Après cette valeur, le pKa se stabilise puis croît après avoir atteint le minimum de l'ordre de 0,6.
- Le pKa de la 4-éthylpyridine dans l'eau est de 6,14
- Les pKa des P4VP enregistrent une chute à cause des effets stériques et électrostatiques dus à la présence des fonctions basiques sur la chaîne macromoléculaire.
- Les pKa de P4VP augmentent avec la concentration dans l'intervalle de  $\alpha$  [0,15-1]. Pour  $\alpha > 0,6$ ; le pKa augmente car l'acide chlorhydrique présent en grande quantité, joue le rôle d'un électrolyte simple.
- Le pKa ne varie pas énormément donc la conformation ne varie pas.
- Le pKa diminue avec la concentration.
- Le pKa ne change pas pour des concentrations comprises entre  $7,98 \cdot 10^{-3}$  M et 0,04 M. Pour des concentrations comprises entre  $6 \cdot 10^{-4}$  M et  $7,98 \cdot 10^{-3}$  M, Pas d'effet de concentration sur le pKa.



**Figure IV.31: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP4  
("domaine dilué")**

$$\alpha: C_{P4VP} = 0,04 \text{ M}; * : C_{P4VP} = 0,01 \text{ M}; \times : C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

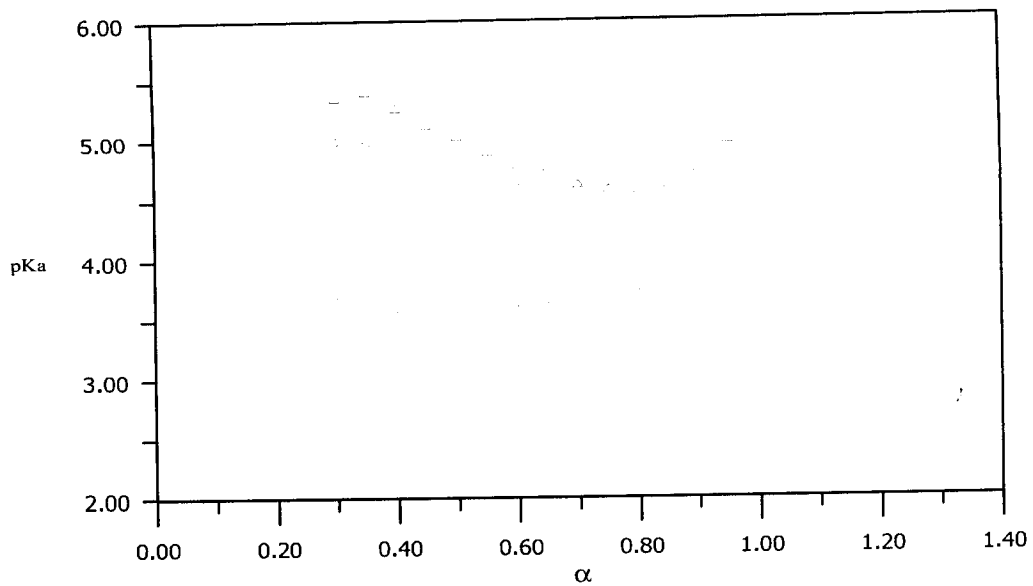
$$\diamond : C_{P4VP} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \square : C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ M} \text{ et } \triangle : C_{P4VP} = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

#### IV.8.1. 2. Effet de sel sur la variation du pKa en fonction de $\alpha$

Satoh et coll [7] ont étudié les titrations potentiométriques des P4VP et P2VP en présence des sels de chlorure de sodium et de sodium benzène sulfonate dans un mélange eau-éthanol 45 %. Il a été trouvé que pour les P4VP aucune différence de comportement n'a été observée entre les deux sels.

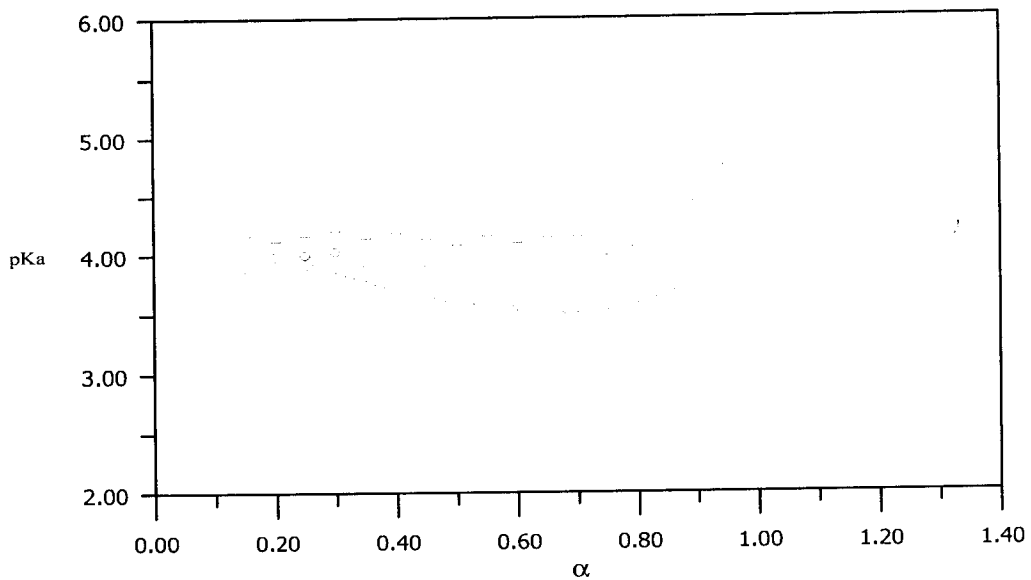
##### IV.8.1.2.1. Effet de NaCl (0,01 M et 0,1 M)

Les figures IV.32 et IV.33 décrivent la variation de pKa du P4VP4 lors de son titrage par l'acide chlorhydrique en présence de NaCl (0,1 M) et NaCl (0,01 M) pour des concentrations en P4VP4 (0,01 M et 0,04 M).



**Figure IV.32: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour P4VP4 (0,01 M) en absence et en présence du NaCl dans l'eau**

x: P4VP seul;  $\Delta$ : en présence de NaCl (0,1 M); O: en présence de NaCl (0,01 M).



**Figure IV.33: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour P4VP4 (0,04 M) en absence et en présence du NaCl**

X: P4VP seul;  $\Delta$ : en présence de NaCl (0,1 M); O: en présence de NaCl (0,01 M).

Ces figures nous montrent que:

- la force ionique de la solution augmente et provoque une contraction de la macromolécule par la formation de paires d'ions et donc une augmentation du pKa;
- l'effet de sel augmente avec la concentration;
- l'effet de la concentration du sel est négligeable en passant de 0,01 M à 0,1 M.





L'effet de polyélectrolyte disparaît par écrantage des groupes ionisés par l'addition du sel.

#### IV.8.1.2.2. Effet des sel NaCl, KCl et MgCl<sub>2</sub> sur le pKa

Les figures IV.34 et IV.35 décrivent l'évolution du pKa en fonction de  $\alpha$  pour P4VP (0,01 M) en présence de différents sels à 0,01 M et 0,1 M.

Nous remarquons qu'en passant de NaCl à KCl à MgCl<sub>2</sub>, qu'il n'y a aucune influence du sel sur le pKa. Le changement de cations des sels n'influe pas sur le pKa.

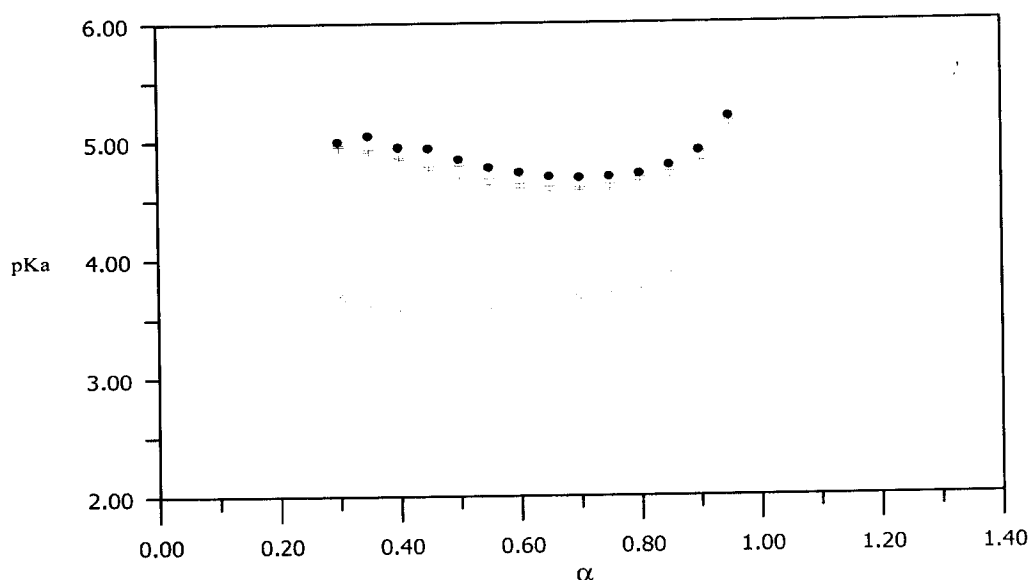


Figure IV.34: Effet de sel (0,01 M) sur la Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour P4VP 4 (0,01 M)

x: P4VP seul; ●: en présence de NaCl;  
 Δ: en présence de KCl; +: en présence de MgCl<sub>2</sub>

L'addition du sel écrante les interactions entre les charges pyridinium donc les stabilise et renforce ainsi la basicité du polymère. Ceci est mieux observé pour la concentration 0,01 M en P4VP que pour la concentration 0,04 M

Bien que l'addition de sel augmente le pKa du P4VP pour tout le domaine de  $\alpha$ , la forme de la courbe ne change pas. L'ajout de sel conduit à un repliement des chaînes, dû à l'effet d'écrantage des répulsions électrostatiques.

### IV.8.2. Etude conductimétrique

La figure IV.35 représente la variation de la conductivité de la solution P4VP4 en fonction de  $\alpha$  pour des concentrations  $2,03 \cdot 10^{-3}$  M dans le mélange eau – méthanol (90 %, 10 %)

Nous remarquons une augmentation de la pente à partir de  $\alpha$  critique 0,3 (conforme avec le tableau IV.2), ceci indique un changement des dimensions moyennes du polymère.

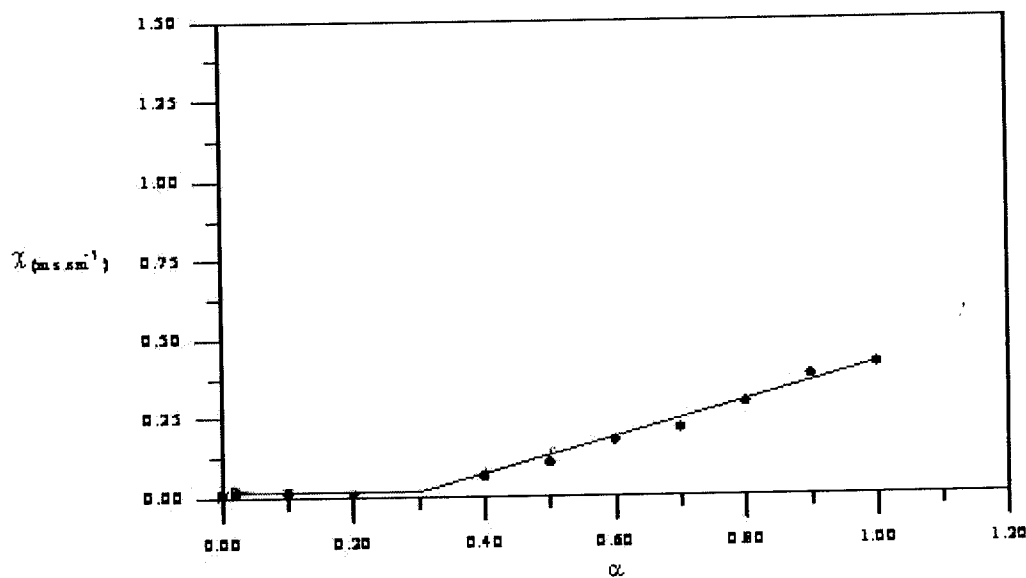
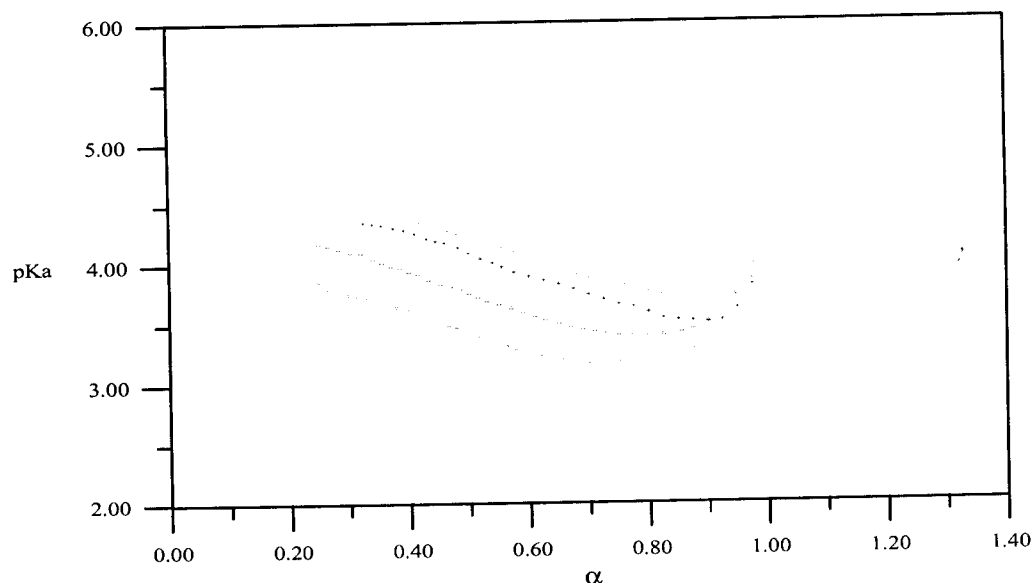


Figure IV.35: Variation de la conductivité du P4VP4 ( $2,03 \cdot 10^{-3}$  M) dans le mélange eau-méthanol (90 % en eau) en fonction de  $\alpha$ .

## IV.9. ETUDE POTENIOMETRIQUE DE L'INTERACTION DES P4VP-HCl DANS L'EAU POUR LE DOMAINE CONCENTRE

Nous avons choisi dans cette partie le P4VP4 dont la masse est intermédiaire entre le P4VP1 et le P4VP10. La figures IV.36 décrit la variation du pKa du P4VP4 lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique.



**Figure IV.36: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP4 dans l'eau "domaine concentré".**

$$\times: C_{P4VP} = 0,196M; +: C_{P4VP} = 0,15 M; \diamond: C_{P4VP} = 0,1M;$$

$$\Delta: C_{P4VP} = 0,065 M; \circ: C_{P4VP} = 0,05 M.$$

Nous rappelons que 0,04 M, c'est la valeur critique obtenue dans le diagramme de phase de solubilité des P4VP en fonction de la concentration.

L'observation de la figure nous conduit aux remarques suivantes:

- Le pKa diminue légèrement avec le degré de neutralisation jusqu'à une valeur minimale de l'ordre de 0,65. Après cette valeur, le pKa croît légèrement.
- Les pKa des P4VP enregistrent une chute moins importante que si le milieu est un mélange eau-méthanol. La structure est plus compacte dans l'eau.
- Les pKa de P4VP diminuent avec la concentration dans l'intervalle de  $\alpha$  [0,25-1]. En effet, la concentration en polymère empêche l'expansion des chaînes sous l'effet des interactions électrostatiques. Les conformations des chaînes macromoléculaires sont donc imposées par l'encombrement dû aux fortes concentrations en polymères. Pour  $\alpha > 0,65$ , le pKa se stabilise puis augmente car l'acide chlorhydrique présent en grande quantité, joue le rôle d'un électrolyte simple.
- Le pKa diminue avec le degré de neutralisation jusqu'à une valeur minimale de l'ordre de 0,9. Après cette valeur, le pKa croît légèrement.

- La diminution du pKa des P4VP4 dans le domaine 2 est plus prononcée que celle observée dans le domaine 1. Cette diminution apparaît dans le domaine de  $\alpha$  compris entre 0,2 et 0,6.
- Les pKa de P4VP4 diminuent avec la concentration dans l'intervalle de  $\alpha$  [0,25-1]. (Inversion de comportement par rapport au domaine 1). Pour  $\alpha > 0,7$ ; le pKa augmente car l'acide chlorhydrique est présent en grande quantité, joue le rôle d'un électrolyte simple.

## IV.10. INTERACTION DES P4VP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> DANS L'EAU

### IV.10.1. Séparation des phases

#### IV.10.1.1. Diagramme de phase du système P4VP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Le polymère a été solubilisé dans le minimum d'éthanol. Ensuite différentes concentrations en polymère et en acide sulfurique dans l'eau ont été préparées. La figure IV.37 représente le diagramme de phases de la concentration du P4VP en fonction de la concentration du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C. Toutes nos observations étant visuelles.

Pour des concentrations en P4VP très diluées 10<sup>-4</sup> M, 10<sup>-3</sup> M et 10<sup>-2</sup> M, les solutions sont totalement homogènes alors que pour des concentrations supérieures à 10<sup>-2</sup> M, une phase précipitée apparaît et pour une concentration de 0,4 M en poly(4-vinylpyridine) et 0,4 M en acide sulfurique il y a une formation de gel. Malheureusement, à partir de ce diagramme, on ne peut rien conclure car nous avons varié l'acidité et les sulfates en même temps. Afin de voir l'effet de sulfate seul, nous avons refait ce diagramme en changeant l'acide sulfurique par le sel du sulfate de sodium à des taux de charges fixes (figure IV.38)

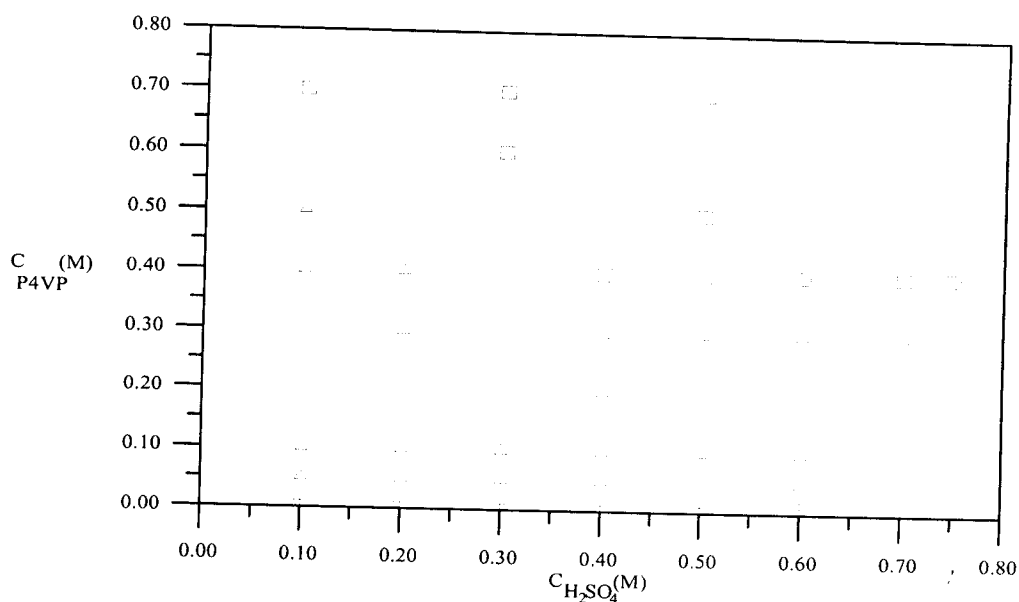


Figure IV.37: Diagramme de phase de la concentration du P4VP4 en fonction de la concentration en  $H_2SO_4$  à  $25^\circ C$

+ : Sol;  $\Delta$  : précipité et  $\square$  : gel

#### IV.10.1.2. Diagrammes de phases des systèmes P4VP4- $Na_2SO_4$ à différents $\alpha$

Le poly(4-vinylpyridine) a été solubilisé dans le minimum d'éthanol puis nous avons préparé différentes concentrations en polymère à des taux de charges fixes en milieu aqueux.

Le sulfate de sodium a été solubilisé dans l'eau. Le pH ( $\alpha$ ) est fixé avec de l'acide chlorhydrique.

La figure IV.38 représente le diagramme de phase de la concentration du P4VP4 en fonction de la concentration du sulfate de sodium pour  $\alpha = 0,1; 0,5$  et  $1$ . Nous noterons toutefois, que le domaine de précipitation est d'autant plus étendu que le taux de charge est faible.

La figure IV.38 montre que le polymère est majoritairement dans la phase précipité ou gel sur tout le domaine de  $\alpha$  dans lequel il y a séparation de phases, ce qui signifie que l'ensemble du polymère précipite quand il a fixé une quantité donnée de sulfate, inférieure à la quantité totale de sulfate présente dans le système.

Un polyélectrolyte, considéré à un degré de neutralisation  $\alpha$  et ayant fixé une certaine fraction d'ions de sulfates peut être assimilé à un copolymère constitué de trois types d'unités monomères différentes:

- **Les unités neutres A** qui peuvent être en mauvais solvant dans l'eau et peuvent participer à la précipitation du polymère.
- **Les unités ionisés B** qui sont responsables du caractère polyélectrolyte du polymère et contribuent d'autant plus à sa solubilité.
- **Les unités P4VP associées avec les sulfates** qui sont insolubles dans l'eau; ce sont les principales espèces responsables de la précipitation.

La figure IV.38a où  $\alpha = 0,1$  (pH = 5,01); nous avons des gels; mais nous ne sommes pas arrivés à un gel complet mais pour des concentrations très faibles comprises entre  $10^{-2}$  M et  $10^{-4}$  M, nous avons une solution homogène.

La figure IV.38b où  $\alpha = 0,5$  (pH = 3,49); nous avons la formation des gels à partir d'une concentration de polymère de 0,25 M et de sulfate de sodium de 0,4 M. Les solutions sont homogènes pour des concentrations qui varient entre  $10^{-2}$  M et  $10^{-4}$  M en P4VP.

La figure IV.38c où  $\alpha = 1$  (pH = 1,42); pour des concentrations comprises entre  $10^{-2}$  M et  $10^{-4}$  M, les solutions sont homogènes.

Quelque soit  $\alpha$  et pour des concentrations comprises entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M en P4VP, les sulfates et les poly(4-vinylpyridine) ne forment aucun gel. Ceci implique que nous ne pouvons faire une étude potentiométrique avec l'acide sulfurique que dans le système très dilué  $10^{-4}$  M à  $10^{-2}$  M.

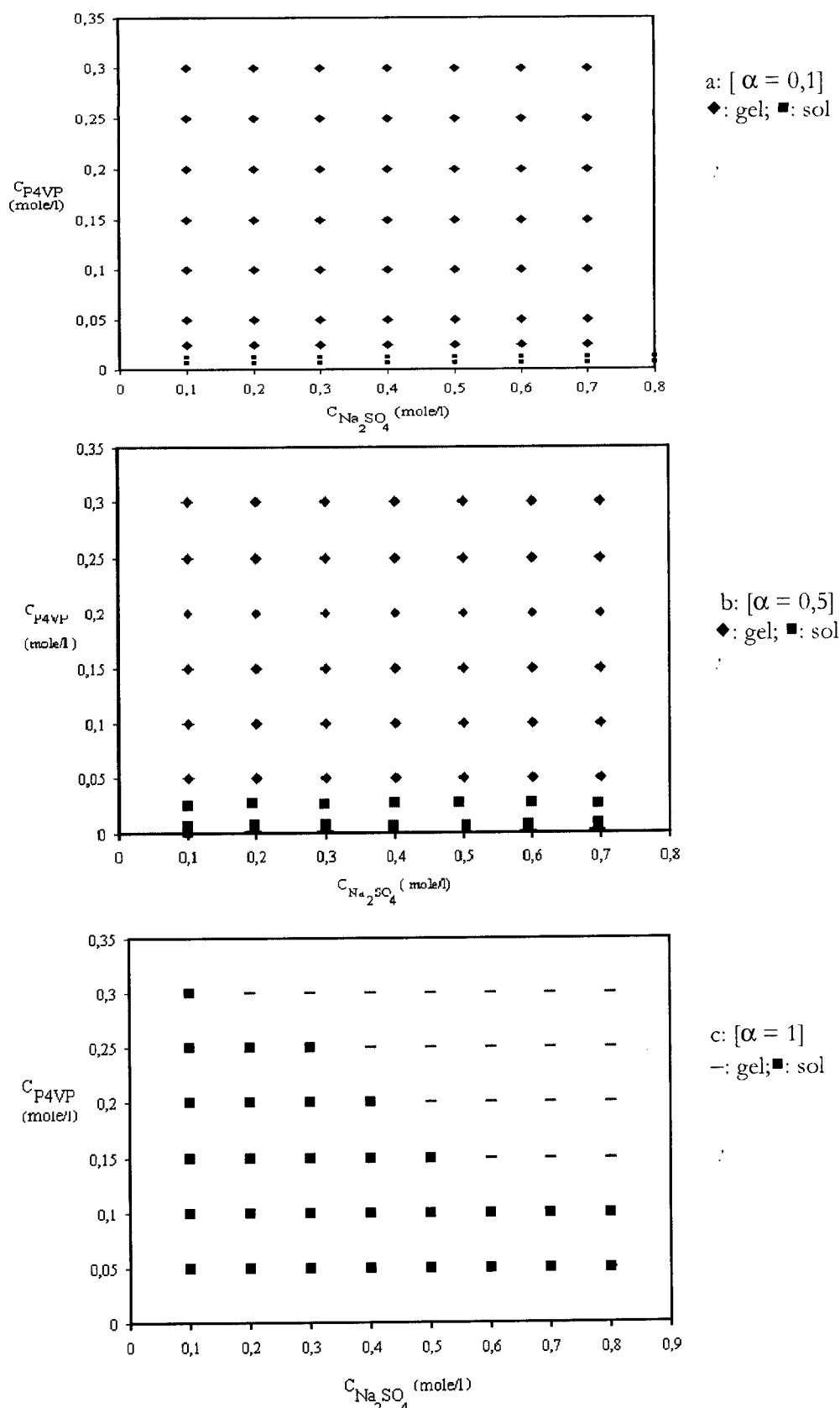


Figure IV.38: Diagrammes de phases de la concentration du P4VP4 en fonction de la concentration du sulfate de sodium à différents  $\alpha$

#### IV.10.2. Etude XPS du système P4VP4-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La formation des gels pour le système P4VP4-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> engendre des modifications dans les environnements chimiques de l'azote du noyau pyridinique ainsi que des carbones, sodium, l'oxygène et le soufre par suite des distributions électroniques autour de ces atomes.

En XPS, les modifications d'énergie de liaison (déplacement chimique) des pics caractéristiques des différents atomes sont au premier ordre corrélables aux changements de distributions électroniques autour des sites concernés. Il nous a donc paru intéressant d'analyser l'évolution des énergies de liaison de C1s et N1s pour les P4VP puis d'analyser les énergies de liaison du C1s, Na1s, O1s et S2p du système P4VP-sulfate de sodium.

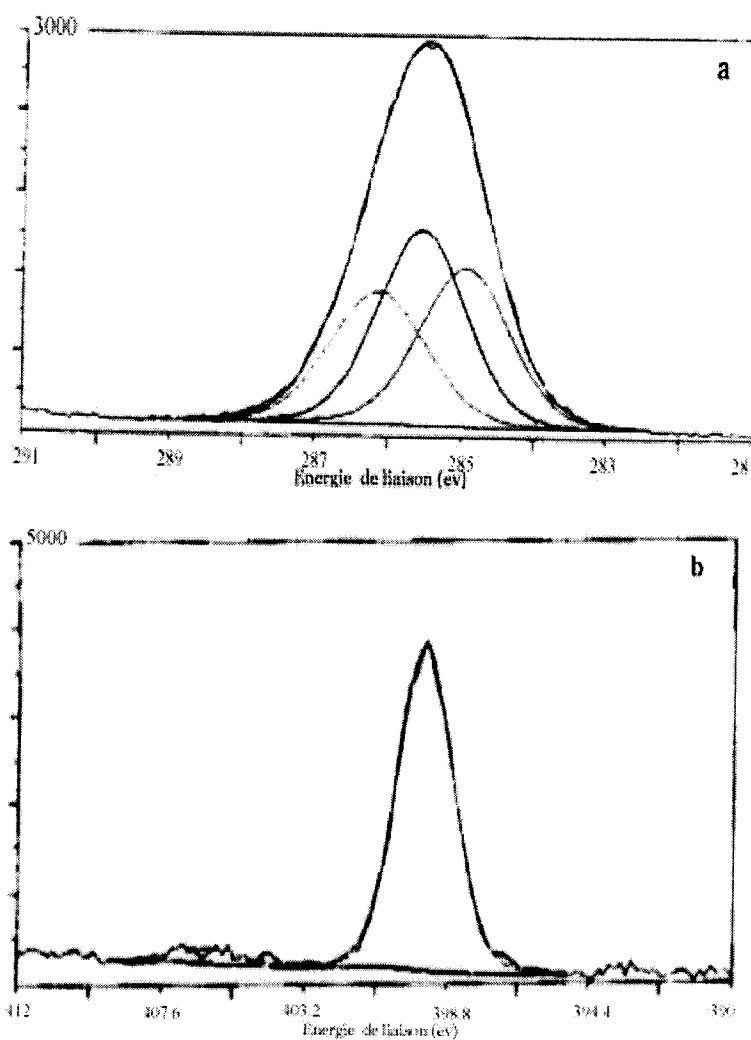


Figure IV.39: Spectres XPS des composantes 1s du carbone et de l'azote dans l'échantillon de P4VP4  
a: C1s et b: N1s



La figure IV.38 représente les spectres XPS des composantes 1s du carbone et de l'azote dans l'échantillon de P4VP4. Elle présente un pic C1s attribué aux carbones, un pic N1s attribué à l'azote. Le pic C1s du carbone peut être déconvolué en 3 composantes, que nous attribuons aux 3 sortes de carbones. Le pic N1s de l'azote présente une seule bande à 399.6 eV, symétrique, de largeur à mi-hauteur 1.52 eV, correspondant bien à une seule sorte d'azote neutre. Il possède également un shake-up à 406.1 eV. Le même résultat a été trouvé par Benabadji et coll [27].

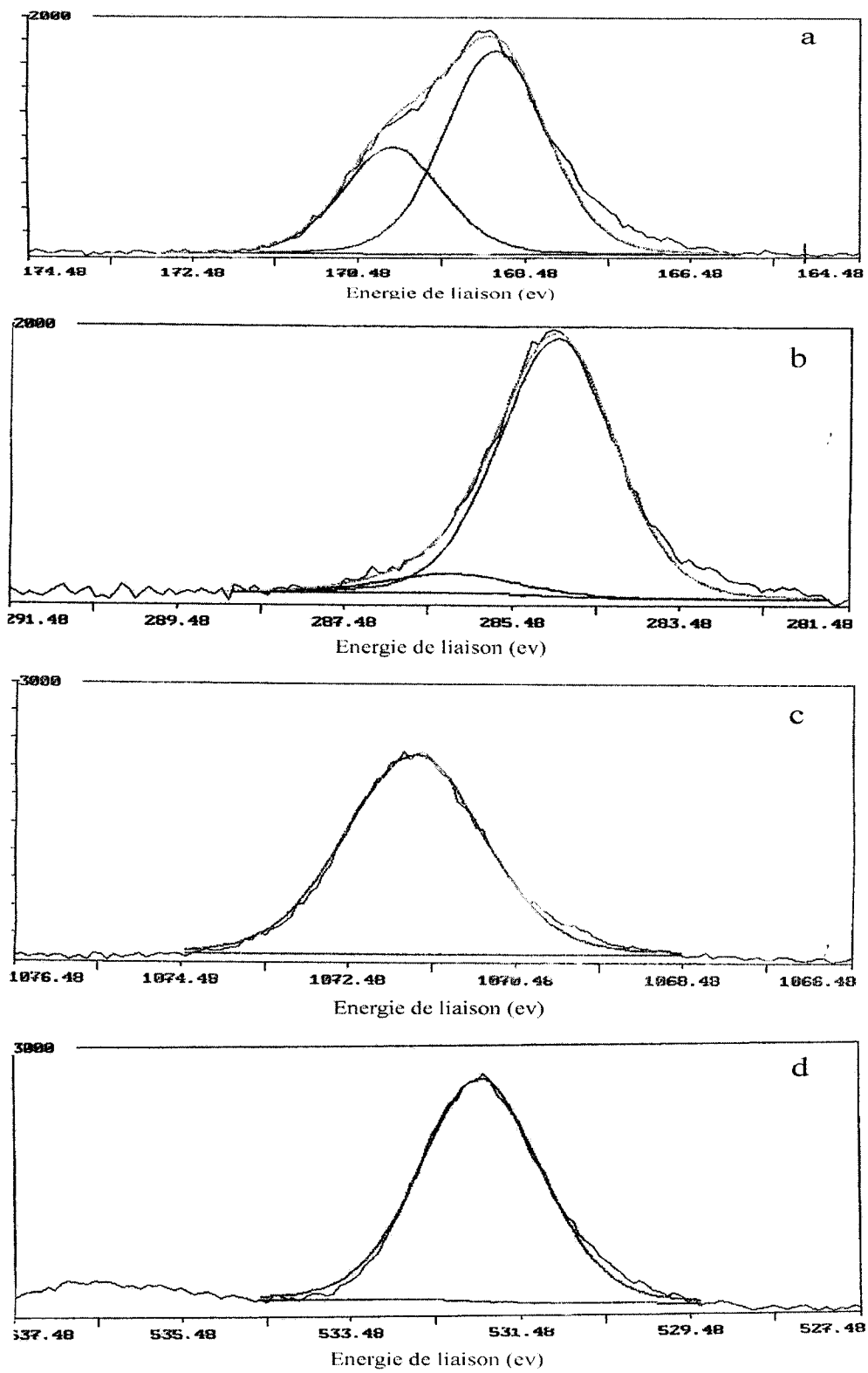
Les spectres XPS des composantes 1s de l'oxygène; 1s du sodium; 1s du carbone et 2p du soufre de l'échantillon P4VP4-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont représentés sur la figure IV.39. Les énergies de liaison et le % atomique de l'oxygène, soufre, sodium et le carbone sont rassemblés dans le tableau IV.3.

La figure IV.39 montre que le sodium et les sulfates sont à la surface et le P4VP4 est en petite quantité car nous ne trouvons pas les pics 1s de l'azote, nous observons que le carbone du P4VP4 en petite proportion 17 % (tableau IV.3). Le maximum du C1s a été déplacé par rapport à la P4VP seul (figure IV.39 à IV.40).

**Tableau IV.3: Grandeurs issues de l'analyse des spectres XPS des composantes 1s de l'oxygène, du sodium et du carbone et de la composante 2p du soufre de l'échantillon P4VP4 (0,3 M) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,8 M)**

Elément	Energie de liaison (eV)	% atomique expérimentale
O (1s)	531,80	41,23
Na (1s)	1071,75	26,72
C (1s)	284,6	17,13
S (2P)	168,30	14,92

L'ESCA montre que les P4VP ne forment pas des gels avec les sulfates.



*Figure IV.40: Spectres XPS des composantes O1s; Na1s; C1s et S2p de l'échantillon P4VP4 (0,3 M) - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,8 M)  
a: S2p; b: C1s; c: Na1s et d: O1s*

### IV.10. 3. Etude potentiométrique

Pour voir l'effet d'un diacide sur la variation du pH et du pKa, nous avons choisi l'acide sulfurique et le P4VP4 de masse moyenne viscosimétrique  $16,83 \cdot 10^4$  g/mole. Le système étudié est dilué  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  M car les solutions sont homogènes. En absence des solutions homogènes, nous ne pouvons pas travailler avec des concentrations élevées.

La figure IV.41 décrit la variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en polymère dans un mélange eau-méthanol (50 %).

Les données expérimentales montrent que le pH diminue avec la concentration en polymère. Pour  $\alpha$  inférieur ou égal à 0,5; le pH chute rapidement en fonction de la quantité d'acide sulfurique ajoutée. Pour  $\alpha$  supérieur ou égal à 0,5; le pH ne varie que très peu. La même observation est notée avec HCl.

La figure IV.42 décrit la variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en polymère dans un mélange eau-méthanol (50 %) (l'acide est  $H_2SO_4$ ).

- pour  $10^{-2}$  M et  $5 \cdot 10^{-3}$  M, le pKa diminue faiblement jusqu'à  $\alpha = 0,05$  (conforme avec tableau IV.2) puis se stabilise. Pour  $\alpha > 0,6$  il augmente,
- Pour  $10^{-3}$  M et  $5 \cdot 10^{-4}$  M, le pKa augmente puis diminue jusqu'à  $\alpha = 0,2$  où il se stabilise et pour  $\alpha > 0,6$ ; il augmente.
- Pour  $10^{-4}$  M, le pKa augmente jusqu'à  $\alpha = 0,15$  puis se stabilise; et pour  $\alpha > 0,6$ ; il augmente.

La chute du pKa dans le cas du dosage P4VP par l'acide sulfurique est moins prononcée que celle avec l'acide chlorhydrique. Le pKa dans le cas du P4VP avec  $H_2SO_4$  est plus élevé que dans le cas avec HCl. Ceci favorise une meilleure pénétration des protons  $H^+$  en excès à l'intérieur de la chaîne dans le cas du P4VP avec HCl. En effet, l'ion chlorure est un ion dur par contre l'ion sulfate bouge car sa charge est plus prononcée, le sulfate réticule avec la P4VP. La grosseur d'ion sulfate empêche la pénétration des  $H^+$ . Le changement de pKa est très minime en comparant avec le HCl, la conformation dans le cas de P4VP en présence de  $H_2SO_4$  est plus compacte que celle de HCl. Pour  $\alpha$  supérieur à 0,6; le pKa augmente légèrement car la concentration des contre-ions est suffisante pour faire écran aux interactions électrostatiques et les chaînes se replient. Les répulsions intramoléculaires diminuent et la pelote se contracte vers la conformation du polymère neutre. La différence des valeurs de pKa entre HCl et  $H_2SO_4$  est observée sur tout le domaine de  $\alpha$  et est attribuée à l'accessibilité de chaque contre-ion à solvater les polymères et charger les sites.

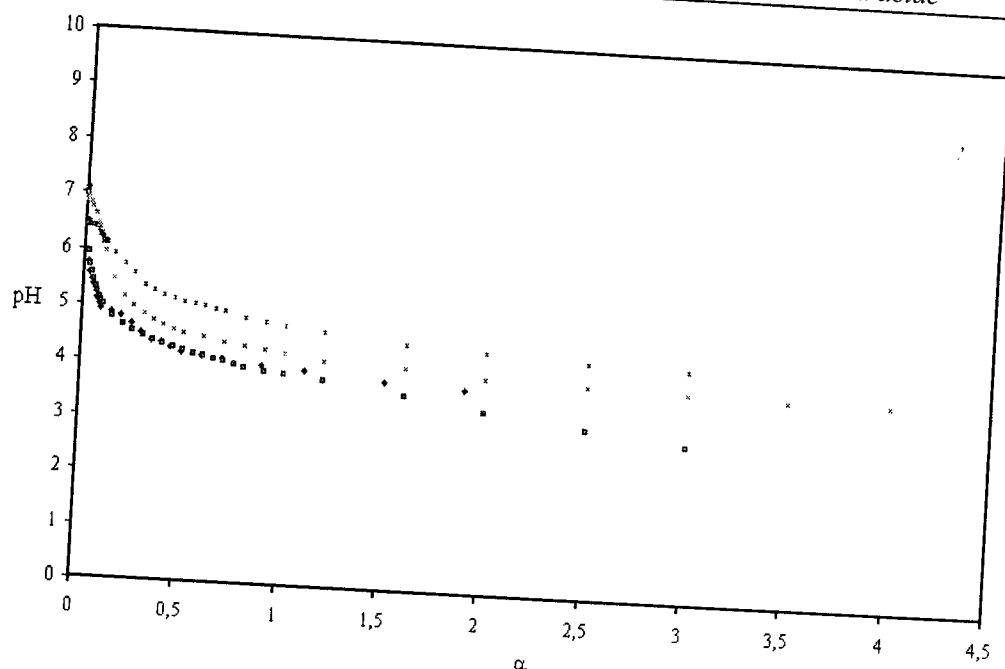


Figure IV.41: Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP4 dans le mélange eau-méthanol (50 %)

$\square$ :  $C_{P4VP} = 10^{-4} M$ ;  $\circ$ :  $C_{P4VP} = 5.10^{-4} M$ ;  $\times$ :  $C_{P4VP} = 10^{-3} M$ ;  
 $*$ :  $C_{P4VP} = 5.10^{-3} M$  et  $\blacklozenge$ :  $C_{P4VP} = 10^{-2} M$ .

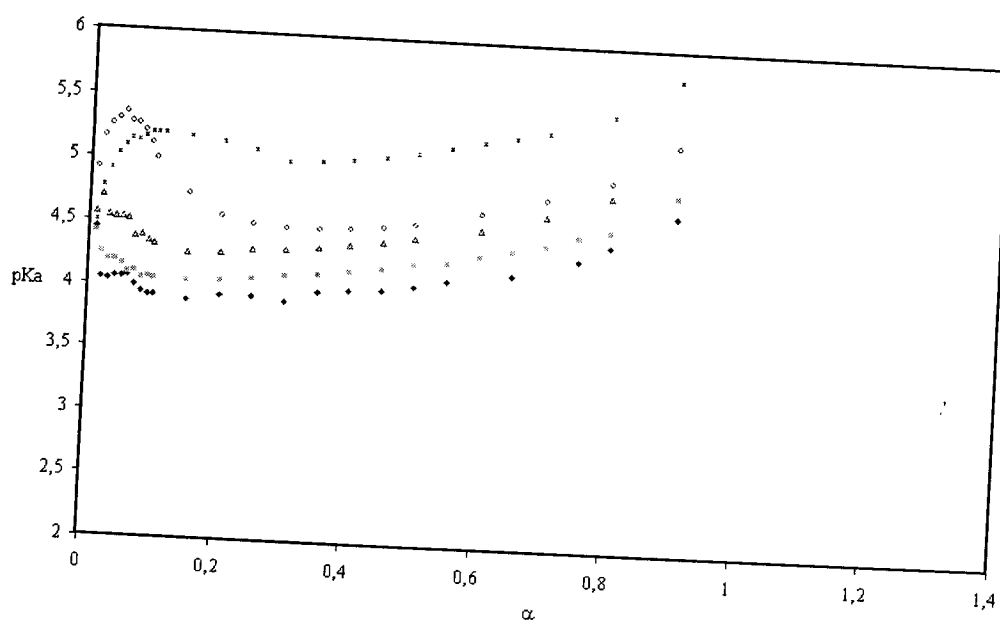


Figure IV.42: Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP4 dans le mélange eau-méthanol (50 %)

$\square$ :  $C_{P4VP} = 10^{-4} M$ ;  $\circ$ :  $C_{P4VP} = 5.10^{-4} M$ ;  $\times$ :  $C_{P4VP} = 10^{-3} M$ ;  
 $*$ :  $C_{P4VP} = 5.10^{-3} M$  et  $\blacklozenge$ :  $C_{P4VP} = 10^{-2} M$ .

## IV.11. CONCLUSION

Le P4VP est une polybase sensible aux acides dans les milieux polaires. La présence de ce polymère dans un milieu acide le transforme en une molécule chargée. Nous avons étudié la solubilité des P4VP pour différentes concentrations en P4VP en fonction de sa taille et de la température dans le mélange eau-méthanol. Nos expériences ont montré que:

- la constante diélectrique varie en fonction du pourcentage en eau;
- deux domaines de solubilité monophasique et biphasique ont été délimités en fonction du pourcentage en eau;
- la taille du P4VP n'influe pas sur sa solubilité;
- le pourcentage en eau diminue avec la concentration jusqu'à une valeur critique de l'ordre de 4 mg/ml (0,038 mole/l) et 64 % en eau où elle se stabilise;
- le chauffage influe peu sur la solubilité du P4VP et au-delà de la valeur critique (4 mg/ml et 64 %) aucun effet de température n'est observé.

L'étude de l'interaction des poly(4-vinylpyridine) avec l'ion  $H^+$ , a été étudiée en faisant varier divers paramètres, tels que la taille, la concentration, la force ionique et la présence d'un solvant organique. Quatre techniques d'investigation ont été utilisées, à savoir la potentiométrie, la conductimétrie, l'UV et RMN  $^1H$  ont tous mis en évidence l'existence d'un changement de conformation.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence du pH et du pKa du P4VP pour des solutions de différentes concentrations dans un mélange eau-méthanol (50 %) d'une part et d'autre part dans l'eau seule. L'étude a montré l'existence des domaines de concentrations correspondant à des sens de variation opposés du pKa en fonction de  $\alpha$  et ceci dépend du milieu. Les intervalles de concentrations "**domaine dilué**" et "**domaine concentré**" du mélange eau-méthanol,  $[1,6 \cdot 10^{-4} - 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}]$  et  $[10^{-2} - 0,2 \text{ M}]$  respectivement, par contre dans l'eau les deux domaines sont  $[10^{-4} - 0,04 \text{ M}]$  et  $[0,05 - 0,2 \text{ M}]$ . Nous rappelons que 0,04 M (environ 4 mg/ml) est la valeur critique obtenue dans le diagramme de phase de solubilité des P4VP en fonction de la concentration.

Nous avons montré aussi que:

- l'effet de taille est plus notable dans le domaine concentré que dans le domaine dilué et que la masse macromoléculaire diminue la réactivité des bases pyridiniques;
- l'ajout du méthanol fait diminuer les pKa car les interactions hydrophobes diminuent.
- L'ajout de sel conduit à un repliement des chaînes, dû à l'effet d'écrantage des répulsions électrostatiques;
- Pour  $\alpha$  supérieur à 0,6; le pKa augmente légèrement car la concentration des contre-ions est suffisante pour faire écran aux interactions électrostatiques, ce qui conduit à un repliement des chaînes;
- un changement de conformation est observé pour  $\alpha$  égal à 0,2 (apparition du point isobestique)
- un équilibre entre N et N<sup>+</sup> apparaît, après  $\alpha$  égal à 0,6 où il y a une stabilité de de conformation.
- La chaîne n'est pas totalement ouverte en milieu acide.
- l'étude de l'interaction P4VP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est réalisée dans le système dilué 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-4</sup> M où les solutions sont homogènes quelque soit  $\alpha$ . La grande taille de l'ion sulfate empêche la pénétration des H<sup>+</sup>;
- l'ESCA a montré que pour des concentrations supérieures à 10<sup>-2</sup> M, il n'y a pas formation de gels mais ce sont les ions sulfates qui restent à la surface.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Truong DN, François J. In Solid-Liquid Interactions in Porous Media. Edited by bases Nancy, 1984.
- [2] Allain C, Salomé L. *Macromolécules* 1990; 23: 981.
- [3] Fuoss RM, Strauss UP. *J Polym Sci* 1948, 3: 246.
- [4] Kirsh YUE, Komarova OPK, Lukovkin GM. *Eur Polym J* 1973; 9: 1405.
- [5] Kirsh YUE, Rahnanskaya AA, Lukovkin GM. *Eur Polym J* 1974; 10: 393.
- [6] Desmond EJ, Kurucsev T. *Polymer* 1980; 21: 1457.
- [7] Satoh M, Yoda E, Hayashi T, Komiyama J. *Macromolecules* 1989; 22: 1808.
- [8] Yoshida M. *Eur. Polym J* 1997; 33(6): 943.
- [9] Katchalsky A, Mazur J and Spitnik P. *J Polym Sci.* 1955; 23: 513.
- [8] Lifson S. *J Chem Phys* 1957; 29: 727.
- [9] Birstein TM, Gotlib Yu, Pitsyn OB. *J Polym Sci.* 1961; 52: 77.
- [10] Belloni L. Thèse d'Etat. France: Paris; 1987.
- [11] Mandel M. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 1988; 11: 739.
- [12] Kikic I, Fermeglia M, Rasmussen P. *Chemical Engineering Sciences* 1991; 46: 2775.
- [13] Maryott A, Smith ER. *Tables of Dielectric Constants of Pure Liquids.* National Bureau of Standards. Circular 1951; 514.
- [14] Franks FF. *Water. A Comprehensive Treatise*, Plenum Press. USA: New York 1973; 2, [chapitre 7].
- [15] Lide DR. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed. Boca Raton, in Chief. New York: 2001-2002.
- [16] Manning GS. *J Chem Phys* 1969; 5: 924.
- [17] Hyperchem release 7.5 for windows, molecular modelling systeme, copyright©2002 hypercub, INC.
- [18] Debye P, Hückel E. *Physik Z* 1923; 24: 185.
- [19] El Brahmi K, Rawiso M, François J. *Eur Polym J* 1993; 129: 1531.
- [20] Caroline H. Thèse. France: Strasbourg; 1996.
- [21] Arnold A, Overbeek J. *Recl Trav Chim. Pays Bas Belg* 1950; 69: 1.
- [22] Odian G. *Polymérisation Principes et Applications Polytechnica.* Paris; 1994.
- [23] Mandel M, Leyte JC; Sthouter MG. *J Phys Chem* 1967; 10: 603.
- [24] Mandel M, *Eur Polym J* 1970; 6: 807.

- [25] Methenitis C, Pneumatikakis G, Pitsikalis M, Morcellet J, M. Morcellet. J poly sci: part A: Polymer Chemistry 1995; 33: 2233.
- [26] Bernard Y, Coleman D, Fuoss RM. J Amer Chem Soc 1955; 77: 5472.
- [27] Benabadji I, Choukhou-Braham E, Tennouga L, Guimon MF, Francois J, Mansri A. Phys Chem News 2005; 21: 30.





**Conclusion générale  
et perspectives**

Le but principal de ce travail est d'apporter une contribution à la compréhension du comportement en solution des poly(4-vinylpyridine) neutre et chargé afin de les utiliser ultérieurement comme matériau de base pour les différentes applications.

Le P4VP est un polymère à caractère basique. Nous l'avons étudié dans ce travail en considérant ses propriétés en tant que polymère neutre et en tant que polyélectrolyte.

Le P4VP neutre est soluble dans l'éthanol à 25°C. Son comportement viscosimétrique dans ce solvant est exhaustivement détaillé. Certaines anomalies dans la variation de la masse macromoléculaire en fonction de la viscosité intrinsèque ont été corrigées. Des coefficients de Mark-Houwink pour le système P4VP-éthanol à 25°C ont été proposés. Des relations empiriques reliant la constante de Huggins, le coefficient d'expansion viscosimétrique, la concentration critique et le second coefficient de viriel à la masse moyenne viscosimétrique ont été établies.

Le P4VP est une polybase sensible aux acides dans les milieux polaires. La présence de ce polymère dans un milieu acide le transforme en polyélectrolyte. La présence de ce polymère dans un milieu acide le transforme en une macromolécule chargée.

L'interaction des poly(4-vinylpyridine) avec  $H^+$  a été étudiée en faisant varier divers paramètres, tels que la taille, la concentration, la force ionique et la présence d'un solvant organique. Quatre techniques d'investigation utilisées, à savoir la potentiométrie, la conductimétrie, l'UV et la RMN  $^1H$ . Nous avons montré:

- La constante diélectrique varie en fonction du pourcentage en eau.
- Deux domaines de solubilité monophasique et biphasique ont été délimités en fonction du pourcentage en eau.
- La taille du P4VP n'influe pas sur sa solubilité.
- Le pourcentage en eau diminue avec la concentration jusqu'à une valeur critique de l'ordre de 4 mg/ml (0,038 mole/l) et 64 % en eau où elle se stabilise.
- Le chauffage influe peu sur la solubilité du P4VP et au-delà de la valeur critique (4 mg/ml et 64 % en eau) aucun effet de température n'est observé.
- La conductivité du poly(4-vinylpyridine) augmente avec sa concentration. Une déviation de pente à alpha critique 0,2 est observé pour la conductivité en fonction de  $\alpha$  dans le mélange eau-méthanol (50 %).

a la surface.

concentrations  
de gels mais ce sont les sulfates qui restent

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives. Il sera intéressant d'explorer l'interaction P4VP-HCl dans l'eau par UV et RMN  $^1H$  dans les mêmes conditions et d'envisager le cas d'un polyacide et d'examiner aussi le comportement potentiométrique des P4VP et ceux des P4VP modifiés par des chaînes alkyles peuvent jouer le rôle de tensioactifs

Cette étude a fait l'objet des travaux suivants:

### Publications:

1. **Choukchou-Braham E**, Benabadji I, Mansri A, François J. Eur Polym J 2003; 39: 297.
2. Chetouani A, Medjahed K, **Sid-lakhdar E**, Hammouti B, Benkaddour M, Mansri A. Corrosion Science 2004; 46: 2421.
3. Benabadji I, **Choukchou-Braham E**, Tennouga L, Guimon MF, François J, Mansri A. Phys Chem News 2005; 21: 30.
4. **Choukchou-Braham E**, Mansri A. "Potentiometric Interaction between hydrogen ion and poly(4-vinylpyridine) in aqueous methanol solutions in dilute domain". En finalisation.
5. **Choukchou-Braham E**, Mansri A. "Potentiometric Interaction between hydrogen ion and poly(4-vinylpyridine) in aqueous methanol solutions in concentrated domain". En finalisation.
6. **Choukchou-Braham E**, Mansri A. "Spectroscopic Interaction between hydrogen ion and poly(4-vinylpyridine) in aqueous methanol solutions". En finalisation.
7. **Choukchou-Braham E**, Mansri A. "Préparation des copolymères par modification du P4VP. Etude cinétique". En finalisation.

### Communications:

1. **Choukchou-Braham E**, Benabadji I, Mansri A. "Nouvelle détermination des coefficients de Mark-Houwink (k et a) pour le système poly(4-vinylpyridine)-ethanol-25°C". IV èmes Journées d'Etudes sur les polymères 02 - 04 Mai (JEP 2000 - Taghit).
2. **Choukchou-Braham E**, Benabadji I, Mansri A. "Caractérisation physico-chimique des complexes poly(4-vinylpyridine)-cuivre(II) en solutions aqueuses". IV èmes Journées d'Etudes sur les Polymères 02 - 04 Mai (JEP 2000 - Taghit).
3. **Choukchou-Braham E**, Benabadji I, Mansri A. "Influence de la masse moléculaire sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) par le polyoxyde d'éthylène bromé. IV èmes journées d'études sur les polymères 02 - 04 Mai (JEP 2000 - Taghit).
4. **Choukchou-Braham E**, Benabadji I, Mansri A. "Etude cinétique de la quaternisation de la poly(4-vinylpyridine) par le 1-bromo-3,6,9-trioxadécane", 7<sup>èmes</sup> journées Algériennes de Catalyse, Tlemcen le 29 et 30 octobre 2000.
5. Benabadji I, **Choukchou-Braham E**, François J, Mansri A. «Elaboration des résines chargées pour la filtration des eaux usées acides», JPOAIII 2001; Marrakeche 26 et 27 Avril 2001.

6. Benabadji I, **Choukchou-Braham E**, Tennouga L, Mansri A. "Application des résines dérivées du poly(4-vinylpyridine) à la rétention des métaux lourds», Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Marrakech 1-2 Novembre 2001.
7. Benabadji I, **Choukchou-Braham E**, Tennouga L, Mansri A. "Nouvelles résines à base de poly(4-vinylpyridine) pour la rétention des métaux lourds", Sixième Congrès de la Société Algérienne de Chimie "SAC2002", Sétif, 14 - 16 Mai 2002.
8. Benabadji I, **Choukchou-Braham E**, Tennouga L, Mansri A. "Etude par spectroscopie UV - Visible des complexes poly(4-vinylpyridine)-Cuivre II)" Premier Séminaire Nationale de Spectroscopie SNS'02 Saida du 15 au 17 Décembre 2002.
9. Benabadji I, **Choukchou-Braham E**, Tennouga L, Mansri A. "Optimisation de la complexation du cuivre (II) par le poly(4-vinylpyridine) et application sur des résines dérivées". Séminaire sur la Chimie pour l'Environnement Tiaret, le 16 - 18 Décembre 2002.
10. Benabadji I, **Choukchou-Braham E**, Tennouga L, Guimon MF, François J, Mansri A. "Etude par spectroscopie infra-rouge et par ESCA des espèces P4VP-Cu, P4VP-Co, P4VP-Zn" 1<sup>er</sup> Séminaire National sur les Polymères et les Matériaux Minéraux, PMM2003,
11. **Choukchou-Braham E**, Benabadji I, Mansri A, François J. "Influence de la force ionique sur le comportement potentiométrique des poly(4-vinylpyridine)(s)". 7<sup>ème</sup> Congrès de la SAC. 16-18 Mai 2006 à Oran.