

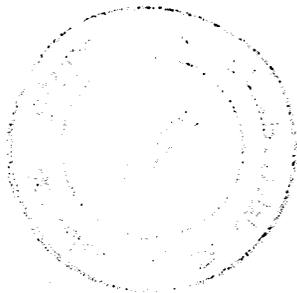


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



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

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



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Magistère en chimie

Option: Chimie et Physico-Chimie Organique Macromoléculaire

Présenté par

M^r M'hamed Bekkouche

**Comportement en solutions aqueuses du système
copolymère cationique/ Dodécylsulfate de sodium**

Soutenu publiquement le 30 Juin 2008 devant la commission d'examen composée de:

M^r Redouane Bachir

M^r Yahia Harek

M^{me} Soumia Merad-Bedrane

M^{me} Esma Sid-Lakhdar

M^r Ali Mansri

Président de jury

Examineur

Examinatrice

Coencadreur

Encadreur

Professeur

Maître de conférences

Maître de conférences

Maître de conférences

Professeur

U. A. B. Tlemcen

bibliothèque des sciences



BFS11918



Remerciements

Inscrit Sous :	
Date le :	14/07/2008
Code :	8315

Dernière touche au manuscrit, les remerciements n'en sont pas moins importants: en général, c'est par là que commence la lecture. Importants peut-être aussi parce qu'il s'agit de la seule partie non scientifique avant 80 pages de texte, déséquilibre flagrant quand on sait ce qu'impliquent ces trois années sur le plan humain.

Bien évidemment, une thèse implique un environnement: le laboratoire. Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur A. MANSRI. Je le remercie de m'avoir accueilli.

En premier lieu, je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A. MANSRI sans qui cette étude ne serait pas. Je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi que pour sa bienveillance, ses conseils avisés à mon égard et l'entière autonomie qu'il m'a accordés durant ces trois années.

Je tiens aussi à remercier vivement Madame E. SID LAKHDAR née CHOUKCHOU-BRAHAM pour sa permanente disponibilité, la pertinence et la qualité de ses conseils et avis sur les travaux que j'ai pu mener. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance la plus sincère.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury, M^r R. BACHIR en tant que président de jury, M^r Y. HAREK et M^{me} S. MERAD-BEDRANE pour avoir mobilisé de leur temps pour examiner et juger ce travail, en tant qu'examineurs.

Je suis reconnaissant à Monsieur Z. ARRAR Chef de département de Chimie pour son aide et son soutien morale sans oublier les membres permanents du Laboratoire Messieurs I. BENABADJI et K. MEDJAHED pour leurs aides et encouragements.

Qu'auraient été ces trois années sans la bonne ambiance qui règne au sein de l'équipe ? Pour cela, j'adresse ma profonde gratitude et assure mon amitié à BRAHIM qui a su comment souvent me remonter le moral, BOUZIANE et WASSILA pour nos fous rires et séances de papotage intensif, RACHID pour les moments de folies passés ensemble durant notre passage à la résidence universitaire.

Enfin, au-delà du laboratoire, il y a la vraie vie. Les connaissances, les amis, la famille, qui ont tous, sans en être nécessairement conscients, joué à leur échelle un rôle important et rendu cette période fort supportable. J'en viens à remercier les personnes qui ont fait un travail de fond, tellement important: mon père, ma mère, mes frères et ma sœur. Je leur dédie ce travail et les remercie sincèrement pour le soutien sans faille et l'affection qu'ils m'ont accordés durant cette période (qui a dû leur sembler bien longue...).

Bref, un grand merci à tous...

M'hamed Bekkouche

A mon père

A ma mère

A mes frères et soeur

A mon cher neveu

A tous ceux qui me sont chers



LISTE DES SYMBOLES

HMPAM:	Polyacrylamide cationique modifié hydrophobe
AD37:	Polyacrylamide partiellement hydrolysé
SDS:	Dodécylsulfate de sodium
DPC:	Chlorure de N-dodécylpyridinium
τ :	Taux de fonction carboxylate ou taux d'hydrolyse
T :	Température
C_p :	Concentration massique du HMPAM
TA :	Tensioactif
C_{SDS} :	Concentration molaire du tensioactif
% (p/v) SDS/eau :	Pourcentage (poids / volume) du SDS dans 100 ml d'eau
CMC :	Concentration micellaire critique
CAC :	Concentration d'agrégation critique
X_2 :	Concentration de saturation du polymère en tensioactif
C^* :	Concentration de recouvrement
C_s :	Concentration du sel
C_f :	Concentration en ions
C :	Concentration en monomère
σ :	Conductivité spécifique
γ :	Tension superficielle
η :	Viscosité dynamique ou absolue
$\eta_{ciné}$:	Viscosité cinématique
$\eta_{spé}$:	Viscosité spécifique
$\eta_{réd}$:	Viscosité réduite
η_{inh} :	Viscosité inhérente
η_{rel} :	Viscosité relative
$[\eta]$:	Viscosité intrinsèque
k_H :	Constante de Huggins
M_v :	Masse moyenne viscosimétrique
M_w :	Masse moyenne en poids
l_B :	Longueur de Bjerrum
a :	Taille d'un monomère
l :	Distance entre deux charges successives

$I :$	Force ionique
$Z_i :$	Charge partielle de la particule i
$L_o :$	Longueur de persistance intrinsèque
$L_e :$	Longueur de persistance électrostatique
$L_T :$	Longueur de persistance totale
$\xi_c^* :$	Paramètre de densité de charge critique
$\xi :$	Paramètre de densité de charge
$\varepsilon :$	Constante diélectrique du milieu
$e :$	Charge de l'électron
$k_B :$	Constante de Boltzmann
RMN :	Résonance magnétique nucléaire

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4
<u>CHAPITRE I: TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
I.1. VISCOSIMETRIE	5
I.1.1. Rappels théoriques	5
I.1.2. Appareillage utilisé	9
I.2. CONDUCTIMETRIE	10
I.2.1. Rappels théoriques	10
I.2.2. Appareillage utilisé	12
I.3. TENSIOMETRIE	13
I.3.1. Rappels théoriques	13
I.3.2. Appareillage utilisé	15
I.4. DIAGRAMMES DE PHASES	16
I.4.1. Rappels théoriques	16
I.4.2. Techniques d'analyses et de détermination de changements de phases	16
I.5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	17
I.5.1. Principe et méthodes	17
I.5.2. Appareillage utilisés	17
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	18
<u>CHAPITRE II: RAPPELS SUR LES POLYMERES EN SOLUTION</u>	
II.1. INTRODUCTION	19
II.2. POLYMERES EN SOLUTION	19
II.2.1. Polymères neutres	19
II.2.2. Polyélectrolytes	19
II.2.2.1. Introduction	19
II.2.2.2. Concentration critique de recouvrement	21
II.2.2.3. Généralités sur les polyélectrolytes	22
II.2.2.4. Classification des polyélectrolytes	23
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27

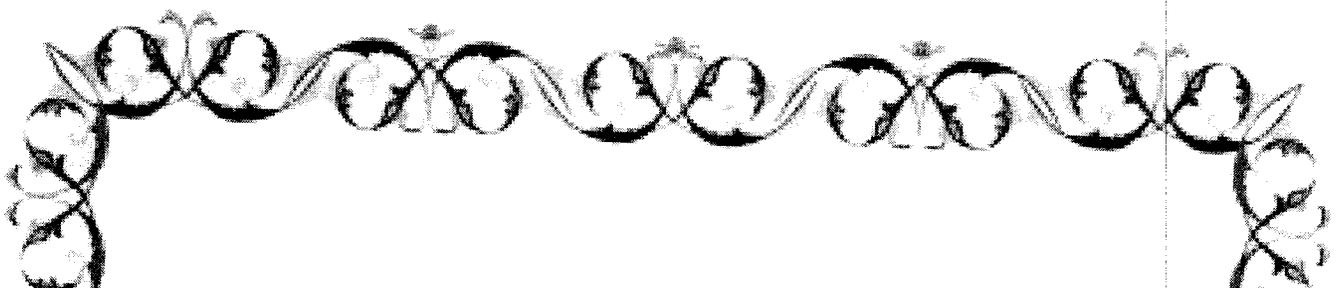
**CHAPITRE III: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INTERACTION
POLYMERE-TENSIOACTIF**

III.1. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS	28
III.1.1. Introduction	28
III.1.2. Rappels sur les tensioactifs	28
III.1.3. Classes et applications des tensioactifs	29
III.1.3.1. Les tensioactifs anioniques	29
III.1.3.2. Les tensioactifs cationiques	29
III.1.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques	30
III.1.3.4. Les tensioactifs non ioniques	30
III.1.4. Propriétés des agents tensioactifs	31
III.1.4.1. Adsorption aux interfaces	31
III.1.4.2. Autoagrégation ou micellisation	31
III.1.5. Solubilité des tensioactifs	33
III.1.6. Tensioactif utilisé	34
III.2. INTERACTION POLYMERE-TENSIOACTIF	34
III.2.1. Introduction	34
III.2.2. Concentration d'agrégation critique et saturation des chaînes	35
III.2.3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif	36
III.2.4. Moyens d'investigation	36
III.2.5. Complexes polyélectrolytes – tensioactifs de charge opposée	37
III.2.6. Interactions polyélectrolytes modifiés hydrophobes-tensioactifs	37
III.2.7. Les complexes polyacrylamides modifiés hydrophobes – tensioactifs	38
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	40

**CHAPITRE IV: INTERACTIONS POLYACRYLAMIDE CATIONIQUE MODIFIE
HYDROPHOBE-DODECYL SULFATE DE SODIUM**

IV.1. INTRODUCTION	43
IV.2. PRODUITS UTILISES	44
IV.3. PREPARATION DES SOLUTIONS	44
IV.4. ETUDE DU COMPORTEMENT DU HMPAM	45
IV.4.1. Structure du HMPAM	45
IV.4.1. Caractérisation du HMPAM par RMN ¹ H	46
IV.4.2. Détermination de la masse du HMPAM	47

IV.4.3. Etude viscosimétrique	48
IV.4.3. Etude conductimétrique	51
IV.5. ETUDE DU COMPORTEMENT DU SDS	53
IV.5.1. Etude viscosimétrique	53
IV.5.2. Etude conductimétrique	54
IV.5.3. Etude tensiométrique	55
IV.6. ETUDE DU COMPORTEMENT DU MELANGE HMPAM-SDS	57
IV.6.1. Etude de la solubilité du mélange HMPAM-SDS	57
IV.6.2. Diagrammes de phases du mélange HMPAM-SDS	58
IV.6.3. Effet de la concentration en SDS dans le mélange HMPAM-SDS	59
<i>IV.6.3.1. Etude viscosimétrique</i>	59
<i>IV.6.3.2. Etude conductimétrique</i>	62
<i>IV.6.3.3. Etude tensiométrique</i>	64
IV.6.4. Effet de la concentration du HMPAM dans le mélange HMPAM-SDS	67
<i>IV.6.4.1. Etude viscosimétrique</i>	67
<i>IV.6.4.2. Etude conductimétrique</i>	69
IV.6.5. Les types d'interactions entre HMPAM et SDS	73
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	77
CONCLUSION GENERALE	78



Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement d'un très grand nombre d'unités de répétition appelées monomères. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de polyélectrolytes. Une des propriétés des plus importantes des polyélectrolytes est leur interaction avec l'eau permettant d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement.

Les polyélectrolytes présentent plusieurs propriétés intéressantes les distinguant des polymères neutres. La présence des charges sur le squelette confère à la macromolécule des propriétés particulières, intéressantes et très importantes sur le plan des applications industrielles [1].

Les polyacrylamides greffés par des groupes hydrophobes présentent un intérêt certain vu la multiplicité de leur utilisation dans divers domaines. En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes. Ils jouent un rôle de réticulant intermoléculaire, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité. Les propriétés rhéologiques remarquables de ces polymères conduisent à de nombreuses applications industrielles telles que la formulation des peintures, les cosmétiques, ... [2-4].

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles. Ils possèdent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ils sont utilisés dans différentes applications très importantes et particulières telles que les détergents, les émulsions... [5-7].

Le dodécylsulfate de sodium noté SDS est un tensioactif anionique largement étudié [8-9]. Il a des propriétés intéressantes grâce à la coexistence d'une chaîne alkyle et d'un groupement sulfonate de caractère très différent. Parfaitement connu, ce tensioactif est utilisé dans les produits industriels et domestiques en raison de ses propriétés moussantes, humectantes et détergentes. Il est également utilisé en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire (mousses, crèmes) [10].

Les polymères et les tensioactifs sont souvent associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Ils sont importants dans la fabrication d'une large gamme de produits: les détergents, les cosmétiques, les peintures et revêtements, les adhésifs et colles et les produits pharmaceutiques, ... [11-13].



La préparation des mélanges polymères – tensioactifs est basée sur les technologies de la dispersion qui nécessitent la présence simultanée des tensioactifs et des polymères. Le rôle du tensioactif est d'émulsionner, de contrôler la tension interfaciale et de stabiliser les colloïdes. Tandis que le rôle du polymère est de transmettre ses caractéristiques rhéologiques particulières [14].

Lorsqu'ils coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés complémentaires et bénéfiques au système. Cette interaction se traduit dans la plupart des cas par une association spécifique et la formation des structures nouvelles et originales des complexes qui peuvent aboutir à des effets synergiques [15].

Différentes études ont été menées sur l'interaction polymère-tensioactif à l'interface eau-air, qu'il s'agisse de systèmes polyélectrolyte-tensioactif de charges opposées [16], polymère modifié hydrophobe-tensioactif [17] ou polymère neutre-tensioactif anionique [18].

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature de ces interactions, telles que les mesures de viscosité, de conductivité, de potentiométrie, de tensiométrie, ... [19-20].

Dans le cadre de l'investigation du comportement des complexes formés par le mélange des polyacrylamides modifiés hydrophobes avec les tensioactifs de charges opposées, des études du comportement rhéologique [21-22] ont été réalisées. La présence du tensioactif joue un rôle essentiel sur les propriétés des polyacrylamides modifiés hydrophobes en raison des possibilités d'agrégation du tensioactif en présence du polymère. En général, les valeurs de la concentration d'agrégation critique du mélange polyélectrolyte-tensioactif sont inférieures à celles de la concentration critique de micellisation du tensioactif. Cependant, les valeurs de la concentration de saturation sont nettement supérieures.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement en solutions aqueuses du système polyacrylamide cationique modifié hydrophobe noté HMPAM avec le dodécylsulfate de sodium (SDS) en absence et en présence du sel à 25 °C.

Notre objectif est d'apporter une contribution à la compréhension du comportement de ces systèmes et de rechercher les conditions dans lesquelles ils forment des associations. Nous utilisons pour cela différentes techniques d'investigation en l'occurrence la viscosimétrie, la conductimétrie et la tensiométrie pour pouvoir en déduire les principales caractéristiques de ce type de mélange.

L'organisation de notre manuscrit est faite comme suit:

Dans le premier chapitre, on présente un rappel sur les principes et les détails pratiques des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

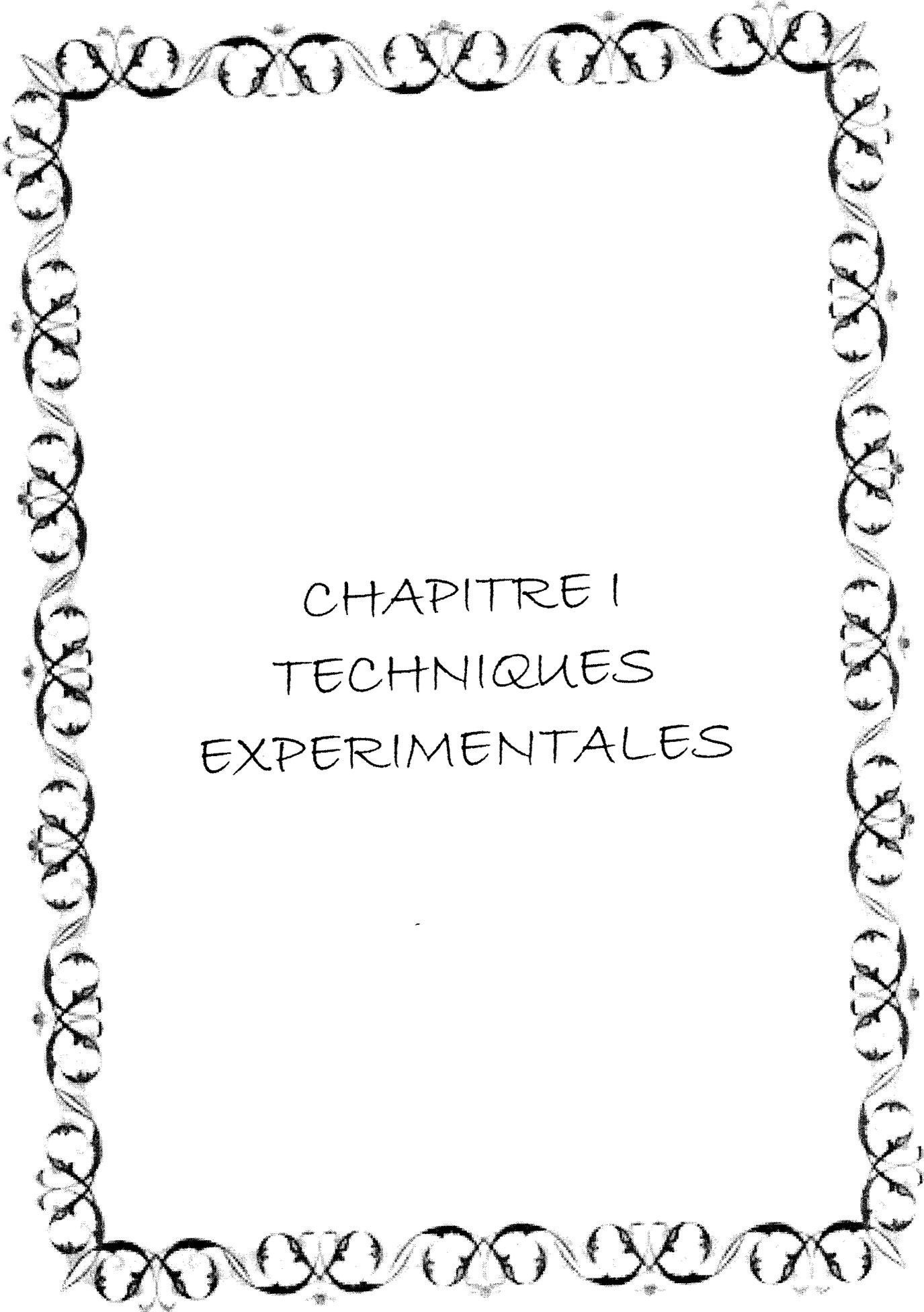
Le second chapitre décrit une revue bibliographique sur les polymères en solution.

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

Enfin, dans le quatrième chapitre nous présentons et nous discutons les résultats expérimentaux de l'interaction HMPAM-SDS. Les principaux paramètres étudiés sont la concentration en tensioactif, la concentration en polyélectrolyte et l'effet de la force ionique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Borsali R. *Macromol. Chem. Phys* 1996; 197: 3947.
- [2] Zhu Z, Jian O, Paillet S, Desbrieres J et Grassl B. *Euro Poly J* 2007; 43: 824.
- [3] Feng Y, Billon L, Gassl B, Bastiat G, Borsiov O et François J. *Polymer* 2005; 46: 9283- 9295.
- [4] Muller AJ, Saez AE. *Colloids and surfaces* 2006; 10: 1016.
- [5] Rio JM, Prieto G, Sarmiento F et Mosquera V. *Langmuir* 1995; 11: 1511.
- [6] Desnoyers JE, Caron G, Beaulieu S et Perron G. *Langmuir* 1995; 11: 1905.
- [7] Eastoe J, Rogueda P, Shariatmadaria D et Heenan R. *Colloids and Surfaces* 1996; 117 : 215.
- [8] Zanette D, Frescura VLA. *J of Coll and Interf Sci.* 1999; 213: 379.
- [9] Zanette D et Coll. *Colloids and Surfaces.* 2006; 279: 87.
- [10] Louis Salager J. *Surfactif type et usage*, Vénézuéla: Mérida; 2002.
- [11] Goddard ED et Ananthapadmanabhan KP. *Interactions of surfactants with Polymers and Proteins*, Ed CRC Boca Raton FL 1993; 395.
- [12] Napper DH. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, New York: Marcel Dekker; 1987.
- [13] Hayakawa K, Kawak JC, Rubingh DN et Holland PM. *Cationic surfactants Physical Chemistry*, Ed New York: Marcel Dekker; 1991; 189.
- [14] Akrim B. *Thèse de Doctorat.* France: Strasbourg ; 1997.
- [15] Bruno J. *Thèse de Doctorat.* France: Parie 6; 2000.
- [16] Voisin D et Vincent B. *Adv in col and inter sci* 2003; 106: 1.
- [17] Penott-Chang EK, Gouveia L, Fernandez IJ, Muller AJ, Saez AE. *Colloids and surfaces* 2006; 8: 38.
- [18] Prasad M, Palepu R et Moulik SP. *Coll Poly Sci* 2006; 284: 871.
- [19] Goddard ED. *Colloid Surf* 1986; 19:255.
- [20] Lindman B, Thalberg K. *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP. Ed CRC Boca Raton FL 1993; 203.
- [21] Piculell L, Guillemet F, Thuresson K, Shubin V et Ericsson O. *Adv. in colloids and Interface Sci.* 1996; 63: 1.
- [22] Gouveia LM, Paillet S, Khoukhh A, Grassl B, Muller AJ. *Colloids and surfaces* 2008.



CHAPITRE I
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES



I.1. LA VISCOSIMETRIE

I.1.1. Rappels théoriques

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. Elle permet d'étudier les interactions se produisant entre les polymères et les tensioactifs. Elle sert aussi d'en déduire les valeurs de la concentration d'agrégation critique, de la concentration micellaire critique et celles de la concentration de saturation pour ces systèmes. Elle nous permet aussi de déterminer la valeur de la concentration de recouvrement C^* indiquant le passage des chaînes de polymère du régime dilué au régime semi dilué [1]. 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 [2]. L'emploi intensif de cette méthode ainsi que son avantage résident dans la facilité, la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [3].

I.1.1.1. Différentes expressions de la viscosité

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

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

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = k.t \quad (\text{stocke}) \quad (I.1)$$

$$\eta = \rho.k.t \quad (\text{poise ou g / sec.cm}) \quad (I.2)$$

Avec η : viscosité de la solution appelée aussi viscosité absolue ou dynamique.

ρ : la densité de solvant.

k : la constante du capillaire.

t : le temps d'écoulement de la solution.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente généralement sa viscosité. Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, plusieurs relations

exprimant la viscosité sont définies: viscosité relative (η_{rel}), viscosité spécifique (η_{sp}), viscosité réduite (η_{red}), viscosité inhérente (η_{inh}) et viscosité intrinsèque $[\eta]$.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{sans unité}) \quad (I.3)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{sans unité}) \quad (I.4)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (I.5)$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (I.6)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (I.7)$$

où C: concentration du polymère en g/dl ou en g/ml

η_0 : viscosité du solvant pur

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

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques $[\eta]$ pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [4].

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (I.8)$$

k_H est la constante de Huggins qui est indépendante de la concentration. C'est une constante empirique reliée aux interactions hydrodynamiques intermoléculaires.

I.1.1.2. Relation entre la viscosité et la masse

Staudinger [5] proposait une relation empirique:

$$[\eta] = C_{ste} \cdot M \quad (I.9)$$

Cette équation est valable pour les polymères non ramifiés de structure peu flexibles. 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 [6] et qui généralise la relation de Staudinger

$$[\eta] = kM^a \quad (I.10)$$

où k et a : constantes pour un système polymère-solvant-température donné.

Cette formule a été vérifiée pour la première fois expérimentalement par Houwink [7]. Pour les polymères linéaires flexibles, le paramètre a varie généralement de 0,5; valeur obtenue en solvant thêta de Flory, jusqu'à 0,8 valeur maximale obtenue en bon solvant. Lorsque la détermination de la masse moléculaire est faite sur un échantillon polydisperse (indice de polymolécularité > 1) l'utilisation de la relation de Mark-Houwink conduit à une masse viscosimétrique M_v [7].

$$[\eta] = k \cdot \overline{M}_v^a \quad (I.11)$$

I.1.1.3. Viscosité des polymères neutres et des polyélectrolytes

La viscosité réduite des polymères neutres varie linéairement en fonction de leur concentration. Cependant, la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les polyélectrolytes est entièrement différente des polymères neutres. Elle ne varie ni linéairement, ni de façon monotone avec la concentration (figure I.1).

L'ajout de sel dans une solution de polyélectrolyte réduit sa viscosité intrinsèque. Cela s'explique par la force ionique des solutions qui modifie notablement le volume hydrodynamique des polyélectrolytes. L'écrantage des charges diminue les répulsions électrostatiques et contribue à la contraction de la chaîne.

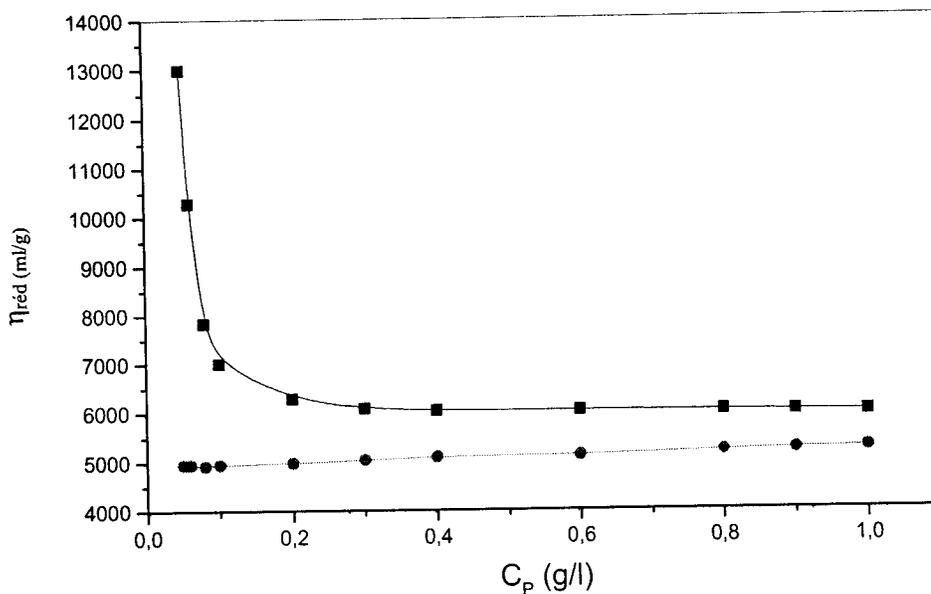


Figure I.1: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration
(■): polyélectrolyte, (●): polymère neutre [8]

I.1.1.4. Paramètres influençant la viscosité des polymères neutres et chargés

I.1.1.4.1. Nature du solvant

La viscosité est une méthode de caractérisation liée directement aux propriétés hydrodynamiques des macromolécules en solution. Elle varie avec le solvant [8].

I.1.1.4.2. Gradient de vitesse

Si la viscosité intrinsèque des 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" [9].

I.1.1.4.3. 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 [10].

I.1.2. Appareillage utilisé

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées via un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille. La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ (Figure. I.2).

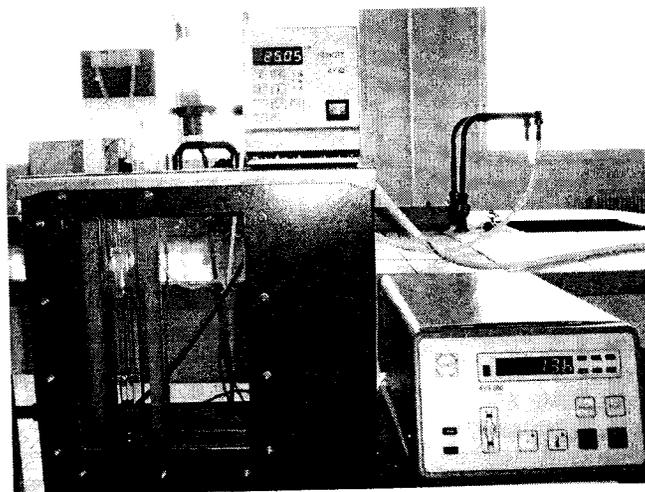


Figure I.2: *Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde*

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

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

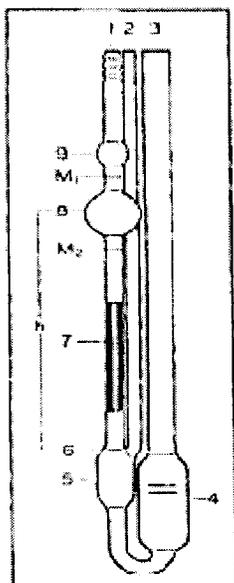


Figure I.3: Schéma d'un capillaire pour viscosimètre type Ubbelohde

I.2. LA CONDUCTIMÉTRIE

I.2.1. 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 [11].

C'est une technique simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique notée CMC, des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère [12]. Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère.

I.2.1.1. Principe et fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur l . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [11] (Figure I.4).

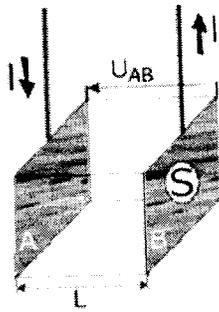


Figure I.4: Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [11].

1.2.1.2. Conductance et résistance

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

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } s) \quad (I.12)$$

Où R : résistance de la solution

K : constante de cellule

σ : conductivité de la solution

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

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (I.13)$$

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

ρ : résistivité de la solution ($\Omega.m$)

σ : conductivité de la solution ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ou $S.cm^{-1}$)

I.2.1.3. Conductivité spécifique

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

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (I.14)$$

$$\text{D'où :} \quad 1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (I.15)$$

Où λ_i : leur conductivité molaire ($\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$)

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

$$1000\sigma = (\lambda_c + \lambda_p) \times C_M \quad (I.16)$$

Où λ_c et λ_p : conductivités molaires du contre-ion et du polyion (par monomère chargé) respectivement.

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

L'équation (I.16) suppose que toute charge portée par le polymère contribue à la conductivité de la solution, tout comme un contre-ion, et on néglige ainsi les effets liés à l'expansion de la chaîne.

I.2.2. Appareillage utilisé

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution (Fig. I.5).

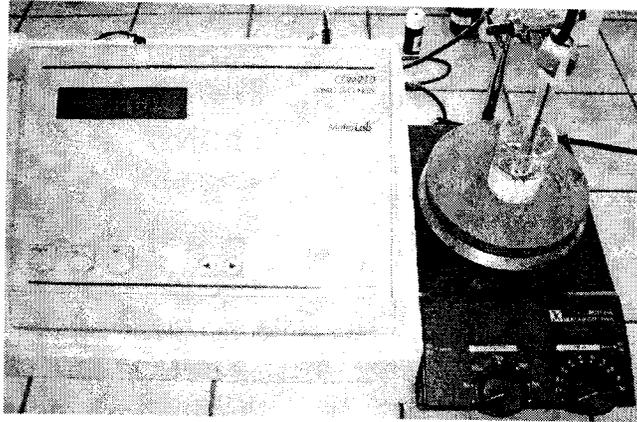


Figure I.5: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

I.3. LA TENSIOMETRIE

I.3.1. Rappels théoriques

La tension superficielle appelée énergie d'interface, ou énergie de surface, est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux. Cet effet permet par exemple aux insectes de marcher sur l'eau, à la rosée de ne pas s'étaler sur les pétales de fleurs [13].

Les expériences de mesure de tension de surface (isothermes d'adsorption) permettent d'illustrer le comportement des solutions de polyélectrolytes-tensioactifs en les comparant aux isothermes d'adsorption du tensioactif pur, l'on peut mettre en évidence l'effet du polyélectrolyte. Les isothermes de tension de surface des mélanges polyélectrolytes-tensioactifs de charge opposée sont caractérisées par une forte diminution de la tension de surface par rapport au tensioactif pur et ce dès les faibles concentrations en tensioactif [14, 15].

La tension superficielle diminue régulièrement à mesure que la concentration en agent tensioactif augmente. Ceci est dû à l'adsorption des monomères d'agent tensioactif à l'interface liquide-gaz (eau-air). Ceci atteint un point limiteur, auquel il y a un changement brusque de la variation de la tension superficielle avec la concentration en surfactant. Ce point d'arrêt est la concentration critique en micelle appelée CMC du système et est le point auquel l'agent tensioactif commence à former des agrégats (micelles) dans la solution. Cependant, pour des mélanges de polymère-surfactant, la situation est plus complexe et différents types de comportement de tension superficielle sont observés, selon le polymère et/ou le tensioactif spécifiques étant étudiés. Cependant, la tension superficielle demeure toujours l'une des techniques macroscopiques principales utilisées dans l'étude de ces mélanges [16].

I.3.1.1. Méthodes de mesure de la tension de surface

Il existe différentes méthodes pour la mesure de la tension de surface des solutions de tensioactifs. Parmi ces méthodes, on cite: la technique de Wihelmy (lame de verre ou de platine), méthode de du Noüy (anneau),...

- **Méthode de Wihelmy**

On affleure délicatement la surface d'un liquide par une verticale. Au moment du contact, un liquide monte brutalement. La force f_w exercée par ce ménisque sur la plaque (qui correspond d'ailleurs au poids du ménisque) est donnée par la relation (I.19):

$$f_w = p \cdot \gamma \cos \theta \quad (\text{I.19})$$

où p : périmètre de la ligne de contact du liquide sur le solide (Fig. I.8).

γ : tension de surface

θ : angle de contact entre la plaque et la solution

Le tensiomètre mesure cette force (on fait un "zéro" par rapport au poids de la plaque) et affiche la tension de surface correspondante. Cette mesure suppose que l'angle de contact est nul. Cette condition est assurée par un nettoyage de la lame par le bec bunsen. Nous utilisons ici une lame de verre quasi-équivalente.

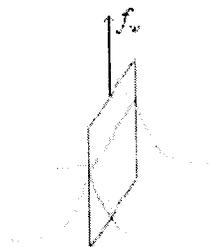


Figure I.8: *Ménisque sur une plaque*

Dans la partie expérimentale, on a utilisé la méthode de lame de Wihelmy.

I.3.4. Appareillage utilisé

Les mesures tensiométriques ont été effectuées en utilisant un tensiomètre digital type Gibertini TSD. (Figure. I.9).

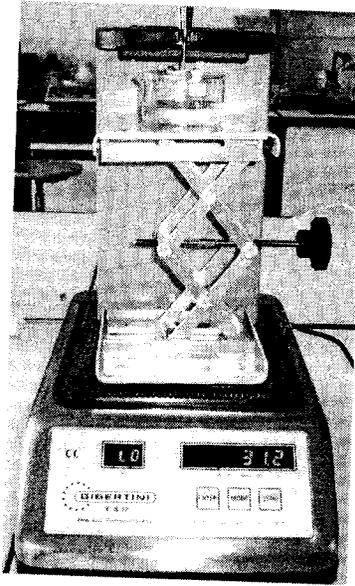


Figure I.9: Tensiomètre utilisé type Gibertini TSD

La figure I.10 représente le schéma d'un tensiomètre Gibertini TSD. L'appareil comprend les parties suivantes: une suspension (1), un système de suspension pour la lame de verre (2), un conteneur à échantillon (3), un clavier (4), une molette d'ajustement pour l'élevateur (5), une vis de blocage pour le transport (6) et une sonde de température (7).

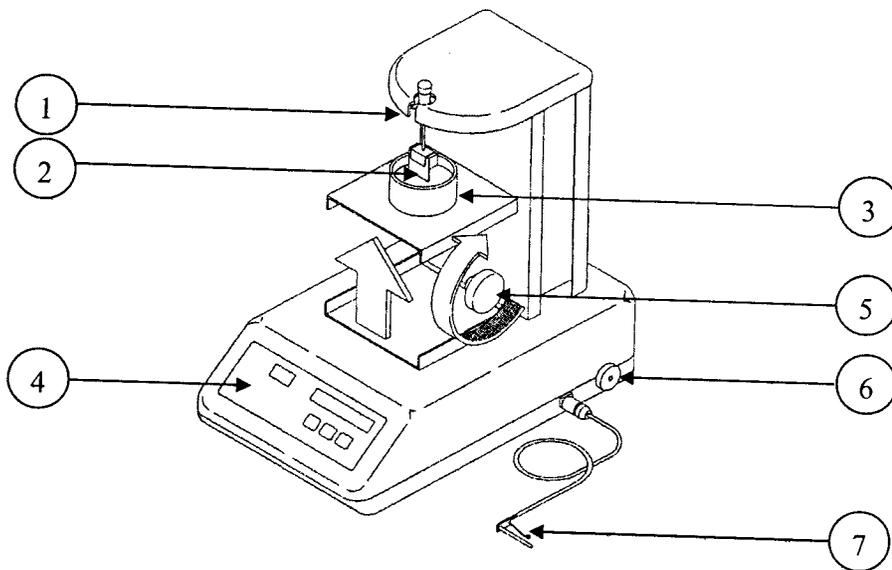


Figure I.10: Schéma du tensiomètre utilisé type Gibertini TSD



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

Pour ce faire, on procède comme suit:

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

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

I.4. DIAGRAMME DE PHASES

I.4.1. Rappels théoriques

Un diagramme de phase est une représentation graphique, généralement à deux dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur pour des variables: la température et la pression; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange [17]. On établit dans un diagramme de phase les zones d'existence des différentes phases (limpides, troubles, monophasiques, biphasiques,...). La connaissance de ces zones est très importante sur le plan pratique.

I.4.2. Techniques d'analyses de détermination des changements de phases

Le diagramme de phases s'établit expérimentalement en faisant varier les conditions et l'on observe les changements de phases [17]. L'expérience consiste à préparer des mélanges à des compositions bien déterminées puis à examiner le système une fois l'équilibre atteint. On s'est basé sur la détection du nombre de phases à partir d'un examen visuel c'est-à-dire à l'oeil nu (détection des phases biréfringentes, transparentes, turbides, troubles,...). Cette mise en évidence peut se faire par d'autres manières suivant les changements de phases:

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

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

I.5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I.5.1. 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.

Nous avons utilisé la RMN ^1H pour la caractérisation de notre polymère ainsi que pour le calcul des fractions hydrophobes liées à la chaîne squelettique.

I.5.2. Appareillage utilisé

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Prud'Homme J, Prud'Homme RE. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada: Montréal; partie B: 1981.
- [2] Flory PJ. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press: [chapitre 7]; 1953.
- [3] Weill G, Quivoron C. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire: [chapitre 5];1970.
- [4] Huggins ML. J Amer Chem Soc 1942; 64: 2716.
- [5] Staudinger H. Die H'ochmolekularen Organischen Vertrndugen, Verlag, Julius Springer. Breton1932.
- [6] Mark H, Der Feste Korper, Hirzel, Leipzig. 1938; 103.
- [7] Houwink M. J Prakt Chem 1940; 15: 157.
- [8] Wolff C. J Phys Colloque C2. Supplément n° 6 tome 39. 1978; C2: 169.
- [9] Tanford C. Physical Chemistry of Macromolecules. John Wiley, Sons USA: New York 1961; 393.
- [10] Terayama H. J Polym Sci 1965; 19: 181.
- [11] Milazzo G, Furlani C, Hilbert H, Lederer M, Levart E. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris 1969.
- [12] Sabbadin J et François J. Euro Poly J 1986; 22: 619.
- [13] Mulenga Mbombo C. Cours de chimie colloïdale et chimie de surface 2001.
- [14] Goddard ED, Hannan RB. J. of Coll. Int. Sci. 1976; 55: 73.
- [15] Jain N, Trabelsi S, Guillot S, McLoughlin D, Langevin D, Letellier P et Turmine M. Langmuir 2004, 20: 8496 - 8503
- [16] Taylor DJF, Thomas RK et Penfold J. Adv in coll and intrf sci 2007; 132: 69.
- [17] Atkins PW. Physical Chemistry. 6^{ème} Ed. Université d'Oxford 1998.



CHAPITRE II
RAPPELS SUR LES
POLYMERES EN
SOLUTION



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 à l'échelle moléculaire 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. Elles présentent une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques,...

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.

II.2. POLYMERES EN SOLUTION

II.2.1. Polymères neutres

Ce sont des polymères non chargés solubles dans la plus part des cas dans des solvants organiques. De ce fait, ils sont moins utilisés que ceux chargés hydrosolubles. Ces derniers présentent l'avantage d'être moins polluants que les précédents.

II.2.2. Polyélectrolytes

II.2.2.1. Introduction

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 Van der 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.

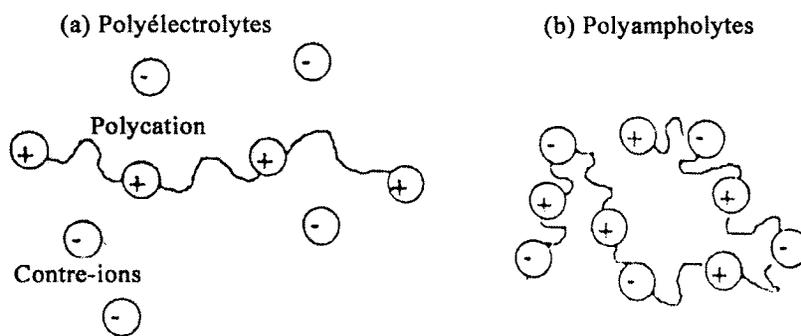


Figure II.1: Schéma représentant des polymères chargés

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 ou polyions (polyanions ou polycations) qu'elles soient chargées positivement ou négativement. Les petites molécules ayant des charges opposées à celles 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.

Les polyélectrolytes ont un double caractère, ils sont en même temps "polymère" et "électrolyte". Plus précisément, les polyélectrolytes sont dominés par l'omniprésence des polyions très gros, lourds, chargés et lents, mais par ailleurs, ils restent des mélanges de charges. Les polyméristes considèrent plus le caractère "polymère" et négligent le caractère électrolyte. Ils considèrent une solution de polyélectrolyte comme un système ne contenant qu'une espèce de particules, les polyions qui interagissent via le potentiel effectif de type coulombien sont écrantés. Au contraire, les électrochimistes retiennent avant tout qu'un polyélectrolyte est un électrolyte. Ils ont toujours l'idée que c'est un mélange de charges mais ont tendance à négliger certaines de ces charges qui sont très importantes. Ils appliquent

directement aux polyélectrolytes les lois simples des électrolytes, remplaçant simplement les faibles charges de valence des électrolytes par les fortes charges de valence de polyion [1].

II.2.2.2. Concentration critique de recouvrement

Lorsque les chaînes sont éloignées et isolées les unes par rapport aux autres, les solutions sont dites diluées. Les chaînes sont indépendantes et ont une configuration de pelote statistique. Lorsque la concentration augmente, les interactions de type volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration, les chaînes vont se rapprocher jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement C^* , concentration à partir de laquelle les chaînes vont commencer à se recouvrir [2]. La concentration de la solution est alors égale à la concentration à l'intérieur d'une chaîne. Le régime semi-dilué est défini pour une concentration C supérieure à C^* . Dans ce régime, les chaînes s'interpénètrent pour former un réseau.

La concentration de recouvrement peut être calculée par plusieurs méthodes parmi lesquelles, citons celle proposée par Frish et Simha [3]:

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

Où $[\eta]$: viscosité intrinsèque du polymère

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

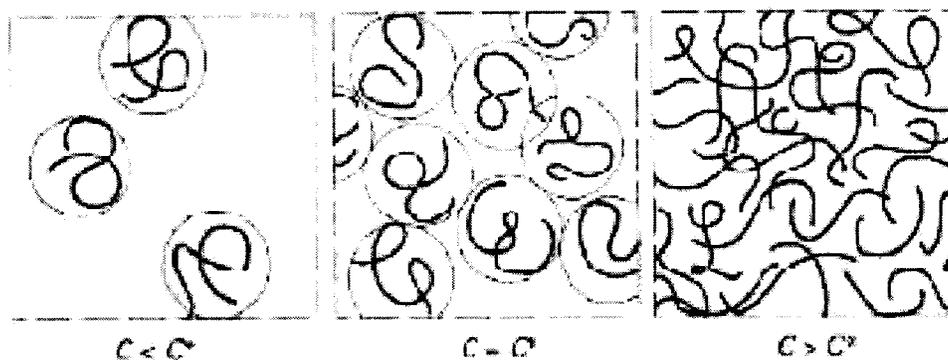


Figure II.2: Schéma simplifié du passage des solutions de polymères d'un régime dilué à un régime semi-dilué

II.2.2.3. Généralités sur les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des charges. La présence de ces charges le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques à longue et moyenne portées qui s'ajoutent aux interactions à courte portée.

II.2.2.3.1. 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 $k_B T$.

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

où ϵ : constante diélectrique du milieu
 k_B : constante de Boltzmann
 T : température absolue

II.2.2.3.2. Détermination de la longueur d'écran de Debye

La longueur d'écran de Debye κ^{-1} est une caractéristique thermodynamique des électrolytes, elle a été introduite par Debye-Hückel [4]. 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 distantes de r .

$$\kappa^2 = 4\pi l_B I \quad (\text{II.3})$$

où I : force ionique

II.2.2.3.3. Le paramètre de densité de charge

Manning [5] définit le paramètre de charge ξ comme le rapport:

$$\xi = \frac{l_B}{l} \quad (\text{II.4})$$

où: l : distance curviligne entre deux charges consécutives.
 l_B : longueur de Bjerrum

D'après la théorie de Manning [6], il existe un paramètre de densité de charge critique

ξ_c^* au delà du quel il y a condensation des contre-ions sur le polyion, de manière à ce que ξ ne dépasse pas ξ_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

II.2.2.3.4. Longueurs de persistance

Lorsque les répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne ne sont pas écrantées, le polyélectrolyte voit sa taille et sa rigidité augmenter. Ces interactions électrostatiques sont à l'origine de la longueur de persistance électrostatique L_e qui s'additionne à la longueur de persistance intrinsèque L_0 qui est due à la rigidité naturelle de la molécule. En utilisant le modèle le plus simple, la longueur de persistance totale L_T peut s'écrire :

$$L_T = L_0 + L_e \quad (\text{II.5})$$

La longueur de persistance totale dépend donc de la force ionique I et de la densité linéaire de charges du polyélectrolyte.

II.2.2.4. Classification des polyélectrolytes

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

II.2.2.4.1. Les polyélectrolytes naturels

Lorsqu'un grand nombre d'oses sont associés pour former un enchaînement macromoléculaire, on parle de polyoside ou de polysaccharide. Les polysaccharides sont des polymères naturels ayant pour unités monomères des monosaccharides. Parmi les exemples de polysaccharides naturels, on cite: les alginates, l'amidon, la cellulose,...

Les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. Par ailleurs, leur structure chimique est souvent très complexe et peu régulière: elle présente une polydispersité plus ou moins élevée ainsi qu'un nombre important de ramifications.

II.2.2.4.2. Les polyélectrolytes artificiels

La majorité des polyélectrolytes utilisés actuellement sont des polyélectrolytes synthétiques. Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé. Les polymères synthétiques peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères.

Néanmoins les polymères naturels paraissent irremplaçables pour des applications spécifiques. En effet leur origine naturelle leur confère des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité.

II.2.2.4.2.1. Les polyacrylamides

Ce sont des polymères utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires [7]. Ils sont préparés par polymérisation de l'acrylamide sous l'action d'initiateurs radicalaires.

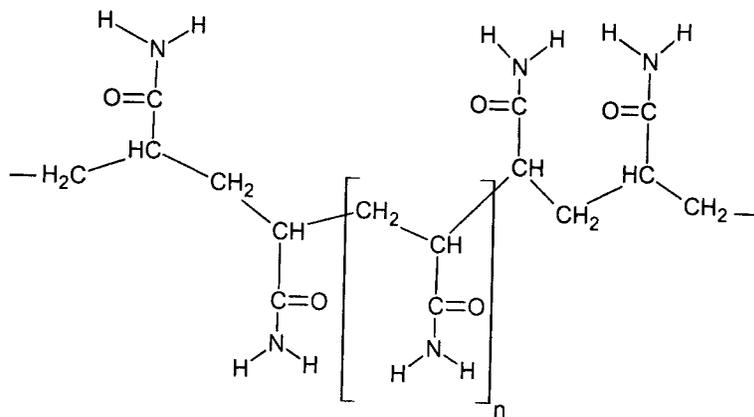


Figure II.3: Structure du polyacrylamide

II.2.2.4.2.2. Les polyacrylamides partiellement hydrolysés

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés ou les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique peuvent être obtenus, soit par hydrolyse basique du polyacrylamides, soit par copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acrylamide. Ce sont des polyélectrolytes de faible densité de charge. Leurs structures sont illustrées dans la figure II.4:

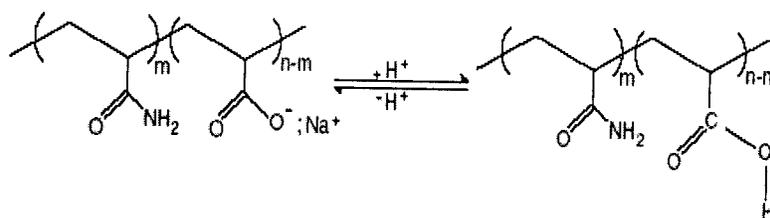


Figure II.4: Structure chimique des polyacrylamides partiellement hydrolysés en présence et en absence des protons H^+

Il existe une série de copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide qui dépendent des taux de fonction carboxylate τ , par exemple les copolymères nommés AD10, AD17, AD27, AD37, AD60, ...

Ils sont utilisés dans différents procédés industriels tels que la floculation, coagulation, agent de séchage, etc. ... Leur utilisation se heurte à un certain nombre de problèmes tels que les phénomènes de précipitation et d'agrégation dûs à leur interaction avec les cations souvent présents dans les gisements. ...

II.2.2.4.2.3. Les polyélectrolytes modifiés hydrophobes

Ce type de polyélectrolytes appartient en fait à la classe des polyélectrolytes artificiels. Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles contenant une faible quantité de groupements fortement hydrophobes. Typiquement, moins de 2% d'incorporation de monomères hydrophobes sont nécessaires afin d'obtenir un comportement associatif [8]. Ces segments hydrophobes sont soit des chaînes latérales, soit des chaînes greffées à la fin des macromolécules [9]. Si la chaîne squelettique hydrophile est ionique, de tels polymères modifiés hydrophobes sont appelés polymères associatifs.

Le taux d'incorporation molaire des groupements hydrophobes peut être plus élevé pour des polymères ioniques, jusqu'à 10%.

II.2.2.4.2.3.1. Les polyacrylamides cationiques modifiés hydrophobes

Parmi les polyélectrolytes modifiés hydrophobes, on cite Les polyacrylamides cationiques modifiés hydrophobes notés HMPAM qui présentent un intérêt capitale dans plusieurs domaines. En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes de différentes chaînes polymères, ils jouent un rôle de réticulant intermoléculaire, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité et finalement à la formation d'un gel physique. Les propriétés rhéologiques [10] remarquables de ces polymères conduisent à de nombreuses applications industrielles telles

que la formulation des peintures, les cosmétiques,... Ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels tels que la floculation, coagulation, agent de séchage, etc....

- **Structures de quelques polyacrylamides cationiques modifiés hydrophobes**

Les polyacrylamides cationiques modifiés hydrophobes peuvent être obtenus par copolymérisation de l'acrylamide sur lesquels on fait greffer des chaînons hydrophobes de différentes tailles selon le type d'usage [10,11]. La taille et la grosseur de ces chaînes hydrophobes peuvent être changées en considérant les chaînes alkyles linéaires ou embranchées des diverses longueurs, typiquement C8-C12 [12,13]. La figure II.5 illustre la structure de quelques polyacrylamides cationiques modifiés hydrophobes HMPAM:

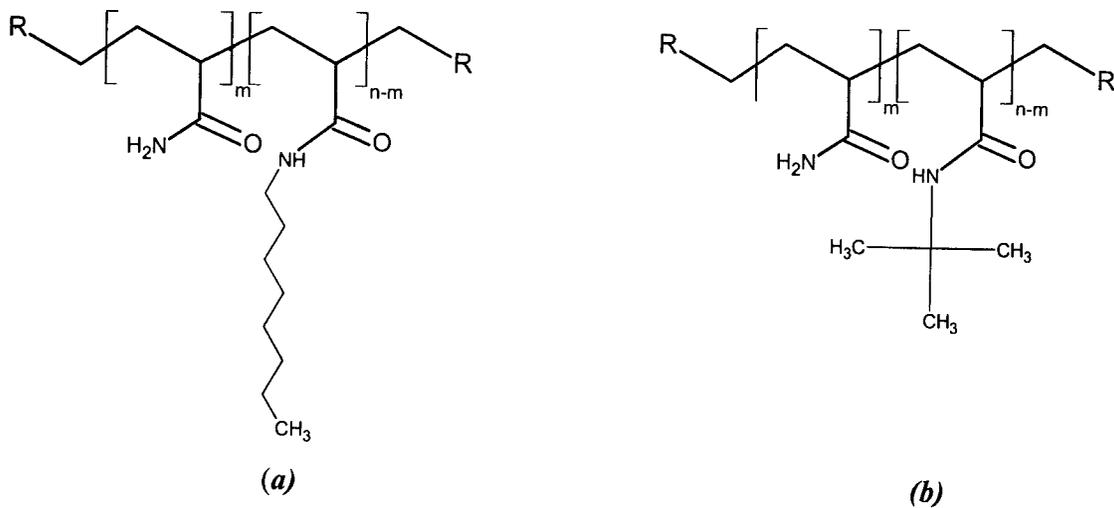
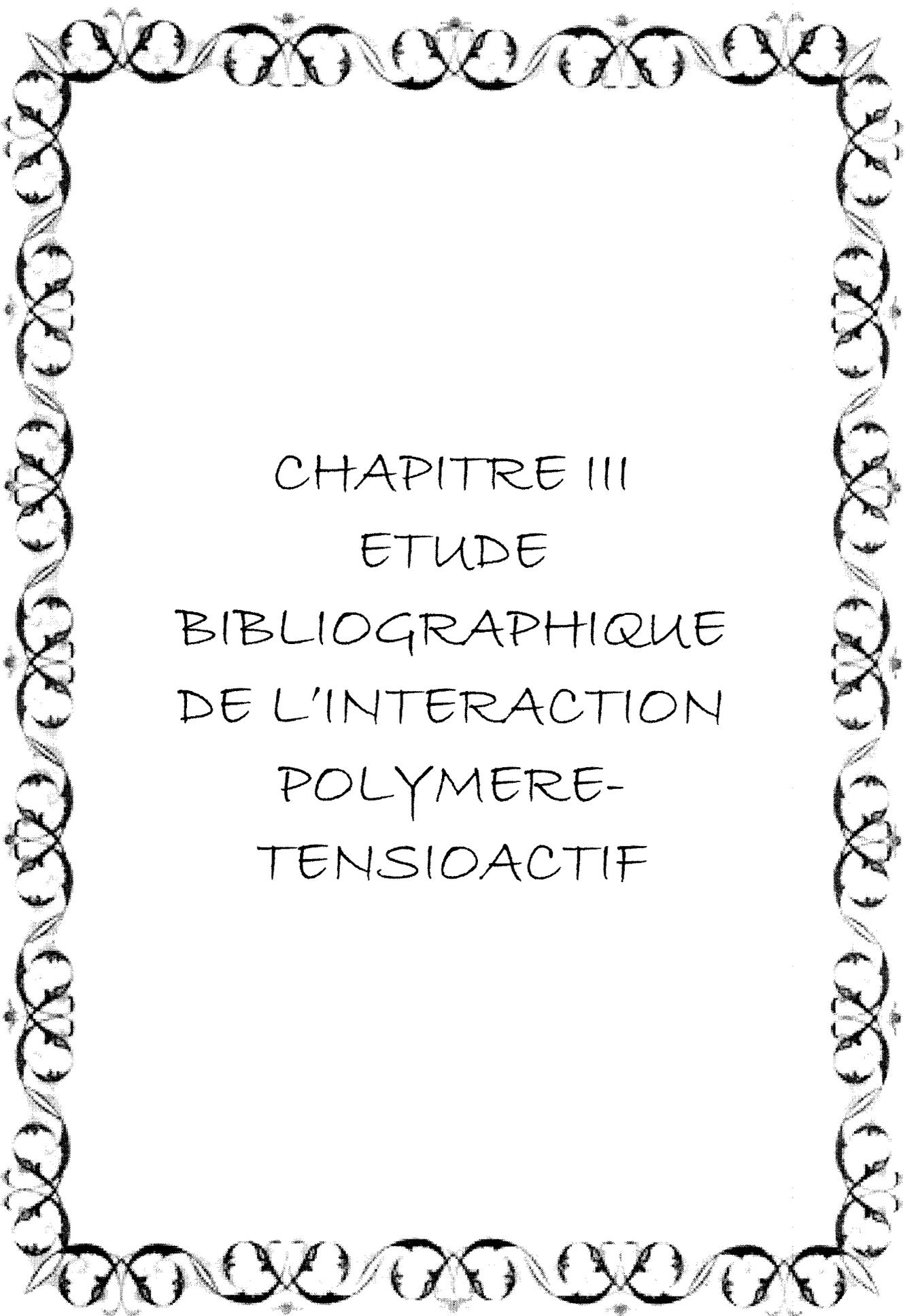


Figure II.5: Structures de quelques polyacrylamides cationiques modifiés hydrophobes
 (a): poly (*n*-octyl acrylamide)
 (b): poly (*n*-tert-butyl acrylamide)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Mandel M. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 1988; 11: 739.
- [2] De Gennes PG, Pincus P, Velasco R.M et Brochard F. J of Phys 1976; 37: 1461.
- [3] Frish HL et Simha R. The Viscosity of Colloïdal Suspension and Macromolecular Solutions, Academic Press. New York 1956.
- [4] Debye P, Hückel E. Physik Z 1923; 24: 185.
- [5] Manning GS. J of Chem Phys, 1969; 51: 924.
- [6] Manning GS. J of Chem Phys, 1969; 51: 934.
- [7] Meinck F, Stooff et Kohlschutter. Les eaux résiduaires industrielles, Edition Masson: Paris 1970.
- [8] Nyström B, Kjoniksen AL et Iversen C. Adv. in coll and Inter Sci. 1999; 79: 81.
- [9] Shashkina YA, Zarslov YD, Smirnov VA, Philippova OE, Khokhlov RA, Pryakhina TA et Churochkina NA. Polymer 2003; 44: 2289.
- [10] Penott-Chang EK, Gouveia L, Fernandez IJ, Muller AJ et Saez AE. Colloids and surfaces 2006; 8: 038.
- [11] Voisin D et Vincent B. Adv in col and inter sci 2003; 106: 1.
- [12] Zhz A, Jian O, Paillet S, Desbriers J et Grassl B. Euro Poly J, 2007; 43: 824.
- [13] Candau F et Selb J. Adv Colloid Interface Sci, 1999;79: 72.



CHAPITRE III
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE
DE L'INTERACTION
POLYMERE-
TENSIOACTIF



III.1. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS

III.1.1. Introduction

Dans une solution, les molécules se déplacent en maintenant entre elles des forces de cohésion (liaison hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle selon la polarité du liquide). Ces forces intermoléculaires maintiennent des distances bien définies entre les molécules. Lorsqu'une molécule se situe à la surface du liquide, elle n'est sollicitée que vers l'intérieur par une force perpendiculaire à la surface. Si le nombre de molécules en surface augmente, la dépense de travail est accrue pour amener les molécules de l'intérieur vers l'extérieur. Dans un liquide pur, la quantité d'énergie requise pour créer une surface est appelée énergie libre de surface γ ou tension superficielle ou tension de surface. L'addition d'une substance soluble provoque une variation de la tension superficielle. Si cette substance diminue la tension de surface, elle est appelée substance tensioactive, tensioactif ou agent de surface [1].

III.1.2. Rappels sur les tensioactifs

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés aussi surfactants ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales [1].

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes: une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles; une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (Figure III-1).

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, ou aromatiques ou encore alkylaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques

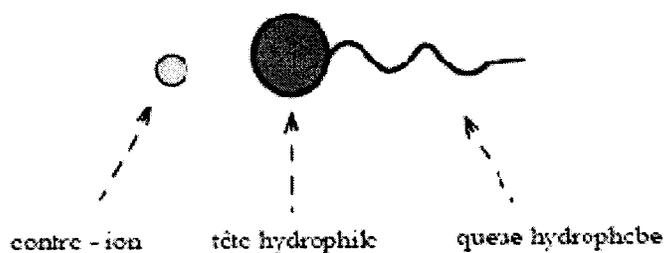


Figure III.1: Représentation d'un tensioactif ionique et de son contre-ion

III.1.3. Classes et applications des tensioactifs

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques.

III.1.3.1. Les tensioactifs anioniques

Ils se dissocient en solution aqueuse en un anion amphiphile, et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Parmi eux on cite les carboxylates, les sulfates, les sulfonates ou les phosphates. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement notamment dans le domaine de la détergence. Ils sont également utilisés en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...). Parmi les tensioactifs anioniques, on donne la structure du dodécyl benzène sulfonate de sodium noté DBSS qui fait partie de la famille des sulfonates. La production des surfactants anioniques représente environ 55 % des surfactants produits annuellement dans le monde [2].

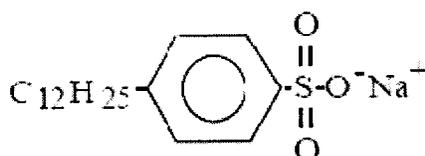


Figure III.2: Structure du dodécyl benzène sulfonate de sodium

III.1.3.2. Les tensioactifs cationiques

Ils comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ils sont largement utilisés en tant qu'agents de conditionnement dans les produits de soins pour cheveux et dans ceux pour les

textiles. Parmi les tensioactifs cationiques, on cite le chlorure de N-dodécyl pyridinium noté DPC [2].

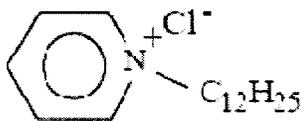


Figure III.3: Structure du chlorure de N-dodécyl pyridinium

III.1.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Ils comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques. Ils peuvent être employés dans la formulation d'encre pour les stylos jetables [3]. Les amphotères sont en général aussi chers que ceux ioniques, et de ce fait leur utilisation est limitée à des applications particulières. Les plus répandus sont les bétaïnes [4]. La figure III.4 représente la structure du dodécyl bétaïne.

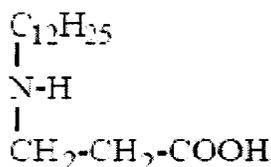


Figure III.4: Structure du dodécyl bétaïne

III.1.3.4. Les tensioactifs non ioniques

Dans cette classe, l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels. Parmi les exemples de cette famille, on cite Les polyoxyéthylènes tels que le Brij ® 35 [5] et le octyl phénol polyéthoxylé (figure III.5) utilisés en détergence ou en cosmétique [6].

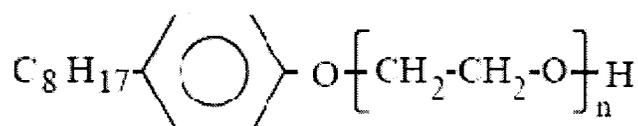


Figure III.5: Structure d'octyl phénol polyéthoxylé

III.1.4. Propriétés des agents tensioactifs

III.1.4.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives. Ce phénomène d'adsorption apparaît aussi bien aux interfaces liquide – liquide, liquide – solide qu'aux interfaces liquide – gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante. L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables de la dispersion et du mouillage.

III.1.4.2. Autoagrégation ou micellisation

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'auto - associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles. Les chaînes hydrophobes constituent le coeur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,...) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile.

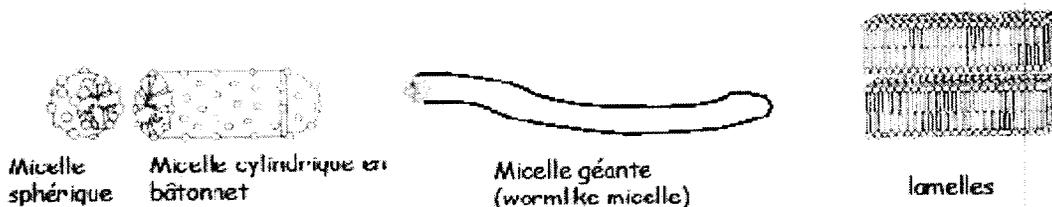


Figure III.6: Types de micelles: phases en volume

Ces différentes phases micellaires ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampoings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes, qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution.

Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation. Un composé hydrophobe: huile, peut être solubilisé à l'intérieur du coeur

hydrophobe des micelles; on parle alors de micelles gonflées. La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles par rapport aux tensioactifs ioniques.

III.1.4.2.1. Définition et mesure de la concentration micellaire critique

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto - associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée la concentration micellaire critique CMC. La valeur de cette CMC est caractéristique du tensioactif. Elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) et de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

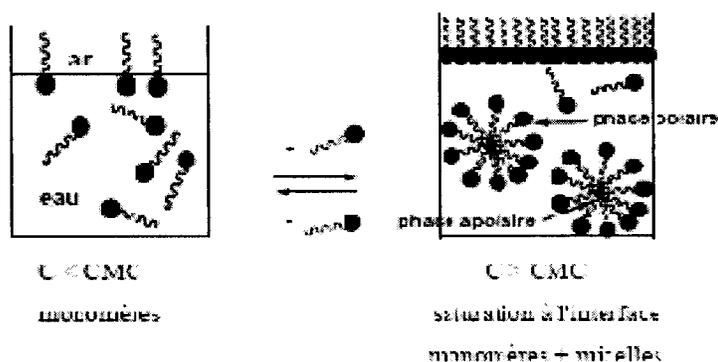


Figure III.7: Concentration micellaire critique [7]

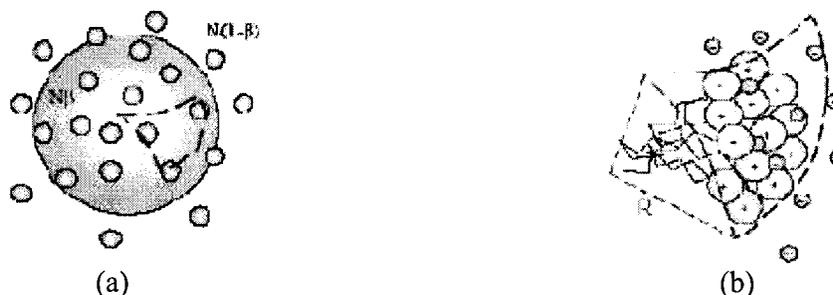


Figure III.8: Schémas d'une micelle

- (a): Elle peut être considérée vue de loin comme une sphère de rayon R et de charge $N\beta$ entourée de $N(1-\beta)$ ions dissociés
- (b): Le coeur d'une micelle est composé des queues hydrophobes de tensioactif et à l'extérieur de la micelle se trouvent les têtes polaires.
- N: Le nombre de molécules de tensioactif
- β : La charge portée par une seule molécule de tensioactif

La rupture de la pente de l'isotherme de tension de surface d'un tensioactif permet de déterminer la CMC d'un tensioactif [8]. Notons que l'on peut mesurer la CMC avec d'autres techniques qui permettent de mesurer une propriété qui est modifiée au cours de la

micellisation. L'écriture du potentiel chimique d'une solution est modifiée par l'apparition de micelles en solution. La potentiométrie, mesure du potentiel électrochimique d'une solution et la conductimétrie [9] qui mesure la conductivité des solutions permettent également de déterminer la valeur de la CMC et ce dans le cas de tensioactifs ioniques. Il y a aussi la viscosimétrie [10] qui exploite le fait que les solutions micellaires sont plus visqueuses que les solutions diluées et la turbidimétrie [8] qui stipule que la présence d'agrégats micellaires modifie la diffusion de la lumière par la solution.

III.1.4.2.2. Paramètres influençant la concentration micellaire critique

La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu [11] et la nature du contre ion [12]. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression [13-14] et la présence de traces d'impuretés.

De nombreux modèles de micelles ont été proposés pour justifier le comportement des solutions aqueuses de tensioactifs au-delà de la CMC. Les plus adéquats sont ceux qui rejoignent le modèle initial proposé par Hartley [15], qui suggère un modèle de micelle sphérique au voisinage de la CMC.

La forme des micelles, initialement sphérique, subit des modifications progressives pour aboutir à des structures cylindriques [16]. Cette transition de la forme micellaire se produit parfois à une concentration plus précise qu'on parle de « second CMC » [17-18].

Quand la concentration augmente, les micelles cylindriques peuvent à leur tour s'associer entre elles pour donner naissance à des assemblages hexagonaux, puis à des micelles lamellaires, pour finir par emprisonner l'eau dans des micelles inverses [19].

III.1.5. Solubilité des tensioactifs

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (balance hydrophobe / lipophile). La solubilité des tensioactifs ioniques dans l'eau varie en fonction de la température. Elle croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Krafft ou température critique de micellisation [20]. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft soit inférieur à la température d'utilisation.

III.1.6. Tensioactif utilisé

Le tensioactif utilisé est le dodécyl sulfate de sodium noté SDS. Sa formule est $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$. C'est un composé ionique. Sa structure est schématisée dans la figure III.9.

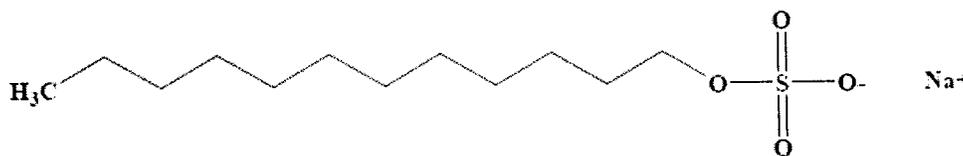


Figure III.9: Structure chimique du tensioactif utilisé: le dodécyl sulfate de sodium

Le SDS appartient à la famille des sulfates qui sont des tensioactifs anioniques. Il est parfaitement connu et largement utilisé dans les produits industriels et domestiques en raison de ses propriétés moussantes, humectantes et détergentes. Il est utilisé aussi en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire (mousses, crèmes).

Sa masse molaire est de $288,38 \text{ g.mol}^{-1}$. La valeur de sa CMC en milieu aqueux est d'environ $8,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, le nombre d'agrégation d'environ 64 [21] et le point de Krafft est de l'ordre de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].

Nous avons choisi le dodécylsulfate de sodium car il est chargé négativement (anionique) quelque soit la gamme de pH étudiée [23] et de charge opposée au polymère étudié.

III.2. INTERACTION POLYMERE-TENSIOACTIF

III.2.1. Introduction

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

Ces systèmes trouvent de nombreuses applications industrielles dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, peintures et revêtements, ... ceci en raison de leur utilisation en milieu aqueux et des propriétés qu'ils présentent (amélioration de la viscosité, solubilisation, ...).

L'importance pratique de ces systèmes polymère-tensioactif a conduit à l'étude de leurs comportements. Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature des interactions polymère-tensioactif telles que la mesure de la viscosité, de la

conductivité, RMN, la diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles, la fluorescence, la diffusion statique ou dynamique de la lumière, la calorimétrie de titration, la turbidimétrie, la rhéologie et la tensiométrie... [24-27].

On distingue trois classes de complexe polymère-tensioactif où les deux espèces interagissent entre elles en solution aqueuse :

- Polyélectrolyte - tensioactif de charge opposée [8].
- Polymère modifié hydrophobe - tensioactif [10].
- Polymère neutre hydrosoluble-tensioactif ionique [30, 31].

Ces systèmes ont donc suscité un grand intérêt à la fois théorique et expérimental [28-29].

III.2.2. Concentration d'agrégation critique et saturation des chaînes

Plusieurs définitions ont été données sur la concentration d'agrégation critique par différents auteurs. Nous avons utilisé celle donnée par Chu et col [32] selon laquelle la concentration d'agrégation critique notée CAC est la concentration à partir de laquelle des complexes polyélectrolytes / tensioactifs se forment et ce pour une concentration fixée en polyélectrolyte. Cette CAC représente donc le tout début de l'association polyélectrolyte avec le tensioactif, la concentration à laquelle la fixation des tensioactifs sur les chaînes devient coopérative.

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

Les trois raisons importantes qui font que la CAC est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la CMC sont: l'interaction électrostatique entre le polyélectrolyte et la surface de la micelle, il n'est pas nécessaire que des contre - ions soient condensés sur la micelle de tensioactif et enfin, un polyélectrolyte fortement chargé peut relarguer certains de ses contre - ions en se complexant au tensioactif [33].

La fin des interactions entre le polyélectrolyte et le tensioactif est marquée par la concentration de saturation notée C_2 ou X_2 ; concentration en tensioactif où des micelles libres (non liées au polymère) commencent à se former dans le milieu.

III.2.3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif

- La concentration en polyélectrolyte: La CAC augmente avec la concentration en polyélectrolyte. Ceci est expliqué par le fait que les tensioactifs sont distribués sur un grand nombre de chaînes quand le nombre de chaînes de polyélectrolyte en solution est grand.
- La concentration en tensioactif: La viscosité des solutions chute avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Les complexes deviennent hydrophobes et peuvent précipiter par la suite [34].
- La force ionique: Une augmentation de la force ionique induit une augmentation de la valeur de la CAC. Un sel écrante les interactions électrostatiques entre le polyion et le tensioactif de charges opposées. En fait, la CMC nécessaire pour l'auto – agrégation du tensioactif et du polymère est atteinte à une concentration totale en tensioactif plus élevée ce qui entraîne une augmentation de la CAC [35].
- Les forces attractives additionnelles entre le polyélectrolyte et les micelles de tensioactif dans le cas où des groupements hydrophobes sont présents sur la chaîne polyélectrolytique. La principale force motrice pour l'association polyélectrolyte / tensioactif en solution est l'interaction hydrophobe.
- La densité de charge du polyélectrolyte: Un polyélectrolyte fortement chargé fixe sur sa chaîne plus de molécules du tensioactif qu'un polyélectrolyte faiblement chargé.
- Le caractère hydrophobe du tensioactif. Les tensioactifs ayant une longue chaîne hydrocarbonée se complexent ainsi plus fortement aux polyions que ceux ayant une chaîne plus courte.
- La température.
- Le poids moléculaire du polyélectrolyte.

III.2.4. Moyens d'investigation

Les propriétés particulières des systèmes polyélectrolyte / tensioactif sont caractérisées par de nombreuses techniques. Ainsi de nombreux travaux rendent compte des recherches concernant leur comportement rhéologique [34-37], leur micro – structure [34, 38-40], le processus d'auto – agrégation moléculaire [37-38, 41-42], le mécanisme d'interaction [43-46] et le comportement en volume et à l'interface [45, 47-50],...

Les techniques mises en jeu sont très variées: la diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles [40], la fluorescence [37, 51-53], la calorimétrie de titration [53-56], la turbidimétrie [42], les électrodes spécifiques au tensioactif [57-60], la rhéologie et la

viscosimétrie [8, 37-38, 40, 45-46, 60-62], la conductimétrie [43, 54, 63], la tensiométrie [36, 45, 50, 56, 63-65].

III.2.5. Complexes polyélectrolytes – tensioactifs de charge opposée

Les polyélectrolytes interagissent fortement avec les objets de charge opposée. On peut avoir des mélanges polyélectrolyte – tensioactif, polyélectrolyte – polyélectrolyte, polyélectrolyte – protéine, etc. Dans tous les cas, ces systèmes forment des assemblages dont la compréhension précise est souvent difficile.

Les tensioactifs et les polymères de charge opposée interagissent fortement pour former des complexes en solution. Les forces motrices de cette complexation sont les attractions hydrophobes entre les queues des tensioactifs ainsi que le relargage des contre – ions des tensioactifs et du polyélectrolyte.

Les complexes formés sont très hydrophobes car ils sont constitués de chaînes de polyélectrolytes sur lesquelles sont greffées les queues hydrophobes des tensioactifs. Ces complexes, à la base de toute formulation de shampooing, présentent deux comportements :

- A l'interface eau – air, ils abaissent la tension de surface de l'eau et la rendent moussante.
- Dans le volume, ils forment des micelles qui permettent la solubilisation des graisses.

III.2.6. Interactions polyélectrolytes modifiés hydrophobes-tensioactifs

Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles sur lesquels de faibles proportions de chaînes latérales hydrophobes ont été greffées.

A des concentrations de l'ordre de 1% en solution aqueuse, les polymères modifiés hydrophobes forment des « micro - domaines hydrophobes » (micelles de polymères modifiés hydrophobes) également en absence de tensioactif ajouté. Ces micelles de polymères modifiés hydrophobes ont la capacité de solubiliser des molécules hydrophobes individuelles. Ainsi, des molécules individuelles de tensioactif peuvent se complexer aux polymères modifiés hydrophobes. Cette situation est assez différente du cas de l'association polymère / tensioactif, où il y a essentiellement une complexation coopérative survenant à la CAC et non une complexation des molécules individuelles de tensioactifs [66].

L'addition progressive de tensioactif donne typiquement naissance à une augmentation de la viscosité de la solution suivie par une diminution à des concentrations en tensioactif plus élevées. Le maximum est attribué à la formation de micelles mélangées entre les chaînes hydrophobes de polymères et les molécules de tensioactif, ce qui renforce les

enchevêtrements intramoléculaires du polymère. En continuant d'ajouter du tensioactif, le nombre de chaînes hydrophobes de polymère dans les micelles mélangées diminue, réduisant par conséquent le nombre de ponts de polymère. Lorsque le tensioactif se retrouve en excès, la connectivité du réseau est perdue et la solution recouvre une viscosité moindre [37]. Cette addition de tensioactif peut également mener à une séparation de phase liquide / liquide en d'autres termes coacervation suivie par une redissolution du coacervat à une concentration encore plus élevée en agent tensioactif.

La concentration de redissolution du tensioactif ajouté est également souvent corrélée à la CMC du tensioactif. La zone de séparation de phase peut intervenir en même temps ou après la zone du maximum de viscosité, ceci en fonction de la densité de charge de la molécule de polymère modifié hydrophobe.

III.2.7. Les complexes polyacrylamides modifiés hydrophobes - tensioactifs

Plusieurs études [38,67-68] ont été menées dans le cadre de l'investigation du comportement des complexes formés par le mélange des polyacrylamides modifiés hydrophobes notés HMPAM avec les tensioactifs de charges opposées. La présence de tensioactif joue un rôle essentiel sur les propriétés des HMPAM en raison des possibilités de formation de micelles tensioactif / groupes hydrophobes du polymère. En général, les valeurs de la concentration d'agrégation critique du mélange polyélectrolyte-tensioactif sont inférieures à celles de la concentration critique de micellisation du tensioactif. Cependant, les valeurs de la concentration de saturation sont nettement supérieures. D'autres travaux ont porté sur le comportement rhéologique des solutions aqueuses de polyacrylamides associatifs modifiés hydrophobes en présence de tensioactifs. Ils ont été effectués en fonction de nombreux paramètres: la masse molaire des copolymères ainsi que le nombre et la longueur des séquences hydrophobes, la nature du tensioactif qu'il soit anionique ou cationique [69-74]. Dans tous ces cas, et pour des concentrations croissantes en tensioactif, il y a d'abord augmentation puis diminution des valeurs de la viscosité. L'analyse des résultats suggère que l'augmentation de la viscosité induite par le tensioactif n'est pas due à la formation de nouveaux liens interchaînes, mais résulte d'une augmentation du temps de vie des agrégats préexistants. Le maximum de la viscosité correspond à un optimum du nombre de molécules tensioactives associées à un groupe hydrophobe, et qui reste sensiblement le même pour les différents systèmes. Aux concentrations en tensioactif les plus élevées, le polymère associatif perd ses propriétés associatives en raison de la solubilisation individuelle des blocs hydrophobes par les micelles de tensioactif. Les variations de viscosité sont

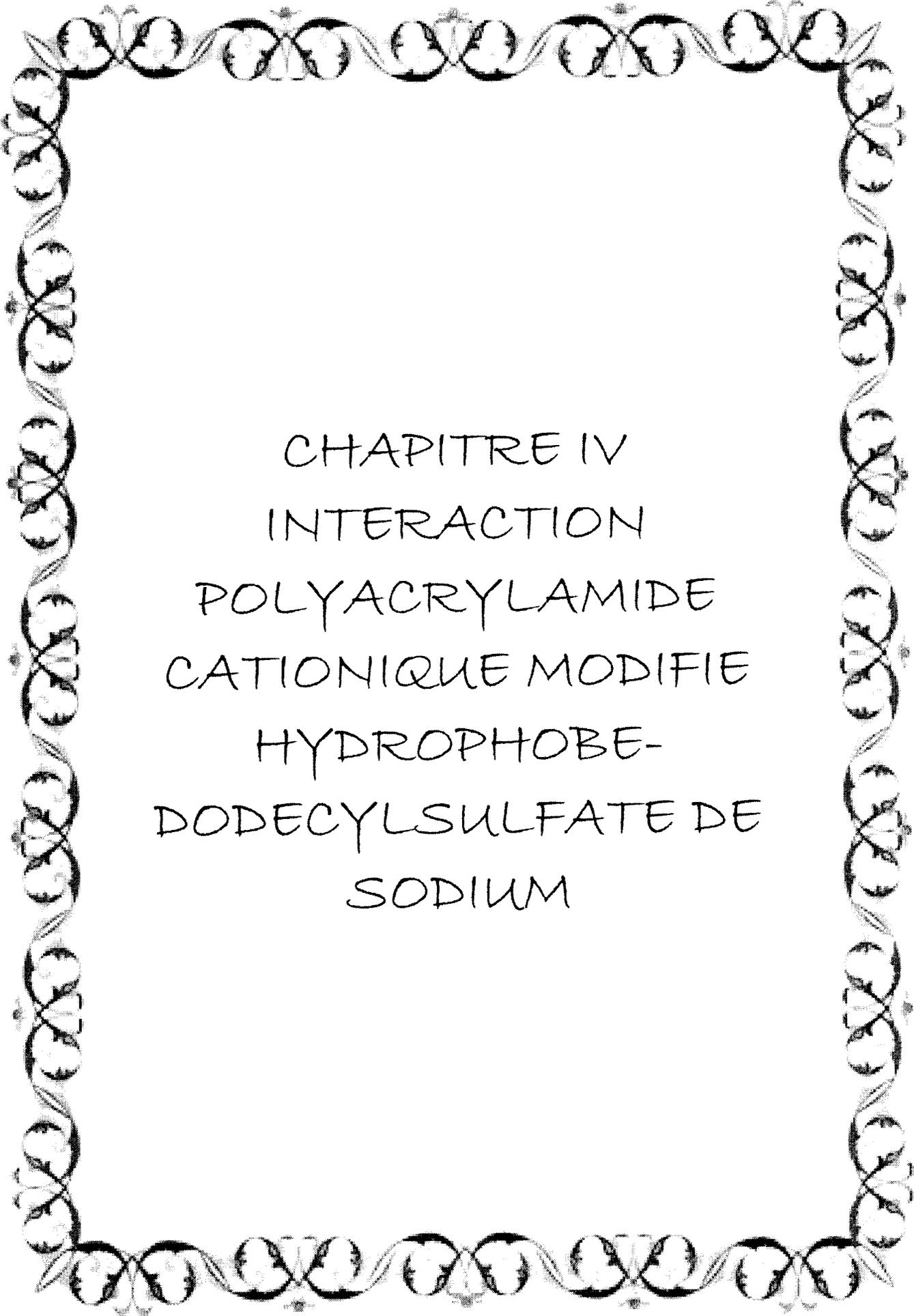
nettement plus marquées pour le tensioactif anionique que pour le tensioactif cationique, probablement en raison d'une différence de temps de vie des agrégats.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Larpent C. "Tensioactifs" 1995.
- [2] Salager JL. " Surfactants types et usages " Version 2: 2002.
- [3] Fu Z, Graziano LC. US Pat Appl 2002; Chem Abstr 2004 ; 141: 73090.
- [4] Ono Y, Shikata T. J Physical Chem 2005; 109: 7412.
- [5] Zana R, Le'vy H et Kwetkat K. J. Coll Inter Sci 1998;197: 370.
- [6] Balzer D, Ripke N. Sofw 1992; 118: 894.
- [7] Damez C. Thèse de Doctorat. France: Reims; 2006.
- [8] Voisin D et Vincent B. Adv in col and inter sci 2003; 106: 1.
- [9] Dominguez A, Fernandez A, Gonzalez N, Iglesias E et Montenegro L. J of Chem Edu 1997; 74: 1227.
- [10] Penott-Chang EK, Gouveia L, Fernandez IJ, Muller AJ, Saez AE. Colloids and surfaces 2006; 8: 038.
- [11] Berthod A. J Chimie Physique 1983; 80: 407.
- [12] Malliaris A, Moigne JLE, Sturm J et Zana R. J Phys Chem 1985; 89: 2709.
- [13] Nishikidd N, Tanaka M et Coll. J Colloid Interface Sci 1980;78: 338.
- [14] Dawson DR, Offen HW et Nicoli. J Colloid Interface Sci 1981; 81: 396.
- [15] Hartely GS, Micellisation Solubilisation and Microemulsion. Ed.Mittal KL 1977; 2: 23.
- [16] Kim JS, Song PL et Les KH. J Colloid and Surface Sci 1981; 80: 294.
- [17] Nagarajan R, Shah KM et Hammond S. Colloid and Surface 1982; 4: 147.
- [18] Lindman B et Wennerstrom H. Topics in Current Chemistry F L Boschke Ed, Springer- Verlag Heidelberg 1980; 87: 1.
- [19] Mazer NA, Carey MC et Benedek GB. Micellization Solubilisation and Microemultions K.L Mittal Ed, Plenum Press N.Y 1977; 1: 359.
- [20] Dreger EE, Kelm GI, Miles GD, Shedlovsky L et J. Ross J. Ind. Eng. Chem. 1944; 36: 610.
- [21] Aniansson EAG, Wall SN, Almgren M, Hoffmann H, Kielmann I, Ulbricht W, Zana R, Lang J et Tondre C. J Phys Chem 1976; 80: 905.
- [22] Hikota et coll. J of the American Oil Chemist's Society 1971; 10: 784.
- [23] Rahman A. J App Poly Sci 1983; 28: 1331.
- [24] Goddard ED. Colloid Surf 1986; 19: 255.
- [25] Lindman B, Thalberg K, Goddard ED et Ananthapadmanabhan KP. Interactions of

- surfactants with polymers and proteins, Ed CRC Boca Raton FL 1993; 203.
- [26] Richardson RM, Pelton R, Cosgrove T et Zhang J. *Macromolecules* 2000; 33: 6269.
- [27] Monteux et col. *Langmuir Web Release* 2003; 10: 1021.
- [28] Goddard ED et Ananthapadmanabhan KP. Ed *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins* CRC Press, Boca Raton 1993.
- [29] Jean B. Thèse de Doctorat .France: Paris 6; 2000.
- [30] Chari K, Antalek B, Lin MY et Sinha SK. *J Chem Phys* 1994; 100(7): 5294.
- [31] Prasad M, Palepu R et Moulik SP. *Coll Poly Sci* 2006; 284: 871.
- [32] Chu DY et Thomas JK. *J Am Chem Soc* 1986; 108: 6270.
- [33] Konop AJ et Colby RH. *Langmuir* 1999; 15: 58.
- [34] Piculell L, Thuresson K et Lindman B. *Poly for adv tech* 2001; 12: 44.
- [35] Radeva T. "Physical chemistry of polyelectrolytes", Dekker 2001.
- [36] Goddard ED et Hannan RB. *J. of Coll. Int. Sci* 1976; 55: 73.
- [37] Guillemet F et Piculell L. *J. Phys. Chem.* 1995; 99: 9201.
- [38] Piculell L, Guillemet F, Thuresson K, Shubin V et Ericsson O. *Adv. in colloids and Interface Sci.* 1996; 63: 1.
- [39] Vinetsky Y et Magdassi S. *Coll and Surf. A : Physicochem. and Engng Aspects* 1996; 122: 227.
- [40] Griffiths PC, Fallis IA, Teerapornchaisit P et Grillo I. *Langmuir* 2001; 17: 2594.
- [41] Vinetsky Y et Magdassi S. *J. of Colloid and Interface Sci* 1997; 189: 83.
- [42] Magdassi S et Vinetsky Y. *J. Microencapsulation* 1995; 12: 537.
- [43] Whitesides TH et Miller DD. *Langmuir* 1994; 10: 2899.
- [44] Goddard ED. CRC Press 1992.
- [45] Desbrières J. *Polym. Int* 2003; 52: 494.
- [46] Chronakis IS et Alexandridis P. *Macromolecules* 2001; 34: 5005.
- [47] Li Y et Kwak CT. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2003; 225: 169.
- [48] Panmai S, Prud'homme RK et Peiffer DG. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 1999; 147: 3.
- [49] Roscigno P, D'Auria G, Falcigno L, D'Errico G et Paduano L. *Langmuir* 2005; 21: 8123.
- [50] Babak V, Lukina I, Vikhoreva G, Desbrières J et Rinaudo M. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 1999; 147: 139.
- [51] Thongngam M et McClements DJ. *Langmuir* 2005; 21: 79.

- [52] Dai S, Tam KC et Jenkins RD. *J. Phys. Chem. B* 2001; 105: 10189.
- [53] Bai G, Santos LMNBF, Nichifor M, Lopes A et Bastos M. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108: 405.
- [54] Dai S, Tam KC, E. Wyn-Jones E et Jenkins RD. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108: 4979.
- [55] Thongngam M et McClements DJ. *J Agric Food Chem* 2004; 52: 987.
- [56] Babak VG, Skotnikova EA., Lukina IG, Pelletier S, Hubert P et Dellacherie E. *J of Coll Int Sci* 2000; 225: 505.
- [57] Goddard ED. *J. of Coll Int Sci* 2002; 256: 228.
- [58] Lin SY, Wu TF et K TH. *Macromolecules* 2003; 36: 8786.
- [59] La Mesa C. *J of Coll Int Sci* 2005; 286: 148.
- [60] Nizri G et Magdassi S. *J of Coll Int Sci* 2005; 291: 169.
- [61] Prado AGS, Macedo JL, Dias SCL et Dias JA. *Coll and Surf B: Biointerfaces* 2004.
- [62] Buron C, Filiatre C, Membrey F, Foissy A et Argillier JF. *Coll Poly Sci* 2004; 282: 446.
- [63] Stubenrauch C C, Albouy PA, Klitzing RV et Langevin D. *Langmuir* 2000; 16: 3206.
- [64] Babak V, Desbrières J et Tikhonov VE. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2005; 255: 119.
- [65] Tomasic V, Tomasic A et Filipovic-Vincekovic N. *J of Coll Int Sci* 2002; 256: 462.
- [66] Kwak JCT. "Polymer - Surfactant systems", Dekker 1998.
- [67] Monteux C, Williams CE, Meunier J, Anthony O et Bergeron V. *Langmuir* 2004; 20: 57.
- [68] Gouveia LM, Paillet S, Khoukhab A, Grassl B et Muller AJ. *Colloids and surfaces* 2008.
- [69] Candau F, Régaldo EJ et Selb J. *Macromolécules* 1998; 31: 5550.
- [70] Régaldo EJ, Selb J et Candau F. *Macromolécules* 1999; 32: 8580.
- [71] Volpert E, Selb J et Candau F. *Polymer* 1998; 39: 1025.
- [72] Selb J et Candau F. *J E Glass Edu ACS Symposium Series 765, Chap. 6, p 95: 2000.*
- [73] Régaldo EJ, Selb J et Candau F. *Macromolécules* 2000; 33: 8720.
- [74] Régaldo EJ, Selb J et Candau F. *Langmuir* 2000; 16: 8611.



CHAPITRE IV
INTERACTION
POLYACRYLAMIDE
CATIONIQUE MODIFIE
HYDROPHOBE-
DODECYLSULFATE DE
SODIUM



IV.1. INTRODUCTION

Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles contenant une faible quantité de groupements fortement hydrophobes. Ces segments hydrophobes sont soit des chaînes latérales, soit des chaînes greffées à la fin des macromolécules [1].

L'incorporation d'un groupement hydrophobe au sein d'un polymère hydrosoluble fait donc apparaître deux principaux effets. Dans le régime dilué, où les chaînes de polymère sont isolées les unes des autres, les parties hydrophobes peuvent interagir de façon intramoléculaire, tandis que dans le régime semi – dilué, les interactions hydrophobes intermoléculaires deviennent prédominantes. Les régions d'associations hydrophobes intermoléculaires représentent des domaines de haute affinité pour l'interaction avec un tensioactif, et par conséquent, il a été observé que l'addition d'un tensioactif a un effet important sur les propriétés structurales, dynamiques et rhéologiques des solutions contenant des polymères modifiés hydrophobes associatifs.

En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes. Ils jouent un rôle de réticulants intermoléculaires, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité.

Les polyacrylamides hydrophobes peuvent être employés en tant que viscosifiants très efficaces, ils peuvent être utilisés pour stabiliser des dispersions colloïdales de particules hautement hydrophobes [2]. A très grande dilution, les attractions intramoléculaires sont favorisées et le polymère adopte une structure micro - phase qui ressemble à une micelle où les unités hydrophobes forment un domaine hydrophobe intérieur qui peut être exploité par exemple pour la dissolution et le transport de médicaments lipophiles [1].

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la variation de la viscosité dynamique, de la conductivité électrique ainsi que de la tension superficielle du tensioactif SDS en milieu aqueux en absence et en présence de sel en vue de déterminer la valeur de la concentration micellaire critique CMC qui sera comparée aux valeurs données par la littérature.

La seconde partie comporte une étude viscosimétrique et conductimétrique du copolymère HMPAM en milieu aqueux en absence et en présence de sel en fonction de sa concentration.

Dans le but de déterminer les types d'interactions qui se produisent entre le HMPAM – SDS et de visualiser le domaine de travail, des diagrammes de phases des mélanges (HMPAM-SDS) en milieu aqueux en absence et en présence de sel sont établis.

Nous présentons dans la dernière partie, une étude viscosimétrique, conductimétrique et tensiométrique des mélanges (HMPAM-SDS) en milieu aqueux en absence et en présence de sel en fonction de la concentration en SDS et de la concentration en HMPAM.

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

IV.2. PRODUITS UTILISES

Le polyacrylamide cationique modifié hydrophobe HMPAM a été fourni par le CNRS de Pau et des pays de l'Adour (France). Sa masse moyenne viscosimétrique est de l'ordre de $1,67.10^6$ g/mole.

Le tensioactif utilisé est le SDS commercial. Sa masse moléculaire est de 288,38 g/mol.

Les sels utilisés sont le chlorure de sodium (NaCl) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4) commerciaux. Aucune purification ultérieure n'a été faite sur ces deux produits.

L'eau utilisée est une eau bidistillée. Son pH est très peu différent de 6.

IV.3. PREPARATION DES SOLUTIONS

IV.3.1. Préparation de la solution du HMPAM

Pour obtenir une solution mère du HMPAM de concentration (2 g/l), Nous faisons dissoudre 2 g de ce polymère dans une fiole jaugée de 1000 ml. Nous complétons le volume par l'eau bidistillée et nous portons le tout sous agitation magnétique pendant 48 heures. La solution obtenue est très visqueuse.

Diverses concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère en utilisant des pipettes, des fioles jaugées ainsi que des éprouvettes. Les faibles concentrations nécessitent la préparation d'autres solutions mères de faible concentration pour minimiser les incertitudes.

IV.3.2. Préparation de la solution du SDS

Dans une fiole jaugée de 100 ml, nous dissolvons 6 g du SDS dans l'eau bidistillée sous agitation pour obtenir une solution aqueuse du tensioactif de concentration 6 % (pourcentage poids / volume du SDS dans 100 ml d'eau). La solution est homogène à vue d'oeil. Les autres

concentrations sont obtenues par dilutions désirées. Avant chaque utilisation, ces solutions doivent être filtrées à l'aide d'un papier filtre.

IV.3.3. Préparation des solutions salées

Le chlorure de sodium NaCl et le sulfate de sodium Na₂SO₄ sont des sels solubles dans l'eau. Nous préparons une solution salée NaCl de concentration 4 M et une autre solution Na₂SO₄ de concentration 2 M. Ces concentrations ont été choisies afin de minimiser le volume de sel ajouté dans le cas des études du HMPAM et du SDS en présence du sel. Ce petit volume ainsi ajouté minimise l'incertitude sur le volume (Nous prenons 0,5 ml du sel dans 20 ml de solution (soit du HMPAM soit SDS) pour avoir une concentration en sel égale à 0,1 M).

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

IV.4. ETUDE DU COMPORTEMENT DU HMPAM

IV.4.1. Structure du HMPAM utilisé

La structure de notre polymère est la suivante:

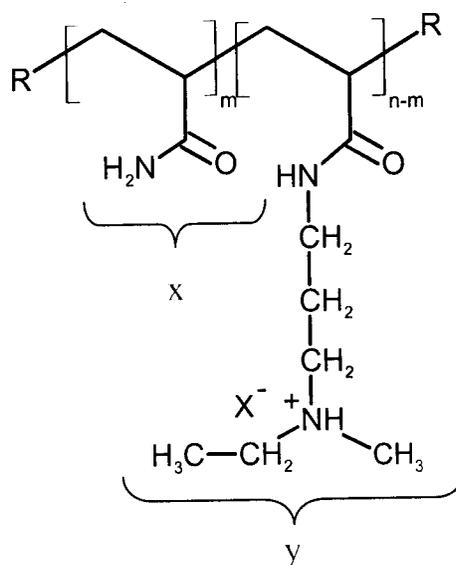


Figure IV.1: Structure du polyacrylamide cationique modifié hydrophobe (HMPAM)

IV.4.2. Caractérisation du HMPAM par RMN ^1H

Dans cette étude, nous avons dissous le HMPAM dans l'eau lourde D_2O .

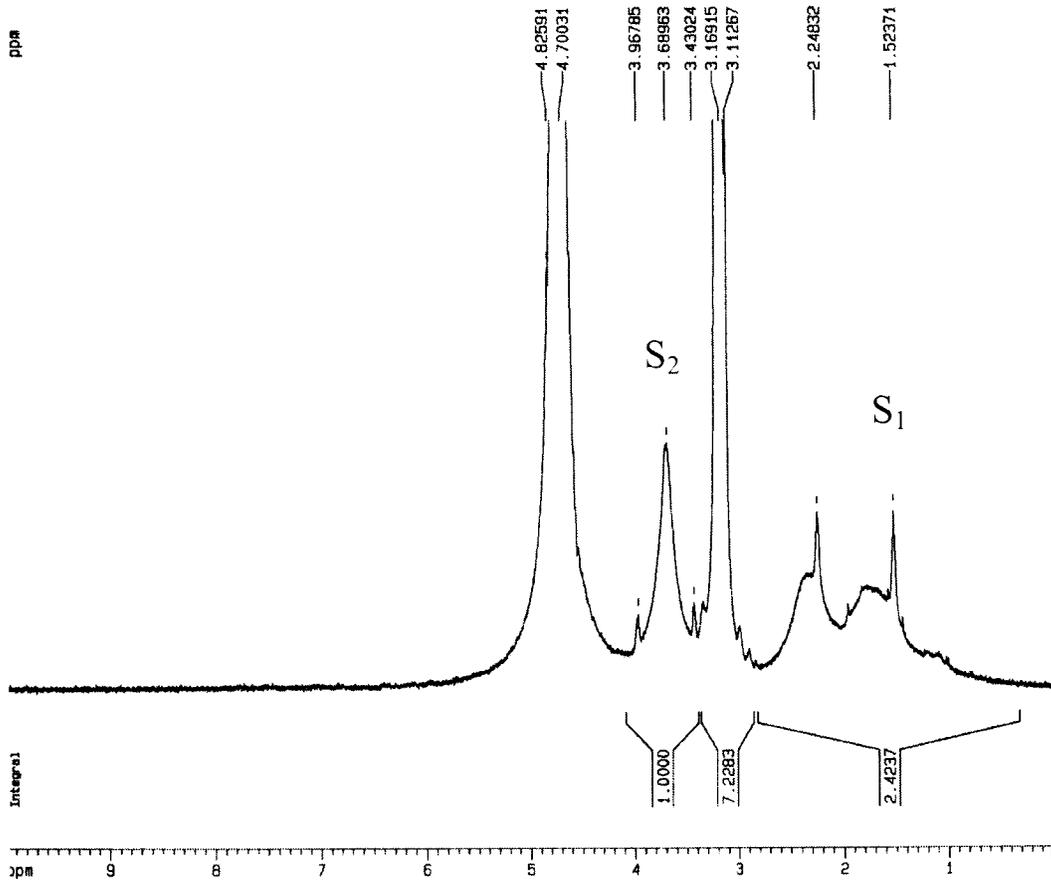


Figure IV.2: Spectre RMN ^1H du polyacrylamide cationique modifié hydrophobe dans le D_2O

- **Calcul du taux des chaînons hydrophobes dans la structure du HMPAM**

Pour simplifier les calculs, on nomme le premier bloc x et le second y comme c'est montré dans la figure IV.1:

$$x + y = 100$$

où x : les monomères non modifiés

y : les monomères modifiés

$$S_1 = 3x + 3y = 2,42 \quad (1)$$

$$S_2 = 14y = 7,228 + 1,00 = 8,23 \quad (2)$$

De l'équation (2), on a: $y = \frac{8,23}{14} = 0,58$

De l'équation (1), on aura: $3x + 3 \cdot \frac{8,23}{14} = 2,42 \longrightarrow x = 0,22$

$$0,22 + 0,58 \longrightarrow 100 \%$$

$$0,22 \longrightarrow x \%$$

$$x = 27,5 \% \text{ et } y = 72,5 \%$$

On a donc 72,5 % de monomères modifiés dans notre polymère. Ce pourcentage représente ainsi le taux des groupes hydrophobes pendants attachés à la chaîne squelettique.

IV.4.3. Détermination de la masse du HMPAM

La figure IV.3 illustre la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour le HMPAM en présence de NaCl. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ du HMPAM est déterminée ainsi par extrapolation à l'origine des concentrations de la viscosité réduite de ce copolymère chargé en présence de NaCl 0,08 M. Cette valeur est de l'ordre de 2000 ml/g.

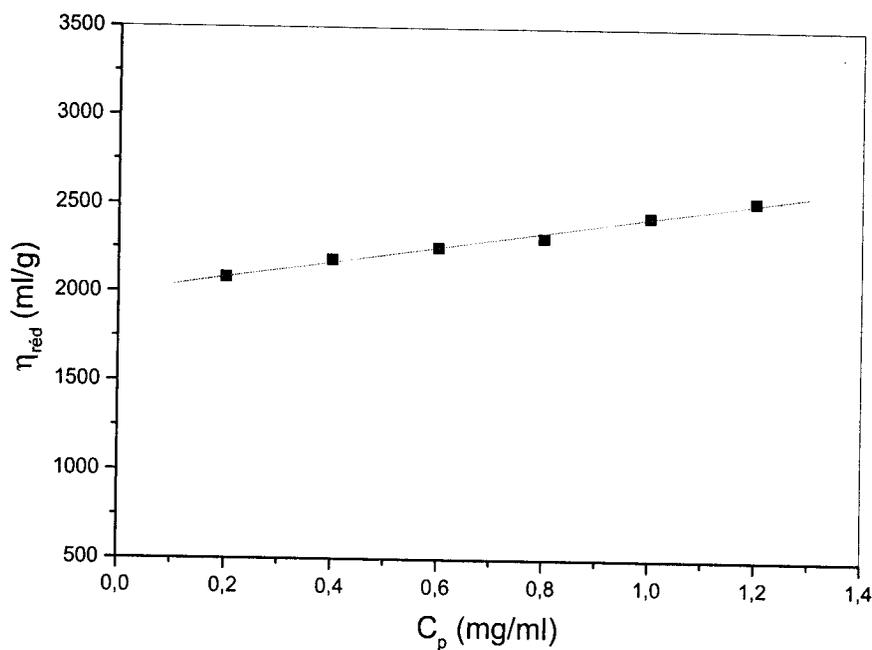


Figure IV.3: Variation de la viscosité réduite du HMPAM en fonction de sa concentration en présence de NaCl 0,08 M à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

La masse moyenne viscosimétrique du HMPAM a été déterminée à l'aide de l'équation IV.1 proposée par François J et coll [3] pour le système polyacrylamide partiellement hydrolysé dans l'eau à 25 °C.

$$[\eta] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_v^{0,9} \quad (\text{IV.1})$$

Nous obtenons donc une masse moyenne viscosimétrique \bar{M}_v d'environ $1,67 \cdot 10^6 \text{ g/mole}$.

IV.4.4. Etude viscosimétrique

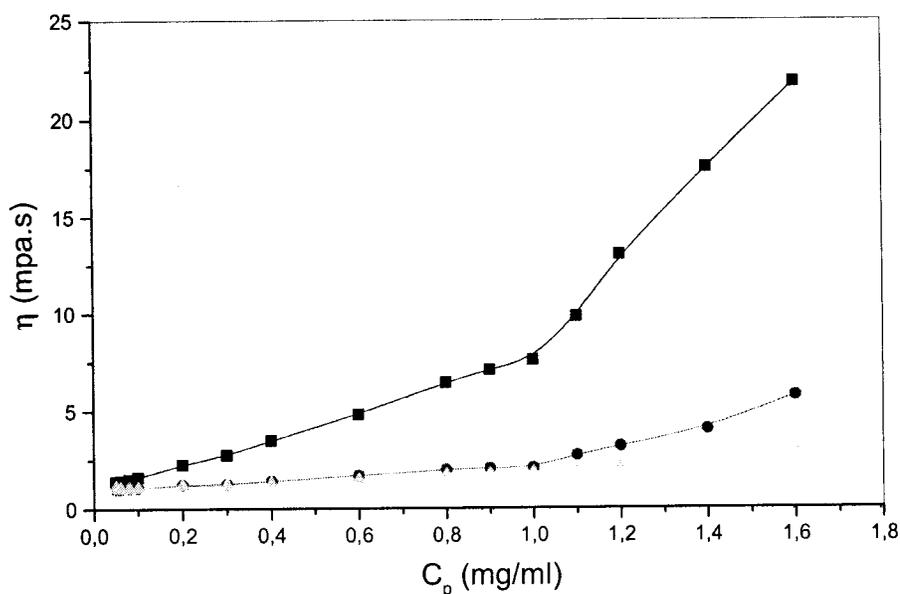


Figure IV.4: Variation de la viscosité dynamique du HMPAM en fonction de sa concentration à $T = 25\text{ °C}$
 (■) en absence du sel; (●) en présence de NaCl 0,1M; (△) en présence de Na₂SO₄ 0,05 M

La figure IV.4 décrit la variation de la viscosité dynamique du HMPAM en fonction de sa concentration en présence et en absence de sel.

- **En absence du sel**

La viscosité dynamique évolue de façon linéaire en fonction de la concentration en polymère mais avec deux pentes différentes. Le changement de pente est observé pour une concentration de 1 mg/ml. A cette concentration, on observe expérimentalement le début de turbidité de la solution du polymère. Ceci est dû à la diffraction de la lumière par la solution du polymère. Dans ce cas, les chaînes sont associées pour former de gros agrégats qui diffusent fortement la lumière incidente.

Pour $C_p < 1$ mg/ml, plus la concentration en polymère augmente et plus le nombre de chaînes augmente et par suite la viscosité de la solution croît.

Pour $C_p > 1$ mg/ml, l'évolution dans ce domaine est plus importante par rapport à celle dans le premier. Ceci est dû peut être aux gonflements des chaînes polymériques qui occuperont un espace très important dans la solution. Par suite la viscosité de la solution croît brusquement.

• **En présence du sel**

L'ajout de NaCl à la solution de HMPAM a pour effet d'écranter les charges portées par la chaîne polymérique ce qui provoque une contraction de la macromolécule. Elle adopte le comportement d'un polymère neutre. Au-delà de la concentration à partir de laquelle on observe le début de turbidité, le sel n'écranter pas totalement les charges portées par le polymère. Ceci peut être dû à la taille des chaînes qui se trouvent sous forme pelotes. Les anions Cl^- écranter la majorité des charges qui se trouvent sur la surface des pelotes mais les charges piégées à l'intérieur ne sont pas écranterées. La taille de l'électrolyte a un effet sur l'écranterage des charges portées par le polymère. Les anions SO_4^{2-} écranter mieux les charges portées par le polyélectrolyte que les anions Cl^- et provoquent par la suite un dégonflement plus important des pelotes macromoléculaires.

La figure IV.5 illustre la variation de la viscosité dynamique du HMPAM et du polyacrylamide partiellement hydrolysé noté AD37 en fonction du taux de charges négatives de la solution salée pour une concentration fixe $C_p = 2 \text{ mg/ml}$ en présence de deux sels monovalent NaCl et bivalent Na_2SO_4 à une température de 25°C .

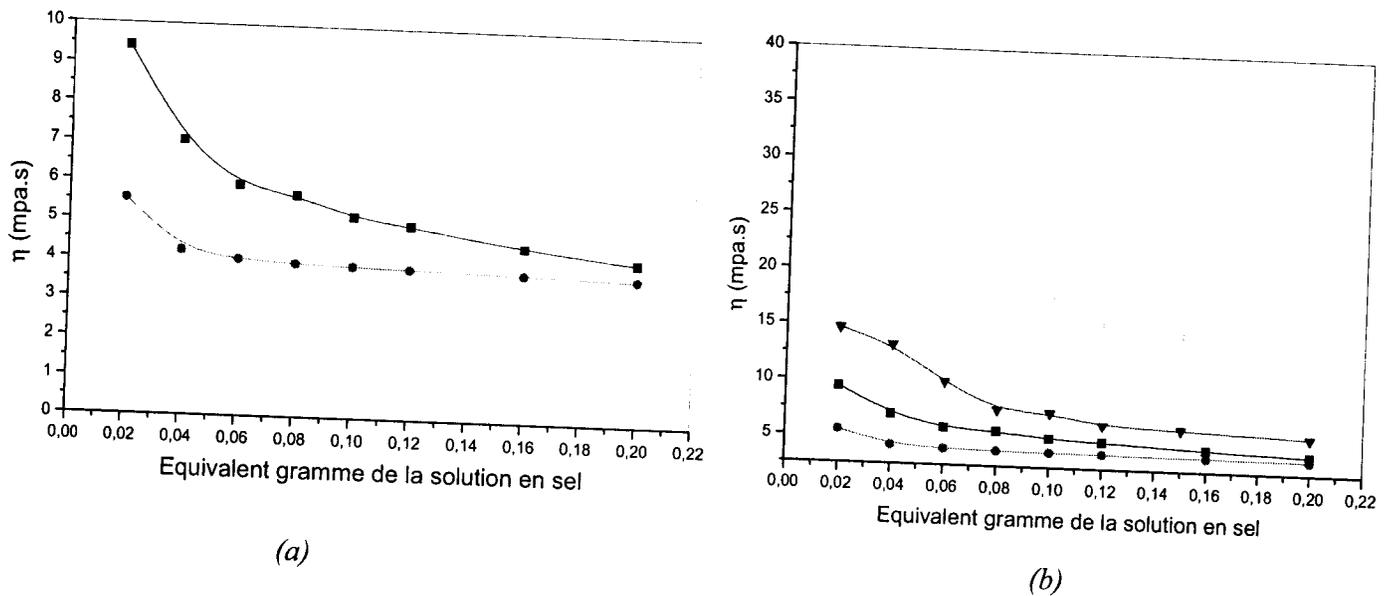


Figure IV.5: Variation de la viscosité dynamique du HMPAM et de l'AD37 en fonction de l'équivalent gramme de la solution en sel à $T = 25^\circ\text{C}$ pour une concentration en polymère $C_p = 2 \text{ mg/ml}$

(a) et (b): (■): HMPAM en présence de NaCl 0,1M; (●): HMPAM en présence de Na_2SO_4 0,05 M;
 (b): (□): AD37 en présence de NaCl 0,1M; (▼): AD37 en présence de CaCl_2 0,05M [4]

Pour la figure (IV.5.a), les courbes de viscosité ont la même allure pour les deux sels. Elles diminuent d'une manière exponentielle. Cependant, l'écranterage par les anions SO_4^{2-} est plus important par rapport à celui exercé par les anions Cl^- . Ceci est expliqué par l'effet de la

taille des électrolytes SO_4^{2-} et Cl^- . Les anions SO_4^{2-} porteurs de 2 charges négatives étant plus gros que les anions Cl^- écrantent par la suite pratiquement toutes les charges portées par la chaîne polymérique.

Les valeurs de la viscosité du HMPAM sont nettement inférieures à celles de l'AD37 (Figure IV.5.b). Ceci est attribué à la présence des chaînons hydrophobes pendants dans le cas du HMPAM qui renforcent le repliement de la macromolécule en s'ajoutant aux interactions électrostatiques dues à la présence des charges. Cependant, pour le cas de l'AD37 où seules les interactions électrostatiques influent sur la viscosité de la chaîne, la viscosité est largement supérieure.

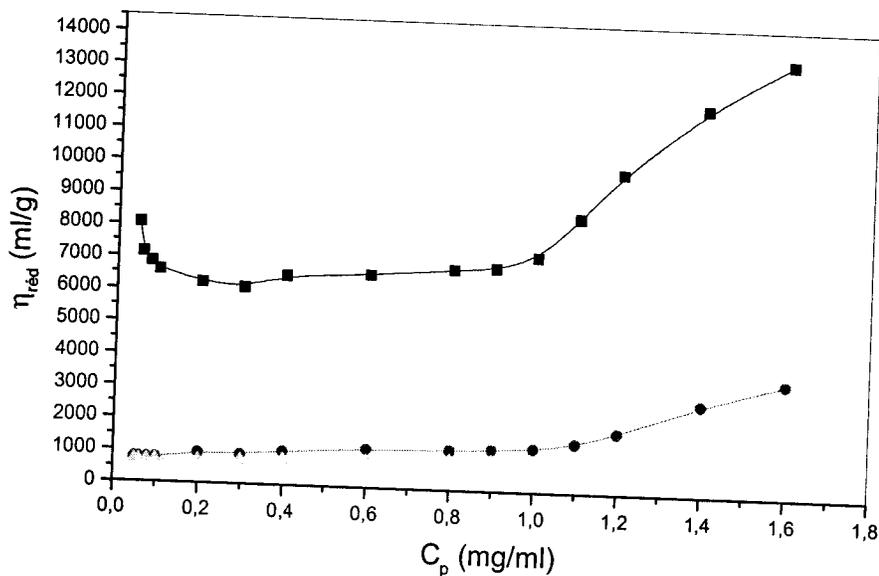


Figure IV.6: Variation de la viscosité réduite du HMPAM en fonction de sa concentration à $T = 25\text{ °C}$

(■) en absence de sel; (●) en présence de NaCl 0,1 M; (∆) en présence de Na_2SO_4 0,05 M

La figure IV.6 représente la variation de la viscosité réduite du HMPAM en fonction de sa concentration en présence et en absence du sel à $T = 25\text{ °C}$.

- **En absence du sel**

- Pour des concentrations inférieures à 0,3 mg/ml, la viscosité réduite diminue avec l'augmentation de la concentration en polymère. Ceci est dû aux interactions électrostatiques résultant de la répulsion des charges portées par la même chaîne polymérique. Ce phénomène provoque une contraction des chaînes et par suite une diminution de la viscosité.

- Pour des concentrations comprises entre 0,3 et 1,0 mg/ml, la viscosité augmente avec la concentration en d'autres termes avec le nombre de chaînes. On note dans ce cas, que le

passage du régime dilué au semi-dilué est pour une concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ g/ml en présence du sel. $C^* \approx 5 \cdot 10^{-4}$ g/ml représente la concentration critique du HMPAM en présence de NaCl 0,1 M. En absence du sel C^* diminue, dans notre cas elle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

Pour $C > C^*$ plus la concentration en polymère augmente plus la viscosité augmente car les chaînes du polyélectrolyte peuvent s'enchevêtrer sans ordre. Les chaînes hydrophobes latérales s'assemblent en nanodomains qui jouent le rôle de points de réticulation temporaires et par conséquent la viscosité augmente.

- Pour des concentrations supérieures à 1,0 mg/ml, la viscosité augmente brusquement. Ceci est dû aux interactions électrostatiques renforcées par les interactions hydrophobes entre les chaînes hydrophobes pendantes.

- **En présence du sel**

Le sel a pour effet d'écranter les charges du polyélectrolyte et par suite il lui confère le comportement d'un polymère neutre. Le sel bivalent écranter quasi-totalement les charges portées par la chaîne polyélectrolytique.

IV.4.5. Etude conductimétrique:

La figure IV.7 décrit la variation de la conductivité du HMPAM en fonction de sa concentration en présence et en absence du sel.

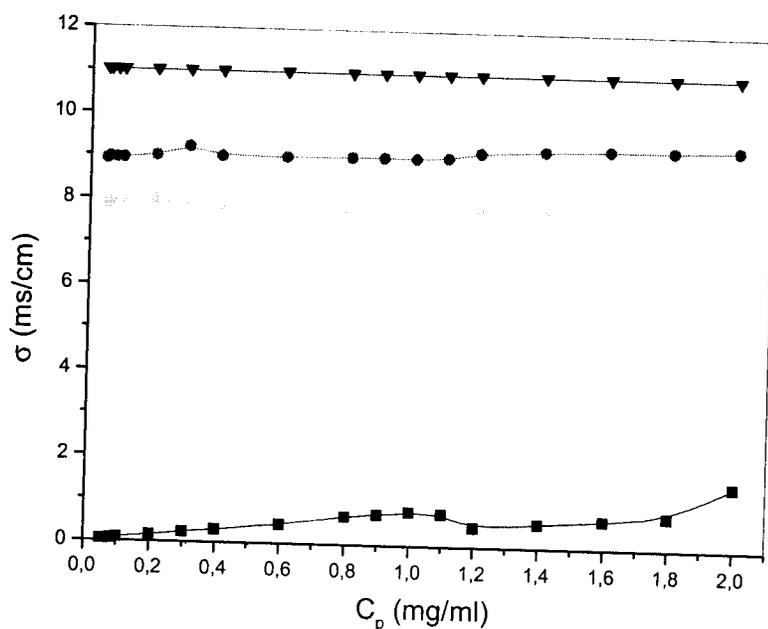


Figure IV.7: Variation de la conductivité du HMPAM en fonction de sa concentration à $T = 25$ °C

(■) en absence du sel; (●) en présence de NaCl 0,1M;
(◻) en présence de Na_2SO_4 0,05 M; (▼) NaCl 0,1M seul

- **En absence du sel**

La conductivité augmente avec la concentration en polymère car le nombre de charges augmente. La figure IV.7 présente une rupture de pentes pour une concentration en HMPAM égale à 1 mg/ml. Cette valeur représente le début de turbidité de la solution aqueuse de ce polymère observée expérimentalement.

- **En présence du sel**

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

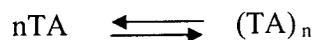
La conductivité du HMPAM en fonction de sa concentration est presque constante en présence du NaCl. Cela veut dire que les charges de notre polyélectrolyte sont négligeables devant celles de NaCl dans cette solution. Elle représente grossièrement la conductivité d'une solution aqueuse de NaCl 0,1 M ($\approx 11 \text{ ms/cm}$) abaissée par le fait qu'elle a été mélangée avec le polyélectrolyte.

Les valeurs de la conductivité du polymère en présence de Na_2SO_4 sont inférieures à celles du même polymère en présence de NaCl. Ceci est expliqué par le fait que les anions SO_4^{2-} sont moins mobiles en solution que les anions Cl^- .

IV.5. ETUDE DU COMPORTEMENT DU SDS

IV.5.1. Etude viscosimétrique

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



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

Au dessus de la CMC, elles forment des agrégats de n molécules appelées micelles.

L'apparition de ces micelles entraîne un changement dans les variations d'un certain nombre de propriétés physiques avec la concentration. La viscosimétrie, la conductimétrie ainsi que la tensiométrie sont des méthodes souvent utilisées pour déterminer la CMC d'un tensioactif.

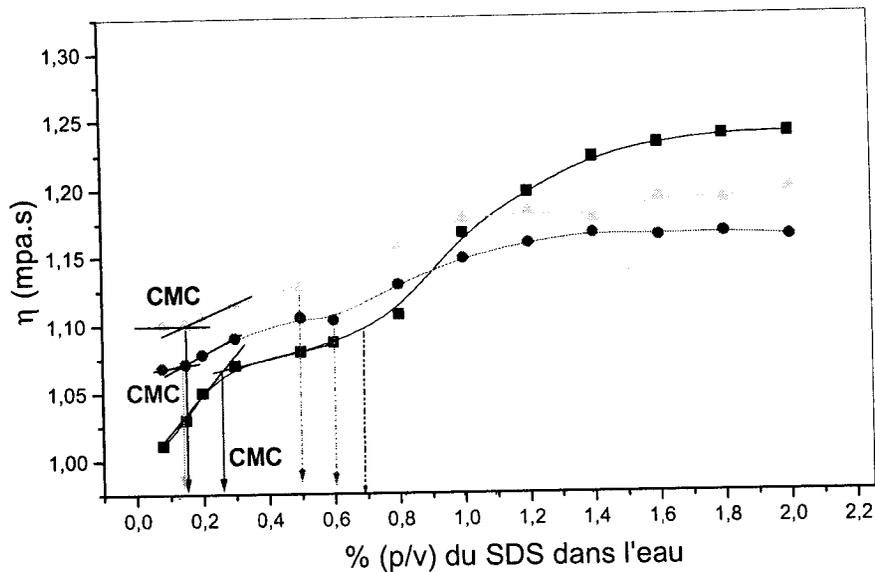


Figure IV.8: Variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à $T = 25\text{ °C}$
 (■) en absence du sel ; (●) en présence de NaCl 0,1 M ; (▲) en présence de Na₂SO₄ 0,05 M

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

En absence du sel, la viscosité varie de manière continue dans tout le domaine de la concentration mais avec deux ruptures de pentes. La première pour une concentration en tensioactif égale à 0,25 % qui est la concentration micellaire critique et la seconde pour une concentration d'environ 0,7 % qui correspondrait très probablement à un changement de forme des micelles dû à un allongement de ces dernières. Ce résultat est en accord avec le modèle proposé par Hartley [5]. Cet effet est plus important en absence du sel que dans les solutions salées ce qui indique un effet de force ionique sur cette transition.

En présence du sel, la valeur de la CMC diminue pour les deux sels utilisés (0,17 %). Notons aussi que la taille de l'électrolyte n'a pas d'effet considérable sur l'abaissement de la valeur de la CMC. Donc le sel a pour effet de diminuer les répulsions entre les charges du tensioactif et par suite il favorise la micellisation. Le changement de forme des micelles se situe à 0,6 % et 0,5 % en SDS pour NaCl et Na₂SO₄ respectivement.

IV.5.2. Etude conductimétrique

La figure IV.9 illustre la variation de la conductivité du SDS en absence et en présence de NaCl et de Na₂SO₄ respectivement en fonction de la concentration en tensioactif à $T = 25\text{ °C}$.

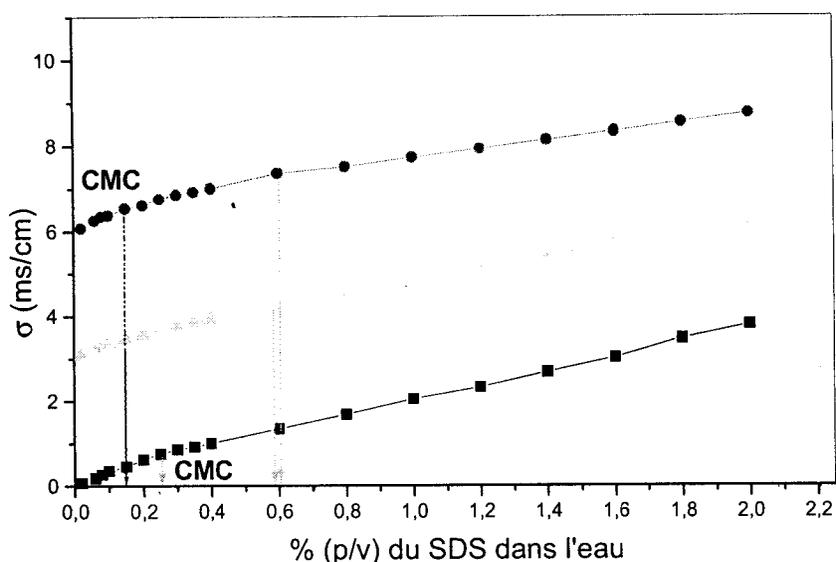


Figure IV.9: Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à $T = 25\text{ °C}$
 (■) en absence du sel ; (●) en présence de NaCl 0,1 M ; (△) en présence de Na_2SO_4 0,05 M

- **En absence du sel**

On constate que la conductivité des solutions du SDS varie linéairement dans tout le domaine de concentration étudié mais avec deux pentes différentes; la première pour des concentrations inférieures à 0,25 % et la seconde pour des concentrations supérieures à 0,25 %. Cette concentration est généralement supposée être la CMC. On note que la pente pour $C < \text{CMC}$ est supérieure à celle pour $C > \text{CMC}$. On explique ceci par le fait qu'au-delà de la CMC, il y a une condensation des contre ions sur les micelles formées ce qui provoque une diminution du nombre de porteurs de charges et par suite la conductivité baisse légèrement par rapport au premier régime.

- **En présence du sel**

La rupture de la pente se produit pour une valeur de concentration en tensioactif égale à 0,17 % pour le SDS en présence des deux sels NaCl et Na_2SO_4 . Cette rupture représente la valeur de la CMC du SDS en présence du sel. La valeur de la CMC du SDS en présence du sel diminue ce qui veut dire que le sel favorise la micellisation.

IV.5.3. Etude tensiométrique

La figure IV.10 représente la variation de la tension de surface du SDS en fonction de sa concentration à $T = 25\text{ °C}$ en absence et en présence du sel NaCl et Na_2SO_4 .

Dans le but d'avoir des courbes plus ou moins claires, on a utilisé l'échelle logarithmique décimale pour le traçage des courbes de la tension superficielle. Pour ce fait, on a pris des concentrations molaires en SDS au lieu des concentrations en pourcentage (poids/volume) du SDS dans 100 ml d'eau utilisées dans l'étude viscosimétrique et conductimétrique.

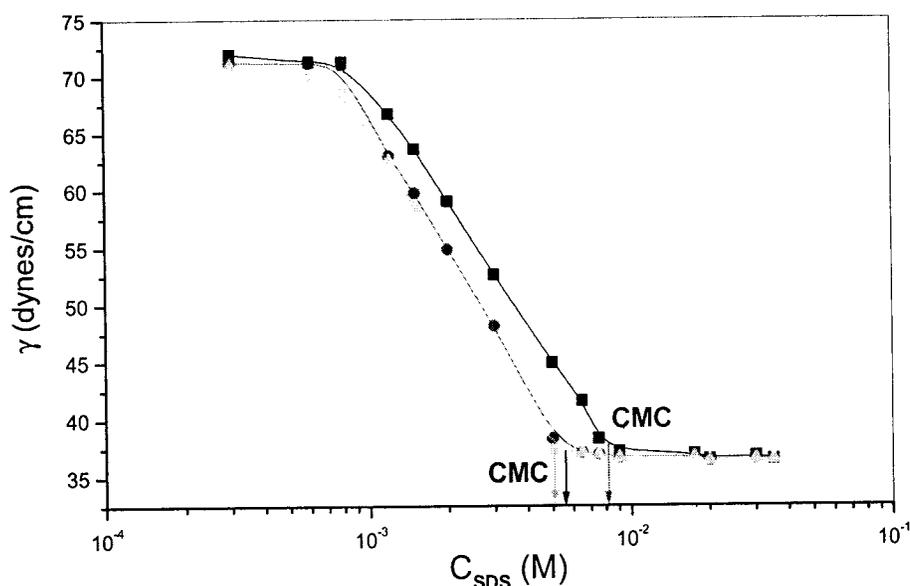


Figure IV.10: Variation de la tension superficielle du SDS en fonction de sa concentration à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

(■) en absence du sel ; (●) en présence de NaCl 0,1 M ; (▲) en présence de Na₂SO₄ 0,05 M

- **En absence du sel**

Il y a une diminution régulière de la tension superficielle après avoir été constante à mesure que la concentration en agent tensioactif augmente. Ceci est dû à l'adsorption des monomères du surfactant à l'interface eau-air. Cette baisse atteint un point limiteur, auquel il y a un changement brusque de la variation de la tension de surface avec la concentration en SDS. Ce point d'arrêt est la concentration micellaire critique CMC du système qui est de l'ordre de 0,023 % en SDS (8,21 mM). Au delà de cette concentration, la solution est saturée par les micelles du tensioactif qui font que la tension superficielle reste plus ou moins constante.

- **En présence du sel**

Il est clair que le sel a pour effet de favoriser la micellisation du tensioactif et donc d'abaisser légèrement sa tension de surface. On constate aussi que la nature de l'électrolyte n'a pas d'effet considérable sur l'abaissement de la tension superficielle. Les valeurs de la CMC du SDS en présence des sel mono et bivalent sont respectivement 5,72 et 5,54 mM (1,65 % et 1,59 %).

Les valeurs de la CMC du SDS obtenues par les trois méthodes utilisées à 25 °C sont en accord avec la littérature (tableau IV.1).

Tableau IV.1: Valeurs de la CMC du SDS en absence et en présence de NaCl obtenues par différentes méthodes à 25 °C

	Méthodes	CMC %(p/v) du SDS dans H ₂ O	CMC . 10 ³ (mole/l)
Nos résultats en absence du sel	Conductimétrie	0,250	8,66
	Viscosimétrie	0,250	8,66
	Tensiométrie	0,236	8,18
Résultats de la littérature en absence du sel	Conductimétrie [6]	0,245	8,49
	Conductimétrie [7]	0,231	8,01
	Tensiométrie [8]	0,240	8,32
	Calorimétrie [9]	0,242	8,39
Nos résultats en présence de 0,1 M NaCl	Conductimétrie	0,170	5,89
	Viscosimétrie	0,150	5,20
	Tensiométrie	0,165	5,72
Résultats de la littérature en présence de 0,1 M NaCl	Conductimétrie [9]	0,167	5,79

IV.6. ETUDE DU COMPORTEMENT DU MELANGE HMPAM-SDS

IV.6.1. Etude de la solubilité du mélange HMPAM-SDS

Nous avons préparé 10 ml d'une solution du HMPAM de concentration égale à 10 mg/ml. Après 24 heures, nous avons ajouté à cette solution 10 ml d'une solution du SDS à 6 %. La solution obtenue aura comme concentration en fractions: 5 mg/ml pour le polymère et 3 % en tensioactif. On agite les 20 ml obtenus pendant quelques instants et on obtient un floculant blanc nageant dans une solution turbide.

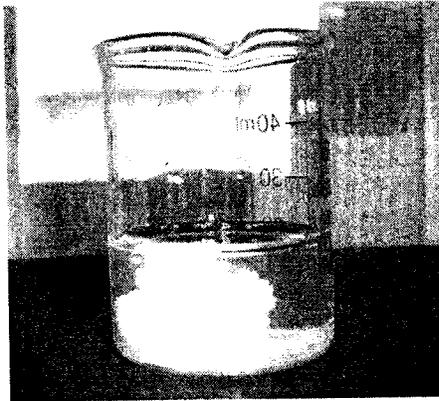


Figure IV.11: Le mélange HMPAM-SDS

IV.6.2. Diagrammes de phases du mélange HMPAM-SDS

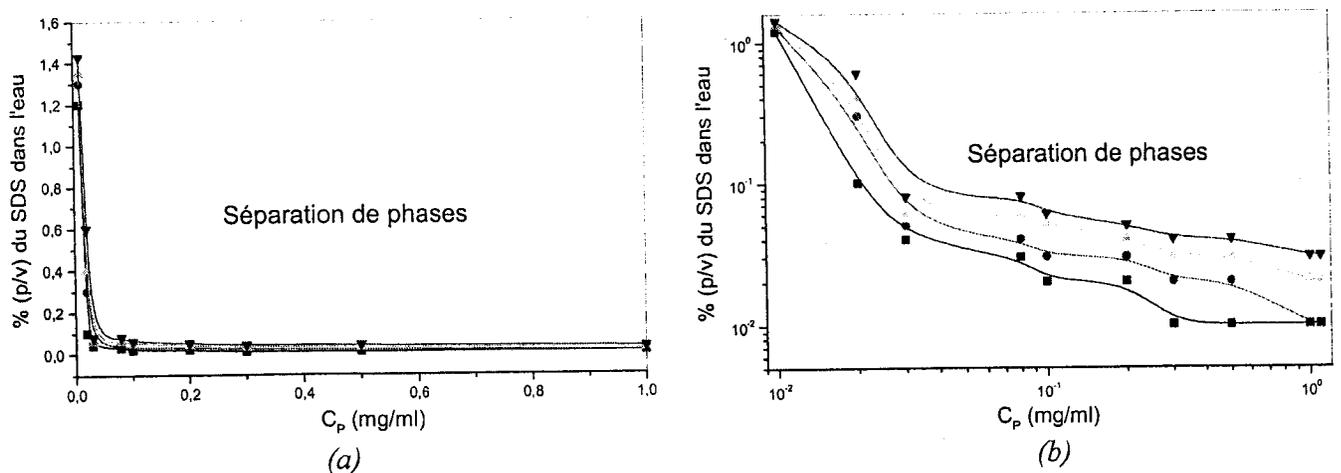


Figure IV.11: Diagrammes de phases du mélange HMPAM-SDS en milieu aqueux en présence et en absence de sel à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

(*) en absence de NaCl; (•) en présence de NaCl 0,1M;
 (◐) en présence de NaCl 0,2M; (▼) en présence de NaCl 0,3M
 (a): en échelle linéaire; (b): en échelle log/log

La figure IV.11 représente le diagramme de phases du mélange HMPAM-SDS en milieu aqueux à 25 °C. Toutes nos observations étant visuelles. Les solutions ne sont homogènes que pour de très faibles concentrations en polymère ainsi qu'en tensioactif. L'apparition d'agrégats ou en d'autres termes la formation du complexe HMPAM-SDS commence tôt dès l'ajout des premières molécules du tensioactif à celles du polymère. Ce phénomène se produit bien avant la formation des micelles si elles étaient seules en solution ce qui provoque une chute de la viscosité.

La séparation de phases est nette avec l'augmentation de la concentration. Une phase solide sous forme de flocculant de couleur blanche et une phase liquide biréfringente a lieu pour de faibles concentrations en tensioactif.

La formation des flocculants entre le polymère et le tensioactif est due aux interactions électrostatiques renforcées par les interactions hydrophobes- hydrophobes d'une part entre les chaînons hydrophobes de différentes chaînes polymériques et d'autre part entre les groupes alkyls du tensioactif liés au polymère. Elle peut être aussi expliquée par la formation des micelles de tensioactif liées au polymère.

IV.6.3. Effet de la concentration en SDS dans le mélange HMPAM-SDS

Les études viscosimétriques, conductimétriques et tensiométriques ont été réalisées pour des faibles concentrations en HMPAM (C_p) où les solutions obtenues après le mélange du HMPAM et le SDS sont homogènes et biréfringentes.

IV.6.3.1. Etude viscosimétrique

- En absence du sel

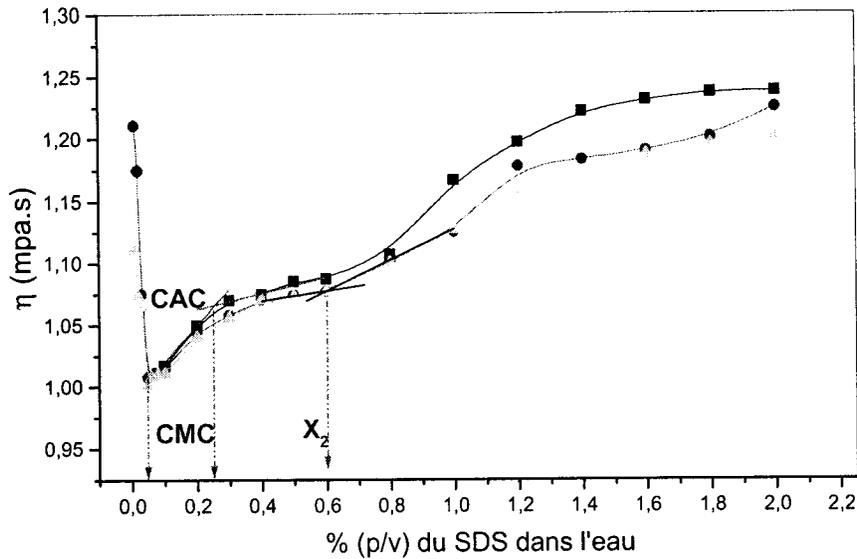


Figure IV.12: Variation de la viscosité dynamique du système HMPAM-SDS en fonction de la concentration en SDS à $T = 25\text{ °C}$

(■) $C_p = 0\text{ g/ml}$; (●) $C_p = 10^{-5}\text{ g/ml}$; (○) $C_p = 5.10^{-6}\text{ g/ml}$.

Dans ces types de mélange, lorsque la concentration en polymère est maintenue fixe et la concentration en tensioactif varie, on s'intéresse à deux valeurs: la concentration d'agrégation critique CAC et la concentration de saturation X_2 définies par Jones en 1967 [10].

La figure IV.12 représente la variation de la viscosité dynamique du système HMPAM-SDS en fonction de la concentration en tensioactif et ce pour deux concentrations fixes en polymère C_p égale à 10^{-5} g/ml et à 5.10^{-6} g/ml . Cette figure permet de déduire la valeur de la CAC et celle de la X_2 .

La viscosité dynamique des solutions du HMPAM est modifiée par la présence du tensioactif. Pour de faibles concentrations en SDS, la viscosité chute puis passe par un minimum pour une concentration en tensioactif de l'ordre de 0,05 %. Il s'agit d'une évolution beaucoup plus rapide. Ceci est dû aux fortes interactions entre le tensioactif et le polymère. Le SDS se complexe de manière progressive sur les sites cationiques du HMPAM. Ce minimum est suivi par une augmentation de la viscosité avec la concentration en SDS, c'est un premier changement de pente de la viscosité dynamique à une concentration inférieure à celle de la CMC du SDS seul.

Le minimum de viscosité est relié à la CAC. Il est dû au repliement individuel des macromolécules autour d'une micelle provoquant la diminution de la taille de la chaîne en solution [11-12]. A la CAC, une grande partie des charges du polymère est probablement compensée par celle du tensioactif et des interactions hydrophobes se créent d'une part entre les chaînes alkyles du SDS complexé sur le polymère (HMPAM) et d'autre part, entre les petits segments hydrophobes appartenant à la même chaîne polymérique. Des micelles mixtes composées donc de molécules de tensioactif fixées sur le polymère apparaissent sur ce dernier. Dans le cas où la concentration en polymère est suffisante, nous observons une précipitation du système [13].

A partir de la CAC, la viscosité augmente progressivement avec la concentration; ce phénomène est attribué au changement de forme des macromolécules. Ceci indique l'apparition d'un deuxième régime de complexation moins important que le premier. Un autre changement de pente est noté à une concentration en tensioactif très peu différente de 0,6 %. Cette dernière correspond à la concentration de saturation X_2 ; concentration qui marque le début de formation de micelles libres non liées aux polymères.

Pour une concentration en SDS supérieure à 1%, les courbes des mélanges et du tensioactif seul se séparent. Cela prouve qu'il y'a eu fixation, en d'autres termes complexation du tensioactif au polymère. En général, les courbes des mélanges sont superposables ceci à cause de la faible et de la différence de concentration en polymère.

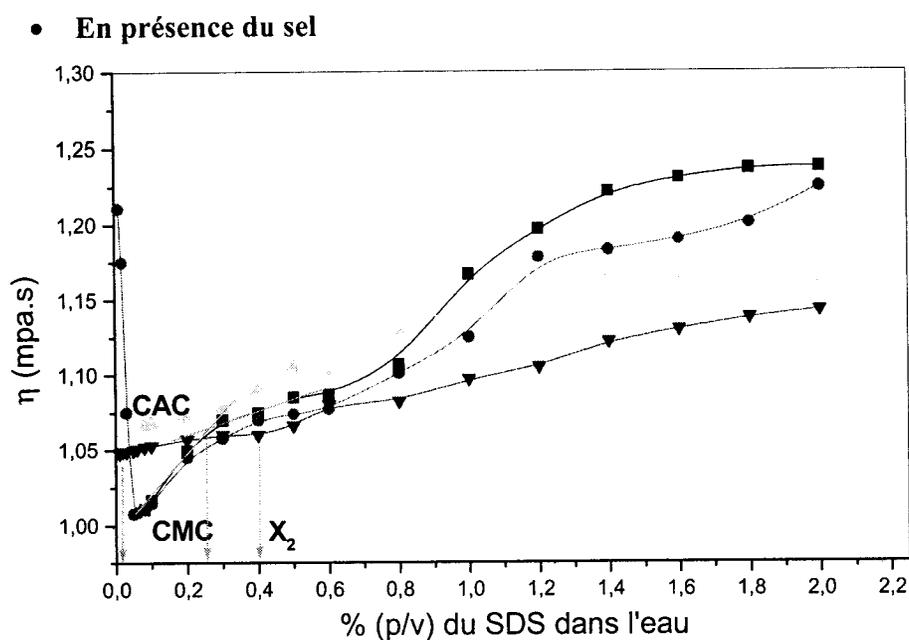


Figure IV.13: Variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en SDS à $T = 25\text{ °C}$

(\square): SDS seul; (\square): en présence de NaCl 0,1 M;
 (\bullet): en présence du HMPAM 10^{-3} g/ml;
 (\blacktriangledown): en présence du HMPAM de concentration 10^{-3} g/ml et de NaCl 0,1 M

La figure IV.13 représente la variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en tensioactif en absence et en présence du polymère et du sel NaCl. La courbe comprend trois régions:

Première région: la concentration en SDS $< \text{CMC}$ dans l'eau pure (0,4 %)

L'ajout de NaCl augmente légèrement la viscosité dynamique même en présence du polymère car le sel favorise la micellisation du tensioactif. Par la suite, des micelles libres non liées au polyélectrolyte se forment et les charges de l'électrolyte vont écranter celles du polymère car sa concentration est supérieure à celle du SDS.

Concernant le mélange HMPAM-SDS en absence du sel, la viscosité dynamique baisse par rapport à celle du même mélange mais en absence du sel. Elle atteint un minimum pour une valeur en SDS égale à 0,05 % qui représente la valeur de la CAC.

En présence du sel, la courbe présente ainsi un minimum correspondant à la CAC de ce mélange. Cette valeur est de l'ordre de 0,03 % en SDS. Elle est inférieure à la CAC en absence du sel. Donc, le sel favorise l'agrégation du tensioactif au polymère.

Deuxième région: $0,4\% < C_{\text{SDS}} < 0,8\%$

La valeur de 0,8 % est supposée être la valeur pour laquelle les micelles du tensioactif changent de forme. Elles passeraient à une forme plus allongée ce qui explique le saut de

viscosité. L'ajout du polymère n'influe pas beaucoup sur la viscosité du surfactant car sa concentration est très faible. L'ajout du sel augmente toujours la viscosité en absence du polymère. La viscosité baisse toutefois en présence du polymère. Cet abaissement pourrait être relié à l'adsorption des micelles libres au polymère car la concentration en tensioactif augmente et par suite le nombre de micelles libres en solutions augmente.

Troisième région: $0,8 \% < C_{\text{SDS}} < 2,0 \%$

La viscosité croit considérablement et ceci est dû au changement brusque de la forme des micelles. Cette dernière perd d'amplitude lorsque l'électrolyte est ajouté à cause de l'effet de la force ionique. Un changement brusque de viscosité est observé lorsque l'on ajoute du polymère en absence et en présence du NaCl ce qui confirme le phénomène de fixation du tensioactif au polymère.

Les valeurs de la viscosité du mélange HMPAM-SDS-NaCl sont inférieures à celles du mélange HMPAM-SDS. Ceci est expliqué par le fait que le sel a pour effet d'écranter les charges du polyélectrolyte et par suite sa viscosité baisse.

IV.6.3.2. Etude conductimétrique

- En absence du sel

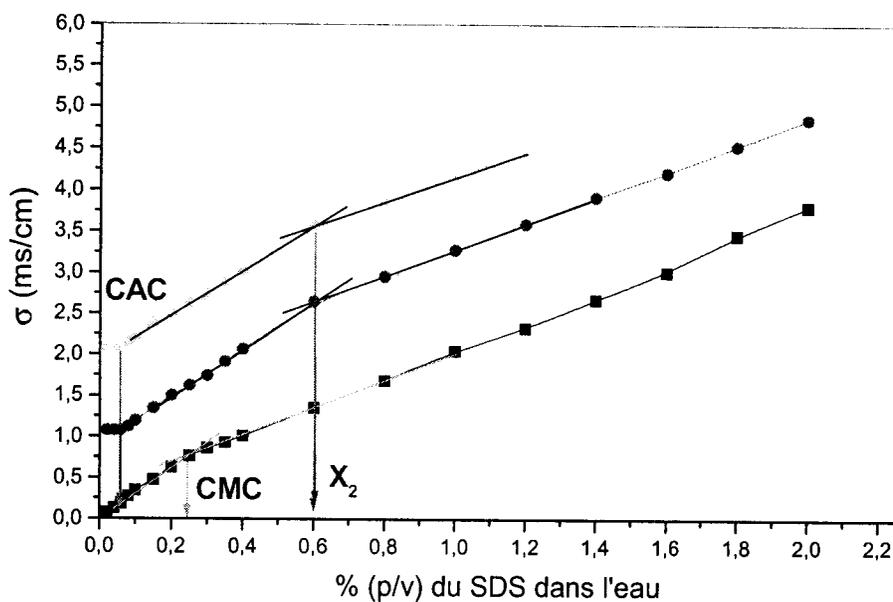


Figure IV.14: Variation de la conductivité du système HMPAM-SDS en fonction de la concentration en SDS à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

(\square): en absence du HMPAM; (\bullet) $C_p = 10^{-5} \text{ g/ml}$; (\triangle) $C_p = 5 \cdot 10^{-6} \text{ g/ml}$.

(Toutes les courbes passent par l'origine. Elles ont été déplacées par souci de clarté)

La figure IV.14 schématise la variation de la conductivité du système HMPAM-SDS en fonction de la concentration en SDS à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et ce pour deux concentrations en

polymère $C_p = 10^{-5}$ g/ml et $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml. Les deux courbes de la variation de la conductivité du tensioactif en présence du polymère à des concentrations $C_p = 10^{-5}$ g/ml et $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml respectivement ont pratiquement la même allure. Cette allure est caractérisée par deux changements de pentes correspondant à la valeur de la CAC et à celle de la X_2 respectivement. Les valeurs de la concentration d'agrégation critique obtenues par les deux méthodes viscosimétrique et conductimétrique sont pratiquement les mêmes. Il y a une légère différence entre celles de la X_2 . (CAC = 0,05 % en SDS et la $X_2 = 0,6$ % en SDS)

- En présence du sel

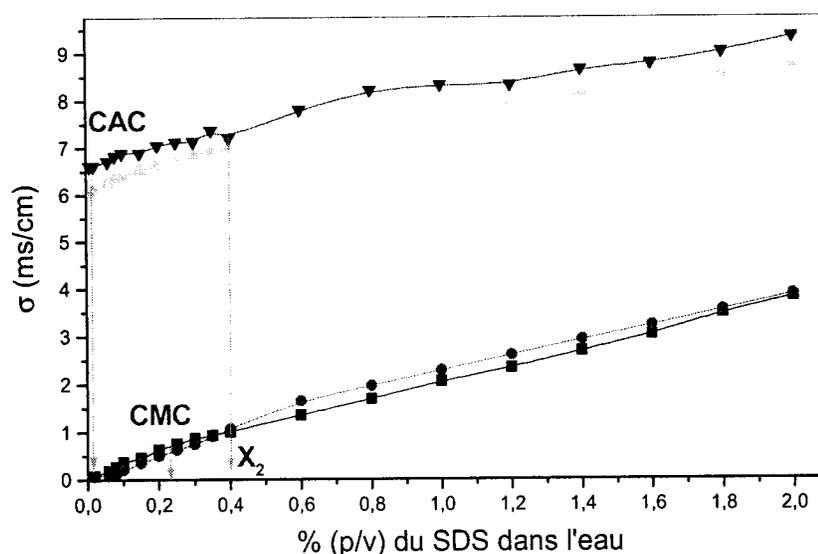


Figure IV.15: Variation de la conductivité du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en SDS à $T = 25$ °C

(■): SDS seul; (●): en présence de HMPAM 10^{-5} g/ml;
(±): en présence de NaCl 0,1M; (▼): en présence de HMPAM 10^{-5} g/ml et de NaCl 0,1M

On remarque que l'ajout du polymère ne modifie pas autant les valeurs de la conductivité électrique du tensioactif (les deux courbes sont presque superposables). Alors que l'ajout du sel NaCl au tensioactif SDS ou au mélange HMPAM-SDS a pour effet d'augmenter les électrolytes libres dans la solution et par la suite une augmentation de la conductivité.

Autre phénomène à ajouter que le premier changement de pente pour la courbe du mélange HMPAM-SDS-NaCl se produisant à une concentration en SDS peu différente de 0,03 % est celui observé pour une concentration en SDS de l'ordre de 0,4 %. Ces valeurs

correspondraient à la CAC et la X_2 en présence de NaCl. Elles sont en bon accord avec celles obtenues par viscosimétrie.

IV.6.3.3. Etude tensiométrique

- **En absence du sel**

La tension superficielle pour un mélange polyélectrolyte - surfactant est typiquement mesurée en fonction de la concentration en agent tensioactif et à une concentration constante en polymère [14,15].

La figure IV.16 représente la variation de la tension superficielle du mélange HMPAM - SDS en fonction de la concentration en SDS et ce pour deux concentrations fixe en polymère $C_p = 10^{-5}$ g/ml et $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml respectivement.

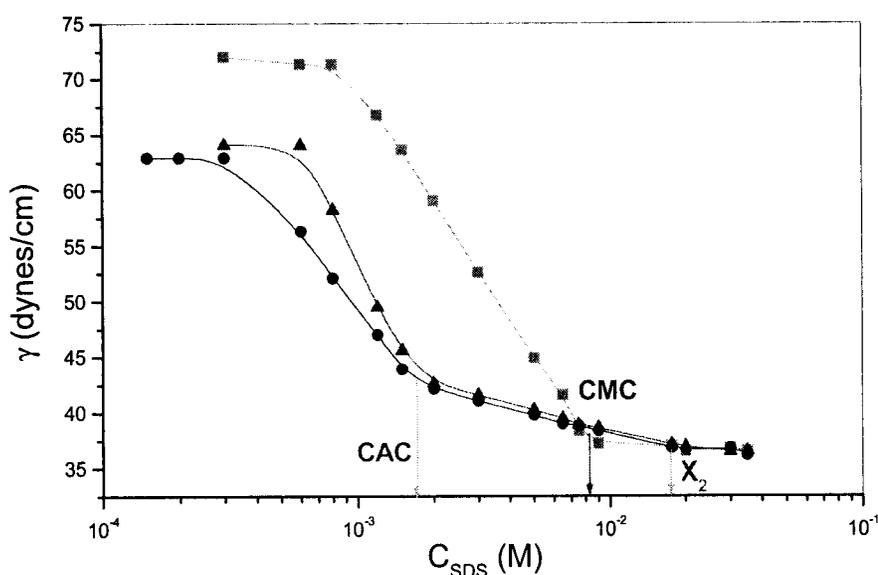


Figure IV.16: Variation de la tension superficielle du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en SDS à $T = 25$ °C

(*) : SDS seul; (\blacktriangle) : en présence du HMPAM 10^{-5} g/ml;
 (\bullet) : en présence du HMPAM $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml

La tension superficielle est provoquée par l'adsorption des monomères du SDS avec ou sans polymère [4]. Quand ces deux espèces commencent à interagir sur la surface, l'adsorption peut se produire aux concentrations inférieures en SDS que de se produire en l'absence du polymère. La première coupure des deux courbes de la variation de la tension superficielle du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en tensioactif se produit à la basse extrémité du premier du plateau. C'est la concentration critique d'agrégation

CAC pour le système, c-à-d la concentration à laquelle l'agent tensioactif commence à se lier au polymère. Elle est de l'ordre de 0,05 % en SDS. La seconde coupure correspond à la formation d'un autre plateau de la tension superficielle à une concentration élevée en surfactant. C'est le point à partir duquel le polymère est plus ou moins saturé avec les micelles du surfactant. Ce point de saturation se produit à une concentration de 0,5 % en SDS. Dans la région entre la CAC et la X_2 l'activité du SDS est plus ou moins constante ou diminue lentement car le tensioactif s'agrège sur le polymère. La concentration en polymère n'affecte pas autant les valeurs de la CAC et de X_2 .

• En présence du sel

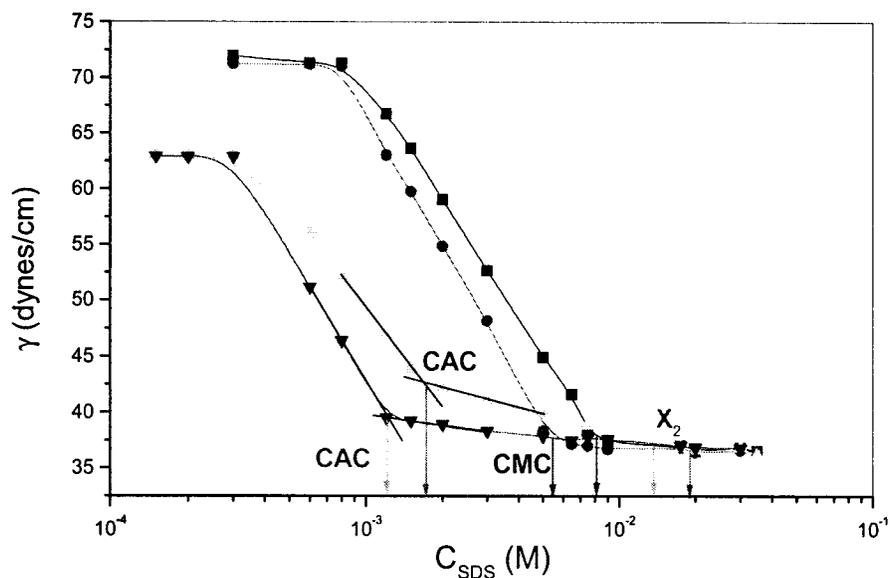


Figure IV.17: Variation de la tension superficielle du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en SDS à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

(■): SDS seul; (●): en présence de NaCl 0,1 M;
 (—): en présence du HMPAM 10^{-3} g/ml;
 (▼): en présence du HMPAM 10^{-5} g/ml et de NaCl 0,1 M

La figure IV.17 illustre la variation de la tension de surface du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en tensioactif en absence et en présence et du sel NaCl et du polymère. Comme il a été montré dans l'étude viscosimétrique et conductimétrique, le sel a pour effet de favoriser l'agrégation du SDS sur la chaîne du polyélectrolyte. Donc les valeurs de la $CAC \approx 0,03\%$ et de la $X_2 \approx 0,4\%$ du mélange en présence de NaCl 0,1 M sont inférieures à celles du même système mais en absence du sel.

Tableau IV.2: Valeurs des CAC et X_2 du système HMPAM- SDS obtenues par différentes méthodes à 25 °C.

Méthodes	CAC	X_2
	% (p/v) du SDS dans H ₂ O	% (p/v) du SDS dans H ₂ O
Conductimétrie	0,047	0,59
Viscosimétrie	0,046	0,58
Tensiométrie	0,048	0,48

Les valeurs de CAC et de X_2 obtenues par les trois méthodes se rapprochent.

Le tableau IV.3 rassemble les valeurs de la viscosité, de la conductivité et de la tension de surface mélange HMPAM-SDS correspondant à la CAC et la X_2 et ce pour une concentration en polymère égale à 10^{-5} g/ml.

Tableau IV.3: Valeurs de la viscosité, de la conductivité et de la tension de surface du mélange HMPAM-SDS (pour une concentration en HMPAM égale à 10^{-5} g/ml) obtenues respectivement à la CAC et à X_2 .

Grandeur	CAC	X_2
Viscosité (mpa.s)	1,007	1,078
Conductivité (ms/cm)	0,298	1,337
Tension de surface (dynes/cm)	43,06	36,93

Tableau IV.4: Effet de l'ajout de sel et du HMPAM sur l'agrégation du SDS

	SDS	SDS + 0,1 M NaCl	SDS + HMPAM (10^{-5} g/ml)	SDS + HMPAM (10^{-5} g/ml) + 0,1 M NaCl
γ (dynes/cm)	37,80	37,38	42,5	40,05
C_{SDS} (mol/l). 10^{-3}	8,18	5,72	1,81	1,17

Le tableau IV.4 englobe l'effet de l'ajout de sel et du HMPAM sur l'agrégation du SDS. On voit bien que l'ajout de sel et du polymère influent sur l'agrégation du SDS. Ils favorisent la micellisation du tensioactif en leur présence. Quand ces deux espèces sont présentes simultanément, l'agrégation du tensioactif est favorisée davantage. Il serait donc bon d'utiliser un mélange HMPAM-SDS-NaCl pour abaisser la tension superficielle au lieu d'utiliser le SDS seul. Dans ce cas, on utilisera moins de surfactant et l'abaissement de la tension de surface serait pratiquement le même.

IV.6.4. Effet de la concentration du HMPAM dans le mélange HMPAM-SDS

IV.6.4.1. Etude viscosimétrique

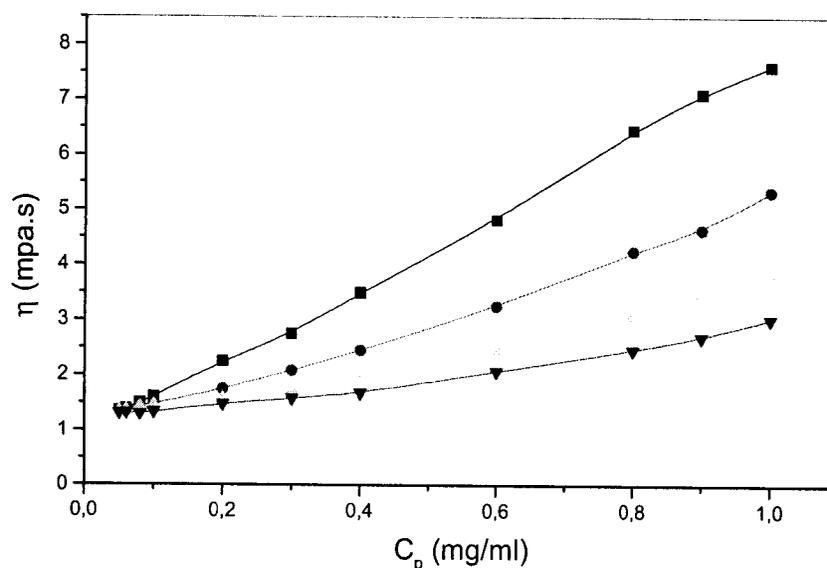


Figure IV.18: Variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère à $T = 25\text{ °C}$
 (■): en absence de SDS, (●): en présence de SDS 0,01 %, (◻): en présence de SDS 0,02 %, (▼): en présence de SDS 0,03 %

La figure IV.18 décrit la variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM SDS en fonction de la concentration en polymère en absence et en présence du SDS à différents pourcentages à $T = 25\text{ °C}$. Il est clair que l'ajout du tensioactif diminue la viscosité du polymère. Cette diminution est beaucoup plus prononcée quand la concentration de polymère augmente. Lorsque l'on ajoute du sel au mélange précédent on remarque bien une chute de la viscosité. Cet abaissement de la viscosité est plus prononcé dans le cas du sel bivalent (Na_2SO_4) que celui dans le cas du sel monovalent (NaCl). Ceci est dû à la taille de l'électrolyte qui fait que le Na_2SO_4 écran quasi totalement les charges portées par le

polymère. Donc le sel renforce l'effet d'écrantage amorcé par le tensioactif ce qui a conduit à forte diminution de la viscosité (figures IV.19 et IV.20).

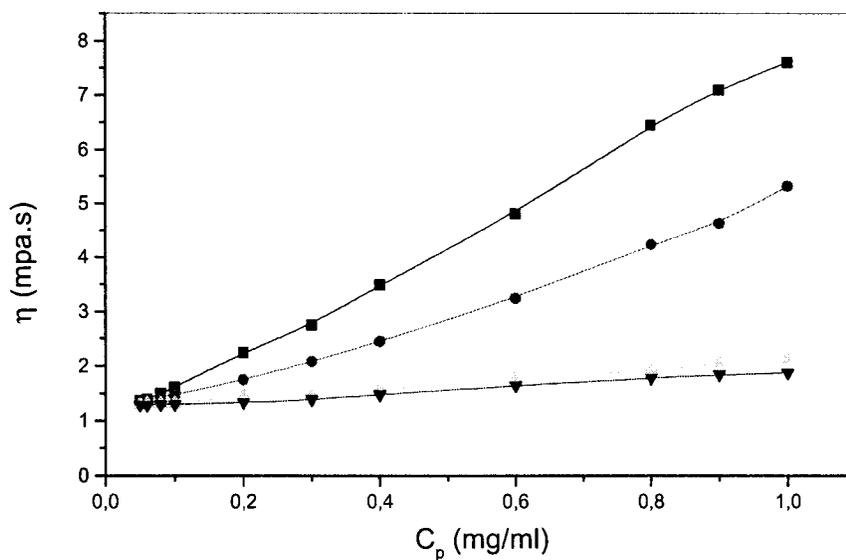


Figure IV.19: Variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

(■): en absence du SDS ; (●): en présence du SDS 0,01 % ;
(▲): en présence du SDS 0,01 % et NaCl 0,1 M ; (▼): en présence du SDS 0,01 % et NaCl 0,2 M

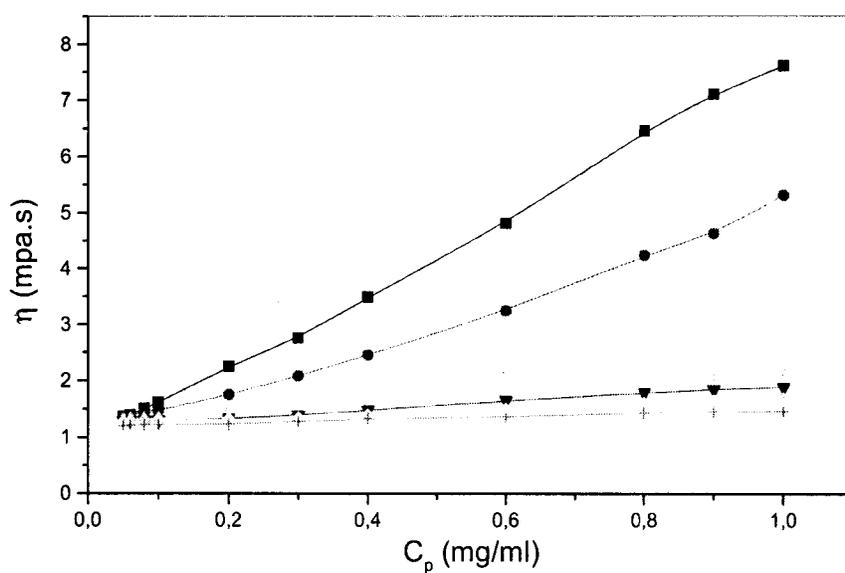


Figure IV.20: Variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

(■): en absence du SDS ; (●): en présence du SDS 0,01 % ; (○): en présence du SDS 0,01 % et NaCl 0,1 M ;
(▼): en présence du SDS 0,01 % et NaCl 0,2 M ; (⊖): en présence de SDS 0,01 % et Na_2SO_4 0,05 M ;
(+): en présence du SDS 0,01 % et de Na_2SO_4 0,1 M

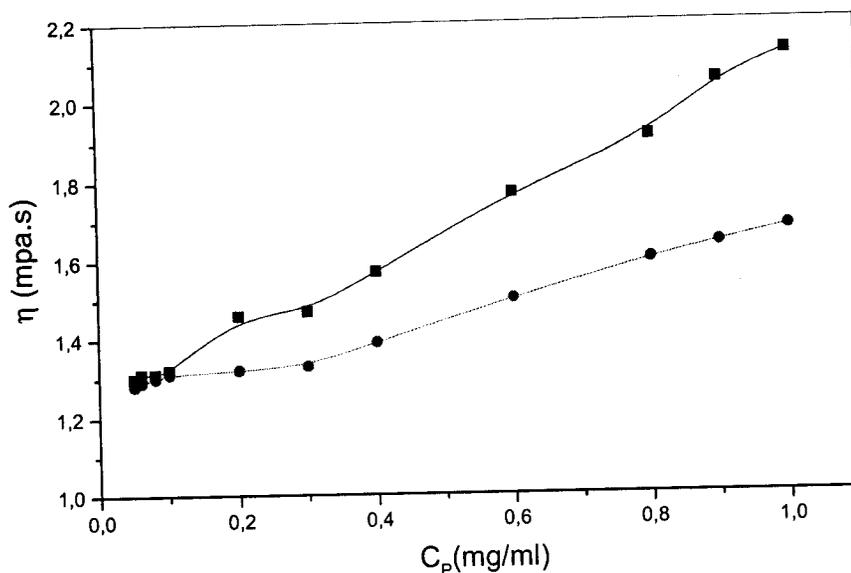


Figure IV.21: Variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère à $T = 25\text{ °C}$
 (■): en présence du SDS 0,01 % et NaCl 0,1 M; (●): en présence du SDS 0,01 % et Na_2SO_4 0,05 M

La figure IV.21 représente la variation de la viscosité dynamique du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère en présence du tensioactif SDS et des sels mono et bivalent NaCl et Na_2SO_4 respectivement. Cette courbe confirme ce qui a été évoqué précédemment (paragraphe IV.18). On voit clairement l'effet de l'électrolyte bivalent par rapport à celui de l'électrolyte monovalent.

IV.6.4.2. Etude conductimétrique

- En absence du sel

La figure IV.22 montre l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration en polymère alors que la concentration en tensioactif est maintenue constante, protocole expérimental utilisé pour la première fois par Binana-Limbeli W et coll [16].

Pour des faibles concentrations en SDS, l'addition du HMPAM provoque une légère diminution de la conductivité. On remarque par la suite une augmentation progressive de la conductivité du mélange HMPAM-SDS par rapport à celle du HMPAM seul dans les trois cas où la concentration en SDS est égale à 0,01; 0,02 et 0,03 %.

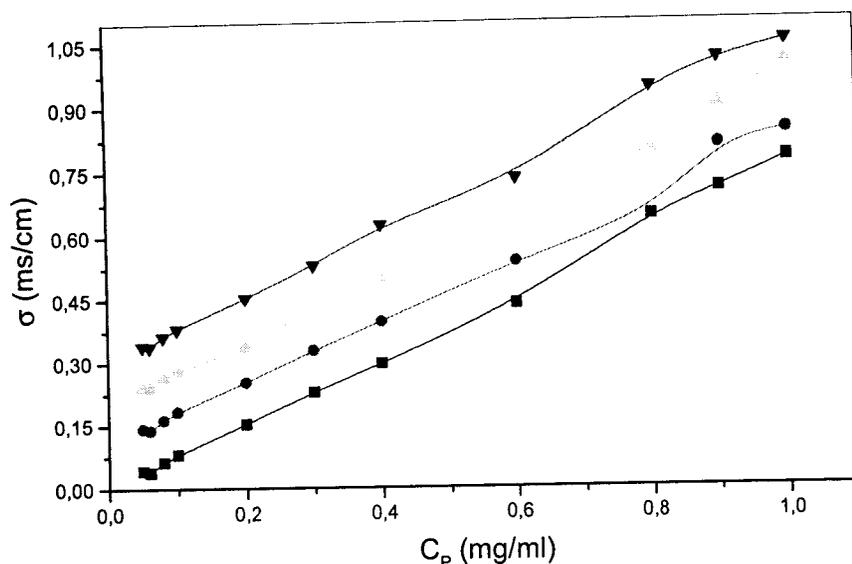


Figure IV.22: Variation de la conductivité du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
 (■): en absence du SDS ; (●): en présence du SDS 0,01 % ;
 (▲): en présence du SDS 0,02 % ; (▼): en présence du SDS 0,03 %

Pour vérifier s'il y'a eu fixation du SDS au HMPAM, nous faisons une comparaison entre les courbes de la conductivité du mélange réelles, en d'autres termes obtenues expérimentalement et les courbes théoriques c'est-à-dire obtenues par la somme des conductivités.

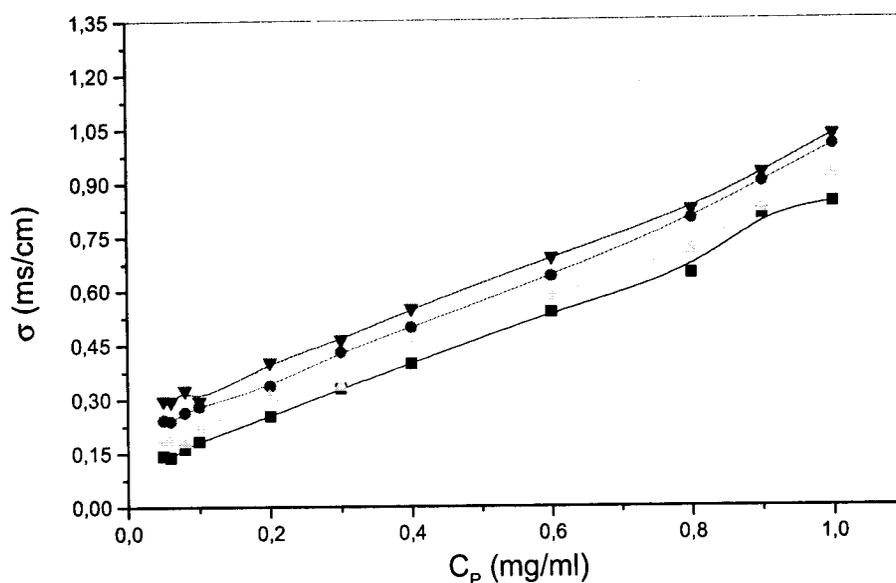


Figure IV.23: Variation de la conductivité du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
 (■): réelle 0,01 % en SDS ; (○): théorique 0,01 % en SDS ;
 (●): réelle 0,02 % en SDS ; (▼): théorique 0,02 % en SDS

La figure IV.23 décrit la variation de la conductivité du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère théoriquement et réellement à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elle montre que les courbes réelles se situent toujours au dessous des courbes théoriques, cela veut dire que la conductivité du mélange est inférieure à la somme des conductivités du HMPAM et de SDS prises séparément. Cette diminution de conductivité conduit à une diminution de charges effectives libres en solution, ceci confirme qu'il s'agit bien d'une fixation. Les molécules du SDS chargées négativement viennent se fixer sur les sites positifs du HMPAM pour former le complexe.

Autre phénomène important dans cette figure est celui des valeurs rapprochées des conductivités réelles et théoriques. De ce fait, nous déduisons qu'il s'agit bien des paires d'ions associées qui font que la conductivité réelle et théorique du mélange HMPAM-SDS soient peu différentes.

Nous augmentons la concentration en tensioactif tout en la maintenant constante et nous suivons l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en polymère. La figure IV.24 présente la variation de la conductivité du mélange HMPAM en fonction de la concentration en polymère à différentes concentrations en tensioactif à température égale à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans ce cas, la solution du mélange HMPAM-SDS contient des flocculants blancs. Nous avons donc effectué des mesures conductimétriques dans un mélange hétérogène

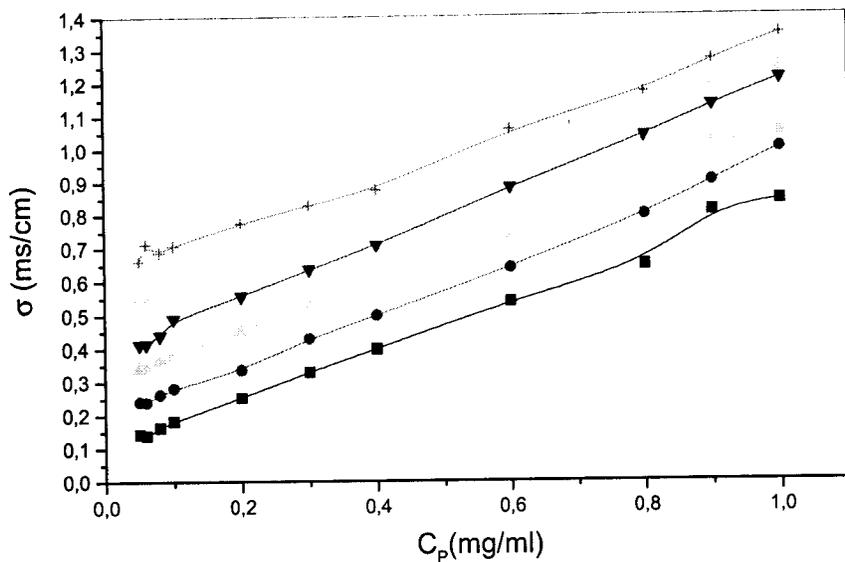


Figure IV.24: Variation de la conductivité du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère et pour différents pourcentages en SDS à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

(■) : SDS 0,01 %; (●) : SDS 0,02 %;
 (○) : SDS 0,03 %; (▼) : SDS 0,05 %;
 (◇) : SDS 0,07 %; (+) : SDS 0,1 %

La figure IV.24 montre bien que la conductivité du mélange augmente avec la concentration en surfactant SDS. Pour des concentrations en SDS inférieures ou égales à 0,03 %, ces courbes présentent un minimum au début puis elles augmentent progressivement quand la concentration en polymère augmente.

Pour des concentrations en SDS supérieures ou égales à 0,05 %, l'ajout du polymère provoque une augmentation de la conductivité qui passe par un maximum puis elle diminue légèrement. Ce maximum est déplacé vers les petites concentrations en polymère quand la concentration en SDS croît. Au début, la solution du surfactant contient un nombre important de micelles libres (dans le cas où la concentration est supérieure à la CMC du SDS). L'addition du polymère donne naissance au complexe formé par le polymère et les micelles du tensioactif qui s'adsorbent sur sa chaîne. Le maximum de la conductivité correspond à la formation de gros flocculants quand la concentration en SDS croît. Ces derniers précipitent en entraînant avec eux des ions libres du SDS conduisant à la diminution de la conductivité.

- **En présence du sel**

La figure IV.25 décrit la variation de la conductivité du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère en absence et en présence de NaCl à $T = 25\text{ °C}$. On constate que la courbe de la variation du polyélectrolyte HMPAM et du mélange HMPAM-SDS prennent des valeurs beaucoup plus faibles devant celles du mélange HMPAM-SDS-NaCl où il y'a la présence du sel monovalent. Cela peut être expliqué par la présence du NaCl qui fait augmenter les ions de petites tailles qui seront plus libres dans la solution du mélange ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique.

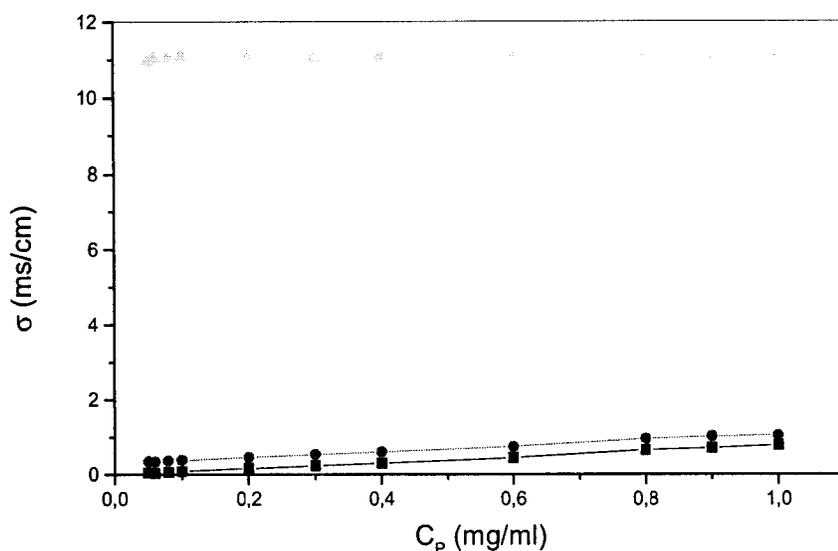


Figure IV.25: Variation de la conductivité du mélange HMPAM-SDS en fonction de la concentration en polymère à $T = 25\text{ °C}$

(■): en absence du SDS; (●): en présence du SDS 0,01 %; (○): en présence du SDS 0,01 % et NaCl 0,1 M

IV.6.5. Les types d'interactions entre HMPAM et SDS

Pour pouvoir comprendre le type d'interaction qui se produit entre le polymère et le tensioactif, nous optons pour une étude comparative entre les deux mélanges HMPAM-SDS et le HMPAM - NaCl. On verra ainsi l'effet de chaque additif sur le comportement du polyélectrolyte.

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

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante:

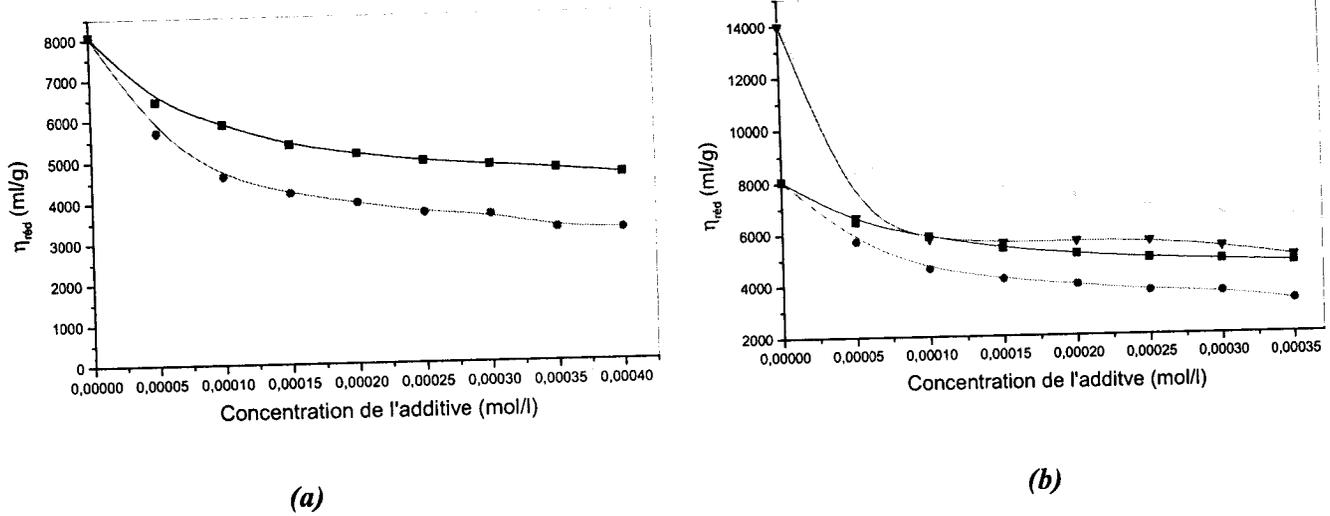


Figure IV.26: Effet de l'addition du sel et du tensioactif sur la viscosité réduite du HMPAM et de l'AD37 de concentration $C_P = 10^{-5}$ g/ml à $T = 25$ °C
 (a) et (b): (●): HMPAM en présence du SDS ; (■): HMPAM en présence du NaCl
 (b): (±): AD37 en présence du NaCl ; (▼): AD37 en présence du DPC [4]

La figure (IV.26.a) montre l'effet de l'addition de NaCl et du SDS sur la viscosité réduite d'une solution aqueuse de HMPAM de concentration 10^{-5} g/ml. Les valeurs de viscosité représentées dans ce cas sont prises pour des concentrations en SDS inférieures à la CAC (0,00035 mol/l représente la concentration massique 0,01 % qui est très inférieure 0,05 %) pour éviter les phénomènes de floculation.

On remarque que la viscosité réduite du polymère dépend de l'additive et de sa concentration. L'addition de NaCl a pour effet d'écranter les charges du polyélectrolyte et par suite de diminuer sa viscosité réduite. Il s'agit d'un effet de la force ionique. Cependant, l'influence du SDS sur la viscosité réduite est beaucoup plus importante. Dans cette interaction (HMPAM-SDS) il y a une association de deux effets. Les interactions électrostatiques entre les charges positives du polymère et les charges négatives du tensioactif conduisant à une diminution des charges effectives sur la chaîne polymérique et par suite une diminution de la viscosité. C'est un effet similaire à celui exercé par NaCl. Le second effet peut se produire dès qu'il y a formation des liaisons coopératives entre la chaîne de polyion et le surfactant anionique [17]. Cela veut dire que la distribution du tensioactif le long de la chaîne n'est pas régulière mais plutôt localisée dans la forme d'un petit ou grand agrégat [18, 19, 20].

La figure (IV.26.b) représente une comparaison entre les valeurs de la viscosité obtenues précédemment c'est-à-dire pour le HMPAM en présence du SDS et du NaCl et les valeurs de la viscosité réduite de l'AD37 en présence toujours de NaCl et du chlorure de N-

dodécylpyridinium noté DPC et ce pour les mêmes conditions prises pour chaque polymère. On remarque que les courbes relatives au HMPAM se situent au dessous de celles correspondant à l'AD37. Ce phénomène est expliqué par la présence des chaînons hydrophobes dans la chaîne du HMPAM qui s'associent entre eux pour former des microdomaines hydrophobes. Les micelles du tensioactif s'attachent ainsi à ces domaines par affinité hydrophobes. La chaîne squelettique subit une contraction importante qui fait que la viscosité diminue fortement par rapport à celle de l'AD37 où il n'y a pas des chaînes pendantes hydrophobes.

Le tableau IV.4 représente qualitativement le pourcentage de l'effet de la force ionique et du tensioactif sur le HMPAM et l'AD37 pour une concentration de l'additif égale à 0,0002 mol/l.

Tableau IV.5: *Le pourcentage de l'effet de la force ionique et de l'effet hydrophobe sur la viscosité réduite du HMPAM et de l'AD37 pour une concentration de l'additif égale à 0,0002 mol/l*

Polymère	Sans sel et sans tensioactif	En présence de sel	En présence du tensioactif	% de l'effet de la force ionique	% de l'effet hydrophobe
HMPAM	8000	2863,33	4035,1	71,08	28,92
AD37	14000	6654,66	8334,17	79	21

On remarque bien que l'effet de la force ionique est dominant dans le cas de l'AD37 où il n'y a que la présence des charges. Cependant, dans le cas du HMPAM, l'effet majeur est certes celui exercé par la force ionique mais la différence entre les deux systèmes réside dans le fait que le pourcentage de l'effet hydrophobe dans ce cas est élevé par rapport à celui exercé sur l'AD37. On en déduit que les interactions de type Van Der Waals (hydrophobes-hydrophobes) dans le HMPAM sont supérieures à celles présentes dans le cas de l'AD37. Ceci est expliqué par la présence des groupes hydrophobes pendants sur le squelette polymérique. Ces interactions deviennent plus importantes en présence du tensioactif qui s'agrège au milieu des domaines hydrophobes.

Donc notre polymère adopte une conformation globulaire en présence du tensioactif, une conformation qui peut être schématisée par la figure suivante:

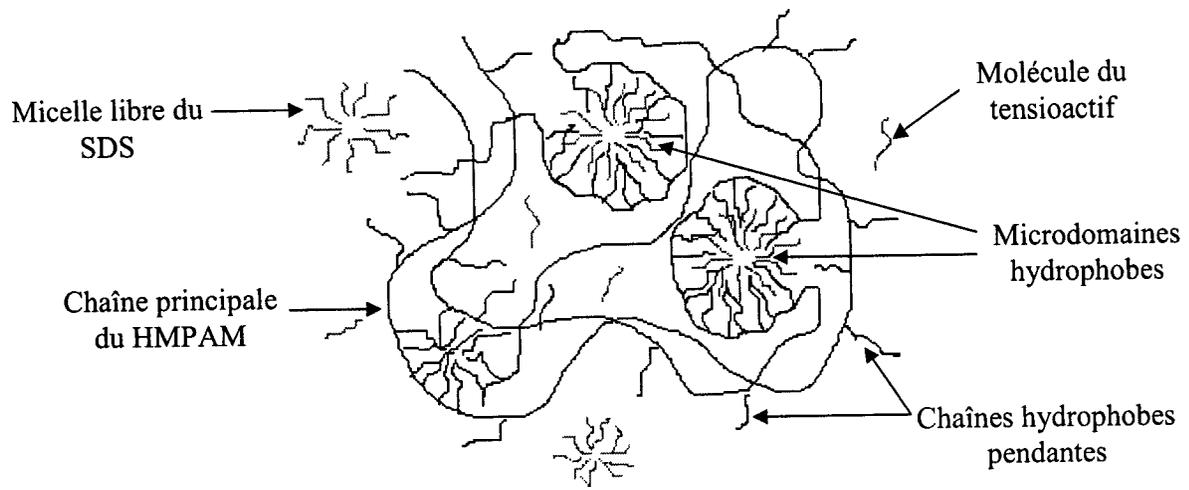
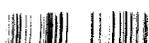
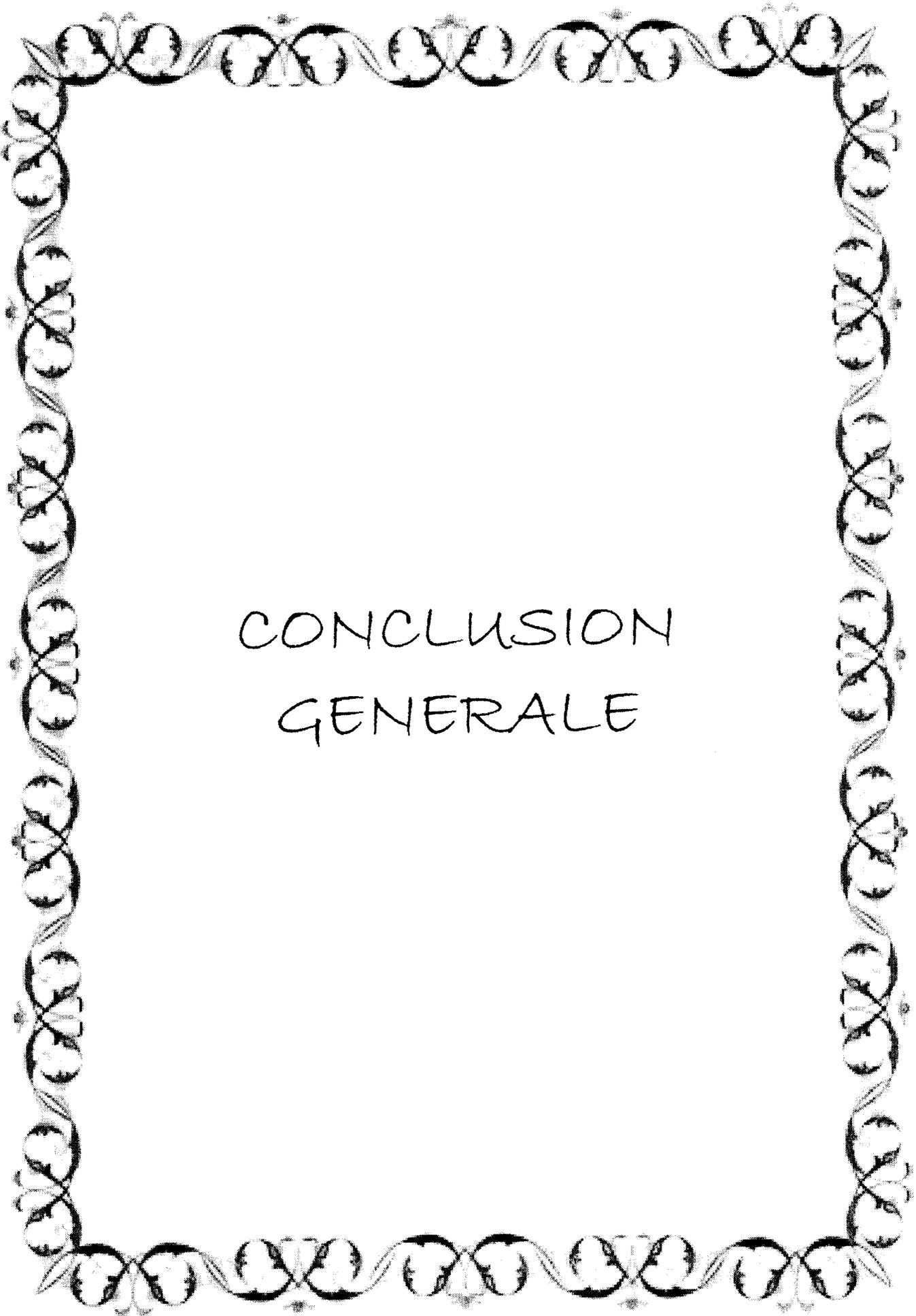


Figure IV.27: Représentation schématique proposée pour l'interaction HMPAM-SDS pour une concentration en SDS $> X_2$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Shashkina YA, Zarslov YD, Smirnov VA, Philippova OE, Khokhlov RA, Pryakhina TA et Churochkina NA. *Polymer* 2003; 44: 2289.
- [2] Siquin A, Hubert P et Dellacherie E. *Langmuir* 1993; 9: 3334.
- [3] François J, Sarazin D, Schwartz T et Weill G. *Polymer* 1976; 20: 969.
- [4] Bouras B. Mémoire de Magistère. Algérie: Tlemcen; 2008.
- [5] Hartely G. Ed Mittal (KL) 1977; 2: 23.
- [6] Aniansson EAG, Wall SN, Almgren M, Hoffmann H, Kielmann I, Ulbricht W, Zana R, Lang J et Tondre C J. *Phys. Chem.* 1976; 80: 905.
- [7] Benkhira A, Bagassi M, Lachhab T, Rudatsikira A, Reibel L et François J. *Polymer* 2000; 41: 7415.
- [8] Taylor DJF, Thomas R.K et Penfold J. *Adv in Coll and Inter Sci* 2007; 132: 69.
- [9] Prasad M, Palepu R et Moulik SP. *Coll polymer science* 2006; 284: 871.
- [10] Jones MN. *Colloid Interface Sci*, 1967.
- [11] Jean B. Thèse de Doctorat. France: Paris 6; 2000.
- [12] Staikos G. *Macromol Rapid Commun* 1995; 16: 913.
- [13] Mylonas Y, Karayanni K et Staikos G. *Langmuir* 1998; 14: 6320.
- [14] Goddard ED, Phillips TS et Hannan RB. *J Soc Cosmet Chem* 1975; 26: 461.
- [15] Goddard ED et Hannan RB. *J Colloid Interface Sci* 1976; 55: 73.
- [16] Binana-Limbeli W, Clouet F et Francois J. *J Colloid Polym Sci* 1995; 271: 748.
- [17] Hayakawa K et Kawak JCT. *J Phys Chem* 1982; 86: 3866.
- [18] Almgren M, Hansson P, Mukhtar E et Van Stam J. *Langmuir* 1992; 8: 2405.
- [19] Hansson P et Almgren M. *Langmuir* 1994; 10: 2115.
- [20] Skerjanc J et Kogej K, in *Macro-ion Characterisation: From Dilute Solutions to complex Fluids*, ed.K. S. Schmitz, ACS Symp. Eer. 548, American Chemical Society, washington D. C. 1994; 20: 268.





CONCLUSION
GENERALE



CONCLUSION GENERALE

Les comportements du HMPAM et du SDS ont été étudiés par viscosimétrie, par conductimétrie et par tentiométrie. Le HMPAM montre un comportement de polyélectrolyte en solution aqueuse. La valeur de la concentration critique micellaire ($CMC \approx 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) du SDS a été obtenue par ces trois méthodes. Cette valeur est influencée par l'ajout d'un sel monovalent ou bivalent. Le sel favorise donc la micellisation car il diminue la répulsion entre les charges négatives du tensioactif.

Le HMPAM et le SDS interagissent fortement. Le début de l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyles du tensioactif se produit à la concentration critique d'agrégation ($CAC \approx 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) qui est très inférieure à la concentration critique micellaire du tensioactif. Cependant, la saturation du polymère par les molécules du tensioactif se produit à la concentration de saturation ($X_2 \approx 2,01 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) qui est supérieure à la CMC.

La viscosité dynamique des solutions du HMPAM est modifiée par la présence du tensioactif. Pour des faibles concentrations en SDS, la viscosité chute puis passe par un minimum qui représente la CAC. Ce dernier est dû au repliement individuel des macromolécules autour d'une micelle provoquant la diminution de la taille de la chaîne en solution. A partir de la CAC, la viscosité augmente progressivement avec la concentration; phénomène attribué au changement de forme des macromolécules.

L'ajout du HMPAM au SDS provoque un changement d'allure de la variation de conductivité du mélange en fonction de la concentration. Ce changement est observé respectivement à la CAC et à la X_2 . Le mélange HMPAM-SDS présente des paires d'ions associées.

La tension superficielle du SDS est modifiée par la présence du HMPAM. Quand ces deux espèces commencent à interagir sur la surface, l'adsorption peut se produire aux concentrations inférieures en SDS que de se produire en l'absence du polymère et par suite la tension de surface baisse considérablement. Cette diminution atteint une première coupure pour une concentration représentant la CAC. La seconde coupure correspond à la formation d'un autre plateau de la tension superficielle à une concentration élevée en surfactant. C'est le point à partir duquel le polymère est plus ou moins saturé avec les micelles du surfactant. Ce point représente la concentration de saturation X_2 . La concentration en polymère n'affecte pas autant les valeurs de la CAC et de X_2 .

Les principales interactions entre le HMPAM et le SDS de charges opposées sont les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes.

La complexation HMPAM – SDS est essentiellement une agrégation du tensioactif en présence du polymère en tenant compte de la forte tendance des tensioactifs à s'auto - associer et par conséquent la CAC représente la CMC du tensioactif en présence du polymère.

Les interactions changent en présence du sel du fait de l'écrantage partiel ou total des charges du HMPAM. La charge de l'électrolyte influe sur la valeur de la CMC , de la CAC et de la X_2 .

Il est tentant de considérer nos complexes HMPAM - SDS comme des objets de moyenne hydrophobie, et plus précisément, comme des polyélectrolytes d'une part modifiés hydrophobes et d'autre part substitués avec des queues pendantes hydrophobes. Dans le premier cas, les liaisons entre le squelette chargé et les queues pendantes sont covalentes. Cependant, avec le tensioactif, l'interaction est d'origine électrostatique et de Van Der Waals (hydrophobe-hydrophobe).