



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE
Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: *Chimie et Physico-chimie Organiques Macromoléculaires*

Par :

Mme BELMILOUD SAMIA

Sur le thème

**PREPARATION DES COPOLYMERES A BASE DE
POLY(4-VINYLPYRIDINE) EN SOLUTION AQUEUSE:
ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET PROTECTION DES
SURFACES METALLIQUES**

Soutenue publiquement le 24/11/ 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr L. Larabi	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr A.Mansri	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr L.Tennouga	Professeur	EPST Tlemcen	Examineur
Mr L.Belarbi	Maître de Conférences A	Université de Ain-Temouchent	Examineur
Mr B.Dahmani	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire Application des Électrolytes et des polyélectrolytes Organiques
Pôle Imama, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

- *À ma mère, pour son soutien permanent, constant et surtout sans aucune faille ; avec la patience et la confiance qu'elle a toujours placée en moi, elle m'a permis d'avancer en toute quiétude. J'espère qu'elle trouvera en ce modeste travail une récompense de ce qu'elle a fait et je lui demande pardon pour tous les moments de tension que j'ai causées à la maison.*
- *À la mémoire de mon père, je souhaite que les fruits de ce travail seront entourés de lui dans son jardin de paradis, INCHAALLAH.*
- *À mon deuxième âme Benahmed Mohammed, pour sa patience et son soutien de moral.*

➤ *À ma fille Ritedj*

- *À ma deuxième mère mansouria, pour son soutien permanent et son sacrifice.*
- *À mes frangins et ma frangine souhila, avec leurs petites familles pour leur soutien depuis toujours. Leur contribution secrète n'en n'a pas moins été essentielle. Jamais je n'aurai réussis sans eux.*
- *À mes belles sœurs avec leurs petites familles, pour leur soutien constant.*
- *Aux messieurs: Bensaoud Abdelkader, Zidani Mohammed, Benzerga Bahous et Chikh, Dahmani abdou et Sid Ahmed, Belkharoubi kheroubi, Benahmed Rabie et Safi Benslimene Noureddine: ingénieur au laboratoire de chimie, avec leurs petites familles.*

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur ALI MANSRI.

Monsieur le Professeur A. MANSRI a dirigé mon travail de thèse en poursuivant ma formation de chercheur. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance, pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour les conseils qu'il m'a prodigué tout au long de la réalisation, tout en me laissant suffisamment de latitude dans la conduite de mon travail. Son expérience et ses encouragements ont été pour moi une source permanente d'enrichissement. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je remercie infiniment monsieur Bouras Brahim docteur d'état à l'université de Tlemcen, pour ses conseils précieux et son aide continue le long de la réalisation de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le professeur L. Larabi , pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs, L. TANNOUGA professeur à l'Ecole Préparatoire de Tlemcen, L. Belarbi maître de conférence à l'université de ain temouchent et B. Dahmani professeur à l'Université de Tlemcen pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Mes remerciements vont également à toutes mes amies: Choukchou braham Esma, Mhammedi Fatiha, Yacheur Mouna, Omari Assia et Khobzaoui Souhila, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail.

Un grand merci à tous les membres de ma petite famille (Belmiloud et Benahmed) pour leurs encouragements et leur soutien.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES TENSIOACTIFS ET LES POLYMERES AMPHIPHILES :	6
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 Tensioactifs	6
I.1.1. Introduction	6
I.1.2. Différents types de tensioactifs	6
I.1.2.1. Tensioactifs non ioniques	8
I.1.2.2. Tensioactifs anioniques	9
I.1.2.3. Tensioactifs cationiques	9
I.1.2.4. Tensioactifs amphotères	9
I.1.2.5. Tensioactifs naturels	10
I.1.2.6. Tensioactifs zwitterioniques	11
I.1.3. Tensioactifs utilisés	12
I.1.4. Comportement des tensioactifs en solution	12
I.1.5. Tension de surface et concentration micellaire critique	13
I.2. Polymères amphiphiles	14
I.2.1 . Introduction	14
I.2.2. Classification des polymères amphiphiles	15
I.2.3. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse	16
I.2.4. Polymères associatifs intermoléculaires	16
I.2.4.1. Copolymères à blocs et greffés	17
I.2.4.2. Polymères modifiés	18
I.2.5. Polymères associatifs intramoléculaires	18
I.3. Interaction polymères- surfactants	19
I.3.1. Introduction	19
I.3.2. Concentration d'agrégation critique	20
I.3.3. Paramètres influençant la complexation polymère-surfactants	21
I.3.4. Interaction polyélectrolyte modifié hydrophobe-tensioactif	21
I.3.5. Complexes P4VP modifiés hydrophobes-tensioactifs	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	23
CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
II.1. Viscosimétrie	25

II.1.1. Rappels théoriques	25
II.1.1.1. Introduction.	25
II.1.1.2. Définition	26
II.1.1.3. Différents expression de la viscosité	26
II.1.2. Appareillage utilisé	28
II.2. Conductimétrie	28
II.2.1. Rappels théoriques	28
II.2.1.1. Introduction	28
II.2.1.2. Principe de fonctionnement d'un conductimètre	29
II.2.1.3. Conductance et résistance	29
II.2.1.4. conductivité spécifique	30
II.2.2. Appareillage utilisé	30
II.3. Tensiométrie	31
II.3.1. rappels théoriques	31
II.3.2. Principe de la méthode	32
II.3.3. Appareillage utilisé	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	34
CHAPITRE III: ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES COPOLYMERS P4VP-C ₈	36
III.1. Introduction	36
III.2. Synthèse et caractérisation des copolymères P4VP-C ₈	36
III.2.1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et de poly (bromure de n-octyl-4- vinylpyridinium)	36
III.3. Etude viscosimétrique des copolymères P4VP-C ₈	37
III.3.1. Introduction	37
III.3.2. Préparation des solutions	38
III.3.3. Résultats et discussion	38
III.3.3.1 effet de degré de neutralisation α sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C ₈	38
III.3.3.2 Effet de la concentration sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C ₈	42
III.3.3.3. Effet de taux de quaternization sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C ₈ .	46

III.4. Etude conductimétrique des copolymères P4VP-C8	57
III.4.1. Introduction	57
III.4.2. Résultats et discussion	57
III.4.2.1. Effet de degré de neutralisation α sur la variation de la conductivité électrique des copolymères P4VP-C8.	57
III.4.2.2. Effet de la concentration sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C8.	60
III.4.2.3. Effet de taux de quaternization sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C8.	65
III.5. Etude tensiométrique des copolymères P4VPC-8	76
III.5.1. Introduction	76
III.5.2. Résultats et discussion	78
III.5.2.1. effet de degré de neutralisation α sur la variation de la tension de surface des copolymère P4VP-C8	78
III.5.2.2. Effet de la concentration sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP-C8	81
III.5.2.3. Effet de taux de quaternization sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP-C8.	89
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	106
CHAPITRE IV: ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl.	109
IV. 1 Introduction	109
IV.2. Etude viscosimétrique	109
IV.2. 1. Etude viscosimétriques du SDS en présence et en absence du sel NaCl	109
IV. 2. 2. Etude viscosimétrique du mélange P4VP-C ₈ -SDS en absence et en présence du sel NaCl	110
IV.2.3.Conclusion	119
IV. 3. Etude conductimétrique	119
IV. 3. 1. Eude conductimétrique du SDS en absence et en présence du sel NaCl	119
IV. 3. 2. Etude conductimétrique du mélange P4VP-C8-SDS en absence et en présence du NaCl.	120
IV. 3.3. Conclusion	129
IV. 4. Etude tensiométrique	129

IV. 4. 1. Etude tensiométrique du SDS en absence et en présence du NaCl	129
IV. 4. 2. Etude tentiométrique du mélange P4VP-C8-SDS en absence et en présence du NaCl	130
VI. 4. 3. Conclusion	141
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	142
CHAPITRE V: ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES COPOLYMERES P4VP-C10	144
V.1. Introduction	144
V.2.1. Mode opératoire	144
V.2.2. Caractérisation	144
V.2.2.1. Estimation de la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique.	144
V.2.2.2. Analyse RMN ¹ H	145
V.2.2.3. Analyse IR	145
V.2.2.4. Quaternisation de la P4VP avec les bromo-alcanes	146
V.2.3. préparation de la série de P4VPC ₁₀	147
V.2.4. Dosage des ions bromures	148
V. 3. Comportement viscosimétrique des copolymères P4VP-C10	149
V.3.1. Introduction	149
V.3.2. Préparation des solutions	149
V.3. 3. Résultats et discussion	150
V.3.3.1. Effet de la concentration du copolymère sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C10.	150
V.3.3.2. Effet du degré de neutralisation α sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C10.	153
V.3.3. 3. Effet du taux de quaternization sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C10	156
V.4. Etude conductimétrique des copolymères P4VP-C10	163
V.4.1. Introduction	163
V.4.2. Résultats et discussion	164
V.4.2.1. Effet de la concentration du copolymère sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C10.	164
V.4.2. 2. effet du degré de neutralisation α sur la variation de la conductivité électrique	166

des copolymères P4VP-C10.	
V.4.2.3. Effet du taux de quaternization sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C10.	169
V.5. Etude tensiométrique des copolymères P4VP- C10	177
V.5.1. Introduction	177
V.5.2. Résultats et discussion	177
V.5.2.1. Effet de la concentration sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP- C10.	177
V.5.2.2. Effet du degré de neutralisation α sur la variation de la tension de surface des copolymères P4VP-C10.	180
V.5.2.3. Effet du taux de quaternization sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP-C10.	183
V.6 Conclusion	192
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	193
CHAPITRE VI: ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C10-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl	195
VI. 1 INTRODUCTION	195
VI. 2. Etude viscosimétrique	195
VI. 2. 1. Etude viscosimétrique du SDS en absence et en présence du sel NaCl	195
VI. 2. 2 Etude viscosimétrique du mélange P4VPC10-SDS en absence et en présence du sel NaCl	196
VI.2.3.Conclusion	202
VI. 3. Etude conductimétrique	202
VI. 3. 1. Etude conductimétrique du SDS en absence et en présence du sel NaCl	202
VI. 3. 2. Eude conductimétrique du mélange P4VPC10-SDS en absence et en présence du NaCl.	204
VI. 3. 3. Conclusion	221
VI. 4. Etude tensiométrique	221
VI. 4. 1. Etude tensiométrique du SDS en présence et en absence du sel NaCl	221
VI.4.3. Conclusion	230
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	230
CHAPITRE VII: APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES	232

VII. 1. Introduction	232
VII.2. Définition de la corrosion	233
VII. 3. Définition d'un inhibiteur	233
VII. 3. 1 Différent type d'inhibiteurs	234
VII. 3. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs	238
VII.4. Matériels et préparation des solutions	241
VII. 5 Application des copolymères poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) comme inhibiteur du fer Armco dans un milieu acide HCl (1M)	241
VII. 6. Conclusion	245
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	246
CONCLUSION GENERALE	249

INTRODUCTION GENERALE

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]. Ce genre de polymères constitue une classe importante de macromolécules. Ils peuvent être employés pour stabiliser les suspensions colloïdales, ou flocculer des précipités, ou comme épaississants, émulsifiants, conditionneurs, flocculants et dans les traitements des eaux. Puisqu'ils sont hydrosolubles, ils sont également étudiés pour des applications biochimiques et médicales. Il y a actuellement beaucoup de recherches en employant les polyélectrolytes biocompatibles pour implanter des enduits pour le dégagement commandé de drogue [2- 6]. Les polyélectrolytes jouent un rôle essentiel dans la protection de surfaces. Par exemple l'addition de copolymères de poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [7, 8]. Les complexes de polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [9]. D'un point de vue fondamental, les poly(4-vinylpyridine)(s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène. Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. En effet, ces copolymères sont obtenus par polymérisation radicalaire de vinylpyridines [10]. Le caractère basique du noyau pyridinique rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s). Les poly(4-vinylpyridine) (s) sont des polymères neutres dans l'absence des protons H^+ à $pH \geq 7$, et insoluble dans l'eau. En présence des protons, il devient chargé et soluble dans l'eau [11].

Le poly(4-vinylpyridine) est un des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu [12,13]. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes.

Les tensioactifs sont des molécules d'intérêt dont le squelette amphiphile laisse apparaître des propriétés de surface spécifiques. Le dodécylsulfate de sodium noté SDS est un tensioactif anionique largement étudié [14-15]. Il a des propriétés intéressantes grâce à la coexistence d'une chaîne alkyle et d'un groupement sulfonate de caractère très différent. Parfaitement connu, ce tensioactif est utilisé dans les produits industriels et domestiques en raison de ses propriétés moussantes et détergentes. Il est également utilisé en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire (mousses, crèmes) [16].

Le chlorure de N-dodécyl pyridinium (DPC) est un tensioactif cationique. Il a des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique et de la chaîne alkyl. Il est utilisé dans

de nombreuses applications comme: agents antistatiques, hydrophobants, retardateurs d'adsorption des colorants... [16].

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Ils ont une importance capitale dans la fabrication d'une large gamme de produits [17-19]: les détergents, les cosmétiques, les peintures et revêtements, les adhésifs, les colles et les produits pharmaceutiques, etc.... Beaucoup de ces mélanges sont basés sur les technologies de la dispersion qui nécessitent la présence simultanée de tensioactifs et de polymères. Le rôle du tensioactif est d'émulsionner et de contrôler la tension interfaciale ainsi que stabiliser les colloïdes, tandis que le rôle du polymère est de transmettre ses caractéristiques rhéologiques particulières [20]. Lorsqu'ils coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires au système ou bien au contraire causer des problèmes indésirables. Cette interaction se traduit dans la plupart des cas par une association spécifique et la formation de structures nouvelles et originales des complexes qui peuvent aboutir à des effets synergiques [21].

Différentes études [22-29] ont été menées sur l'interaction polymère-tensioactif à l'interface eau-air, qu'il s'agisse de systèmes polyélectrolyte-tensioactif de charge opposée, polymère modifié hydrophobe-tensioactif ou polymère neutre-tensioactif anionique.

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature de ces interactions, telles que les mesures de viscosité, de conductivité, potentiométrie, RMN et diffusion des neutrons ... [30- 31].

Les interactions entre polymères et tensioactifs ont été assez largement étudiées [17]. Cependant, dans les systèmes à grand rapport surface sur volume comme les mousses ou les émulsions, les phénomènes interfaciaux jouent un rôle prépondérant et ce sont eux qui contrôlent en grande partie les mécanismes de naissance, de vie et de mort de ces systèmes dispersés [21]. De nombreuses formulations tirent profit de la forte interaction électrostatique entre les polyélectrolytes et les surfactants de signes opposés qui donne naissance à la formation de complexes. Les mélanges polymères/surfactants sont utilisés dans un large domaine d'application commercial, et leurs comportements à la fois dans le volume et à l'interface présente beaucoup d'intérêt [32- 34]. Les principaux types des interactions entre polymères et surfactants peuvent être regroupés en des interactions relativement faibles entre les chaînes des polymères et les groupes chargés du surfactant, où les interactions électrostatiques fortes entre les polyélectrolytes de charges opposées et les groupes chargés du surfactant. Cependant, les interactions hydrophobes entre le polymère et le

surfactant sont toujours aussi fortes et peuvent être des forces interactives prédominantes dans quelques systèmes.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement physico-chimique de *poly*(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) et de *poly*(bromure de n-décyl-4-vinylpyridinium), en solution aqueuse: en étudiant l'effet du degré de neutralisation α . Un autre intérêt est de pouvoir étudier les interactions entre ces copolymères et le surfactant sodium dodécyle de sulfate, en solution aqueuse, en présence et en absence du sel NaCl à température fixe égale à 25 °C. 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 mélanges. L'ensemble de nos travaux est décrit dans sept chapitres :

Dans le premier chapitre, une large analyse bibliographique sur les tensioactifs et les polymères amphiphiles.

Le second chapitre présente l'ensemble des principes et des techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du comportement physico-chimique des copolymères P4VPC-C8.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats de l'étude des interactions du mélange P4VP-C8-SDS, en absence et en présence du sel NaCl.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude du comportement physico-chimique des copolymères P4VP-C10.

Dans le sixième chapitre nous nous sommes intéressés à étudier les interactions du mélange P4VP-C10-SDS, en absence et en présence du sel NaCl.

Enfin, l'application des polymères amphiphiles à l'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques font l'objet du chapitre VII.

Références

- [1] Borsali R. *Macromol. Chem. Phys* 1996; 197: 3947.
- [2] Castelnovo M and Joanny JF. *Langmuir* 2000; 16: 7524.
- [3] Larabi, L.; Harek, Y.; Traisnel, M.; Mansri, A *Journal of Applied Electrochemistry* 2004; 34(8): 833-839
- [4] Vanghrchakian L. Thèse de Doctorat. France: Paris VI; 2003.
- [5] Klizling RV and Streitz R. *Stevenson Ranch CA USA* 2002; 1: 313.
- [6] Decher G. *La Science* 1997; 5330: 1232.

- [7] Abed Y, Arrar Z, Hammouti B, Aouniti A., Kertit S, Mansri A. *J Chim Phys* 1999, 96: 1347.
- [8] A. Chetouani, K. Medjahed, K. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, *Prog. Org. Coat* 2003; 46: 312.
- [9] Piskin E, Kesinci K, Satikoglu N and Genc O. *J Appl Polym Sci* 1996; 59:109.
- [10] Ali Mansri et Nassima Ramdani, *Res. Chim. Intemed* 2015; 41:1765- 76.
- [11] Mansri A., Tennouga L., Desbrieres J., *Eureupan polymer Journal* 2007; 43: 540-549.
- [12] Shyluk WP. *J Polymer Sci* 1969; 7: 24.
- [13] Frechet J. *Polym. Prepr. Am Chem. Soc Div. Polym Chem* 1983; 24: 340.
- [14] Zanette D, Frescura VLA. *J of Coll and Interf Sci*, 1999; 213: 379.
- [15] Zanette D et Coll. *Colloids and Surfaces*, 2006; 87:279.
- [16] Louis Salager J. *Surfactif type et usage*, Vénézuéla: Mérida 2002; 41, 310-315.
- [17] Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP. *Interactions of surfactants with Polymers and Proteins*, Ed CRC Boca Raton FL 1993; 395.
- [18] Napper DH. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, New York: Marcel Dekker; 1987; 33: 110-118.
- [19] Hayakawa K, Kawak JC, Rubingh DN, Holland PM. *Cationic surfactants Physical Chemistry*, Ed New York: Marcel Dekker; 1991; 189.
- [20] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson & B. Grassl, "Res Chem Intermed. (dec. 2012 .
- [21] L. Tennouga, K. Medjahed, A. Mansri & B. Grassl, *Res Chem Intermed* 2013;39: 2527-2536
- [22] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Eur. Polym. J.* 2007 ; 43 : 540–549
- [23] Bergeron V, Langevin D, Asnacios A. *Langmuir* 1996; 12: 1550.
- [24] Onesippe C. *Thèse de Doctorat. France: Montpellier II; 2005.*
- [25] Cooke DJ, Blondel JAK, Lu JR, Thomas RK, Wang Y, Han B, Yan H, Penfold J. *Langmuir* 1998; 14:1990.

- [26] Richardson RM, Pelton R, Cosgrove T. J Zhang *Macromolecules* 2000; 33: 6269.
- [27] Monteux et al. *Langmuir Web Release* 2003; 10: 1021.
- [28] Benkhira A et al. *J Polymer* 2000; 41: 7415.
- [29] Wang C, Tam KC. *J Phys Chem* 2004; 108: 8976.
- [30] L. Tennouga, K. Medjahed, A. Mansri & J. Desbrières, *Polym. Bull.* 2013; 70: 97–103.
- [31] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Polym. Bull.* 2008 ; 61 : 771-777
- [32] Goddard ED, Phillips TS, Hannan RB. *J Soc Cosmet Chem* 1975;26:461.
- [33] Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP, Boca Raton, FL: CRC Press; 1993.
- [34] Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP, *Surfactant science series*, Marcel Dekker; 1998 ; 77.

*CHAPITRE I : LES TENSIOACTIFS ET LES POLYMERES
AMPHIPHILES : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE*

I.1. Tensioactifs

I.1.1. Introduction

Compte-tenu des importants volumes produits chaque année et du développement des comportements respectueux de l'environnement, les tensioactifs doivent répondre de plus en plus à des impératifs de biodégradabilité [1]. La consommation annuelle mondiale de tensioactifs représente aujourd'hui 12 millions tonnes, dont environ 3 millions pour l'Europe, ce qui représente un chiffre d'affaire mondiale de 13 milliards d'euros, 75% à 80% de ces composés amphiphiles sont issus de la pétrochimie. Il s'avère que dans un contexte de développement durable et en réponse à la mise en place actuelle de la réglementation REACH, de nouveaux tensioactifs sont à développer à partir de matière première naturelle renouvelables. Pour satisfaire cette demande, il est nécessaire de développer de nouvelles molécules amphiphiles répondant aux nouveaux besoins et aux exigences des industriels. Les tensioactifs cationiques, en particuliers ceux dérivés d'ammoniums quaternaires, possèdent des propriétés antibactériennes. Ils représentent donc une classe de tensioactifs intéressants pour des applications en cosmétique, pharmaceutique ou agroalimentaire [2]. Les tensioactifs sont des molécules très représentées dans le domaine des industries cosmétiques, pharmaceutiques ou agroalimentaires du fait de leurs structures particulières. Les importants volumes de production de ces industries ont mis en évidence la nécessité d'utiliser des tensioactifs non polluants [1].

I.1.2. Différents types de tensioactifs

Une molécule possède des propriétés tensioactives lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile ; l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) (Figure I-1) [2].

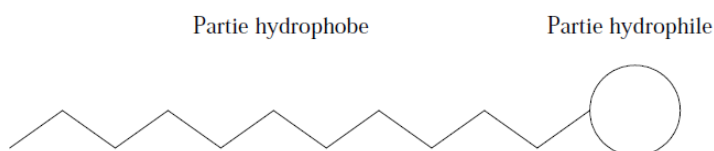
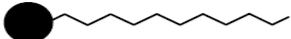
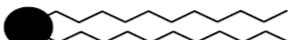
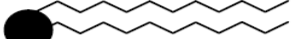


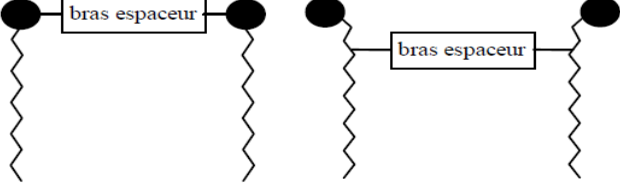


Figure I.1: Schéma d'une molécule tensioactive

Dans la littérature, on rencontre diverses structures de tensioactifs, variant notamment selon la nature de la partie hydrophile qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. La

partie hydrophobe, quant à elle, est le plus souvent sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non.

On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi *surfactants*, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée *tensioactif monocaténaire* est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (*tensioactifs bicaténaires et tricaténaires*), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés *tensioactifs bolaformes ou géminés* (Tableau 1.1) [1].

<i>structure du tensioactif</i>	<i>nom</i>
	monocaténaire
	bicaténaire
	tricaténaire
	bolaforme simple chaîne
	bolaforme double chaîne
	géminés



légende :  tête polaire, hydrophile
 chaîne apolaire, hydrophobe

Tableau 1.1 Les différents types de tensioactifs

Les tensioactifs à la surface d'un liquide s'organisent de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact avec de l'eau et la chaîne hydrophobe orientée vers l'extérieur (Figure 1. 2) [1]. Les tensioactifs sont utilisés dans la plupart des actes de la vie courante. L'application la plus connue est la détergence. En 2001, l'Europe consommait 50% de sa production en tensioactifs pour des formulations de nettoyage ou de lavage. Mais leurs applications aujourd'hui ne se limitent pas à ceux-ci. On les retrouve dans de nombreux secteurs. Ainsi, la cosmétologie et l'hygiène corporelle représentent 10% de la production de tensioactifs. Par ailleurs, 40% des besoins sont liés au développement de secteurs industriels aussi variés que l'industrie textile, le forage et le raffinage du

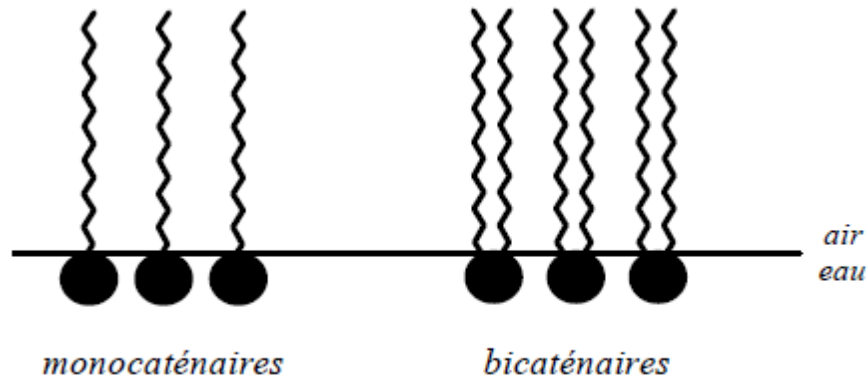


Figure I. 2 : Schématisation de l'organisation des tensioactifs mono et bicaténaires à la surface d'un liquide [1].

pétrole, les industries métallurgiques et minières, l'émulsification des bitumes, etc (Noiret and al. 2002). Des applications aussi diverses nécessitent une grande variété d'agents de surface. La nature et la structure des tensioactifs sont donc modulées en fonction de l'application visée [2].

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

- de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) (Tableau I-1)
- de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22) (Noiret and al. 2002)
- de leur origine, naturelle ou synthétique [1].

I.1.2.1. tensioactifs non ioniques

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse (Bonnevie 1998). Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale :



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- des éthers de polyols : éthers de glucose

- des alcanolamines
- des alkylpolyglucosides (APG).

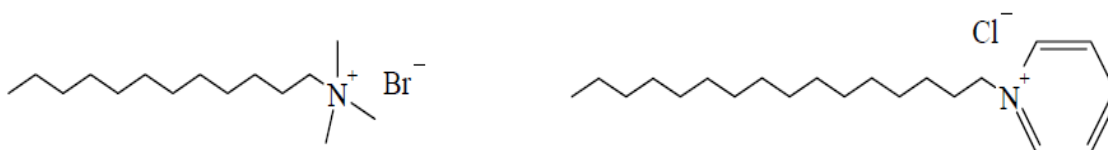
I.1.2.2. Les tensioactifs anioniques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes [2]

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique
- les composés sulfonés de formule générale RSO_3Na^+ qui constituent la matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale $\text{ROSO}_3^-\text{Na}^+$.

I.1.2.3. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium (Figure 5) [3-4].



HTAB(bromure d'hexatriméthylammonium) HPCl (Chlorure d'hexadécyl pyridinium)

Figure I.3: Exemple de tensioactifs cationiques le HTAB et le HPCl

I.1.2.4. Les tensioactifs amphotères

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

fragiles. Les dérivés de la bétaine et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés (Figure I-2). [3]

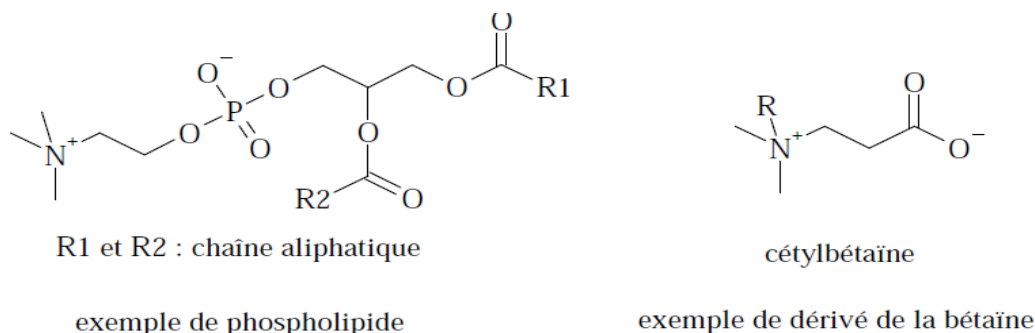


Figure I.4 : Exemple de tensioactifs amphotère

Tableau I.2. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

	<i>Exemple de tensioactifs</i>	<i>Principales propriétés et applications</i>
Anioniques	<i>Savons (RCOO) Carboxylate (RCO₂) Sulfonâtes R(SO₃)</i>	<i>Agent nettoyant (détergents) Agents moussant</i>
Non ioniques	<i>Ethoxylate Polyols Alkylpolyglucosides (APG)</i>	<i>Emulsifiants Mouillants Non irritant (produits de soins de la peau)</i>
Cationiques	<i>Amines R₃NH⁺ Ammonium quaternaire R₄N⁺ Ester d'Ammonium quaternaire</i>	<i>Adoucissants textiles Emulsionnants, bactéricides Shampoings</i>
Amphotères	<i>Bétaïnes phospholipides</i>	<i>Moussants Détergents Peu irritant (hygiène corporelle)</i>

I.1.2.5. Tensioactifs naturels

Le terme de tensioactif naturel est ambigu. Pris au sens strict, un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être

réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'oeuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux. Les termes de tensioactif naturel et de bio tensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. En effet, les tensioactifs synthétisés à partir de matière première naturelle sont généralement qualifiés de naturels. Ainsi un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactif naturel ou bio tensioactif. Par la suite, ces termes seront utilisés au sens large (Holmberg 2001). Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit dérivés de polyols comme les alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides (Figure I. 5) ; soit dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyol sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés [3].

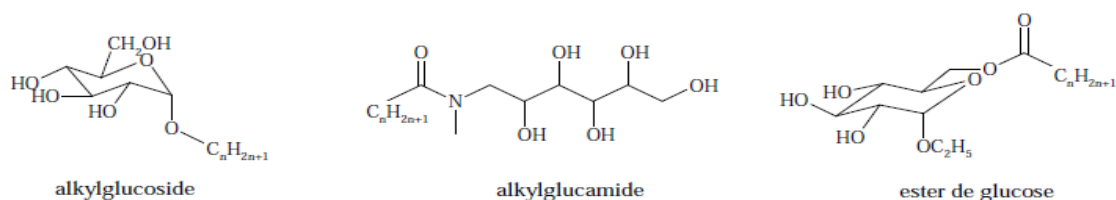


Figure I.5. Exemples de tensioactifs à base de polyols

I.1.2.6. Tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (Figure I.6). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique.

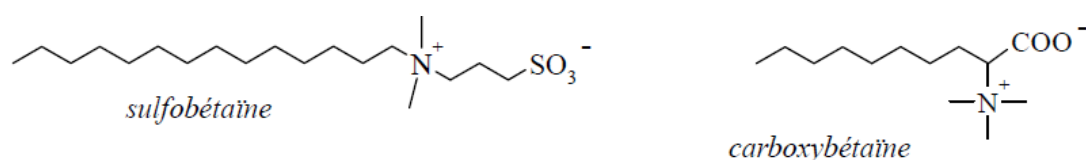


Figure I.6 : Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne et la carboxybétaïne

I.1.3. Tensioactifs utilisés

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 I.7.

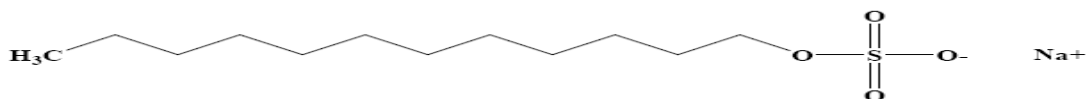


Figure I.7: Structure chimique du tensioactif utilisé: le dodécyl sulfate de sodium [5]

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). [4] 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 [6] et le point de Krafft est de l'ordre de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Nous avons choisi le dodécylsulfate de sodium car il est chargé négativement (anionique) quelque soit la gamme de pH étudiée et de charge opposée au polymère étudié [8].

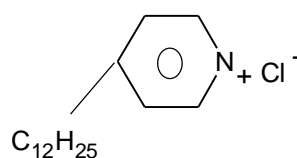


Figure I.8: Motif de tensioactif chlorure N-dodécyl pyridinium (DPC)

I.1.4. comportement des tensioactifs en solution

Le comportement classique des tensioactifs de type mono et bicaténaires, consiste à s'organiser à la surface d'un liquide de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et la chaîne hydrophobe orientée vers l'extérieur de la solution. Lorsqu'ils sont concentrés en solution, ils adoptent la conformation la plus stable énergétiquement. Les composés monocaténaires forment alors des agrégats à l'intérieur d'un liquide appelés *micelles*, et les bicaténaires des *bicouches membranaires* (Figure I.9) [1].

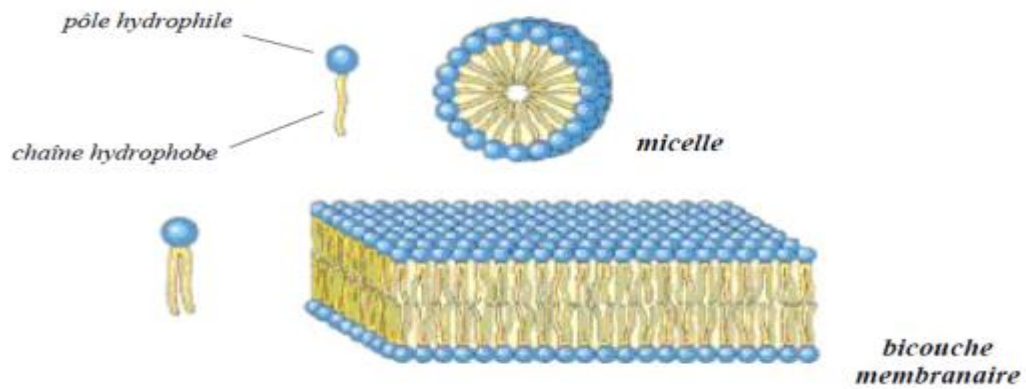


Figure I.9: Assemblage sous forme de micelle et bicouche membranaire des tensioactifs monocaténaires et bicaténaires

Sous l'effet des ultrasons, l'agencement des tensioactifs bicaténaires sous forme membrane subit un réarrangement et mènent à des vésicules sphériques ou liposomes, capables d'emprisonner des principes actifs à l'intérieur de sa structure [9]. (Figure I.10).

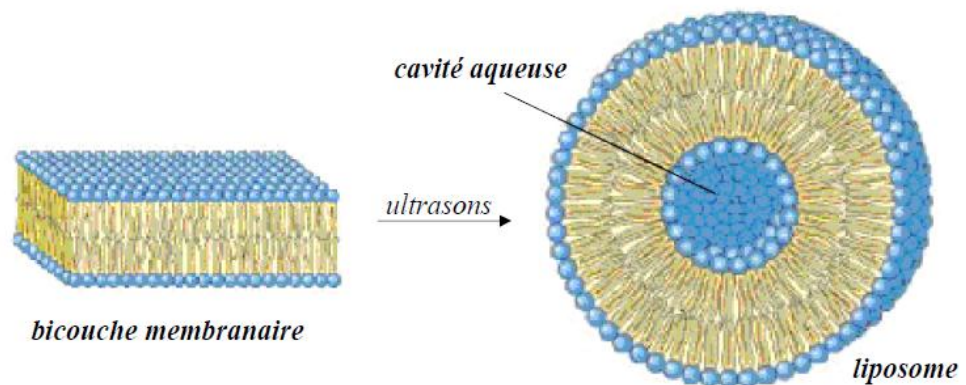


Figure I.10: Réarrangement d'une membrane sous forme liposomé par l'action d'ultrasons [10].

I.1.5. Tension de surface et concentration micellaire critique

La tension superficielle ou énergie de surface est la tension qui existe à l'interface de deux milieux. Les tensioactifs sont des composés qui permettent de diminuer cette tension de surface. Lorsqu'un tensioactif est en solution, il vient s'adsorber à l'interface. Ce n'est qu'une fois celle-ci saturée que les molécules de tensioactifs vont former des micelles. On détermine ainsi la concentration micellaire critique (CMC). Elle correspond à la concentration pour laquelle la tension de surface n'évolue pratiquement plus, malgré l'ajout de tensioactif [3].

I.2. POLYMERES AMPHIPHILES

I.2.1. Introduction

Depuis environ une cinquantaine d'années, les polymères amphiphiles suscitent un intérêt croissant chez les chercheurs et dans l'industrie. Ils forment une classe importante regroupant des types très divers de macromolécules depuis des protéines, des polymères naturels modifiés jusqu'à de très nombreux polymères synthétiques. Leurs applications sont nombreuses et ne cessent pas de s'étendre à des domaines très variés: formulation thérapeutiques et cosmétiques, l'échanges d'ions la stabilisation des émulsions, comme phase pseudo-stationnaires en chromatographie électrocinétiques micellaires, la séparation d'énantiomères, la comptabilisation de mélanges de matériaux de polarités très différentes, ou la récupération des fluides pétroliers...

Lorsque les polymères amphiphiles sont utilisés en milieux aqueux, une propriété très étudiée est leur caractère associatif, conséquence de l'effet hydrophobe s'exerçant sur leurs parties peu ou non polaires, principalement des chaînes hydrocarbonées. L'agrégation de ces chaînes se manifeste alors de manière intermoléculaire ou intramoléculaire et les deux modes présentent un intérêt aussi bien fondamental que pratique. Un certain nombre de travaux ont été réalisés pour essayer de relier ce type de comportement à la structure chimique du polymère ainsi qu'à son architecture. Toutes ces études montrent que les polymères possédant une longue chaîne alkyle latérale sur chaque unité de répétition (structure en peigne dense) sont particulièrement dense aptes à développer en présence d'eau des associations intramoléculaires qui conduisent à la formation de micro-domaine hydrophobes. Cette propriété est observée pour les homopolymères comme pour les copolymères à blocs comportant un bloc hydrosoluble même de taille importante. L'agrégation intramoléculaire des chaînes alkyles peut alors se transformer en association intermoléculaire. Certaines propriétés des micro-domaines ont également été étudiées comme leur polarité et capacité internes, leur capacité à dissoudre des réactifs hydrophobes et d'accélérer leurs réactions chimiques.

Les polymères amphiphiles forment une classe importante regroupant des types très divers de macromolécules depuis des protéines et les polymères naturels. Les différentes études réalisées dans ce domaine montrent que ces polymères sont aptes à développer en présence d'eau des associations intramoléculaires qui conduisent à la formation de micro-domaine hydrophobes.

Les amphiphiles (en grec "amphi": double et "philos": ami) sont définis comme des molécules constituées de groupement ayant des affinités opposées vis-à-vis d'un même solvant, très souvent l'eau. Plus généralement cette propriété est la conséquence de fortes différences de polarité

entre ces groupements. En milieu aqueux les amphiphiles classiques, surfactants ou tensioactifs, sont composés d'une tête hydrophile et d'une ou deux chaînes alkyles hydrophobes. La présence de deux parties antagonistes dans une même structure confère à la famille des amphiphiles des propriétés caractéristiques en présence d'eau, comme l'adsorption à l'interface, l'auto-organisation dans des micelles ayant des géométries variables, ainsi que l'agrégation dans des mésophases lyotropiques à des concentrations élevées en surfactant.

Cependant jusqu'à nos jours, les études physico chimiques engagées dans cette thématique montrent la difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres dont les plus importants sont: la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité et la densité des groupements hydrophobes etc.

I.2.2. Classification des polymères amphiphiles

Les polysavons possèdent des unités de répétition ayant un caractère tensioactif. Les charges positives sont incorporées dans l'enchaînement principal, ou bien dans des groupements latéraux eux-mêmes reliés à une longue chaîne alkyle. Les polysavons cationiques combinent le caractère polyélectrolyte et surfactant dans une seule entité. Ces espèces possèdent de faibles viscosités en solution aqueuse et un grand pouvoir solubilisant des espèces hydrophobes.

Les polymères surfactants sont composés d'unités monomères, qui individuellement ne présentent pas un caractère tensioactif. Le comportement des "polymères surfactants" n'est pas comparable à celui des "polysavons". Les polymères surfactants montrent une formation typique des micelles réversibles quand la masse molaire et le nombre des groupes hydrophobes sont faibles.

"Internal cationic polymères": où la charge cationique est situées sur la chaîne principale. Ce type de polymères représente la classe des ionènes, connus depuis 1920, et qui s'obtiennent par condensation de composés bi fonctionnels portant des groupements aminésouhalogénés [10]. "external cationic polymères": dans lesquels la charge cationique n'appartient pas à la chaîne principale. Ils s'obtiennent par modification chimique de polymères précurseurs ou par polymérisation de monomères amphiphiles. Cette classe de polymères rassemble les sels quaternaires de polyvinylbenzylamonium, de polyvinylimidazolium et de polyvinylpyridinium[11].

Enfin plus récemment, Laschewsky [12] présente une classification basée sur la situation de la chaîne principale de polymère par rapport aux groupements alkyles. Quatre types de géométrie peuvent être ainsi définis, comme le montre la figure I.11.

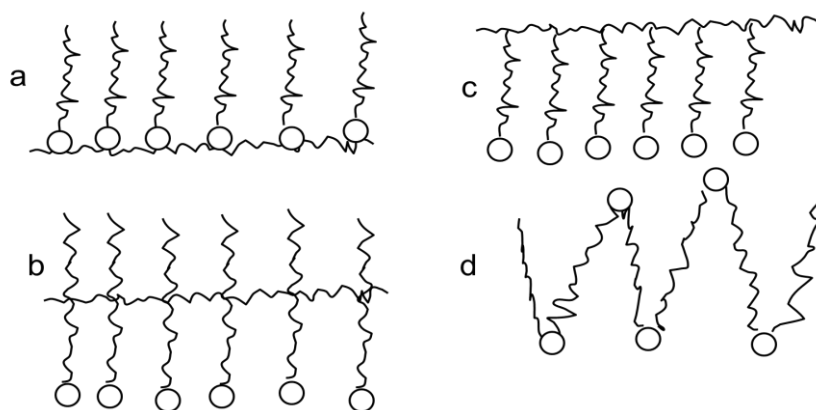


Figure I.11: Représentation schématique des différentes catégories de macroamphiphiles cationiques selon Laschewsky: (a) têtes-têtes, (b): milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d): chaîne principale

I.2.3. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence dans leur structure de parties, séquence ou groupements ayant des polarités très différentes (polaires et très peu polaires) et par conséquent une affinité très différente pour les solvants et en particulier pour l'eau. Cette particularité leur confère des propriétés originales d'organisation en solution aqueuse et aux interfaces impliquant une phase aqueuse. Ces propriétés ont intéressé les chercheurs à deux niveaux. D'une part, les parties hydrophobes ont la possibilité de s'associer entre elles en solution en formant des architectures variables, on parle alors de comportement "associatif", et d'autre part, les polymères amphiphiles peuvent s'adsorber et s'organiser aux interfaces. Par conséquent, ils peuvent modifier les propriétés de surface et améliorer la compatibilité de deux phases immiscibles. Le phénomène d'association qui existe dans le cas des polymères amphiphiles en solution aqueuse est provoqué par l'effet hydrophobe des segments apolaires qui ont alors tendance à l'agrégation avec expulsion des molécules d'eau qui les solvotent, soit au sein d'une même macromolécule (agrégation intramoléculaire)

I.2.4. Polymères associatifs intermoléculaires

Se sont des polymères qui possèdent une grande richesse structurale. Il est possible de les classer en deux grandes familles:

- Les polymères à blocs et greffés
- Les polymères modifiés

I.2.4.1. Copolymères à blocs et greffés

Les copolymères amphiphiles à blocs constituent une classe particulière de surfactants; ils sont également appelés "polymères surfactants" ou "macrosurfactants".

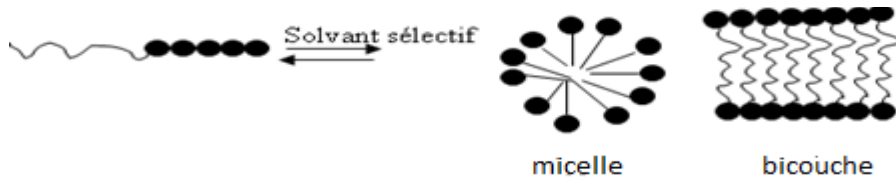


Figure I.12: schéma d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles à blocs en solution [13]

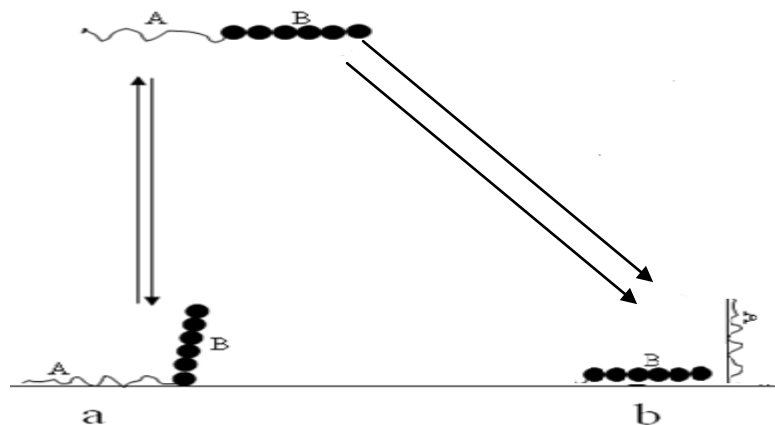


Figure I.13. Modification de la surface d'un solide par des interactions physiques avec des copolymères à blocs. Le bloc A est insoluble dans le solvant, le bloc B est soluble. a: affinité du bloc A avec la surface, b: affinité du bloc B avec la surface [13].

En les comparant aux surfactants classiques, ils montrent une mobilité réduite et un faible coefficient de diffusion, ce qui aura une conséquence sur l'établissement de l'équilibre entre les micelles du polymère. L'importance des copolymères à blocs est la possibilité de varier la longueur et la nature des blocs hydrophiles ainsi que celle des blocs hydrophobes ce qui permet d'optimiser leurs propriétés associatives. L'intérêt pour cette classe ne cesse de croître en raison de leurs propriétés diversifiées. L'auto-association des copolymères à blocs conduit à beaucoup de morphologies différentes comme des micelles sphériques, hexagonales, des lamelles et des vésicules.

I.2.4.2 Polymères Modifiés

La classe des polysaccharides modifiés chimiquement s'est révélée particulièrement intéressante, car les copolymères ainsi obtenus, en plus d'être des macrosurfactants, possèdent des propriétés supplémentaires comme la biocompatibilité et la biodégradabilité. Un autre avantage, d'importance très actuelle vient de leur provenance à partir de sources renouvelables d'origine végétale, animale ou bactérienne. Les propriétés en solution telles que la solubilité et la viscosité sont ainsi évaluées ce qui amène à mettre en évidence les phénomènes d'association. Les associations hydrophobes sont gouvernées par le pH, la force ionique de la solution, la température, le degré d'alkylation ainsi que la longueur de la chaîne alkyle introduite ce qui permet d'observer des transitions sol-gel. Voici à titre exemples certaines propriétés physico- chimiques observées lors de l'étude du comportement de cette classe de polymères en milieu aqueux: La tension inter faciale de la cellulose modifiée par des chaînes à 20 carbones, passe de 19.5 mN/m à 8.5mN/m.

La formation d'associations intermoléculaire est compétitive avec des répulsions électrostatiques. La fixation de groupements hydrophobes engendre la formation de micelles en solution capables de solubiliser des composés hydrophobes.

Une large augmentation de la viscosité réduite est observée lors d'un mélange de deux dérivés de chitosane modifié, le premier étant le chitosane portant des greffons de β -cyclodextrine, et le second étant le chitosane portant des greffons adamantane. L'augmentation de η_{red} est causée par une attraction spécifique entre les deux entités greffées [13].

I.2.5. Polymères associatifs intramoléculaires

Les polymères associatifs intramoléculaires sont aussi appelés "polysavons" ou bien "polymères micellaires". Leur structure consiste en une succession de fragments tensioactifs moléculaires liés entre eux par un squelette polymère d'où le nom général de polysavons avec une structure en peigne. Ils représentent une catégorie particulière des polymères amphiphiles. En effet, il offre des propriétés supplémentaires dues à leur particularité de favoriser en présence d'eau l'agrégation de leurs chaînes latérales hydrophobes qui se regroupent en micro ou nano-domaines à caractères fortement hydrophobes. La formation de ces nano-domaines nécessite de forts repliements des macromolécules concernées.

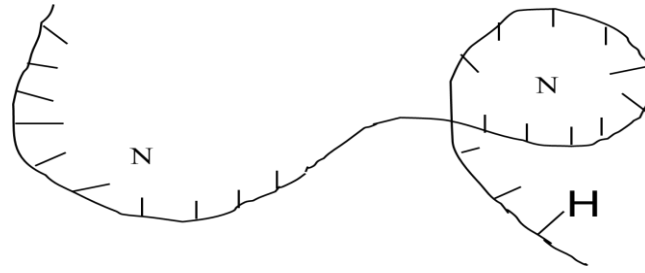


Figure I.14: un modèle simple de polysavon. H: Chaîne latérale hydrophobe, N: nano-domaine.

I.3. INTERACTION POLYMERES-SURFACTANTS

I.3.1.Introduction

Il est difficile de trouver un shampooing ne contenant pas à la fois au moins un polyélectrolyte et un surfactant de charge opposée. Les surfactants ioniques sont des molécules possédant une tête polaire chargée et une queue hydrophobe. Dans le volume, ils s'organisent en micelles pour solubiliser les graisses. Adsorbés à l'interface, ils diminuent la tension de surface de l'eau et la rendent moussante. L'ajout de polyélectrolyte de charge opposée permet, entre autre, la stabilisation des mousses [14- 15]. Les polymères et les tensioactifs sont souvent utilisés en même temps dans une même formulation. Ainsi, les solutions aqueuses contenant à la fois des polymères et tensioactifs présentent des propriétés variées et souvent différentes à ceux pris séparément.

Les complexes polyélectrolyte-surfactant sont étudiés :

- En volume à des concentrations importantes en surfactant et polyélectrolyte. Il s'agit alors d'élaborer, à l'aide d'expériences de diffusion des rayons X, des diagrammes de phase qui peuvent être très complexes [16-17].
- A l'interface eau-air pour des concentrations dans le volume faibles en surfactant et en polyélectrolyte. Cette approche est plus proche des formulations industrielles.

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

Effet viscosifiant : L'addition de polymères solubles augmente la viscosité du milieu ce qui va ralentir tous les phénomènes hydrodynamiques de drainage des films épais ou minces. Cette méthode est très utilisée dans les mousses alimentaires avec des polymères comme la carboxyméthyl cellulose ou des protéines comme l'albumine [18].

Effet répulsif : En s'adsorbant sur les interfaces du film, les chaînes de polymère possédant des propriétés tensioactives comme les copolymères blocs POE-POP vont développer des forces

répulsives d'origine entropique à des portées suffisamment grandes pour stabiliser les films de mousse [19-20].

Effet mécanique : L'adsorption de grandes quantités de polymère à la surface des films minces peut engendrer une forte augmentation de la viscosité superficielle et recouvrir les surfaces d'une couche rigide. On peut ainsi obtenir un blocage mécanique de la diffusion gazeuse [21].

I.3.2. Concentration d'agrégation critique

Plusieurs définitions ont été données sur la concentration d'agrégation critique par différents auteurs. Nous avons utilisé celle donnée par Chu et al [22] selon laquelle la concentration d'agrégation critique (CAC) est la concentration à partir de laquelle des complexes polyélectrolytes / tensioactifs se forment et ce pour une concentration fixée en polyélectrolyte. Cette CAC représente donc le tout début de l'association polyélectrolytes / tensioactifs, la concentration à laquelle la fixation des tensioactifs sur les chaînes devient coopérative. Les tensioactifs se fixent sur les chaînes de polyélectrolyte qui s'effondrent. Il peut se former des structures en colliers de perles (figure I. 15) où les chaînes de polyélectrolytes s'enroulent autour d'une ou plusieurs micelles.

La fin des interactions entre le polyélectrolyte et le tensioactif est marquée par la concentration de saturation notée PSP (point de saturation de polymère en tensioactif) [24]. Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature de ces interactions, telles que les mesures de rhéologie, de viscosité, de conductivité, de potentiomètre, de tensiométrie, ...etc.

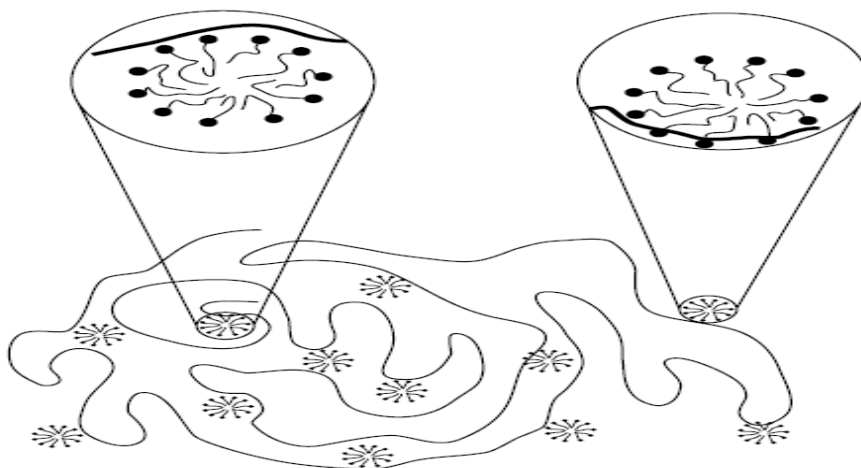


Figure I.15 : model (colliers de perles) d'association polymère – tensioactif [24].

I.3.3. Paramètres influençant la complexation polymère-surfactant

- *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 [25].
- *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 [26].
- *La densité de charge du polyélectrolyte*: Un polyélectrolyte fortement chargé fixe sur sa chaîne plus de molécules du tensioactif qu'un polyélectrolyte faiblement chargé [27].

I.3.4. Interaction polyélectrolyte modifié hydrophobe- tensioactif

Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles sur lesquels de faibles proportions de chaînes latérales hydrophobes ont été greffées. À des concentrations de l'ordre de 1% en solution aqueuse, les polymères modifiés hydrophobes forment des « micro - domaines hydrophobes » (micelles de polymères modifiés hydrophobes) également en absence de tensioactif ajouté. Ces micelles de polymères modifiés hydrophobes ont la capacité de solubiliser des molécules hydrophobes individuelles. Ainsi, des molécules individuelles de tensioactif peuvent se complexer aux polymères modifiés hydrophobes. Cette situation est assez différente du cas traditionnel de l'association polymère / tensioactif, où il y a essentiellement une complexation coopérative survenant à la CAC et non une complexation des molécules individuelles de tensioactifs [28]. L'addition progressive de tensioactif donne typiquement naissance à une augmentation de la viscosité de la solution suivie par une diminution à des concentrations en tensioactif plus élevées. Le maximum est attribué à la formation de micelles mélangées entre les chaînes hydrophobes de polymères et les molécules de tensioactif, ce qui renforce les enchevêtrements intramoléculaires du polymère. En continuant d'ajouter du tensioactif, le nombre de chaînes hydrophobes du polymère dans les micelles mélangées diminue, réduisant par conséquent le nombre de ponts de polymère. Lorsque le tensioactif se retrouve en excès, la connectivité du réseau est perdue et la solution recouvre une viscosité moindre [29]. 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.

I.3.5. complexes P4VP modifiés hydrophobes-tensioactifs

Plusieurs études ont été menées dans le cadre de l'investigation du comportement des complexes formés par le mélange des poly4vinylpyridine modifiés hydrophobes avec les tensioactifs de charges opposées. La présence du tensioactif joue un rôle essentiel sur les propriétés des P4VP modifiées hydrophobe en raison des possibilités de formation des micelles tensioactif / groupes hydrophobes du polymère. En général, les valeurs de la concentration d'agrégation critique du mélange polyélectrolyte-tensioactif sont inférieures à celles de la concentration critique de micellisation du tensioactif.

En 1998 Ya Jang yang, Lijang yang ont étudié les interactions entre le poly (4vinylpyridine) éthyle PEVP et le dodécylsulfate de sodium SDS [20], ils ont prouvé que l'interaction PEVP-SDS commence en dessous de la CMC de dodécylsulfate de sodium (SDS) ; ils ont trouvé aussi que cette interaction dépend de type de conformation de SDS ajouter au polymère: molécules ou micelles. Pour savoir le type d'interaction entre le polymère et le tensioactif (électrostatique, hydrophobe), ils ont étudié deux systèmes : le PEVP avec un tensioactif cationique (benzyl dimethyl dodécyle ammonium chloride (BDDAC)) et le dodécylsulfate de sodium(SDS). Pour le 1^{er} tensioactif le comportement viscosimétrique du polymère ne change pas (ressemble à celui en absence du tensioactif), cela signifie que les interactions électrostatiques jouent un rôle crucial dans l'interaction polymère – tensioactif. Zakharova J A et all [31], en 2002 étudie l'effet de la transition de phase sur la mobilité des ions de surfactant à l'intérieure des micelles .pour cela ils ont travaillé avec des polymères de nature chimique différente en présence des différents types de surfactant ; parmi ceux le PEVP-SDS ; ils ont montré que la structure locale des micelles intra complexes devenues inchangées après changement de la composition du complexe, et après le passage de l'état soluble à l'état insoluble.

En 2007 les mêmes chercheurs ont étudié la formation des complexes et l'organisation supramoléculaire du mélange PEVP-SDS en solution aqueuse en présence du sel [32] pour cela ils ont travaillé avec des polymères avec des degrés de polymérisation différents. ils ont trouvé que pour le polymère de faible masse il ya formation des complexes insolubles pour une large gamme de Z tel que $Z = [\text{SDS}]/[\text{PEVP}] \leq 1$. pour les PEVP avec des masses assez élevées (l'ordre de 10^5 unité) il y a formation des complexes après la CAC , à une certaine valeur de Z_c la séparation de

phase commence , les complexes solubles formés sont soit dispersés soit agrégés cela dépend de la composition du complexe ;cette dernière peut être déterminé par le degré de polymérisation et la composition du mélange réactionnel. Tret'yakova aya et Bilatov AV [33] ont montré que pour que la liaison soit fortement coopérative entre le PEVP et le SDS, le degré de quaternisation doit dépasser les 50%.

REFERENCES BILIOGRAPHIQUES

- [1] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, Euro. Polym. J. 2007; 43: 540-549
- [2] Larpent. C. Tensioactifs. In *Techniques de l'ingénieur*, 1993; 342: 1-15.
- [3] L. Tennouga, K. Medjahed, A. Mansri, B. Bouras, B. Grassl, Der Pharma Chemica, 2012, 4 (3):1089-1092.
- [4] Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson & B. Grassl, *Res Chem Intermed. dec. 2012*
- [5] E.Jungerman, Cationic Surfactants, M. Dekker Eds., New York. 1970.
- [6] Hikota et coll. J of the American Oil Chemist's Society., 1971; 10: 784,.
- [7] Rahman A. J App Poly Sci., 28: 1331, 1983.
- [8] A. Terjung, K.-H. Jung, R.R. Schmidt, *Carbohydr. Res.*, 1997; 297: 229-242,.
- [9] J.-H. Fuhrhop, J. Mathieu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984; 23: 100-113
- [10] Berger, D, R. Polymeric cationic surfactants. Surfactants sciences series. 1990; 34: 243-273.
- [11] Laschecwsky. A. Touillaux, R. ; Hendlinger, P. ; Vierengel, , 1995; 36: 3045-3049.
- [12] Garnier, S.; Laschewsky, 2006; 22: 4044-4053.
- [13] Auzely, R.; Rinaudo, M., 2003; 3: 562-565.
- [14] Rahman .A. J App Poly Sci, 1983; 28: 1331.
- [15] Bergeron. V, Langevin. D et Asnacios. A. Langmuir, 1996;12 :1550.
- [16] Folmer.B.M et Kronberg. B. Langmuir, 2000 ; 16 :5987.
- [17] Svenson.A. Piculell. L, Cabane .B et Ilekti.P. J. Phys Chem, 2002; 106 : 1013.
- [18] Koej.K. Evmenenko. G, Theunissen. E, Berghmans. H et Raynaers. H. Langmuir, 2001; 17:3175.
- [19] Salager .J.L, Andérez. J.M, Forgiarini .A, L'actualité Chimique, 1999 ; 4 : 10.

- [20] Klein. J, Pincus .P, *Macromolecules*, 1982 ; 15: 1129.
- [21] Mondain-Monval .O, Espert .A, Omarjee. P, Bibette. J, Leal-Calderon. F, Philip. J, JoannyJ.F. *Phys Rev*, 1998 ; 80: 1778.
- [22] Lionti-Addad .S, di Meglio .J.M. *Langmuir*, 1992; 8:324.
- [23] Chu.D.Y and J. K. Thomas, *J. Am. Chem Soc*, 1986; 108: 6270 – 6276.
- [24] Zanette. D, Soldi. V, Romani. P. A, Gehlen.H. M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002; 246:387-392.
- [25] Piculell .L, Thuresson .K et Lindman. B. *Poly for adv tech*, 2001; 12: 44.
- [26] Radeva T. "Physical chemistry of polyelectrolytes", Dekker, 2001.
- [27] Akinchina .A, Linse.P. *J. Phys. Chem, B* 2003; 107: 8011.
- [28] Guillemet .F et Piculell. L. *J Phys Chem*, 1995; 99: 9201.
- [29] Piculell. L, Guillemet. F, Thuresson. K, Shubin .V et Ericsson .O. *Adv in colloids and Interface Sci*, 1996; 63 :1.
- [30] Griffiths. PC, Fallis .IA, Teerapornchaisit .P et Grillo. I. *Langmuir*, 2001 : 17: 2594.
- [31] Guillemet .F et Piculell. L. *J Phys Chem*, 1995; 99: 9201.
- [32] J.A.Zakharova,M, M, M, Otdel'nova. V, IAliev, Victor. I. Kasaikin .A, Alexander .B, Zezin, Victor, Kabanov. *A polymer*, 2007; 48: 220-228.
- [33] Vinetsky .Y et Magdassi .S. *J of Colloid and Interface Sci*, 1997; 189: 83.

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. VISCOSIMETRIE

II.1.1 Rappels théoriques

II.1.1.1 introduction

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

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

L'étude viscosimétrique des solutions de polymères neutres ou chargés a fait l'objet de plusieurs études. Le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) et les polyacrylamides (PAM) ont été étudiés depuis plusieurs décennies. Jordan et al [3] et Berkowitz et al [4] ont étudié la viscosité du P4VP en solution à différentes températures et dans divers solvants. L'examen de travail réalisé sur l'étude viscosimétrique de ce système montre une discontinuité dans la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse du P4VP [3, 4]. Mansri et al [5] ont étudié l'effet des paramètres viscosimétriques en fonction de la masse macromoléculaire viscosimétrique des P4VP. Tandis que, l'étude viscosimétrique des polyacrylamides a été aussi largement étudiée par plusieurs chercheurs. Nous citons quelques travaux de François et al [6], Grassl et al [7] et Mansri et al [8]. En outre Damas et al. [9, 10] ont mis au point une série de copolymères statistiques poly (N-alkylacrylamide-cobromure de 1-méthyl-4 vinylpyridinium), obtenus par quaternisation du copolymère précurseur le poly (N-alkylacrylamide-co-4-vinylpyridine). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire en présence d'AIBN ou d'ADV. Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle réalisée dans le chloroforme, le méthanol ou un mélange chloroforme/DMF permet d'obtenir des taux de conversion quasi quantitatifs (97%). Selon leur caractère hydrophobe (nombre d'atomes de carbone de la chaîne N-alkylacrylamide), ces polymères forment en milieu aqueux des micro-domaines avec une structure plus ou moins compacte. L'étude viscosimétrique de ces copolymères met en évidence la présence de ces micro-domaines.

Le développement assez récent de la polymérisation radicalaire contrôlée a permis de réaliser beaucoup plus facilement qu'auparavant des copolymères à blocs à structure évolutive. C'est ainsi

que Fischer et al. [11-13] ont synthétisé des copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée par radicaux nitroxy (PRCN). Ils comprennent un bloc amphiphile poly (bromure de 1-héxadécyl-4-vinylpyridinium) de taille fixe couplé à un second enchaînement poly(N,N-diméthylacrylamide) fortement hydrophile de longueur variable. L'étude viscosimétrique des solutions hydro-alcooliques de ces copolymères a montré un comportement de polysavon même pour de faibles quantités d'eau. La chute de la viscosité réduite s'est manifestée quelle que soit la longueur du bloc hydrosoluble, ce qui indique que le bloc hydrophobe gouverne la dynamique de formation des nano-domaines. En effet, l'étude viscosimétrique des copolymères poly (AM-co-4VP) a été mentionnée dans deux études [14, 15] sans donner les détails. Baojiao et al [14] ont synthétisé des poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans des solvants organiques utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme initiateur. Les copolymères obtenus ont des viscosités intrinsèques faibles et par conséquent des masses macromoléculaires moyennes faibles. GUI et al [15] ont synthétisé et caractérisé un copolymère zwitterionique à base d'acrylamide, de 4-vinylpyridine et de propylsulfobetaine (AMVPPS) dans la solution de NaCl à 30°C utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme initiateur. Un comportement d'anti-polyélectrolyte a été observé par l'étude viscosimétrique de ce copolymère en milieu aqueux salé.

L'objectif principal de cette partie du travail est d'étudier le comportement de ces copolymères ainsi que la nature des organisations qu'ils génèrent.

II.1.1.2 Définition

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

II.1.1.3 Différentes expressions de la viscosité

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

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

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

Avec 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 [η].

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

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

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

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

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

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

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 [η] pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [16].

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

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

II.1.2 Appareillage utilisé

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées via un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille. La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume V de la solution à travers un capillaire de longueur " l " et de diamètre " a ". La figure (III-1) représente le schéma d'un tube capillaire pour viscosimètre selon Ubbelohde. Ce dernier est constitué de trois parties tubulaires: Le tube avec capillaire (1) ; Le tube avec ventilation (2) et le tube de remplissage (3) qui contient un réservoir (4). Le tube capillaire (7) avec sphère de mesure (8), les marques annulaires M1 et M2 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).

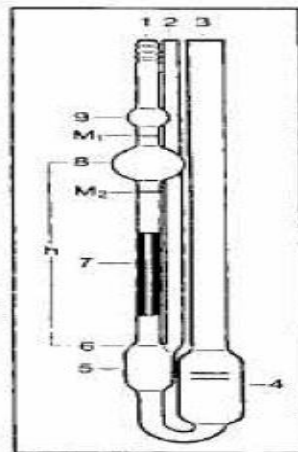


Figure II.1 : Schéma d'un capillaire pour viscosimètre type Ubbelohde.

II.2. CONDUCTIMETRIE

II.2.1 Rappels théoriques

II.2.1.1 Introduction

La Conductimétrie est une méthode simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique, CMC, des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère. Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère [17]. Cette technique est reposée sur le pouvoir conducteur des solutions ioniques (électrolytes). Une solution ionique conduit le courant électrique grâce aux porteurs de charges qui

sont les ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire.

II.2.1.2 Principe de fonctionnement d'un conductimètre

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

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

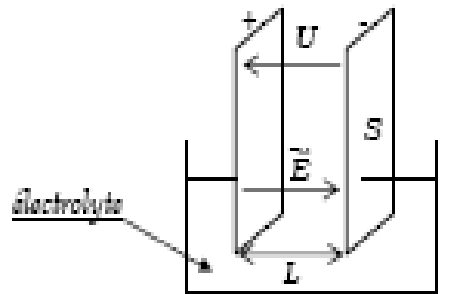


Figure II.2 : Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode (+) et les cations vers la cathode (-). Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode) ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule, la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [18].

II.2.1.3 Conductance et résistance:

La conductance électrique, G , est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique. (Ω^{-1} ou s)

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K}$$

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:

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

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 $s.cm^{-1}$)

II.2.1.4 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.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

D'où

$$1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i$$

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

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

Où 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 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.

II.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.

II. 3. TENSIOMETRIE

II.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. En générale 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 micellaire appelée CMC du système, c'est le point auquel l'agent tensioactif commence à former des agrégats (micelles) dans la solution. Pour des concentrations inférieures de la CMC, les molécules sont dispersées au sein de la solution. Quand la concentration augmente, les molécules du tensioactif migrent en partie vers l'interface pour s'adsorber. Au-delà de la CMC, l'interface eau/air est saturée, la tension superficielle se stabilise et l'augmentation de la concentration en agent amphiphile est suivie de l'organisation des molécules en micelles au cœur de la solution. Phénomènes d'adsorption des tensioactifs classiques aux interfaces mettant en jeu un liquide. Les phénomènes d'adsorption aux interfaces sont décrits par l'équation de Gibbs.

Agent tensioactif ionique s'écrit:

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (1)$$

$$\Gamma = \left(\frac{n^s}{A_t} \right) \quad (2)$$

$$A = \left(\frac{1}{\Gamma N_A} \right) \quad (3)$$

- Γ : Excès à la surface (mol/m^2)
- R: constante des gaz parfaits ($R=8.14\text{J/mol/K}$)
- T: température en Kelvin
- n^s : différence entre le nombre de mole de soluté à l'interface et en solution pour des nombres de moles de solvant identique au voisinage de l'interface et en solution.

- A_t : l'aire totale occupée par l'ensemble des molécules à l'interface et en solution
- C : la concentration en tensioactif

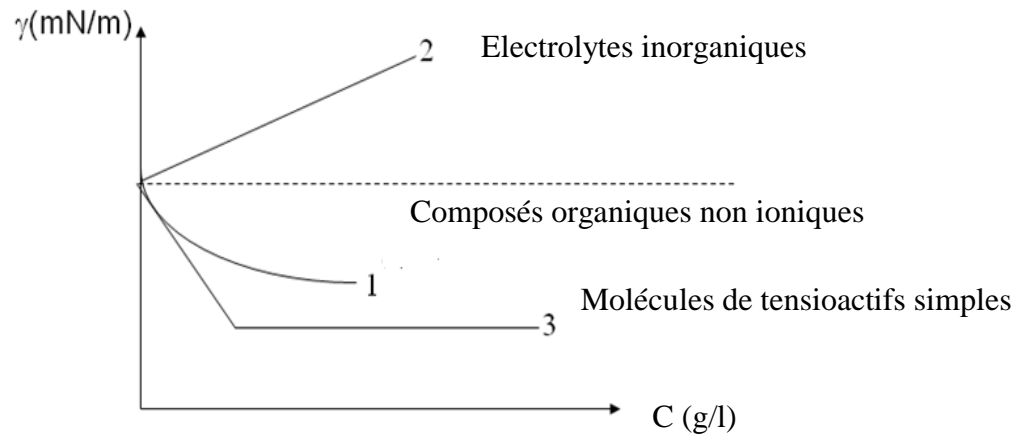


Figure II.4: Evolution de la tension superficielle d'une solution avec la concentration en soluté pour différents types de composés dissous [4]

La courbe **1** est caractéristique de la plupart des composés organiques non ioniques, la courbe **2** est caractéristique des électrolytes inorganiques, tandis que l'allure de la courbe **3** est propre aux où la présence d'une rupture de pente est liée à la formation de micelles [4].

II.3. 2. Principe de la méthode

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la concentration micellaire critique (CMC) est une grandeur physique qui caractérise le potentiel tensioactif d'un composé. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi les quelles nous avons choisi une méthode consistant à mesurer les tensions superficielles en fonction de la concentration. Ces tensions sont déterminées par une méthode statique, la méthode de Wilhelmy [4]. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de tensioactif qu'il contient. Sur le plan expérimental, on plonge une lame de platine (lame de Wilhelmy) de surface connue, liée à une microbalance, dans une solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame. On remonte ensuite celle-ci jusqu'à ce que l'extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide.

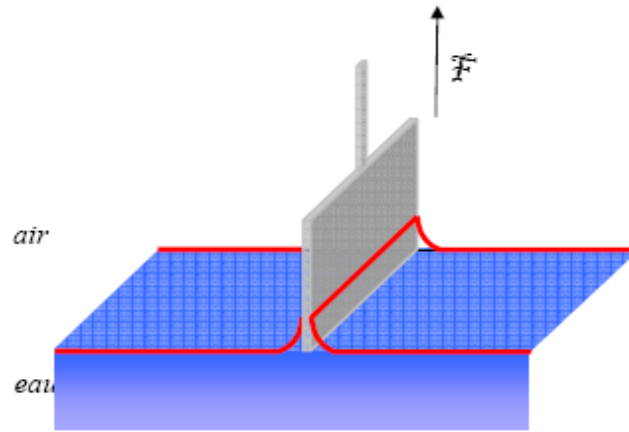
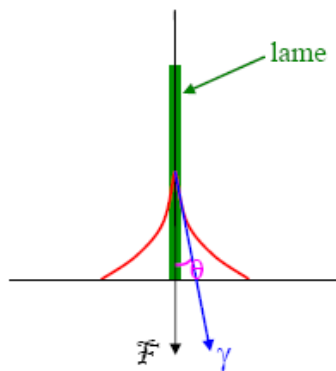


Figure II.3 : Schéma illustrant la mesure de la tension superficielle selon la méthode de Wilhelmy.

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

$$F = P \cdot \gamma \cdot \cos\theta \tag{4}$$



P : périmètre de la lame (cm).

γ : tension superficielle (mN/m^2)

θ : angle formé par la lame et la tangente de ménisque

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

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

$$F=P.\gamma \quad (5)$$

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

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

P= périmètre de la lame (cm)

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

g = accélération de la pesanteur = 0.981 mN.mg⁻¹

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

II.3.3. Appareillage utilisé

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

Le TSD est un tensiomètre qui permet d'obtenir une mesure de la tension superficielle en utilisant la technique de Wihelmy[4].

Pour ce faire, on procède comme suit:

- Nous plaçons la lame sur son support;
- Nous nettoyons 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).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Prud'Homme J, Prud'Homme RE. Canada : Montréal, partie B ; 1981, 32: 110-117.

[2] Weill .G, Quivoron. C. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie

- Macromoléculaire; 1970; [chapitre 5].
- [3] D.O. Jordan, A. R. Mathieson, M. R. Porter, J. Polym. Sci., 1956; 21: 463.
- [4] J. B. Berkowitz, M. Yamin, R. M. Fuoss, J. Polym. Sci., 1958; 23: 69.
- [5] A. Mansri , L. Tennouga, J. Desbrieres , European Polymer Journal, 2007; 43: 540–549
- [6] J. Francois, D. N. Truong, G. Medjahdi, M. M. Mestdagh, Polymer., 1997; 38: 6115.
- [7] Y. Feng, L. Billon, B. Grassel, G. Bastiat, O. Borisov, J. Francois, J. Polymer., 2005; 46: 9283.
- [8] A.Mansri, L. Tennouga, J.Desbrières, European Polymer Journal., 2007 ; 43, 540-549.
- [9] Benmansour K, Medjahed K, Tennouga L, Mansri A. Eur Polym J 2003;39:1443–1449.
- [10] Ali Mansri, Soraya Desalination and Water Treatment 2014; 1–7.
- [11] A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrie`res, J. François, 2009; 245: 95–107.
- [12] Benabadji I, François J, Mansri A. EurPolym J 2003; 39(2):297–303.
- [13] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson & B. Grassl, Res Chem Intermed. dec. 2012; DOI 10.1007/s11164-012-0961-7.
- [14] G. Baojiao, L. Yuexian, J. Hongfang, J. Poly. Int., 2003; 52: 1468.
- [15] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, Eur. Polym. J., 2009; 45:1403.
- [16] Huggins. ML. Amer.J. Chem Soc, 1942; 64: 2716.
- [17] Sabbadin. J et François .J. Euro Poly J, 1986; 22: 619.
- [18] Milazzo .G, Furlani. C, Hilbert. H, Lederer. M, Levart .E. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris ; 1996.
- [19]Atkins .PW ; Physical Chemistry; 6ème Ed. Université d’Oxford;1998.

*CHAPITRE III: ETUDE DU COMPORTEMENT
PHYSICO-CHIMIQUE DES COPOLYMERES P4VP-C₈*

III.1 INTRODUCTION

Les polyélectrolytes sont des polymères chargés. Ils interagissent donc fortement avec les objets de charge opposée. Cet aspect fait l'objet d'une recherche vaste et variée, parfois exotique. [1]. Ils ont beaucoup d'applications, liées aux propriétés de modification d'écoulement et de stabilité des solutés et des gels. Ils peuvent être employés pour stabiliser les suspensions colloïdales, ou flocculer les précipités, ou comme des épaississants, des émulsifiants, des conditionneurs, des flocculants et dans les traitements des eaux. Puisqu'ils sont hydrosolubles, ils sont également étudiés pour des applications biochimiques et médicales. Il y a actuellement beaucoup de recherche en employant les polyélectrolytes biocompatible pour implanter des enduits, pour le dégagement commandé de drogue [2-6].

III.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COPOLYMERES P4VP-C8**III.2.1 Quaternisation de la 4-vinylpyridine et de poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium)**

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [7-9]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituant. La quaternisation de la pyridine [10], des pyridines substituées [11] et des polyvinylpyridines (PVP) [12-16] par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

A - Synthèse des P4VP (s)***Solvants et réactifs***

Le toluène est distillé sur sodium. La 4VP est distillée sous vide sur de la potasse et à l'abri de la lumière. La distillation se fait en présence d'hydroquinone pour empêcher la polymérisation. Son usage doit être immédiat. C'est un composé qui perd très facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basses températures (-18 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires. Deux amorceurs ont été utilisés: les 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle.

Modes opératoires

Mode A: Dans un ballon triols, sous courant d'azote, nous plaçons 630 ml de toluène, nous chauffons à 60 °C et nous ajoutons 70 ml de 4VP (0,65 mole; 0,93 mole/l); puis nous additionnons

l'AIBN ($0,5 \cdot 10^{-3}$ mole, 0,1 % molaire /4VP). Après 72 heures, nous précipitons le polymère dans deux litres d'éther. Nous Filtrons et nous séchons les produits obtenus sous vide. L'opération de solubilisation – précipitation est répétée plusieurs fois.

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

B – synthèse de poly(bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium) [P4VP-C₈]

Dans un ballon tricol, nous avons mélangé 0,05mol bromo-octane avec 0,05 mol de P4VP dissous dans 25ml d'éthanol sous une température égale à 70°C. Nous avons réalisé des prélèvement de 0,2 ml à temps régulier. Après précipitation dans l'éther, nous avons obtenu trois copolymères avec différents taux de quaternisation: P4VP-C₈ 20%, P4VP-C₈ 50% et P4VP-C₈ 85%.

C- caractéristiques des copolymères poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium)

[P4VP-C₈]

Tableau III.2: Solubilité des copolymères [4VP-C₈].S: Soluble, T.S: Très Soluble, Ins: Insoluble

Polymères	Ether	Chloroforme	Ethanol Absolu	Toluène	Hexane
[4VP-C ₈ 20%]	Ins.	S	T.S	S	Ins.
[4VP-C ₈ 50%]	Ins.	S	T.S	S	Ins.
[4VP-C ₈ 85%]	Ins	S	T.S	S	Ins.

Pour étudier le comportement de ces copolymères ainsi que la nature et la structure des organisations qu'ils génèrent, nous avons jugé nécessaire de mettre en œuvre diverses techniques expérimentales:

- La viscosimétrie
- La conductimétrie et la tensiométrie.

III.3. ETUDE VISCOSIMETRIQUE DES COPOLYMERES P4VP-C8

III.3.1 Introduction

L'étude viscosimétrique des solutions de polymères neutres ou chargés a fait l'objet de plusieurs études. Le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) et les polyacrylamides (PAM) ont été étudiés depuis plusieurs décennies. Jordan et al [17] et Berkowitz et al [18] ont étudié la viscosité du P4VP en solution

à différentes températures et dans divers solvants. En effet, l'étude viscosimétrique des copolymères poly (AM-co-4VP) a été mentionnée dans deux études [28, 29] sans donner les détails. Baojiao et al [28] ont synthétisé des poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans des solvants organiques en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme initiateur. Les copolymères obtenus ont des viscosités intrinsèques faibles et par conséquent des masses macromoléculaires moyennes faibles. GUI et al [29] ont synthétisé et caractérisé un copolymère zwitterionique à base d'acrylamide, de 4-vinylpyridine et de propylsulfobetaine (AMVPPS) dans la solution de NaCl à 30°C utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme initiateur. Un comportement d'anti-polyélectrolyte a été observé par l'étude viscosimétrique de ce copolymère en milieu aqueux salé.

L'objectif principal de cette partie du travail est d'étudier le comportement viscosimétrique de ces copolymères ainsi que la nature des organisations qu'ils génèrent.

III.3.2 Préparation des solutions

En vue d'obtenir une solution mère du copolymère poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) de concentration 1mg/ml, une quantité de 0.05g de ce polymère est introduite dans une fiole jaugée de 50ml. Un volume de 2ml d'éthanol est ajouté au polymère. Laisser le tout sous agitation pendant 24 heures (polymère complètement soluble).

25ml de HCl est ajouté au polymère afin d'ajuster le taux de charge voulu (un balayage de α). compléter le reste par l'eau bidistillée. Agiter la solution pendant 24 heures à température ambiante. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre usuel.

Dilution

Les solutions de différentes concentrations sont préparées par dilutions des solutions mères de P4VP- C₈. Elles sont mises sous agitation afin de les utilisées aux mesures viscosimétriques, conductimétriques et tensiométriques.

III.3.3. Résultats et discussion

III.3.3.1 effet de degré de neutralisation α sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C8

Dans cette partie de travail nous allons interpréter l'effet de degré de neutralisation α

Sur le comportement viscosimétrique des copolymères P4VPC₈20%, P4VPC₈50% et P4VPC₈85% .

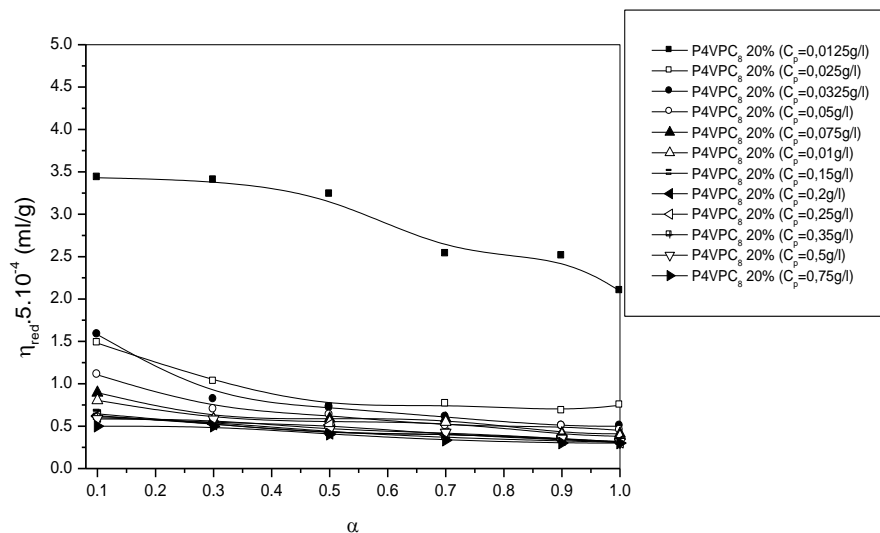


Figure III. 1: variation de la viscosité réduite de poly(bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium) 20% en fonction de degré de neutralisation α , à 25 °C

La figure III.1 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère P4VPC₈ 20% en fonction de degré de neutralisation α pour différentes valeurs de concentrations en polymère, sachant que $\alpha = [\text{HCl}]/[\text{P4VP}]$. Sur cette figure on remarque que la viscosité réduite diminue en fonction du degré de neutralisation α . Plus la concentration en polymère augmente plus la viscosité réduite diminue à un degré de neutralisation constant. L'augmentation de α conduit à une contraction de la macromolécule et par conséquent une chute de la viscosité réduite.

Les figures III.2 et III.3 représentent respectivement la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈50% et P4VPC₈ 85% en fonction du α pour différentes concentrations en polymères, sachant que $\alpha = [\text{HCl}]/[\text{P4VP}]$. Dans le domaine de $\alpha [10^{-3} \text{ } 10^{-2}]$, l'allure des courbes de la variation de la viscosité est presque constante (l'allure est presque linéaire). Une deuxième évolution qui apparaît et plus précisément une augmentation de la viscosité réduite surtout pour les faibles concentrations en polymères ($0,0125\text{g/l} \leq C_p \leq 0,0375\text{g/l}$). On peut expliquer un tel phénomène par les

interactions électrostatiques qui prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes, et les chaînes s'étendent [30].

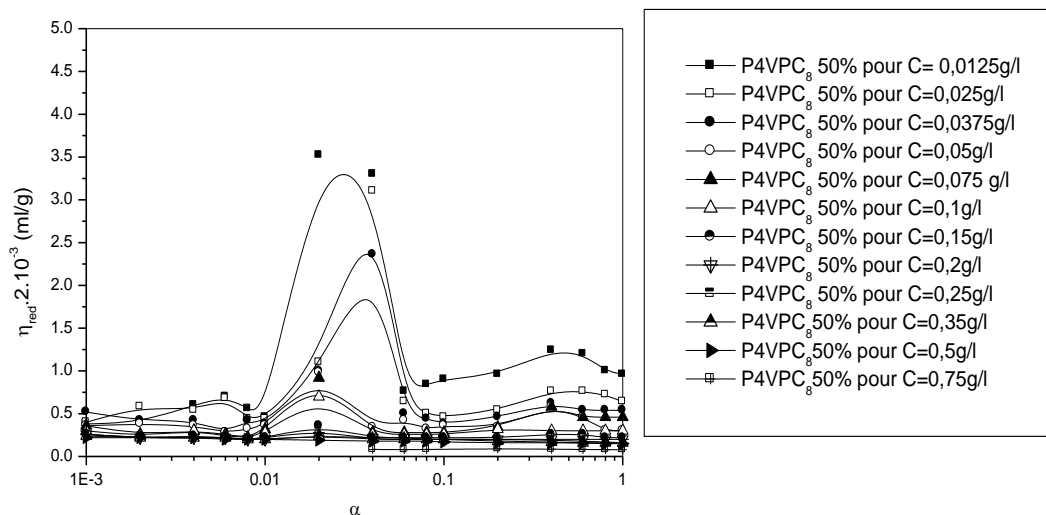


Figure III.2: variation de la viscosité réduite du poly (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium) 50% en fonction de degré de neutralisation α .

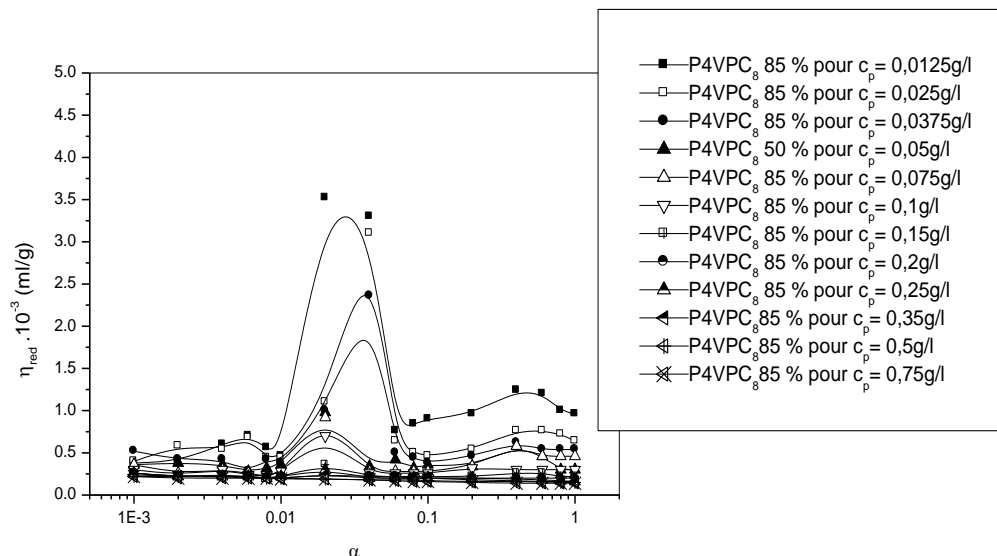


Figure III.3: variation de la viscosité réduite du poly (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium) 85% en fonction de degré de neutralisation α .

Au fur et à mesure α augmente, la viscosité réduite diminue. On peut expliquer ce phénomène comme suit, la structure des polymères est compacte car les interactions hydrophobes y prédominent. Pour les concentrations supérieures ou égales à 0,06 g/l, le pic est disparu, i.e la variation devient plus ou moins constante. Ceci est expliqué par le phénomène d'écrantage des charges des fonctions pyridines.

Tableau 3.1: différentes valeurs de α_{\max} , η_{red} et concentrations en copolymère P4VPC₈ 50%.

α_{\max}	η_{red} (ml/g)	C_p (g/l)
0.027	1630	0.0125
0.037	1175	0.025
0.35	915	0.0375
0.021	370	0.05
0.02	350	0.075
0.02	265	0.1
0.02	175	0.15
0.02	130	0.2
0.02	90	0.25
0.02	90	0.35
0.02	90	0.5
0.02	90	0.75

Tableau 3.2: différentes valeurs de α_{\max} , η_{red} et concentrations en copolymère P4VPC₈ 85%.

α_{\max}	η_{max} (ml/g)	C_p (g/l)
0.027	3280	0.0125
0.038	2350	0.025
0.036	1810	0.0375
0.02	760	0.05
0.02	680	0.075
0.02	530	0.1
0.02	330	0.15
0.02	280	0.2
0.02	220	0.25
0.02	200	0.35

III.3.4 Effet de la concentration sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C8

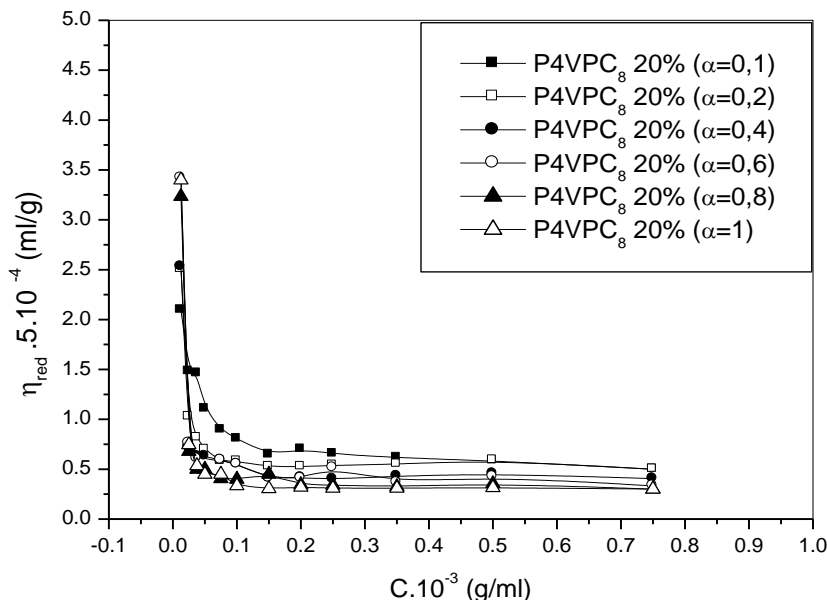


Figure III.4: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de α

$\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$ et $\alpha=1$; à $T=25$ °C.

La figure III.4, représente la variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$ et 1; à $T=25$ °C. Sur cette figure on remarque que la viscosité réduite du copolymère diminue en fonction de ces concentrations. A de faibles concentrations en polymère, la viscosité réduite atteint un maximum égal à 7000ml/g. Ceci est expliqué comme suit: les chaînes s'étendent et les interactions électrostatiques prédominent les interactions hydrophobes. Dans le domaine de concentration $[10^{-2} \quad 0,15]g/l$, on observe une chute de la viscosité réduite qui est expliquée par le phénomène d'écrantage des charges des fonctions pyridinium. Au-delà de 0,25 g/l, la variation de la viscosité réduite se stabilise. Cette concentration représente la concentration de recouvrement ou d'enchevêtrement.

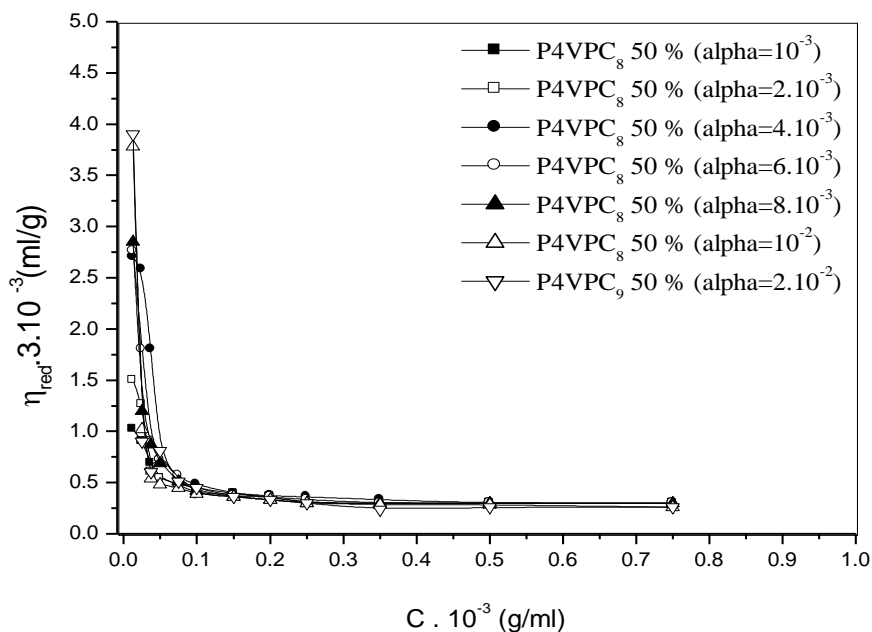


Figure III. 5: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha = 2 \times 10^{-3}$, $\alpha = 4 \times 10^{-3}$, $\alpha = 6 \times 10^{-3}$, $\alpha = 8 \times 10^{-3}$, $\alpha = 10^{-2}$, et $\alpha = 2 \times 10^{-2}$ à $T = 25$ °C.

La figure III.5 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha = 2 \times 10^{-3}$, $\alpha = 4 \times 10^{-3}$, $\alpha = 6 \times 10^{-3}$, $\alpha = 8 \times 10^{-3}$, $\alpha = 10^{-2}$, et $\alpha = 2 \times 10^{-2}$ à $T = 25$ °C.

Sur cette figure on remarque que la viscosité réduite diminue en fonction de la concentration en polymère. Cette chute est expliquée par la formation des micro-domaines dans le cœur forme les chaînes hydrophobes. A de faibles concentrations en polymère, la viscosité réduite augmente en fonction de α . Ceci est expliqué par les interactions électrostatiques qui prédominent les interactions hydrophobes. Dans le domaine de concentration $[3 \cdot 10^{-2} \quad 1]$ g/l, la variation est presque constante (apparition du palier), et toutes les courbes se confondent.

La figure III.6 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 4 \times 10^{-2}$, $\alpha = 6 \times 10^{-2}$, $\alpha = 8 \times 10^{-2}$, $\alpha = 10^{-1}$, $\alpha = 2 \times 10^{-1}$, $\alpha = 4 \times 10^{-1}$, $\alpha = 6 \times 10^{-1}$, $\alpha = 8 \times 10^{-1}$, $\alpha = 1$; et à $T = 25^\circ\text{C}$.

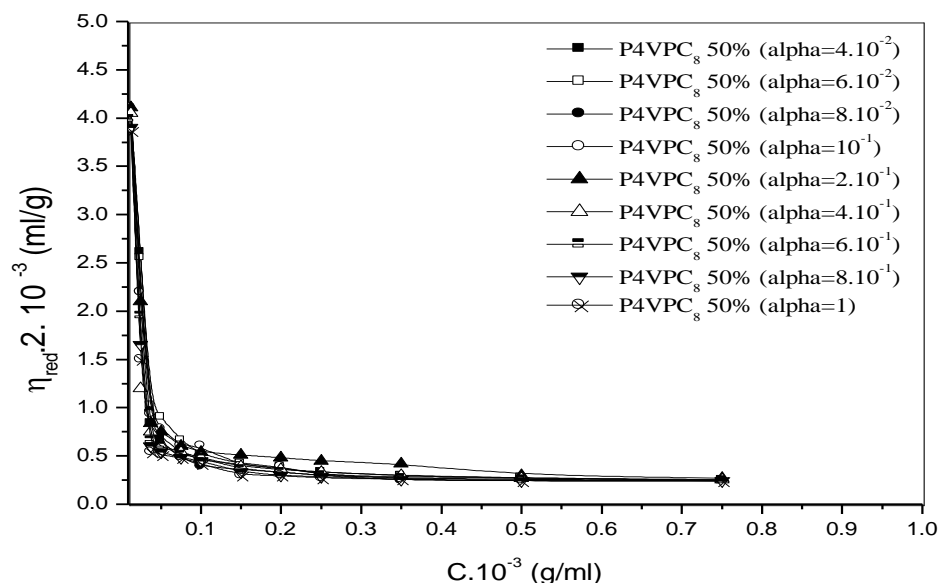


Figure III. 6: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 4 \times 10^{-2}$, $\alpha = 6 \times 10^{-2}$, $\alpha = 8 \times 10^{-2}$, $\alpha = 10^{-1}$, $\alpha = 2 \times 10^{-1}$, $\alpha = 4 \times 10^{-1}$, $\alpha = 6 \times 10^{-1}$, $\alpha = 8 \times 10^{-1}$, et $\alpha = 1$; à $T = 25^\circ\text{C}$.

Sur cette figure on remarque que toutes les courbes ont la même allure. La viscosité réduite diminue en fonction de ses concentrations. Dans le domaine $[10^{-2}, 3 \times 10^{-2}] \text{g/l}$, on observe une chute de la viscosité, et après cet intervalle on observe un palier. A une concentration fixe en polymère, la viscosité réduite diminue en fonction de α . Les résultats se confondent sur tout le domaine de concentration. Cela veut dire que l'augmentation de α ne change pas la variation de la viscosité réduite, et les interactions hydrophobes prédominent les interactions électrostatiques.

La figure III.7 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha = 2 \times 10^{-3}$, $\alpha = 4 \times 10^{-3}$, $\alpha = 6 \times 10^{-3}$ et $\alpha = 8 \times 10^{-3}$, 10^{-2} , 2×10^{-2} , 4×10^{-2} ; et à $T = 25^\circ\text{C}$. sur cette figure

on remarque que la viscosité réduite diminue en fonction de ses concentrations. A une concentration faible et fixe en polymère, on remarque que la viscosité réduite augmente en fonction de α . ceci est expliqué par la répulsion des interactions électrostatiques et les chaînes s'étendent.

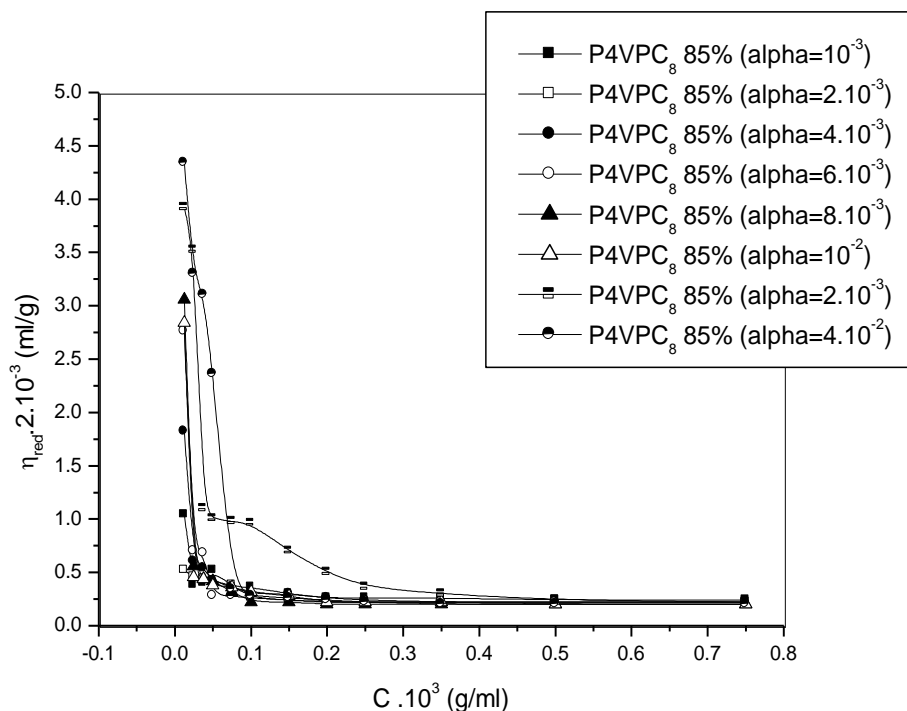


Figure III.7: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha= 10^{-3}$, $\alpha=2 \times 10^{-3}$, $\alpha=4 \times 10^{-3}$, $\alpha=6 \times 10^{-3}$ et $\alpha=8 \times 10^{-3}$, 10^{-2} , 2×10^{-2} , 4×10^{-2} ; à $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans le domaine $[10^{-2} \quad 4 \times 10^{-2}] \text{g/ml}$, la diminution est brusque. Ceci est dû à la formation des interactions hydrophobes. Au-delà de ce domaine, on remarque l'apparition du palier. Ceci confirme que l'ajout des protons H^+ provoque l'effet d'écrantage des fonctions pyridiniums, et la formation .des micro-domaines dont le cœur est la partie hydrophobe.

La figure III.8 représente l'influence du degré de neutralisation α sur la variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%)' à une température fixe égale à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. sur cette figure on remarque que toutes les allures des courbes sont identiques. Dans le

domaine de concentration [10^{-2} – $4 \cdot 10^{-2}$]g/ml, la diminution de la viscosité réduite est brusque. Au-delà de ce domaine, on remarque l'apparition du palier et toutes les courbes se confondent. Cela veut dire que l'augmentation de α améliore l'écoulement de ce copolymère.

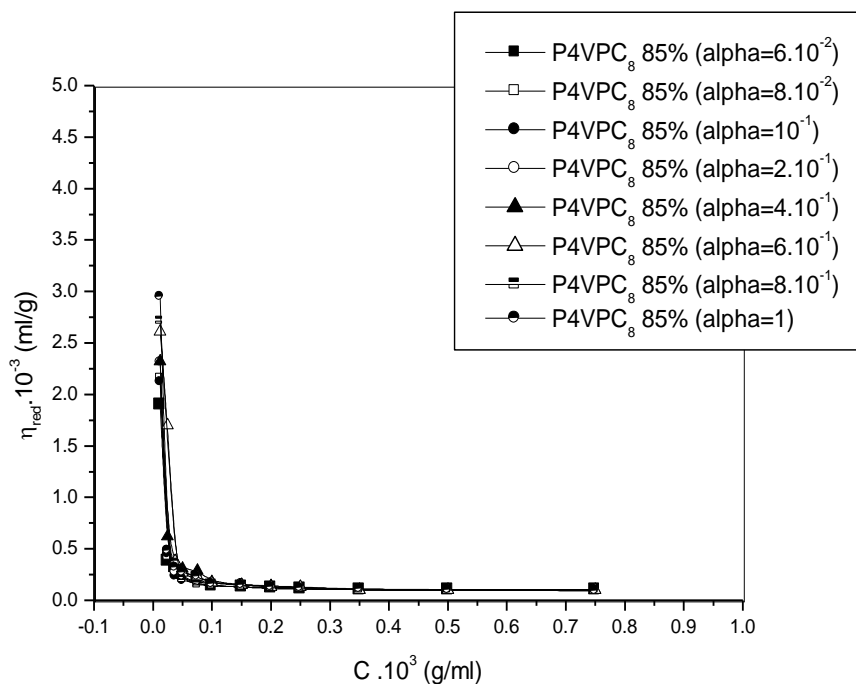


Figure III.8: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (85%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha=6 \times 10^{-2}$, $\alpha=8 \times 10^{-2}$, $\alpha=10^{-1}$ et $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25 °C.

III.3.5 Effet de taux de quaternization sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C8.

La figure III.9 représente la variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe de $\alpha=10^{-3}$ à T= 25 °C. L'examen de ces résultats montre que la viscosité réduite de ces copolymères diminue en fonction de leurs concentrations. Dans le domaine [10^{-2} – $2 \cdot 10^{-2}$](g/ml), la viscosité réduite

du copolymère P4VPC85% est plus grande que celle du P4VPC₈50%. Ceci est dû aux interactions hydrophobes qui forment des pelotes et facilite l'écoulement. Dans le domaine $[3 \cdot 10^{-2} \text{ } 1] \text{ g/ml}$, les résultats se confondent (absence effet de taux de quaternisation). Au-delà de 0,25g/l, la variation de la viscosité réduite en fonction des concentrations en polymère se stabilise.

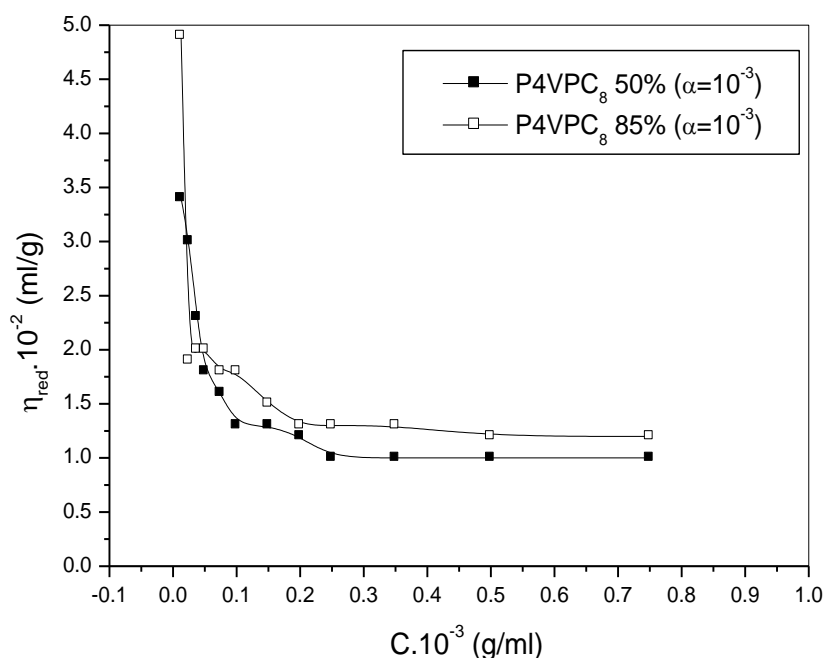


Figure III.9: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe égale $\alpha=10^{-3}$, 25 °C.

Cette concentration représente la concentration de recouvrement ou d'enchevêtrement. Même valeur pour les trois copolymères. De ceci on peut conclure que la concentration de recouvrement ne dépend pas du taux de quaternisation, mais elle dépend de la longueur de la chaîne latérale.

Sur la figure III. 10 on remarque que la viscosité réduite des deux copolymères diminuent en fonction de leurs concentrations. Dans le domaine de concentrations $[10^{-2} \text{ } 4 \cdot 10^{-2}] \text{ g/ml}$, le copolymère P4VPC8 50% possède une viscosité réduite environ quatre fois plus grande que celle du P4VPC8 85%. Dans le domaine de concentrations $[4 \cdot 10^{-2} \text{ } 1] \text{ g/ml}$, les résultats se confondent. Ceci est dû aux interactions hydrophobes qui prédominent les interactions électrostatiques.

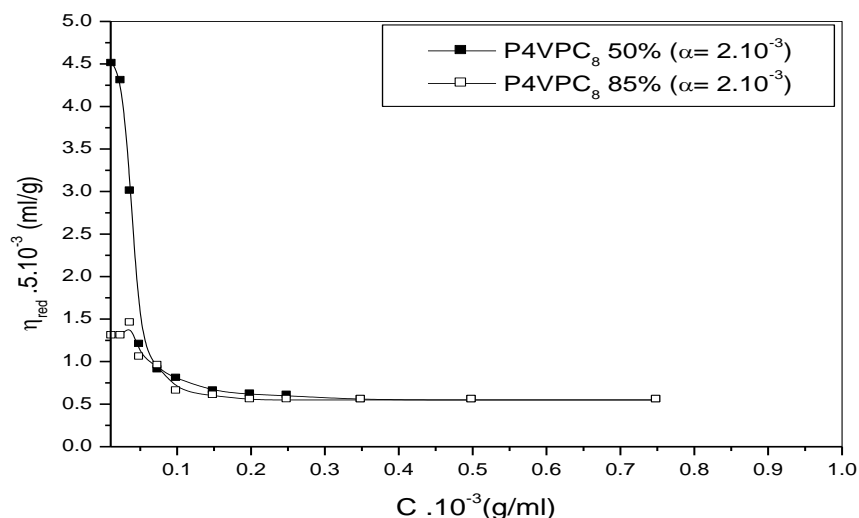
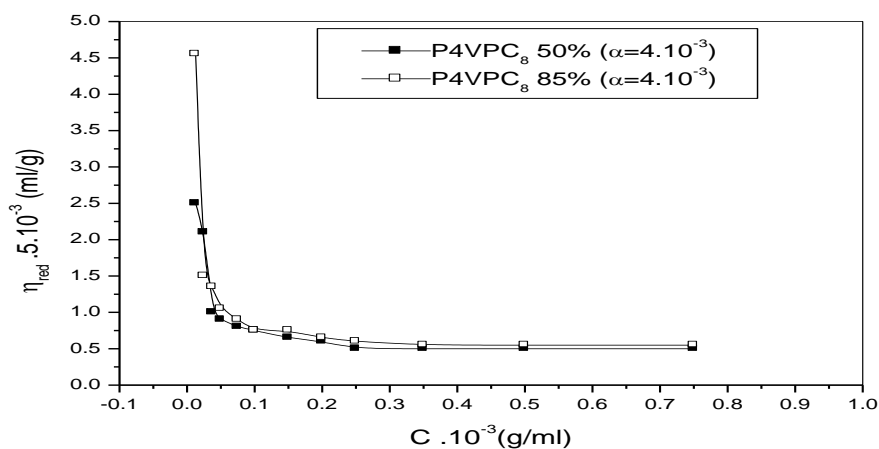
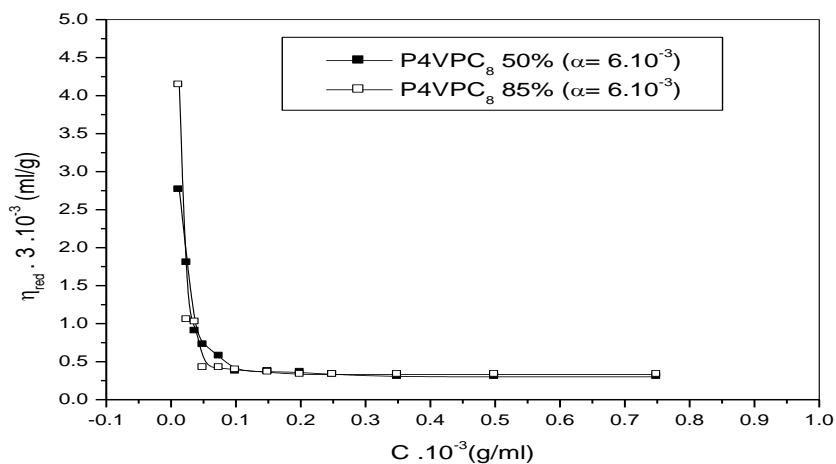


Figure III.10: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe égale $\alpha = 2.10^{-3}$, et à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



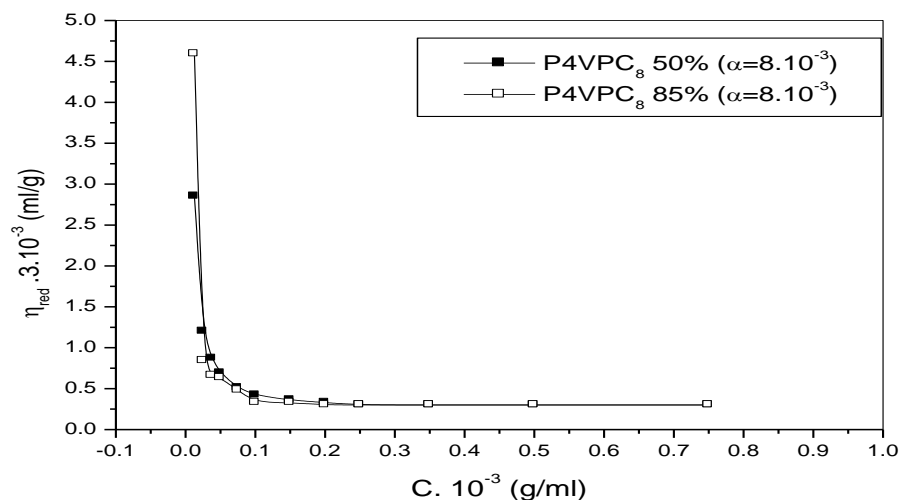
(a)

Figure III.11. a: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs fixes de degré d'ionisation égale $\alpha = 4.10^{-3}$; à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



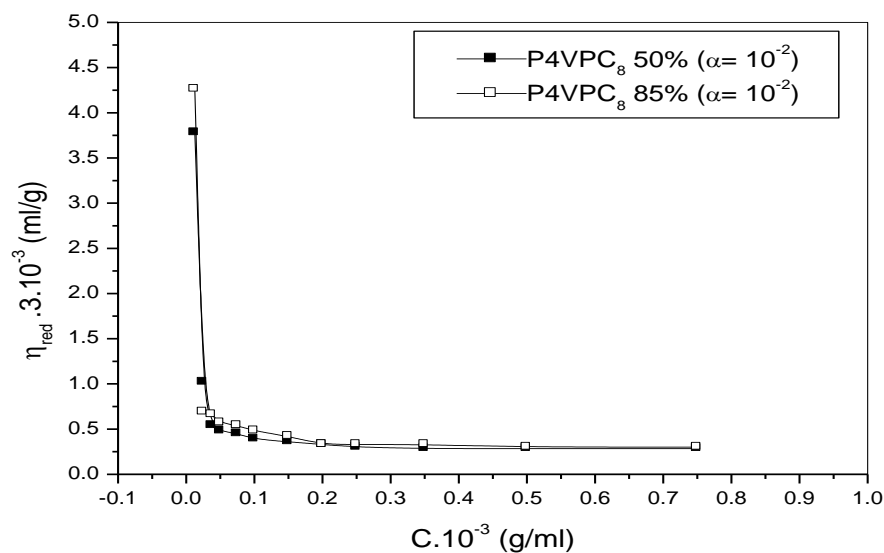
(b)

Figure III.11. b: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs fixes de degré d'ionisation égale $\alpha = 6 \cdot 10^{-3}$; à 25 °C.



(c)

Figure III.11. c: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs fixes de degré d'ionisation égale $\alpha = 8 \cdot 10^{-3}$; à 25 °C.

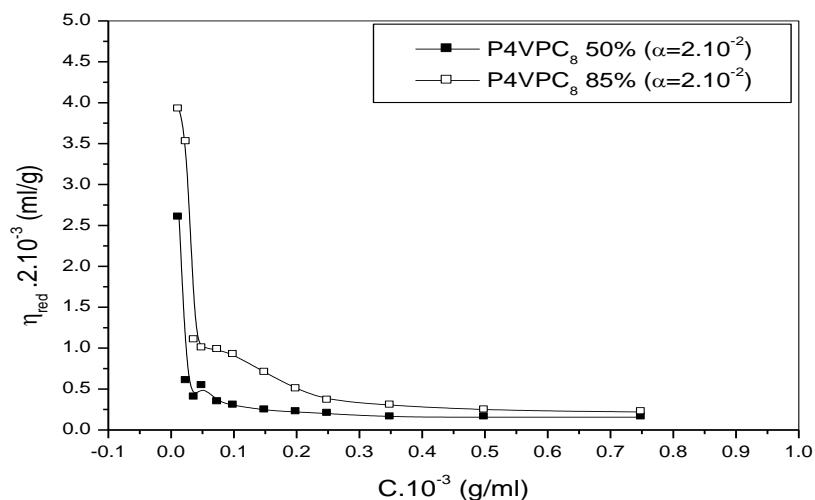


(d)

Figure III.11. d: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ 50%, P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs fixes de degré d'ionisation égale $\alpha = 10^{-2}$; à 25 °C.

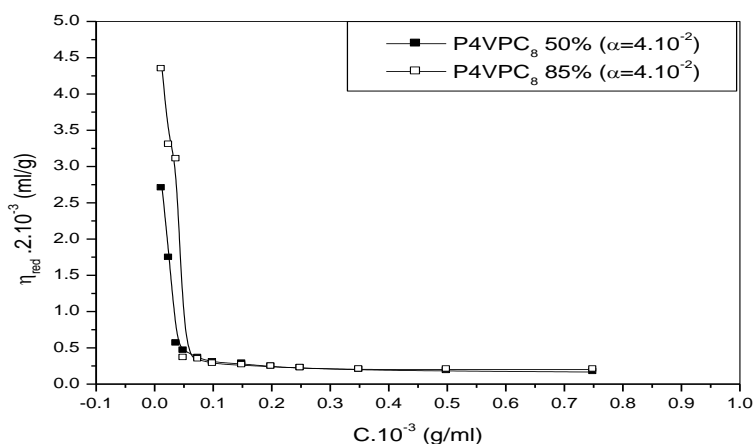
Les figures III.11 (a, b, c, d) représentent la variation de la viscosité réduite des deux copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85% en fonction de leurs concentrations. Sur cette figure on remarque que la viscosité réduite des deux copolymères diminue en fonction de leurs concentrations. Dans le domaine de concentrations $[10^{-2} \quad 2 \cdot 10^{-2}]$ g/l, le copolymère P4VPC₈ (85%) possède une viscosité réduite plus grande que celle du copolymère P4VPC₈ 50%. Ceci est dû aux interactions électrostatiques qui emportent les interactions hydrophobes. Dans le domaine $[2 \cdot 10^{-2} \quad 1]$ g/l, les résultats se confondent. Ceci est expliqué par la formation des pelotes, dont le cœur est la partie hydrophobe.

Les figures III.12 (a et b) représentent la variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₈ 50%, P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs de α fixe égale: (a) $\alpha = 2 \cdot 10^{-2}$, (b) $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$, à 25 °C.



(a)

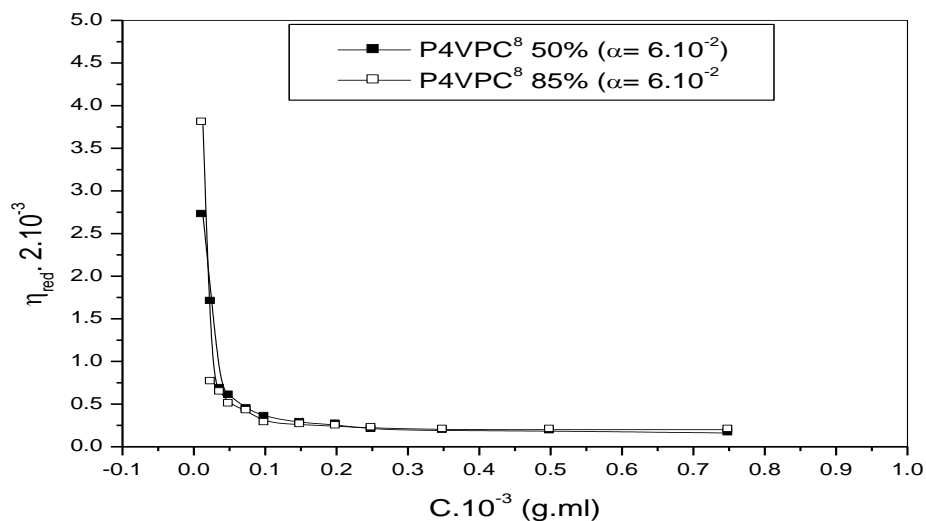
Figure III.12. a : Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs de α fixe: $\alpha = 2 \cdot 10^{-2}$; à 25 °C.



(b)

Figure III.12.b: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs de α fixe: $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$, à 25 °C.

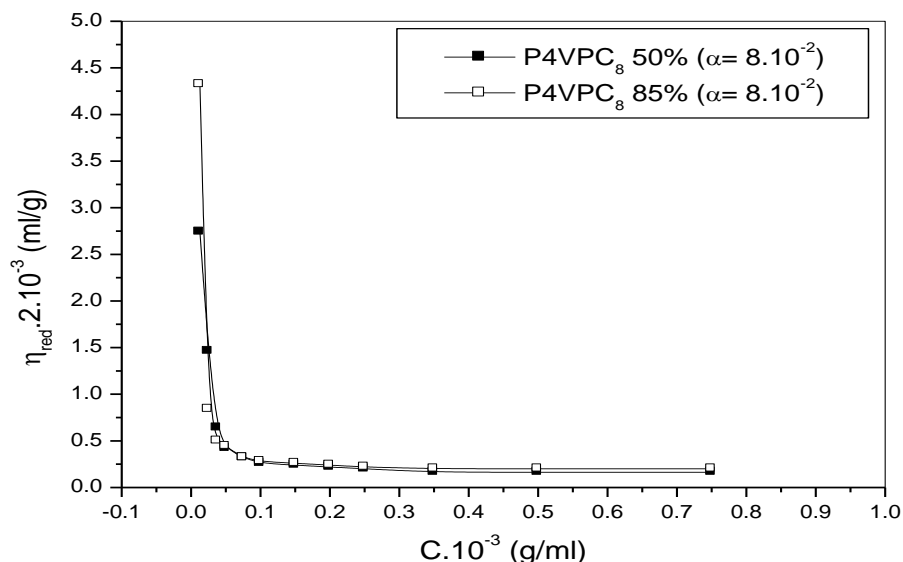
Les courbes représentatives ont la même allure, et la viscosité des deux copolymères diminue en fonction de leurs concentrations. L'augmentation de α , ne change pas le comportement des deux copolymères dans le domaine $[10^{-2} \text{ } 10^{-1}]$ g/l; ce qui n'est pas le cas dans le domaine $[10^{-1} \text{ } 1]$ g/l où les résultats se confondent.



(a)

Figure III.13. a : Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs de α fixe égale $\alpha=6.10^{-2}$; à 25 °C.

Les figures III.13 (a et b) représentent la variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs de α fixe. (a): $\alpha=6.10^{-2}$, (b) $\alpha= 8.10^{-2}$, à $T= 25$ °C. Au début de la variation de la viscosité réduite de la solution en fonction de la concentration des deux copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%, on observe une diminution brusque de la viscosité réduite dans l'intervalle $[10^{-2} \text{ } 4.10^{-2}]$ g/l, et un effet anti-polyélectrolyte apparaît dans ce cas. Ceci est expliqué par les interactions hydrophobes qui prédominent les répulsions électrostatiques. Dans le domaine $[4.10^{-2} \text{ } 2,5. 10^{-1}]$ g/l,

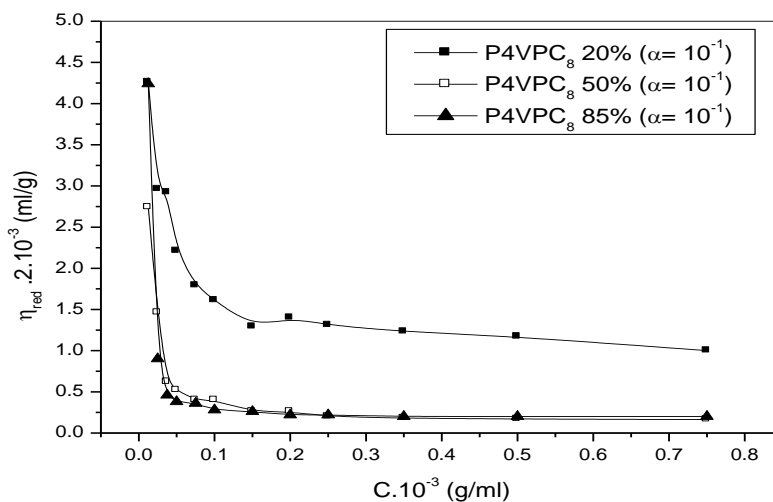


(b)

Figure III.13. b: Variation de la viscosité réduite des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 50%, P4VPC8 (85%) en fonction de leurs concentrations, à des valeurs de α fixe égale $\alpha = 8 \cdot 10^{-2}$; à 25 °C.

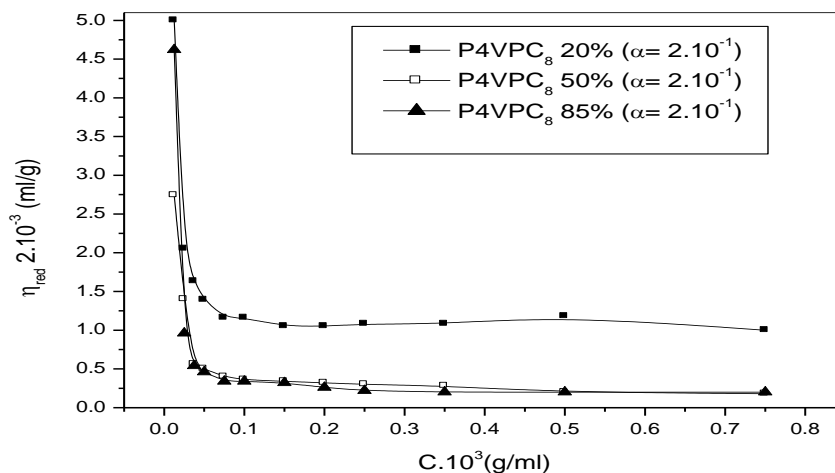
cette diminution devient légère, et au-delà de cet intervalle on observe un palier, où la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des deux copolymères se stabilise. (Formation des micro-domaines dont le cœur est la partie hydrophobe). A de faibles concentrations le copolymère P4VPC₈ 85% possède une viscosité réduite supérieure à celle de P4VPC₈50%.

Les figures III.14 (c, d, e, f, g et h) représentent la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈ (20%),P4VPC₈(50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à différentes valeurs de α , et à $T=25$ °C. sur cette figure on remarque que la viscosité réduite diminue en fonction de leurs concentrations. Dans le domaine de concentrations $[10^{-2} \text{ } 3 \cdot 10^{-2}]$ g/l, la chute de la viscosité est brusque..



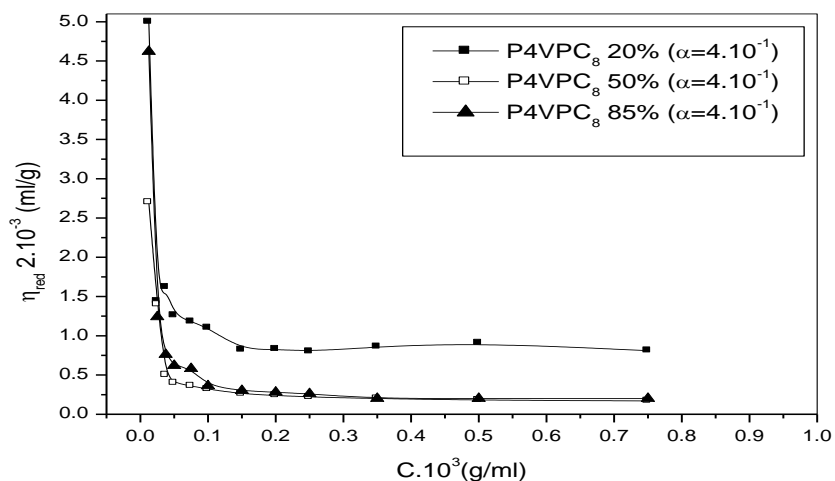
(c)

Figure III. 14 c: Variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈ (20%),P4VPC₈(50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur de $\alpha= 10^{-1}$; à T=25 °C.



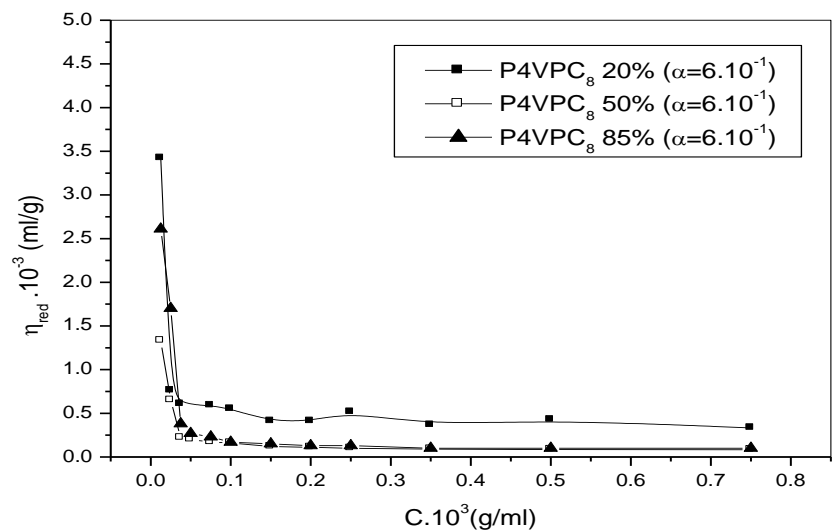
(d)

Figure III. 14 d: Variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈(20%),P4VPC₈(50%)et P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur $\alpha=2\times 10^{-1}$; à T=25 °C.



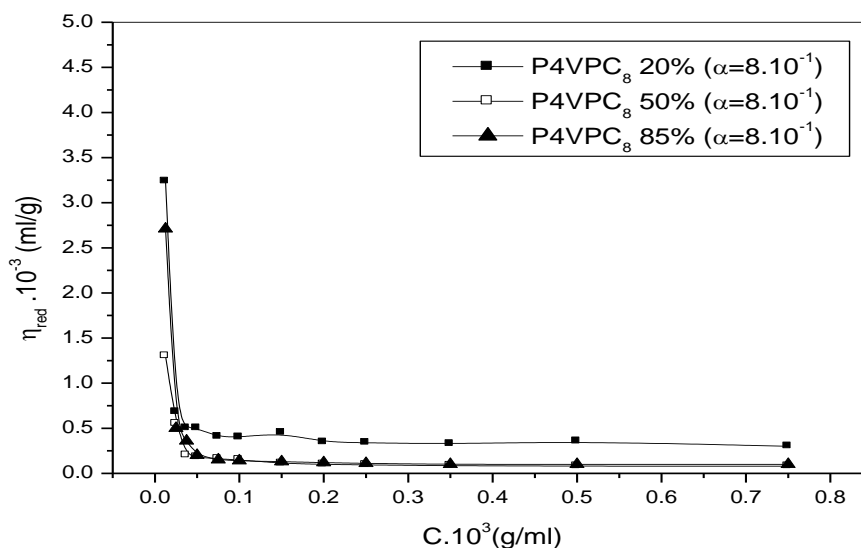
(e)

Figure III. 14. e: Variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈ (20%),P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur $\alpha=4\times 10^{-1}$; à T=25 °C.



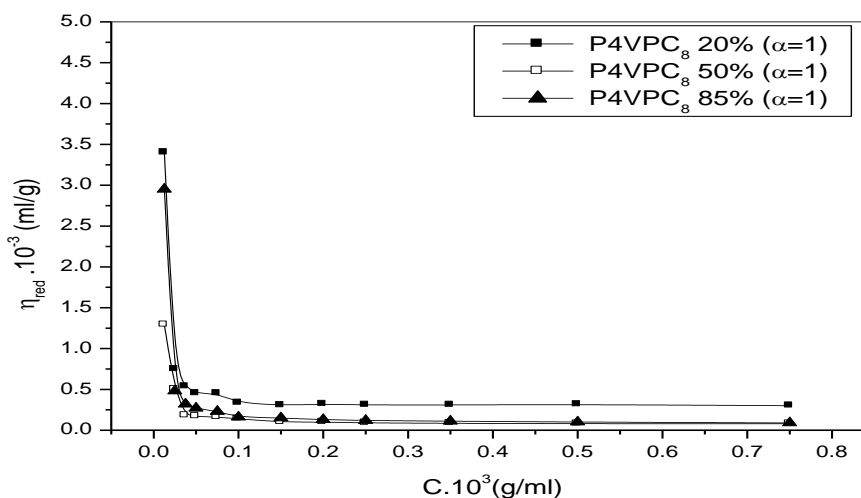
(f)

Figure III. 14 f: Variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈ (20%),P4VPC₈(50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur de $\alpha=6\times 10^{-1}$; à T=25 °C.



(g)

Figure III. 14.g : Variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈ (20%),P4VPC₈(50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur de $\alpha=8 \times 10^{-1}$; à T=25 °C.



(h)

Figure III. 14. h: Variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈ (20%),P4VPC₈(50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de leurs concentrations, à une valeur de $\alpha=1$; à T=25 °C.

Ceci veut dire que l'augmentation du degré de neutralisation α améliore la formation des interactions hydrophobes, d'où l'écoulement facile de la chaîne. Au-delà de ce domaine, la variation devient plus ou moins constante. Un tel phénomène est expliqué par l'effet d'écrantage des charges des fonctions pyridinium, et la formation des micro-domaines dont le fond est la partie hydrophobe.

III.4. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES COPOLYMERES P4VP-C8

III.4.1. Introduction

La conductivité ionique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Le but principal de cette étude est de vérifier la neutralité de ces copolymères. Dans cette partie de travail nous avons étudié l'effet de degré de neutralisation α sur la variation de la conductivité électrique des copolymères à base de P4VP avec différents de taux de quaternisation: P4VPC₈ 20%, P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%. Ensuite nous avons étudié l'effet de la concentration en polymère sur la variation de conductivité électrique de la solution, et à la fin nous avons l'effet de taux de quaternisation du copolymère sur la variation de la conductivité de la solution.

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, Meter

III.4.2. Résultats et discussion

Dans cette partie de travail nous allons interpréter quelques résultats conductimétriques réalisés sur les copolymères suivants: le P4VPC₈20%, le P4VPC₈50% et le P4VPC₈85%.

III.4.2.1. effet de degré de neutralisation α sur la variation de la conductivité électrique des copolymères P4VP-C8.

La figure suivante représente la variation de la conductivité électrique de poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) 20% en fonction de degré de neutralisation α , à 25 °C.

Sur la figure III.15 on remarque que la conductivité électrique de ce copolymère augmente en fonction de α . Dans le domaine de α [10^{-1} , $3 \cdot 10^{-1}$], les courbes se confondent. Dans le domaine de α [$3 \cdot 10^{-1}$, 1] et pour une valeur constante de α , la conductivité diminue en fonction de la concentration en polymère.

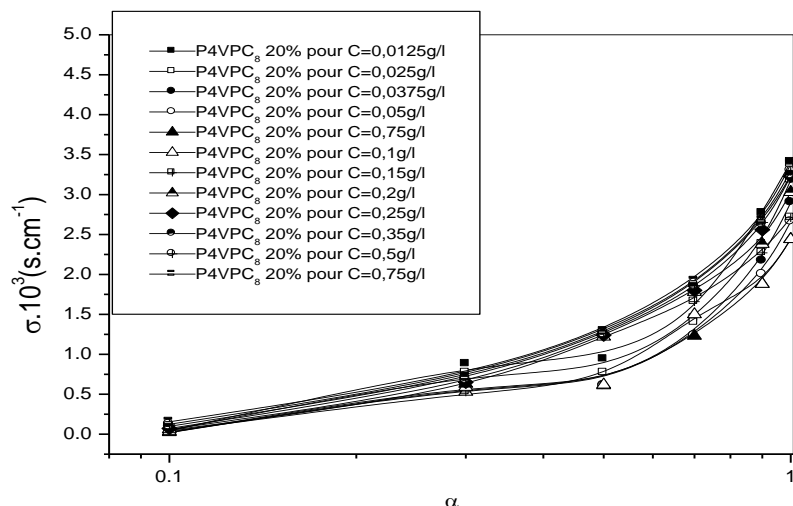


Figure III.15: Variation de la conductivité électrique de poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) 20% en fonction de degré de neutralisation α , à 25 °C

Cette diminution est expliquée par les interactions hydrophobes qui emportent les interactions électrostatiques.

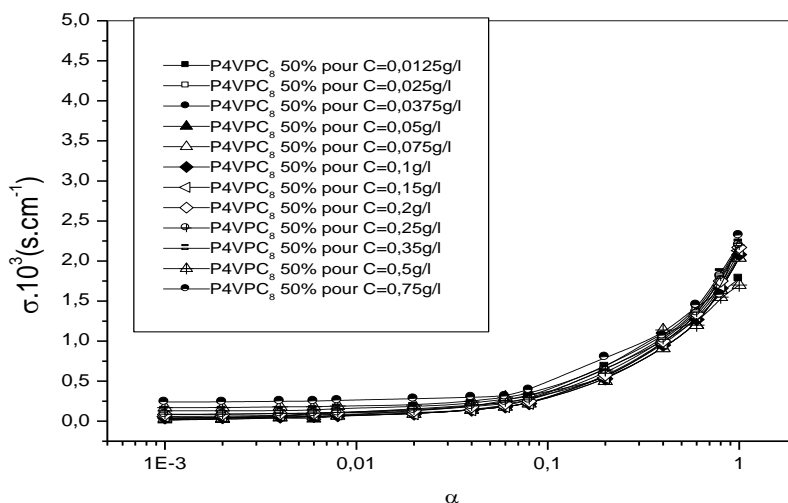


Figure III.16: Variation de la conductivité électrique de poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) 50% en fonction de degré de neutralisation α , à 25 °C

Les résultats figurant sur la figure III.16 représente la variation de la conductivité électrique de poly (bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium) 50% en fonction de degré de neutralisation α , à une température fixe égale 25 °C. Sur cette figure on remarque que la conductivité électrique augmente en fonction de α . Dans le domaine de $\alpha [10^{-3} \text{ } 2.10^{-2}]$, la variation présente un palier, et pour une valeur fixe de α , la conductivité augmente en fonction de la concentration du copolymère. Dans le domaine de $\alpha [2 \cdot 10^{-2} \text{ } 1]$, l'augmentation de la conductivité est rapide. Ceci est expliqué par les interactions électrostatiques répulsives entre les protons H^+ .

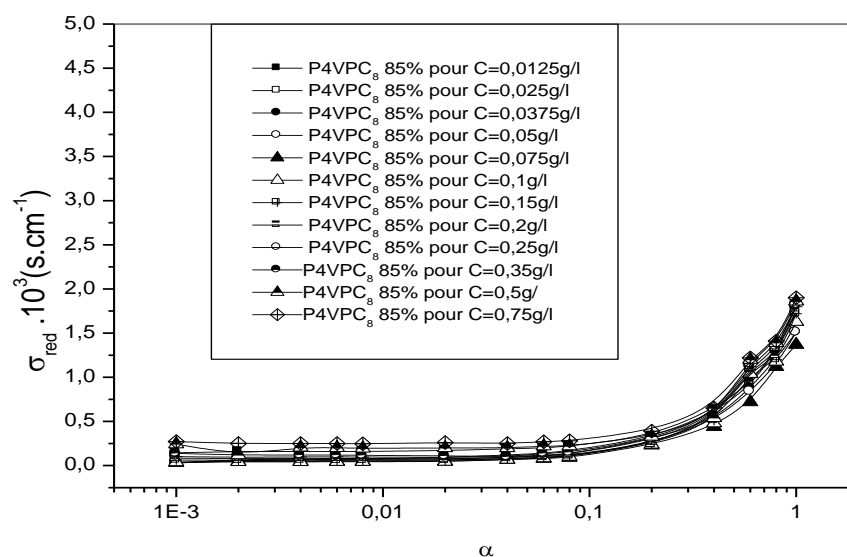


Figure III.17: Variation de la conductivité électrique de poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) 85% en fonction de degré de neutralisation α , à 25 °C

La figure III.17 représente la variation de la conductivité électrique de poly(bromure de n-octyl- 4-vinylpyridinium) 85% en fonction de degré de neutralisation α , à une température égale 25 °C. sur cette figure on remarque que la conductivité électrique augmente en fonction de α . Dans le domaine de $\alpha [10^{-3}, 4 \times 10^{-2}]$, la variation présente un palier, et pour une valeur fixe de α , la conductivité augmente en fonction de la concentration du copolymère. Dans le domaine de $\alpha [4 \times 10^{-2}, 1]$, l'augmentation de la conductivité est brute. Ceci est expliqué par les interactions électrostatiques répulsives entre les protons H^+ .

III.4.2.2. Effet de la concentration sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C8.

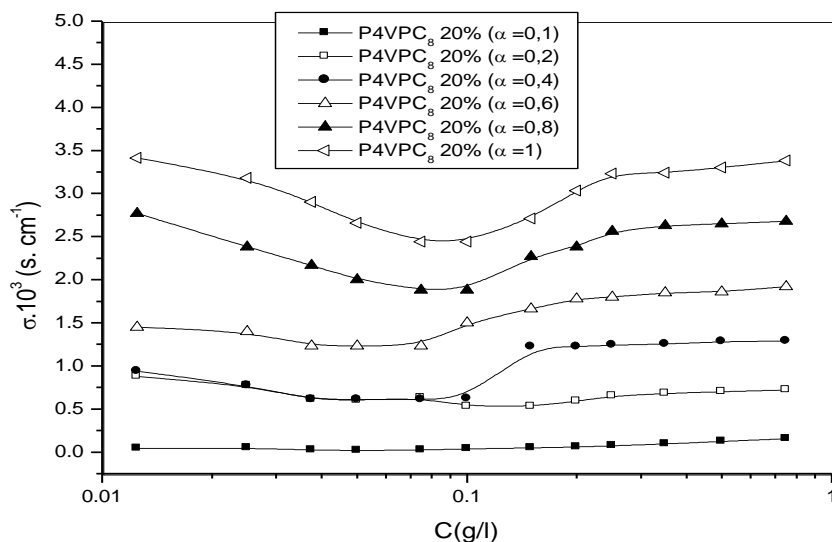


Figure III.18: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à $T=25$ °C.

La figure III.18 représente la variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=3 \times 10^{-1}$, $\alpha=5 \times 10^{-1}$, $\alpha=7 \times 10^{-1}$, $\alpha=9 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à $T=25$ °C. Ce copolymère possède un comportement identique de celui de P4VPC₈ 85%, mais différent de celui de P4VPC₈ 50%. A une concentration fixe en polymère la conductivité augmente en fonction de α . Pour les faibles valeurs de α , la conductivité est presque constante. Pour des valeurs de α supérieure à 0.3, l'allure de la courbe possède deux parties; un palier dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 10^{-1}]$ g/ml, et une augmentation rapide dans le domaine $[10^{-1}, 2 \times 10^{-1}]$ g/ml. Au dessus de ce domaine la variation est presque constante.

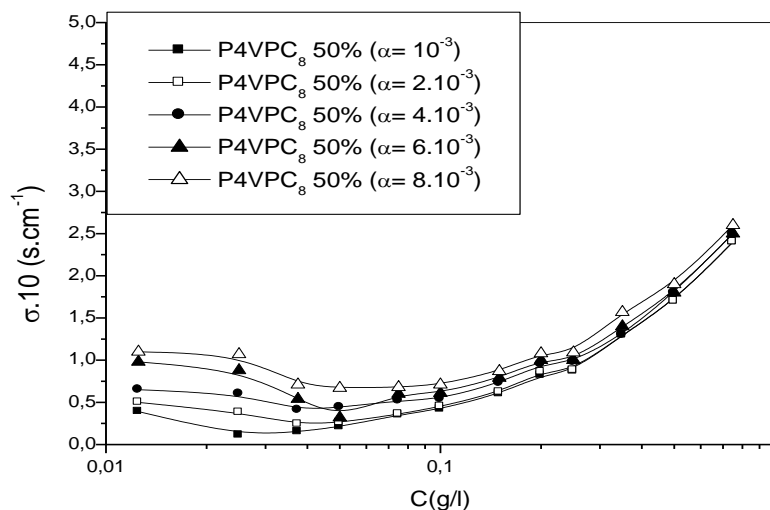


Figure III.19: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha = 2 \times 10^{-3}$, $\alpha = 4 \times 10^{-3}$, $\alpha = 6 \times 10^{-3}$ et $\alpha = 8 \times 10^{-3}$; à $T = 25$ °C.

La figure III.19 représente la variation de la conductivité électrique du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha = 2 \times 10^{-3}$, $\alpha = 4 \times 10^{-3}$, $\alpha = 6 \times 10^{-3}$ et $\alpha = 8 \times 10^{-3}$; à $T = 25$ °C.

Sur cette figure, on remarque que la conductivité augmente en fonction de α à une concentration fixe en polymère. La conductivité augmente en fonction de la concentration en polymère, à une valeur de α fixe. Dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 2 \times 10^{-2}]$ g/l, on remarque un palier et une faible diminution dans le domaine $[2 \times 10^{-2}, 5 \times 10^{-2}]$ g/l. Au-delà de cet intervalle, on remarque l'augmentation rapide de la conductivité. Ceci est dû au comportement polyélectrolyte de l'échantillon. Le palier est dû aux faibles déplacements de protons entre les chaînes. La diminution de la conductivité est expliquée par les chaînes polymériques qui entourent les protons H^+ .

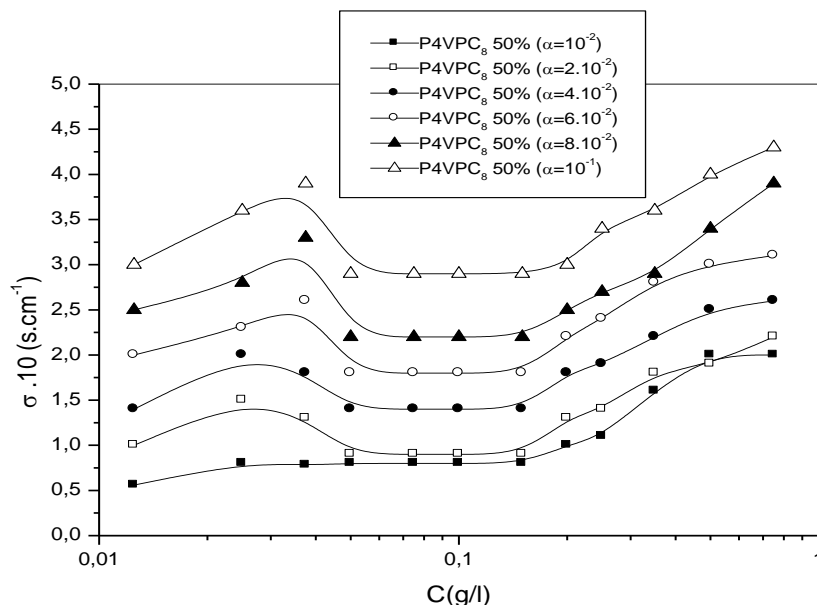


Figure III.20: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-2}$, $\alpha=2 \times 10^{-2}$, $\alpha=4 \times 10^{-2}$, $\alpha=6 \times 10^{-2}$, $\alpha=8 \times 10^{-2}$ et $\alpha=10^{-1}$; à T=25 °C.

La figure III.20 représente la variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-2}$, $\alpha=2 \times 10^{-2}$, $\alpha=4 \times 10^{-2}$, $\alpha=6 \times 10^{-2}$, $\alpha=8 \times 10^{-2}$ et $\alpha=10^{-1}$; à T=25 °C. sur cette figure on remarque que la conductivité augmente en fonction de α , pour une concentration en polymère. Dans l'intervalle $[10^{-2} \text{ } 5 \cdot 10^{-2}] \text{g/l}$, on remarque un pic et un palier dans le domaine $[5 \cdot 10^{-2} \text{ } 2 \cdot 10^{-1}] \text{g/l}$. au-delà de cette concentration l'augmentation de la conductivité est très rapide. Le palier est expliqué par les interactions hydrophobes qui emportent les interactions électrostatiques répulsives.

La figure III.21 représente la variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$ et $\alpha=1$; à T=25 °C.

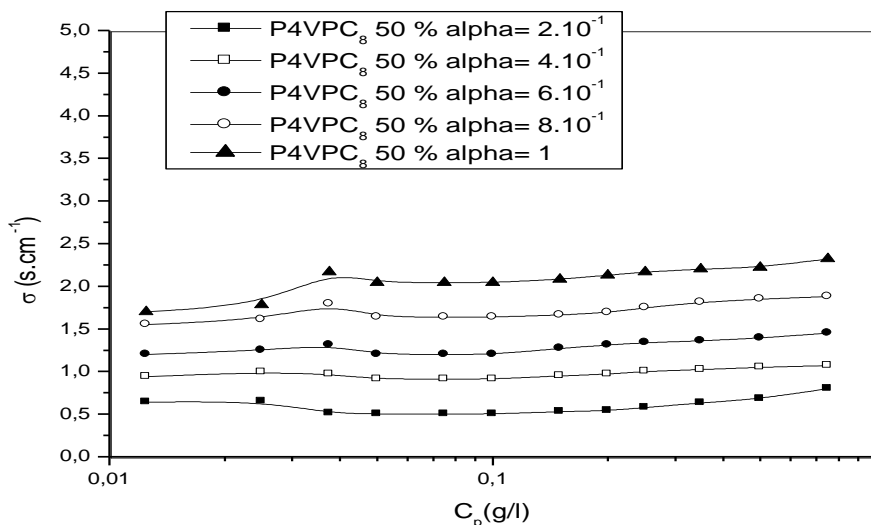


Figure III.21: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$ et $\alpha=1$; à $T=25$ °C.

Sur cette figure on remarque que la variation de la conductivité électrique est presque constante sur tout le domaine de concentration du polymère. Cela est expliqué par l'absence de l'effet de degré de neutralisation sur le comportement conductimétrique, et absence des interactions électrostatiques.

La figure III.22 représente la variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-3}$, $\alpha=2 \times 10^{-3}$, $\alpha=4 \times 10^{-3}$, $\alpha=6 \times 10^{-3}$, $\alpha=8 \times 10^{-3}$, $\alpha=10^{-2}$, $\alpha=2 \times 10^{-2}$, $\alpha=4 \times 10^{-2}$; à $T=25$ °C. Dans le domaine de concentration $[10^{-2} \text{ à } 10^{-3}]$ g/l, on remarque que la conductivité diminue. Au-delà de ce domaine, la conductivité augmente. Pour une concentration fixe en polymère, la conductivité augmente en fonction de α . Ceci est expliqué par les interactions électrostatiques répulsives entre les protons H^+ . Dans le domaine $[10^{-1} \text{ à } 1]$ g/l, les résultats expérimentaux se confondent. Ceci est due à l'absence de l'effet de α sur la variation de la conductivité.

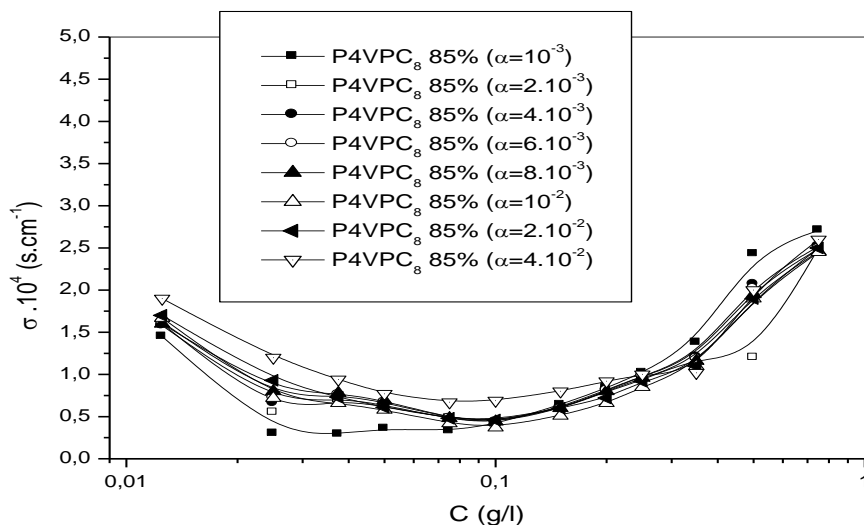


Figure III.22: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-3}$, $\alpha=2 \times 10^{-3}$, $\alpha=4 \times 10^{-3}$, $\alpha=6 \times 10^{-3}$, $\alpha=8 \times 10^{-3}$, $\alpha=10^{-2}$, $\alpha=2 \times 10^{-2}$, $\alpha=4 \times 10^{-2}$; à T=25 °C.

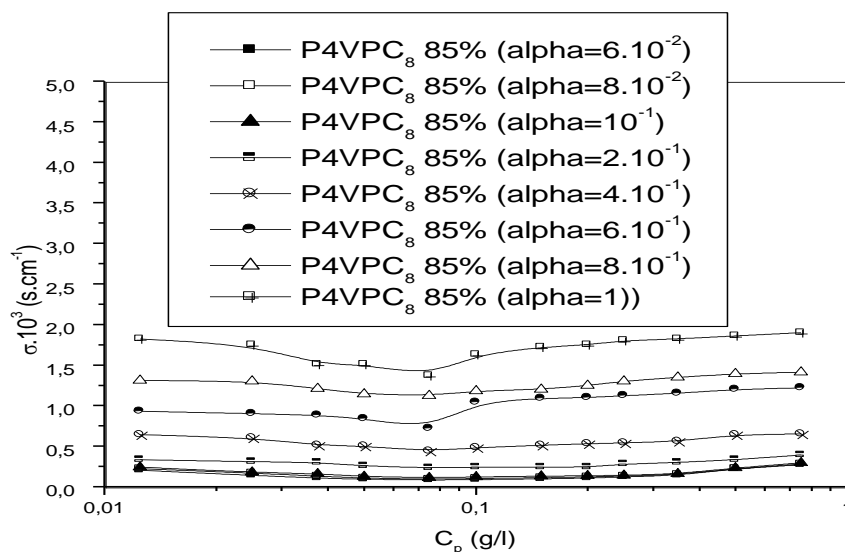
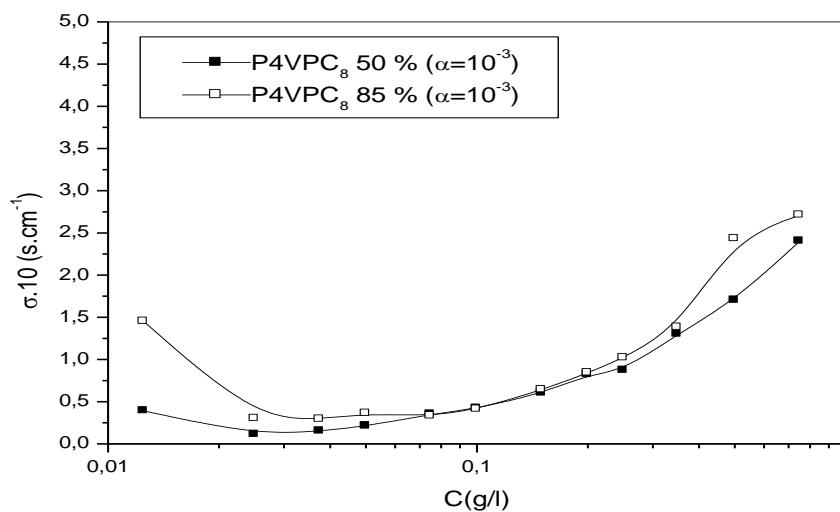


Figure III.23: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=6 \times 10^{-2}$, $\alpha=8 \times 10^{-2}$, $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25 °C.

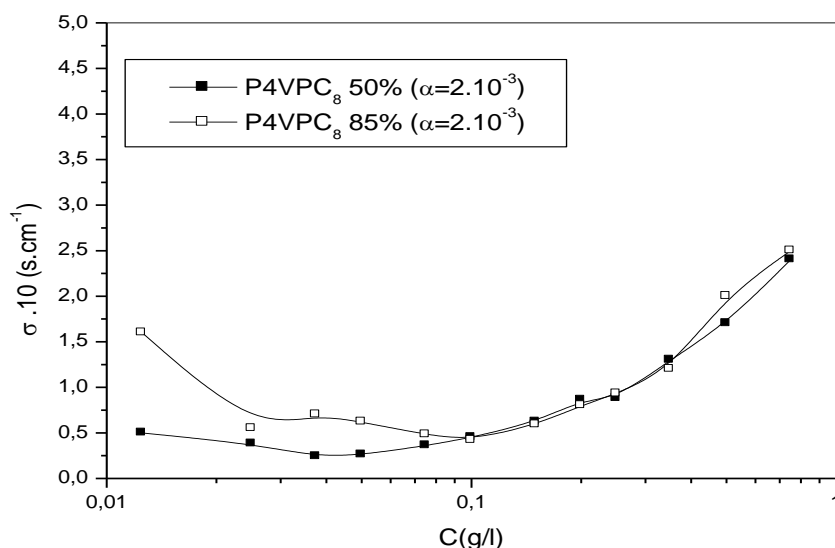
La figure III.23 représente la variation de la conductivité du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=6\times 10^{-2}$, $\alpha=8\times 10^{-2}$, $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à $T=25$ °C. sur cette figure on remarque que pour les valeurs suivantes: $\alpha=6\times 10^{-2}$, $\alpha=8\times 10^{-2}$, $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, la variation de la conductivité est presque constante. Ceci est due aux faibles déplacements des protons H^+ entre les chaînes. Au dessus de ces valeurs de α , le polymère possède un palier dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 8 \cdot 10^{-2}]g/l$, puis elle augmente au dessus de ce domaine. A une concentration fixe en polymère, la conductivité augmente en fonction de α . Cette augmentation est expliquée par les répulsions ioniques entre les protons H^+ .

III.4.2.3. Effet de taux de quaternization sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C8.



(a)

Figure III. 24. a: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation: $\alpha=10^{-3}$ à $T=25$ °C.

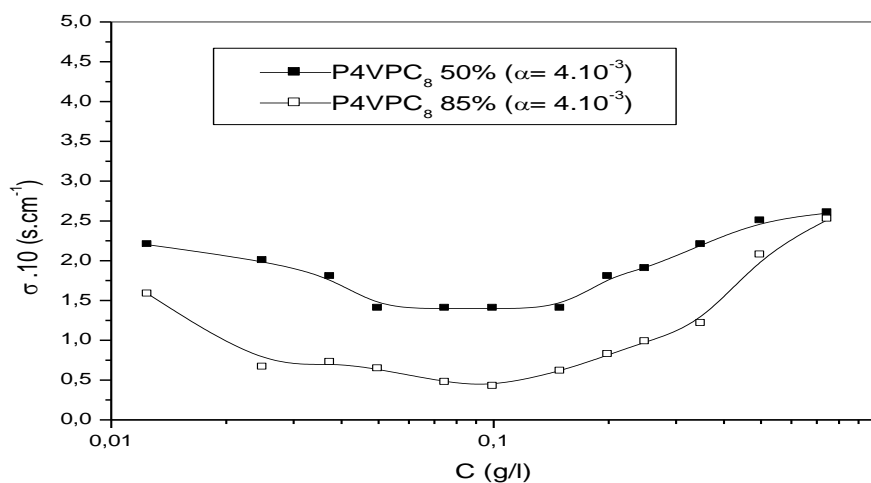


(b)

Figure III. 24. b: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation: $\alpha=2 \times 10^{-3}$ à $T=25$ °C.

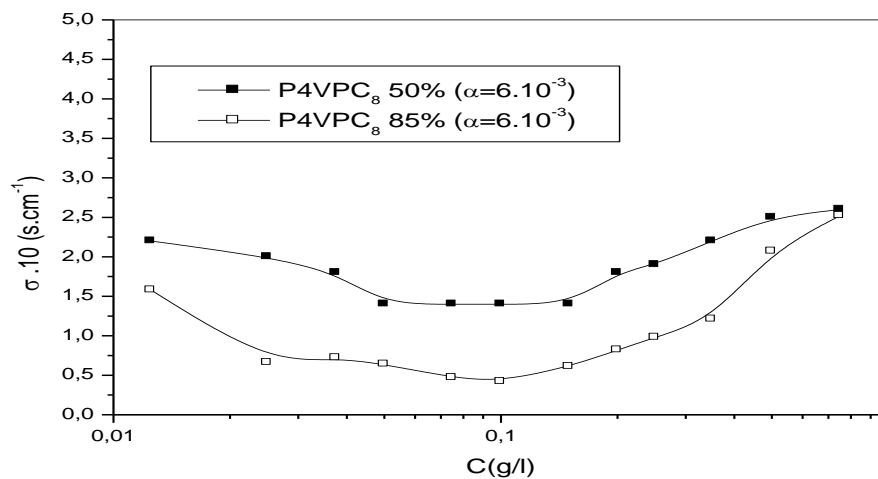
Les deux figures III.23 (a et b) représentent la variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation: $\alpha=10^{-3}$ et $\alpha=2 \times 10^{-3}$ à $T=25$ °C. sur cette figure on remarque que la conductivité augmente en fonction de la concentration des deux copolymères. Dans le domaine de concentrations $[10^{-2} \quad 3 \cdot 10^{-2}]$ g/l, la conductivité électrique diminue puis elle augmente au delà de cette concentration. Le copolymère P4VPC₈85% possède une conductivité supérieure à celle de P4VPC₈50%, sur tout le domaine de concentrations.

Les figures III.25 (c, d et e) précédentes représentent la variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation; c : $\alpha=4 \times 10^{-3}$, d: $\alpha=6 \times 10^{-3}$ et e: $\alpha=8 \times 10^{-3}$ à $T=25$ °C. Le copolymère P4VPC8 (50%) possède une conductivité électrique plus grande que celle du copolymère P4VPC8 (85%). Dans le domaine de concentrations $[10^{-2} \quad 3 \times 10^{-2}]$ g/l, la conductivité du copolymère P4VPC₈50% diminue, puis elle présente un palier dans le domaine $[3 \times 10^{-2} \quad 2 \times 10^{-1}]$ g/l



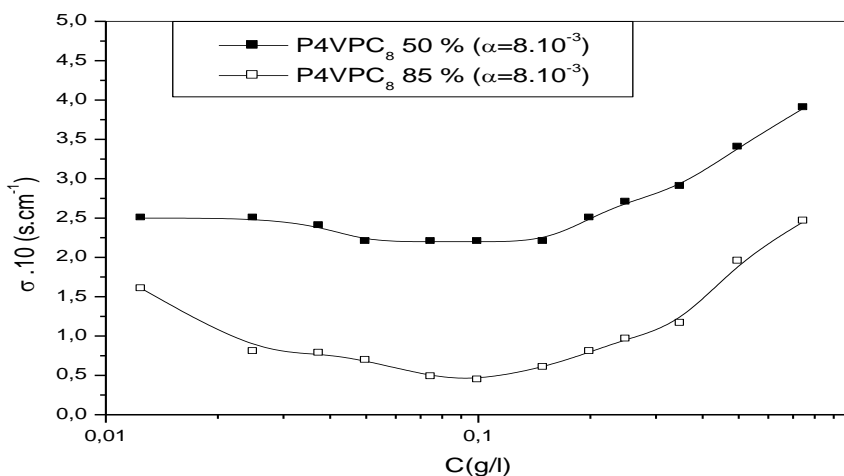
(c)

Figure III.25.c: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation, $\alpha=4 \times 10^{-3}$; à T=25 °C.



(d)

Figure III.25.d: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation, $\alpha=6 \times 10^{-3}$; à T=25 °C.



(e)

Figure III.25.e: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation; $\alpha=8 \times 10^{-3}$ à $T=25$ °C.

(étape de la quaternisation de la 4VP), et au-delà de ce domaine la conductivité de ce copolymère augmente. La conductivité du copolymère P4VPC85% diminue dans le domaine de concentration $[10^{-2} \text{ } 10^{-1}]$ g/l, puis elle augmente dans le domaine $[10^{-1} \text{ } 1]$ g/l. La diminution due aux interactions hydrophobes- hydrophobes, alors que l'augmentation s'explique par les interactions électrostatiques.

La figure III.26 représente la variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-2}$, à $T=25$ °C. sur cette figure on remarque que l'augmentation de α provoque une diminution de la conductivité électrique, dans le domaine de concentration $[10^{-2} \text{ } 10^{-1}]$ g/l. la conductivité électrique des deux copolymères augmente dans le domaine $[10^{-1} \text{ } 1]$ g/l.

Où la variation de la conductivité $\Delta\sigma=0,2\text{s/cm}$ pour le P4VPC₈50% et $\Delta\sigma=0,02\text{s/cm}$ pour le P4VPC₈ 85%

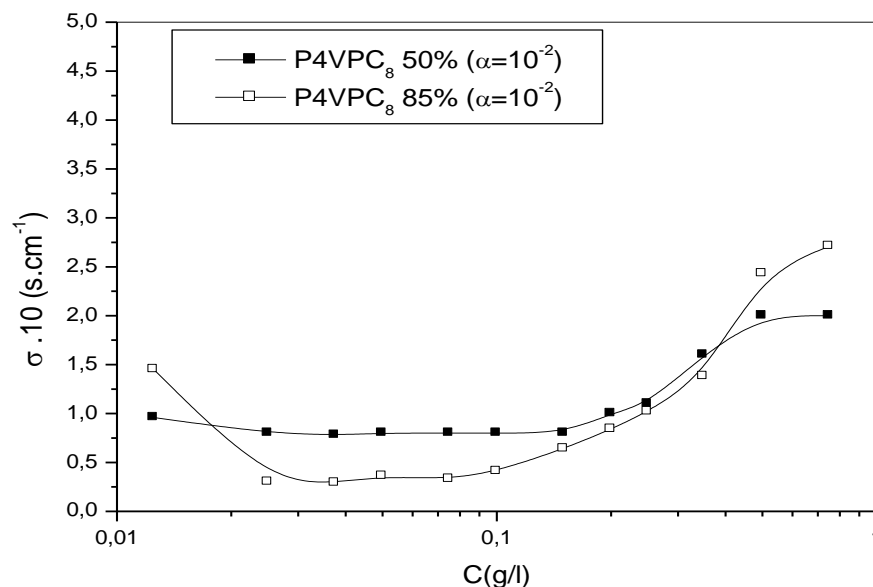
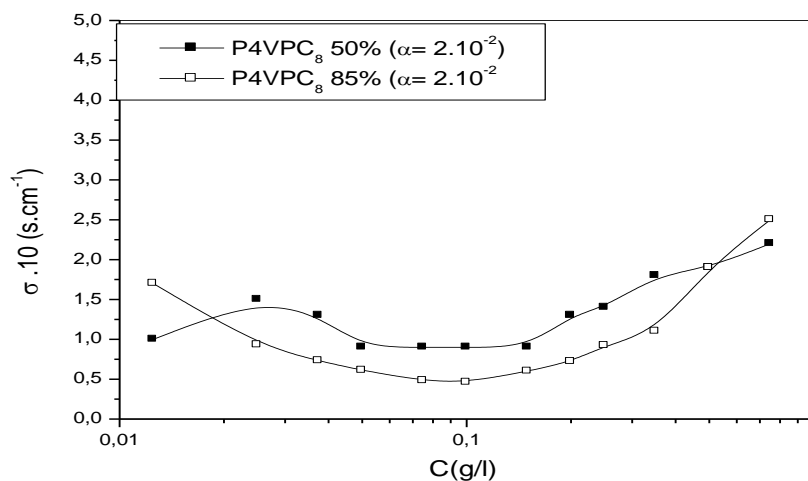
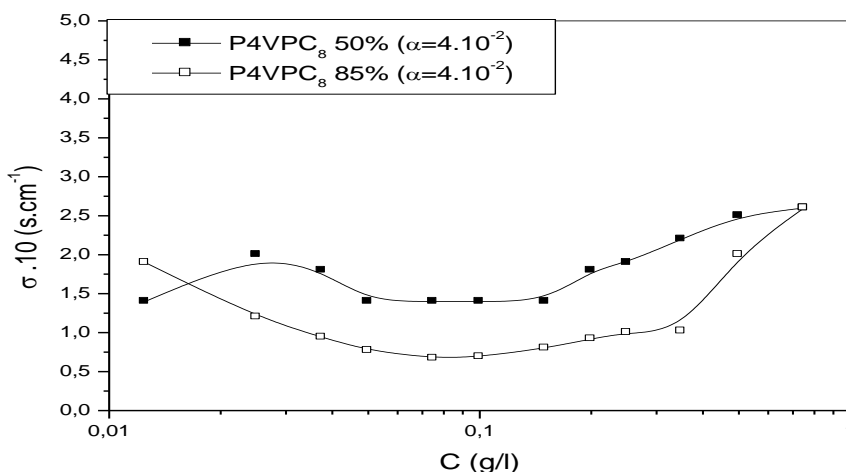


Figure III.26: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à un degré de neutralisation $\alpha=10^{-2}$, à T=25 °C.



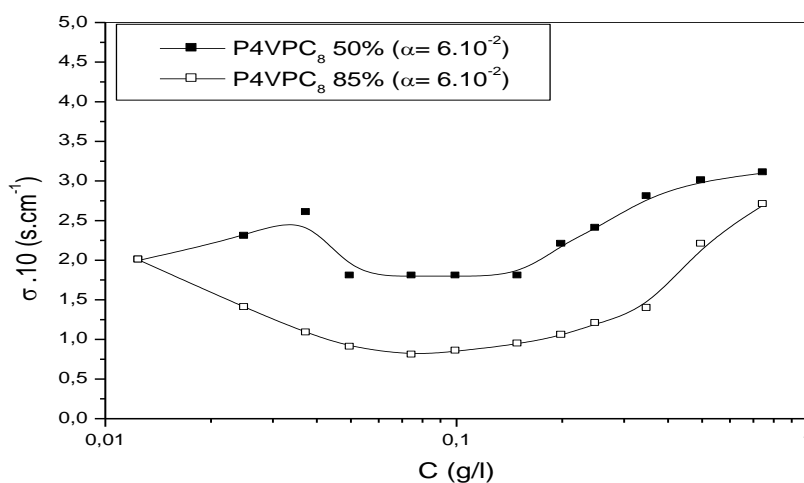
(i)

Figure III.27.i: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation $\alpha=2 \times 10^{-2}$; à T= 25 °C.



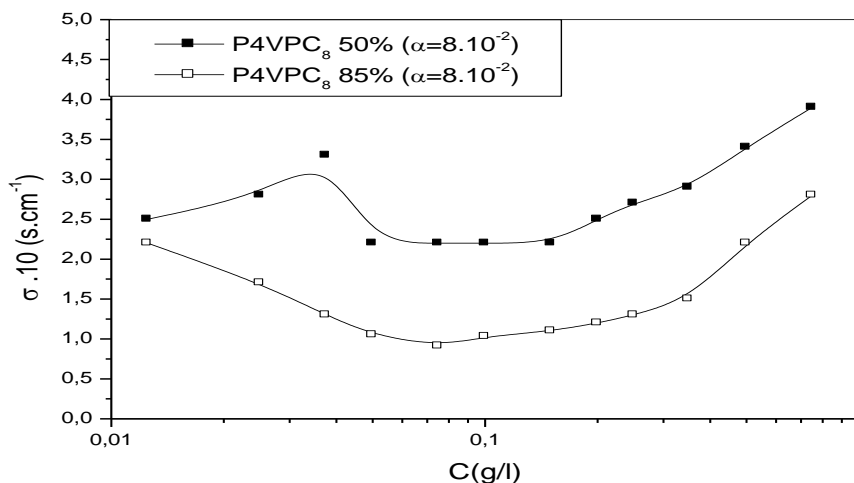
(j)

Figure III.27.j: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation $\alpha=4 \times 10^{-2}$; à $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



(k)

Figure III.27. k: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation $\alpha=6 \times 10^{-2}$; à $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



(L)

Figure III.27.L: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de ses concentrations, à des valeurs de degré de neutralisation $\alpha=8 \times 10^{-2}$; à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sur les figures III.27 (i, j, k et L) on remarque que le copolymère P4VPC₈ (50%) présente un pic dans le domaine de concentrations $[10^{-2} \text{ } 3 \times 10^{-2}] \text{g/l}$, puis un palier dans le domaine de concentrations $[3 \times 10^{-2} \text{ } 2 \times 10^{-1}] \text{g/l}$; et une augmentation rapide sur le domaine de concentrations $[2 \times 10^{-1} \text{ } 1] \text{g/l}$. Le palier est expliqué par l'effet d'écrantage des protons H^+ entre parties hydrophobes du copolymère. L'augmentation du taux de quaternisation diminue la conductivité électrique du copolymère.

La figure III.28 représente la variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation: $\alpha=10^{-1}$; à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le passage de α de $8 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} , ne change pas l'allure de la variation de la conductivité électrique des copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85% en fonction de leurs concentrations (voir l'interprétation précédente). Le copolymère P4VPC₈ 50% possède une conductivité électrique supérieure à celle de P4VPC₈ 85%, sur tout le domaine de concentration. Ceci revient aux protons H^+ qui sont piégés par les parties hydrophobes. L'allure des courbes de la variation de la conductivité du copolymère P4VPC₈ 20% en fonction de sa concentration présente une droite.

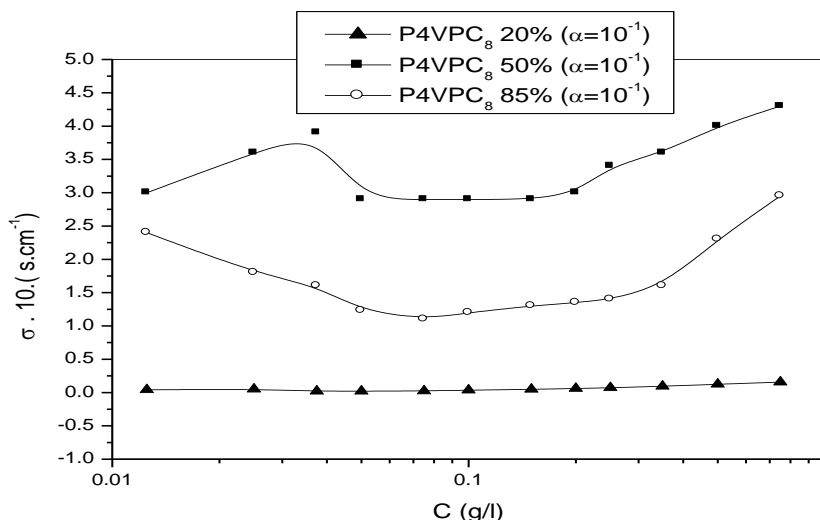


Figure III.28: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation: $\alpha=10^{-1}$; à $T= 25^\circ\text{C}$.

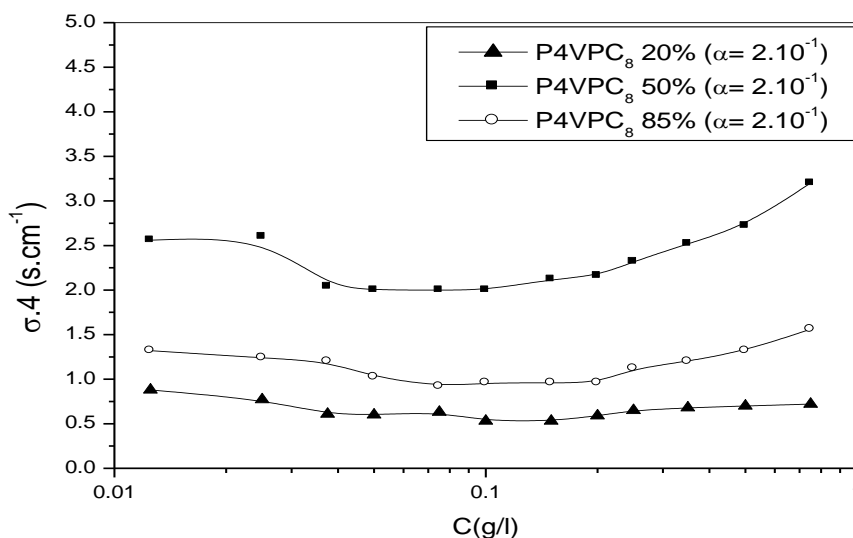


Figure III.29: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation: $\alpha=2 \cdot 10^{-1}$; à $T= 25^\circ\text{C}$.

La figure III.29 représente la variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation: $\alpha=2.10^{-1}$; à $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sur cette figure on remarque que le passage de α de 10^{-1} à 2.10^{-1} change le comportement des deux copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%. Dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 0.038]\text{g/l}$, le copolymère P4VPC₈50% présente une légère diminution, et dans le domaine $[0.038, 0.15]\text{g/l}$ on remarque un palier et une augmentation rapide au-delà de ce domaine. Le copolymère P4VPC₈85% présente un comportement identique à celui du copolymère P4VPC₈50%. L'allure des courbes de la variation de la conductivité du copolymère P4VPC₈ 20% en fonction de sa concentration présente presque une droite. i.e l'ajout des protons H^+ en solution ne change pas le comportement de ce copolymère.

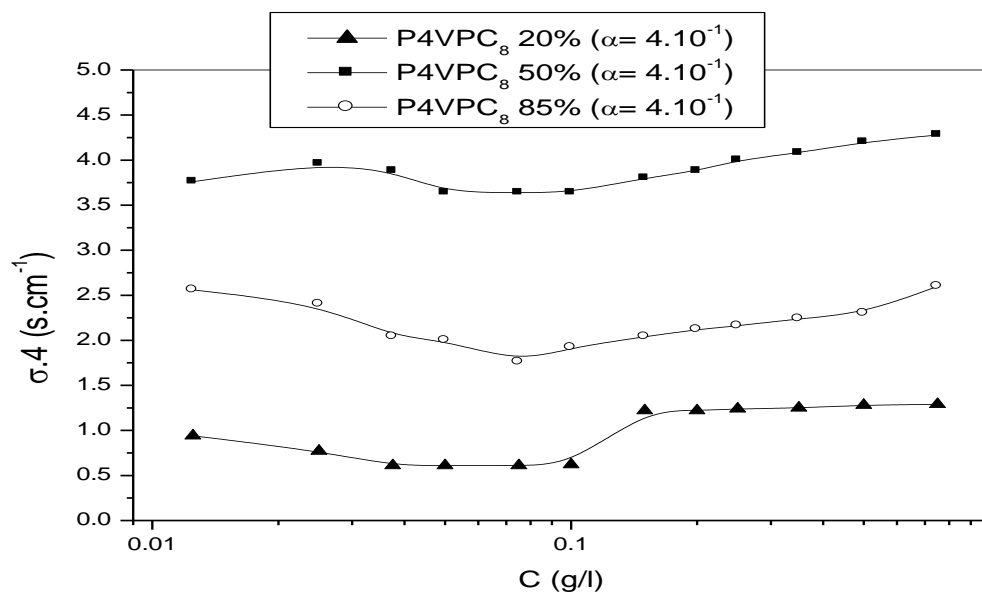


Figure III.30: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation: $\alpha=4\times 10^{-1}$; à $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sur cette figure (III.30), on remarque que l'augmentation de α ne change pas l'allure des courbes de la variation de la conductivité électrique. A de faibles concentrations en copolymères, l'augmentation de α entraîne une augmentation de la conductivité, telle $\Delta\sigma=0,3\text{s/cm}$ pour le

P4VPC₈50% et $\Delta\sigma=0,31\text{s/cm}$ pour le P4VPC₈ 85%. Cette augmentation est due aux répulsions ioniques qui prédominent les interactions hydrophobes. Le passage de $\alpha=2\times 10^{-1}$ à $\alpha=4\times 10^{-1}$, change l'allure de la courbe de la variation de la conductivité électrique. Dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 10^{-1}]\text{g/l}$, on observe une légère diminution. Dans le domaine $[10^{-1}, 0,15]\text{g/l}$, on remarque une augmentation rapide et un palier au-delà de ce domaine.

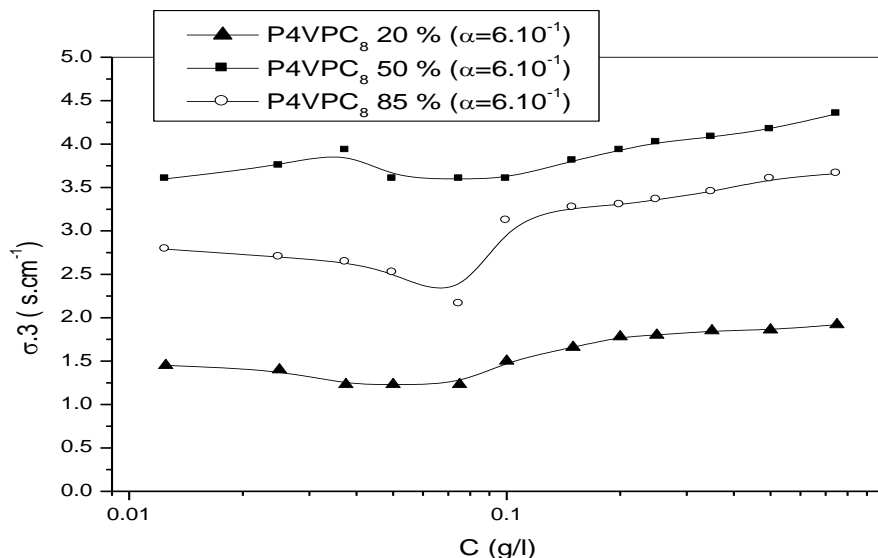
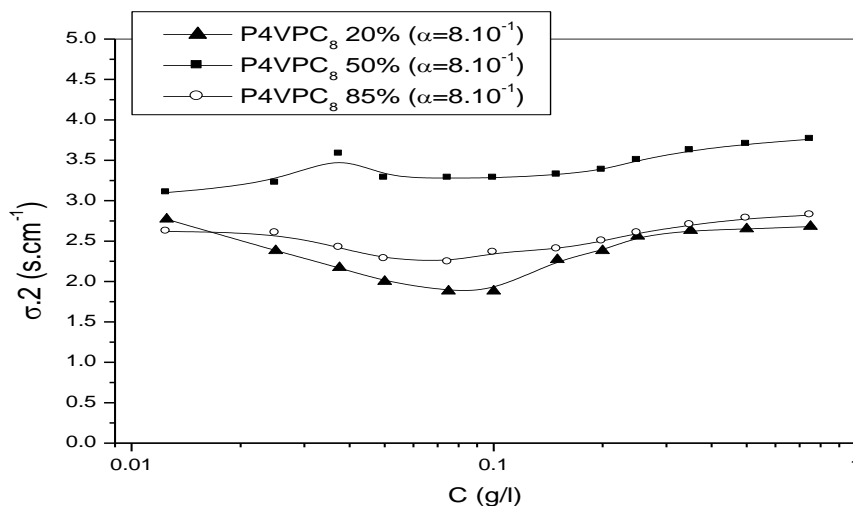


Figure III.31: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation: $\alpha=6\times 10^{-1}$; à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

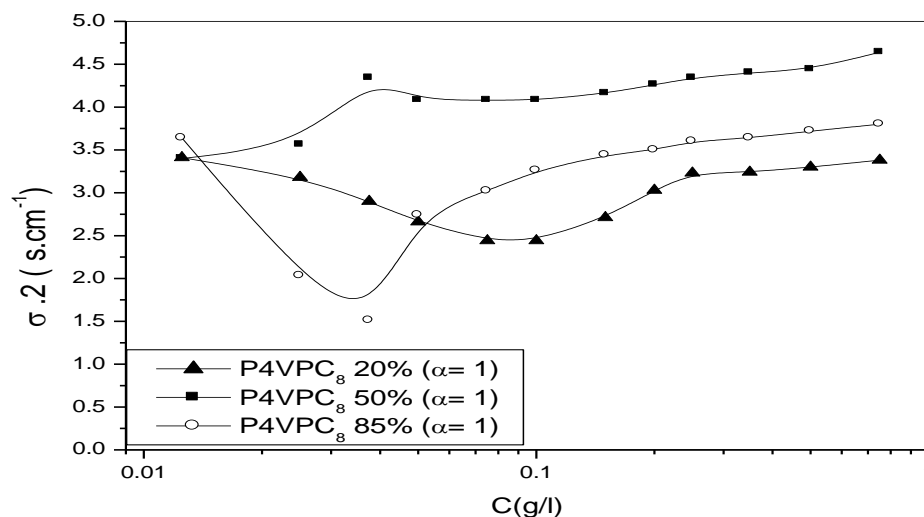
La figure III.31 représente la variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation: $\alpha=4\times 10^{-1}$; à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sur cette figure on remarque que le passage de $\alpha=4\times 10^{-1}$ à $\alpha=6\times 10^{-1}$, ne change pas l'allure des courbes de la variation de la conductivité électrique, des copolymères P4VPC₈ (20%) et P4VPC₈ (50%), mais change celle du P4VPC₈ (85%). Une légère diminution dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 0,075]\text{g/l}$ puis une augmentation rapide dans le domaine de concentration $[0,075, 0,12]\text{g/l}$ et une augmentation de la conductivité au delà de ce domaine. La diminution revient aux faibles déplacements de charges et l'augmentation dû aux déplacement des protons libre en solution.



(q)

Figure III.32.q: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en solution aqueuse, en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation $\alpha=8\times 10^{-1}$; à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Nous avons reporté sur les deux figures III.32 (q et r) la variation de la conductivité électrique des copolymères P4VPC₈20%, P4VPC₈50% et P4VPC₈85%, en fonction de leurs concentrations à des valeurs de degré de neutralisation $\alpha=8\times 10^{-1}$ et 1. Sur ces figures on remarque que la conductivité électrique du copolymère P4VPC₈50% est supérieure à celle du P4VPC₈85% sur tout le domaine de concentration. A de faibles concentrations en copolymères, la conductivité électrique augmente en fonction de α . Ceci revient aux interactions électrostatiques qui prédominent les interactions hydrophobes. La conductivité électrique du copolymère P4VPC₈ 50% diminue, dans le domaine de concentrations $[10^{-2}, 4\times 10^{-2}]$ g/l, et elle augmente au-delà de cette concentration .



(r)

Figure III.32.r: Variation de la conductivité des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en solution aqueuse, en fonction de ses concentrations, à une valeur de degré de neutralisation $\alpha=1$; à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\Delta\sigma=0,5\text{ s/cm}$ pour le P4VPC₈ 50%, et $\Delta\sigma=0,05\text{ s/cm}$ pour le P4VPC₈ 85%. Le passage de $\alpha=8.10^{-1}$ à $\alpha=1$, ne change pas l'allure de la courbe de la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VPC₈20%, mais augmente les valeurs de sa conductivité, telle que $\Delta\sigma=0.75\text{ (s.cm}^{-1}\text{)}$. Ceci revient à l'excès de charges en solution.

III.5. ETUDE TENSIOMETRIQUE DES COPOLYMERES P4VPC-8

III.5.1. Introduction

L'histoire des polyélectrolytes commença réellement avec l'évolution de la biologie, car les acides nucléiques et les protéines sont essentiels dans beaucoup de processus dans la matière vivante, et parce qu'une classe importante de biopolymères appartient essentiellement à la catégorie des polyélectrolytes. L'une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau. Ils doivent généralement leur solubilité au groupement ionisable porté par le monomère. Dans l'eau, ce groupement se dissocie en un monomère chargé et un contre-ion. Mais bien plus que de

simples polymères auxquels des charges ont été ajoutées, les polyélectrolytes possèdent des propriétés très spécifiques qui font d'eux une famille à part entière. Les polyélectrolytes présentent plusieurs autres propriétés intéressantes qui les démarquent des polymères neutres. La présence de charges le long de ces polymères leur confère des propriétés originales, intéressantes et très importantes sur le plan des applications industrielles [31]. Les polyélectrolytes peuvent aussi former des gels dans des conditions particulières de concentration en polymère, en sel et de température. Les polyélectrolytes jouent un rôle essentiel dans la protection de surfaces. Par exemple l'addition de copolymères de poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [32, 33]. Les complexes de polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [34].

Une des propriétés caractéristiques des surfactants est leur tendance à s'agréger en solution ou à l'interface. Ceci conduit à la micellisation en solution aqueuse et à la formation des films sur l'interface liquide/air et solide/liquide. Les propriétés émergent de différentes propriétés de la solubilité des parties hydrophiles et hydrophobes de tensioactif. Beaucoup de processus que nous rencontrons quotidiennement peuvent être consacrés à la connaissance des propriétés d'adsorption. Ceci vient de l'adsorption de surfactant étant une partie principale de plusieurs applications telle que le nettoyage, la détergence, la dispersion, la flottation et la lubrification. [35, 36]

Les polymères amphiphiles forment une classe importante regroupant des types très divers de macromolécules depuis des protéines et les polymères naturels.

Les différentes études réalisées dans ce domaine montrent que ces polymères sont aptes à développer en présence d'eau des associations intramoléculaires qui conduisent à la formation de micro-domaines hydrophobes. La présence de deux parties antagonistes dans une même structure confère à la famille des amphiphiles des propriétés caractéristiques en présence d'eau, comme l'adsorption aux interfaces, l'auto-organisation dans des micelles ayant des géométries variables.

Cependant jusqu'à nos jours, les études physico-chimiques engagées dans cette thématique montrent la difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres dont les plus importants sont: la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité et la densité des groupements hydrophobes etc.

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants.

On peut modifier les propriétés de P4VP par greffage de nombreux substituant. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substitués et des polyvinylpyridines (PVP) correspondants par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.[37]

Les échantillons choisis pour réaliser cette étude sont: copolymère (4-vinylpyridine-G-bromo octane), avec un taux de quaternisation égal respectivement 20%, 50% et 85%.

Dans cette partie de travail on s'est intéressé à étudier le comportement tensiométrique des copolymères (4-vinylpyridine-G bromo octane), (P4VPC₈) 20%, (P4VPC₈) 50% et (P4VPC₈) 85%, en le comparant avec celui du fameux tensioactif chlorure n-dodecyl pyridinium (DPC).

III.5.2. Résultats et discussion

III.5.2.1. effet de degré de neutralisation α sur la variation de la tension de surface des copolymère P4VP-C8

Dans cette partie de travail nous allons interpréter quelques résultats tensiométriques réalisés sur le P4VPC₈20%, P4VPC₈50% et P4VPC₈85% en fonction de degré de neutralisation α .

La figure III.33 représente la variation de la tension de surface d'une solution aqueuse de copolymère P4VPC₈ (20%) en fonction de degré de neutralisation α , pour différentes valeurs de concentrations. Pour les valeurs de concentrations en copolymère qui varient de 0,0125g/ à 0,05g/l, la tension superficielle diminue dans le domaine de degré de neutralisation α [10^{-1} , 5×10^{-1}], puis elle augmente dans le domaine de α [5×10^{-1} , 7×10^{-1}], et au-delà de cet intervalle elle diminue. Dans le cas où la concentration en copolymère varie entre 0,075g/l à 0,75g/l, la tension superficielle augmente dans le domaine de α [10^{-1} , 7×10^{-1}], puis elle diminue. L'augmentation de la tension superficielle s'explique par la réduction de l'adsorption de la partie hydrophobe. La chute de la tension superficielle revient au phénomène d'adsorption, où la partie hydrophobe s'adsorbe à l'interface eau-air.

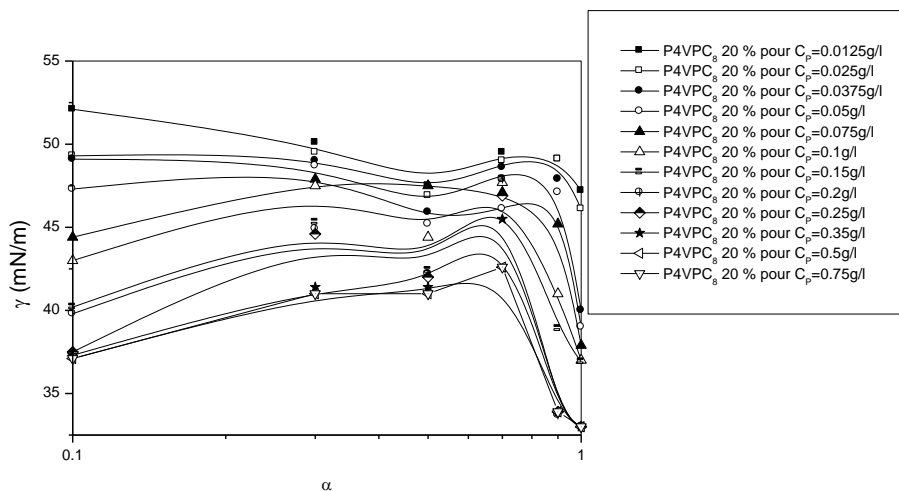


Figure III. 33: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%) et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C

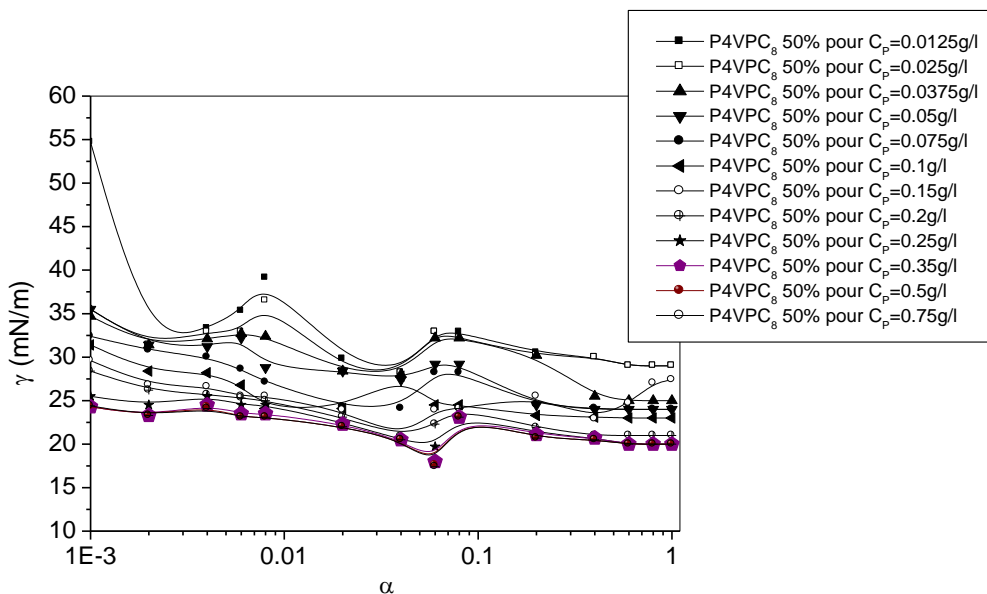


Figure III.34: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%), solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C

La figure III.34 représente la variation de la tension de surface de copolymères bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium, P4VPC8 (50%) en fonction de α à $T=25^{\circ}\text{C}$; à différentes concentrations en polymère. Sur cette figure on remarque que la tension superficielle diminue en fonction de la concentration. A une concentration fixe en polymère, la tension superficielle diminue en fonction de α . A partir de la valeur de $\alpha=3\times 10^{-1}$, la tension de surface se stabilise. Ce comportement reflète l'existence des micro-domaines, dont le cœur est la partie hydrophobe. Dans le domaine de concentrations $[0,125, 0,1]\text{g/l}$, l'allure des courbes de la variation de la tension superficielle du copolymère P4VPC8_{50%} en fonction de la concentration présente deux pics. Ceci est dû aux faibles quantités de longues de chaînes qui s'adsorbent à l'interface eau-air.

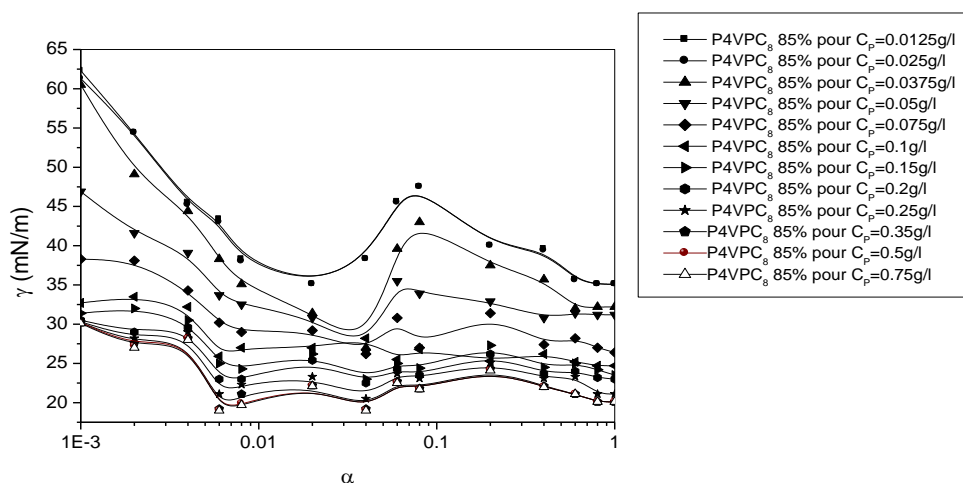


Figure III. 35: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%), solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C

Dans le domaine de concentrations $[0,15, 0,75]$ g/l, le premier pic est disparu. Cela veut dire que l'augmentation de α a pour effet d'améliorer le comportement tensioactif du copolymère, et de minimiser la tension de surface de l'eau.

La figure III.35 représente la variation de la tension de surface du copolymères de (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) en solution aqueuse, P4VPC8 (85%) en fonction de degré de neutralisation α à $T=25^{\circ}\text{C}$, pour différentes concentrations en polymère. La différence entre les résultats de cette figure

et ceux de la figure précédente se situe dans la présentation d'un seul pic pour les faibles concentrations en polymère. Plus la concentration en polymère augmente plus le pic est disparu, sur tout le domaine de degré de neutralisation. Ceci est dû d'une part au degré de neutralisation α qui ouvre les chaînes, alors l'augmentation de l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface eau-air; et par conséquent l'amélioration du comportement tensioactif du copolymère, et d'autre part, par la forte quantité des chaînes hydrophobes qui se regroupent en formant des « blobs » (sous forme des micelles par analogie avec les surfactants modèles), où la saturation de l'interface eau-air [38]. Dans l'intervalle de degré de neutralisation α [$5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2}], la tension superficielle augmente pour les quatre premières valeurs de concentrations. Ceci est expliqué par la désorption du copolymère qui migre vers l'eau, à cause des interactions hydrophobes-hydrophiles. Au-delà de ce domaine, la tension superficielle de la solution diminue puis se stabilise à partir une valeur de degré de neutralisation égale à 4×10^{-1} . Cette chute de la tension revient à l'adsorption des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air, et la stabilisation est due à la formation des micro-domaines dont le cœur est partie hydrophobe. Pour les fortes concentrations en copolymère, l'allure des courbes de la variation de la tension superficielle est confondue, cela confirme que l'augmentation de degré d'ionisation ne change pas beaucoup la tension de surface.

III.5.2.2. Effet de la concentration sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP-C8

Dans cette partie de travail nous allons interpréter quelques résultats tensiométriques obtenus, en variant respectivement la concentration des copolymères P4VPC₈ 20%, . P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%.

La figure III. 36 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%) et du DPC, en faisant varier le degré de neutralisation α . D'après cette figure, la variation de la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en copolymère, pour α allant de 0.1 à 0.5, jusqu'à une certaine valeur de concentration égale à 0.24g/l où la variation de la tension de surface se stabilise. Quand $\alpha=0.6$ et $\alpha=0.8$, la tension superficielle diminue avec la concentration en copolymère jusqu'à une valeur égale à 45mN/m, dans le domaine de concentration [0.01 - 0.073]g/l, puis elle augmente légèrement jusqu'à une valeur égale à 47,93mN/m dans le domaine de concentration [0.073 - 0.24]g/l et après cette

concentration la tension superficielle diminue. La diminution de la tension superficielle s'explique par l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface eau-air [39], et la stabilisation est dû à la saturation de l'interface eau-air et à la formation des micro-domaines dont le cœur est la partie hydrophobe. L'absence du caractère tensioactif dans le domaine de concentrations $[0.07 \text{ } 0.24]\text{g/l}$, s'explique par l'adoption d'une conformation telle que la partie hydrophobe est protégé par la partie hydrophile.[40]

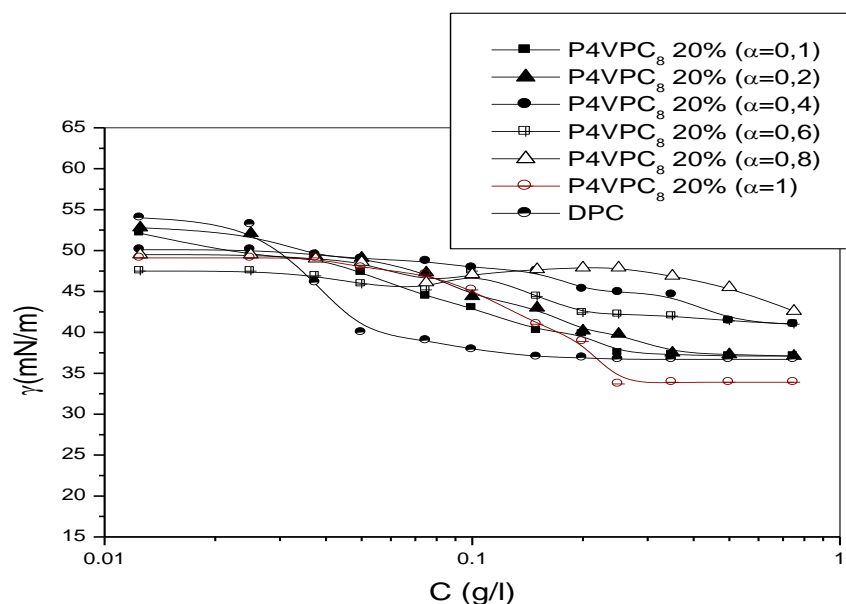


Figure III. 36: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%) et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C.

Après cette concentration la stabilisation s'explique par les interactions hydrophobes-hydrophobes qui prédominent les répulsions électrostatiques et les interactions hydrophobes-hydrophiles. On remarque aussi qu'à de faibles concentrations, la tension superficielle du copolymère en solution aqueuse est plus petite que celle de chlorure de N-dodécyle pyridinium. Le degré de neutralisation a pour effet de minimiser la tension superficielle de l'eau. En effet, la densité de charge devient importante ce qui induit à la répulsion électrostatique entre les chaînes et par conséquent l'ouverture des chaînes du copolymère P4VPC8-20%, qui augmente la mobilité des chaînes au sein de la solution d'où l'adsorption à l'interface eau-air.

La figure III.37 représente la variation de la tension de surface de la solution en fonction du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC8 (50%) en faisant varier le degré de neutralisation $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha = 2.10^{-3}$, 4.10^{-3} , 6.10^{-3} , 8.10^{-3} , 10^{-2} , 2.10^{-2} et 4.10^{-2} ; et le tensioactif chlorure n-dodecyl pyridinium à T=25 °C. On remarque que l'allure des courbes de la variation de la tension de surface en fonction de la concentration en copolymère est similaire à celle de tensioactif modèle DPC.

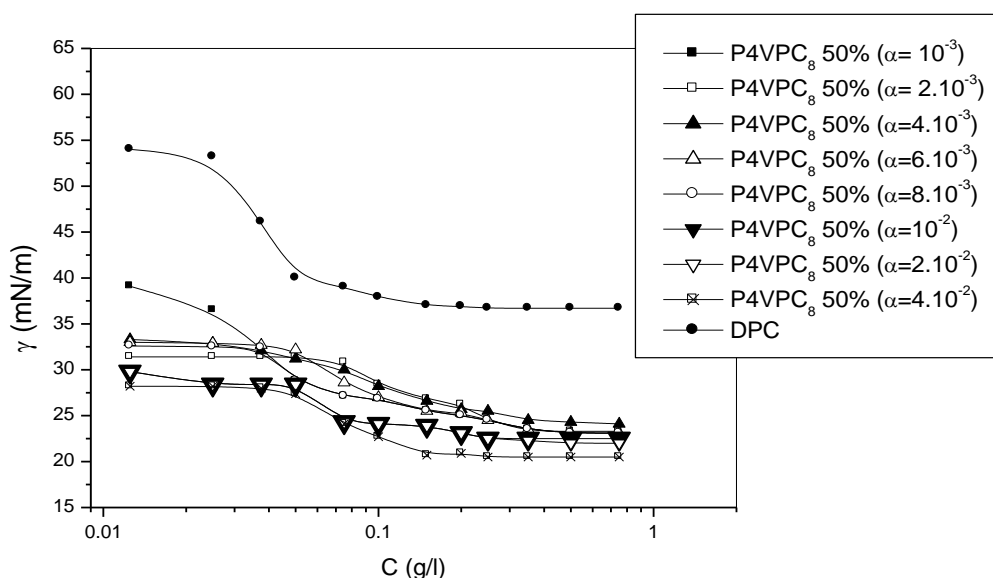


Figure III.37: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C

Dans le domaine de concentration [0.01 – 0.05]g/l, la variation de la tension de surface présente un palier. Dans le domaine de concentrations [0.05 – 0.24]g/l, la tension de surface de la solution diminue et au-delà de cette concentration la variation de la tension de surface se stabilise. L'existence du palier à de faibles concentrations en copolymère s'explique par la faible adsorption à l'interface eau-air, qui est dû aux faibles quantités des chaînes hydrophobes. La diminution de la tension de surface s'explique par le phénomène d'adsorption des groupes hydrophobes à l'interface eau-air. La stabilisation à de fortes concentrations est dû à la saturation de l'interface eau-air, et à la formation des micro-domaines

(appelé pseudo-micelle ou micelles intra-chainées) [7], [41], [42], où le fond est la partie hydrophobe et la partie hydrophile est en contact avec l'eau. L'ajout des gouttelettes de HCl minimise la tension de surface de la solution de 40mN/m pour $\alpha=10^{-3}$ à 27.8mN/m pour $\alpha=10^{-2}$. La variation de la tension de surface de la solution est $\Delta\gamma=12.2\text{mN/m}$. De ceci on peut conclure que l'augmentation de α favorise la diminution de la tension de surface et par conséquent rend le comportement du copolymère similaire à celui du tensioactif cationique modèle DPC.

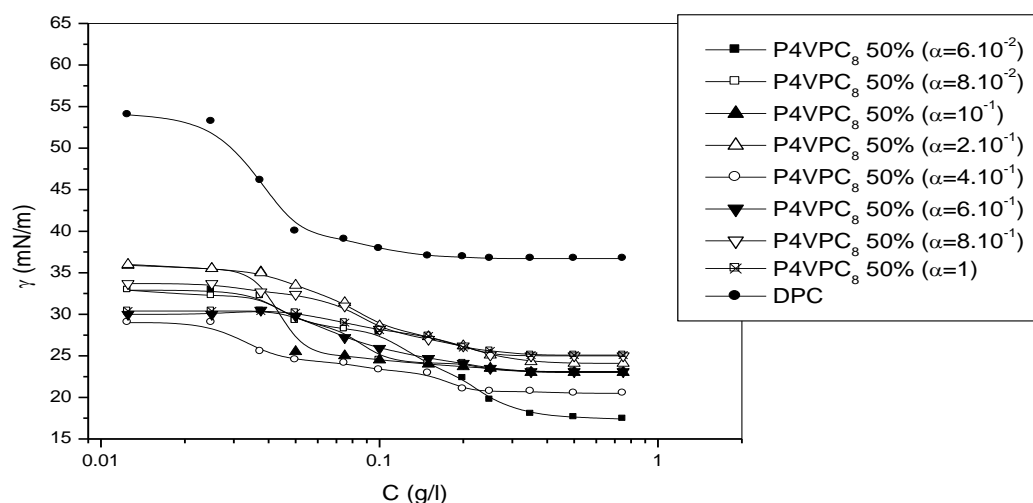


Figure III.38: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C

La figure III.38 représente la variation de la tension de surface de la solution en fonction la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%), et le tensioactif chlorure N-dodecyl pyridinium à différentes valeurs de $\alpha=6\times 10^{-2}$, $\alpha=8\times 10^{-2}$, $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$, et 1; à $T=25^\circ\text{C}$. Sur cette figure, on remarque que l'ajout des gouttelettes de HCl provoque une réduction de la tension de surface de la solution. L'allure des courbes de la variation de la tension de surface de la solution est similaire à celle de tensioactif modèle chlorure N-dodecyl pyridinium. Dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 3.6\times 10^{-2}]\text{g/l}$, on a l'apparition du palier.

Ceci est expliqué par le début d'adsorption des chaînes à l'interface eau-air (partie hydrophobe est en contact avec l'eau, et partie hydrophile en contact avec l'eau). La variation de la tension de surface de la solution diminue avec la concentration en copolymère dans le domaine $[3.6 \times 10^{-2}, 0.24]$ g/l, et après cette concentration la variation se stabilise. La diminution est due à l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface eau-air. La stabilisation est expliquée par l'affinité des parties hydrophobes (formation des micro-domaines soluble dans l'eau, ou micelles intra-chaînes) par analogie avec les tensioactifs [43]. Ce genre de systèmes est appelé pseudo-micelles. De ces trois dernières figures, on peut conclure l'augmentation de α ne change pas la valeur de la concentration micellaire critique (par analogie avec les tensioactifs), de même échantillon possédant de différents taux de quaternisation [43].

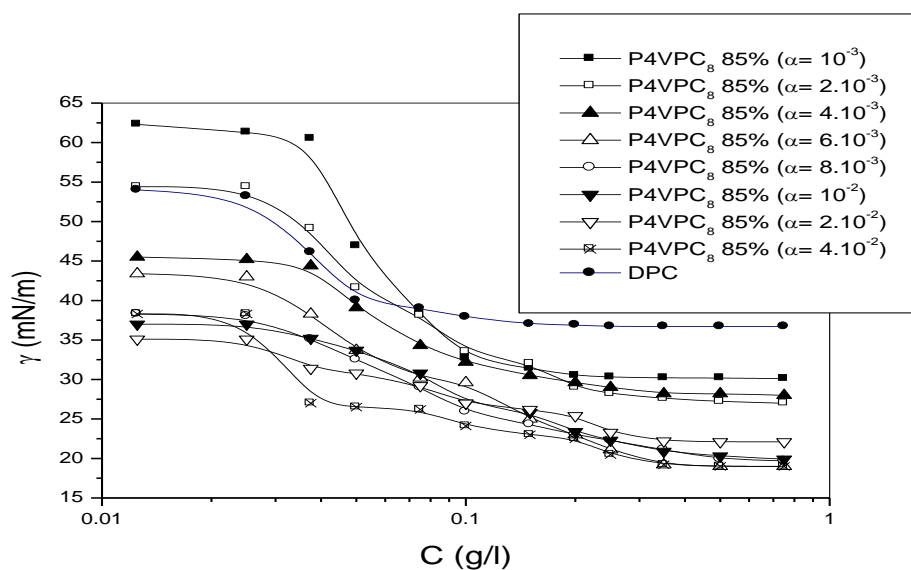


Figure III.39: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C

La figure III.39 représente la variation de la tension de surface de la solution en présence du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC8 (85%) avec différentes concentrations, et à des valeurs de $\alpha = 10^{-3}$, $\alpha = 2.10^{-3}$, 4.10^{-3} , 6.10^{-3} , 8.10^{-3} , 10^{-2} , 2.10^{-2} et 4.10^{-2} ; et le tensioactif chlorure n-dodecyl pyridinium ; à $T=25$ °C. sur cette figure on remarque que le copolymère possède un

comportement similaire à celui de DPC, en suivant l'allure des courbes de la variation de la tension de surface du copolymère en solution aqueuse en fonction de ses concentration. Quand $\alpha=10^{-3}$ et $\alpha=2 \times 10^{-3}$, la tension superficielle du copolymère P4VPC_{85%} en solution aqueuse est supérieure à celle de DPC, dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 0.05]$ g/l, par contre elle est inférieure à celle de DPC dans le domaine $[0.05, 1]$ g/l. A de faibles concentrations, peu de groupes hydrophobes et les interactions électrostatiques prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes. Au fur et à mesure que la concentration en copolymère augmente, l'adsorption de la partie hydrophobe est améliorée et par conséquent la réduction de la tension de surface de la solution. L'allure de toutes les courbes de la variation de la tension de surface du copolymère en solution aqueuse est similaire à celle de DPC. A de faibles concentrations en copolymère, on remarque un palier (peu de groupes hydrophobes et une faible adsorption). Diminution régulière, dans le domaine de concentration $[0.037, 0.24]$ g/l, et après cette concentration la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère se stabilise. La chute de la tension de surface de la solution revient à l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface eau-air, et le palier s'explique par l'affinité des groupes hydrophobes (formation des agrégats soluble dans l'eau). [43] Pour α allant de 4×10^{-3} à 4×10^{-2} , la variation de la tension de surface de la solution est plus petite que celle de DPC sur tout le domaine de la concentration en copolymère. En effet, le degré de neutralisation α ouvre les chaînes, ce qui entraîne une augmentation de l'adsorption des groupes hydrophobes et par conséquent la réduction de la tension de surface de la solution. Pour $\alpha=10^{-3}$, (A de faibles concentrations en copolymère), la tension de surface maximale est autour de 62.58mN/m, elle est égale à celle de l'eau à 25 °C, puis elle diminue jusqu'à une valeur égale à 30.39mN/m (a de fortes concentrations en copolymère). Alors l'augmentation de la concentration en copolymère a pour effet de réduire la tension de surface de la solution, telle que $\Delta\gamma=32.19$ mN/m. Même, l'augmentation de α a pour effet de minimiser la tension de surface de la solution, telle que $\Delta\gamma=27.34$ mN/m.

La figure III.40 représente la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC8 (85%) à des valeurs de $\alpha = 6.10^{-2}$, $\alpha = 8.10^{-2}$, $\alpha = 10^{-1}$, $\alpha = 2.10^{-1}$, $\alpha = 4.10^{-1}$, $\alpha = 6.10^{-1}$, $\alpha = 8.10^{-1}$ et $\alpha = 1$; et le tensioactif cationique chlorure n-dodecyl pyridinium à T=25 °C. Sur cette figure on remarque que toutes les allures des courbes de la variation de la tension de surface de la solution sont similaires à celle du

tensionactif cationique DPC. L'ajout du copolymère à la solution provoque une diminution de la tension de surface. A une concentration fixe en copolymère, la tension superficielle diminue en

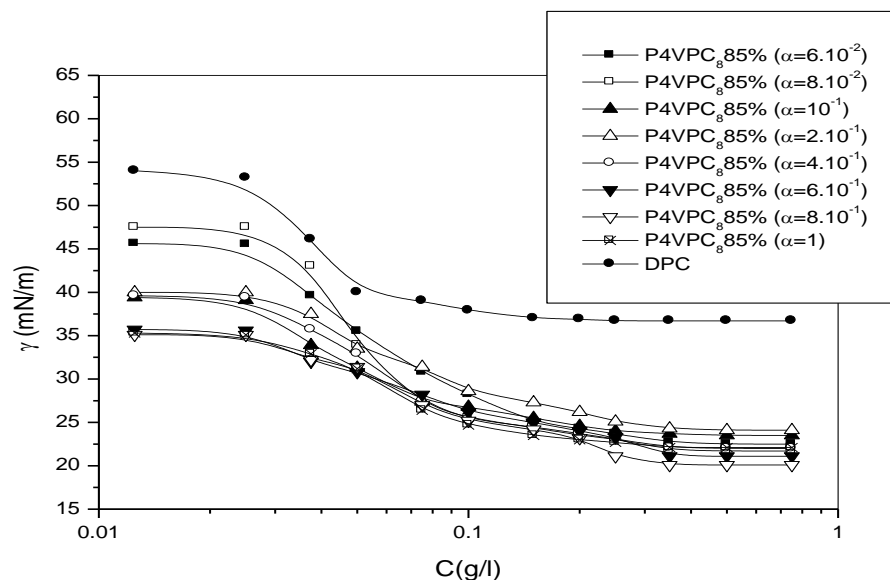


Figure III.40: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (85%) et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C

fonction de degré de neutralisation α . Ce dernier a pour effet d'ouvrir les chaînes et par conséquent facilite l'adsorption des chaînes à l'interface eau-air. Dans le domaine de concentration $[10^{-2} \text{ } 0.025]\text{g/l}$, on remarque un palier, où l'adsorption est faible. Dans le domaine $[0.025 \text{ } 0.24]\text{g/l}$, la diminution est rapide, et au-delà de cette concentration la variation se stabilise. La palier s'explique par la faible adsorption des chaînes. la diminution revient à l'adsorption des chaînes à l'interface eau-air.

La figure III.41 représente la variation de la tension de surface de la solution éthanol-eau en fonction de la concentration du poly(4-vinylpyridine) P4VP en faisant varier le degré de neutralisation α . D'après cette figure, la variation de la tension de surface de la solution (mélange éthanol-eau) est constante en fonction de la concentration en polymère P4VP pour α 0.1 et 0.2. Par contre lorsqu'on augmente le

degré de neutralisation α de 0.2 jusqu'à 1 l'allure des courbes de la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en polymère P4VP change et la tension de surface de la solution augmente en au-delà d'une certaine concentration en polymère. La tension de surface de la solution diminue dans l'intervalle de concentration [0.01mg/ml-0.04mg/ml] pour $\alpha=0.2$ jusqu'à $\alpha=0.6$. La tension de surface de la solution diminue de 55mN/m pour $\alpha=0.2$ jusqu'à 42mN/m pour $\alpha=0.6$ avec une concentration en polymère P4VP de 0.01mg/ml, En effet dans le domaine des faibles concentrations les chaînes des polymères sont étendue et libres en solution, alors les parties hydrophobes du polymère ont tendance à s'adsorber à l'interface et par conséquent minimiser la tension de surface de la solution.

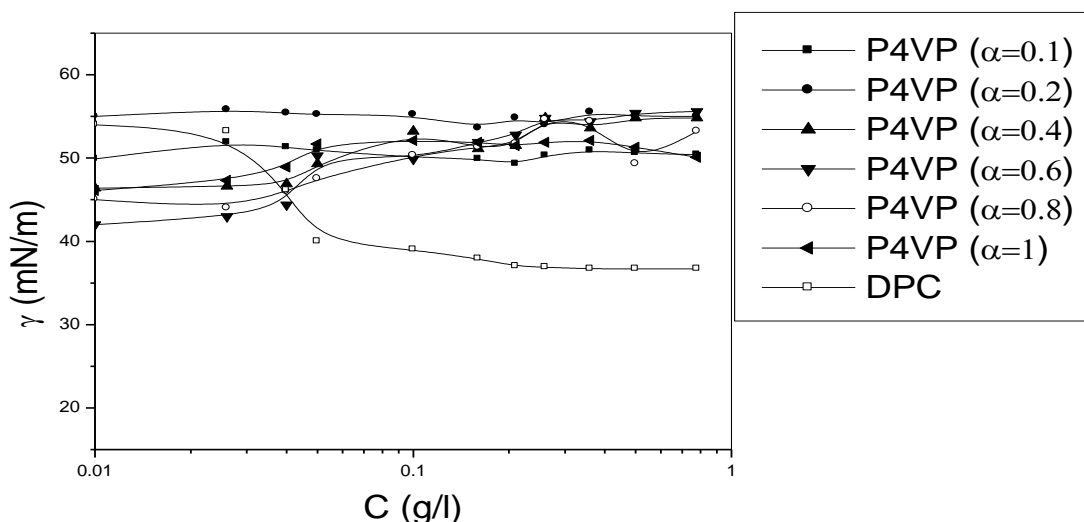


Figure III. 41: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en polymère P4VP, solvant: eau/éthanol (97/3: v/v), température: 25°C

Au fur et à mesure que la concentration du polymère augmente, 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 par conséquent la partie hydrophobe du polymère est de plus en plus attiré dans la solution éthanol-eau par la partie hydrophile ce qui amène à la réduction de l'adsorption et une augmentation de la tension de surface et elle atteint celle de la solution eau-éthanol du polymère préparé à partir de $\alpha=0.2$ qui est égale à 55.6Mn/m. Le polymère à un comportement polyélectrolyte dans l'intervalle de concentration [0.04mg/ml-0.78mg/ml]. Cela veut dire que le rôle polyélectrolyte prédomine celui de surfactant (transition polyélectrolyte-surfactant est incomplète par le nombre

insuffisant des groupes hydrophobes et par la charge des protons H^+ qui fait l'écrantage entre les groupes hydrophobes [45]. Quand α devient supérieure à 0.6, la tension de surface de la solution augmente dans l'intervalle de concentration [0.01mg/ml-0.04mg/ml], lorsqu'on augmente le degré de neutralisation α , le taux de charge du polymère augmente et la partie hydrophobe adsorbée à l'interface de la solution devient moins importante par rapport à celle du polymère avec $\alpha=0.6$. La variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en polymère atteint son maximum pour $\alpha=0.6$.

III.5.2.3. Effet de taux de quaternization sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP-C8.

L'analyse des résultats de la figure III.42 montre que copolymère P4VPC8 85% possède une tension superficielle plus grande que celle de DPC; et une allure de courbe identique de celle de ce tensioactif. Le P4VPC8 50% possède une tension superficielle maximale égale à celle de DPC; l'allure de courbe est différente de celle de tensioactif. Dans le domaine de concentration [0.012, 0.024] g/l, la diminution de la tension de surface est brusque; puis elle diminue légèrement jusqu'à une valeur de concentration de l'ordre de 0.24 g/l au-delà de laquelle la tension devient constante.

La concentration micellaire critique (par analogie avec les surfactants classiques) de P4VPC8 85% est de l'ordre de 0.24g/l plus grande que celle de DPC.

Ces remarques peuvent être expliquées comme suit:

Le copolymère P4VPC8 85% possède un nombre suffisant de chaînes hydrophobes ce qui implique que les interactions hydrophobes-hydrophobes prédominent celles électrostatiques et hydrophiles-hydrophobes; d'où la formation facile des micelles après la saturation de l'interface eau-air.

Le copolymère P4VPC8 50% contient un nombre insuffisant de chaînes hydrophobes par rapport à celui du P4VPC₈ 85%, ce qui implique que les interactions électrostatiques et hydrophobes-hydrophiles sont plus puissantes que celles hydrophobes-hydrophobes; d'où difficile de former des micelles, et absence de changement de pente (dans la littérature appelé pseudo-micelles) [45].

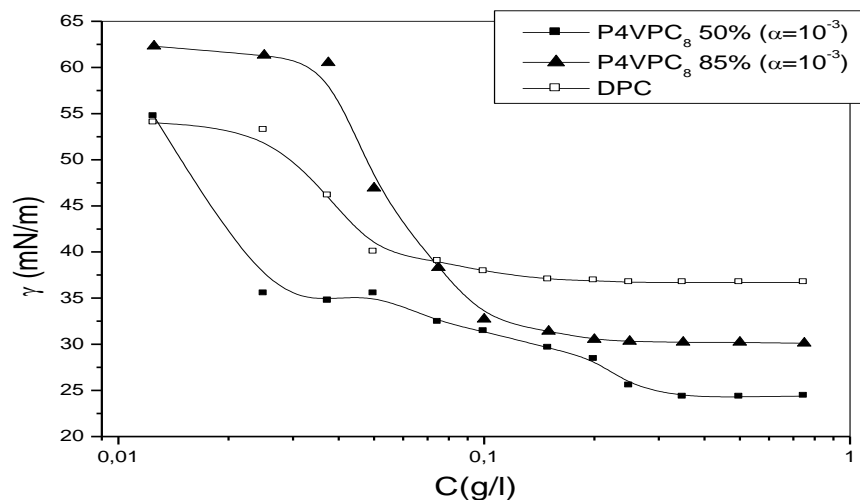


Figure III.42: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-3} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C .

La figure III.43 représente la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration des deux copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%, à une valeur de $\alpha = 2 \times 10^{-3}$. L'analyse des résultats de cette figure montre que le comportement des copolymères tend vers celui d'un tensioactif en variant α de 10^{-3} à 2×10^{-3} . Les tensions superficielles de la solution diminuent d'une façon remarquable en fonction de la concentration des copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%. La tension de surface maximale de P4VPC₈ 50% est plus petite que celle de P4VPC₈ 85, sur tout le domaine de concentrations. On remarque aussi que les deux copolymères possèdent une même valeur concentration micellaire critique égale à 0.24g/l. Le rapport hydrophobe- hydrophile est égal à 1 pour le P4VPC₈ 50%; or que pour P4VPC₈ 85% ce rapport est supérieur à 1. On peut conclure que non seulement le rapport des interactions hydrophobes-hydrophobes qui améliorent le comportement tensioactif, mais aussi le rapport hydrphobes- hydrophiles joue un rôle très important

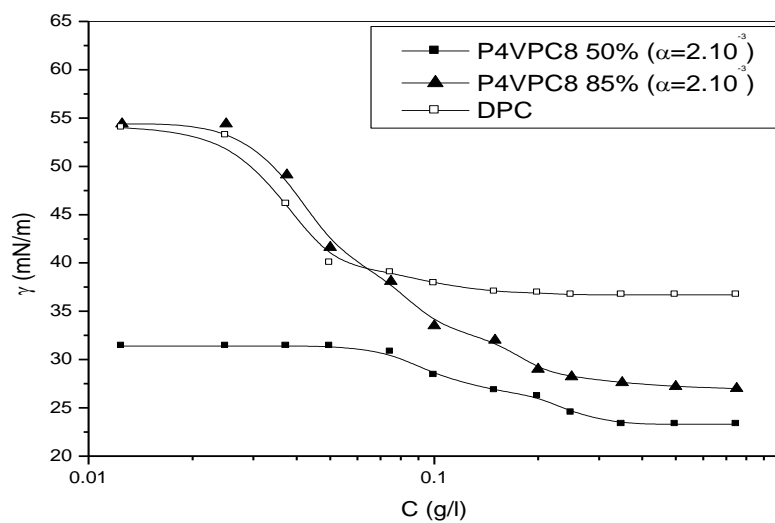


Figure III.43: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 2.10^{-3} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

La figure III.44 représente une étude comparative entre le comportement tensioactif du DPC, et celui des deux copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%, pour une valeur de α fixe égale à 4.10^{-3} .

En examinant les résultats de cette figure on peut dire que l'augmentation de $\alpha = 2 \times 10^{-3}$ à $\alpha = 4 \times 10^{-3}$ diminue la tension superficielle maximale de la solution, en fonction de la concentration des deux copolymères P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%).

Les deux échantillons possèdent la même valeur de concentration micellaire critique (cmc)(0.24g/l)(même valeur pour $\alpha = 2 \times 10^{-3}$). Ceci peut être expliqué par le rôle important des interactions hydrophobes-hydrophiles.

A partir des deux figures III. 43 et III. 44 on peut conclure que:

- * l'augmentation légère de α ne change pas la valeur de la concentration micellaire critique (cmc) des échantillons de même longueur de chaînes et de taux de quaternisation différents.

- * le taux de quaternisation n'influe pas sur la valeur numérique de cmc.

- * une légère augmentation de α résulte une diminution remarquable de la tension superficielle de la solution.

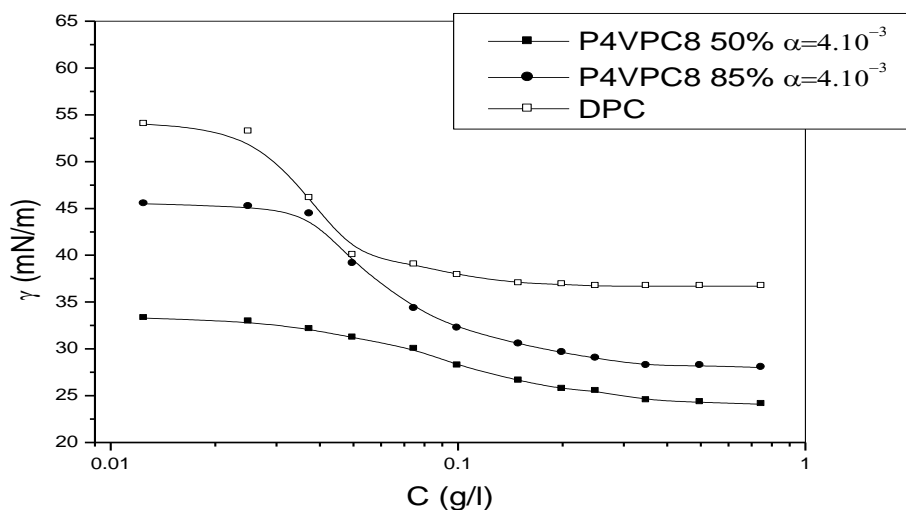


Figure III.44: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 4.10^{-3} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

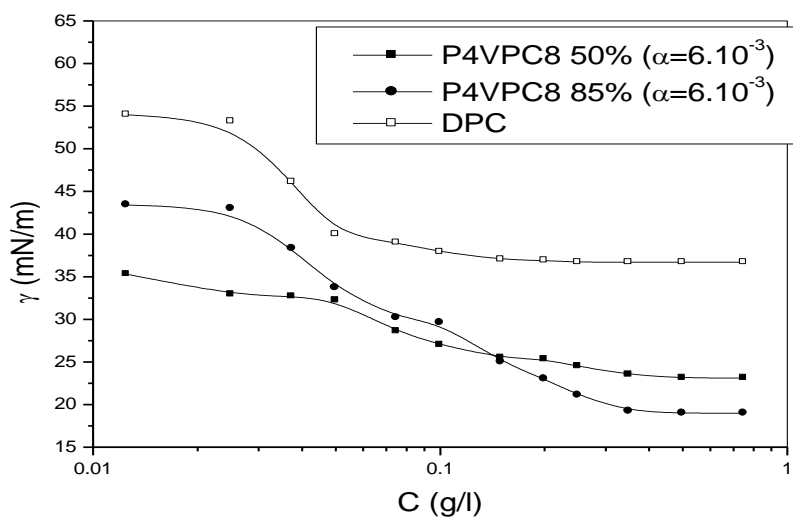


Figure III.45: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 6.10^{-3} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

L'analyse des résultats représentés sur la figure III.45 montre que la tension superficielle de la solution est plus petite que celle de DPC, en fonction de la concentration des deux copolymères P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%). Les copolymères P4VPC8 50% et P4VPC8 85% montrent un bon comportement tensioactif, tel que la tension superficielle de la solution est plus petite que celle de DPC, sur tout le domaine de concentrations des deux copolymères. L'allure de la courbe de la variation de la tension de surface de la solution est similaire à celle de DPC. Les deux courbes s'interpénètrent à une concentration égale à 0.14 g/l, au delà de laquelle la diminution devient très faible. Dans le domaine de concentrations $[10^{-2} \text{ } 0.14] \text{ g/l}$, la tension superficielle de la solution avec la concentration en copolymère P4VPC₈ 50% est plus petite que celle du copolymère P4VPC₈ 85%, et vis versa au-delà de cette concentration. Ceci est expliqué par les interactions hydrophobes-hydrophobes qui prédominent les interactions répulsives électrostatiques et interactions hydrophobes – hydrophiles.

De ces résultats on peut conclure que la condition principale pour avoir un comportement tensioactif est :

■ **Le rapport entre la partie hydrophobe et hydrophile égale à 1.**

La figure III.46 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à $8 \cdot 10^{-3}$, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. Sur cette figure on remarque que la variation de la tension superficielle de la solution en fonction de la concentration des deux copolymères est plus petite que celle du tensioactif cationique le chlorure de N-dodecylpyridinium (DPC). Ces copolymères ont la même valeur de tension superficielle maximale égale à 38.55 mN/m, et s'interpénètrent à une tension égale à 26.78 mN/m (le point de changement de pente des allures de ces deux copolymères). Ces systèmes sont appelés pseudo_micelles ou micelles intrachaines, malgré l'absence de la CMC [45]. La valeur maximale de la tension superficielle pour $\alpha=8 \times 10^{-3}$ est inférieure à celle pour $\alpha=6 \times 10^{-3}$, d'où l'augmentation de la quantité HCl dans la solution diminue la tension superficielle de l'eau. La question qui se pose: à quelle valeur de α le comportement de ces systèmes reste le même.

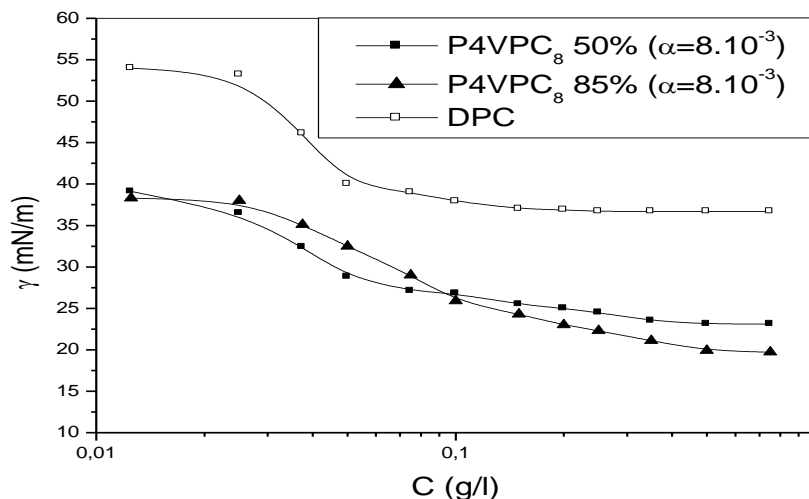


Figure III.46: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 8.10^{-3} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

La figure III. 47 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-2} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C .

Sur cette figure on remarque que la tension superficielle de la solution est plus petite que celle de DPC, en fonction de la concentration des deux copolymères P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%). Ces deux échantillons ont des valeurs de tension superficielle maximales différentes. La tension de surface maximale de la solution en fonction de la concentration du P4VPC8 (50%) égale à 29.87 mN/m, or que celle de P4VPC8 (85%) égale à 37.00 mN/m. L'allure des courbes de la variation de la tension de surface des deux copolymères s'interpénètrent à une concentration égale à 0.22g/l, au dessous de laquelle la tension superficielle de la solution avec la concentration en copolymère P4VPC8 (50%) est plus petite que celle de P4VPC8 (85%).

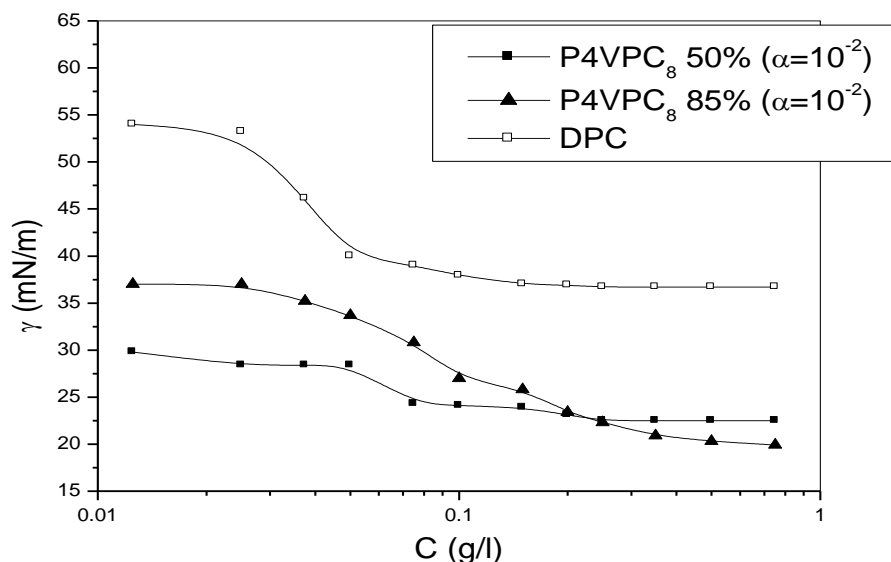


Figure III.47: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-2} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

Les deux copolymères possèdent la même concentration micellaire critique qui est égale à 0.24g/l , à partir de laquelle la variation de tension de surface se stabilise. Ceci revient à la formation des micro-domaines dont le cœur est la partie hydrophobes.

La figure III.48 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à $2 \cdot 10^{-2}$, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

L'analyse des résultats de la figure III. 48 montre que l'allure des courbes de la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration des deux copolymères P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) ressemble celle de DPC. La variation de la tension de surface de la solution avec la concentration des deux copolymères est plus petite que celle de DPC. Dans le domaine de concentration $[10^{-2} \quad 0.24]\text{g/l}$, la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration du copolymère P4VPC₈ 50% est plus petite que celle du copolymère P4VPC₈ 85%. Au-delà de 0.24g/l , la variation de la tension de surface se stabilise, où la saturation de l'interface eau-air.

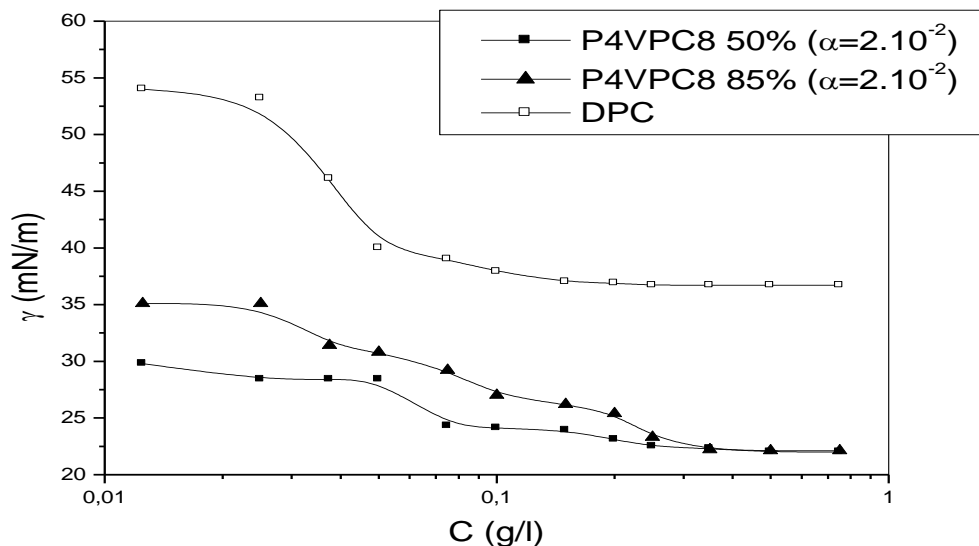


Figure III.48: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 2.10^{-2} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

De ceci, on peut conclure que l'ajout de cette quantité de HCl ne provoque pas un changement du comportement des deux copolymères (même CMC que celle pour $\alpha = 10^{-2}$).

L'analyse des résultats de la figure III.49 montre que le passage de $\alpha = 2 \times 10^{-2}$ à $\alpha = 4 \times 10^{-2}$ change le comportement des deux échantillons (P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%)), telle que les courbes de la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration de ces deux copolymères s'interpénètrent à une concentration égale à 0.037g/l, différente à celle pour $\alpha = 2 \times 10^{-2}$ ($C_{P_0} = 0.35\text{g/l}$). Les résultats expérimentaux de P4VPC8 (50%) montrent une valeur de CMC=0,24g/l. Le copolymère P4VPC8 (85%) montre une valeur de concentration égale à 0.24g/l à partir de laquelle la diminution de la tension de surface se stabilise (saturation de l'interface eau-air). A partir d'une concentration égale à 0,24g/l (deuxième point d'intersection des deux courbes), la variation de la tension superficielle devient constante (formation des agrégats dont le centre est la partie hydrophobe)[45].

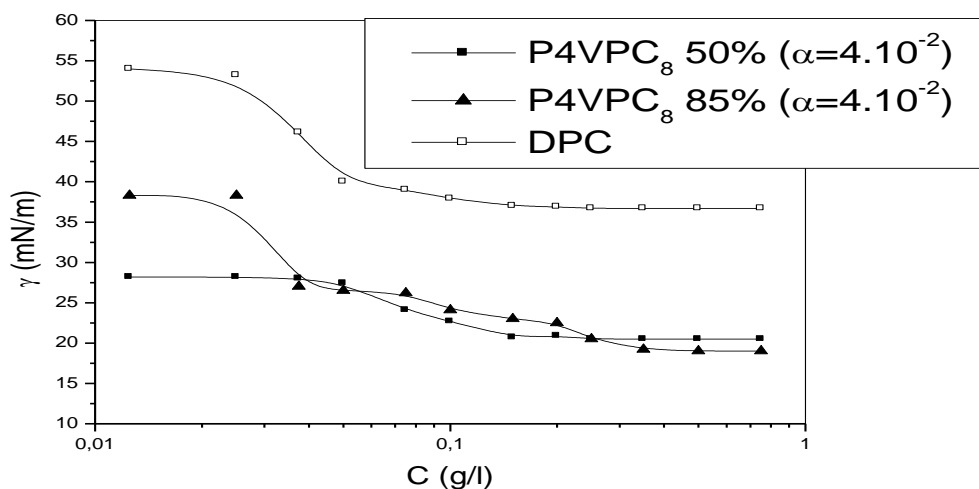


Figure III.49: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 4.10^{-2} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

L'analyse des résultats représentés sur la figure III.50 montre que le passage de $\alpha = 4 \times 10^{-2}$ à $\alpha = 6 \times 10^{-2}$ provoque un changement de l'allure de la courbe de la variation de la tension de surface avec la concentration de P4VPC8 (50%) et non pas celle du copolymère P4VPC8 (85%). En suivant l'allure de courbe de la variation de la tension de surface du P4VPC8 (50%), on remarque que la tension superficielle maximale égale à 32.7 mN/m supérieure à celle de même échantillon, pour $\alpha = 4 \times 10^{-2}$. Dans l'intervalle de concentration $[3 \times 10^{-2}, 10^{-1}] \text{ g/l}$, la diminution devient faible. Ceci est expliqué par le début d'adsorption de copolymère à l'interface eau-air (partie hydrophobe en contact avec l'air et partie hydrophile en contact avec l'eau). Dans le domaine de concentration $[10^{-1}, 2.5 \times 10^{-1}] \text{ g/l}$, la diminution est très rapide (l'adsorption rapide résulte la saturation de l'interface). Au-delà de cette concentration la variation de la tension de surface devient constante. Ceci est expliqué par l'affinité des parties hydrophobes (formation de micro-domaines solubles dans l'eau). Les résultats expérimentaux de P4VPC8 (85%) montrent que dans le domaine de concentration $[10^{-2}, 2.5 \times 10^{-2}] \text{ g/l}$, la variation est plus au moins constante (le début d'adsorption à l'interface).

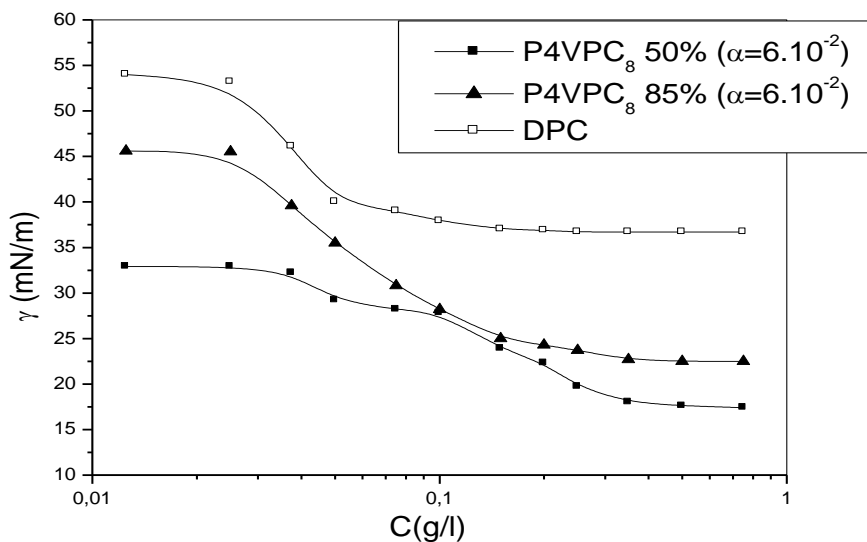


Figure III.50: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%), et du DPC à une valeur de α égale à $6 \cdot 10^{-2}$, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

Dans l'intervalle de concentration $[2.5 \times 10^{-2}, 10^{-1}]$ g/l, la diminution de la tension de surface devient rapide. Cette diminution revient à l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface de la solution/air. Au-delà de cette concentration, la variation de la tension devient constante. En effet, l'affinité entre les parties hydrophobes résulte une formation des agrégats hydrophiles dans l'eau.

L'analyse des resultants de la figure III.51 montre que la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration des deux copolymères P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) est plus petite que celle du tensioactif cationique DPC. Les deux copolymères s'interpénètrent à une valeur de concentration égale à 10^{-1} g/l, au-delà de cette concentration la diminution devient moins rapide. A de fortes concentrations de copolymères ($C_p \geq 0.24$ g/l), la variation des la tension de surface de la solution se stabilise. Alors les deux copolymères forment des agrégats (ou micelles intrachaines) soluble dans l'eau à la même valeur de concentration appelé concentration micellaire critique (par analogie avec tensioactif seul). L'ajout de la quantité de HCl ($\alpha = 8 \times 10^{-2}$) ne diminue pas la valeur maximale de la tension de surface de P4VPC₈ 85%. Ceci confirme que non seulement le rapport de la partie hydrophile/

la partie hydrophobe influe sur la variation de la tension superficielle, ainsi que le taux de quaternisation joue un rôle très important.

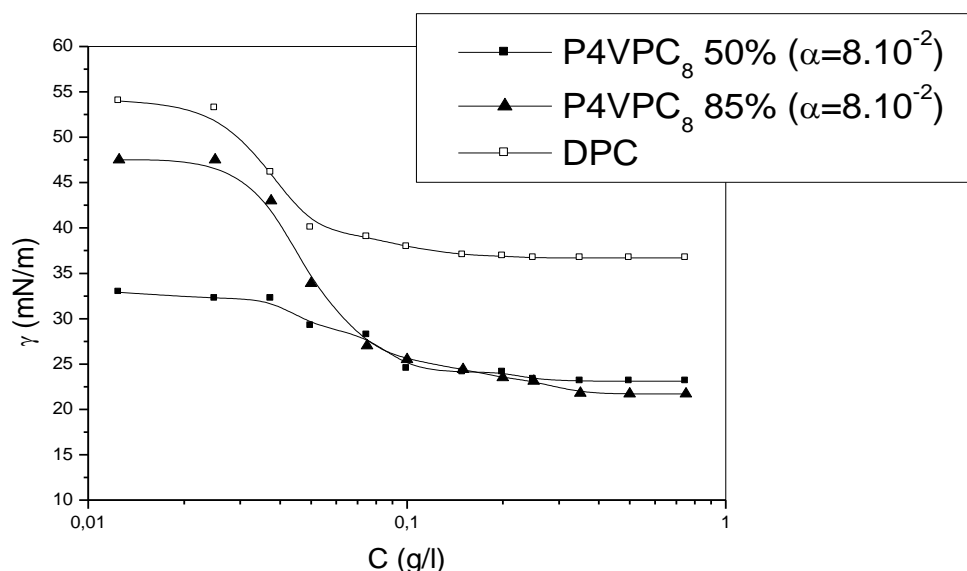


Figure III.51: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 8.10^{-2} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

La figure III.52 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-1} , à T= 25°C. Sur cette figure on remarque que les deux copolymères P4VPC₈ 50% et le P4VPC₈ 85 % possèdent un comportement similaire que celui de DPC; or que celui de P4VPC₈ 20% est différent. L'allure de la courbe de la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère est différente de celle du tensioactif DPC. Ce copolymère ne contient pas des chaînes hydrophobes suffisantes pour former des micro-domaines (effet des interactions intermoléculaires), alors il possède un comportement polyelectrolyte. Le copolymère P4VPC₈ 50% joue le rôle d'un bon tensioactif (Lors de la préparation de la solution cet échantillon contient de la mousse avant l'ajout de la première goutte de HCl). L'ajout de ce copolymère à la solution provoque une diminution de la tension de surface de l'eau, telle que $\Delta\gamma=20\text{mN/m}$. au fur et à mesure que la concentration en copolymère augmente, la tension superficielle de

la solution diminue et la transition polyélectrolyte-tensioactif est complète. On peut en déduire que pour avoir un échantillon tensioactif, il faut que le rapport des parties hydrophobes/ hydrophile =1.

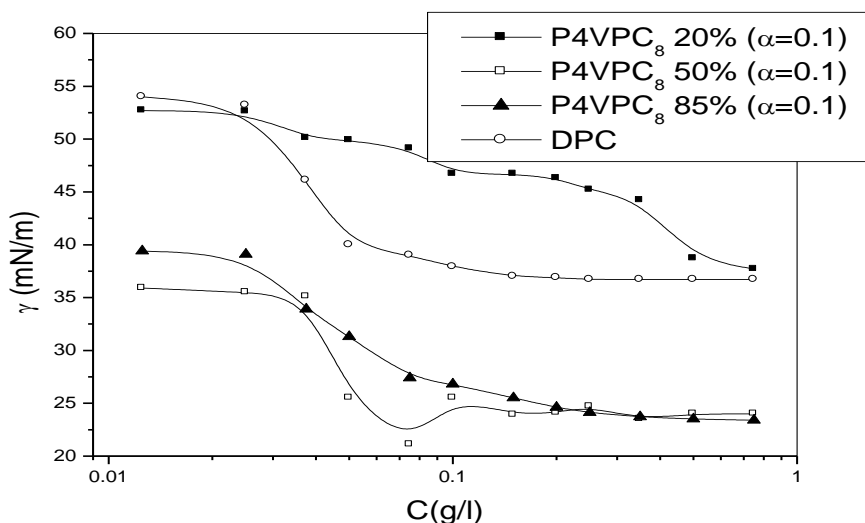


Figure III. 52: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

Le P4VPC₈ 85% possède un comportement tensioactif, telle que sa tension superficielle est plus petite que celle de DPC sur tout le domaine de concentrations élevée (assez de chaînes hydrophobes, ce qui implique formation facile des micelles. Le copolymère P4VPC₈ (85%) contient deux points de changement de pente. Le premier se situe à une valeur de concentration égale à 0.074g/l au-delà de laquelle la diminution devient faible (étape différente à celle de DPC et à celle de P4VPC₈ (50%)). Le deuxième point se situe à une valeur de concentration égale à 0.24 g/l à partir de laquelle la variation de la tension de surface se stabilise. Ceci revient à la formation des agrégats solubles dans l'eau. On peut dire que dans le cas des échantillons où le rapport hydrophobe/hydrophile est supérieur à 1, la formation des micelles est très difficile par rapport à ceux où ce rapport égal à 1. Le rapport hydrophile/hydrophobe emporte les deux rapports hydrophobe/ hydrophobe et hydrophobe/ hydrophile.

La figure III.53 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 2.10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C . Sur cette figure on remarque que l'allure de la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère s'améliore pour le passage de $\alpha=10^{-1}$ à $\alpha=2.10^{-1}$. Dans le domaine de concentration en copolymère $[10^{-2}, 0.031]\text{g/l}$, la tension superficielle de la solution est plus petite que celle du tensioactif cationique DPC. Le degré d'ionisation α a pour effet d'ouvrir les chaînes et la partie hydrophobe s'adsorbe à l'interface eau-air. La tension superficielle de la solution est supérieure à celle du tensioactif cationique DPC, dans le domaine de concentration $[0.031, 0.28]\text{g/l}$, et au delà de cette concentration les valeurs de la tension superficielle de la solution est supérieure à celle du DPC.

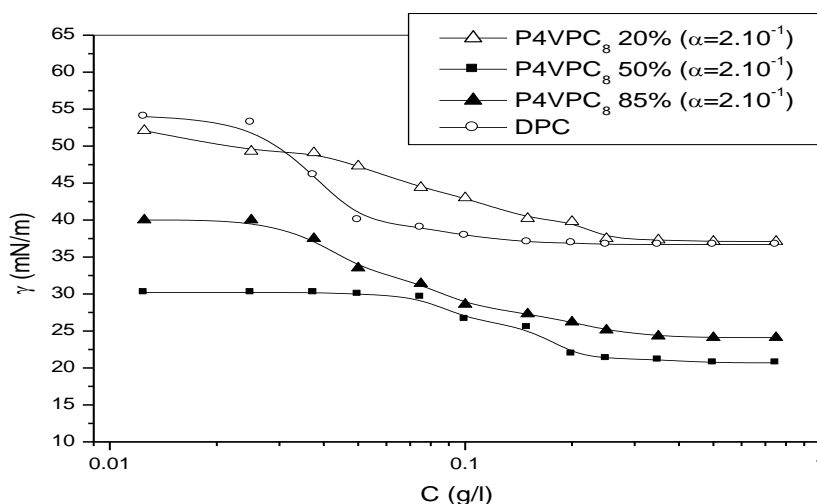


Figure III.53: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 2.10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

Le passage de $\alpha = 10^{-1}$ à $\alpha = 2 \times 10^{-1}$ améliore le comportement tensioactif des deux copolymères (absence des deux points de changement de pente dans le cas de P4VPC8 (85%)). L'analyse des résultats expérimentaux montre que les deux copolymères possèdent une même valeur de concentration égale à

0.24g/l à partir de laquelle la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère devient constante (formation de la première micelle).

Cela veut dire que les deux copolymères possèdent un même caractère tensioactif pour cette valeur de α ; alors l'influence de α emporte l'influence des autres paramètres.

La figure III.54 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 4.10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. Sur cette figure on Remarque que le copolymère P4VPC₈20% présente un palier dans le domaine de concentration en copolymère $[10^{-2}, 0.037]$ g/l, puis une diminution légère dans le domaine de concentration $[0.037 - 0.51]$ g/l, et se stabilise au delà de ce domaine. Le palier s'explique par la faible adsorption à l'interface eau-air. La diminution revient à l'amélioration de l'adsorption des parties hydrophobes à l'interface eau-air, et la stabilisation de la variation de la tension de surface s'explique par la saturation de l'interface eau-air

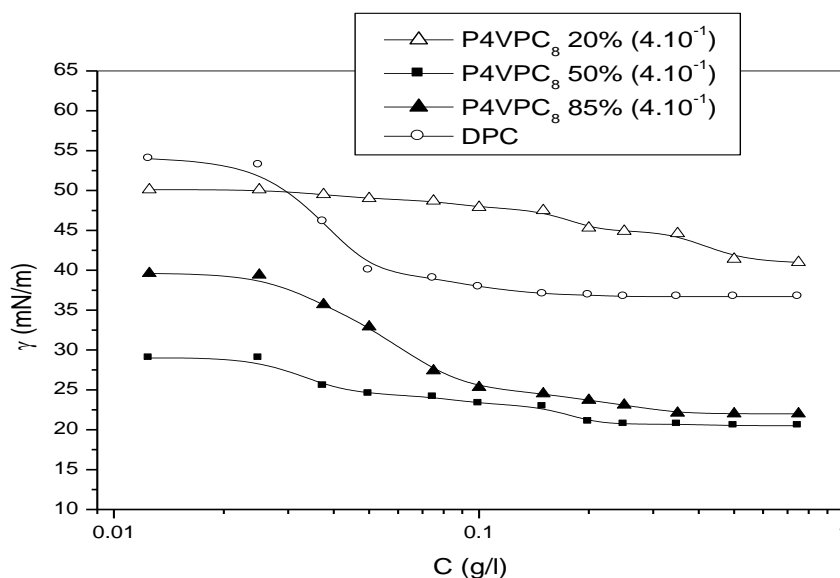


Figure III.54: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 4.10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

. L'analyse des résultats expérimentaux montre que l'allure de la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration du copolymère P4VPC8 (85%) ressemble celle du tensioactif cationique DPC. De cela on peut dire que le passage de $\alpha = 2 \times 10^{-1}$ à $\alpha = 4 \times 10^{-1}$ améliore le comportement tensioactif de cet échantillon (rapport hydrophobe/hydrophobe emporte les autres rapports). Concernant le copolymère P4VPC8 (50%), dans le domaine de concentration $[2.4 \times 10^{-2}, 4.9 \times 10^{-2}]$ g/l, la diminution de la tension superficielle est très rapide. Dans l'intervalle de concentration $[2.4 \times 10^{-2}, 2.4 \times 10^{-1}]$ g/l, la diminution devient faible (étape non trouvée dans les tensioactifs). Au-delà de cette concentration, la variation devient constante.

Cela veut dire que l'augmentation de la charge sur la chaîne principale de cet échantillon change plus au moins son caractère tensioactif.

La figure III. 55 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 6×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. Sur cette figure on Remarque que le passage de $\alpha = 4 \times 10^{-1}$ à $\alpha = 6 \times 10^{-1}$ améliore le comportement du copolymère P4VPC₈ 20%, telle que la tension superficielle de la solution passé de 50mN/m à 47mN/m. le degree d'ionisation a pour effet d'ouvrir les chaines et par consequent facilite l'adsorption à l'interface eau-air. Dans le domaine de faible concentrations $[10^{-2}, 0.037]$ g/l, la variation de la tension superficielle de la solution en fonction de la concentration en copolymère présente un palier, puis elle diminue légèrement. Les deux copolymers P4VPC₈50% et P4VPC₈ 85% présente un comportement identique à celui du tensioactif cationique DPC. La tension superficielle de la solution avec l'ajout du copolymère P4VPC₈ 50% est plus petite que celle en presence du copolymère P4VPC₈ 85%, sur tout le domaine de concentration. Ceci revient au rapport hydrophile/hydrophobe qui joue un rôle important. D'après les résultats obtenus, on remarque que les deux courbes de la variation de la tension de surface en fonction de la concentration en copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85% s'interpénètrent à une concentration égale à 0.24 g/l, à partir de laquelle la variation de la tension de surface devient constante.

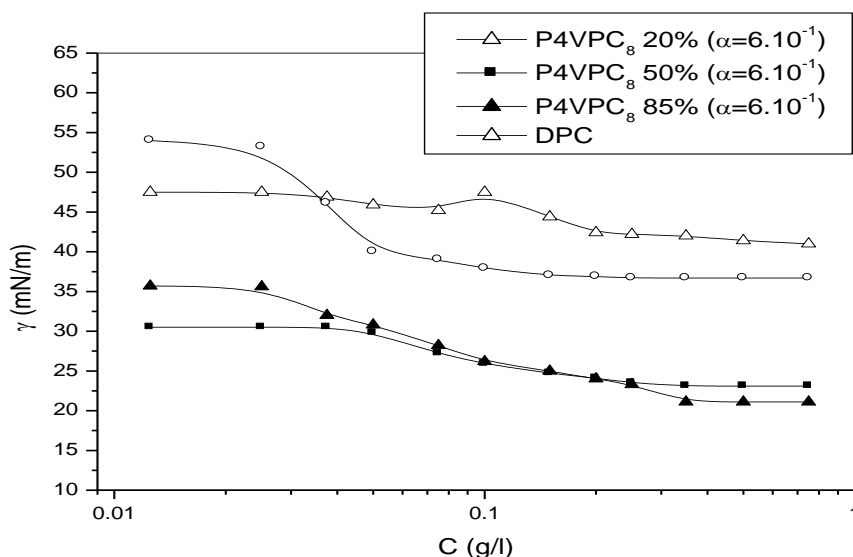


Figure III.55: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 6.10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

Cela veut dire que les deux copolymères forment des micelles à la même concentration, i.e l'existence d'un certain facteur en commun entre eux qui emporte les interactions hydrophobes- hydrophobes, responsables de la formation des micelles.

La figure III.56 représente la Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 8.10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. Sur cette figure on Remarque que l'allure de la courbe de la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration du copolymère P4VPC₈20% ressemble celle du DPC.

Alors on peut dire que l'augmentation de α améliore le comportement tensioactif de ce copolymère, et la transition polyelectrolyte-tensioactif est Presque complete. L'analyse des résultats de cette figure montre que les deux copolymères possèdent un comportement tensioactif identique à celui du surfactant cationique DPC. Les deux courbes s'interpénètrent à une concentration égale à $3.7 \cdot 10^{-2}$ g/l, à partir de laquelle la diminution devient- rapide. Ceci est expliqué par le phénomène d'adsorption du copolymère à l'interface. Au-delà de la valeur de concentration 0.24 g/l, la variation devient constante

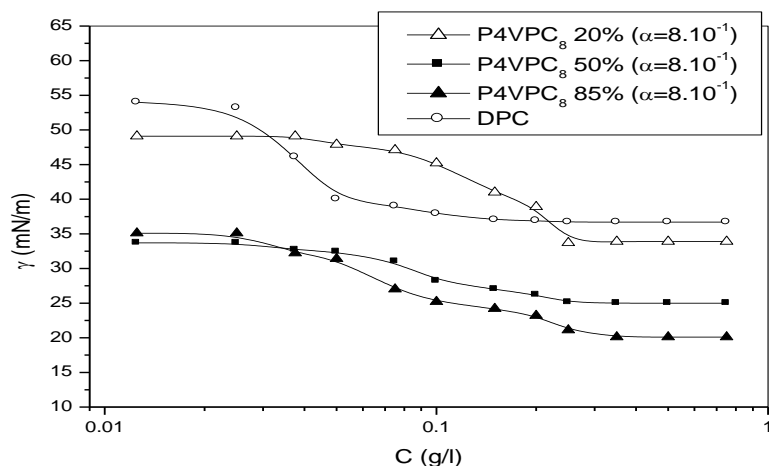


Figure III.56: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%), et du DPC à une valeur de α égale à 8.10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C

pour les deux copolymères. Ceci est dû à la formation des agrégats ou micro-domaines solubles dans l'eau appelés micelles intra chaînes. Ce genre de système est appelé pseudo- micelles.[42]

La figure III.57 représente la Variation de la tension de surface de copolymères de (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC8 (20%), P4VPC8 (50%) et P4VPC8 (85%) en fonction de la concentration, et le tensioactif chlorure n-dodecyl pyridinium à une valeur de $\alpha = 1$ et à $T=25^{\circ}\text{C}$. Sur cette figure on remarque que l'augmentation de α rend l'allure de la courbe de la variation de la tension de surface en fonction de la concentration du copolymère P4VPC8 20% compatible à celle du tensioactif cationique DPC. Le degré d'ionisation a pour effet d'améliorer le comportement tensioactif de ce copolymère, et emporte le rapport hydrophobe/hydrophobe et hydrophile/ hydrophobe. On remarque aussi que la tension superficielle des deux copolymères est plus petite que celle de DPC. Les deux courbes des copolymères s'interpénètrent au milieu de palier de concentration égal à $[2.43 \times 10^{-2}, 2.5 \times 10^{-1}]$ g/l (domaine d'adsorption des chaînes du P4VPC8 (85%) à l'interface). Au-delà de cette

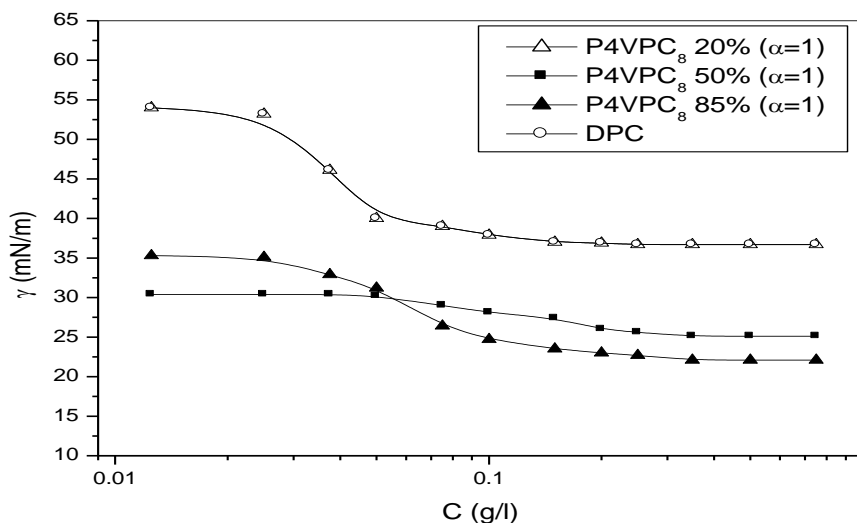


Figure III. 57: Variation de la tension de surface de copolymères de (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₈ (20%), P4VPC₈ (50%) et P4VPC₈ (85%) en fonction de la concentration, et le tensioactif chlorure n-dodecyl pyridinium à une valeur de $\alpha = 1$ et à $T = 25$ °C

concentration (2.4×10^{-1}), la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration des deux copolymères devient plus au moins constante (formation de la première micelle). A partir des trois dernières figures, on peut conclure que l'augmentation de α ne change pas la valeur de la concentration micellaire critique des échantillons de même longueur de chaîne latérale (malgré que le taux de quaternisation se divers), mais elle améliore le comportement tensioactif de ces copolymères.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Yang R, Wang Y, Wang X, He W, Panc C. Eur Polym J 2003; 39: 2029.
- [2] Castelnovo M and Joanny JF. Langmuir 2000; 16: 7524.
- [3] A. Mansri, L. Tenuouga and J. Desbrières, *Polymer Bulletin*, **2008**; 61, 771-777
- [4] Vanghrchakian L. Thèse de Doctorat. France: Paris VI, 2003.
- [5] Klizling RV and Streitz R. Stevenson Ranch CA USA 2002; 1: 313.

- [6] Decher G. La Science 1997; 5330: 1232.
- [7] Patrikeeva TI, Nechaeva TE, Mustafaev MI, Kabanov VA, Kargin VA. Vysokomolekul. Soedin 1967; A9: 332.
- [8] Kabanov VA, Petrovskaya VA. Vysokomolekul Soedin 1968; B10: 797.
- [9] Kabanov VA, Aliev KV, Kargin VA. Vysokomolekul Soedin 1968; A10: 1618.
- [10] Josri RK, Krasnec L, Lacko I. Hevetica Chim Acta 1971; 54: 112.
- [11] Kosower EM, Skorcs JA. J A C S. 1960; 82: 2195.
- [12] Ali Mansri, Soraya Desalination and Water Treatment 2014; 1–7.
- [13] Benmansour K, Medjahed K, Tennouga L, Mansri A. Eur Polym J 2003;39:1443–9.
- [14] Larabi, L.; Harek, Y.; Traisnel, M.; Mansri, A Journal of Applied Electrochemistry 2004; 34(8): 833-839.
- [15] Shyluk WP. J Polym Sci 1969; 6 (A-2): 2009.
- [16] Shyluk WP. J Polym Sci 1969; 7(A-2): 27.
- [17] D.O. Jordan, A. R. Mathieson, M. R. Porter, J. Polym. Sci., 1956; 21: 463.
- [18] J. B. Berkowitz, M. Yamin, R. M. Fuoss, J. Polym. Sci., 1958; 23: 6.
- [19] Benabadji I, François J, Mansri A. EurPolym J 2003; 39(2):297–303.
- [20] J. Francois, D. N. Truong, G. Medjahdi, M. M. Mestdagh, Polymer., 1997; 38: 6115.
- [21] Y. Feng, L. Billon, B. Grassel, G. Bastiat, O. Borisov, J. Francois, J. Polymer., 2005; 46:9283.
- [22] A.Mansri, L. Tennouga, J.Desbrières, European Polymer Journal., 2007, 43.
- [23] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, F. Baros, M. L. Viriot, Polymer., 1995; 36: 2095.
- [24] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, Macromolecular Symposia., 1996; 102: 233.
- [25] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, Macromolecules., 1999; 32: 6069.
- [26] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, Eur. Polym. J., 2000; 37: 33.
- [27] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, J. Polymer., 2001; 42: 1441.
- [28] G. Baojiao, L. Yuexian, J. Hongfang, J. Poly. Int., 2003; 52: 1468.
- [29] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, Eur. Polym. J., 2009; 45:1403.

- [30] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson & B. Grassl, *Research on Chemical Intermediates*, 2012; DOI 10.1007/s11164-012-0961-7.
- [31] Borsali R. *Macromol Chem Phys* 1996; 197: 3947.
- [32] Abed Y, Arrar Z, Hammouti B, Aouniti A., Kertit S, Mansri A. *J Chim Phys* 1999, 96: 1347.
- [34] Piskin E, Kesinci K, Satikoglu N and Genc O. *J Appl Polym Sci* 1996; 59:109.
- [35] Rosen M.J.; *surfactants in emerging Technologies*, marcel Dekkar Inc; New york, 1987; 26.
- [36] Holmberg, K; Ed. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*; John Wiley sous, lkt, 2001; 1.
- [37] Storsberg, T.; Laschewsky, A, *Polymer Surfactants novel active agents with exceptional properties* SOFW Journal 2004, 130, 14-18.
- [38] Garnier, S.; Laschewsky, J. *polymeric surfactants novel agents with exceptionnel properties*. *Tenside., surfactant, detergents* 2006, 43 (2)m: 88-102.
- [39] H.E. Ríos, J. González-Navarrete, V. Vargas, M.D. Urzúa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011; 384: 262– 267
- [40] A. Fischer, A. Bremsbill, P. Lochon, *Polymer*. 2001; 42: 1441–1448 .
- [41] Ragerm T., Meyerm, W., wegner, G., ;mathaver K.,:Maechtle, W., Schof, W., *Procedure for production of aqueous polymer dispersions by radical aqueous emulsion polymerization of unsaturated monomers*, 1998; *De Pqtent* 1965: 41-68.
- [42] Azely, R.; Rinaudo, M . *Controlled Chemical modifications of chitosan charaxtherization and investigation of original properties*, *macromoleculare Biosciense* 2003, 3: 562-565.
- [43] Halide, A. Cigdem, K., *spectrophotometric studies of anionic dye-cationic surfactant interactions in mixture of cationic and nonionic surfactants*, *spectrochimica Acta* 2008, 961-966.

*CHAPITRE IV: ETUDE DES INTERACTIONS DU
MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN
PRESENCE DU SEL NaCl.*

IV. 1 INTRODUCTION

Les principaux types d'interactions polymères/surfactant peuvent être groupés dans des interactions relativement faibles entre les chaînes de polymères et les groupes chargés de surfactant, ou les fortes d'interactions électrostatiques entre les polyélectrolytes de charge opposées et les groupes chargés de surfactant. Cependant, les interactions hydrophobes entre le polymère et les groupes chargés de surfactant sont toujours présentes [1- 4]. Les expériences sur les mélanges polymères/surfactant sont simplement concentrées sur leurs propriétés en solution, mais jusqu'à maintenant les propriétés interfaciales de telles solutions sont considérablement moins accessibles.

Ce chapitre décrit les structures amphiphiles des copolymères à base de P4VP: *poly* (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) de différents taux de quaternisation, mélangés avec le surfactant anionique le sodium dodécyl sulfate, en absence et en présence du sel NaCl, et les propriétés physicochimiques liées à leurs comportements en solution aqueuse en se basant sur les mesures suivantes: viscosimétriques, conductimétriques et tensiométriques.

IV.2. ETUDE VISCOSIMETRIQUE

IV.2. 1. Etude viscosimétriques du SDS en présence et en absence du sel NaCl

Dans cette partie du travail nous avons réalisé les mesures viscosimétriques sur le surfactant anionique le Dodécylsulfate de sodium (SDS); à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, en absence et en présence du sel NaCl.

La figure VI.1 représente la variation de la viscosité réduite du SDS, en fonction de ses concentrations. Dans l'absence du sel, la viscosité réduite varie d'une façon continue sur tout le domaine de concentrations du SDS. La viscosité augmente avec la concentration SDS; et l'allure présente un point de rupture à une valeur égale à $2 \times 10^{-3}\text{ g/ml}$, qui représente la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) du SDS (Résultats comparable avec ceux de la littérature [5,6], (et à nos résultats tensiométriques). Dans le domaine de concentrations $[10^{-6}, 2 \times 10^{-3}]\text{g/ml}$, la variation de la viscosité réduite du SDS en solution aqueuse en présence du sel NaCl, augmente d'une façon remarquable. Ceci est expliqué par un changement de forme des micelles d'une sphère à une tige. En présence du sel, la valeur de la CMC est inférieure par rapport à celle en absence du sel, telle qu'elle est égale à $4.5 \times 10^{-4}\text{g/ml}$. De ceci on peut conclure que l'ajout du sel favorise la

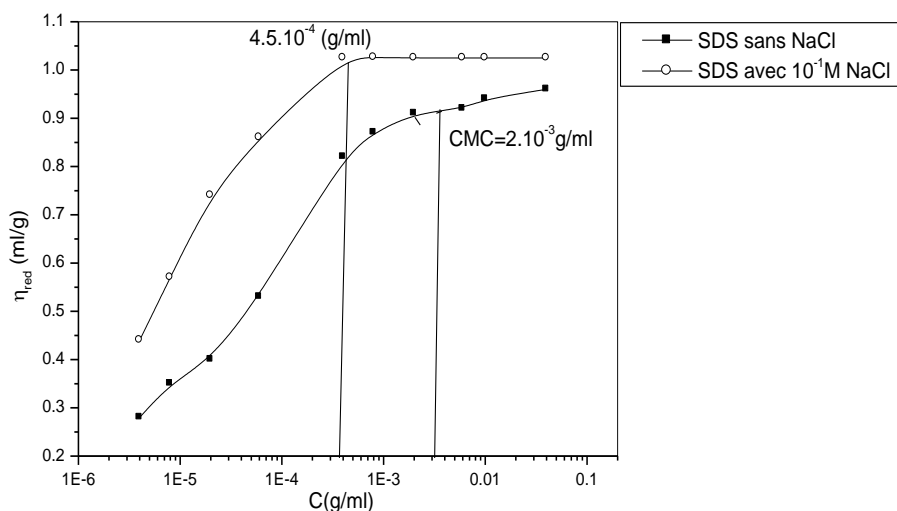


Figure IV.1: variation de la viscosité réduite du SDS en solution aqueuse, en absence et en présence du NaCl 10^{-1} M.

formation des micelles. Ces résultats obtenus montrent que la formation des micelles est due à la balance entre les interactions électrostatiques répulsives et les forces d'attractions hydrophobes.

IV. 2. 2. Etude viscosimétrique du mélange P4VP-C8-SDS en absence et en présence du sel NaCl.

L'objectif de notre étude du comportement viscosimétrique des mélanges de copolymères à base de P4VP avec le surfactant anionique le Dodécylsulfate de sodium (SDS) en solution aqueuse est de déterminer la nature exacte des agrégations intra- ou interhaines avec les micelles de ce surfactant.

La figure VI.2 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C. L'examen de ces résultats montre que la viscosité réduite du mélange présente un maximum, pour les très faibles concentrations en SDS. Ceci est dû aux interactions électrostatiques entre les groupes chargés du copolymère. Au fur et à mesure que la concentration en SDS augmente, la viscosité réduite du mélange diminue, dans le domaine $[10^{-6} - 10^{-3}]$ g/ml, et se stabilise au-delà de ce domaine. La diminution revient à la formation des complexes polymère-SDS soluble dans l'eau, alors que la stabilisation est expliquée par la saturation du copolymère par les micelles, et la formation des micelles libres solubles en solution. Pour une concentration fixe en SDS, la viscosité réduite augmente avec la concentration en copolymère. Ceci est dû aux interactions électrostatiques entre les parties hydrophiles du copolymère.

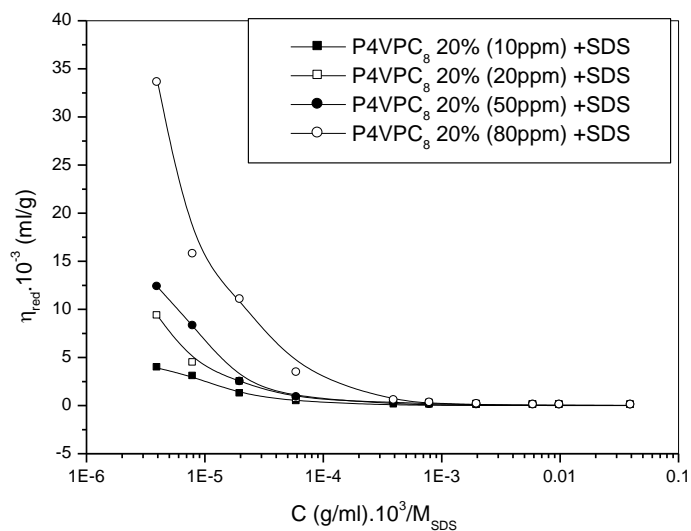


Figure IV.2. a: Variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C.

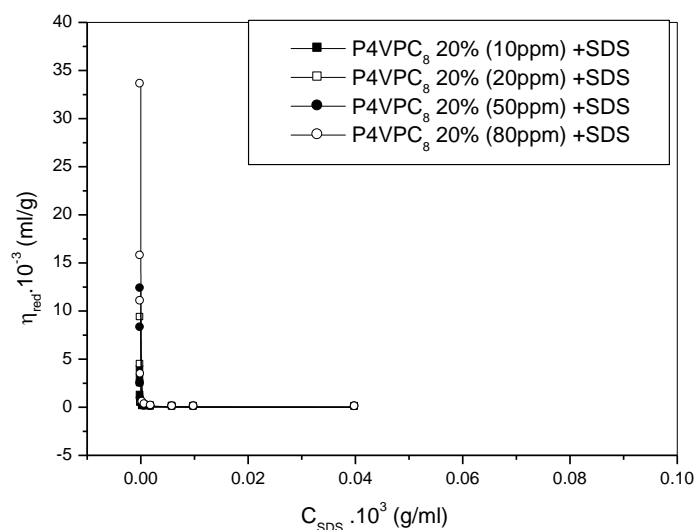


Figure IV.2.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C.

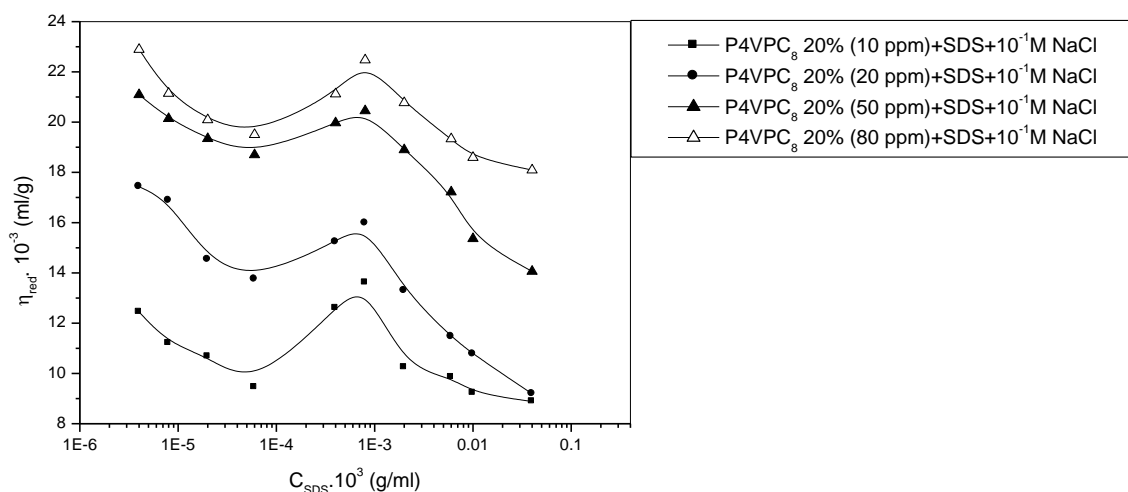


Figure VI.3. a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C.

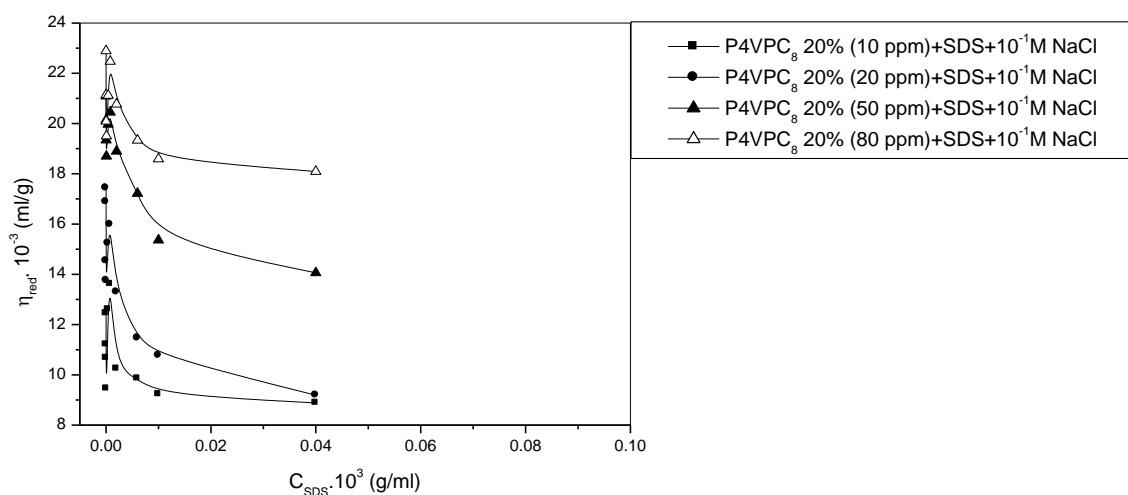


Figure IV.3.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C.

La figure VI.3 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3)

(v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale respectivement: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10^{-1} M. Toutes les courbes représentatives sur cette figure sont similaires, et l'ajout du sel change le comportement du mélange. En effet, dans le domaine de concentration en SDS $]10^{-6}, 6 \times 10^{-5}]$ g/ml, la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en présence du sel diminue, puis elle augmente dans le domaine $]6 \times 10^{-5}, 6.8 \times 10^{-4}]$ g/ml et elle diminue au-delà de ce domaine. La diminution initiale est due à la formation des complexes P4VPC₈ 20%-SDS soluble dans l'eau, alors que l'augmentation est expliquée par les forces ioniques entre les parties hydrophiles du copolymère et le sel. La diminution rapide revient d'une part à l'excès du SDS en solution qui réduire la viscosité du mélange, et d'autre part aux interactions des micelles du SDS avec le copolymère (voir l'image 2) [7,8]. On peut signaler aussi que l'ajout du NaCl, réduire la viscosité réduite du mélange (copolymère avec le SDS). Ceci est dû à l'effet d'écrantage des interactions électrostatiques répulsives intramoléculaire.

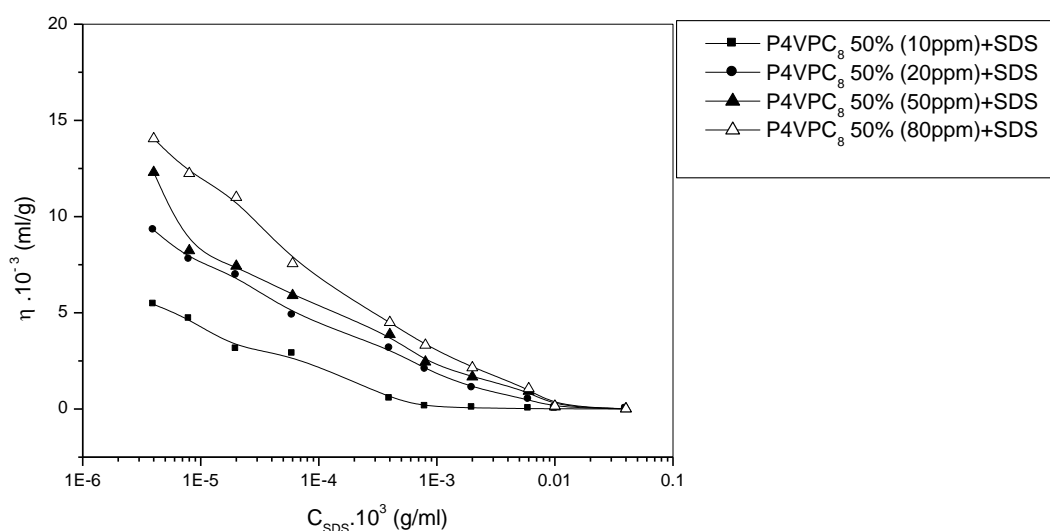


Figure IV.4. a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 50% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, à 25 °C.

La figure VI.4 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 50% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale respectivement: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm. Sur cette figure on remarque que la viscosité diminue dans le domaine de concentration en SDS $[10^{-6} - 10^{-2}]$ g/ml, puis elle se stabilise au-delà de ce domaines.

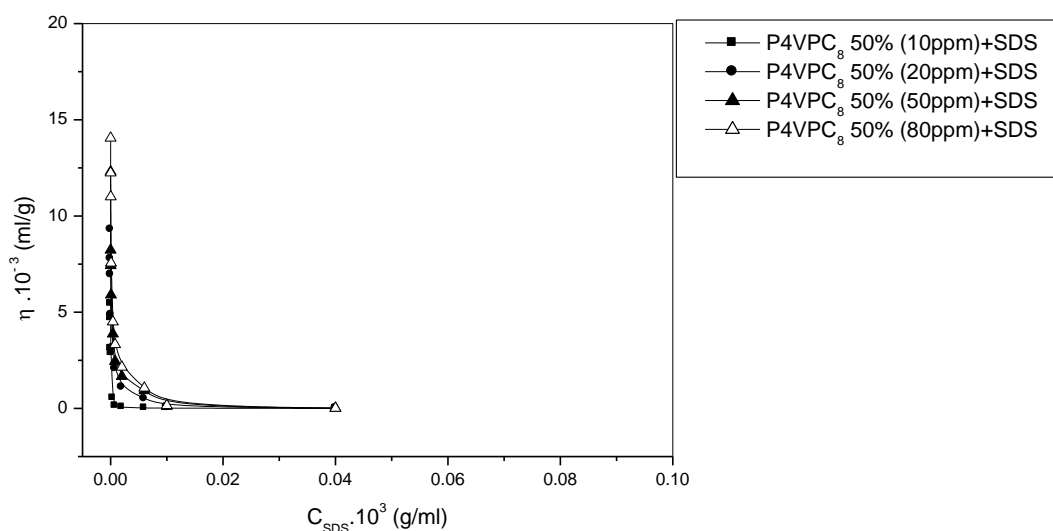


Figure IV.4.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 50% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, à 25 °C

Cette diminution est expliquée par la formation des complexes solubles dans l'eau, sous forme des pelotes, et la stabilisation est due à la formation des micelles libre soluble dans l'eau [7, 8]. La concentration micellaire augmente légèrement avec la concentration en copolymère, ce résultat est en accord avec ceux de la littérature [9].

La figure VI.5 (a et b) représente l'effet de l'ajout du NaCl, sur le comportement viscosimétrique du mélange P4VPC₈ 50% avec le SDS en solution aqueuse. Sur cette figure on remarque que dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 5×10^{-5}]g/ml, la viscosité réduite diminue, puis elle augmente légèrement dans le domaine de concentration en SDS [5×10^{-5} - 0.0014]g/ml. La variation de la viscosité du mélange P4VPC₈ 20% avec le SDS en solution aqueuse diminue rapidement au-delà de ce domaine. La diminution initiale revient à la formation des complexe copolymère- surfactant, or que l'augmentation est expliquée par les interactions électrostatiques répulsives entre les groupes chargés du SDS et le sel [7, 8]. La diminution rapide revient d'une part à l'excès du SDS en solution qui réduire la viscosité du mélange, et d'autre part aux interactions des micelles du SDS avec le copolymère (voir l'image 2) [7, 8]. Pour une concentration fixe en SDS, la viscosité réduite du mélange P4VPC₈50% avec le SDS augmente en fonction de la concentration en copolymère.

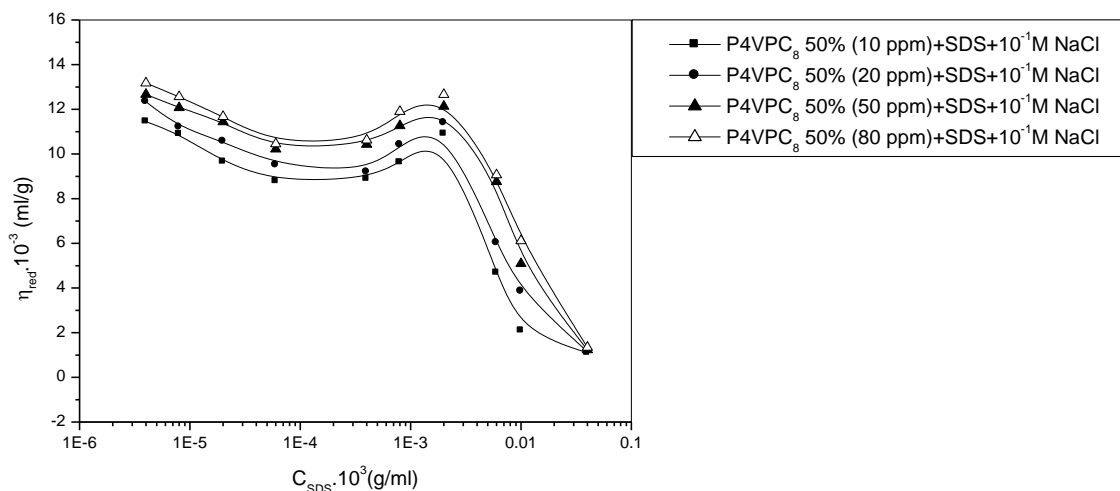


Figure IV.5. a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 50% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl $10^{-1}M$; à 25 °C.

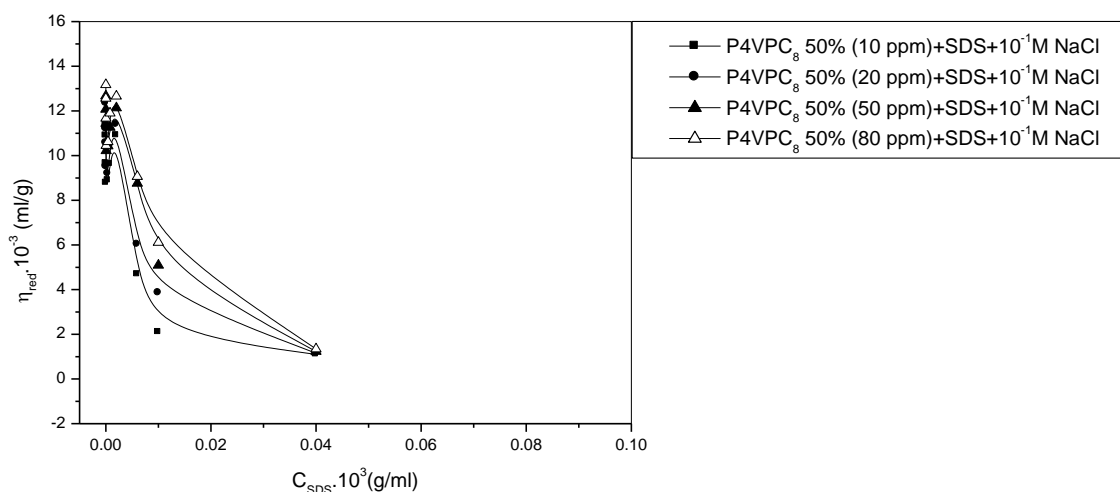


Figure IV.5.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 50% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl $10^{-1}M$; à 25 °C.

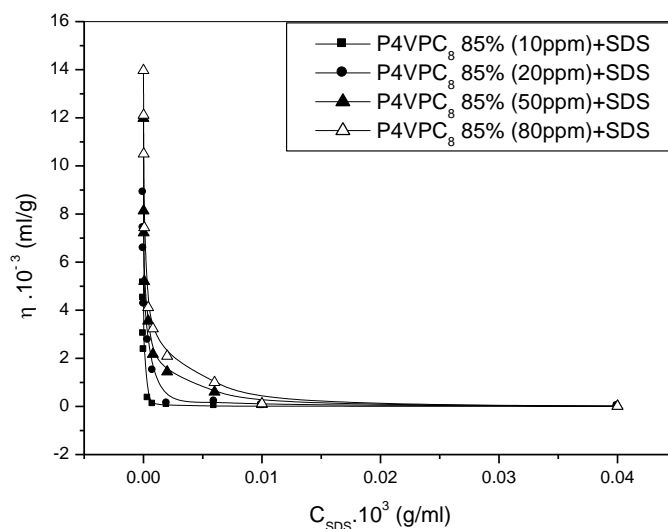


Figure IV.6.a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution aqueuse (eau /éthanol) (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C

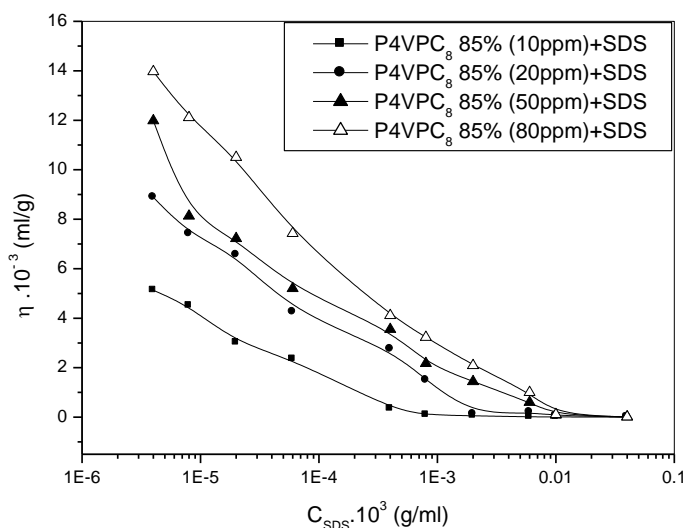


Figure IV.6.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution aqueuse (eau /éthanol) (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C.

La figure IV.6 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution aqueuse (eau /éthanol) (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et

80ppm; à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sur cette figure on remarque que la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le surfactant anioniques SDS diminue dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 0.011], puis elle se stabilise au-delà de ce domaine. Ceci est expliqué par la formation directe des complexes P4VPC₈ 85%-SDS, dont leur conformation est présentée sur la figure 1. La stabilisation est dû d'une part à la saturation du polymère par les micelles du surfactant et d'autre part à la formation des micelles libre miscible en solution [10]. La concentration micellaire critique augmente légèrement avec la concentration en copolymère. Ce résultat est en accord avec celui de la littérature [9].

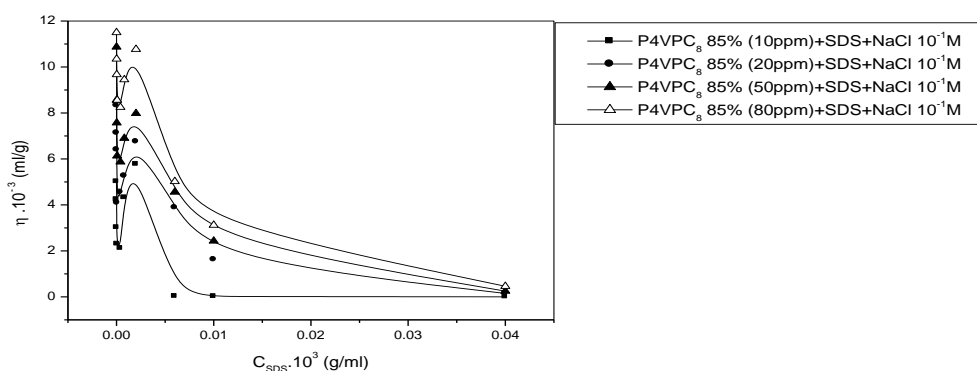


Figure IV.7.a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10^{-1}M ; à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

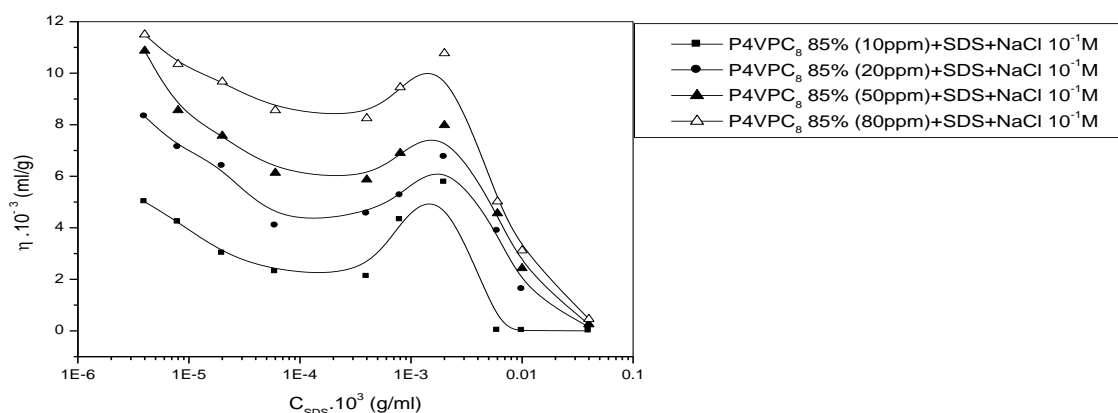


Figure IV.7.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10^{-1}M ; à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CHAPITRE IV. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

La figure IV.7 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C. L'analyse des résultats représentatifs sur cette figure montre que la viscosité diminue dans le domaine de concentration en SDS [10⁻⁶, 1.86×10⁻⁴] g/ml, puis elle augmente dans le domaine de concentration en SDS]1.86×10⁻⁴, 0.002] g/ml. La diminution initiale est dû à la formation des complexes polymère-surfactant solubles dans l'eau, alors que l'augmentation est expliqué par les interactions électrostatiques répulsives entre le sel et le SDS. Dans le domaine de concentrations en SDS]0.002, 0.1] g/ml, on observe une chute de la viscosité réduite du mélange P4VPC₈ 85% avec le SDS, en solution aqueuse. Ceci est expliqué par les interactions entre les micelles du surfactant et le copolymère (voir la figure IV.9) [7, 8].

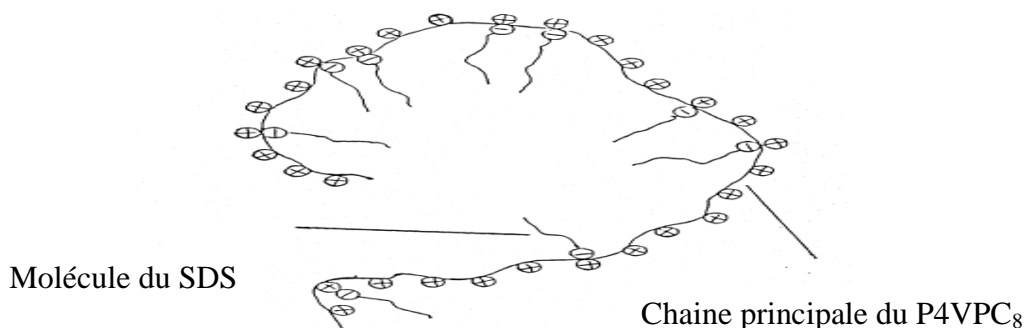


Figure IV.8: modèle conformationnel de l'interaction entre le P4VPC₈ et les molécules du SDS [8].

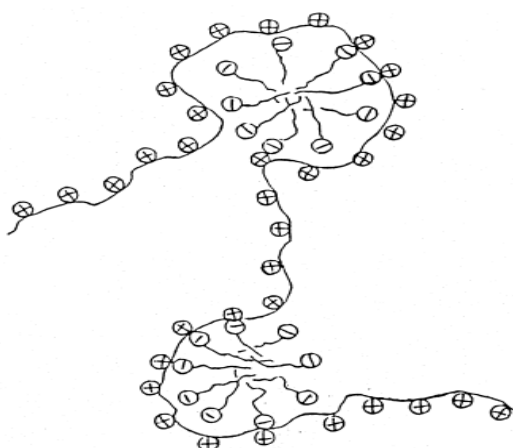


Figure IV.9: modèle conformationnel de l'interaction entre le P4VPC₈ et les micelles du SDS [8]

IV.2.3.CONCLUSION

Les résultats de la viscosimétrie montrent que la viscosité des mélanges P4VPC₈ avec le SDS en solution aqueuse diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci est dû à la formation des complexes P4VPC₈-SDS solubles dans l'eau. Le comportement de ces mélanges en solution aqueuse, en présence du sel NaCl est différent de celui en absence du sel, telle que on observe une augmentation de la viscosité réduite après une diminution. Ceci est expliqué par les forces ioniques répulsives entre les parties hydrophiles du copolymère et le sel. On peut aussi conclure que l'ajout du sel réduit la viscosité réduite des mélanges (copolymère avec le SDS), en solution aqueuse, à cause de l'effet d'écrantage des interactions répulsives intra-moléculaires.

IV. 3. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

IV. 3. 1. Etude conductimétrique du SDS en absence et en présence du sel NaCl

L'objectif de cette étude est de caractériser le comportement d'association du complexe polyélectrolyte-surfactant [11,12]. Les forces responsables pour l'association de ces systèmes sont les interactions électrostatiques et hydrophobes entre les molécules du surfactant et les celles du polymère, et /ou les interactions coopératives entre les chaînes du polymère et les associations hydrophobes du polymère; autrement dit les interactions coopératives entre les parties hydrophobes du polymère et la queue hydrophobe du surfactant. Dans ce genre de ces systèmes, il existe des forces coulombiennes attractives ou répulsives entre les chaînes du polymère et le surfactant.

La figure IV.10 représente la variation de la conductivité électrique du SDS en absence et en présence du NaCl, en solution aqueuse à T=25 °C. L'augmentation en concentration du SDS en solutions aqueuse cause une variation linéaire de la conductivité, mais avec deux allures différentes. La première à des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique CMC, qui peut être traduite par la formation des micelles libres du SDS, et la deuxième pour les fortes concentrations. On peut noter aussi que la pente pour des concentrations en SDS inférieures à CMC est supérieure à celle où les concentrations en SDS supérieures à CMC. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au-delà de la CMC, il existe une condensation des contreions sur les micelles formées, qui cause une diminution du nombre de charges et ici la conductivité diminue faiblement comparé au premier régime.

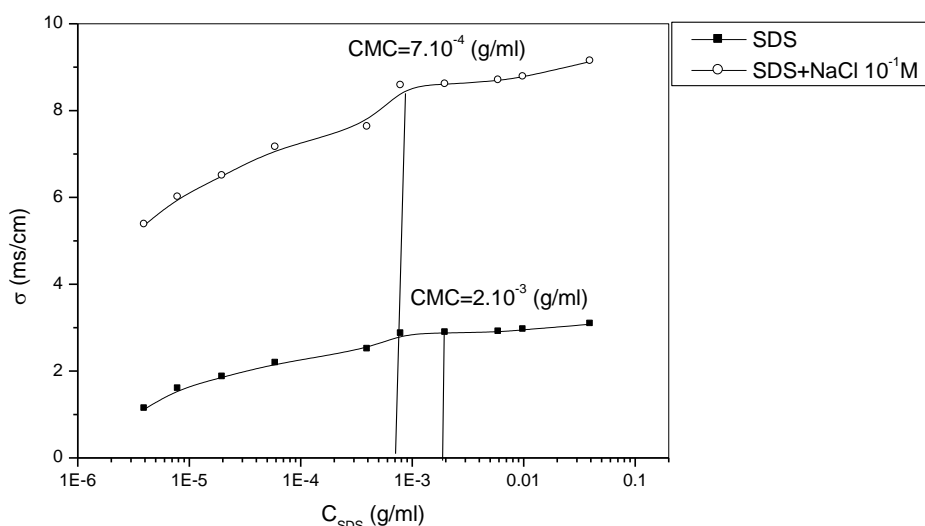


Figure IV.10: Variation de la conductivité électrique du SDS en fonction de ses concentrations en absence et en présence du sel NaCl $10^{-1}M$; à $T= 25$ °C.

La valeur de CMC ainsi déterminée par cette méthode est égale à 2×10^{-3} g/ml, à 25 °C. En présence du sel NaCl, la rupture de la pente se situe à une concentration en SDS égale à 7×10^{-4} g/ml. L'addition du sel non organique affecte la formation des micelles par un changement des propriétés de dissolution de l'eau ou par l'adsorption/ désorption des ions dans leurs régions polaires [13, 14].

IV. 3. 2. Etude conductimétrique du mélange P4VP-C8-SDS en absence et en présence du NaCl.

La figure IV.11 (a et b) montre la variation de la conductivité du système P4VPC₈ 20%-SDS, en solution aqueuse, à une température égale 25 °C, en fonction de la concentration en SDS et pour toutes les concentrations en copolymère. Toutes les courbes représentatives sur cette figure ont la même allure. Pour chaque concentration en copolymère, la conductivité augmente en fonction de la concentration en SDS. Au-dessous d'une concentration égale à $0.0087M$, la variation de la conductivité augmente d'une façon linéaire. Ceci est expliqué par l'absence de formation des complexes copolymère-SDS. Au-delà de la concentration en SDS $0.0087M$, la variation de la conductivité augmente linéairement, mais avec une pente plus petite que celle de l'augmentation initiale.

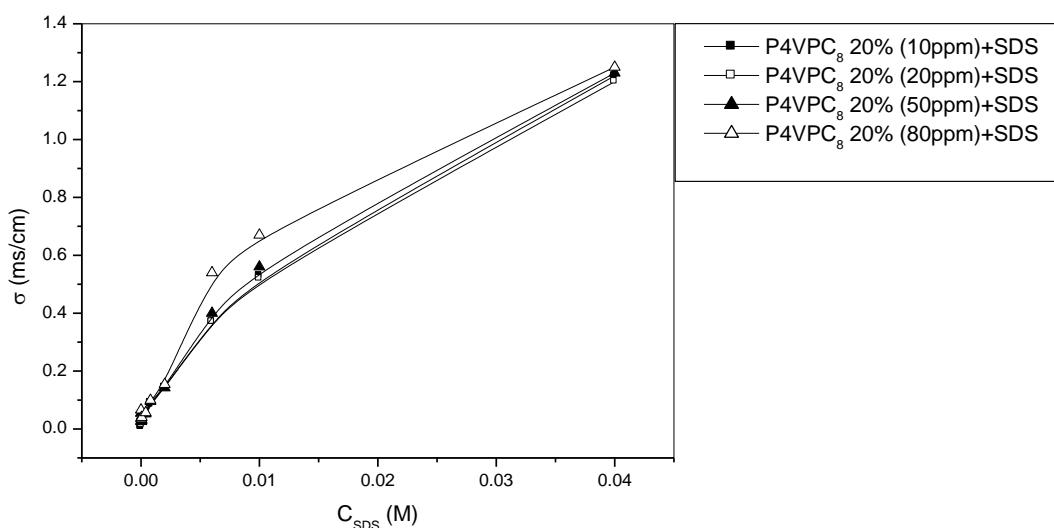


Figure IV.11.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 20%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

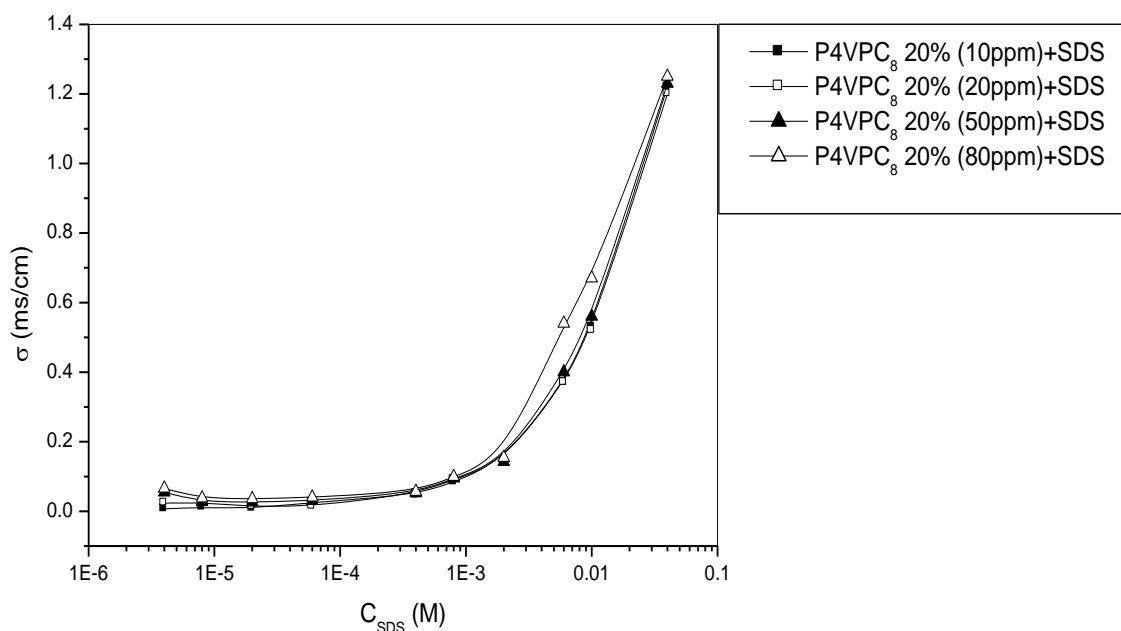


Figure IV.11.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 20%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

Ceci est du au début de la formation des complexes P4VPC₈ 20%-SDS, où cette concentration est appelée concentration d'agrégation critique. Pour une concentration fixe en SDS, la conductivité

augmente en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est expliqué par l'augmentation des quantités hydrophiles du copolymère et par conséquent l'augmentation des interactions électrostatiques attractives entre le copolymère et le SDS.

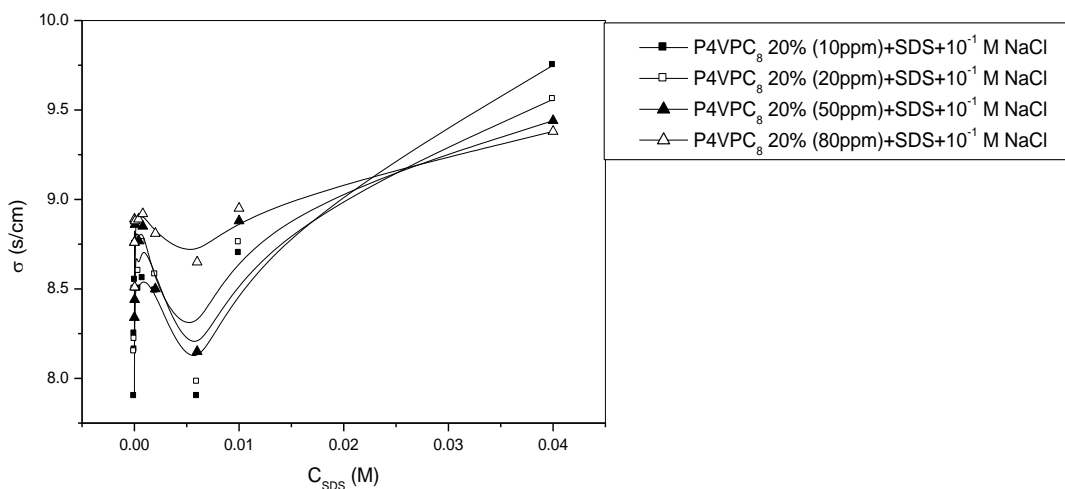


Figure IV.12.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 20%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

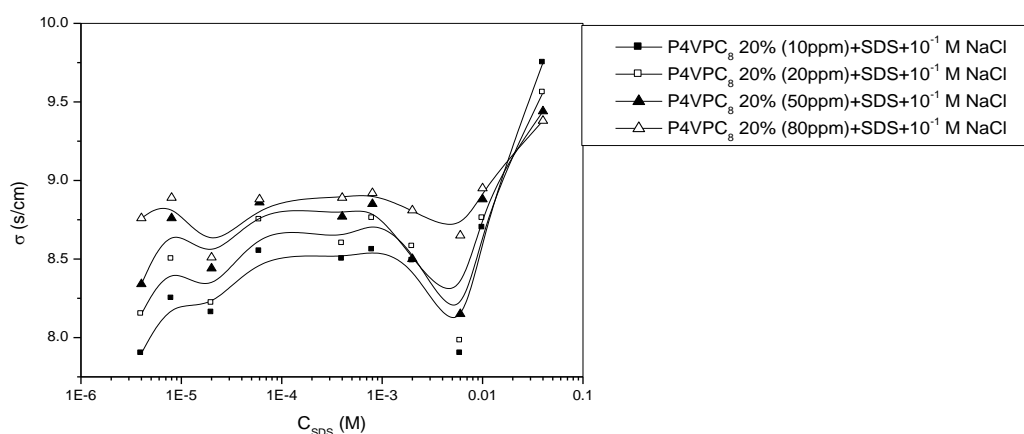


Figure IV.12.b : Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 20%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

CHAPITRE IV. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

La figure IV.12 (a et b) représente la variation de la conductivité du système P4VPC₈ 20%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour des concentrations fixes en copolymère (voir la figure). L'examen de ces résultats montre qu'à de très faibles concentrations en SDS, la conductivité augmente en fonction de la concentration en copolymère, puis on observe une chute de la variation de la conductivité dans le domaine de concentrations en SDS [5×10^{-4} - 6×10^{-3}] M, et elle augmente au-delà de ce domaine. L'augmentation initiale est due aux interactions ioniques entre le sel et le SDS. En effet, l'ajout du sel NaCl, joue un rôle d'écrantage des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère (segments chargés positivement). La concentration 5×10^{-4} M, représente la concentration d'agrégation critique, où le SDS commence à s'attacher au copolymère; sous l'effet des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et le copolymère. La diminution est expliquée par la formation des complexes P4VPC₈ 20%-SDS, sous l'effet des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère. La deuxième augmentation est expliquée par l'excès du SDS, qui prédomine les interactions électrostatiques répulsives entre ses molécules. La concentration $C_{\text{SDS}} = 6 \times 10^{-3}$ M représente la concentration micellaire critique du SDS, qui correspond à la formation de la première micelle (même valeur obtenue par la méthode macroscopique tensiométrique) (voir la partie tensiométrique). De ces résultats on peut conclure que l'augmentation du taux de quaternisation et de la concentration en copolymère change l'allure de la variation de la conductivité.

La figure VI.13 (a et b) représente la variation de la conductivité du système P4VPC₈ 50%-SDS en solution aqueuse, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 ° C. Sur cette figure on remarque que la conductivité augmente en fonction de la concentration en SDS. Ceci est dû aux interactions électrostatiques attractives entre le SDS et le copolymère. Ces résultats sont similaires à ceux représentés sur la figure précédente. Ceci confirme que la longueur de la chaîne principale influence sur la variation de la conductivité du système P4VPC₈-SDS.

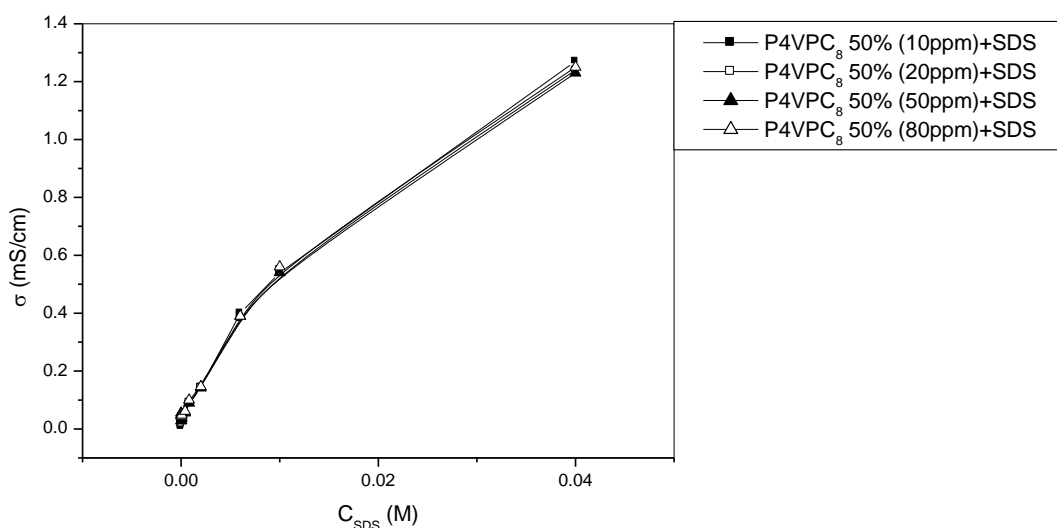


Figure IV.13.a : Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 50%-SDS en solution aqueuse, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 °

C.

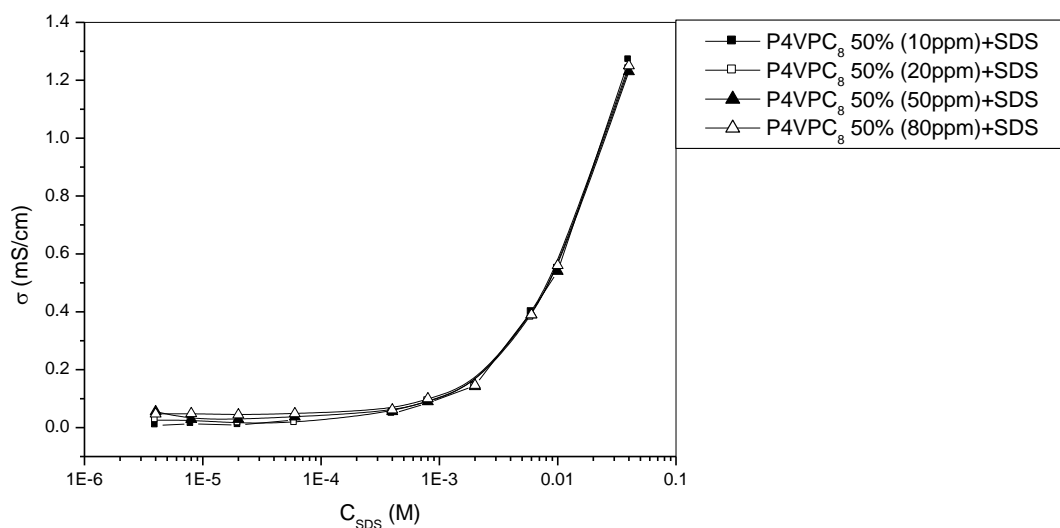


Figure IV. 13. b: Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 50%-SDS en solution aqueuse, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 °

C.

La figure IV.14 (a et b) représente la variation de la conductivité du système P4VPC₈ 50%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS, pour des concentrations fixes en copolymère. Sur cette figure on remarque que le

CHAPITRE IV. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

comportement conductimétrique de ce copolymère est différent de celui du P4VPC820%. L'allure des courbes représentatives dans le cas des concentrations en copolymère 10ppm et 20ppm, sont similaires à celles du P4VPC820%. A de très faibles concentrations en SDS, la conductivité augmente en fonction de la concentration en copolymère, puis on observe une chute de la variation de la conductivité dans le domaine de concentrations en SDS [5×10^{-4} - 6×10^{-3}] M, et elle augmente au-delà de ce domaine.

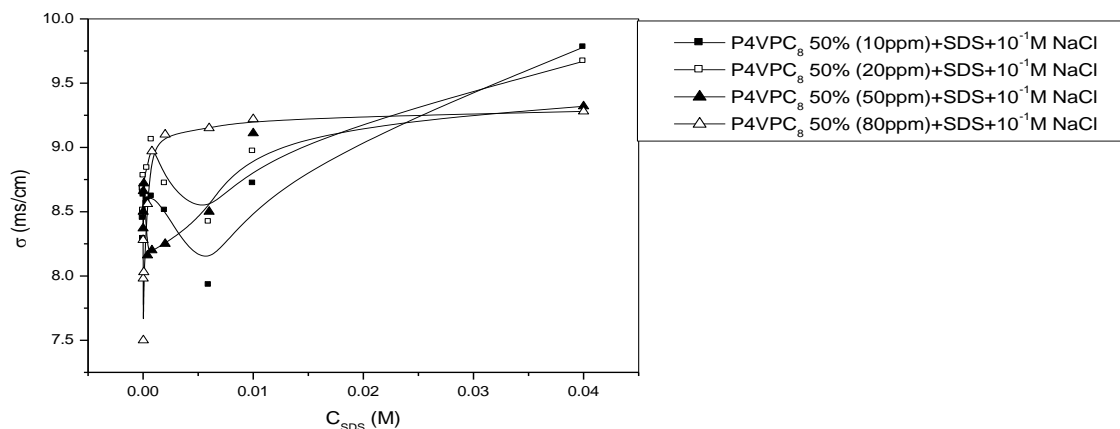


Figure IV.14.a : Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 50%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

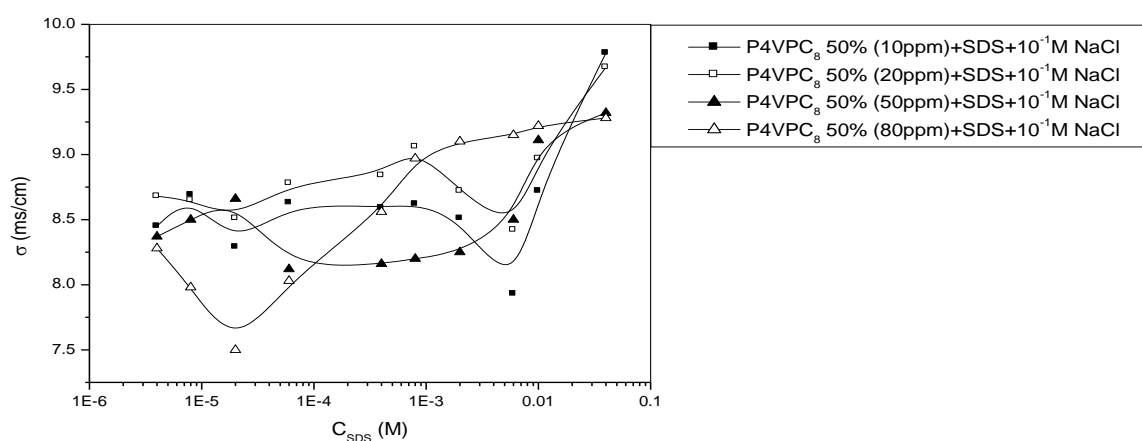


Figure IV.14.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 50%-SDS en solution aqueuse, en présence du NaCl, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 ° C.

CHAPITRE IV. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

L'augmentation initiale est due aux interactions ioniques entre le sel et le SDS (effet d'écrantage entre le SDS et le copolymère, par le sel). La concentration 5×10^{-4} M, représente la concentration d'agrégation critique, où le SDS commence à s'attacher au copolymère; sous l'effet des interactions attractives entre le SDS et le copolymère. La diminution est due à la formation des complexes copolymère-SDS, sous l'effet des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère (segments chargés positivement). La deuxième augmentation est expliquée par l'excès du SDS, qui prédomine les interactions électrostatiques répulsives entre ses molécules. Pour les deux concentrations en copolymère 50ppm et 80ppm, la variation de la conductivité diminue dans le domaine de concentrations en SDS [10^{-6} - 2×10^{-5}] M, puis elle augmente rapidement dans le domaine [2×10^{-5} - 10^{-3}] M et elle se stabilise au-delà de ce domaine la diminution est due aux interactions électrostatiques attractives entre le SDS et le copolymère, alors que l'augmentation est expliquée par la saturation du copolymère et aux interactions ioniques répulsives entre le SDS et le NaCl. La stabilisation est due à la formation des micelles du surfactant SDS, dont le cœur est la partie hydrophobe, et la partie hydrophile est en contact avec l'eau.

La figure IV.15 (a et b) représente la variation de la conductivité du système P4VPC₈ 85%-SDS en solution aqueuse, en fonction des concentrations en SDS à des concentrations fixes en copolymère, à T= 25 ° C, en absence de sel NaCl. sur cette figure on remarque que la variation de la conductivité augmente en fonction de la concentration en SDS. Dans le domaine de concentration en SDS [5×10^{-4} - 10^{-2}] M, la variation de la conductivité augmente rapidement, puis elle augmente légèrement au-delà de ce domaine. L'augmentation rapide est due à l'absence de la formation du complexe polymère-surfactant, autrement dit les interactions hydrophobes- hydrophobes prédominent les interactions électrostatiques attractives entre le SDS et le copolymère. En effet, les chaînes polymériques se replient sur elles mêmes et les interactions répulsives entre les molécules du surfactant SDS provoquent une augmentation de la conductivité. L'augmentation faible de la conductivité est expliquée par le début de la formation des complexes P4VPC₈ 50%-SDS, et la concentration en SDS 10^{-2} M est appelée la concentration d'agrégation critique (CAC).

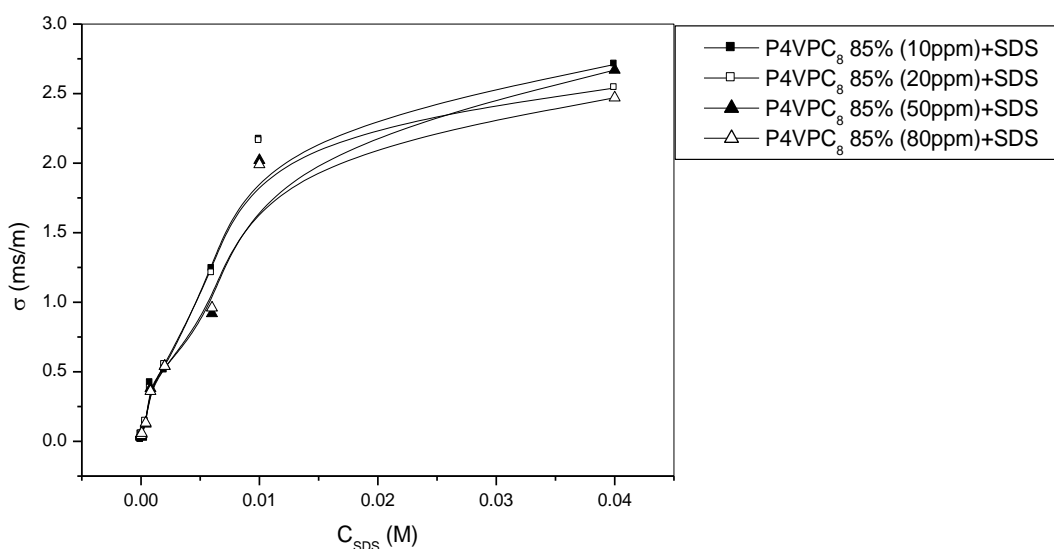


Figure IV.15.a : Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 85%-SDS en solution aqueuse, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 °

C.

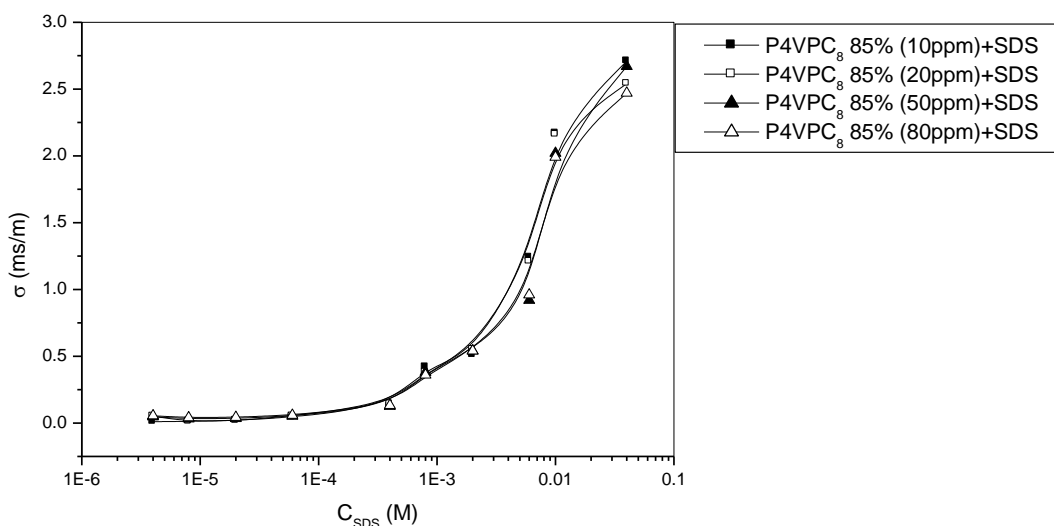


Figure IV.15.b : Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 20%-SDS en solution aqueuse, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 °

C.

La figure VI.16 (a et b) représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS. L'analyse des résultats représentatifs sur cette figure montre une chute de la variation de la conductivité dans le domaine $[10^{-6} - 2 \times 10^{-5}]$ M, puis elle augmente légèrement dans le domaine $[1.2 \times 10^{-5} - 10^{-3}]$ M et elle se stabilise au-delà de ce domaine.

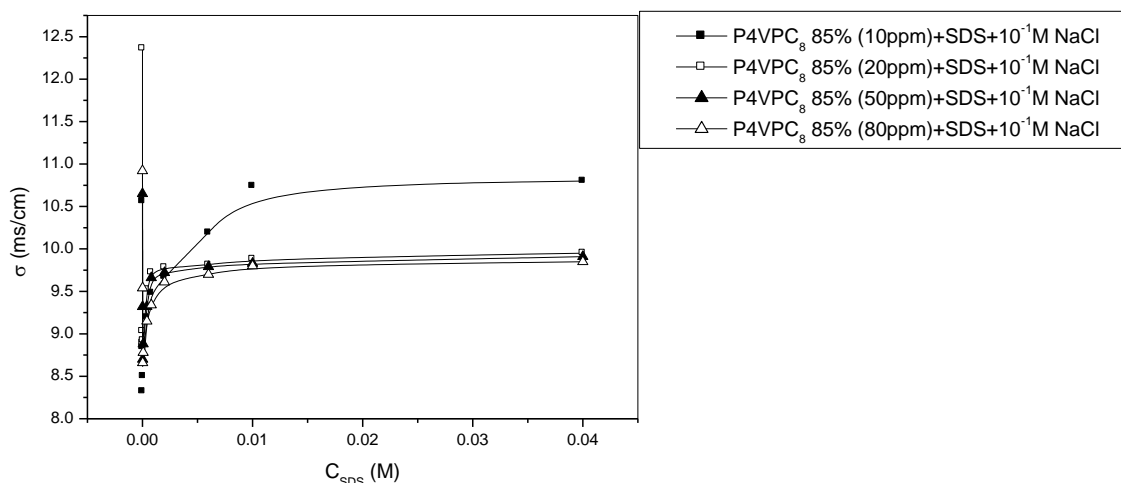


Figure IV.16.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 85%-SDS en solution aqueuse, en présence du NaCl, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 ° C.

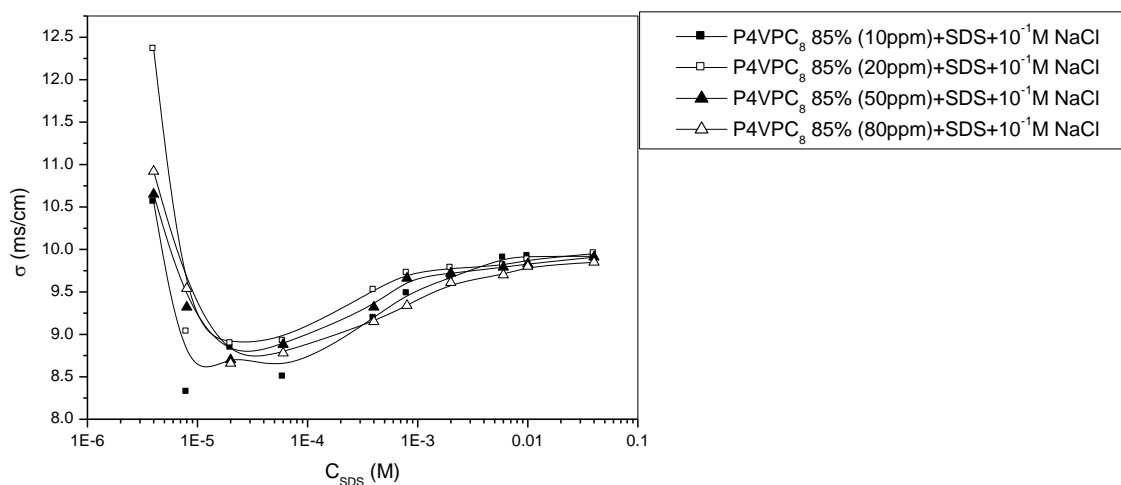


Figure IV.16.b : Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 85%-SDS en solution aqueuse, en présence du NaCl, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère, à T= 25 ° C.

La diminution rapide est due à la formation du complexe P4VPC₈ 85%-SDS, or que l'augmentation est expliquée d'une part à la saturation du copolymère avec le SDS, et d'autre part aux interactions ioniques entre le SDS et le sel NaCl. La stabilisation est due à l'excès du SDS en solution, qui provoque une formation des micelles. De ces résultats, on peut conclure que plus le taux de

quaternisation est grand, plus la formation des complexes copolymère-SDS est réalisé à de faibles concentrations en SDS.

IV. 3.3. CONCLUSION

Les résultats conductimétriques montrent que la conductivité des mélanges P4VPC₈ quaternisés avec le SDS, en solution aqueuse augmente linéairement en fonction de la concentration en SDS; par contre, l'ajout du sel NaCl à ces mélanges provoque une chute de la conductivité à partir une concentration appelée concentration d'agrégation critique (CAC), une température fixe. En effet, le sel joue un rôle d'écrantage des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère.

On peut noter aussi que le taux du quaternisation influe sur la variation de la conductivité des mélanges P4VPC₈ avec le SDS, tel que plus le taux est grand, plus la formation des complexes P4VPC₈-SDS est réalisée à de faibles concentration en SDS.

IV. 4. ETUDE TENTIOMETRIQUE

IV. 4. 1. Etude tensiométrique du SDS en absence et en présence du NaCl

Dans cette partie de travail nous nous sommes intéressée à étudier la variation de la tension de surface des solutions aqueuses de sodium dodécyl de sulfate (SDS) en fonction de sa concentration avec et sans sel NaCl ajouté à T=25 °C.

La figure IV.17 représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration du surfactant anionique sodium dodécyle de sulfate avec et sans sel NaCl. Sur cette figure on remarque que la variation de la tension de surface de la solution diminue dans le domaine de concentrations en SDS [10^{-6} - 6.10^{-3}] M, puis se stabilise au-delà de cette concentration. La concentration 6.10^{-3} M est appelée concentration micellaire critique (cmc). En effet, l'allure de la courbe de la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en SDS en présence du sel NaCl est différente à celle du SDS seul. On observe aussi une présence d'un pic dans le domaine de concentration en SDS [$7 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$] M. ceci est expliqué par la présence de NaCl, qui prédomine les répulsions électrostatique par rapport aux interactions hydrophobes-hydrophobes. A ce moment on peut dire que l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface eau-air sera difficile.

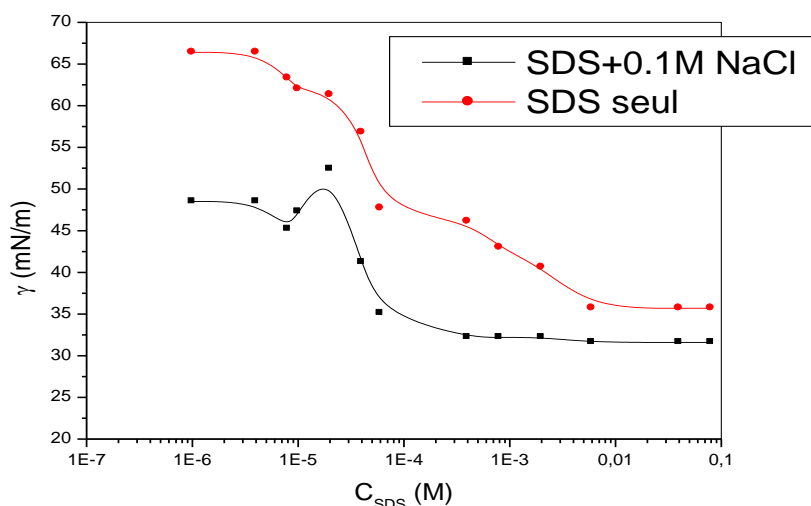


Figure IV.17: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses de sodium dodecyl sulfate (SDS) en fonction de sa concentration avec et sans NaCl ajouté à $T=25$ °C.

Dans le domaine de concentration en SDS [4×10^{-5} – $3,8 \times 10^{-4}$] M, la variation de la tension de surface diminue rapidement puis elle se stabilise au-delà de ce domaine.

L'ajout du sel réduit la tension superficielle de la solution, tel que $\gamma=65$ mN/m (SDS seul) et $\gamma= 48.46$ mN/m (SDS+NaCl). A partir de cette première étude, on peut conclure que l'ajout de sel favorise la micellisation du tensioactif.

$\text{CMC}_{\text{SDS}}=6 \times 10^{-3}$ M (comparable avec les résultats de la littérature ($\text{SDS}=8.32 \times 10^{-3}$ M),
 $\text{CMC}_{\text{SDS} + \text{NaCl}}=4 \times 10^{-4}$ M (5.72×10^{-3} M) [15].

IV. 4. 2. Etude tensiométrique du mélange P4VP-C8-SDS en absence et en présence du NaCl.

La figure IV.18 représente la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 20 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère respectivement égale à 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. Sur cette figure on remarque que la tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS, pour toutes les concentrations en copolymère. L'ajout du copolymère à la solution diminue sa tension de surface. Ceci revient à l'adsorption de la partie hydrophobe du copolymère à l'interface eau-air. A une concentration fixe en SDS, la tension superficielle diminue en fonction de la concentration en copolymère.

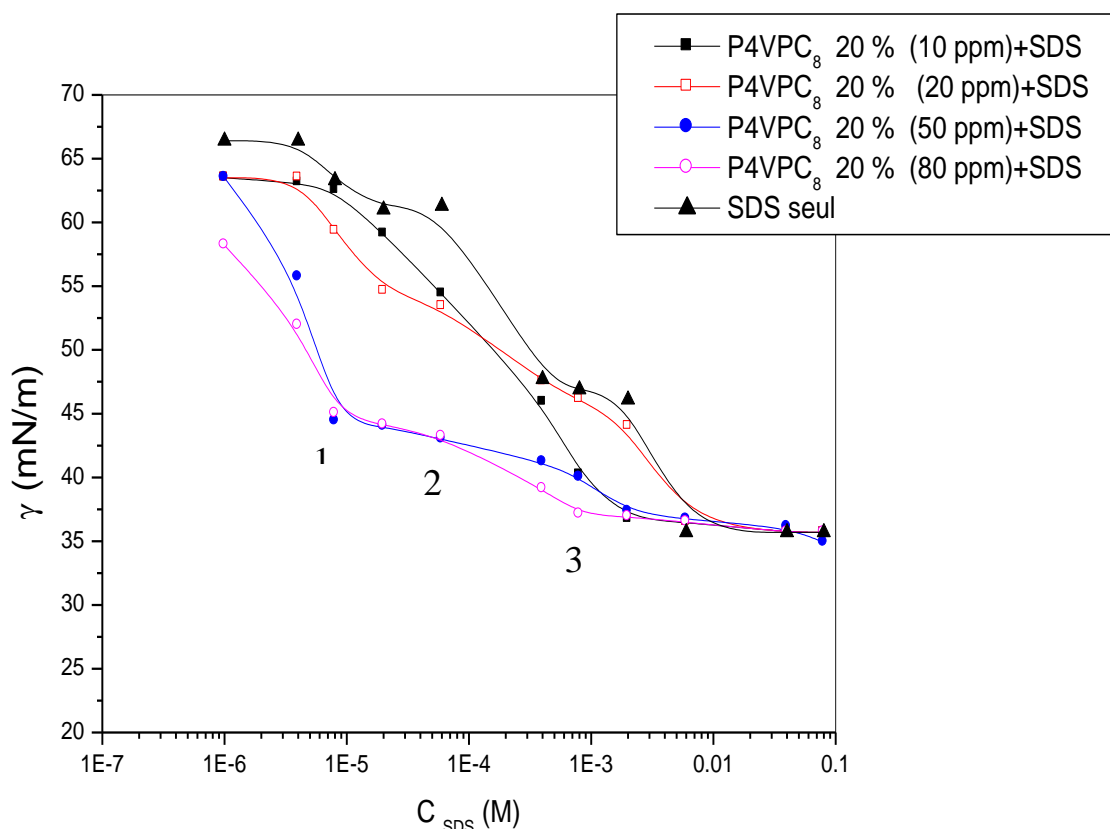


Figure IV.18: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-octyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 20 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

Ceci veut dire que plus la concentration en copolymère augmente, plus la tension superficielle de la solution est petite. Pour la concentration en copolymère **10ppm**, à partir d'une concentration en SDS égale à 7.89×10^{-6} M, l'allure de la courbe de la variation de la tension de surface de la solution est similaire à celle du SDS. Dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 7.98×10^{-6}] M, on remarque un palier, puis une diminution brusque dans l'intervalle de concentration en SDS [7.98×10^{-6} - 0.0019] M. Le point au quel correspond le changement de pente est appelé concentration d'agrégation critique (début de la formation des micelles sur le polymère (CAC)) [16]. Dans le domaine [0.0019 - 10^{-1}], une diminution plus ou moins constante. Le polymère est saturé avec les micelles, et par conséquent la formation des micelles libre en solution [16].

Concernant la concentration en copolymère **20ppm**, on observe un palier dans le domaine de variation devient plus ou moins constante (formation des micelles du surfactant libre en concentration en SDS [10^{-6} - 3.95×10^{-6}] M, puis une chute dans le domaine de concentration [$3.95 \times$

10^{-6} - 2×10^{-5}] M, où le début de formation des micelles sur le polymère (CAC). Dans le domaine de concentration en SDS [2×10^{-5} - 0.01] M, la diminution devient faible (polymère saturé avec les micelles). Dans le domaine de concentration en SDS [0.01- 10^{-1}] M, la solution).

Pour la concentration **50ppm**, le copolymère présente un très bon comportement tensioactif en se basant sur les résultats de la littérature)[16]. Dans le domaine de concentration [10^{-6} - 8.89×10^{-6}], on observe une diminution brusque. En effet, cette chute revient à l'adsorption des parties hydrophobes à l'interface eau-air. Dans le domaine [8.89×10^{-6} - 8.45×10^{-4}] M, la variation de la tension de surface en fonction de la concentration en SDS diminue légèrement. Ceci est expliqué par le début de la formation des micelles sur le copolymère. Dans le domaine de concentrations en SDS [8.45×10^{-4} -0.0019] M, la variation de la tension de surface de la solution diminue légèrement, et elle se stabilise au-delà de ce domaine. A ce moment le polymère est saturé avec les micelles, et le début de la formation des micelles libre en solution. Dans le cas où la concentration en copolymère égale à 80ppm, on observe une chute dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 7.89×10^{-6}] M, puis la diminution devient faible dans le domaine de concentration [7.89×10^{-6} - 5.87×10^{-5}] M. en effet, les micelles commencent à entourer les chaînes polymériques, et la concentration 7.89×10^{-6} est appelée concentration d'agrégation critique. La diminution de la tension de surface de la solution devient remarquable dans le domaine [5.87×10^{-5} - 8×10^{-4}] M, et au-delà de cette concentration la variation se stabilise. La concentration 8×10^{-4} M, est appelée concentration micellaire critique, à la quelle commence la formation des micelles libre en solution

La figure IV.19 représente la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de N-octyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 20 % avec 0.1 M NaCl, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. Les courbes représentatives ont des allures différentes par rapport à celles représentées sur la figure précédente. (**Présence du pic**). A de faibles concentrations et fixes en SDS, la tension superficielle de la solution augmente en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est traduit par l'équation suivante:

$$\gamma_{10ppm} > \gamma_{20ppm} > \gamma_{50ppm} > \gamma_{80ppm} > \gamma_{SDS}$$

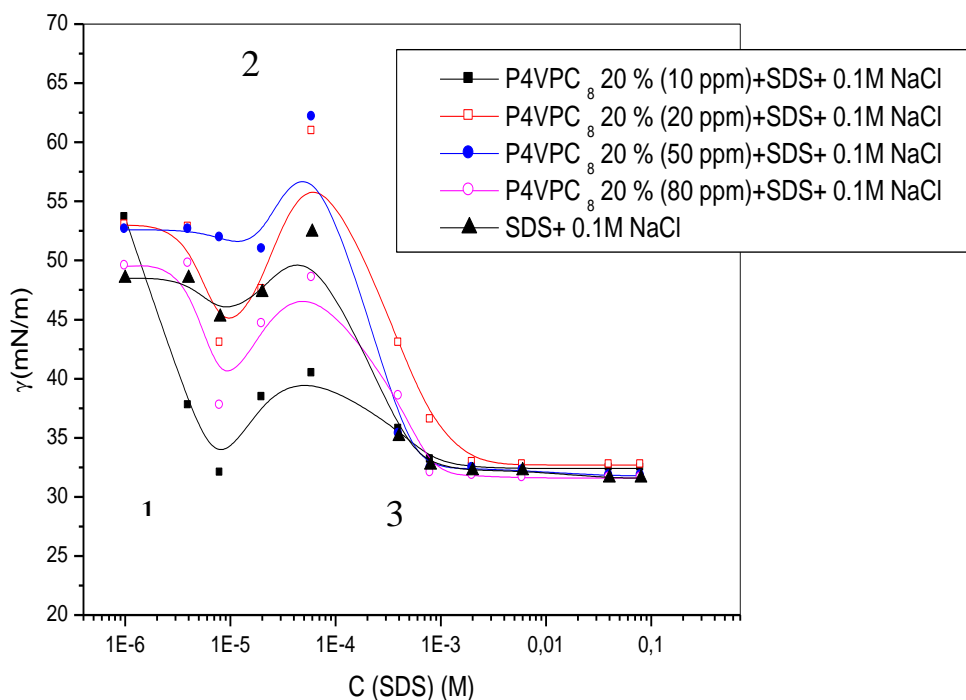


Figure IV.19: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses de copolymère

(bromure de N-octyle 4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 20 % avec 0.1 M NaCl, en fonction de SDS ajouté à des concentrations en polymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

Dans le domaine de concentrations $[10^{-6}, 8.13 \times 10^{-6}]$ M, la tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci revient à l'adsorption des monomères du surfactant avec ou sans polymère, où le surfactant et le polymère interagissent à la surface. L'adsorption peut se produire à des concentrations en surfactant très faible. Au dessous du premier point (1), le surfactant et le polymère sont adsorbés ensemble à la surface produisant de faibles interactions entre eux [17]. Au dessus du premier point (1), on observe une augmentation de la tension de surface jusqu'à la concentration en SDS 6.28×10^{-5} M (CAC) (où se situe le deuxième point (2)). En effet, le copolymère commence à désorber de la surface, pour donner un système qui consiste des monomères de surfactants à l'interface eau-air. Dans le domaine de concentration en SDS $[6.28 \times 10^{-5}, 9.17 \times 10^{-4}]$ M, la tension superficielle diminue, puis elle se stabilise au-delà de cet intervalle. Au deuxième point nous avons le début de la formation des agrégats, où les micelles du surfactant sont attachées aux monomères. La stabilisation de la tension de surface (à partir du troisième point) est due à la saturation du polymère avec les micelles et à la formation des micelles

CHAPITRE IV. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

libre en solution [16]. Nos résultats sont comparable avec ceux de la littérature [18, 19, 20]. La CMC ne dépend pas avec la concentration en copolymère, elle augmente faiblement.

La variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en SDS, en ajoutant le sel NaCl est différente à celle du SDS seul (la présence d'un pic). Ce changement est dû à l'ajout de sel qui prédomine les interactions répulsives électrostatiques.

La figure IV.20 représente la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 50 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. L'examen de ces résultats montre que la tension de surface diminue dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} , 7.75×10^{-4}] M, et se stabilise au delà de cette concentration. Toutes les courbes de la variation de la tension de surface se trouvent inférieure à celle du SDS. La diminution revient à l'adsorption du polymère et du surfactant à l'interface eau-air. La stabilisation est expliqué par la saturation du polymère avec les micelles et à la formation des micelles libre en solution. Concernant la concentration **10ppm** en copolymère, on observe une diminution rapide dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} , 10^{-5}] M. dans le domaine de concentration en SDS [$2 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-3}$] M, la tension superficielle diminue en fonction de la concentration en SDS, puis elle se stabilise au-delà de cette concentration. Toutes les courbes représentatives ont des allures similaires à celle du SDS. pour la concentration en copolymère **20ppm**, on observe une diminution rapide dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 1.95×10^{-5}] M. Dans le domaine de concentration en SDS [1.95×10^{-5} - $6 \cdot 10^{-5}$] M, la diminution est très faible, puis elle devient remarquable dans le domaine de concentration en SDS [6×10^{-5} - 4×10^{-4}] M. on observe aussi un palier dans le domaine de concentration en SDS [4×10^{-4} - 10^{-1}] M.

Passant maintenant à la concentration en copolymère **50ppm**, on observe un palier dans le domaine de concentration [10^{-6} - 10^{-5}] M, puis une diminution très rapide dans le domaine de concentration en SDS [10^{-5} - 6×10^{-5}] M. on remarque aussi une diminution très faible dans le domaine [6×10^{-5} - 4×10^{-4}] M, et au-delà de ce domaine la variation de la tension de surface de la solution se stabilise.

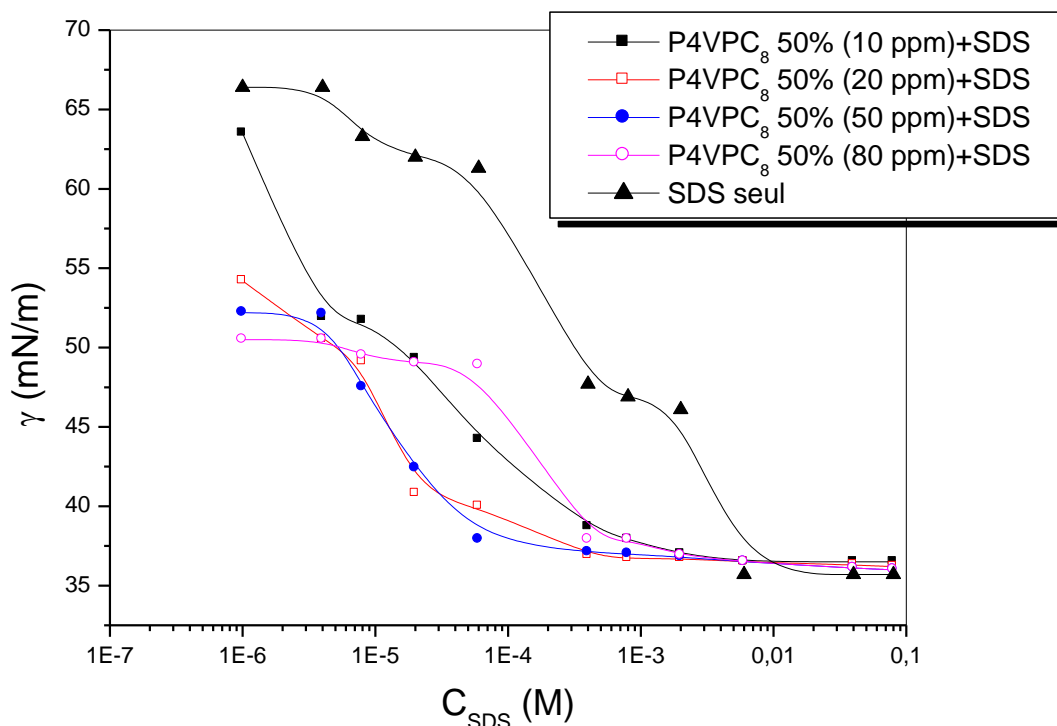


Figure IV.20: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses de copolymère (bromure de N-octyle 4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 50 %, en fonction de SDS ajouté à des concentrations en polymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

Pour la concentration en copolymère **80ppm**, dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 10^{-4}] M, on a l'apparition du palier, puis une chute dans le domaine de concentration en SDS [10^{-4} - 4×10^{-4}] M. Dans le domaine de concentration [4×10^{-4} - 1.96×10^{-3}] M, on observe une diminution très faible de la tension de surface de la solution, puis elle se stabilise au-delà de cette concentration. En effet, la tension superficielle de la solution en présence du SDS est supérieure à celle avec les concentrations en copolymère. Alors l'ajout du copolymère P4VPC₈ 50% minimise la tension superficielle de la solution.

La figureIV.21 représente la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 50 % avec 0.1 M NaCl, en fonction du surfactant sodium dodécyl de sulfate SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

L'analyse des résultats de cette figure montre que l'allure des courbes de la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en SDS, en présence du sel NaCl est différente à celle en absence du sel. Dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 10^{-5}] M, on observe une diminution rapide. Ceci est expliqué par l'adsorption du polymère et du surfactant à l'interface eau-air. La tension superficielle de la solution augmente dans le domaine de concentration en SDS [10^{-5} - 6×10^{-5}] M. Cette augmentation est expliquée par la désorption du polymère de l'interface. Dans le domaine de concentration en SDS [6×10^{-5} - 5.38×10^{-4}] M, la diminution devient remarquable, où les micelles du surfactant sont attachées au copolymère. La diminution devient très faible dans le domaine de concentration [5.38×10^{-4} - 2.10^{-3}] M, puis elle se stabilise au-delà de cette concentration. Ceci est expliqué par la saturation du copolymère avec les micelles et la formation des micelles libres en solution [16].

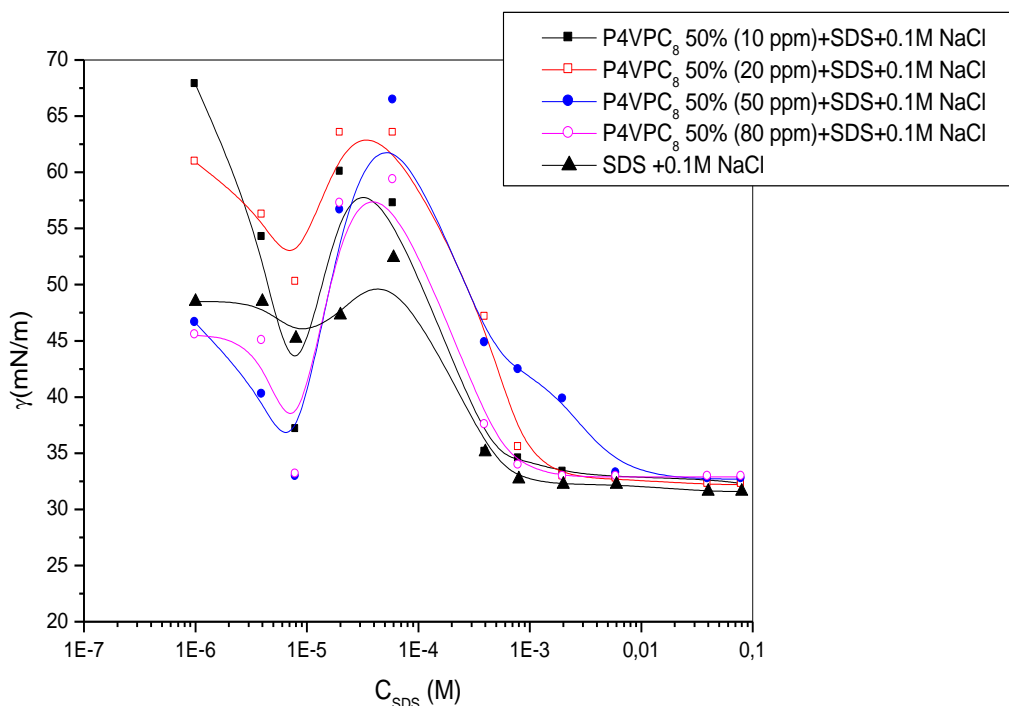


Figure IV.21: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses de copolymère (bromure de N-octyle 4-vinylpyridinium) P4VPC 50 % avec 0.1 M NaCl, en fonction de SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm

La figure IV.22 représente la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de N-octyle 4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 85 % avec 0.1 M NaCl, en

fonction de SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. L'analyse de ces résultats montre que la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS, pour toutes les concentrations en copolymère. Concernant la concentration en copolymère **10ppm**, dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} – 1.3×10^{-4}] M, on observe une diminution rapide. Ceci est expliqué par l'adsorption des chaînes hydrophobes du polymère et des monomères du surfactant à l'interface eau-air, où l'interaction entre les deux constituants est très faible. La concentration 1.3×10^{-4} M est appelée concentration d'agrégation critique (CAC), où le début de la formation des micelles sur le copolymère.

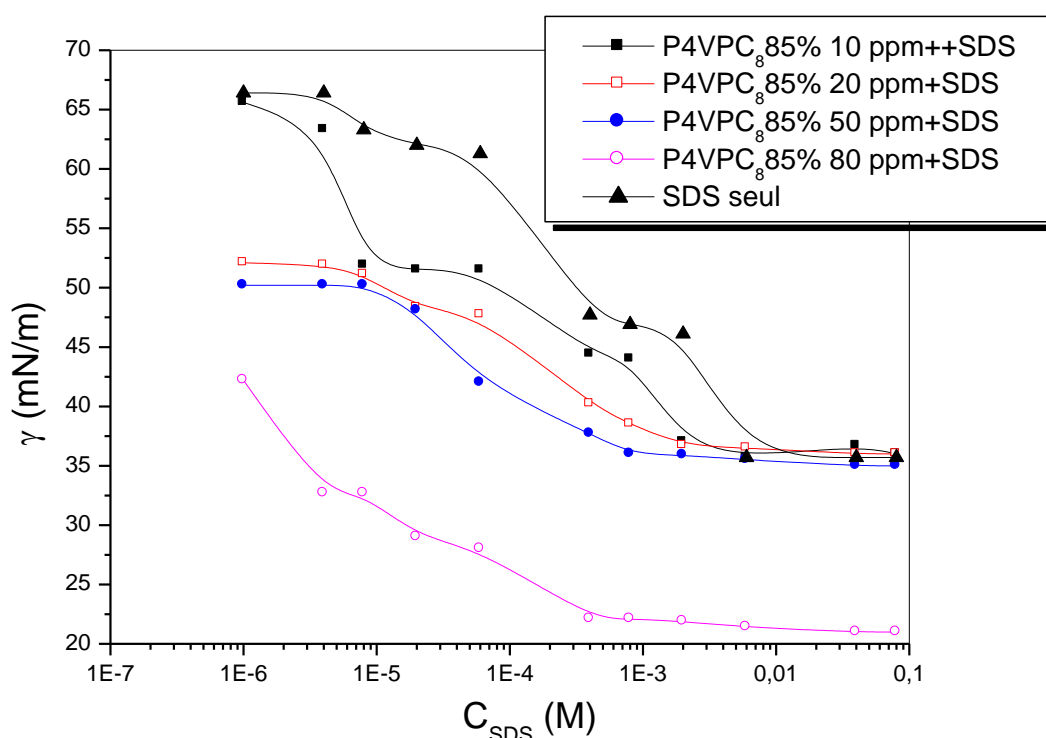


Figure IV.22: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses de copolymère (bromure de N-octyle 4-vinylpyridinium) P4VPC_{85%} avec 0.1 M NaCl, en fonction de SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

Dans le domaine de [1.3×10^{-4} – 7.38×10^{-4}] M, la diminution devient très faible, et le copolymère est saturé par les micelles. Dans le domaine [7.38×10^{-4} – 5.9×10^{-3}] M, on observe une chute de la tension de surface de la solution et delà de cette concentration en SDS, la variation de la tension de

CHAPITRE IV. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

surface se stabilise. Ceci est dû à la formation des micelles libre en solution. La concentration micellaire égale à 5.9×10^{-3} M.

Pour la concentration en copolymère **20ppm**, dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 2.05×10^{-5}] M, la tension de surface de la solution diminue, et dans le domaine [2.05×10^{-5} - 6×10^{-5}] M, la diminution devient très faible. Dans le domaine de concentration en SDS [6×10^{-5} - 2.10^{-3}] M, on observe une chute de la tension de surface de la solution et au-delà de cette concentration la variation de la tension de surface de la solution se stabilise. La concentration 2.05×10^{-5} M est appelée concentration d'agrégation critique, où le début de la formation des micelles autour du copolymère. La concentration 2×10^{-3} M est appelée la concentration micellaire critique (CMC), où la formation des micelles libre en solution, et saturation du copolymère par les micelles.

Concernant la concentration en copolymère **50ppm**, la variation de la tension de surface de la solution présente un palier dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 8.05×10^{-6}] M. ceci est due à l'adsorption faible du copolymère et du surfactant, à l'interface eau-air. Dans le domaine [8.05×10^{-6} - 8.10^{-4}] M, on observe une chute de la variation de la tension de surface de la solution, puis une diminution faible dans le domaine [8×10^{-4} - 6.17×10^{-3}] M, et au-delà de cette concentration la variation se stabilise. La concentration à laquelle les micelles commencent à entourer le copolymère est égale à 8×10^{-4} M (CAC). Le copolymère est saturé avec les micelles à la concentration 6×10^{-3} M, où la le début de la formation libre en solution. Dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 1.91×10^{-5}] M, on observe une chute de la tension de surface de la solution, Pour la concentration en copolymère **80ppm**. Cette diminution est due à l'adsorption des chaînes hydrophobes et des monomères à l'interface eau-air. Dans le domaine de concentration en SDS [1.91×10^{-5} - 5.8×10^{-5}] M, la diminution est très faible. La concentration à laquelle les micelles entourent le copolymère est égale à 5.8×10^{-5} M. La diminution de la tension de surface devient très rapide dans le domaine de concentration en SDS [5.8×10^{-5} - 3.8×10^{-4}] M, puis la variation de la tension de surface se stabilise au-delà de cet intervalle. Ceci est dû à la saturation du polymère par les micelles et à la formation des micelles libre en solution.

La figure IV.23 représente la variation de la tension de surface des solutions aqueuses de copolymère (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC 85 % avec 0.1 M NaCl, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en polymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

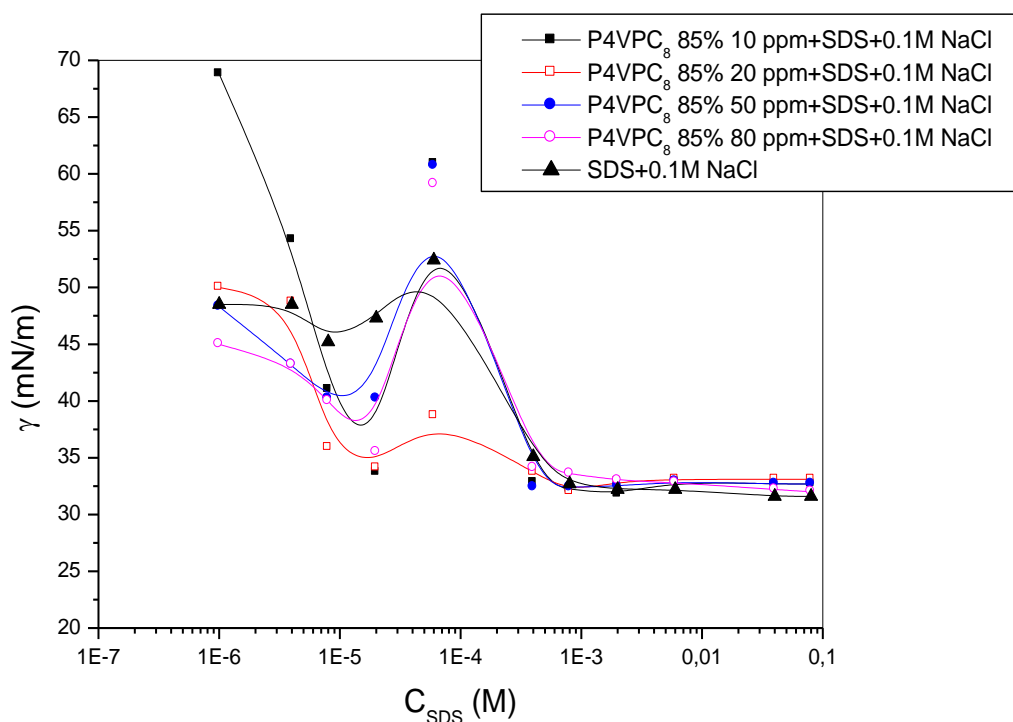


Figure IV.23: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère

(bromure de N-octyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC 85 % avec 0.1 M NaCl, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

L'analyse de ces résultats montre que la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en copolymère, pour une concentration fixe en SDS. Dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 1.42×10^{-5}] M, la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci est dû à l'adsorption du surfactant et du copolymère à l'interface eau-air, produisant de faibles interactions entre eux. Dans le domaine de concentration en SDS [1.42×10^{-5} - 6×10^{-5}] M, la tension superficielle de la solution augmente en fonction de la concentration en SDS. Ceci est dû à la désorption du copolymère de l'interface eau-air. On observe aussi une diminution de la tension de surface de la solution dans le domaine [6×10^{-5} - 8×10^{-4}] M, et au-delà de cet intervalle la variation de la tension de surface de la solution se stabilise. La diminution revient à la formation des agrégats micelles/copolymère, et la stabilisation est expliquée par la formation des micelles libre en solution après la saturation du copolymère avec les micelles.

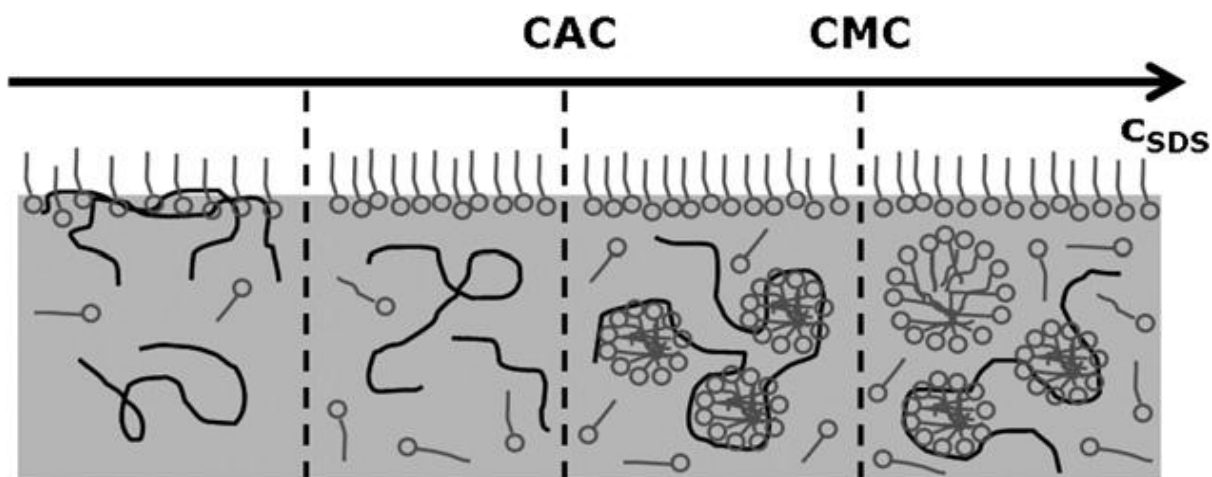


Figure VI.24: différentes étapes des interactions entre les chaînes polymérique et les du surfactant

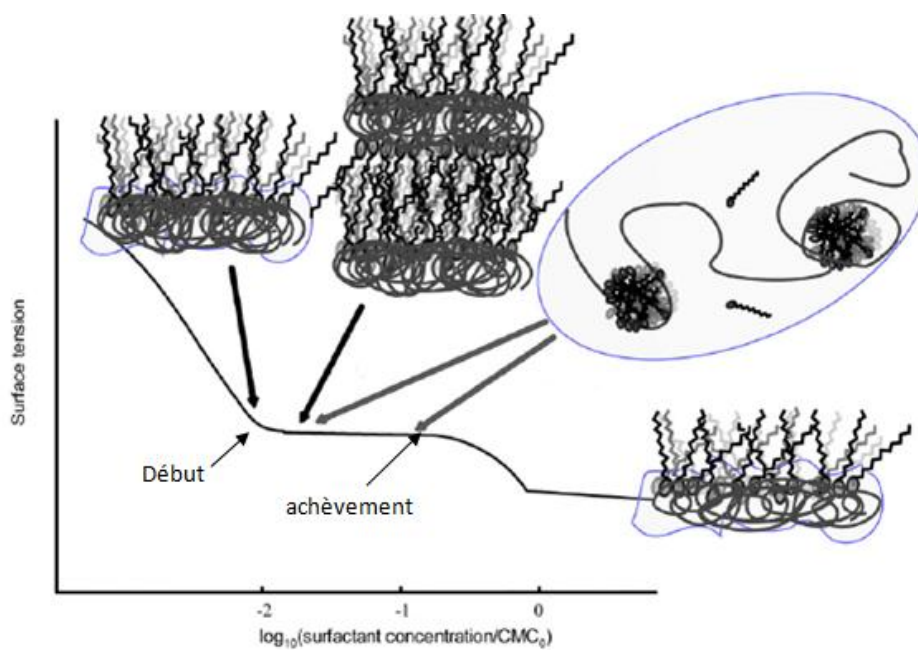


Figure VI.25: schématisation de l'évolution de l'interaction polymère-tensioactif et la variation de la tension superficielle pour les systèmes de types 1 [21], [22], [23].

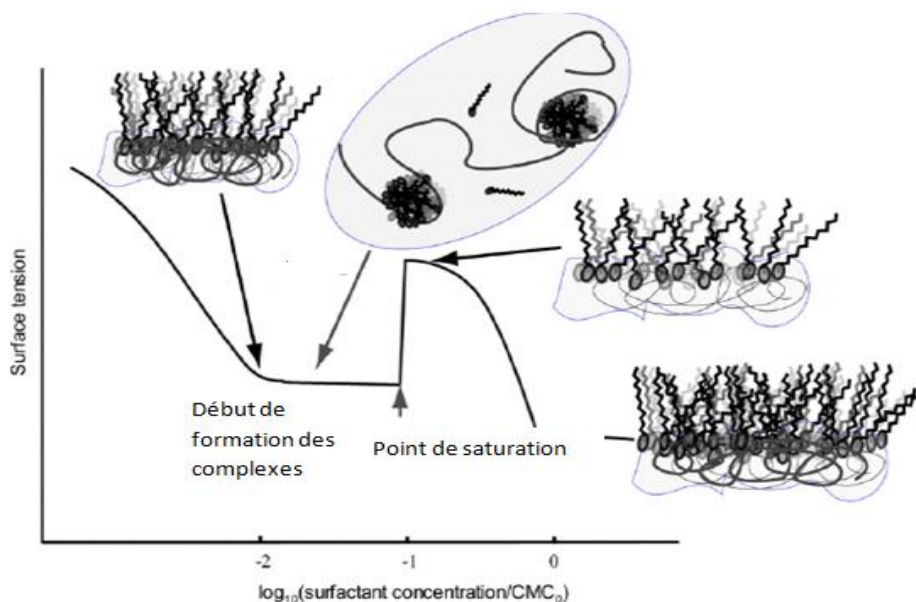


Figure VI.26: schématisation de l'évolution de l'interaction polymère- tensioactif et la variation de la tension superficielle pour les systèmes de types 2. [24], [25 -26], [27-28].

VI. 4. 3. CONCLUSION

Les résultats tensiométriques montrent que les copolymères P4VPC₈ quaternisés mélangés avec le SDS, en solution aqueuse manifestent un bon caractère tensioactif ; et surtout pour les échantillons où le rapport hydrophobe/ hydrophile égal à 1 (P4VPC₈ 50%). L'ajout du sel NaCl change le comportement tensiométrique de ces mélanges en solution aqueuse, tel que se composé non organique favorise la micellisation du SDS. On peut noter aussi que l'augmentation du taux de quaternisation de ces copolymères réduire la tension superficielle de la solution, et elle devient plus petite que celle en présence du SDS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Goddard ED, Philips TS, Hannan RB. J Soc Cosmet Chem 1975; 26: 461
- [2] Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP, editors. Interactions of surfactants with polymers and proteins. Boca Raton, FL : CRC Press ; 1993.
- [3] Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP, editors. Applications of polymer- surfactant systems. Surfactant science series, vol. 77. Marcel Dekker; 1998.
- [4] Jones MN. J Colloid interface Sci 1967; 23: 36.
- [5] Mansri et al. J. Mater. Environ. Sci. 2014; 51: 37-42
- [6] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson & B. Grassl, Res Chem Intermed, dec 2012; DOI 10.1007/s11164-012-0961-7.
- [7] Y. Jiang Yang, L. Yang European Polymer Journal 2006; 49: 2277- 2283.
- [8] Y. Jiang Yang, L. Yang European Polymer Journal 1999; 35: 1375-1379.
- [9] Taylor DJF. Advances in colloid and interface Science 2007; 132: 69-110.
- [10] Laura M. Gouveia, Bruno Grassl, Alejandro J. Müller, *Journal of Colloid and Interface Science* 2009.01.064
- [11] R.S. Farinato, P.L. Dubin In: Wiley and Sons (ed) Colloid-Polymer Interactions, From Fundamentals to Practice, New York 1999
- [12] S. Zhou, B. Chu, Adv. Mater. 2000;12, 545
- [13] F. Franks, Water: A Comprehensive Treatise, Plenum, New York 1975
- [14] D.G. Hall, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974; 70, 1526.
- [15] Bekkouche M. Mémoire de magister. Algérie : Tlemcen; 2008.
- [17] Goddard ED. Colloids Surf 1986;19:255.
- [18] Penfold J, Tucker I, Thomas RK, Zhang J. Langmuir 2005;21:10061.
- [19] Goddard ED, Hannan RB. J Am Oil Chem Soc 1977;54:561.
- [20] Merta J, Stenius P. Colloid Polym Sci 1995;273:974.
- [21] Taylor. DJF, Thomas. RK, Hines. JD, Humphreys. K, Penfold. J. Langmuir 2002; 18: 9783.
- [22] Penfold. J, Tucker. I, Thomas. RK, Zhang. J. Langmuir, 2005; 21:10061.
- [23] Zhang. J, Thomas. RK, Penfold. J. Soft Matter, 2005;1:310.

**CHAPITRE IV. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C8-SDS EN
ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl**

- [24] Staples. E, Tucker. I, Penfold. J, Warren. N, Thomas. RK, Taylor. DJ. Langmuir , 2002; 18:5147.
- [25] Goddard. ED, Phillips .TS, Hannan. RB. J Soc Cosmet Chem, 1975; 26: 461.
- [19] Goddard. ED, Hannan. RB. J Am Oil Chem Soc, 1977; 54: 561.
- [27] Merta. J, Stenius .P. Colloid Polym Sci, 1995; 273: 974.
- [28] Merta .J, Stenius. P. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 1999; 149: 367.

*CHAPITRE V: ETUDE DU COMPORTEMENT
PHYSICO-CHIMIQUE DES COPOLYMERES P4VP-C10*

V.1. INTRODUCTION

les polyvinylpyridines ont des propriétés chimiques intéressantes, grâce de l'atome d'azote du noyau aromatique [1]. En effet, ces copolymères sont obtenus par polymérisation radicalaire des vinylpyridines[2]. Ils ont plusieurs applications dans la pollution des peintures en utilisant l'eau comme solvant, dans l'industrie élémentaire et dans le domaine de biologie, etc...[3] le poly(4-vinylpyridine)est polymère neutre, et il devient cationique et soluble dans l'eau pur en présence des protons.

Les copolymères à base de P4VP: le P4VPC₁₀ 25% et le P4VPC₁₀ 79% ont l'objet de plusieurs études physico-chimiques. Dans ce chapitre on s'intéresse à réaliser les mesures viscosimétriques, conductimétriques et tensiométriques. En effet, nous avons étudié l'effet de la concentration en copolymères, l'effet du degré d'ionisation α et l'effet du taux de quaternisation des copolymères sur leurs comportements physico-chimiques.

La dépendance de la concentration de la viscosité réduite des polyélectrolytes en solutions manifeste un comportement non usuel, car elle augmente avec la diminution de la concentration en polyélectrolytes [3,4]. Qualitativement, ceci est expliqué par une transition pelote-tige du polyion, telle que se produit une augmentation des interactions électrostatiques avec une diminution des forces ioniques. La viscosité réduite diminue en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est due à la prédominance des interactions hydrophobes-hydrophobes.

La conductivité électrique du copolymère augmente en fonction de la concentration en copolymère et en fonction du degré d'ionisation α . Par contre elle diminue en fonction du taux de quaternisation. La tension de surface diminue en fonction de la concentration en copolymère et en fonction du taux de quaternisation.

V.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COPOLYMERES P4VP-C10**V.2.1. Mode opératoire**

Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, placer 100 ml de chloroforme, 20 ml de 4VP et 600 mg d'AIBN, chauffer à 80°C pendant 72 heures. Chasser l'excès de solvant et précipiter le polymère P4VP dans 200 ml d'hexane. Filtrer et sécher sous vide. Le cycle de dissolution - précipitation est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère pur et sans coloration[5].

V.2.2. Caractérisation**V.2.2.1. Estimation de la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique.**

Le choix du solvant dépend de la nature du polymère et des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink pour le système étudié. La masse molaire moyenne de l'échantillon de P4VP obtenu a été déterminée par viscosimétrie dans l'éthanol à 25°C à partir de la valeur de la viscosimétrie intrinsèque $[\eta]$ et en utilisant l'équation de Mark-Houwink obtenue expérimentalement par Berkovich dans le même solvant ($K= 2.5 \times 10^{-4}$; $a = 0.687$), nous avons trouvé la masse moyenne viscosimétrique de notre échantillon P4VP.

$$[\eta] = k \overline{M}_v^a, \text{ où } \eta \text{ est en (dl /g)}$$

La méthode choisie pour la synthèse du P4VP est la même que celle utilisée par Matsuzaki et Co.[6] lors des études de tacticité de ce polymère. La masse moléculaire (M_w) que nous avons déterminée par méthode de masse moyenne viscosimétrique est égale à 4×10^5 g/mol pour le polymère. Ce même polymère sera utilisé par la suite avec divers quaternisants, pour la préparation de nouveaux copolymères qui seront utilisés dans des applications à la protection des surfaces métalliques[5].

V.2.2.2. Analyse RMN ^1H

Le polymère est dissout dans un mélange éthanol / eau deutérée. Les déplacements caractéristiques sont donnés dans le tableau V.1 [5]:

Tableau V. 1 : Résultats d'analyse RMN ^1H de la P4VP.

Structure	δ (ppm), intensité	Attribution
	(8.3, m, 2H)	H_a
	(6.7, m, 2H)	H_b
	(1.1- 2.3, m, 3H)	H_c et H_d

V.2.2.3. Analyse IR

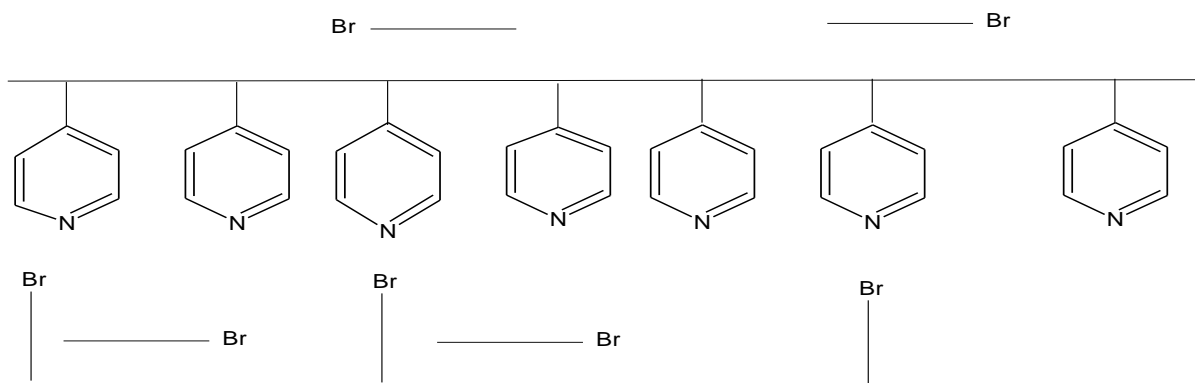
Les principales bandes du polymère sont données sur le tableau V.2:

Tableau V. 2 : Résultats d'analyse IR de la P4VP [5].

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Attribution
1631	-C=N-
1414-1502	Cycle aromatique
2919	C-H aliphatique
994-1040	C-C aliphae

V.2.2.4. Quaternisation de la P4VP avec les bromoalcanes

Dans le cas de la quaternisation des PVP avec les halogénures d'alkyles, il faut considérer que ces derniers peuvent se déplacer librement dans la solution. En revanche, non seulement, les bases sont rattachées à une chaîne macromoléculaire, mais de plus, elles sont très proches des bases vicinales. La réactivité des pyridines, imbriquées dans le polymère, diminue après que l'un des deux cycles voisins, ou les deux, ont réagi, conduisant alors à un ralentissement de la réaction ; ce phénomène a été appelé « ralentissement par l'effet de proche voisin » [7]. Nous schématisons celui-ci dans les deux figures 2 et 3 : A t (temps) = 0, toutes les pyridines ont la même probabilité de réagir, ce qui conduirait en principe à un greffage tout à fait aléatoire figure 3 [5].

**Figure V.1:** Greffage aléatoire

Cependant, à partir du moment où il y a formation de sel, la probabilité de réagir pour les noyaux libres voisins n'est plus la même. IL est certain que, dans les premiers instants de la réaction, les pyridines qui réagissent sont très éloignées les unes des autres, expérimentalement la vitesse de réaction dans cette étape pour le polymère est similaire à celle des petites molécules analogues, trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation:

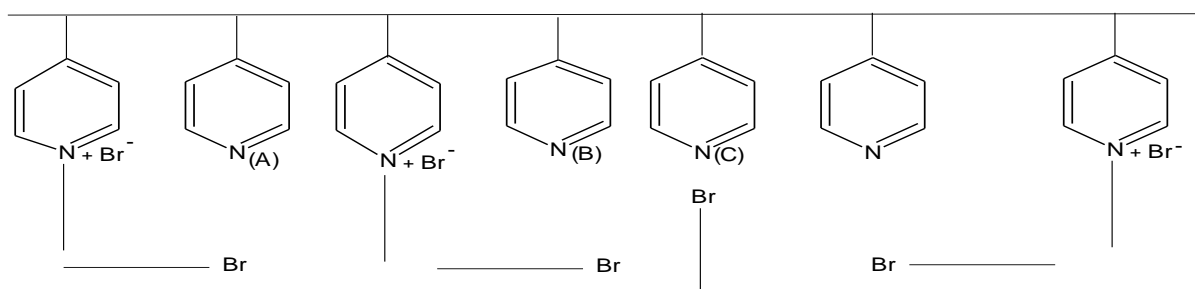
à $t = 0 < t < t^*$ 

Figure V.2: Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.

(A)- Ceux dont les deux voisins ont déjà réagi.

(B)- Ceux dont l'un des voisins a déjà réagi.

(C)- Ceux dont les deux voisins n'ont pas encore réagi.

Les noyaux de type (C) sont les plus aisément greffables selon la cinétique caractérisée par k_0 , puis les noyaux de type (A). En fait, les quantités relatives de ces entités expliquent la cinétique observée expérimentalement [8]. C'est ainsi que la zone où la cinétique est d'ordre différent de deux, ($t > t^*$) est caractérisée pratiquement par la présence de proportions non négligeables de sites (B) et (A)[5].

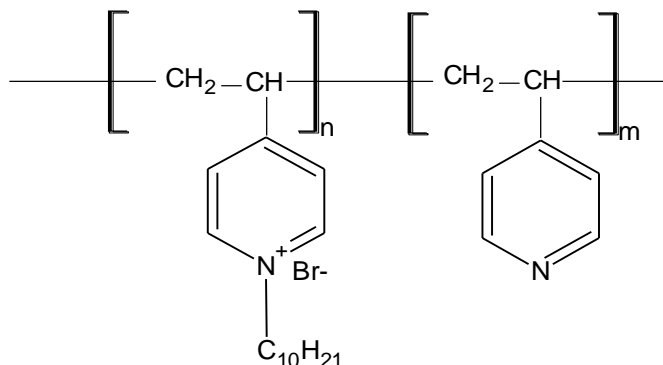
Les premières recherches faites dans ce domaine ont abouti à la conclusion que ce sont surtout les charges électrostatiques des pyridiniums formés qui empêchent les pyridines voisines de réagir librement [8-9]. D'autres études plus récentes [10] et notamment Loucheux et Morcellet-Sauvage [11] montrent que ce sont plutôt les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction [5].

V.2.3. préparation de la série de P4VPC₁₀

Mode opératoire

Dissoudre 2.92 g de P4VP dans 30ml de chloroforme, ajouter 2.84 g de BrD (Bromodecane), le temps de prélèvement des échantillons de la solution réactionnelle est de (24,

240 h), on notera P4VPC₁₀ (I) et P4VPC₁₀ (III) (figure 5), de masse moléculaire respective (, g/mole) déterminée par la technique viscosimétrique[5].



FigureV.3: bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium P4VP- C₁₀

V.2.4. Dosage des ions bromures

Dans la cuve du potentiomètre sont introduits 1ml de l'échantillon à doser et 3 ml de chlorure de méthylène (pour faciliter la solubilisation). Ce mélange est ensuite agité jusqu'à obtenir une solution homogène (plus le polymère est greffé, moins il est facile à dissoudre). Puis 30 ml d'éthanol et 3 ml d'acide acétique sont rajoutés à cette solution. Les ions Bromure contenus dans la solution sont alors précipités par l'ajout séquentiel d'une solution de nitrate d'argent 10⁻³ molaire (récemment étalonné avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration connue). A chaque ajout correspond une lecture de différence de potentiel. Sur la courbe résultant de ces lectures, nous repérons le point d'équilibre (changement brutale de la pente), c'est-à-dire le point correspondant à la précipitation de la quasi-totalité des ions bromure. Des échantillons blancs (solvant) ont été titrés à plusieurs reprises pour éliminer la part de la lecture potentiométrique qui n'est pas due à l'échantillon [5].

Tableau V.3: Solubilité des copolymères [P4VP-C₁₀].

Polymères	Ether	Chloroforme	Ethanol Absolu	Toluène	Hexane
[4VP-C ₁₀ 25%]	Ins.	S	T.S	S	Ins.
[4VP-C ₁₀ 79%]	Ins.	S	T.S	S	Ins.

S: Soluble, T.S: Très Soluble, Ins: Insoluble

Pour étudier le comportement de ces copolymères ainsi que la nature et la structure des organisations qu'ils génèrent, nous avons jugé nécessaire de mettre en œuvre diverses techniques expérimentales:

- La viscosimétrie, la conductimétrie, et la tensiométrie.

V. 3. COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DES COPOLYMERES P4VP-C10

V.3.1. Introduction

Les polyelectrolyte en solution sont connues avec leurs propriétés différentes à partir des électrolytes et des polymères neutre. Les propriétés caractéristiques des propriétés de polyelectrolytes en solutions ont été maîtrisé par les forces électrostatiques qui produisent un potentiel par un large nombre de charges sur la chaîne du polymère [12-13]. The poly(4-vinylpyridine) [P4VP] est une polybase faible, qui est obtenue par polymérisation radicalaire. Dans sa forme neutre, il n'est pas soluble dans l'eau à pH neutre. Le P4VP seul est soluble dans des solvants très polaires, ou dans l'acid aqueux [14,15], [16]. Qualitativement, ceci peut être expliqué par transition d'une pelotte à une tige des polyions, au cours de la dilution [17]. Ceci est expliqué par l'augmentation des interactions électrostatiques le long de la chaîne. Quand la concentration en copolymère augmente, la viscosité réduite diminue, et les interactions hydrophobes- hydrophobes prédominent les interactions répulsives électrostatiques.

L'objectif de cette partie de travail est étudié le comportement viscosimétrique des copolymères P4VP-C₁₀, avec différent taux de quaternisation. Nous avons étudié l'effet de la concentration en copolymère, l'effet du degré de neutralisation α et l'effet du taux de quaternisation sur la variation de la viscosité réduite de ces copolymères en solution aqueuse.

V.3.2. Préparation des solutions

En vue d'obtenir une solution mère du copolymère poly (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) de concentration 1mg/ml, une quantité de 0.05g de ce polymère est introduite dans une fiole jaugée de 50ml. Un volume de 2ml d'éthanol est ajouté au polymère. Laisser le tout sous agitation pendant 24 heures (polymère complètement soluble).

25ml de HCl est ajouté au polymère afin d'ajuster le taux de charge voulu (un balayage de α). compléter le reste par l'eau bidistillée. Agiter la solution pendant 24 heures à température ambiante. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre usuel.

Dilution

Les solutions de différentes concentrations sont préparées par dilutions des solutions mères de P4VP- C₁₀. Elles sont mises sous agitation afin de les utilisées aux mesures viscosimétriques, conductimétriques et tensiométriques.

V.3. 3. Résultats et discussion

V.3.3.1. Effet de la concentration du copolymère sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C10.

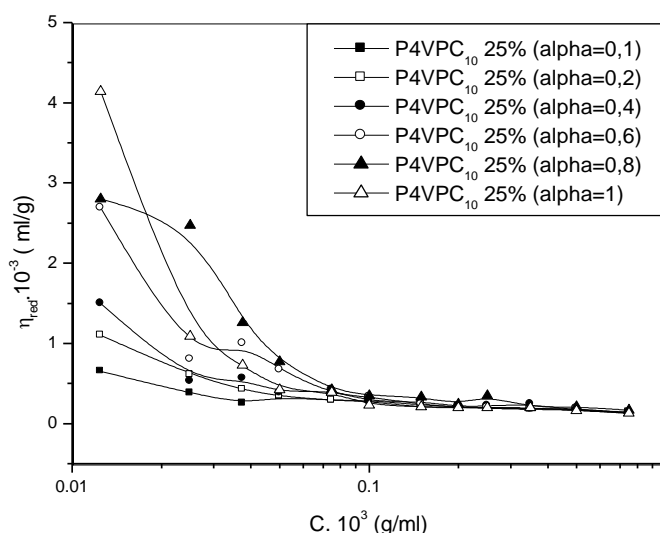
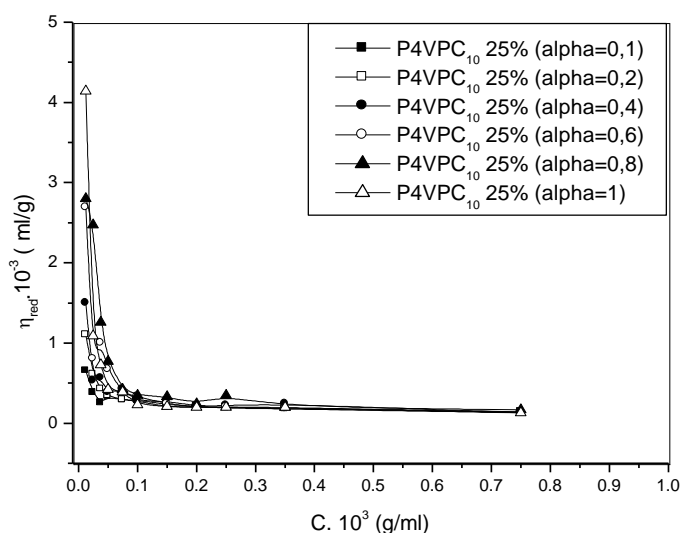


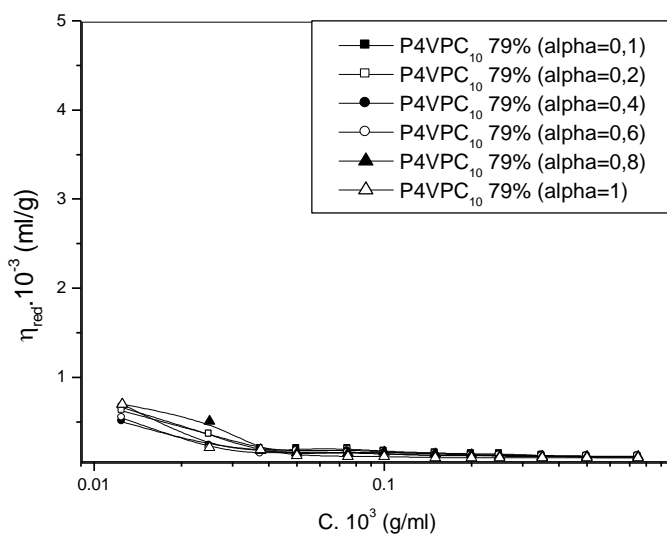
Figure V.4.a: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$ et 1; à T=25 °C.

La figure V.4 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$ et 1; à T=25 °C. sur cette figure on remarque que la viscosité réduite diminue en fonction de la concentration en copolymère. On observe aussi que toutes les allures des courbes sont celles d'un polyélectrolyte typique. Dans le domaine de concentration $[10^{-2}- 4 \times 10^{-2}] \text{g/l}$, on remarque une chute de la viscosité. Cette dernière demeure constante au-delà de ce domaine. On peut noter aussi qu'à de faibles concentrations en copolymère la viscosité réduite augmente en fonction du degré d'ionisation α . En effet, la chaîne isolée s'étend et par conséquent son écoulement devient difficile.



FigureV.4.b: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$ et 1; à T=25 °C.

Au-delà d'une concentration égale à 4×10^{-2} g/l, la viscosité réduite diminue en fonction du degré d'ionisation α . Ceci peut être expliqué par les interactions inter-chaines hydrophobes- hydrophobes qui prédominent les interactions électrostatiques [17].



FigureV. 5.a: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$ et 1; à T=25 °C.

La figure V.5 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$ et 1; à T=25 °C. Sur cette figure on remarque une chute de la viscosité réduite [10⁻²- 0.045]g/l, au delà de cette valeur la viscosité

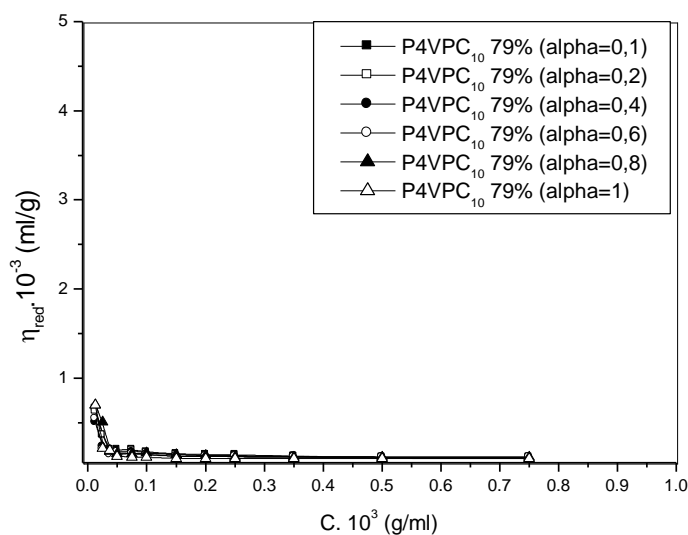


Figure V.5.b: Variation de la viscosité réduite du copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$ et 1; à T=25 °C.

réduite passera à un état de stabilisation. cette diminution est due aux interactions électrostatique sur la chaîne isolée, or que le palier s'explique par l'existence des interactions hydrophobes-hydrophobes qui prédominent les interactions répulsives électrostatiques [17]. Pour les faibles valeurs de concentrations en copolymère, la viscosité réduite augmente en fonction du degré d'ionisation α . Ceci est due aux interactions répulsives électrostatiques sur la chaîne isolée, et par conséquent cette dernière s'étend d'où l'écoulement deviendra difficile; par contre dans le domaine de fortes concentrations en copolymère, la viscosité réduite diminue en fonction de α . En effet, les chaînes sont sous forme des pelotes à cause des interactions hydrophobes- hydrophobes qui prédominent celles électrostatiques.

En comparant les résultats des deux figures précédentes, on remarque que la viscosité réduite du copolymère P4VPC₁₀ 79% est plus faible que celle du copolymère P4VPC₁₀ 25%, telle que les valeurs maximales égale respectivement à 4263.48 ml/g et à 651ml/g. Ceci dépend du taux de quaternisation, plus la quantité des chaînes hydrophobes augmente plus l'écoulement devient facile et par conséquent une chute de la viscosité réduite diminue.

V.3.3.2. Effet du degré de neutralisation α sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C10.

La figure précédente représente l'effet du degré d'ionisation sur la variation de viscosité réduite du poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, à 25 °C. sur cette figure on

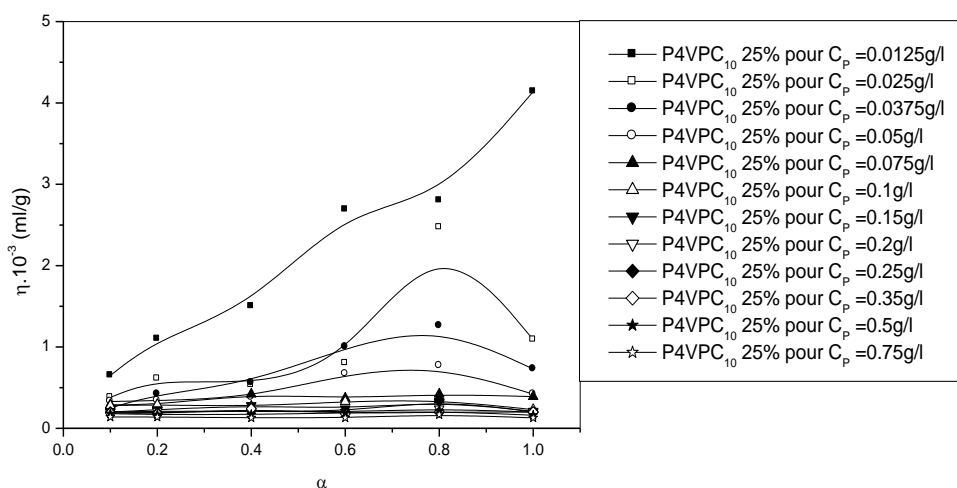


Figure V.6.a: Variation de la viscosité réduite du poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

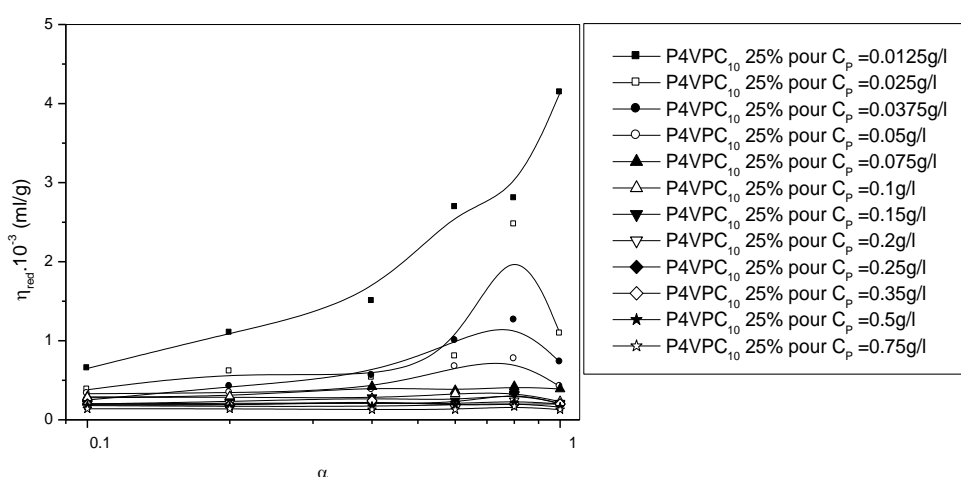


Figure V.6.b: Variation de la viscosité réduite du poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

remarque qu'à une concentration en copolymère égale à 0.0125g/l, la viscosité réduite augmente en fonction du degré d'ionisation. Ceci est due aux interactions répulsives électrostatiques. Pour les

concentrations en copolymères $0.025\text{g/l} \leq C_p \leq 0.05\text{g/l}$, la viscosité augmente dans le domaine du degré d'ionisation $[0.1-0.8]$, puis elle diminue au-delà de ce domaine. L'augmentation initiale revient aux interactions électrostatiques qui prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes. En effet, la chaîne s'étend sous les interactions électrostatiques, et par conséquent son écoulement devient difficile. La diminution s'explique par les interactions hydrophobes-hydrophobes qui prédominent les interactions électrostatiques. Pour les concentrations en copolymère $\geq 0.075\text{g/l}$, la variation de la viscosité réduite en fonction du degré d'ionisation α se stabilise. Ceci peut être expliqué par la conformation pelote des chaînes, dont le cœur est la partie hydrophobe.[17]

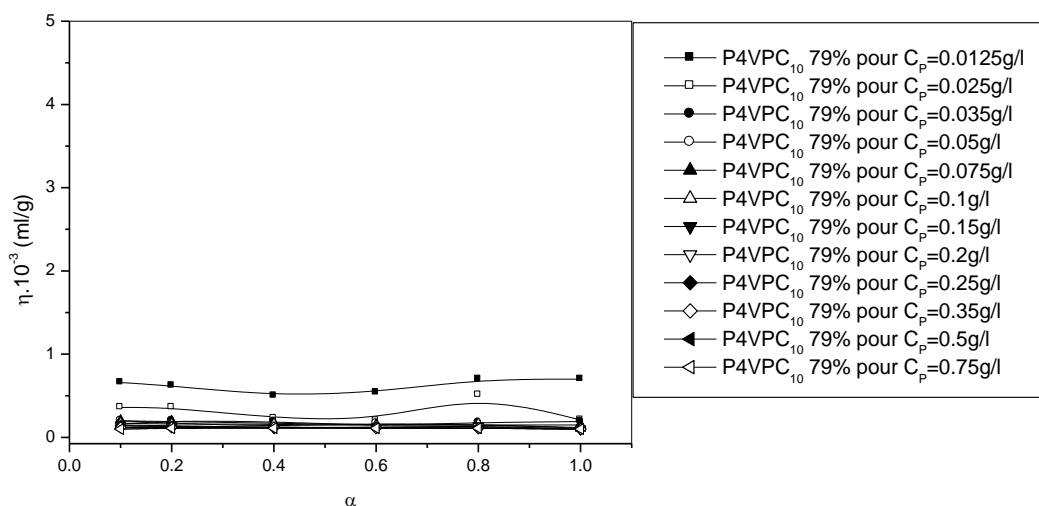


Figure V.7.a: Variation de la viscosité réduite du poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79%, en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

Les deux figures V.7 (a et b) représentent la variation de la viscosité réduite en fonction du degré d'ionisation α . D'après cette figure on remarque qu'à une concentration $C_p=0.0125\text{g/l}$, la viscosité réduite diminue légèrement dans le domaine du degré d'ionisation $[0.1-0.47]$, puis elle augmente au-delà de ce domaine. En effet, l'augmentation de α ouvre les chaînes, alors leur écoulement devient facile. L'augmentation est due à l'excès des charges en solution. Pour une concentration en copolymère égale à 0.025g/l , la viscosité réduite diminue légèrement dans le domaine de α $[0.1-0.5]$, puis augmente dans le domaine $[0.5-0.8]$, et elle diminue au-delà de ce domaine. Ceci revient aux interactions hydrophobes-hydrophobes qui prédominent les interactions répulsives électrostatiques.

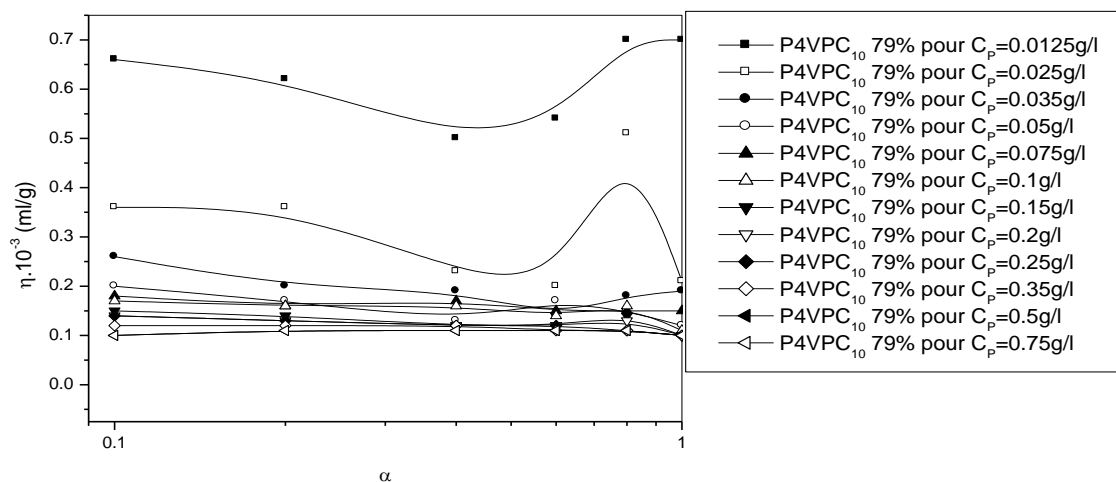


Figure V.7.b: Variation de la viscosité réduite du poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79%, en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

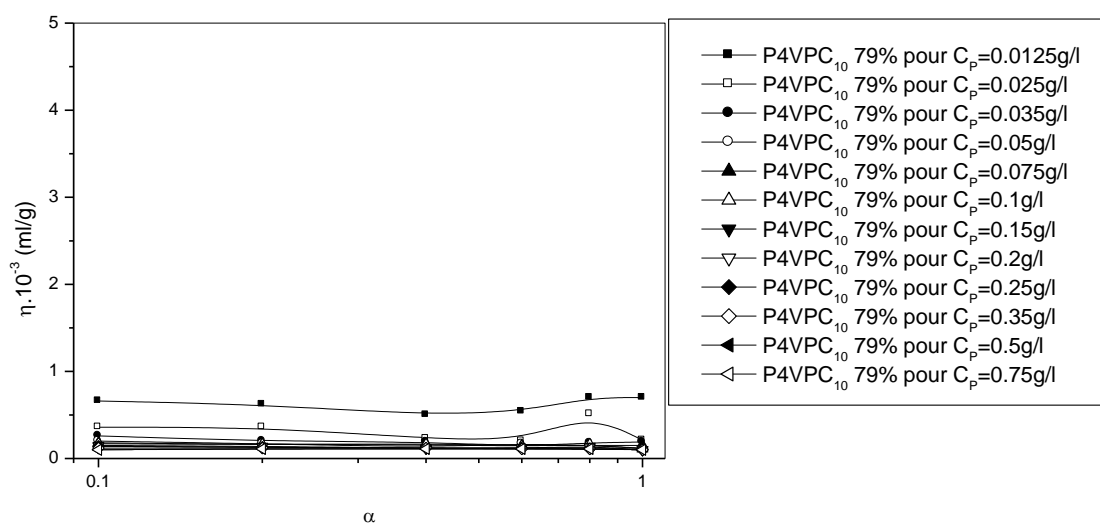


Figure V.7.b: Variation de la viscosité réduite du poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79%, en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

Pour les concentrations $0.035 \geq C_p \geq 0.75 \text{ g/l}$, la variation de la viscosité réduite en fonction du degré d'ionisation se stabilise. Ceci est due aux interactions hydrophobes- hydrophobes.

V.3.3. 3. Effet du taux de quaternization sur la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VP-C10.

Dans cette partie de travail on s'est intéressé à étudier la variation de la viscosité réduite des copolymères à base de P4VP.

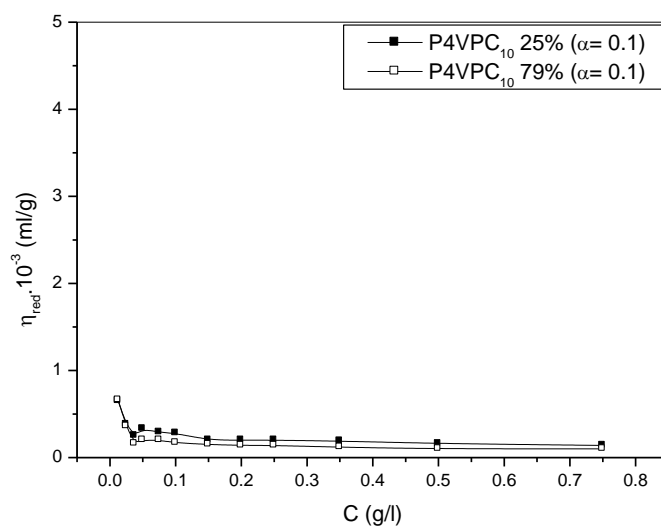
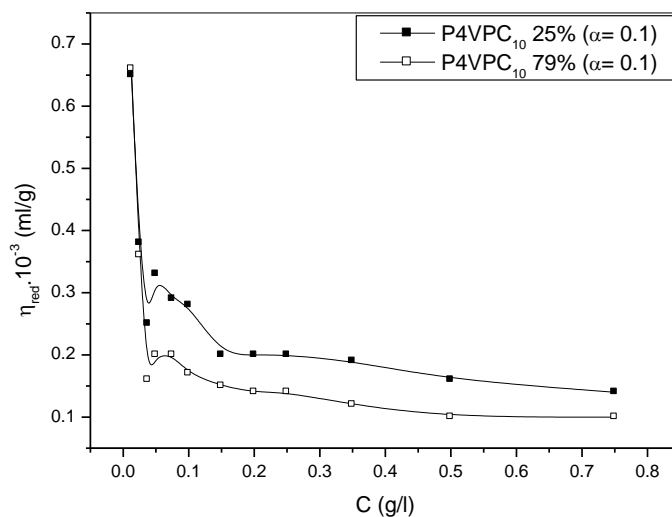


Figure V.8. a: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.1$, à 25 °C.

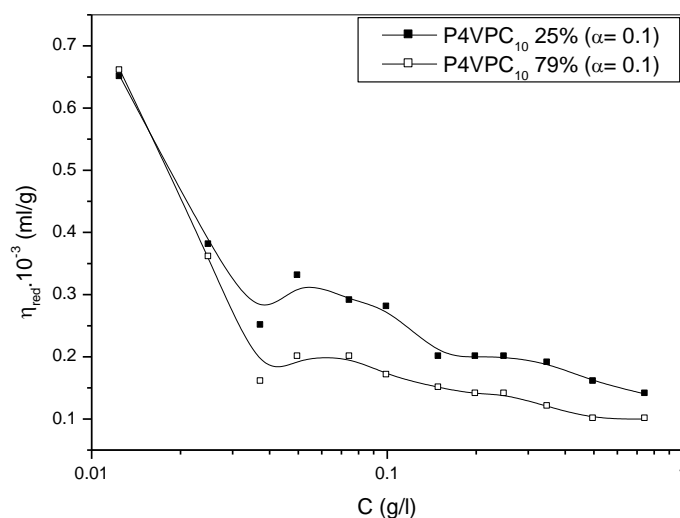


Figure V.8.b: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.1$, à 25 °C.

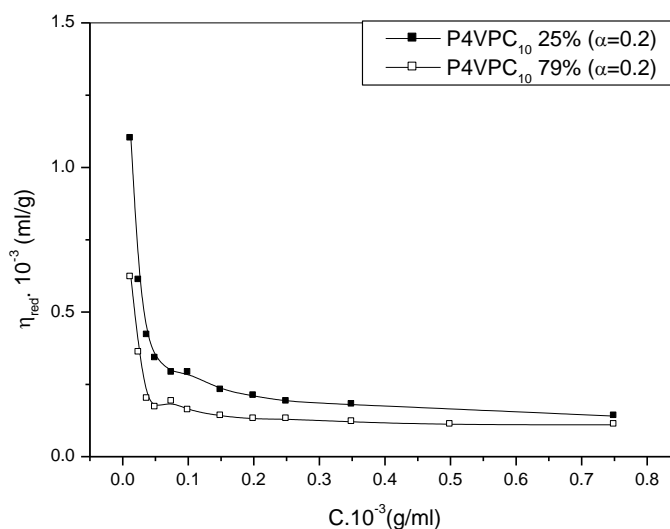


Figure 9: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.2$, à 25 °C.

Les figures (V.8.a à V.13.b) représente la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en copolymère, à une valeur fixe $\alpha = 0.1$. Dans le domaine de concentration en copolymère [0.1- 0.05]g/l, on observe une chute de la viscosité réduite des deux copolymères en

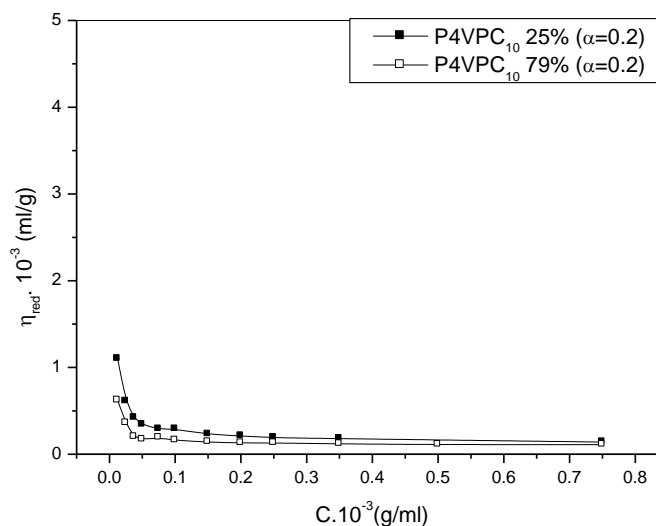


Figure 9. a: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.2$, à 25 °C.

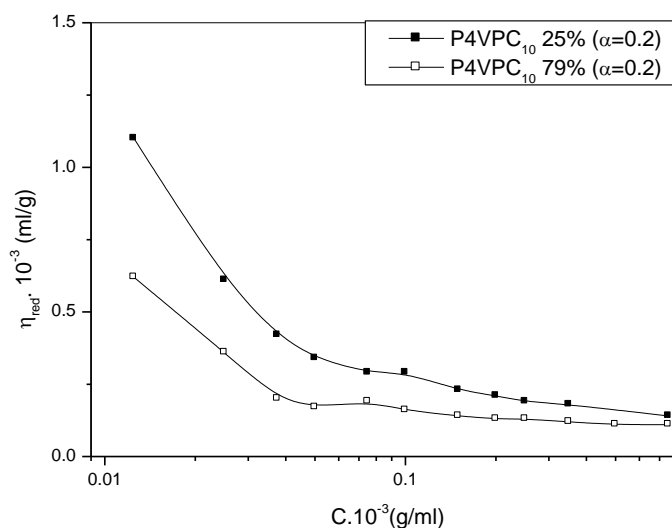


Figure 9. b: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.2$, à 25 °C.

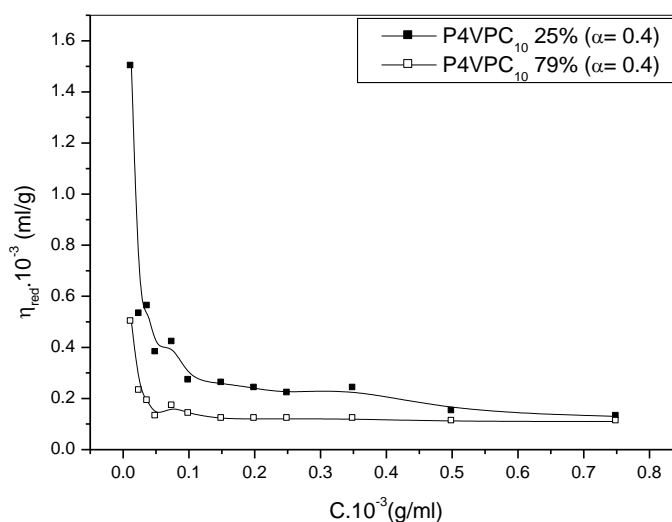


Figure 10: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.4$, à 25 °C.

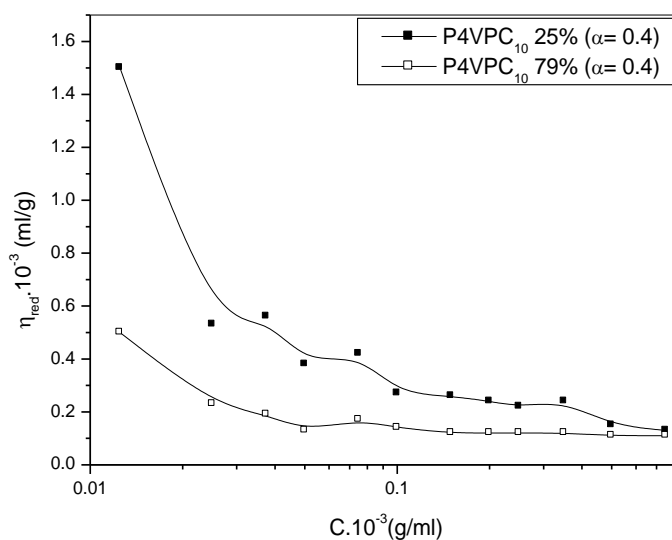


Figure 10.a: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.4$, à 25 °C.

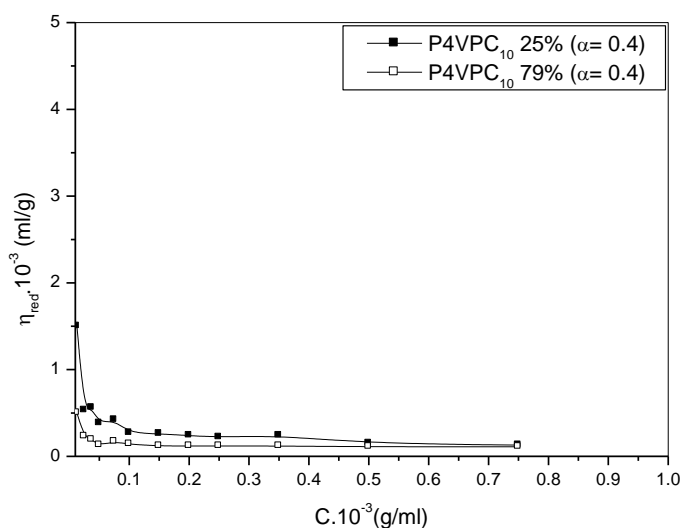


Figure V. 10.b: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.4$, à 25 °C.

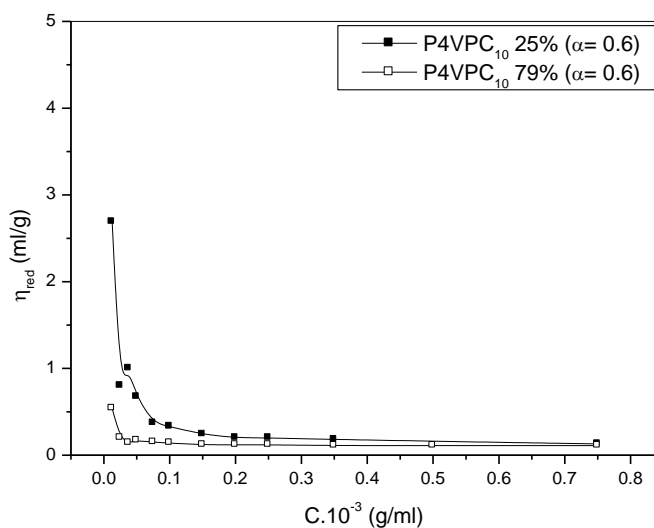


Figure V. 11.a: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.6$; à 25 °C.

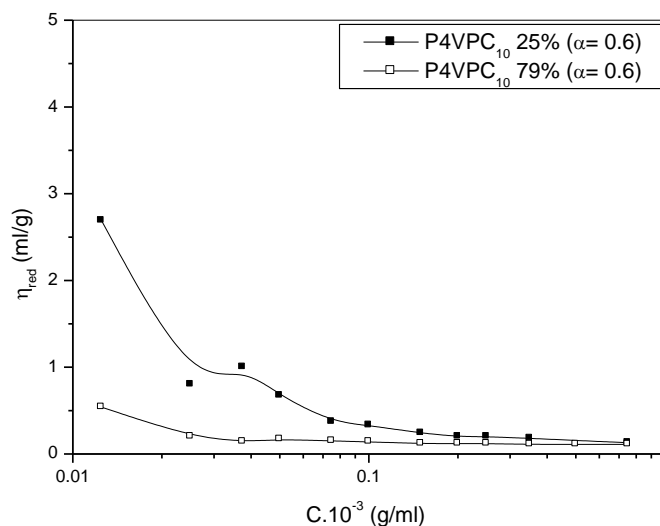


Figure V.11.b: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.6$; à 25 °C.

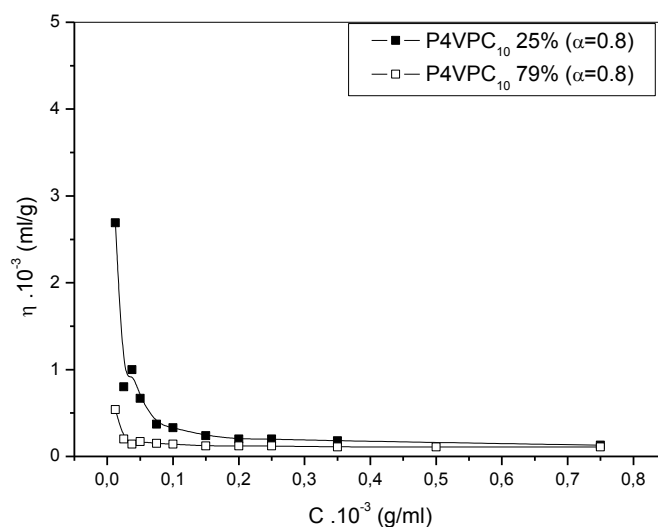


Figure V.12.a: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.8$; à 25 °C.

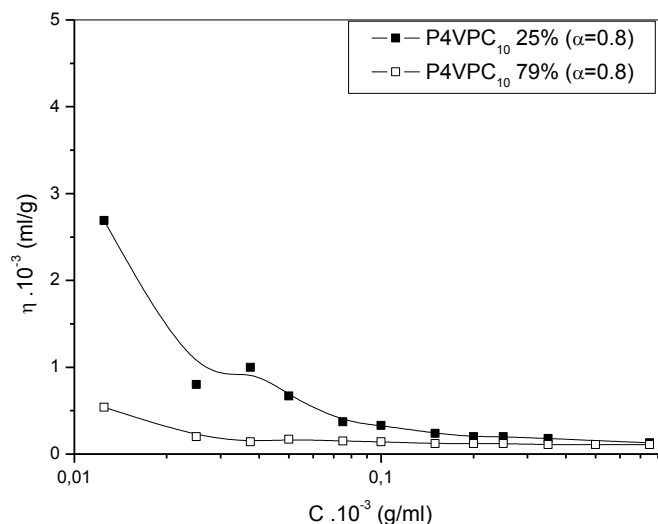


Figure V.12.b: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 0.8$; à 25 °C.

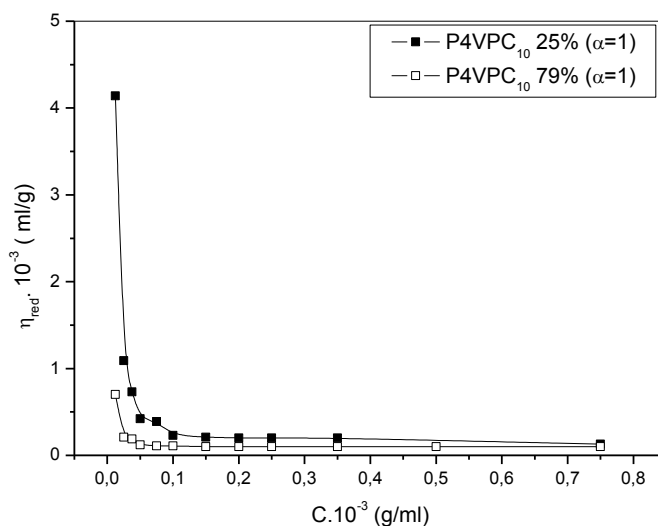


Figure V. 13.a: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 1$; à 25 °C.

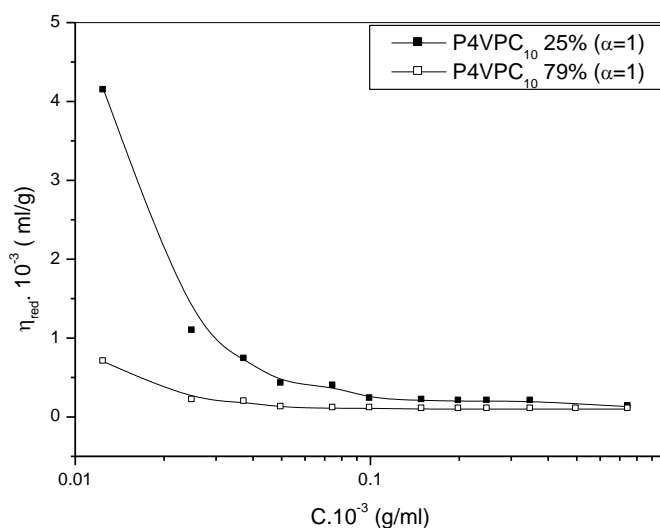


Figure V. 13.b: variation de la viscosité réduite des poly (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, en fonction de la concentration en copolymère à une valeur fixe du degré d'ionisation $\alpha = 1$; à 25 °C.

fonction de la concentration en copolymère, puis elle diminue légèrement dans le domaine [0.05-0.5]g/l. Au-delà de ce domaine, la variation de la viscosité se stabilise. La diminution revient aux interactions hydrophobes- hydrophobes qui prédominent les interactions électrostatiques. La stabilisation est due à la formation des blobs solubles dans l'eau d'où l'écoulement devient très facile. On observe aussi que plus le taux de quaternisation augmente plus la viscosité diminue. Ceci est expliqué par les interactions hydrophobes- hydrophobes.

V.4. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES COPOLYMERES P4VP-C10

V.4.1. Introduction

La conductivité ionique s'explique par le déplacement des ions en solution sous l'effet d'un champ électrique. L'objectif est de réaliser les mesures physico-chimique, et d'étudier la conformation des chaînes en se basant sur les interactions électrostatiques.

Dans cette partie de travail nous nous sommes intéressée à étudier l'effet de la concentration en copolymère, ensuite l'effet du degré de neutralisation α , et à la fin on se propose d'étudier l'effet du taux de quaternisation, sur la variation de la conductivité électrique des copolymères à base de P4VP en solution aqueuse: P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%

V.4.2. Résultats et discussion

V.4.2.1. Effet de la concentration du copolymère sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C10.

La figure V.14 représente la variation de la conductivité du copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25°C. d'après cette figure, on remarque que la conductivité électrique augmente en fonction de la concentration en copolymère. La conductivité électrique augmente en fonction du degré d'ionisation, à une concentration fixe en copolymère. Ceci est due aux déplacements des protons H⁺ au sein de la solution.

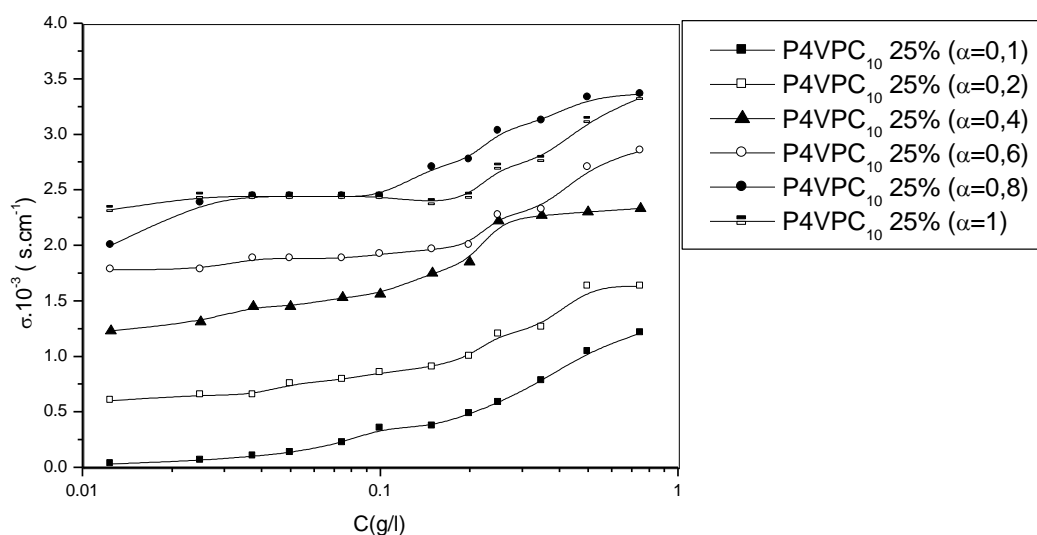


Figure V.14.a Variation de la conductivité du copolymère (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2\times 10^{-1}$, $\alpha=4\times 10^{-1}$, $\alpha=6\times 10^{-1}$, $\alpha=8\times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25°C.

Dans le domaine $[10^{-2} - 0.1]$ g/l, la conductivité électrique augmente légèrement, puis elle augmente rapidement au-delà de ce domaine. En effet, l'augmentation initiale s'explique par la quaternisation de l'azote, or que l'augmentation rapide est due à l'excès de charges au sein de la solution.

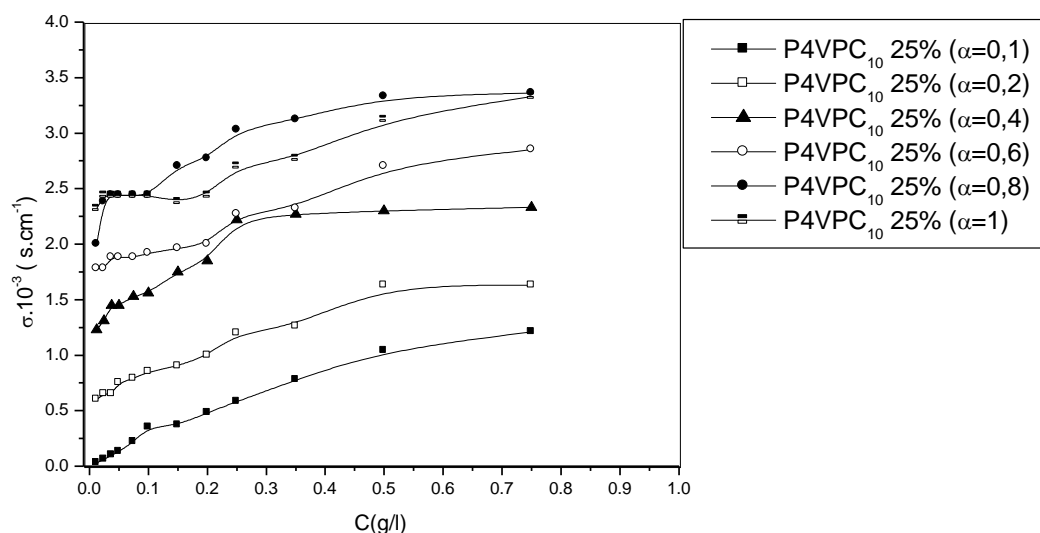


Figure 14.b: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25°C.

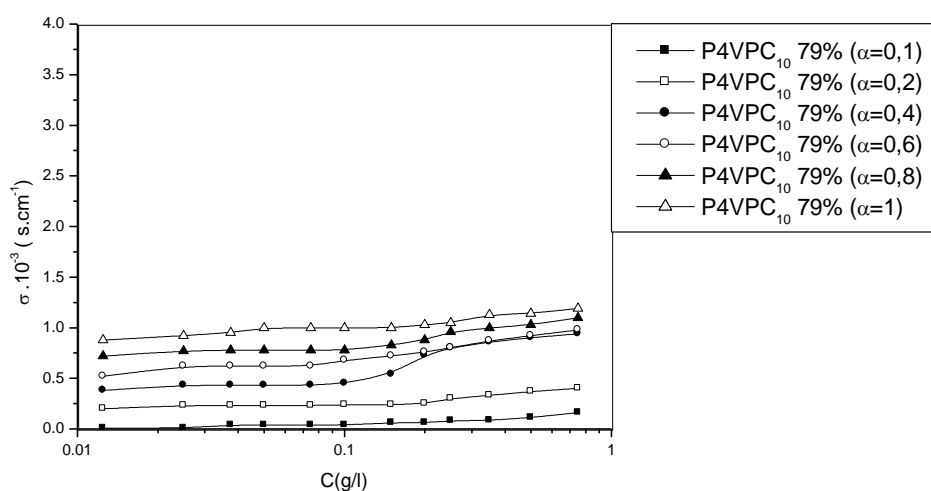


Figure V.15.a: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25°C.

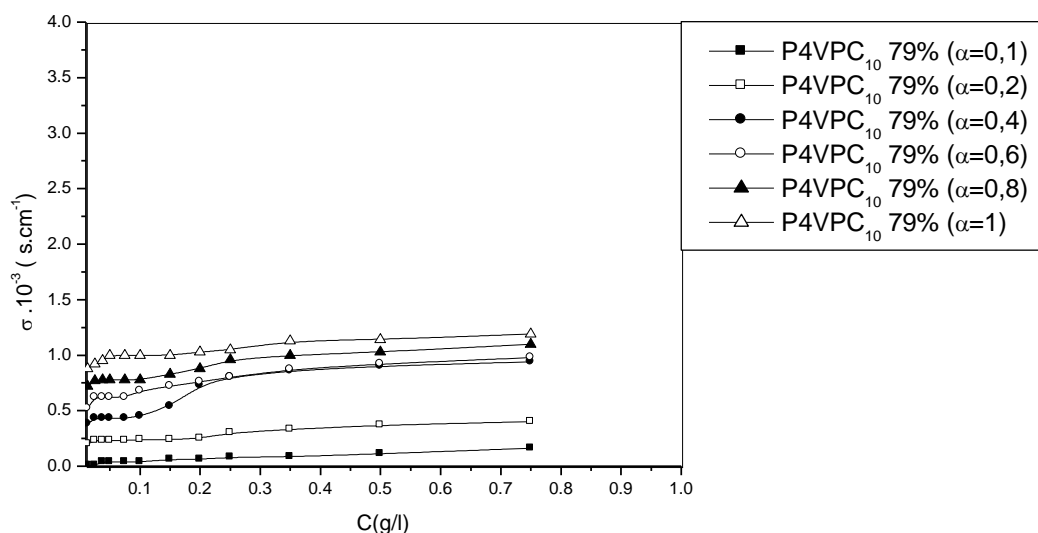


Figure V.15.b: Variation de la conductivité du copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25°C.

La figure V.15(a et b) représente la variation de la conductivité du copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79% en fonction de ses concentrations, à différentes valeurs de degré de neutralisation $\alpha=10^{-1}$, $\alpha=2 \times 10^{-1}$, $\alpha=4 \times 10^{-1}$, $\alpha=6 \times 10^{-1}$, $\alpha=8 \times 10^{-1}$, et $\alpha=1$; à T=25°C. sur cette figure on remarque que plus le degré d'ionisation augmente, plus la conductivité électrique augmente, à une concentration fixe en copolymère. Dans le domaine de concentration $[10^{-2}-0.025]$ g/l, la conductivité électrique augmente légèrement, puis elle se stabilise dans le domaine de concentration $[0.025-0.1]$ g/l, et l'augmentation de la conductivité devient rapide au-delà de ce domaine. L'augmentation légère est due aux faibles concentrations en copolymère P4VPC₁₀ 79%, i.e peu de chaînes. La stabilisation est expliquée par la quaternisation de l'azote, i.e absence de déplacements de charges. L'augmentation rapide est due à l'excès de charges au sein de la solution.

V.4.2. 2. effet du degré de neutralisation α sur la variation de la conductivité électrique des copolymères P4VP-C10.

La figure V.16 (a et b) représente la variation de la conductivité électrique du poly(bromure de N-decane 4-vinylpyridinium) 25%, en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C. sur cette figure on remarque que la conductivité électrique augmente en fonction de la concentration en

copolymère, à un degré d'ionisation fixe. Ceci est due à l'excès de charges, où les portons se déplacent librement en solution. Pour les concentrations en copolymère $0.35\text{g/l} \leq C_P \leq 0.75\text{g/l}$, les

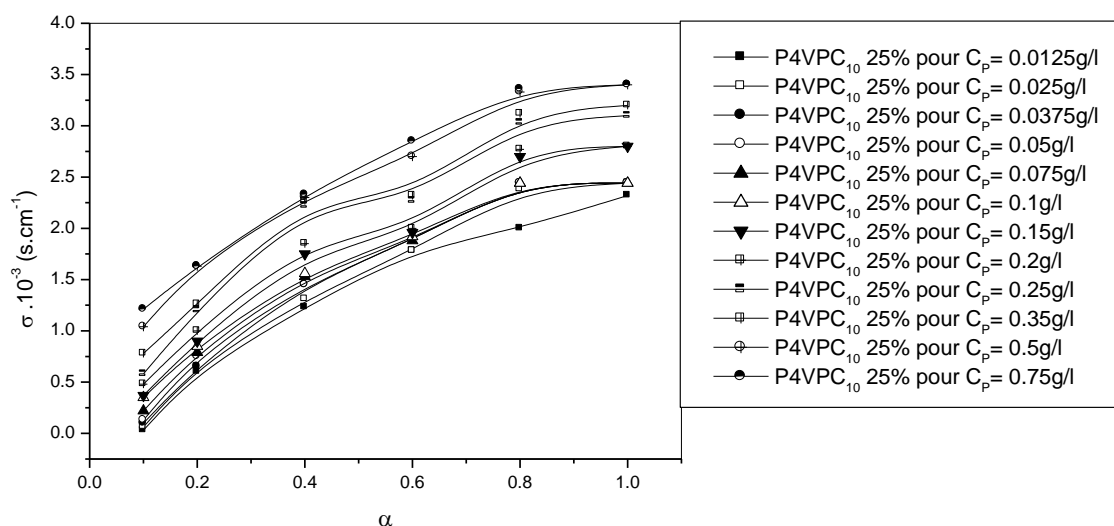


Figure V.16.a: Variation de la conductivité électrique du poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

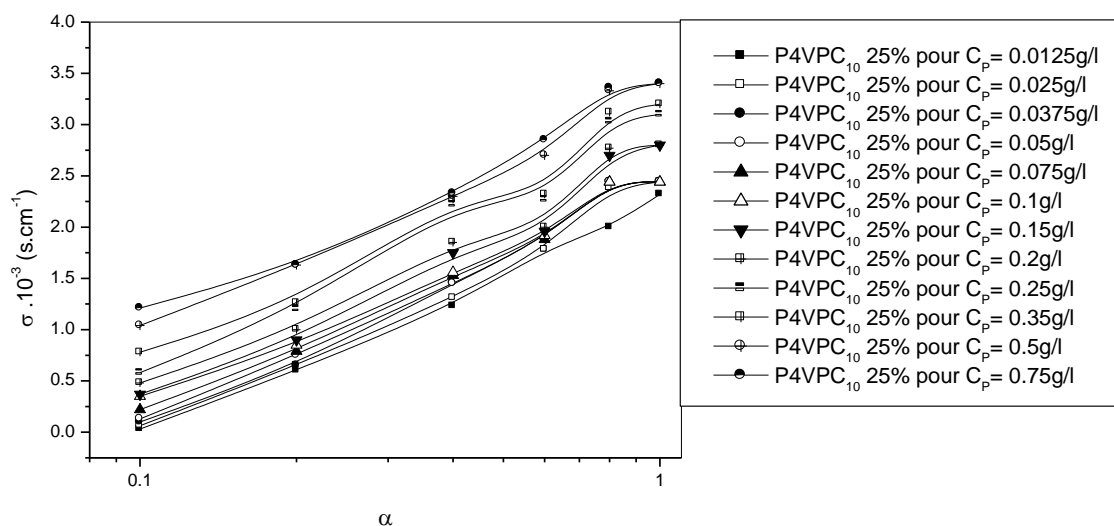


Figure V.16.b : Variation de la conductivité électrique du poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25% en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

allures des courbes se confondent i.e. que la concentration en copolymère n'influe sur le comportement conductimétrique du copolymère. Dans le domaine du degré d'ionisation $[10^{-1} - 0.8]$, l'augmentation de la conductivité est rapide, puis elle devient plus ou moins constante, au-delà de

ce domaine. L'augmentation est due au déplacement des protons entre les chaines, or que la stabilisation s'explique par l'absence de charges libres en solution. en effet, les chaines hydrophobes entourent les protons H^+ , d'où pas de protons libre en solution.

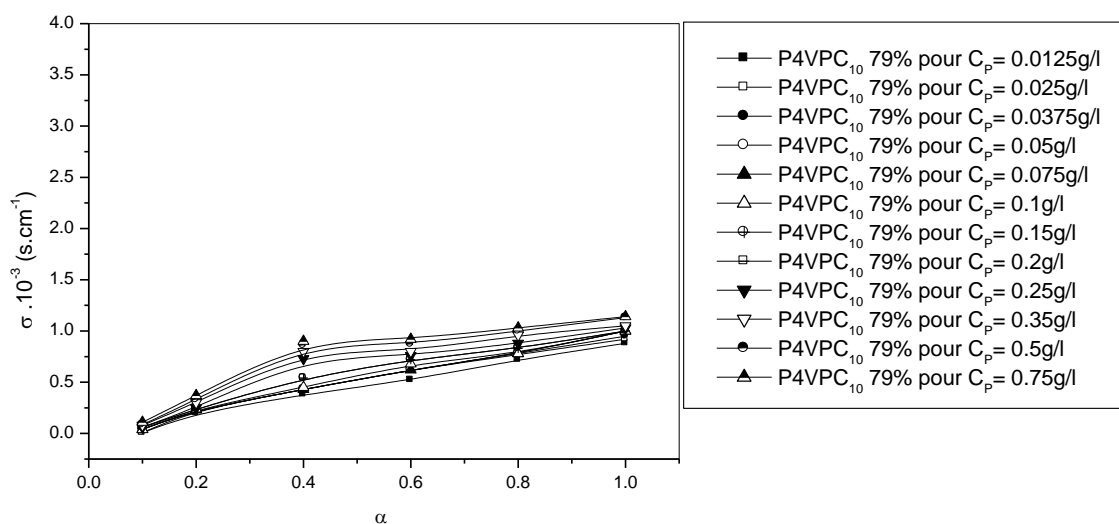


Figure V.17.a: Variation de la conductivité électrique de poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79% en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

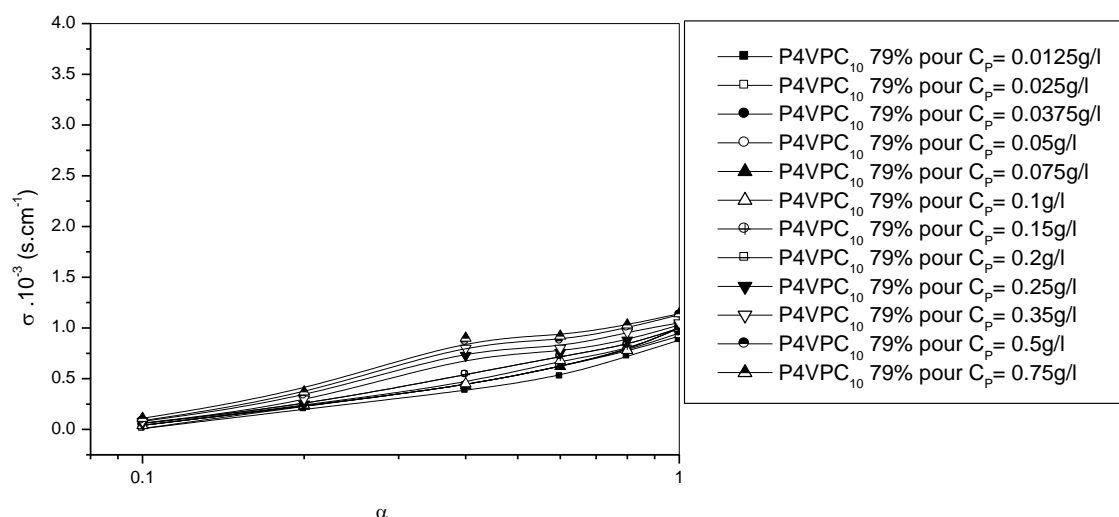


Figure V.17.b: Variation de la conductivité électrique de poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79% en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C.

La figure V.17 (a et b) représente la variation de la conductivité électrique du poly (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79%, en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C. Sur cette figure on remarque que toutes les courbes représentatives ont la même allure. On observe aussi que la conductivité électrique augmente en fonction du degré de neutralisation α . A un degré de neutralisation fixe, la conductivité électrique augmente en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est due aux déplacement de charges en solution. dans le domaine du degré de neutralisation $[10^{-1}- 0.2]$, la conductivité électrique augmente faiblement, puis elle augmente rapidement au-delà de ce domaine. Ceci est due à l'excès de charges au sein de la solution.

V.4.2.3. Effet du taux de quaternization sur la variation de la conductivité électrique du copolymère P4VP-C10.

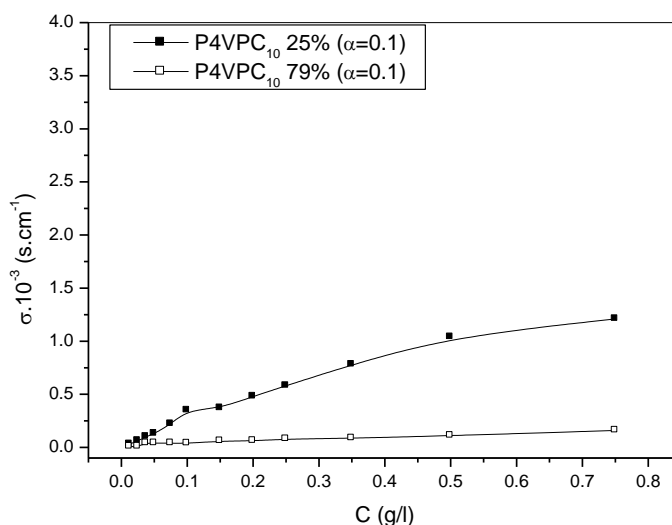


Figure.V. 18.a: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.1; à T= 25 °C

La figure V.18 (a et b) représente la variation de conductivité électrique des poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.1; à T= 25 °C.

Sur cette figure on remarque que la conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 25% augmente en fonction de la concentration en copolymère, par contre la conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 79% reste constante. L'augmentation est due d'une part au déplacement des charges, et d'autre part au faible taux de quaternisation. La stabilisation est due due aux interactions

hydrophobes-hydrophobes qui prédominent les interactions électrostatiques, ainsi que les chaînes entourent les charges.

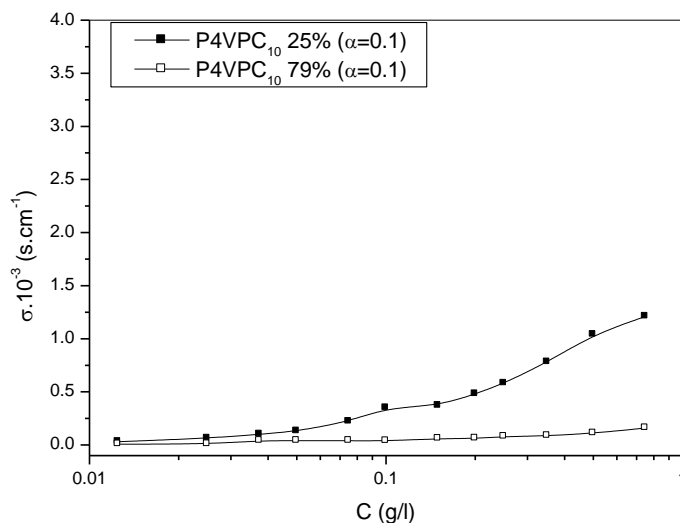
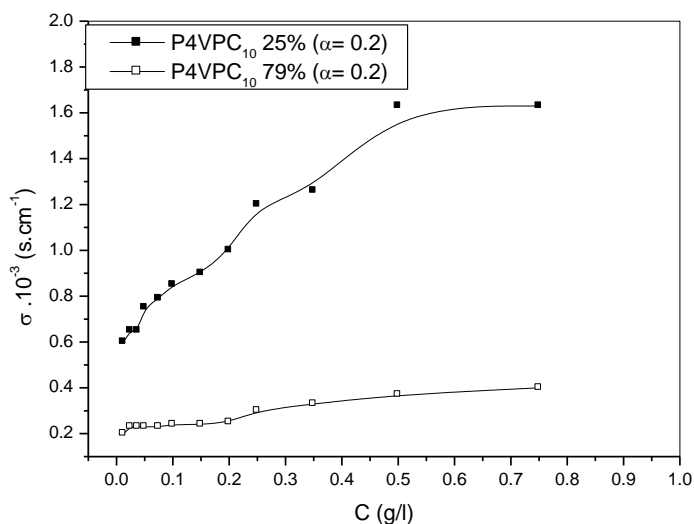


Figure 18.b: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.1; à T= 25 °C



FigureV.19.a: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.2; à T= 25 °C.

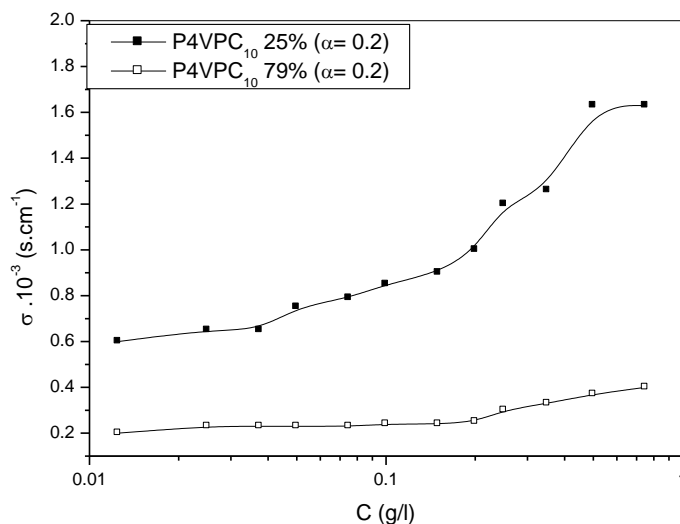


Figure V.19.b: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.2; à T= 25 °C.

La figure V.19 (a et b) représente la variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.2; à T= 25 °C.

La conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 25% augmente en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est due aux faible taux de quaternisation, où les charges se déplacent librement en solution. Dans le domaine de concentration en copolymère [10⁻²- 0.2]g/l, la variation de la conductivité électrique se stabilise puis elle augmente au-delà de ce domaine. La stabilisation de charges revient à l'absence de charges en solution (étape de quaternisation du copolymère), et l'augmentation s'explique par le déplacement de charge libre en solution.

La figure V.20 (a et b) représente la variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.4; à T= 25 °C.

Sur cette figure on remarque que la conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 25% augmente dans le domaine [10⁻²- 0.26]g/l, puis elle se stabilise au-delà de ce domaine. On observe aussi que la conductivité électrique augmente dans le domaine de concentration en

copolymère [10^{-2} - 0.21]g/l, puis elle se stabilise au-delà de ce domaine. L'augmentation est due aux déplacement de charges, et la satabilisation est due aux chaines hydrophobes qui

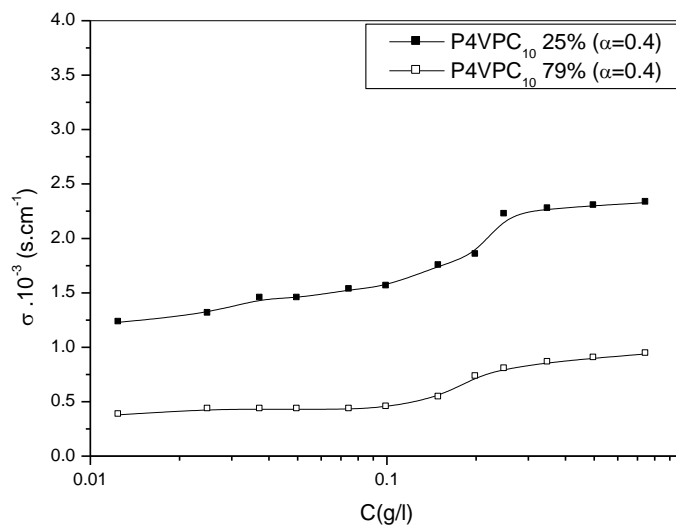


Figure V.20.a: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.4; à T= 25 °C.

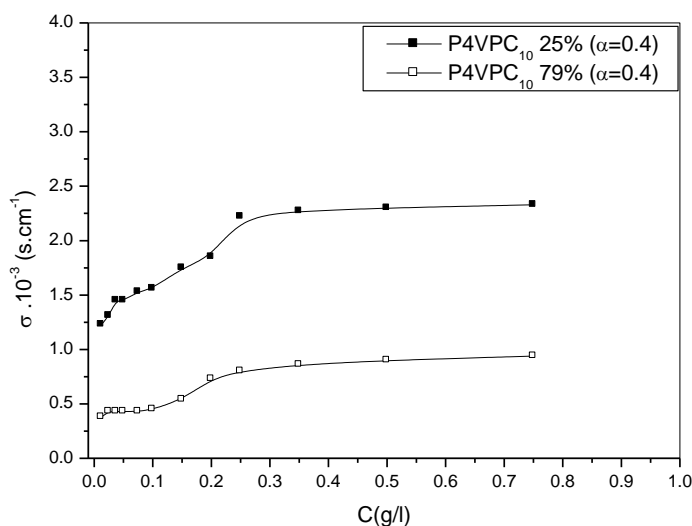


Figure V.20.b: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.4; à T= 25 °C.

entourent les charges. On remarque aussi que plus le taux de quaternisation augmente plus la conductivité diminue, sur tout le domaine de concentrations. Ceci est expliqué par les interactions hydrophobes-hydrophobes interchaines qui prédominent les interactions électrostatiques.

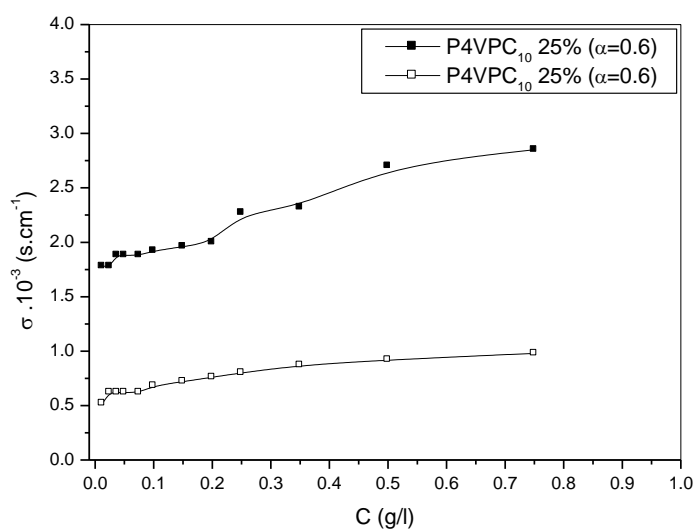


Figure V.21.a: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.6; à T= 25 °C.

La figure V.21 (a et b) représente la variation la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.6; à T= 25 °C. La conductivité électrique des deux augmente en fonction de la concentration en copolymère. Dans le domaine [10⁻²- 0.2]g/l, la conductivité électrique augmente, puis elle augmente au-delà de ce domaine. La conductivité électrique dans le domaine de concentration [10⁻²- 0.23]g/l, puis elle devient plus ou moins constante. L'augmentation est due aux interactions répulsives électrostatiques. La stabilisation revient aux interactions hydrophobes-hydrophobes qui prédominent les interactions électrostatiques.

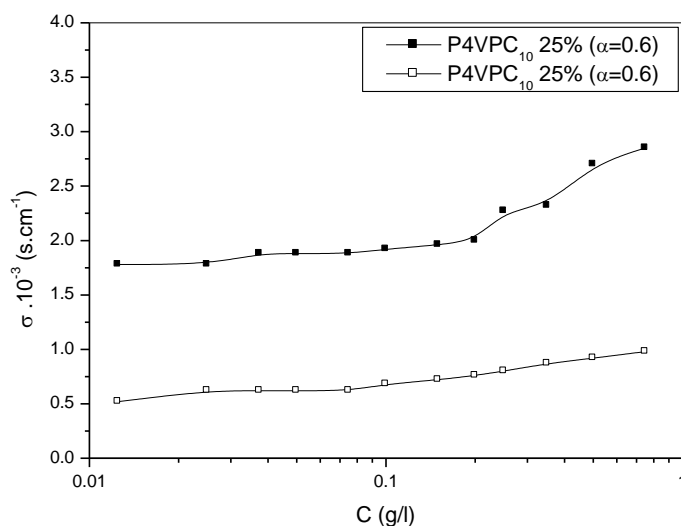


Figure V.21.b: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.6; à T= 25 °C.

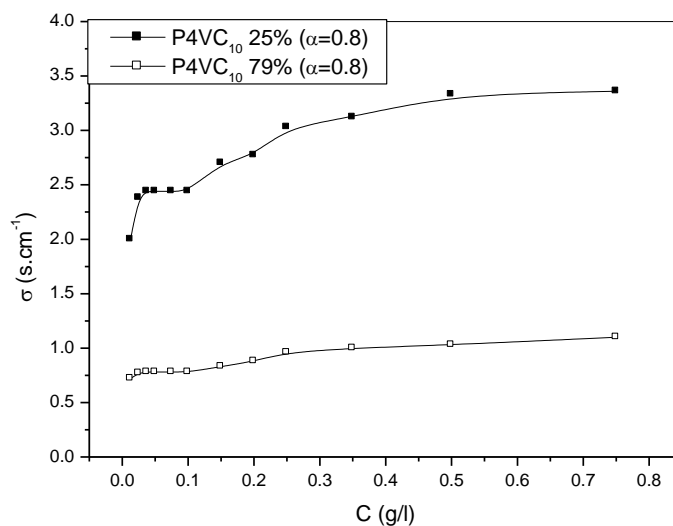


Figure V.22.a: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.8; à T= 25 °C.

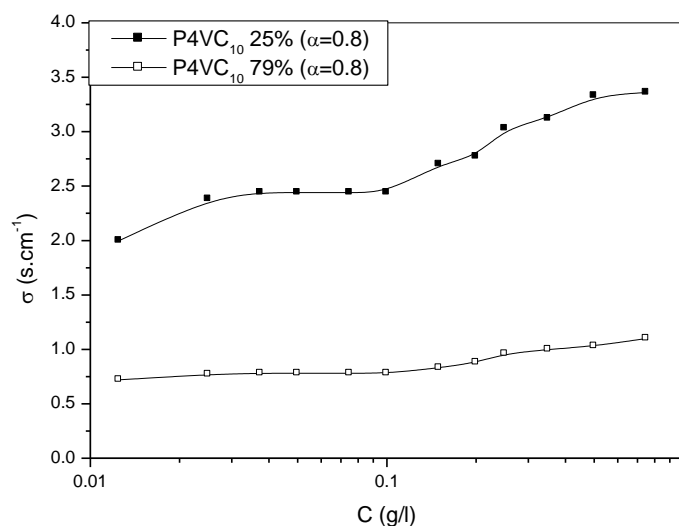


Figure 22.b: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 0.8; à T= 25 °C.

Les deux figures V.22 (a et b), et V.23 (a et b) représentent respectivement la variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation respectivement égale à 0.8 et 1; à T= 25 °C. d'après ces figures, on remarque que la conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 25% augmente légèrement dans le domaine [10⁻²- 10⁻¹]g/l, puis elle augmente rapidement au-delà de ce domaine. L'augmentation initiale s'explique par l'absence de charge en solution (étape de quaternisation de la 4VP). La variation de la conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 79% en fonction de la concentration présente un palier dans le domaine de concentrations [10⁻²- 10⁻¹]g/l, puis elle augmente au-delà de ce domaine. Le palier est due aux chaînes hydrophobes qui piègent les charges, et l'augmentation revient à l'excès de charges en solution (interactions répulsives électrostatiques prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes).

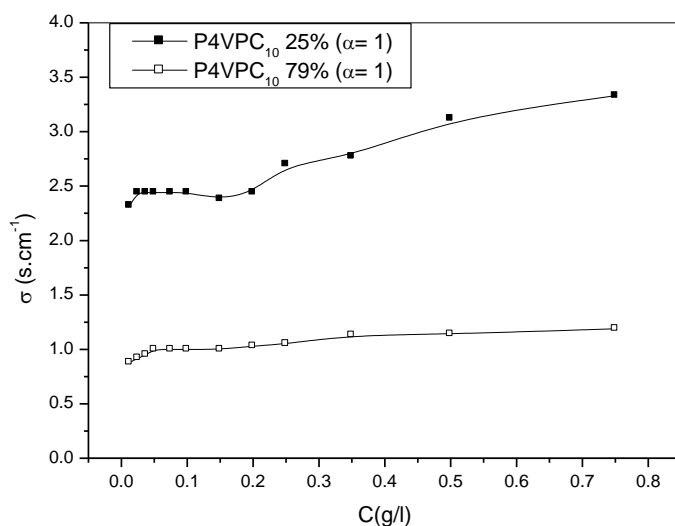


Figure V.23.a: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 1; à T= 25 °C.

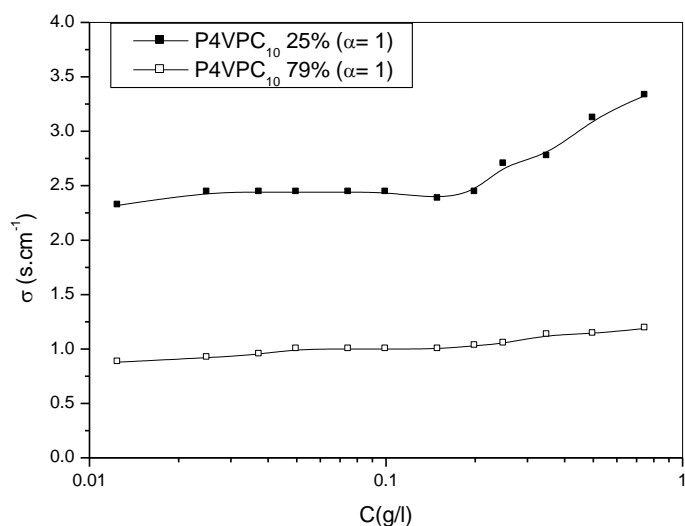


Figure V.23.b: Variation de la conductivité électrique des poly(bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%, en fonction de leurs concentrations, à une valeur fixe du degré de neutralisation égale à 1; à T= 25 °C.

V.5. ETUDE TENSIOMETRIQUE DES COPOLYMERES P4VP- C10

V.5.1. Introduction

Le comportement interfacial des solution aqueuse est examiné par la mesure physico-chimique tensiométrique. Dans cette partie de travail nous nous sommes intéressé à réaliser une étude comparative entre le comortement du tensioactif cationique modèle DPC, et celui des copolymères à base de P4VPC₁₀, avec différents taux de quaternisation P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%. En effet, nous avons étudié l'effet de la concentration en copolymère, l'effet du degré de neutralisation α , et l'effet du taux de quaternisation, sur la variation de la tension de surface de la solution aqueuse.

V.5.2. Résultats et discussion

V.5.2.1. Effet de la concentration sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP- C10.

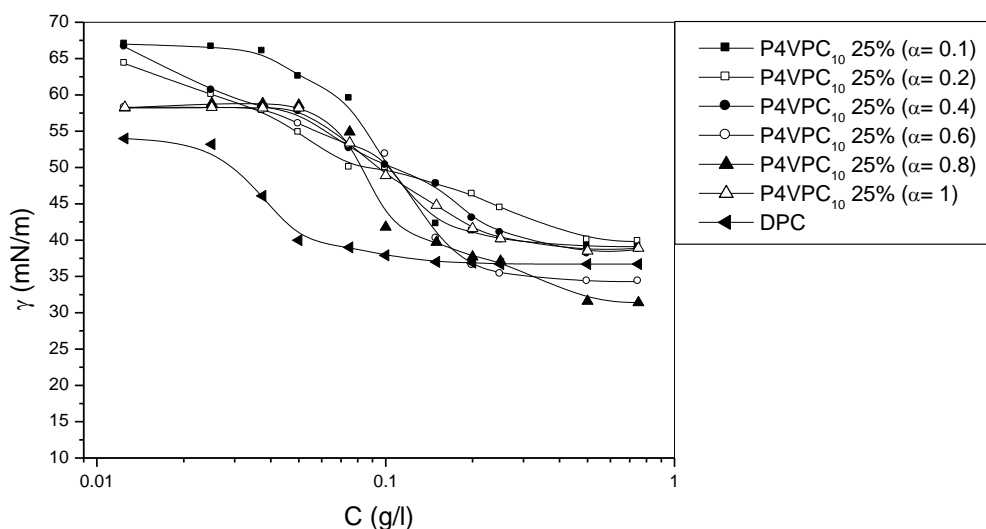
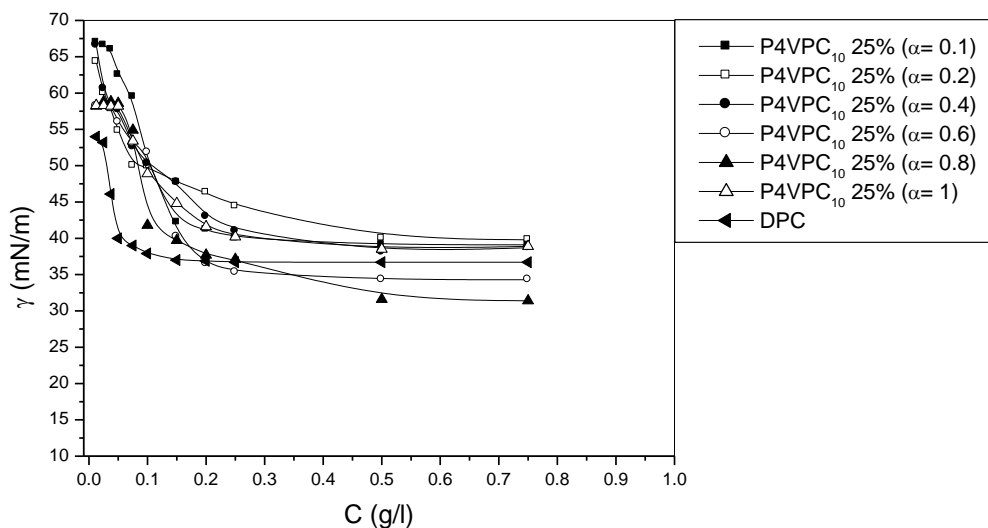


Figure V. 24.a: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de N-decyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C.

La figure V.24 (a et b) représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et du tensioactif cationique DPC, en faisant varier le degré de neutralisation α . D'après cette figure, la variation de la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en

copolymère, pour α allant de 0.1 à 1, jusqu'à une certaine valeur de concentration égale à 0.24g/l, où la variation de la tension de surface se stabilise. La diminution revient à l'adsorption des chaînes à l'interface eau-air [18]. La stabilisation est due à la saturation de la surface et à la formation des micro-domaines soluble dans l'eau, dont le fond est la partie hydrophobe.



FigureV. 24.b: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C.

A une concentration fixe en copolymère, la tension de surface de la solution diminue en fonction du degré de neutralisation α . En effet, ce degré a pour effet d'ouvrir les chaînes en copolymère et par conséquent améliorer leurs adsorption à l'interface eau-air. La tension superficielle de la solution en présence du copolymère P4VPC₁₀ 25% est supérieure à celle du tensioactif cationique, le chlorure de N-dodécyle pyridinium (DPC), sur tout le domaine de concentration. Ceci est due aux petites quantités des chaînes hydrophobes qui sont responsables de l'adsorption à l'interface eau-air.

La figure V.25 (a et b) représente la Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79 % et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C. D'après cette figure, on remarque que la tension superficielle diminue en fonction de la concentration en copolymère P4VPC₁₀ 79%. Toutes les allures représentatives sur cette figure sont similaires à celle du DPC, telle que on observe un palier dans le domaine de concentration en copolymère [0.01- 0.072]g/l. la diminution revient rapide dans

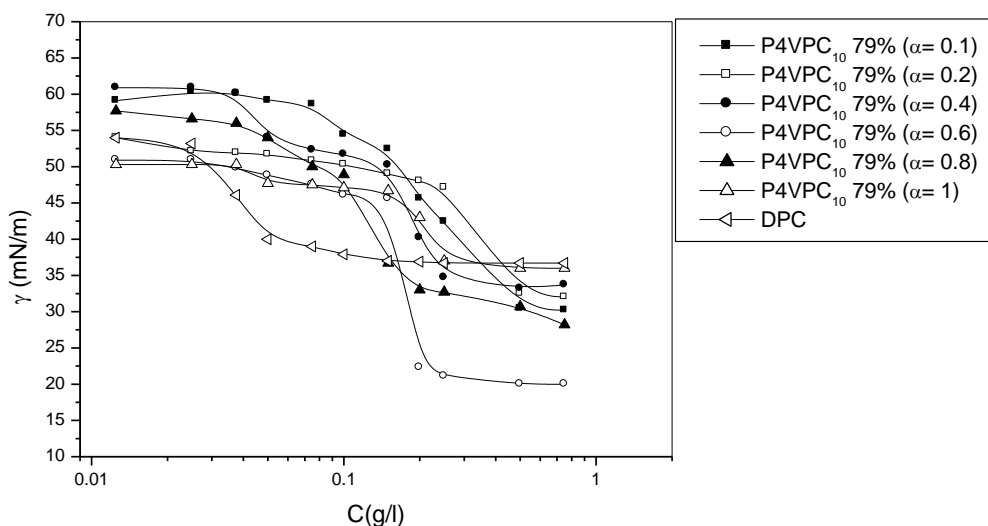
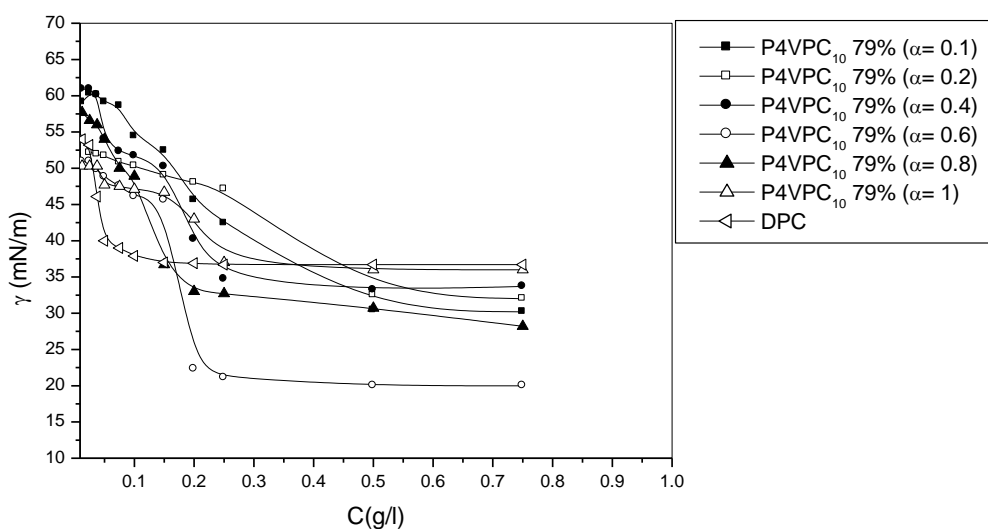


Figure V.25.a: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79 % et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C.



FigureV. 25.b: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79 % et du DPC, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température: 25°C.

le domaine de concentration en copolymère [0.072-0.25]g/l, et la variation de la tension de surface se stabilise. Le palier s'explique par la faible adsorption des chaines hydrophobes à l'interface eau-

air, et la diminution revient à l'adsorption des chaînes hydrophobes, dont la partie hydrophobe est en contact avec l'air et la partie hydrophobe est en contact avec l'eau. L'augmentation de la concentration en copolymère, réduire la tension superficielle de la solution. plus α augmente plus la tension superficielle diminue. En effet, α a pour effet d'ouvrir les chaînes, et par conséquent améliorer le phénomène d'adsorption. Dans le domaine de concentration [0.24- 1]g/l, la variation de la tension superficielle de la solution avec la concentration en copolymère est plus petite que celle du DPC. En effet, la densité de charge devient importante ce qui induit à la répulsion électrostatique entre les chaînes et par conséquent l'ouverture des chaînes du copolymère P4VPC₁₀ 79%, qui augmente la mobilité des chaînes au sein de la solution d'où l'adsorption à l'interface eau-air.

V.5.2.2. Effet du degré de neutralisation α sur la variation de la tension de surface des copolymères P4VP-C10.

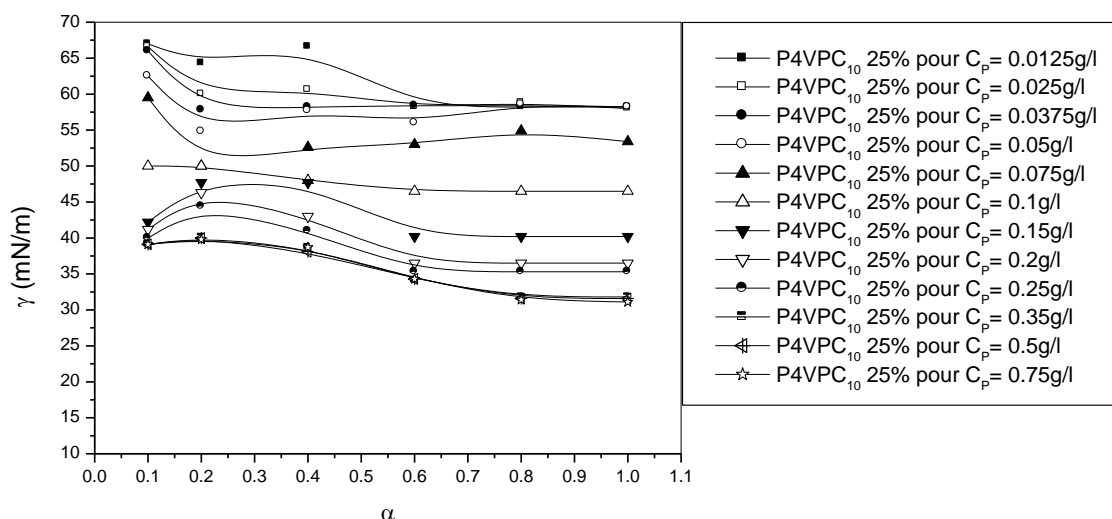


Figure V. 26.a: Variation de la tension de surface de la solution avec le degré d'ionisation α , en fixant la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25%, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

La figure V.26 (a et b) représente l'effet du degré de neutralisation α sur la variation de la tension de surface de la solution en présence du copolymère P4VPC₁₀ 25%, à différentes concentrations. L'analyse de ces résultats montre que dans le domaine du degré d'ionisation [0.1- 0.4], la tension superficielle diminue, puis elle devient stable au-delà de ce domaine, pour les concentrations en copolymères $0.0125 \text{ g/l} \leq C_p \leq 0.075 \text{ g/l}$. Le degré d'ionisation α a pour effet d'ouvrir les chaînes du copolymère (conformation sous forme

pelotes), d'où l'adsorption des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air devient facile ; dont la partie hydrophobe est en contact avec l'air et la partie hydrophile en contact avec l'eau. Dans le domaine du degré d'ionisation α [0.1- 0.31], la tension de surface augmente légèrement, puis elle diminue dans le domaine [0.31- 0.67], et elle devient stable au-delà de

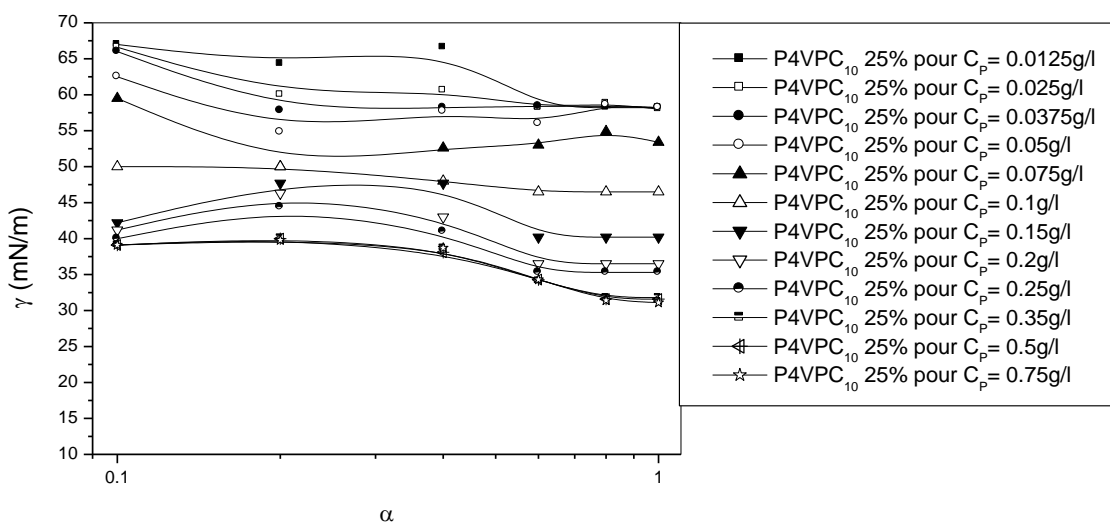


Figure V. 26.b: Variation de la tension de surface de la solution avec le degré d'ionisation α , en fixant la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25%, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

ce domaine pour les concentrations en copolymère $0.1\text{g/l} \leq C_p \leq 0.75\text{g/l}$. L'augmentation initiale est due à l'adsorption faible des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air. L'augmentation du degré d'ionisation α améliore l'adsorption des chaînes hydrophobes à l'interface eau -air. La stabilisation revient à la saturation de l'interface eau- air et à la formation des agrégats ou des micro-domaines dont le fond est la partie hydrophobe.

La figure V.27(a et b) représente la Variation de la tension de surface de la solution avec le degré d'ionisation α , en fixant la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79%, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. Sur cette figure on remarque que la tension superficielle diminue dans le domaine du degré d'ionisation [0.1- 0.6], puis elle augmente légèrement au-delà de ce domaine.

La diminution revient à l'adsorption des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air. En effet α a pour effet d'ouvrir les chaînes, d'où l'adsorption devient facile, et par conséquent réduction de la tension de surface, telle que $\Delta\gamma = 30\text{mN/m}$. L'augmentation de la tension de surface de la solution

revient d'une part de la désorption du copolymère de l'interface eau-air, et d'autre part aux interactions répulsives électrostatiques qui prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes.

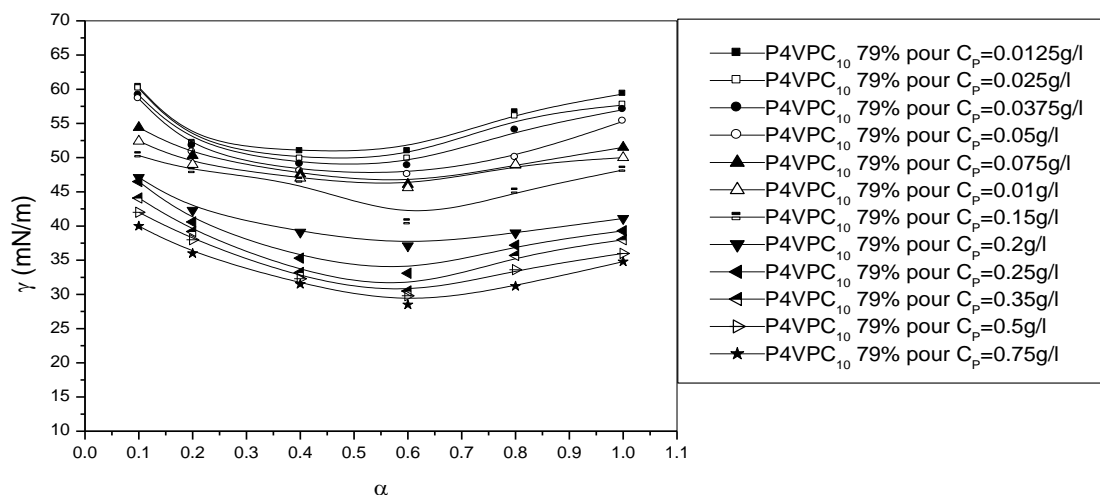


Figure V.27.a: Variation de la tension de surface de la solution avec le degré d'ionisation α , en fixant la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79%, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

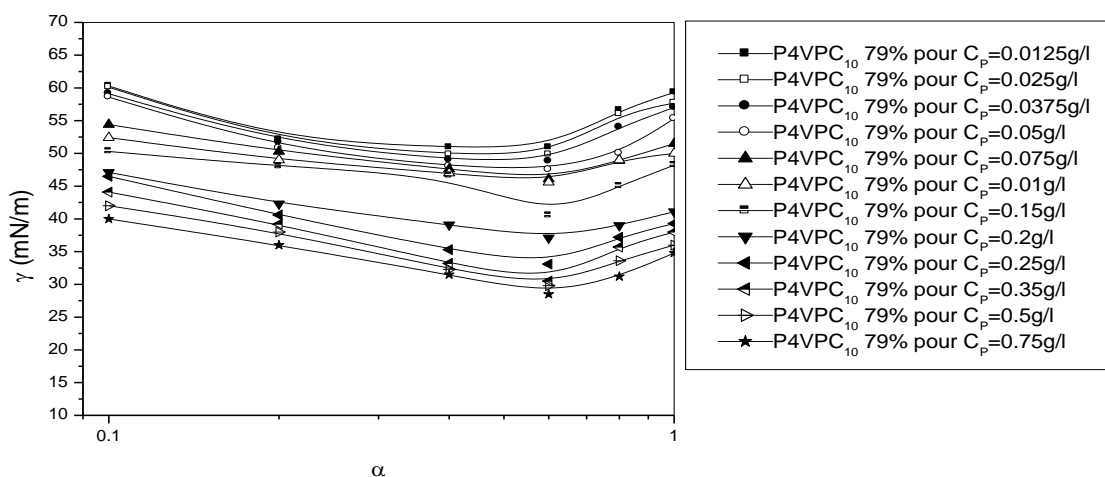


Figure V. 27.b: Variation de la tension de surface de la solution avec le degré d'ionisation α , en fixant la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 79%, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

V.5.2.3. Effet du taux de quaternization sur la variation de la tension de surface du copolymère P4VP-C10.

Dans cette partie de travail on s'intéresse à étudier la variation de la interpréter quelques résultats tensiométriques réalisés sur le P4VPC₁₀ 25% et le P4VPC₁₀ 79%.

La figure V.28 (a et b) représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

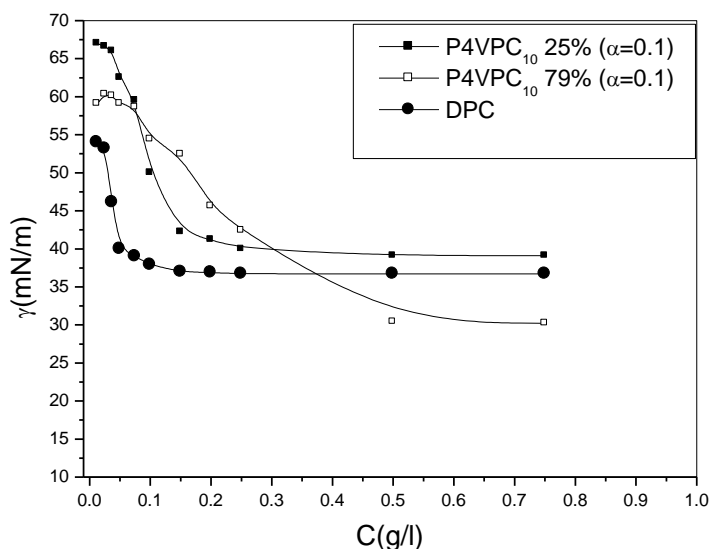


Figure V.28.a: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

L'analyse des résultats de cette figure montre que les courbes représentatives ont des allures similaires à celle du tensioactif cationique DPC. La variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère P4VPC₁₀ 25% présente un palier dans le domaine de concentration en copolymère $[10^{-2}-0.037]$ g/l. Ceci est expliqué par l'adsorption faible des chaînes hydrophobes du copolymère. Dans le domaine de concentration en copolymère $[0.037-0.25]$ g/l, on

observe une diminution rapide de la tension de surface, puis elle se stabilise au-delà de cette concentration. La diminution revient à l'adsorption à l'interface eau-air, et au-delà de la

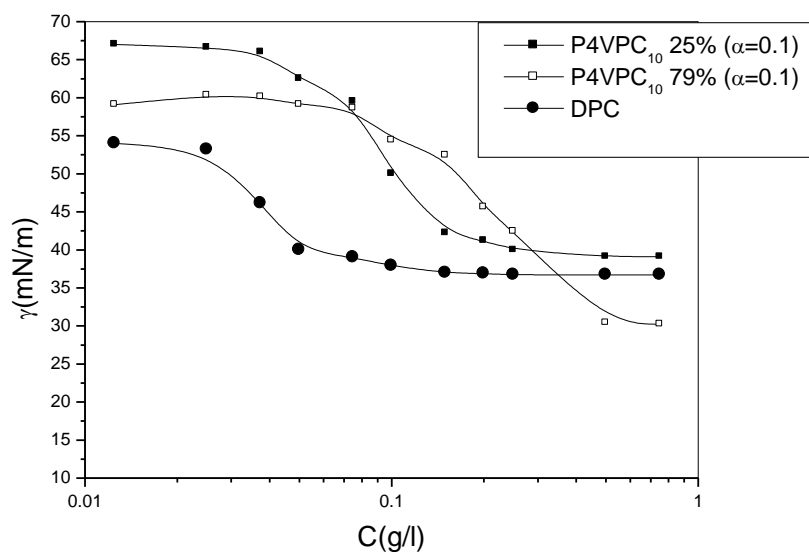


Figure V. 28.b: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

concentration 0.25g/l, la surface est saturée et la formation des micro-domaines (agrégats) soluble dans l'eau dont le cœur est la partie hydrophobe et la partie hydrophile soluble dans l'eau. L'ajout du copolymère P4VPC₁₀ 79% réduire la tension superficielle de l'eau jusqu'à une valeur égale à 59.26mN/m, pour les faibles concentrations en copolymère. Dans le domaine de concentration en copolymère $[10^{-2}-0.073]$ g/l, la variation de la tension de surface de la solution présente un palier, puis on observe une diminution rapide dans le domaine $[0.073- 0.5]$ g/l, et la variation de la tension de surface se stabilise au-delà de cette concentration. En effet, l'ajout des copolymères à la solution provoque une augmentation de la tension de surface de la solution par rapport à celle en présence du DPC, sur tout le domaine de concentration.

La figure V.29 (a et b) représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 2×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. D'après la figure 2, la variation de la tension de surface de la solution (mélange éthanol-eau) diminue en fonction de la concentration en copolymère. L'allure de la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère P4VPC₁₀25% est différente à

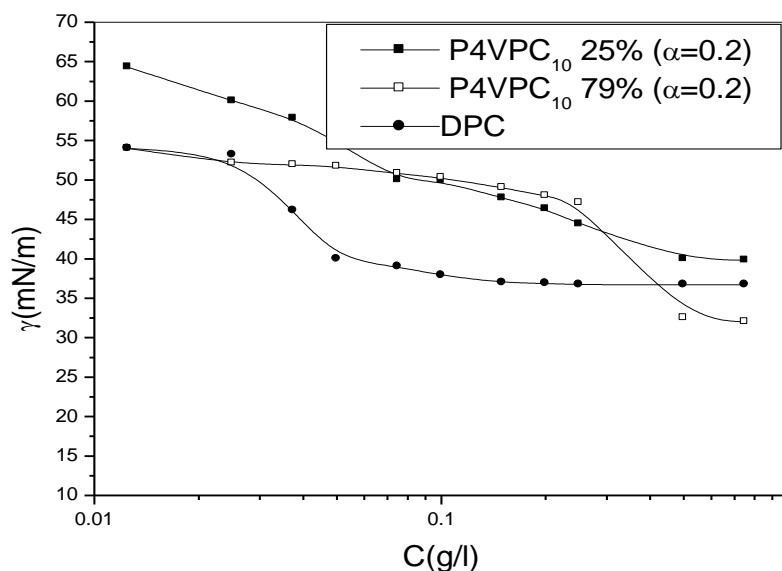


Figure V. 29.a: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 2×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

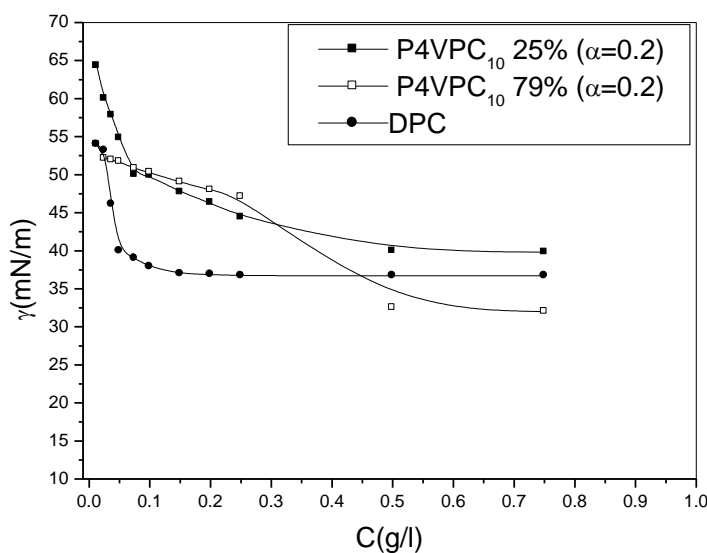


Figure V.29.b: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 2×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

celle en présence du même copolymère, pour le passage de $\alpha=0.1$ à $\alpha=0.2$ (disparition du palier). En effet, le degré d'ionisation α a pour effet d'ouvrir les chaînes d'où l'adsorption facile des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air. La variation de la tension de la surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère P4VPC₁₀ 79% présente un palier dans le domaine de concentration $[10^{-2}-0.25]$ g/l, puis une diminution rapide dans le domaine $[0.25-0.51]$ g/l. au-delà de cette concentration, la variation de la tension de surface de la solution devient plus ou moins constante. L'ajout du copolymère P4VPC₁₀ 79% à la solution réduire la tension superficielle de la solution à de faibles concentration, pour le passage de $\alpha=0.1$ à 0.2 ; telle que $\Delta\gamma=5.32$ mN/m.

La figure V.30 (a et b) représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 4×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. Le passage de $\alpha=0.2$ à $\alpha=0.4$ ne change pas l'allure de la variation de la tension de surface de la solution, telle qu'elle diminue en fonction de la concentration en copolymère P4VPC₁₀ 25%. Par contre, l'allure de la variation de la tension de surface de la solution change. On observe un palier dans le domaine de concentration en copolymère $[10^{-2}-0.036]$ g/l, puis une faible diminution dans le domaine de concentration en copolymère $[0.036-0.15]$ g/l. ceci revient à

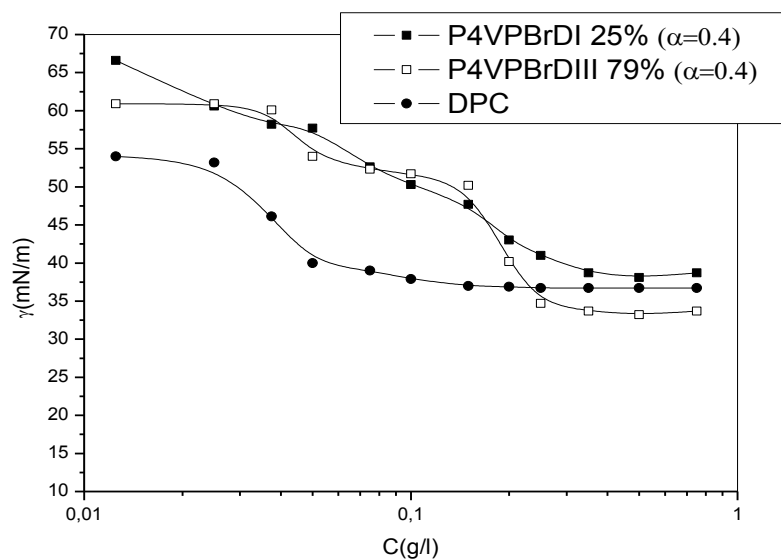


Figure V. 30.a: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 4×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

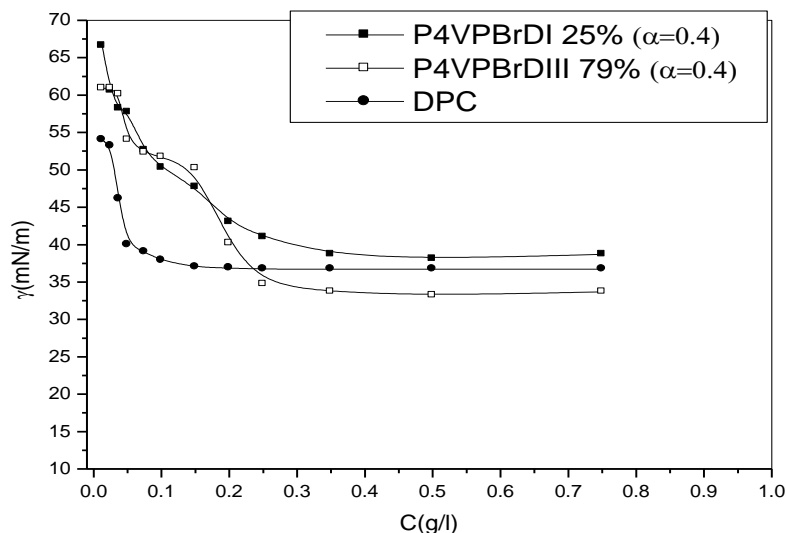


Figure V. 30.b: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 4×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

l'adsorption des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air. La diminution devient très rapide dans le domaine de concentration en copolymère [0.15- 0.34]g/l, la variation de la tension de surface se stabilise au-delà de cet intervalle. La tension superficielle de la solution (eau-éthanol) en présence du copolymère P4VPC₁₀ 25% est supérieure à celle du tensioactif cationique DPC, sur tout le domaine de concentration en copolymère et /ou DPC. Par contre la variation de la tension de surface de la solution en présence du copolymère P4VPC₁₀ 79% est inférieure à celle en présence du DPC, dans le domaine de concentration en copolymère [0.23- 0.75]g/l. Alors on peut dire que l'augmentation du taux de quaternisation et du degré de neutralisation α ont pour effet de minimiser la tension superficielle de la solution, à de fortes concentrations en copolymères.

La figure V.31 (a et b) représente la Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane-4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 4×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

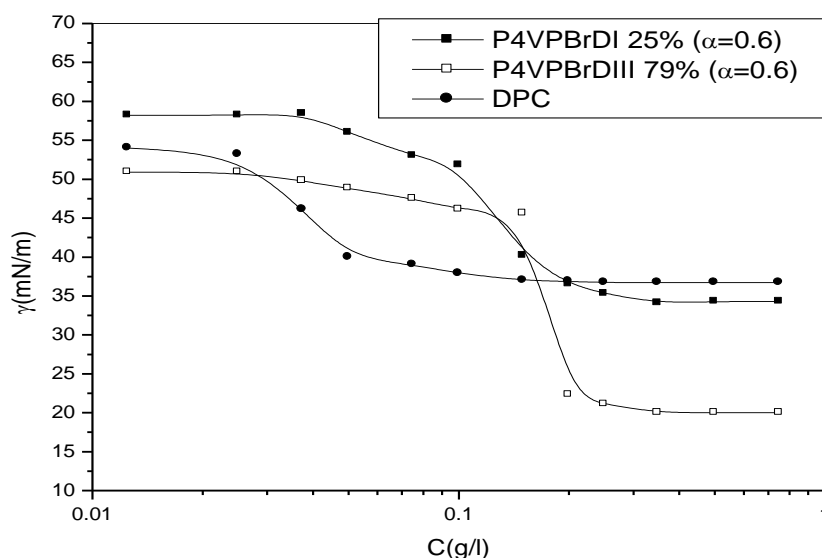


Figure V.31.a: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 6×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

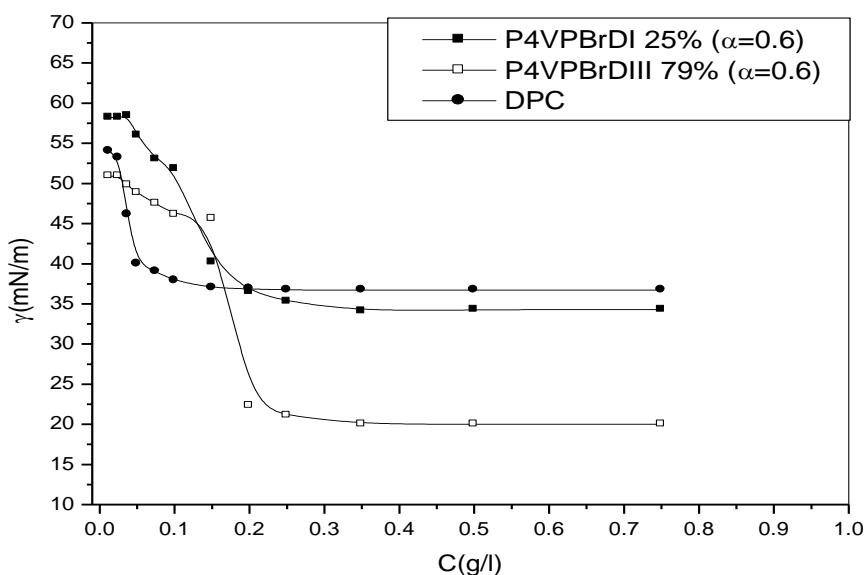


Figure V. 31.b: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 6×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

D'après cette figure, on remarque que toutes les courbes représentatives ont des allures similaires à celle du tensioactif cationique DPC. La variation de la tension de surface de la solution présente un palier dans le domaine de concentration en copolymère P4VPC₁₀ 25% [10^{-2} - 0.037]g/l, puis une diminution rapide dans le domaine de concentration [0.037- 0.25]g/l et elle se stabilise au-delà de cet intervalle. Le palier s'explique par la faible adsorption des chaînes hydrophobes du copolymère à l'interface eau-air, et la diminution revient à l'adsorption de la partie hydrophobe, telle que la partie hydrophile est en contact avec l'eau. Au-delà de la concentration en copolymère 0.19g/l, la variation de la tension de surface est inférieure à celle du DPC. Ceci est expliqué par la formation des micro-domaines soluble dans l'eau, dont le cœur est la partie hydrophobe et la partie hydrophile est en contact avec l'eau.

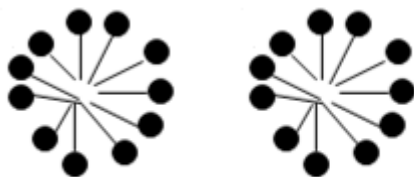
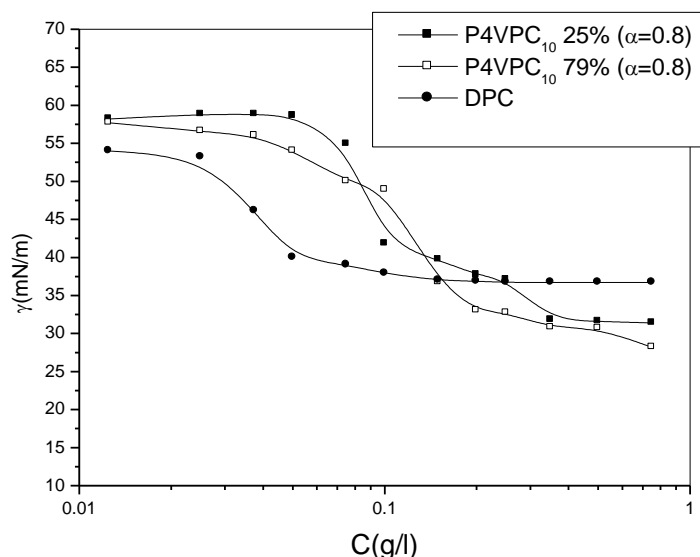


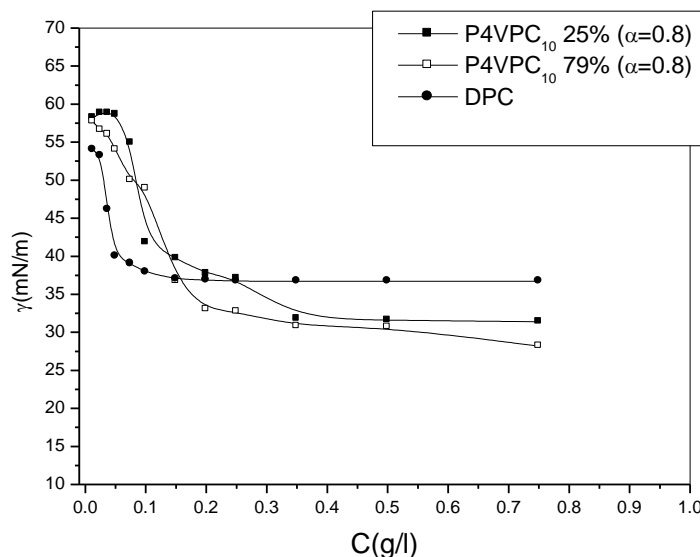
Figure 32: formation des micro-domaines en solution

L'allure de la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère P4VPC₁₀ 79%, ne change pas en passant de $\alpha=0.4$ à $\alpha=0.6$. on observe aussi, un palier dans le domaine de concentration [10^{-2} - 0.15]g/l, puis une chute de la tension de surface de la solution dans le domaine de concentration en copolymère [0.15-0.25]g/l, et elle se stabilise au-delà de cet intervalle. L'augmentation à de faible et à de fortes concentrations en copolymère réduire la tension de surface, telle qu'elle est égale respectivement à $\Delta\gamma= 10.28\text{mN/m}$ et $\Delta\gamma=14\text{mN/m}$.

La figure V.33 (a et b) représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 8×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. Sur cette figure on remarque que toutes les courbes représentatives sont similaires à celles du tensioactif cationique DPC. La variation de la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en copolymères. Dans le domaine de concentration en copolymère [10^{-2} , 0.24]g/l, la variation de la tension de surface de la solution est supérieure à celle du DPC, et elle est inférieure à celle du DPC dans le domaine de concentration en copolymère P4VPC₁₀ 25% [0.24- 0.75]g/l. Dans le domaine de concentration en copolymère [10^{-2} , 0.15]g/l, la variation de la tension de surface de la solution est supérieure à celle du DPC, par contre elle est inférieure dans le domaine de concentration en copolymère P4VPC₁₀ 79% [0.15, 0.75]g/l.



FigureV.33.a: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 8×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.



FigureV.33.b: Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-decane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 8×10^{-1} , solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

Ceci est due à l'augmentation du taux de quaternisation et du degré de neutralisation α . On peut en déduire que l'ajout des gouttelettes de HCl diminue la tension superficielle des copolymères, ainsi que la protonation de l'azote produit une affinité des chaînes de copolymères avec l'eau donc un système plus stable. Cette affinité résulte un rassemblement des parties hydrophobes, alors la formation des blobs dont le cœur est la partie hydrophobe et la partie hydrophile en contact avec l'eau.

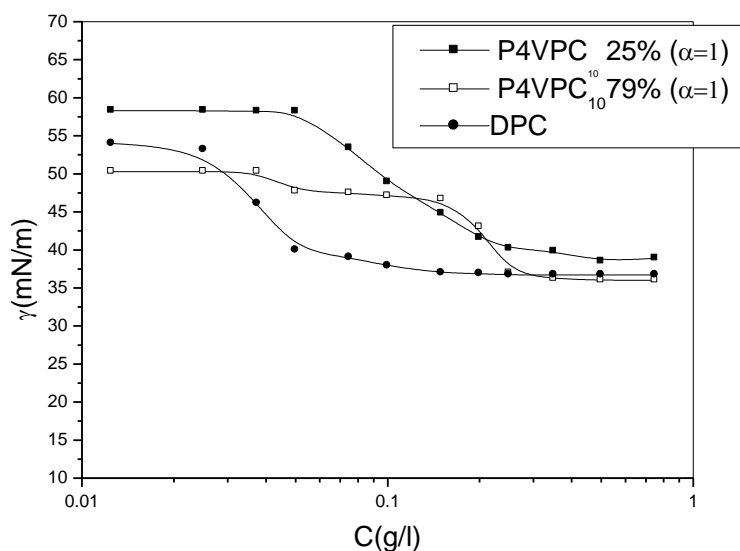


Figure V.34.a: variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 1, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

La figure V.34 (a et b) représente la variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et en P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 1, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C. L'analyse de ces résultats montre que toutes les allures représentatives sur cette figure sont similaires à celle du tensioactif cationique DPC. La tension superficielle de la solution en présence du copolymère P4VPC₁₀ 25% est plus grande que celle du copolymère P4VPC₁₀ 79%, sur tout le domaine de concentration. Dans le domaine de concentration [0.01- 0.049]g/l, on observe un palier, où l'adsorption des chaînes hydrophobes est très faible. Une diminution rapide dans le domaine de concentration en copolymère [0.049- 0.25]g/l, et la variation de la tension de surface en fonction de la concentration en copolymère se stabilise. La diminution revient à l'adsorption des chaînes

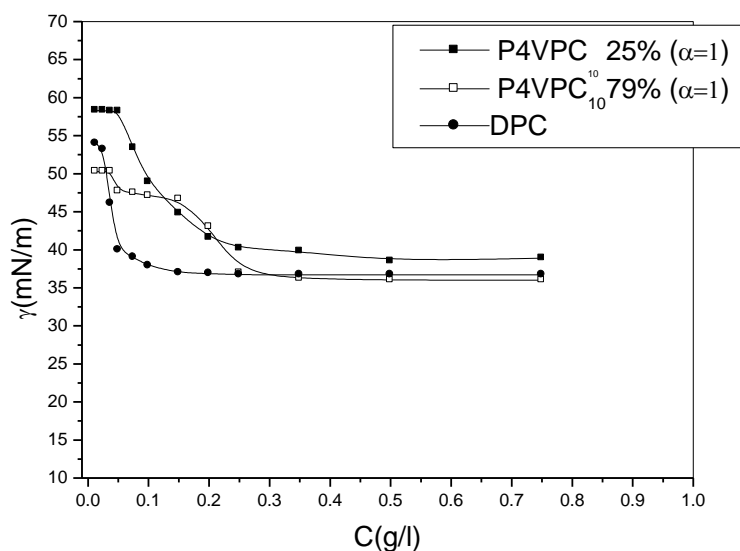


Figure V.34.b: variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymères (bromure de N-décane 4-vinylpyridinium), P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%, et du DPC à une valeur de α égale à 1, solvant: eau/alcool (97/3: v/v), à température: 25°C.

hydrophobes à l'interface eau –air. La stabilisation est due à la formation des micro-domaines soluble dans l'eau, dont le cœur est la partie hydrophobe.

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réalisé des mesures physico-chimiques sur des copolymères à base de P4VP: P4VPC₁₀ 25%, P4VPC₁₀ 79%. Les mesures expérimentales exécutées dans cette partie de travail sont: viscosimétriques, conductimétriques et conductimétriques. Nous avons examiné l'effet de la concentration en copolymères, l'effet du degré d'ionisation et l'effet du taux de quaternisation sur la variation de la viscosité réduite des copolymères en solution aqueuse, la variation de la conductivité électrique des copolymères et la variation de la tension de surface de la solution, à une température constante égale 25 °C.

Les résultats expérimentaux viscosimétriques montrent que la viscosité réduite des copolymères en solution aqueuse augmente à de faibles concentrations et diminue en fonction de la concentration en copolymère. Plus la concentration en copolymère augmente plus la viscosité réduite des copolymères en solution aqueuse diminue, en fonction du degré d'ionisation α . Concernant l'effet du taux de quaternisation, la viscosité réduite des copolymères diminue en fonction du taux de quaternisation, sous l'influence des interactions hydrophobes- hydrophobes. La conductivité augmente en fonction de la concentration en copolymères et en fonction du degré d'ionisation α .

Cette augmentation est due aux interactions répulsives électrostatiques. La variation de la conductivité électrique en fonction du taux de quaternisation présente une augmentation rapide à cause des interactions répulsives électrostatiques. Pour une valeur constante du degré d'ionisation, plus la concentration en copolymère augmente plus la variation de la conductivité électrique augmente. La conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 25% est plus grande que celle du copolymère P4VPC₁₀ 79%. Ceci est due d'une part au taux de quaternisation élevé, et d'autre part à l'augmentation du taux de charges sur le copolymère.

Les résultats tensiométriques réalisées dans ce chapitre montrent que la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en copolymère, pour α varie de 0.1 à 1. Le comportement tensiométrique ressemble plus ou moins celui du tensioactif cationique le chlorure de N-dodecyle pyridinium (DPC). La tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration du copolymère P4VPC₁₀ 79%, ceci est due à l'adsorption des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air. La concentration à laquelle se sature l'interface eau-air est constante, i.e ne dépend pas de la concentration en copolymère (par analogie avec les tensioactifs, cette concentration est appelée concentration micellaire critique (C.M.C)). La tension superficielle de la solution diminue en fonction du degré d'ionisation α jusqu'à une valeur de α égale à 0.6, puis elle augmente légèrement au-delà de cette valeur de α . Cette augmentation est due à l'effet de charges qui écrantent les interactions hydrophobes-hydrophobes. En effet, la variation de la tension de surface de la solution diminue en fonction du taux de quaternisation. Cette diminution est due à la prédominance des interactions hydrophobes-hydrophobes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Forster S, Schmidt. M and Antonietti. M., *Polymer* 1990; 31: 781.
- [2] Ali Mansri, Soraya Belkaid *Desalination and Water Treatment* 2014; 1-7
- [3] Fuoss, R. M., *J. Polymer Sci.* 1948; 3: 603.
- [4] Fuoss, R M., *J. Polymer Sci.* 1949; 4: 96.
- [5] Larabi, L.; Harek, Y.; Traisnel, M.; Mansri, *A Journal of Applied Electrochemistry* 2004; 34(8): 833-839
- [6] A. E. Binkset A. Sharples, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 1968; 6: 407.
- [7] E.A. Boucher et C.C. Mollet, *J.C.S., Faraday Trans.*, 1982, 78: 75.
- [8] R.M. Fuoss, M Watanabe et B. D. Coleman, *J. Polym. Sci.*, XLVIII, 1960; 5.
- [9] E. Tsuchida et S. Irie, *J. J. Polym. Sci., polym.Chem.Ed.*, 1983; 11, 789.
- [10] B.L. Papke, M.A. Ratner et D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 1982; 129: 1694.

- [11] D. W. Xia and J. Smid, *J. Polym. Sci.-Polym. Letters Ed.*, 1984; 22, 617.
- [12] S.A.Rice, M.Nagasawa; *Polyelectrolyte Solutions.*, Academic Press, New York, 1961.
- [13] E.Sélagny, *D.Polyélectrolytes*; Reidel Pub.Co, Amsterdam, 1972.
- [14] M.Yoshida, N.Sakamoto, K.Ikemi, S.Arichi; *Bull, Chem.Soc.Jpn.*, 1992; **65**, 3108.
- [15] M.Yoshida; *Eur.Polym.J.*, 1997; 33(6), 943.
- [16] M.Satho, J.Komiyama; *PolymJ.*, 1987; 19, 1201.
- [17] Mansri A., Tennouga L., Desbrières J., *polymer Bulletin* 2008; 61, 771-777,
- [18] H.E. Ríos, J.González-Navarrete, V.Vargas, M.D. Urzúa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2011; 384, 262– 267

*CHAPITRE VI: ETUDE DES INTERACTIONS
DU MELANGE P4VP-C10-SDS EN ABSENCE ET
EN PRESENCE DU SEL NaCl*

VI. 1 INTRODUCTION

Les mélanges de polymères et les surfactants habituellement représentent les principaux ingrédients dans les différents produits de la peinture, aussi bien que dans l'industrie des soins personnel, et pharmaceutique. L'efficacité de ces produits dépend habituellement des propriétés de surface de ces composants. En d'autre terme, les couches de surface des amphiphiles et des macromolécules sont aussi d'importance primordiale à partir d'un point de vue scientifique. L'intérêt pratique et fondamental explique la motivation derrière la recherche intensive dans les deux dernières décennies sur ces systèmes [1-3]. Les interactions entre les surfactants ioniques et les polymères amphiphiles sont généralement décrits comme un processus coopératif, où les agrégats de micelles se forment à une concentration appelée concentration d'agrégation critique (CAC), qui sont autour du polymère [4], [5,6]. Bien que, dans le mécanisme de la formation du complexe polymère/surfactant, la taille du polymère joue un rôle crucial. Ce paramètre est souvent négligé.

Ce chapitre décrit les structures amphiphiles des copolymères à base de P4VP: *poly* (bromure de n-decyl-4-vinylpyridinium) de différents taux de quaternisation, mélangés avec le surfactant anionique le dodécylsulfate de sodium, en absence et en présence du sel NaCl, en étudiant leurs propriétés physicochimiques.

VI. 2. ETUDE VISCOSIMETRIQUE

VI. 2. 1. Etude viscosimétriquedu SDS en absence et en présence du sel NaCl

Les mesures viscosimétriques sur le surfactant anionique le dodécylsulfate de sodium (SDS); à T=25 °C, en absence et en présence du sel NaCl.

La figure VI.1 représente la variation de la viscosité réduite du SDS, en fonction de ses concentrations. En absence du sel, la viscosité réduite varie d'une façon continue sur tout le domaine de concentrations du SDS. La viscosité augmente avec la concentration en SDS; et l'allure présente un point de rupture à une valeur égale à 2×10^{-3} g/ml, qui représente la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) du SDS (Résultats comparable avec ceux de la littérature [7], [8]). La courbe du SDS sans NaCl présente une viscosité réduite supérieure à celle du SDS sans NaCl, sur tout le domaine de concentration. On peut dire alors que l'ajout du sel a pour effet de réduire la viscosité réduite du SDS. Ceci peut être expliqué par l'effet d'écrantage des interactions électrostatiques répulsives entre les groupes chargés du SDS. Dans le domaine de concentrations [10^{-6} - 2×10^{-3}] g/ml, la variation de la viscosité réduite du SDS en solution aqueuse

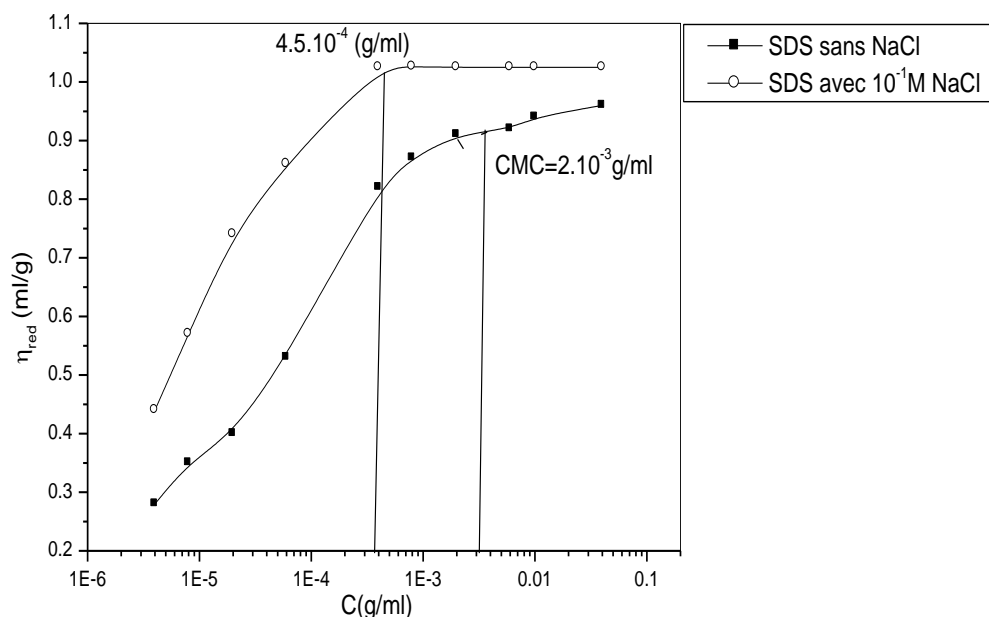


Figure VI.1: variation de la viscosité réduite du SDS en solution aqueuse, en absence et en présence du NaCl 10⁻¹M.

en présence du sel NaCl, augmente d'une façon remarquable. Ceci est expliqué par un changement de forme des micelles d'une sphère à une tige. En présence du sel, la valeur de la CMC est inférieure à celle en absence du sel. Cette valeur est égale à 4.5×10^{-4} g/ml. En effet, on peut conclure que l'ajout du sel favorise la formation des micelles.

VI. 2. 2 Etude viscosimétrique du mélange P4VPC10-SDS en absence et en présence du sel NaCl

L'étude du comportement viscosimétrique des mélanges de copolymères à base de P4VP avec le surfactant anionique le dodécylsulfate de sodium (SDS) en solution aqueuse, a pour objectif de déterminer la nature exacte des agrégations intra- ou inter chaînes avec les micelles de ce surfactant.

La figure VI.2 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 25% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C. L'examen de ces résultats montre que la viscosité réduite du mélange présente un maximum, pour les très faibles concentrations en SDS. Ceci est dû aux interactions électrostatiques entre les groupes chargés du

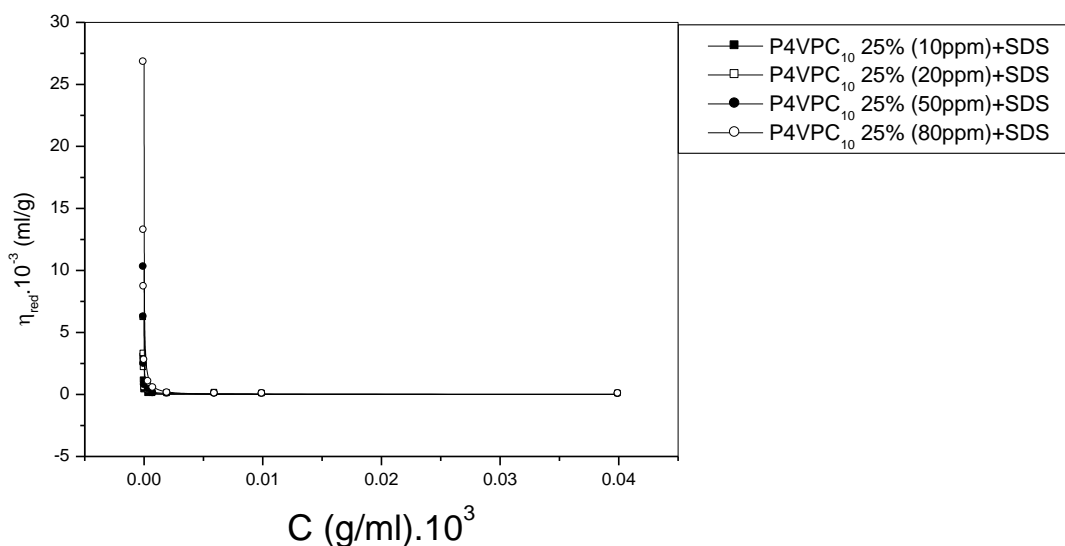


Figure VI. 2. a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 25% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C.

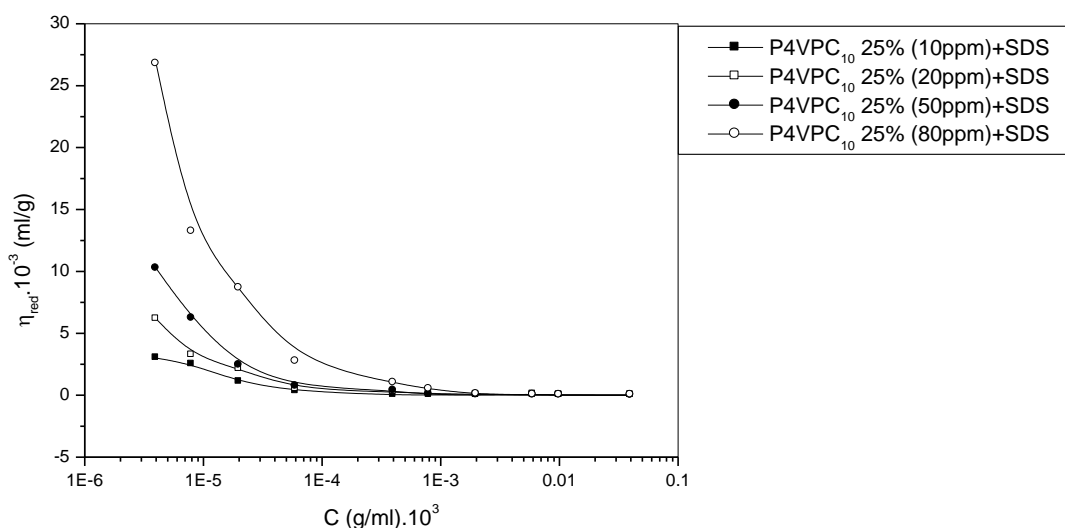


Figure VI. 2. b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 25% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C.

copolymère. Au fur et à mesure que la concentration en SDS augmente, la viscosité réduite du mélange diminue, dans le domaine [10⁻⁶ g/ml - 10⁻³ g/ml], et se stabilise au-delà de ce domaine. La

diminution revient à la formation des complexes polymère-SDS soluble dans l'eau, alors que la stabilisation est expliquée par la saturation du copolymère par les micelles, et à la formation des micelles libres solubles en solution. Pour une concentration fixe en SDS, la viscosité réduite augmente avec la concentration en copolymère. Ceci est dû aux interactions électrostatiques répulsives entre les parties hydrophiles du copolymère.

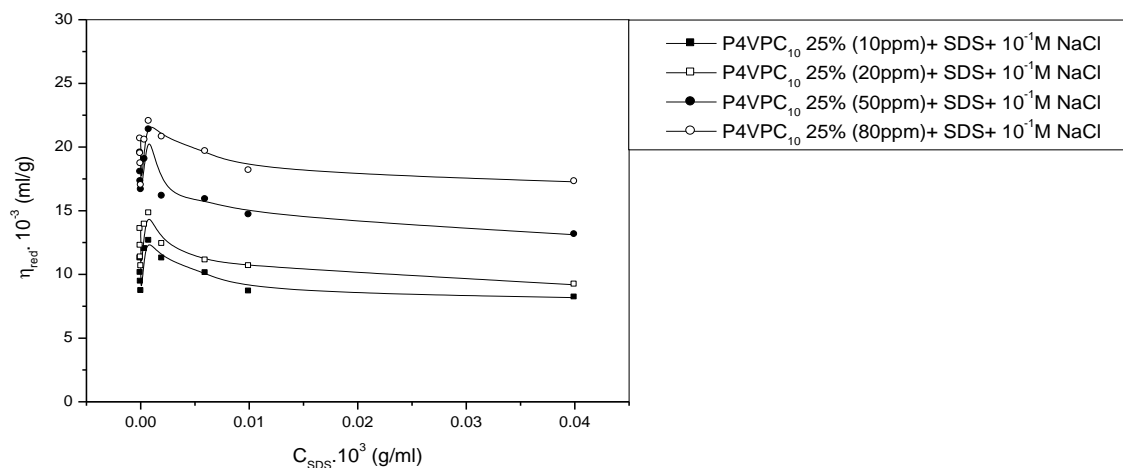


Figure VI. 3. a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 25% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C.

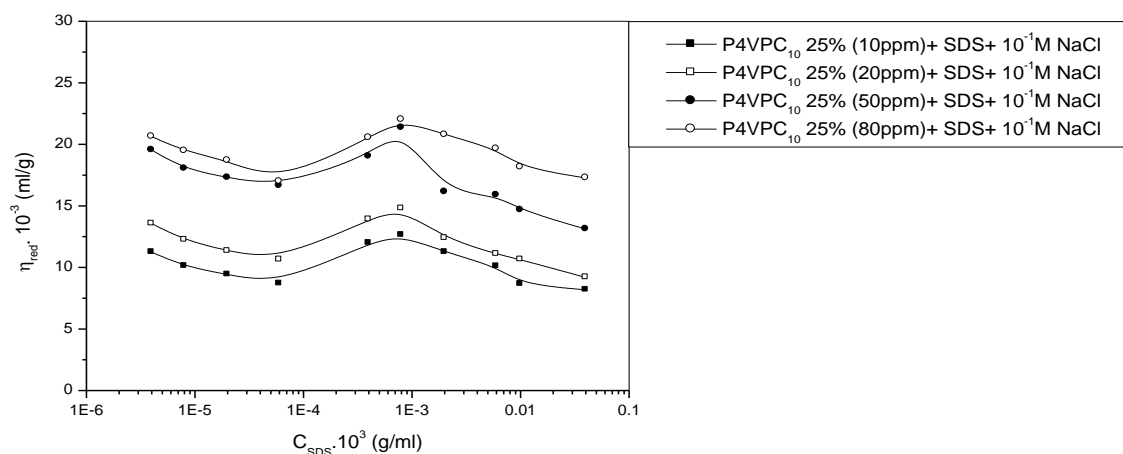


Figure VI. 3. b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 25% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C .

La figure VI.3 (a et b) représente l'effet du sel NaCl sur le comportement viscosimétrique du mélange P4VPC₁₀ 25% avec le SDS en solution aqueuse. Toutes les courbes représentatives sur cette figure sont similaires, et l'ajout du sel change le comportement du mélange. En effet, dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 5.63×10^{-5}] g/ml, la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 25% avec le SDS en présence du sel diminue, puis elle augmente dans le domaine [5.63×10^{-5} - 8×10^{-4}] g/ml et elle diminue au-delà de ce domaine. La diminution initiale est due à la formation des complexes P4VPC₁₀ 25%-SDS soluble dans l'eau, alors que l'augmentation est expliquée par les forces ioniques entre les parties hydrophiles du copolymère et le sel. La diminution rapide revient d'une part à l'excès du SDS en solution qui réduit la viscosité du mélange, et d'autre part aux interactions des micelles du SDS avec le copolymère (voir la figure VI.7) [9], [10]. On peut signaler aussi que l'ajout du NaCl, réduit la viscosité réduite du mélange (copolymère avec le SDS). Ceci est dû à l'effet d'écrantage des interactions électrostatiques répulsives intramoléculaire.

La figure VI.4 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C. Sur cette figure on remarque que la viscosité réduite diminue dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} - 10^{-2}]g/ml,

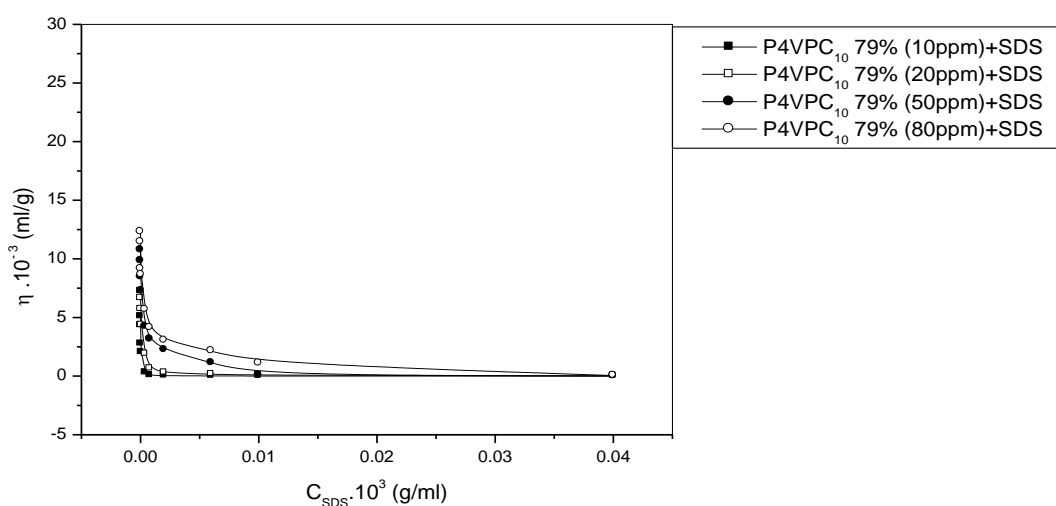


Figure VI.4.a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution aqueuse (eau /éthanol) (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C.

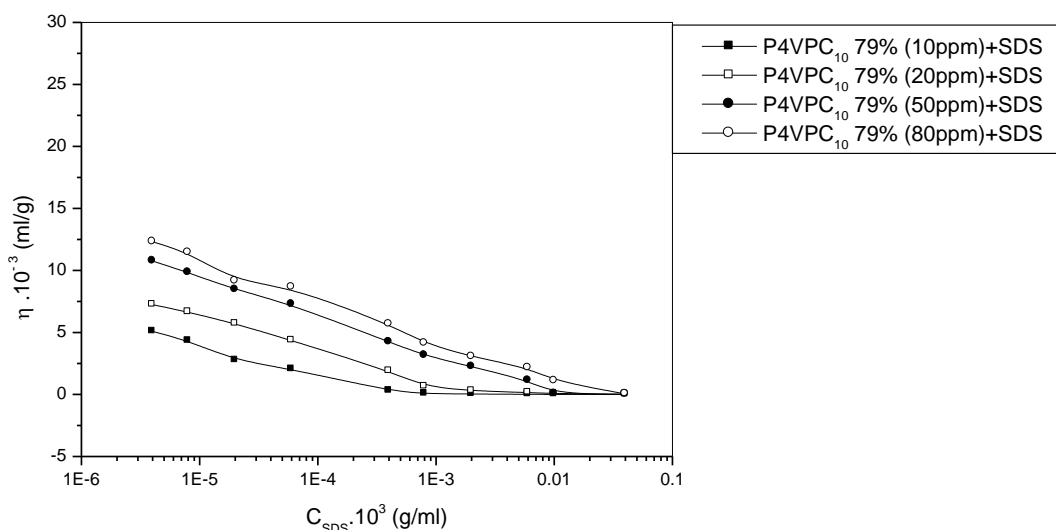


Figure VI. 4.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution aqueuse (eau /éthanol) (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm; à 25 °C.

puis elle se stabilise au-delà de ce domaine. Cette diminution est expliquée par la formation des complexes solubles dans l'eau, sous forme des pelotes, et la stabilisation est due à la formation des micelles libre soluble dans l'eau [9], [10]. La concentration micellaire augmente légèrement avec la concentration en copolymère, ce résultat est en accord avec ceux de la littérature [11].

La figure VI.5 (a et b) représente la variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v), à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C. l'analyse de ces résultats montre que dans le domaine de concentration en SDS [10⁻⁶- 2.4×10⁻⁴][g/ml, la viscosité réduite diminue, puis elle augmente légèrement dans le domaine de concentration en SDS][2.4×10⁻⁴-2×10⁻³][g/ml. La variation de la viscosité du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS en solution aqueuse diminue rapidement au-delà de ce domaine. La diminution initiale revient à la formation des complexe copolymère- surfactant, or que l'augmentation est expliquée par les interactions électrostatiques répulsives entre les groupes chargés du SDS et le sel [10]. La diminution rapide revient d'une part à l'excès du SDS en solution qui réduire la viscosité du mélange, et d'autre part aux interactions des micelles du SDS avec le copolymère (voir la figure VI.7)[9], [10].

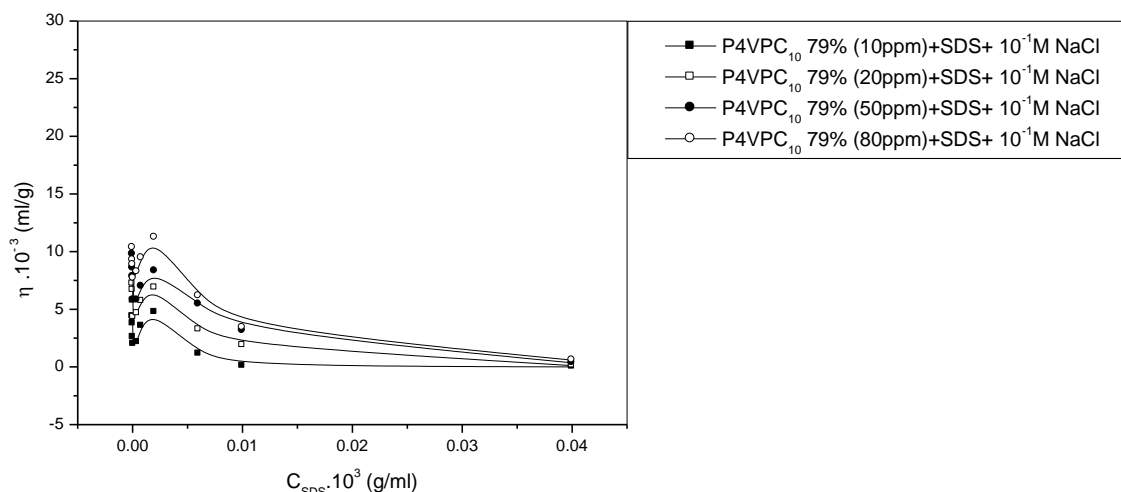


Figure VI. 5.a: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C.

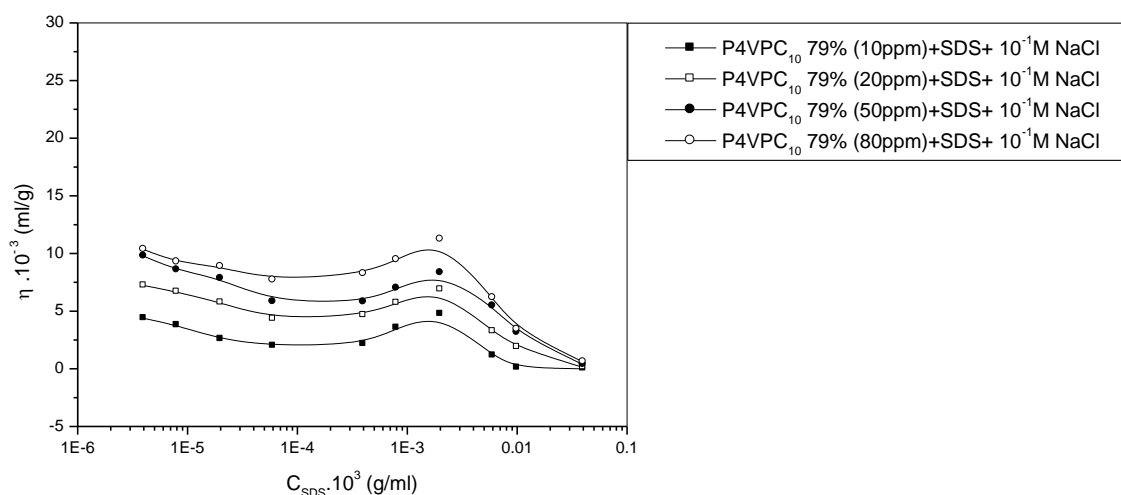


Figure VI. 5.b: variation de la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS en fonction de la concentration en surfactant SDS en solution eau /éthanol (97/3) (v/v) , à des concentrations fixe en copolymère égale: 10ppm, 20ppm, 50 ppm et 80ppm, en présence du sel NaCl 10⁻¹M ; à 25 °C.

Pour une concentration fixe en SDS, la viscosité réduite du mélange P4VPC₁₀ 79% avec le SDS augmente en fonction de la concentration en copolymère.

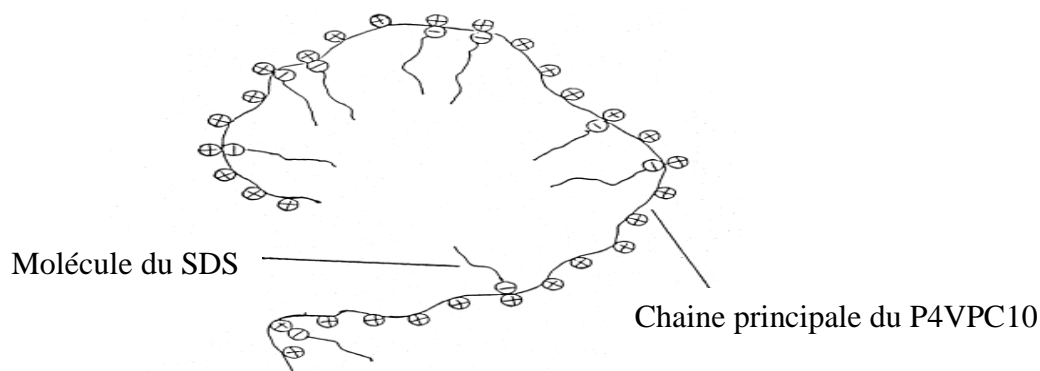


Figure VI.6: modèle conformationnel de l'interaction entre le P4VPC₁₀ et les molécules du SDS [10].

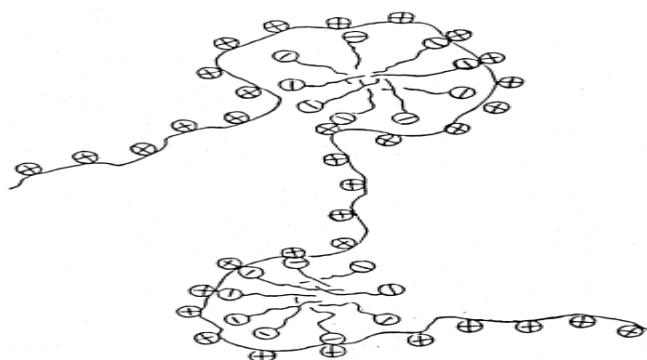


Figure VI.7: modèle conformationnel de l'interaction entre le P4VPC₁₀ et les micelles du SDS [10].

VI.2.3. Conclusion

Les résultats viscosimétriques montrent que la viscosité des mélanges P4VPC₁₀ avec le SDS en solution aqueuse diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci est dû à la formation des complexes P4VPC₁₀-SDS solubles dans l'eau. Le comportement de ces mélanges en solution aqueuse, en présence du sel NaCl est différent de celui en absence du sel, telle qu'on observe une augmentation de la viscosité réduite après une diminution. Ceci est expliqué par les forces ioniques répulsives entre les parties hydrophiles du copolymère et le sel. On peut aussi conclure que l'ajout du sel réduire la viscosité réduite de ces mélanges en solution aqueuse, à cause de l'effet d'écrantage des interactions répulsives intra-moléculaires.

VI. 3. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

VI. 3. 1. Etude conductimétrique du SDS en absence et en présence du sel NaCl

Nous étudions les interactions en solution aqueuse entre le surfactant anionique dodécylsulfate de sodium (SDS) le copolymère à base de P4VP: poly (bromure de N-décyl-4-vinylpyridinium), dans un large domaine de concentration du SDS, à des concentrations fixes en copolymère (10ppm, 20 ppm, 50ppm et 80ppm). Ainsi nous étudions l'effet du sel sur la valeur de la concentration micellaire critique du SDS, et les forces responsables pour l'association de ces systèmes.

La figure VI. 8 représente la variation de la conductivité électrique du SDS en absence et en présence du NaCl, en solution aqueuse à T=25 °C. L'augmentation en concentration du SDS en solutions aqueuse cause une variation linéaire de la conductivité, mais avec deux allures différentes. La première allure à des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique CMC, qui peut être traduire par la formation des micelles libre du SDS, et la deuxième allure pour les fortes concentrations. On peut noter aussi que la pente pour des concentrations en SDS inférieures à CMC est supérieure à celle où les concentrations en SDS supérieure à CMC.

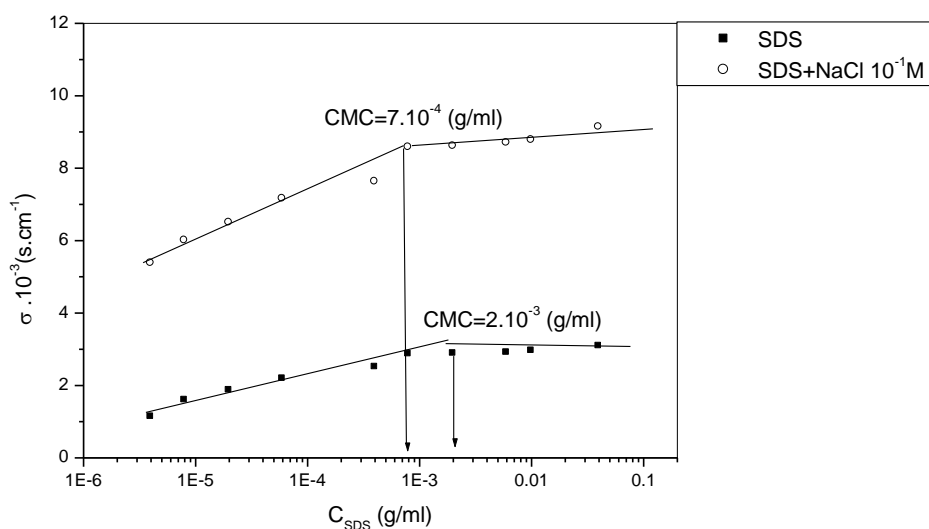


Figure VI.8: Variation de la conductivité électrique du SDS en fonction de ses concentrations en absence et en présence du sel NaCl 10 $^{-1}$ M; à T= 25 °C.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'au-delà de la CMC, il existe une condensation des contreions sur les micelles formées, qui causent une diminution du nombre de charges et ici la conductivité diminue faiblement comparé au premier régime [12, 13]. La valeur de CMC ainsi déterminée par cette méthode est égale à 2×10^{-3} g/ml, à 25 °C. En présence du sel NaCl, la rupture de la pente se

situé à une concentration en SDS égale à 7×10^{-4} g/ml. L'addition du sel non organique affecte la formation des micelles par un changement des propriétés de dissolution de l'eau ou par l'adsorption/désorption des ions dans leurs régions polaires [14, 15].

VI. 3. 2. Etude conductimétrique du mélange P4VPC10-SDS en absence et en présence du NaCl.

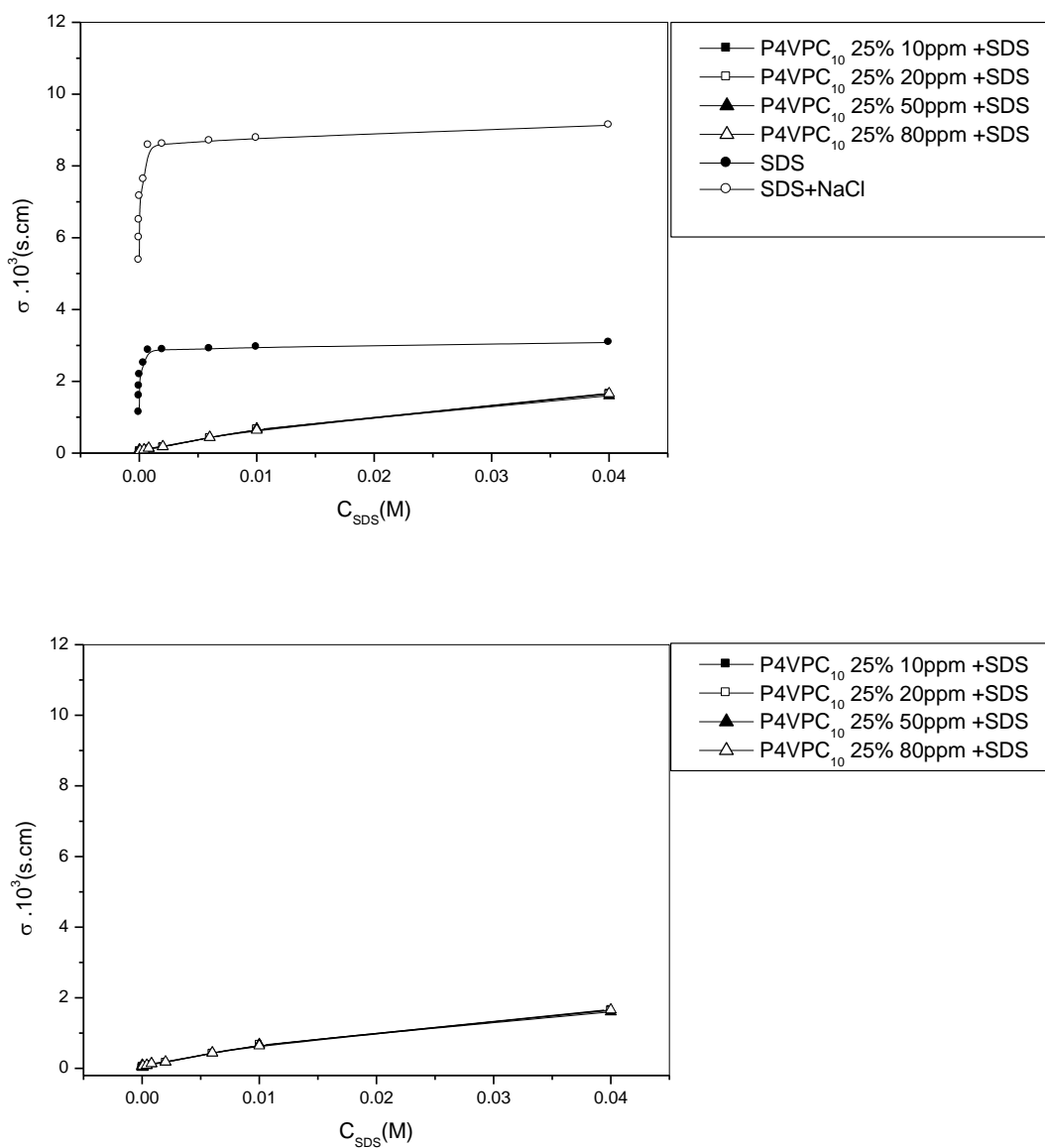


Figure VI.9.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

CHAPITRE VI. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C10-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

La figure VI.9 (a, b, c et d) représente la variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère. Sur cette on remarque que la conductivité augmente avec la concentration en SDS Ceci est expliqué par l'absence de la formation des complexes copolymère-SDS. Au-delà de la concentration en SDS 0.01 M, la variation de la conductivité augmente linéairement, mais avec une pente plus petite que celle de l'augmentation initiale. Ceci est du au début de la formation des complexes P4VPC₈ 20%-SDS, où cette concentration est appelée concentration d'agrégation critique.

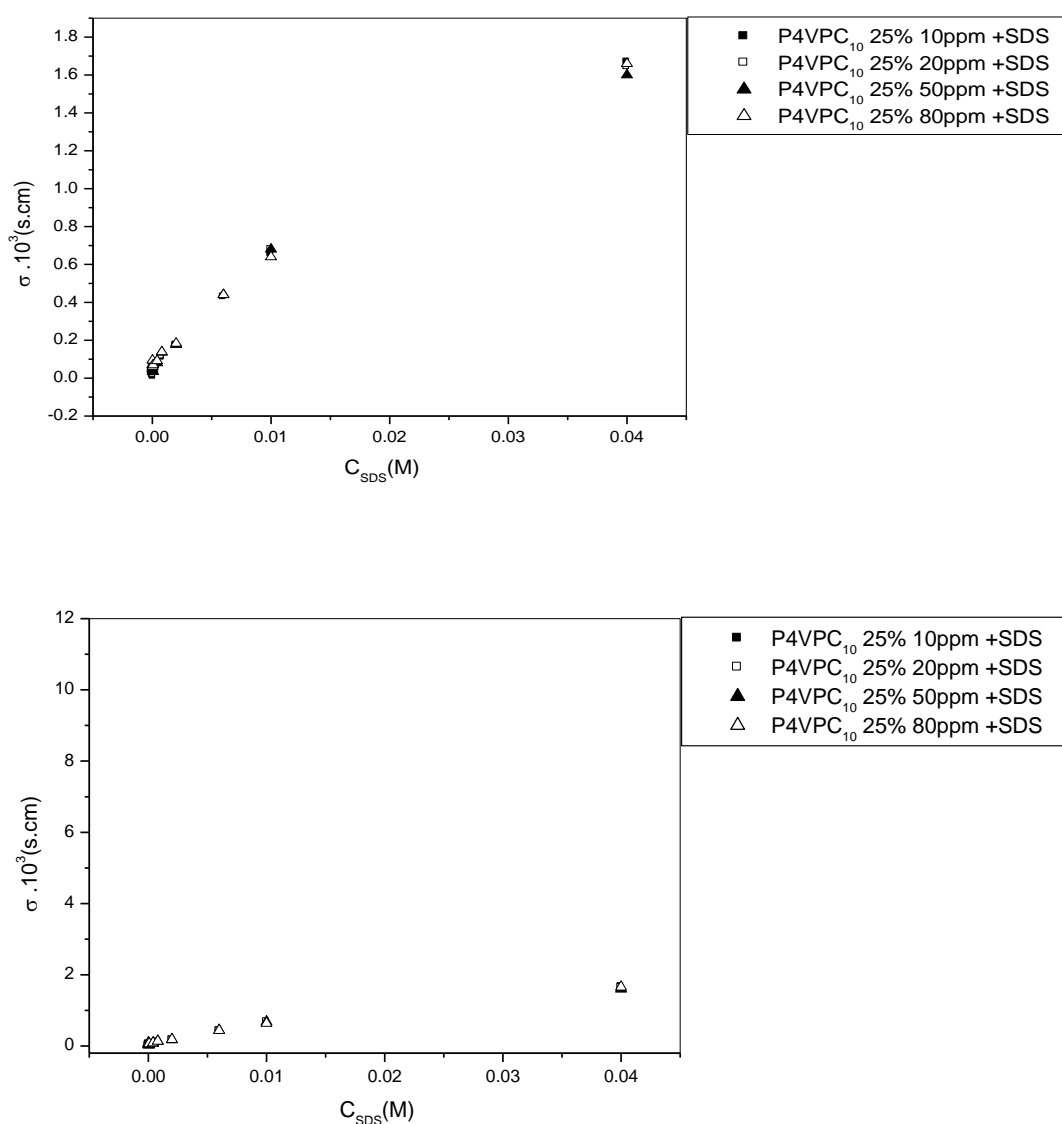


Figure VI.9.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

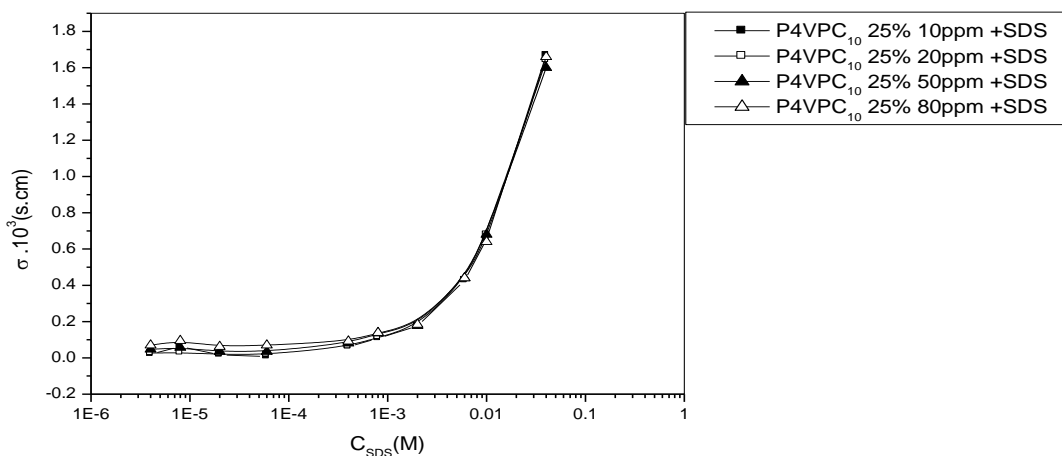


Figure VI.9.c: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

Pour une concentration fixe en SDS, la conductivité augmente en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est expliqué par l'augmentation des quantités hydrophiles du copolymère et par conséquent l'augmentation des interactions électrostatiques attractives entre le copolymère et le SDS.

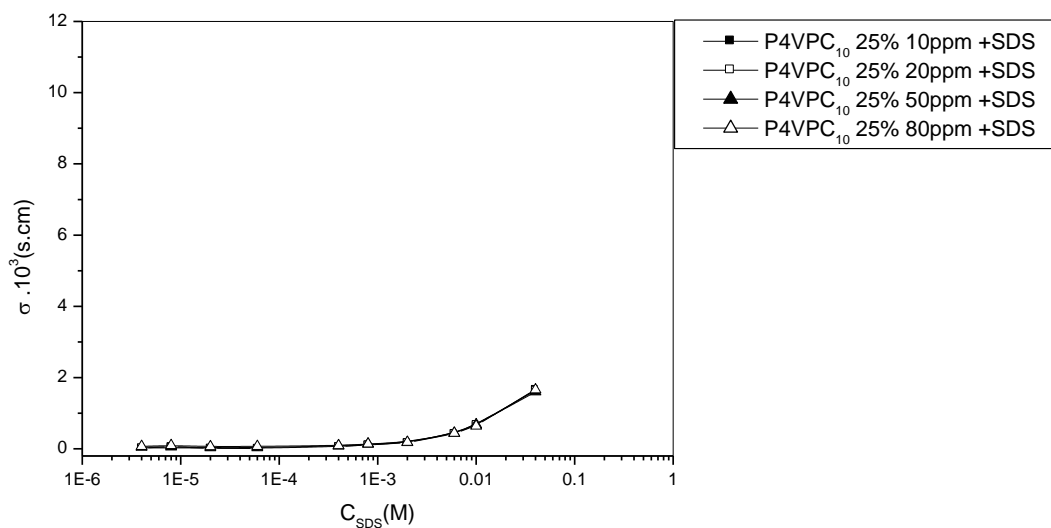


Figure VI.9.1.d: Variation de la conductivité du système P4VPC₈ 25%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

La figure VI.9. 1 (a et b) représente la variation de la conductivité électrique du mélange P4VPC₁₀ 25%-SDS, en solution aqueuse, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes

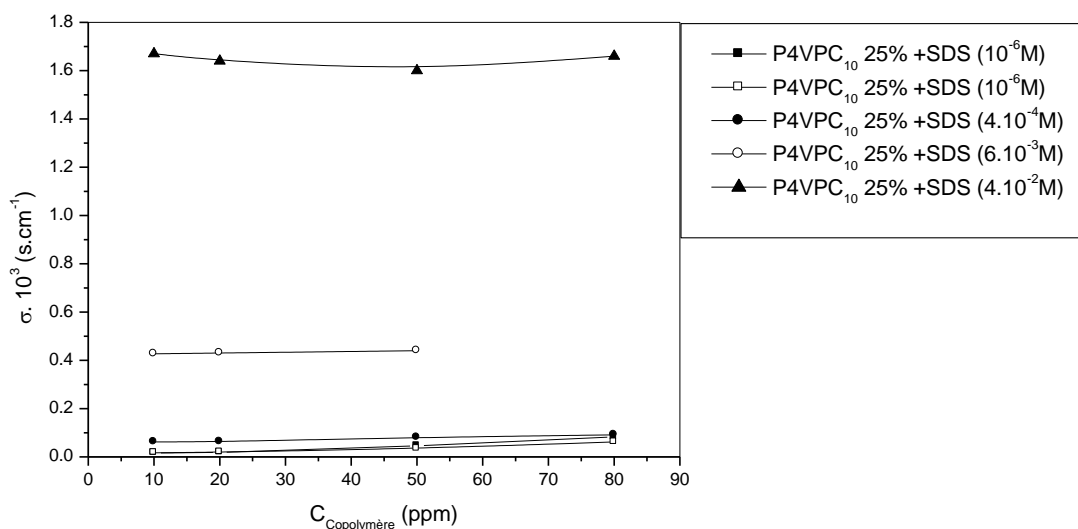


Figure VI.9.1.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS en solution aqueuse, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes concentrations en SDS.

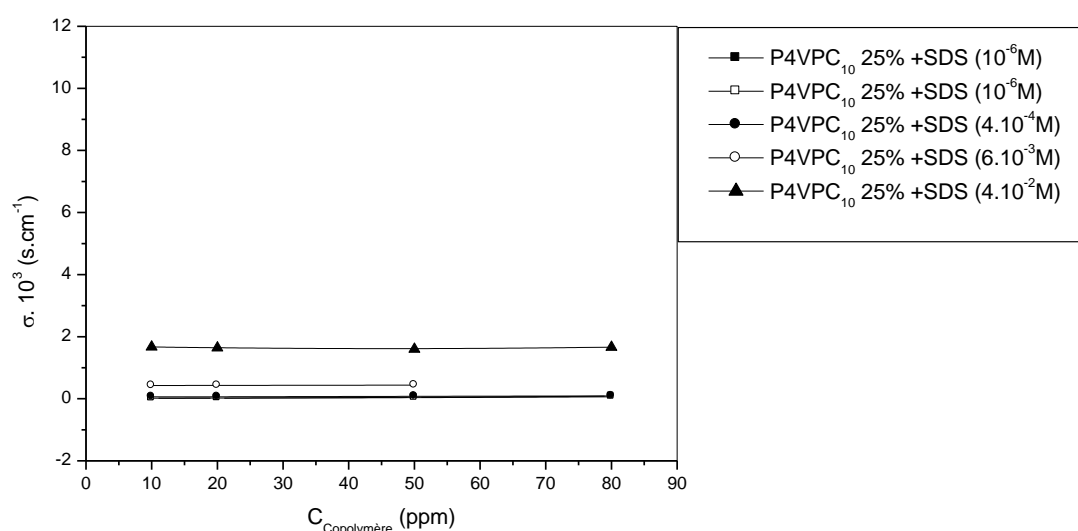


Figure VI.9.1.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS en solution aqueuse, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes concentrations en SDS.

concentrations en SDS. Sur cette figure, on remarque que la variation de la conductivité électrique reste constante sur tout le domaine de concentrations en copolymère. Ceci est expliqué par la formation des complexes P4VPC₁₀ 25%-SDS, d'où le système devient neutre en solution. En effet, la partie hydrophile des monomères SDS (chargée négativement) est liée à la partie hydrophile du copolymère (chargée positivement). Plus la concentration en SDS augmente plus la conductivité électrique du copolymère augmente. Ceci revient à l'excès du SDS en solution.

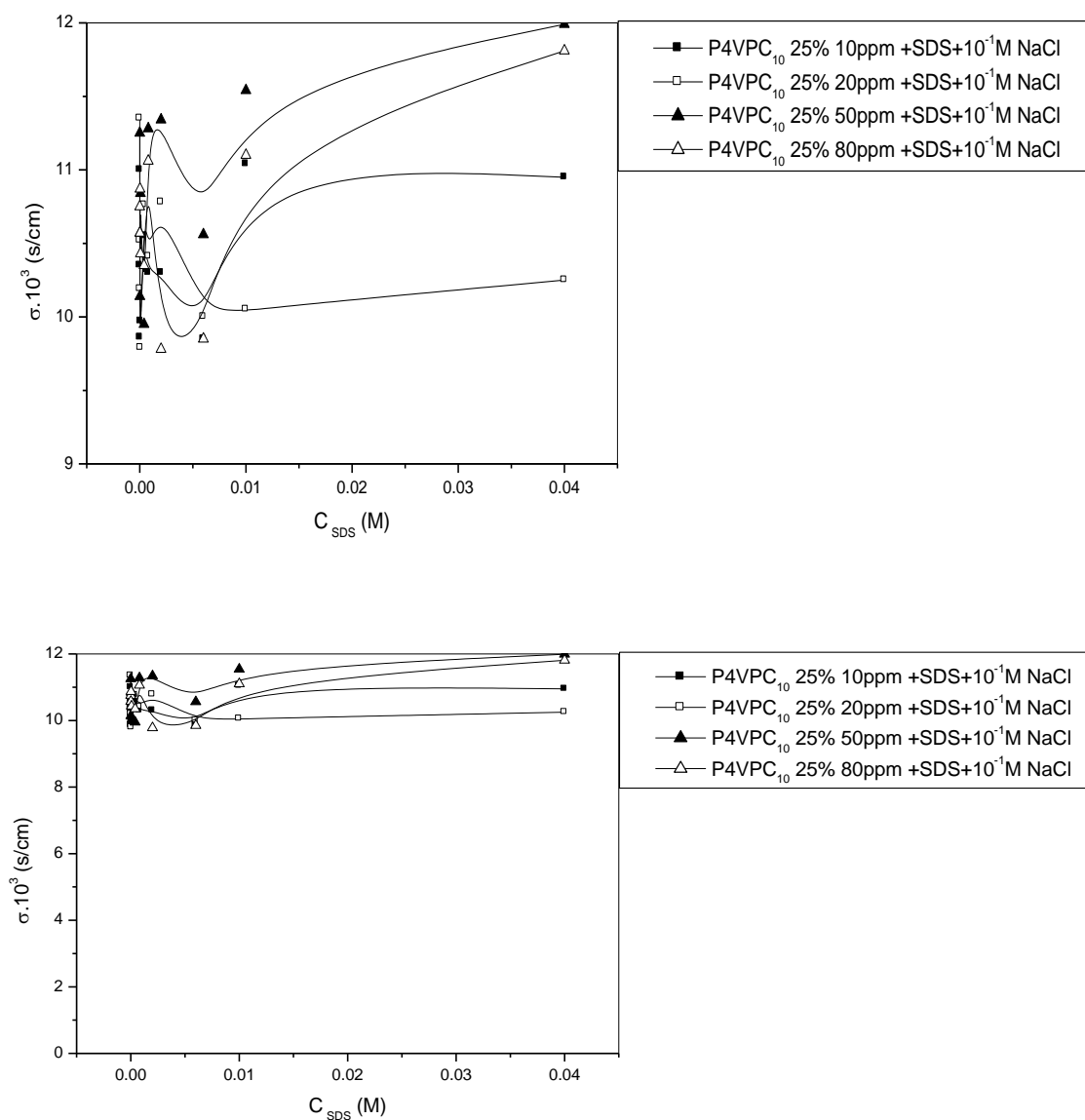


Figure VI.10: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

CHAPITRE VI. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C10-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

Les figures VI.10 et VI.10.1 représentent la variation de la conductivité du système P4VPC₈ 25%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour des concentrations fixes en copolymère. L'examen de ces résultats montre qu'à de très faibles concentrations en SDS, la conductivité augmente en fonction de la concentration en copolymère, puis on observe une chute de la variation de la conductivité dans le domaine de concentrations en SDS [6×10^{-4} - 10^{-2}] M, et elle augmente au-delà de ce domaine. L'augmentation initiale est due aux interactions ioniques entre le sel et le SDS. En effet, l'ajout du sel NaCl, joue un rôle d'écrantage des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère (segments chargés positivement). La concentration 6×10^{-4} M, représente la concentration d'agrégation critique, où le SDS commence à s'attacher avec le copolymère; sous l'effet des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et le copolymère. La diminution est expliquée par la formation des complexes P4VPC₁₀ 25%-SDS, sous l'effet des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère. La deuxième augmentation est expliquée par l'excès du SDS, qui prédomine les interactions électrostatiques répulsives entre ses molécules. La concentration $C_{SDS} = 4 \times 10^{-3}$ M représente la concentration micellaire critique du SDS, qui correspond à la formation de la première micelle.

C_P = 10ppm; NaCl: 10⁻¹M

C _{SDS} (M)	10 ⁻⁵	3,67×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	6×10 ⁻³	10 ⁻²	4×10 ⁻²
σ ×10 ³ (s/cm)	10,95	10,55	10,3	9,85	11,03	10,95

C_P = 20ppm; NaCl: 10⁻¹M

C _{SDS} (M)	10 ⁻⁵	3,68×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	6×10 ⁻³	10 ⁻²	4×10 ⁻²
σ ×10 ³ (s/cm)	11,35	10,76	10,4	10,77	10	10,05	10,25

C_P = 50ppm; NaCl: 10⁻¹M

C _{SDS} (M)	10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	6×10 ⁻³	10 ⁻²	4×10 ⁻²
σ ×10 ³ (s/cm)	11,25	11,28	11,34	10,55	11,54	12

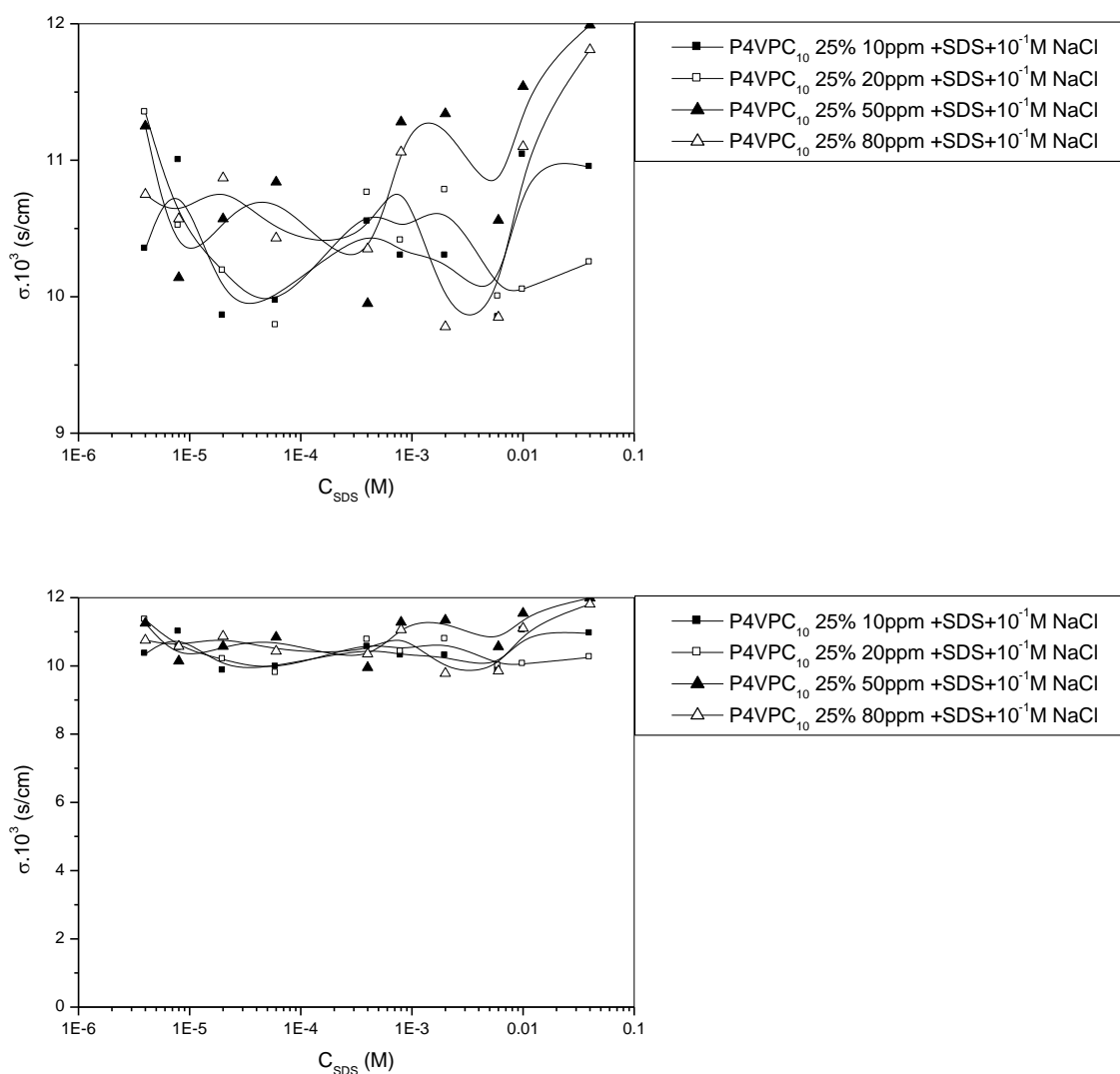


Figure VI.10.1: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

C_P = 80ppm; NaCl: 10⁻¹M

C _{SDS} (M)	10 ⁻⁵	4,54×10 ⁻⁴	8,11×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	6×10 ⁻³	10 ⁻²	4×10 ⁻²
σ × 10 ³ (s/cm)	10,88	10,36	11	9,78	9,88	11	11,8

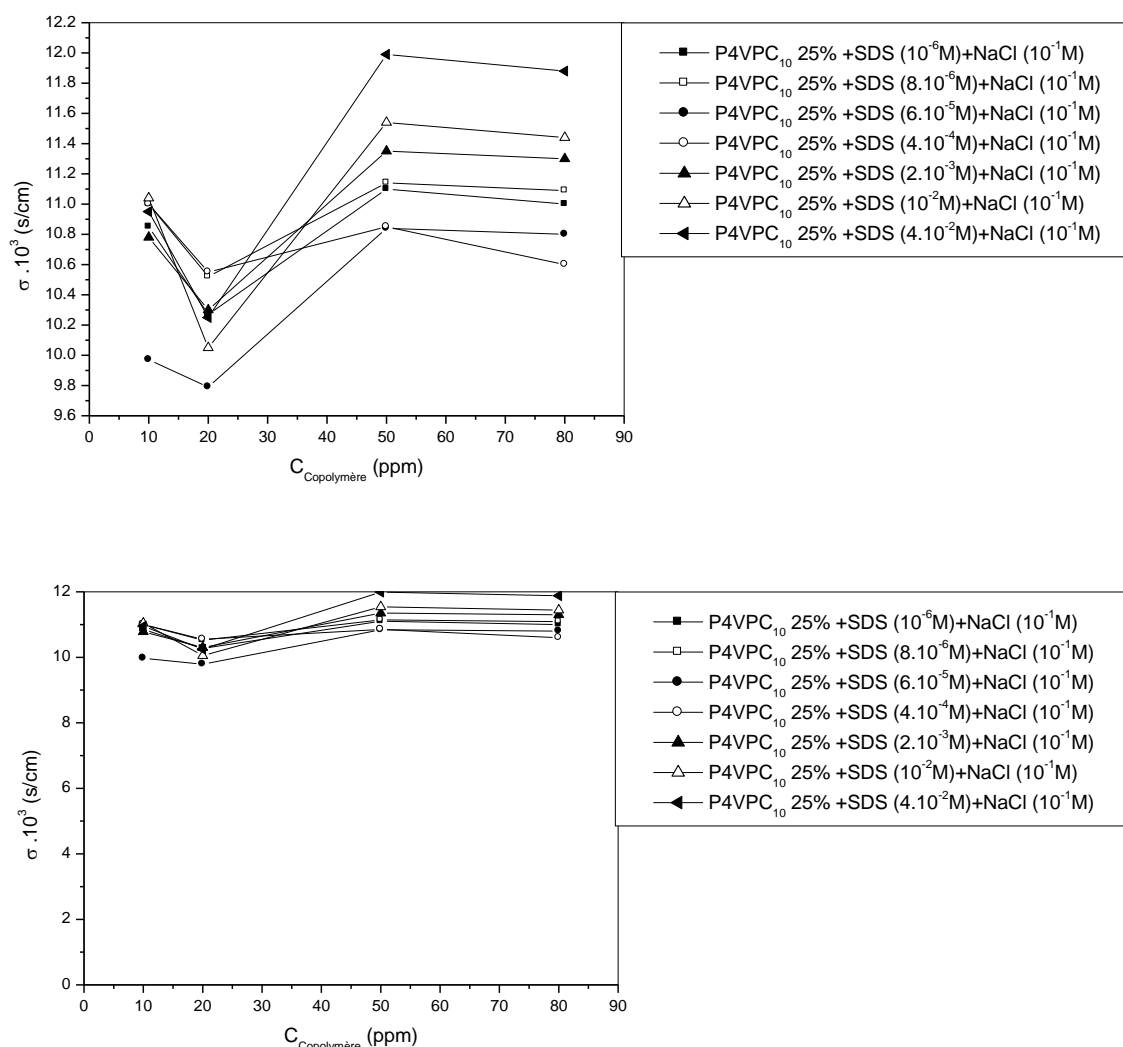


Figure VI.10.2: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS en solution aqueuse, en présence du NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

La figure VI.10.2 représente la variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 25%-SDS, en présence du NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes concentrations en SDS. L'allure de toutes les courbes représentatives sur cette figure sont différentes à celle du même mélange en absence du sel NaCl. Dans le domaine de concentrations en copolymère [10ppm- 20ppm], on observe une chute de la conductivité électrique, puis elle augmente dans le domaine de concentration en copolymère]20ppm-50ppm[, et elle diminue légèrement au dessus de ce domaine. la chute revient à la formation des complexes copolymère-SDS (P4VPC₁₀ 25%-SDS). L'augmentation remarquable revient aux forces ioniques

entre le sel NaCl et le SDS. La diminution légère est expliquée par les interactions hydrophobes-hydrophobes du SDS, et la formation d'une cavité formée par l'eau et le NaCl.

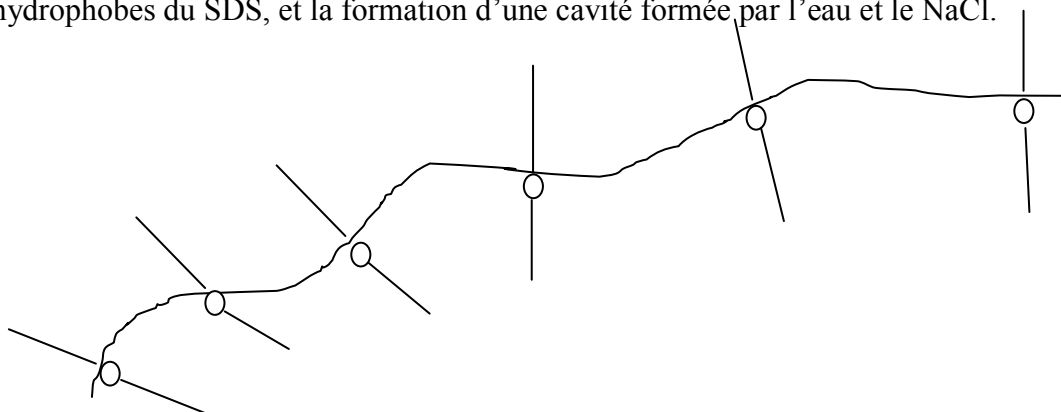


Figure VI.11: Modèle conformationnel de l'interaction entre le copolymère P4VPC₁₀ 25%, le surfactant SDS et le sel NaCl, au dessous de 20ppm.

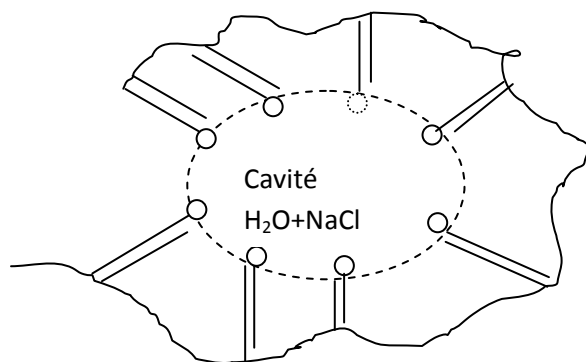


Figure VI.12: Modèle conformationnel de l'interaction entre le copolymère P4VPC₁₀ 25%, le surfactant SDS et le sel NaCl, au dessus de 20ppm.

Les figures VI.13 (a et b) et VI.13.1 (a et b) montre la variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, en solution aqueuse, à une température égale 25°C, en fonction de la concentration en SDS et pour toutes les concentrations en copolymère. Toutes les courbes représentatives sur cette figure ont la même allure. Pour chaque concentration en copolymère, la conductivité augmente en fonction de la concentration en SDS. Au dessous d'une concentration égale à 0.01 M, la variation de la conductivité augmente d'une façon linéaire. Ceci est expliqué par l'absence de formation des complexes copolymère-SDS. Au-delà de la concentration en SDS 0.01 M, la variation de la conductivité augmente linéairement, mais avec une pente plus petite que celle

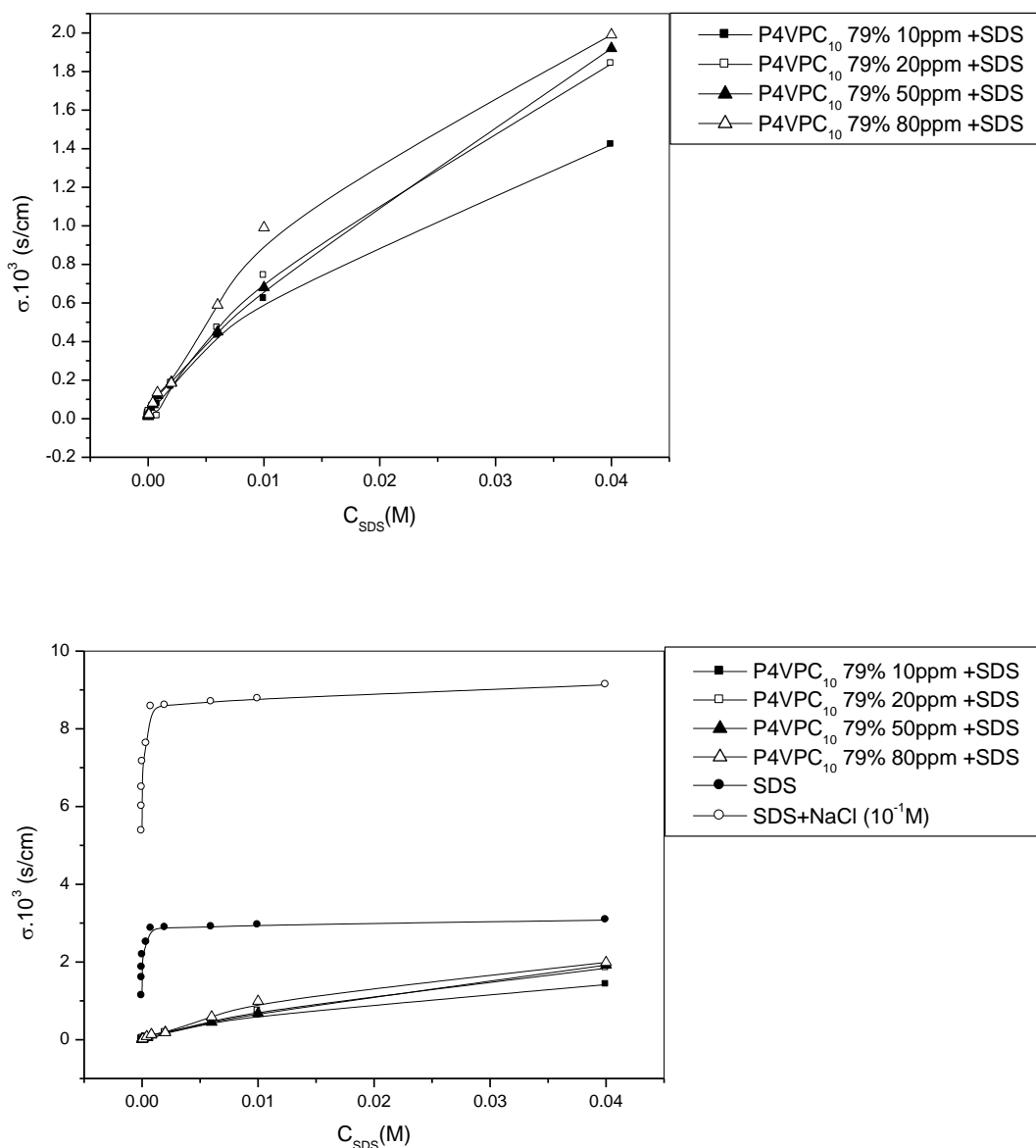


Figure VI.13. a: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

de l'augmentation initiale. Ceci est du au début de la formation des complexes P4VPC₁₀ 79%-SDS, où cette concentration est appelée concentration d'agrégation critique. Pour une concentration fixe en SDS, la conductivité augmente en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est expliqué par l'augmentation des quantités hydrophiles du copolymère et par conséquent l'augmentation des interactions électrostatiques attractives entre le copolymère et le SDS.

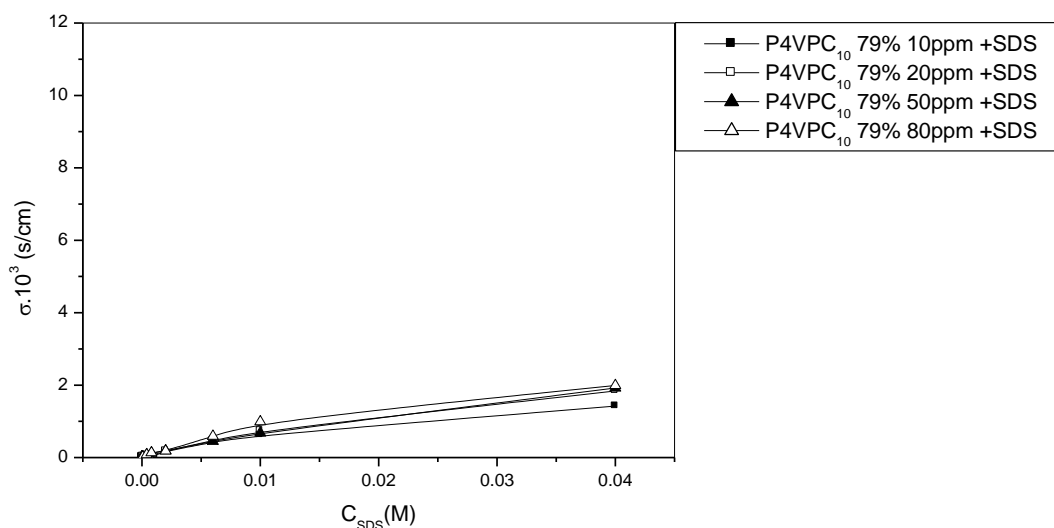


Figure VI.13.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

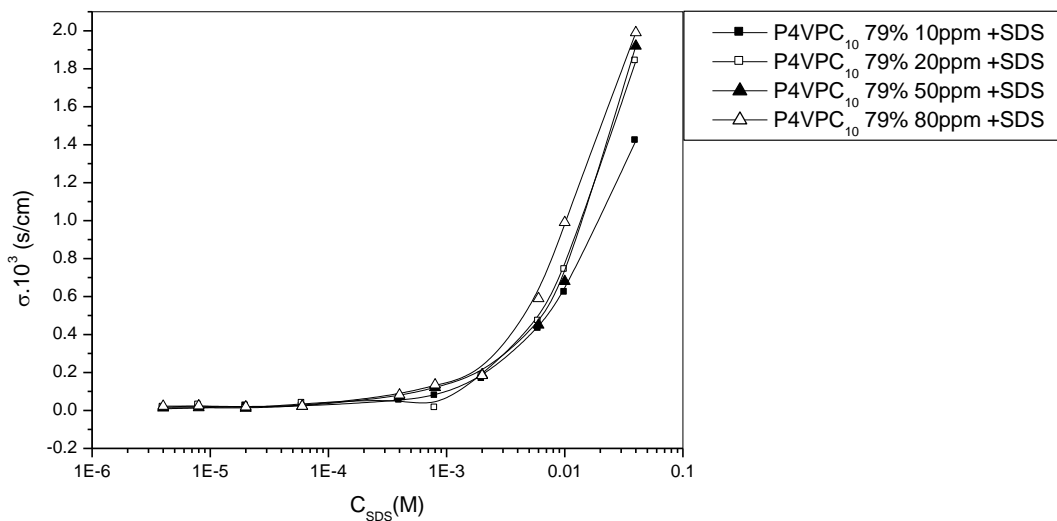


Figure VI.13.1.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

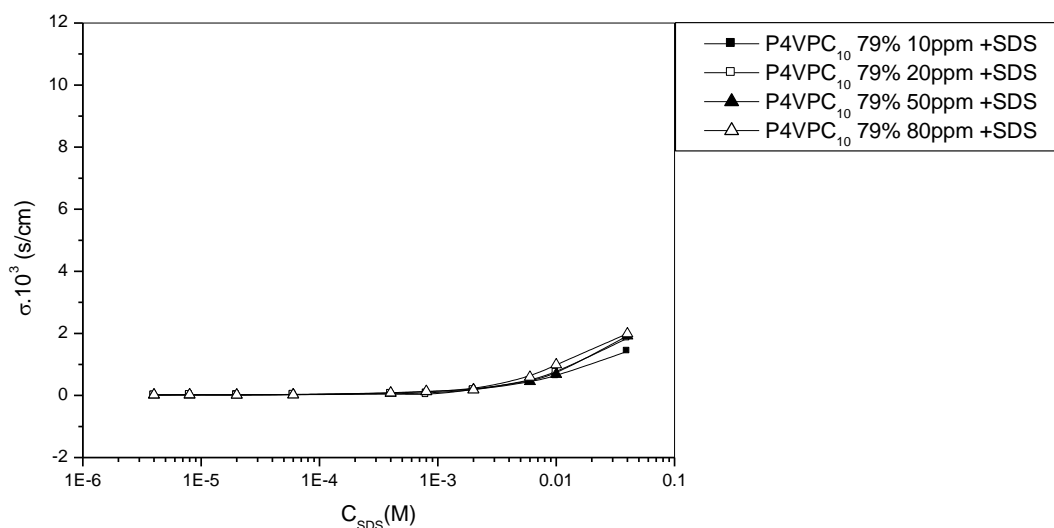


Figure VI.13.1.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

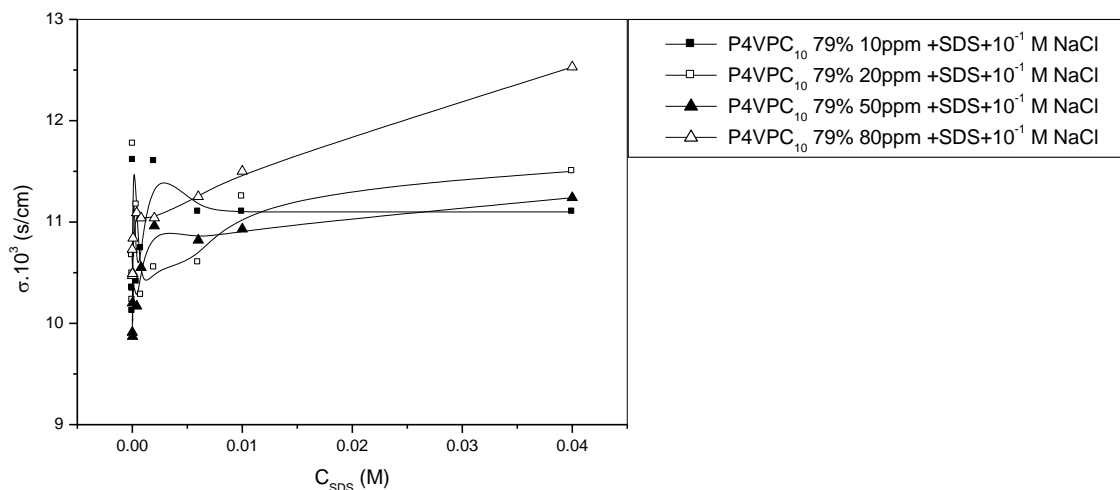


Figure VI.14.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère

Les figures VI.14 (a et b), et VI.14.1 (a et b) représentent la variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour des concentrations fixes en copolymère (voir la figure).

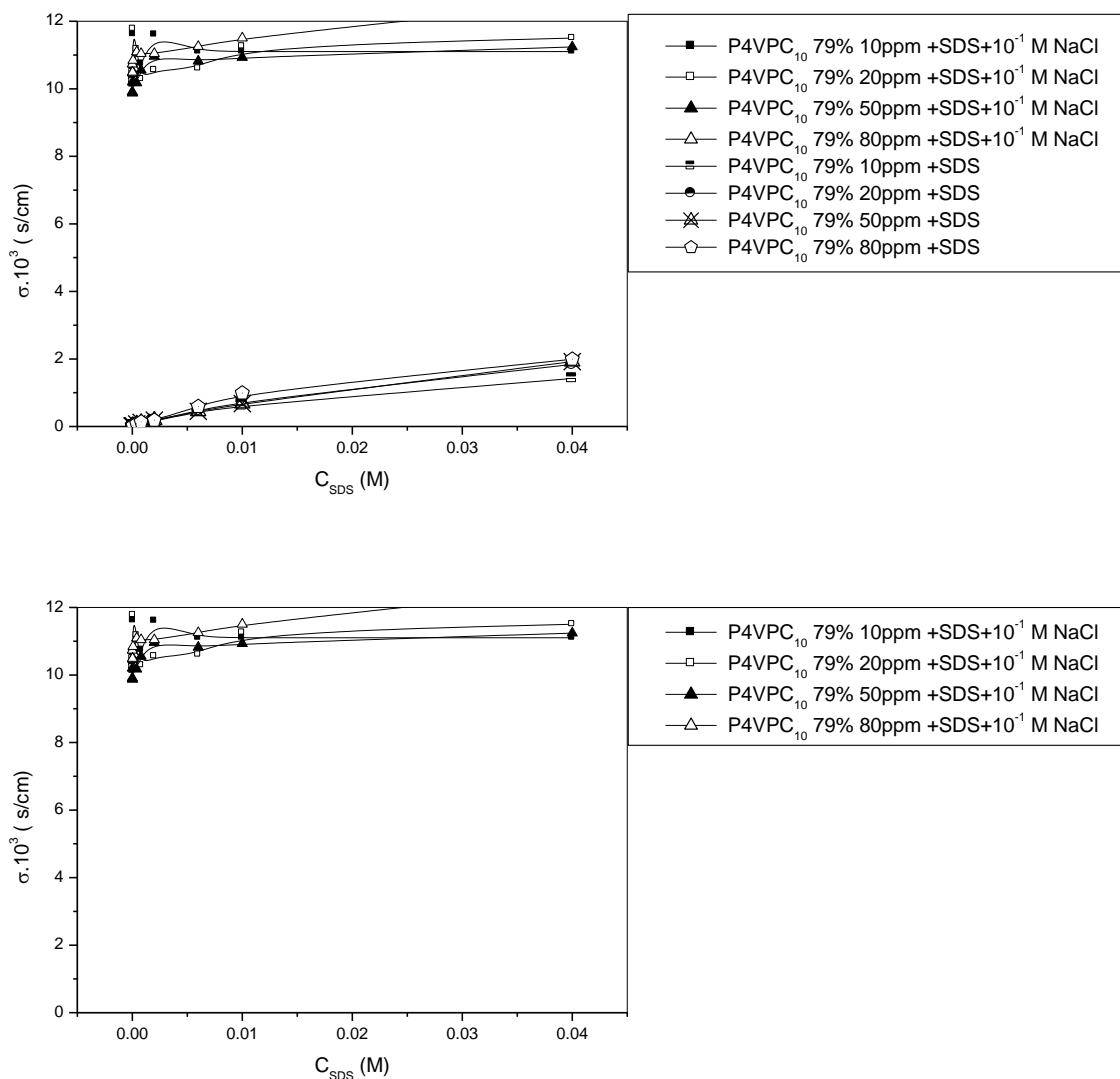


Figure VI.14.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

L'examen de ces résultats montre qu'à de très faibles concentrations en SDS, la conductivité augmente en fonction de la concentration en copolymère, puis on observe une chute de la variation de la conductivité dans le domaine de concentrations en SDS [2.5×10^{-4} - 5×10^{-3}] M, et elle augmente au-delà de ce domaine. L'augmentation initiale est due aux interactions ioniques entre le sel et le SDS. En effet, l'ajout du sel NaCl, joue un rôle d'écrantage des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère (segments chargés positivement). La concentration 5×10^{-3} M, représente la concentration d'agrégation critique, où le SDS commence

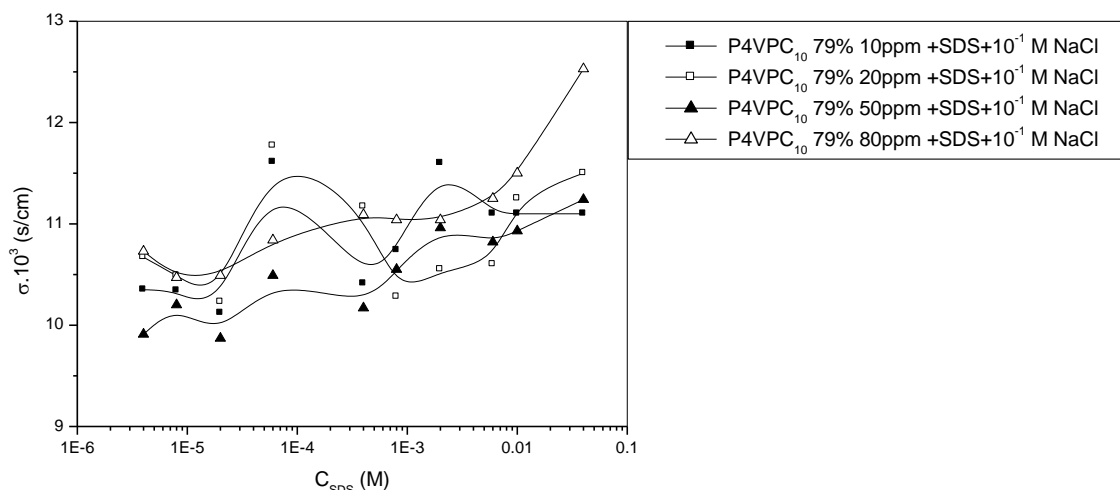


Figure VI.14.1.a: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

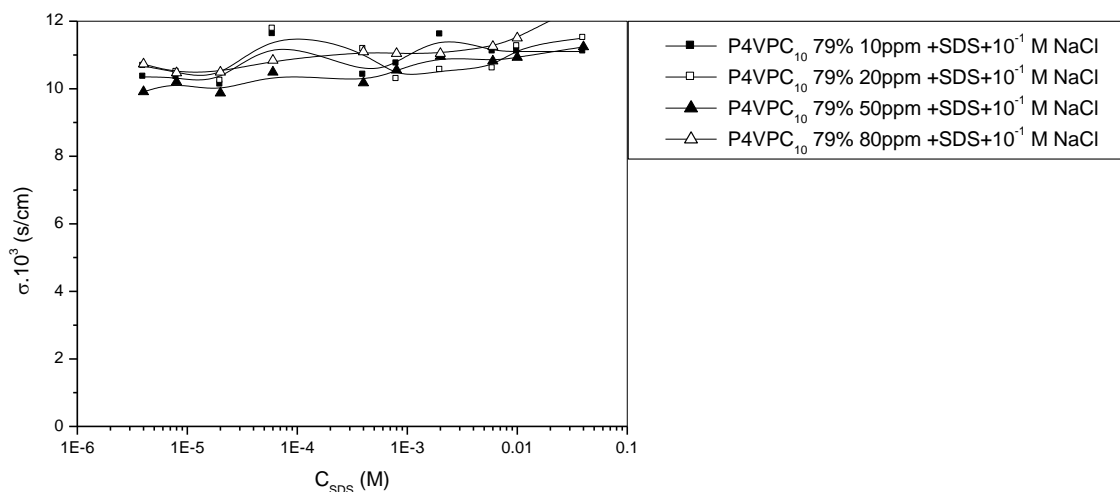


Figure VI.14.1.b: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS en solution aqueuse, en présence du sel NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

à s'attacher au copolymère; sous l'effet des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et le copolymère. La diminution est expliquée par la formation des complexes P4VPC₁₀ 79%-SDS,

CHAPITRE VI. ETUDE DES INTERACTIONS DU MELANGE P4VP-C10-SDS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SEL NaCl

sous l'effet des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère. La deuxième augmentation est expliquée par l'excès du SDS, qui prédomine les interactions électrostatiques répulsives entre ses molécules. La concentration $C_{SDS} = 5 \times 10^{-3}$ M représente la concentration micellaire critique du SDS, qui correspond à la formation de la première micelle.

$C_P = 10 \text{ ppm}$; $\text{NaCl} : 10^{-1} \text{ M}$

$C_{SDS} \text{ (M)}$	$2,16 \times 10^{-5}$	8×10^{-4}	$8,54 \times 10^{-4}$	2×10^{-3}	6×10^{-3}	10^{-2}	4×10^{-2}
$\sigma \times 10^3 \text{ (s/cm)}$	11,6	10,21	10,74	11,6	11,1	11,1	11,1

$C_P = 20 \text{ ppm} + 10^{-1} \text{ M (NaCl)}$

$C_{SDS} \text{ (M)}$	$2,16 \times 10^{-5}$	10^{-4}	$3,57 \times 10^{-4}$	$8,54 \times 10^{-4}$	2×10^{-3}	6×10^{-3}	10^{-2}	4×10^{-2}
$\sigma \times 10^3 \text{ (s/cm)}$	11,78	10,23	11,56	10,29	10,55	10,6	11,26	11,5

$C_P = 50 \text{ ppm} + 10^{-1} \text{ M (NaCl)}$

$C_{SDS} \text{ (M)}$	$2,16 \times 10^{-5}$	10^{-4}	$5,21 \times 10^{-4}$	7×10^{-4}	2×10^{-3}	6×10^{-3}	10^{-2}	4×10^{-2}
$\sigma \times 10^3 \text{ (s/cm)}$	10,48	9,87	10,2	10,55	10,95	10,95	10,95	11,24

$C_P = 80 \text{ ppm} + 10^{-1} \text{ M (NaCl)}$

$C_{SDS} \text{ (M)}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$8,65 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-4}$	2×10^{-3}	6×10^{-3}	2×10^{-2}	2×10^{-2}
$\sigma \times 10^3 \text{ (s/cm)}$	10,84	10,49	11	11	11,27	11,5	12,52

La figure VI.15 représente la variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, à $T = 25^\circ \text{ C}$, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes concentrations en SDS. Pour les faibles concentrations en SDS $10^{-6} \text{ M} \leq C_{SDS} \leq 2.10^{-3} \text{ M}$, la variation de la conductivité électrique se stabilise en fonction de la concentration du copolymère. Ceci est expliqué par la formation des complexes P4VPC₁₀ 79%-SDS. Pour les concentrations en SDS 10^{-2} M et 4.10^{-2} M , la variation de la conductivité électrique augmente légèrement dans le domaine de concentrations en copolymère [10ppm-20ppm], puis elle se stabilise au dessus de ce domaine. Ceci est dû à l'excès du sel en solution.

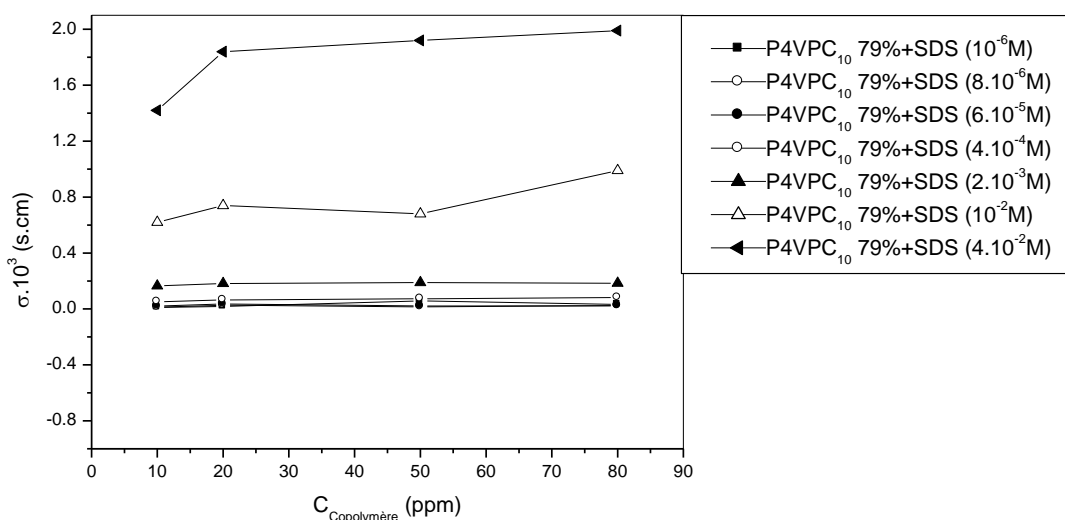


Figure VI. 15: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en SDS pour les différentes concentrations en copolymère.

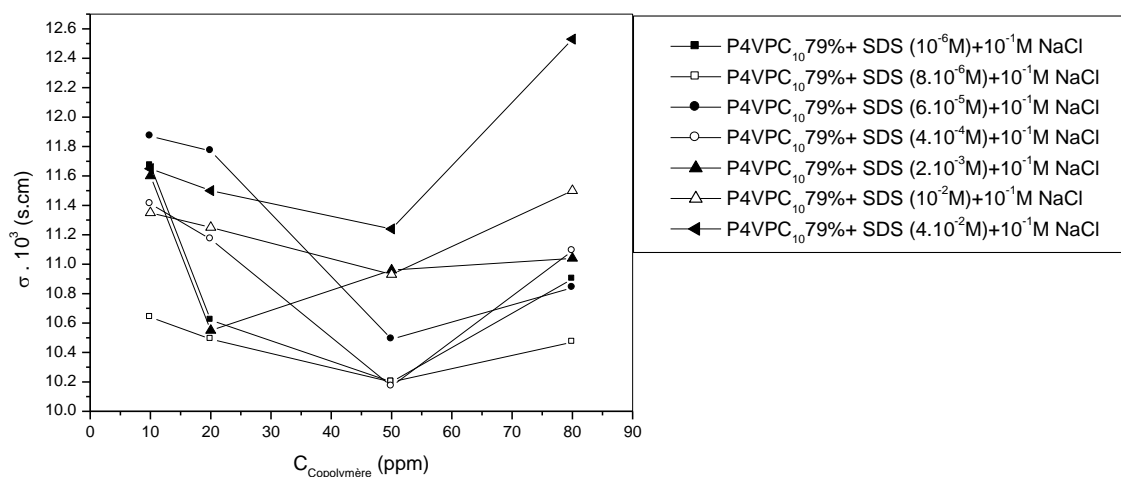


Figure VI.15.1: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, en présence du NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes concentrations en SDS.

La figure VI.15 (1et2) représente la variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, en présence du NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes concentrations en SDS. Sur cette figure on remarque chute de la conductivité électrique

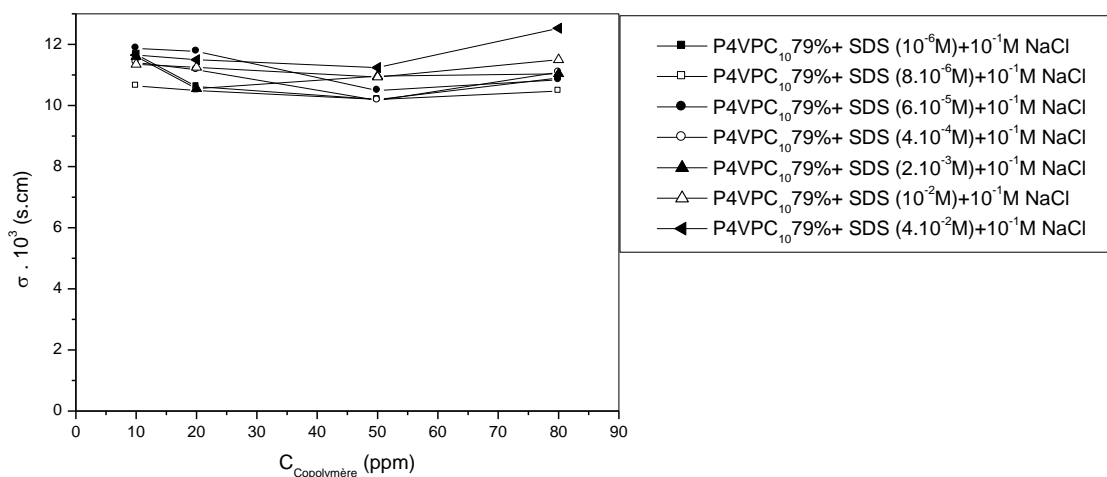


Figure VI.15.2: Variation de la conductivité du système P4VPC₁₀ 79%-SDS, en présence du NaCl, à T= 25 ° C, en fonction des concentrations en copolymère pour les différentes concentrations en SDS.

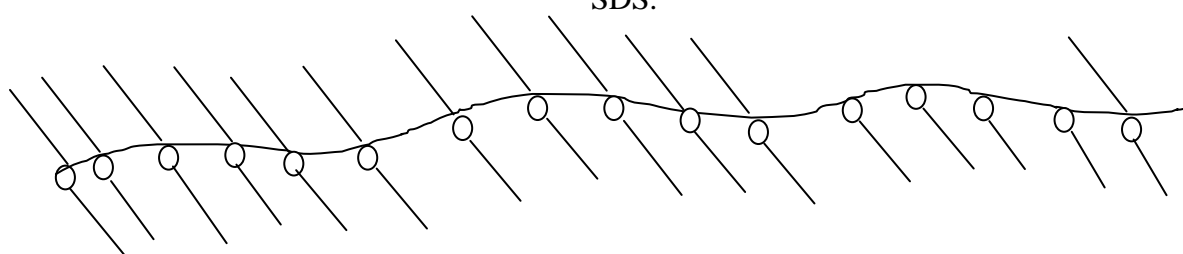


Figure VI.16: modèle conformationnel de l'interaction entre le copolymère P4VPC₁₀ 79% avec le surfactant anionique SDS, au dessous d'une concentration en copolymère 50ppm.

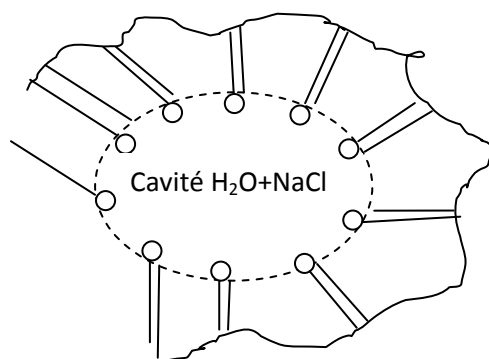


Figure VI.17: modèle conformationnel de l'interaction entre le copolymère P4VPC₁₀ 79% avec le surfactant anionique SDS, au dessus d'une concentration en copolymère 50ppm.

dans le domaine de concentration en copolymère [10ppm-50ppm], puis elle augmente au-dessus de ce domaine. La diminution remarquable revient à la formation des complexes P4VPC₁₀ 79%-SDS, et l'augmentation revient à l'effet de NaCl. En effet, la présence du NaCl dans la solution provoque l'existence des interactions électrostatiques répulsives entre le SDS et le sel.

VI. 3. 3. Conclusion

Les résultats conductimétriques montrent que la conductivité des mélanges P4VPC₁₀ quaternisés, avec le SDS, en solution aqueuse augmente linéairement en fonction de la concentration en SDS; par contre, l'ajout du sel NaCl à ces mélanges provoque une chute de la conductivité à partir une concentration appelée concentration d'agrégation critique (CAC), une température fixe. En effet, le sel joue un rôle d'un écran des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère.

VI. 4. ETUDE TENTIOMETRIQUE

VI. 4. 1. Etude tensiométrique du SDS en présence et en absence du sel NaCl

Les figures VI.18 et VI.18.1 représentent la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de -N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère respectivement égale à 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. Sur cette figure on remarque que la tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS, pour toutes les concentrations en copolymère. L'ajout du copolymère à la solution diminue sa tension de surface. Ceci revient à l'adsorption de la partie hydrophobe du copolymère à l'interface eau-air. A une concentration fixe en SDS, la tension superficielle diminue en fonction de la concentration en copolymère. Ceci veut dire que plus la concentration en copolymère augmente, plus la tension superficielle de la solution est petite. Pour la concentration en copolymère **10ppm**, l'allure de la courbe de la variation de la tension de surface de la solution est similaire à celle du SDS. Dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} , 6×10^{-5}] M, on remarque un palier, puis une diminution brusque dans l'intervalle de concentration en SDS [6×10^{-5} , 0.008] M, et une stabilisation au-delà de ce domaine. Le palier revient à l'adsorption faible du SDS et du polymère. La diminution est expliquée par l'augmentation de l'adsorption du SDS et de la partie hydrophobe du copolymère. Le point au quel correspond le changement de pente est appelé concentration d'agrégation critique (début de la formation des micelles sur le polymère (CAC)) [11].

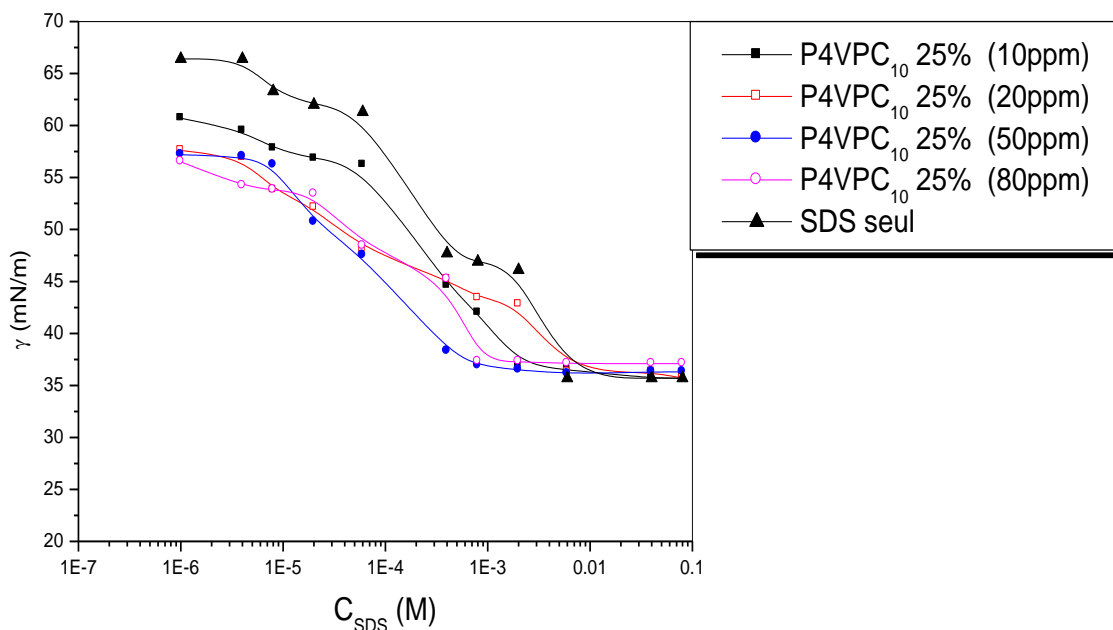


Figure VI.18: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

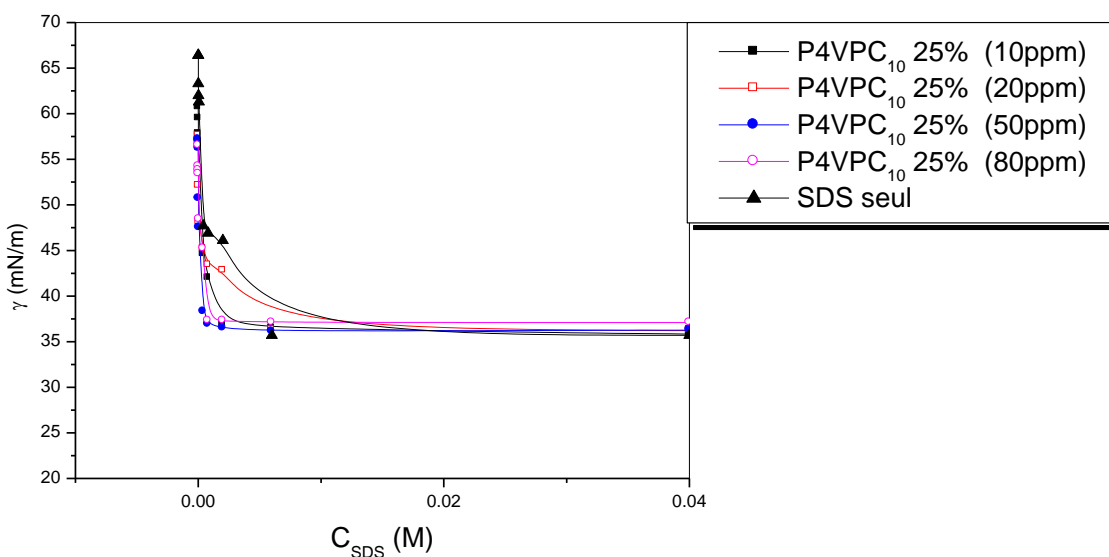


Figure VI.18.1: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

La stabilisation est due à la saturation du copolymère par les micelles et à la formation des micelles libres en solution [11]. Concernant la concentration en copolymère 20ppm, on remarque que la variation de la tension de surface présente un palier dans le domaine $[10^{-6}, 3.5 \times 10^{-6}]$ M, puis une chute dans le domaine $[3.5 \times 10^{-6}, 2 \times 10^{-3}]$ M. le palier est dû à l'adsorption faible du SDS et du copolymère, or que la diminution rapide est expliquée par la compétition d'adsorption entre le SDS et le copolymère, à l'interface eau-air [16]. Dans le domaine $[2 \times 10^{-3}, 8 \times 10^{-3}]$ M, on observe une diminution légère de la tension de surfactant et une stabilisation au-delà de ce domaine. La diminution légère est due à la saturation de l'interface eau-air, et à la formation des agrégats copolymère-SDS. En effet, la concentration d'agrégation critique est égale à 2×10^{-3} M. la stabilisation est expliquée par la formation des micelles libres en solution. pour la concentration 50ppm, on remarque que la variation de la tension de surface en fonction de la concentration de SDS présente un palier dans le domaine $[10^{-6}, 8 \times 10^{-6}]$ M, puis une chute dans le domaine $[8 \times 10^{-6}, 8.2 \times 10^{-4}]$ M. le palier est dû à l'adsorption faible des constituants de la solution, or que la chute est expliquée par l'augmentation de l'adsorption à l'interface eau-air. Dans le domaine $[8.2 \times 10^{-4}, 10^{-2}]$ M, on observe une diminution légère, puis une stabilisation de la tension de surface au-delà de ce domaine. La diminution revient à la saturation de l'interface eau-air, et la stabilisation est expliquée par la formation des micelles libres en solution. pour la concentration 80ppm, on observe une diminution très faible de la tension de surface dans le domaine de concentration en SDS $[10^{-6}, 1.8 \times 10^{-5}]$ M, puis une chute de la tension de surface dans le domaine $[1.8 \times 10^{-5}, 2 \times 10^{-3}]$ M. La diminution est due à la faible adsorption du SDS et du copolymère. On observe aussi une diminution légère dans le domaine $[2 \times 10^{-3}, 7 \times 10^{-3}]$ M, et une stabilisation au-delà de ce domaine. La diminution initiale est due à la formation des agrégats copolymère-SDS, et la stabilisation est expliquée par la saturation du copolymère par les micelles et par la formation des micelles libres en solution. la concentration d'agrégation égale à 2×10^{-3} M.

Les figures VI.19 et VI.19.1 représentent la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25 % avec 0.1 M NaCl, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. Les courbes représentatives ont des allures différentes par rapport à celles représentées sur la figure précédente. (Présence du pic). A de faibles concentrations et fixes en SDS, la tension superficielle de la solution augmente en fonction de la concentration en copolymère. Dans le domaine de concentrations $[10^{-6} - 8 \times 10^{-6}]$ M, la tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci revient à l'adsorption des monomères du surfactant avec

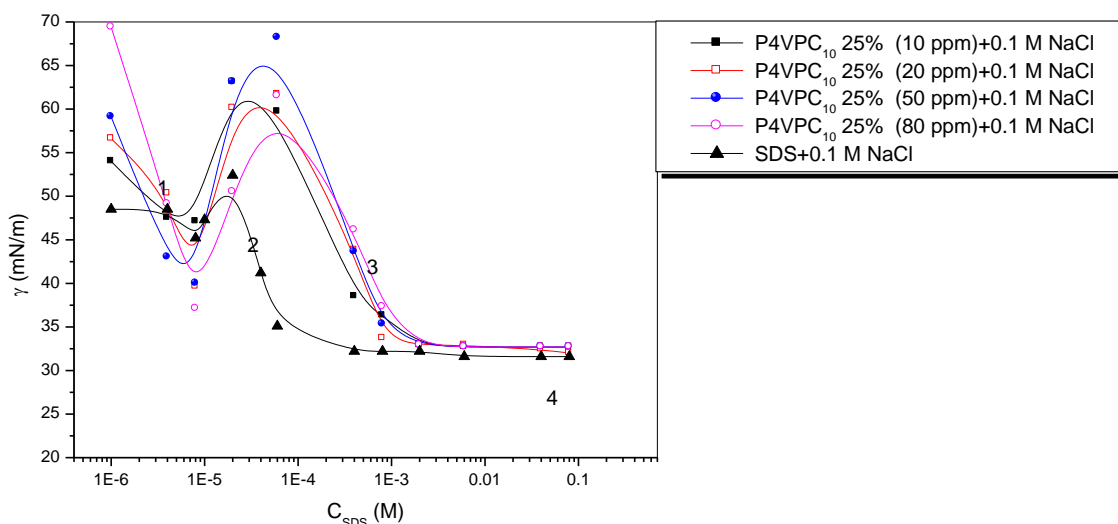


Figure VI.19: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25 % en présence du NaCl 10⁻¹ M, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

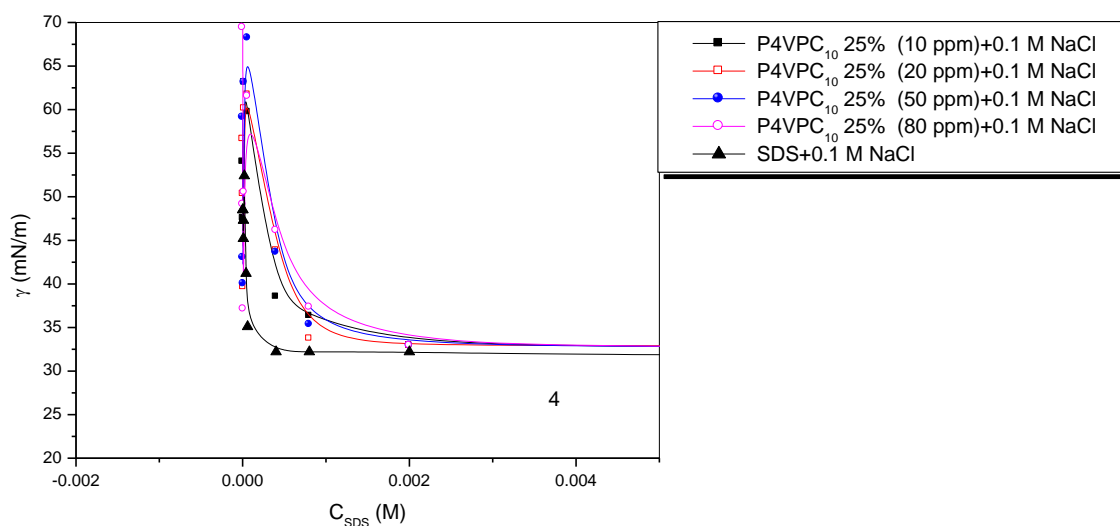


Figure VI.19.1: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-décyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 25 % en présence du NaCl 10⁻¹ M, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

ou sans polymère, où le surfactant et le polymère interagissent à la surface. L'adsorption peut se produire à des concentrations en surfactant très faible. Au dessous du premier point (1), entre eux

[17]. Au dessus du premier point (1), on observe une augmentation de la tension de surface jusqu'à la concentration en SDS 6×10^{-5} M (CAC) (où se situe le deuxième point (2)). En effet, le copolymère commence à désorber de la surface, pour donner un système qui consiste des monomères de surfactants à l'interface eau-air. Dans le domaine de concentration en SDS [6×10^{-5} , 2×10^{-3}] M, la tension superficielle diminue, puis elle se stabilise au-delà de cet intervalle. Au deuxième point nous avons le début de la formation des agrégats, où les micelles du surfactant sont attachées aux monomères. La stabilisation de la tension de surface (à partir du troisième point) est due à la saturation du polymère avec les micelles et à la formation des micelles libre en solution [11]. Nos résultats sont comparables avec ceux de la littérature [18, 19,20]. La CMC ne dépend pas avec la concentration en copolymère, elle augmente faiblement. La variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en SDS, en ajoutant le sel NaCl est différente à celle du SDS seul (la présence du pic). Ce changement est dû à l'ajout du sel qui prédomine les interactions répulsives électrostatiques.

Les figures VI.20 et VI.20.1 représentent la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de -N-decyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79%, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère respectivement égale à 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. Sur cette figure on remarque que la tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS, pour toutes les concentrations en copolymère. L'ajout du copolymère à la solution diminue sa tension de surface. Ceci revient à l'adsorption de la partie hydrophobe du copolymère à l'interface eau-air. A une concentration fixe en SDS, la tension superficielle diminue en fonction de la concentration en copolymère. Ceci veut dire que plus la concentration en copolymère augmente, plus la tension superficielle de la solution est petite. Pour la concentration en copolymère **10ppm**, l'allure de la courbe de la variation de la tension de surface de la solution est similaire à celle du SDS. Dans le domaine de concentration en SDS [10^{-6} , 4×10^{-6}] M, on remarque un palier, puis une diminution brusque dans l'intervalle de concentration en SDS [4×10^{-6} , 0.002] M, et une stabilisation au-delà de ce domaine. Le palier revient à l'adsorption faible du SDS et du polymère. La diminution est expliquée par l'augmentation de l'adsorption du SDS et de la partie hydrophobe du copolymère. Le point au quel correspond le changement de pente est appelé concentration d'agrégation critique (début de la formation des micelles sur le polymère (CAC)) [11]. La stabilisation est due à la saturation du copolymère par les micelles et à la formation des micelles libre en solution [11]. Concernant la concentration en copolymère **20ppm**, on remarque que la variation de la tension de surface présente un palier dans le domaine [10^{-6} ,

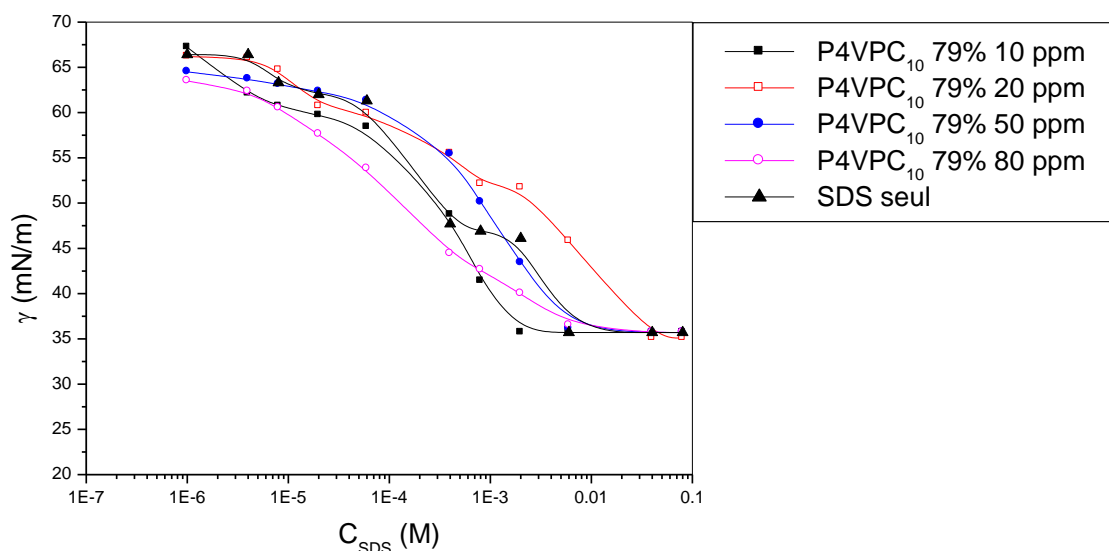


Figure VI.20: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

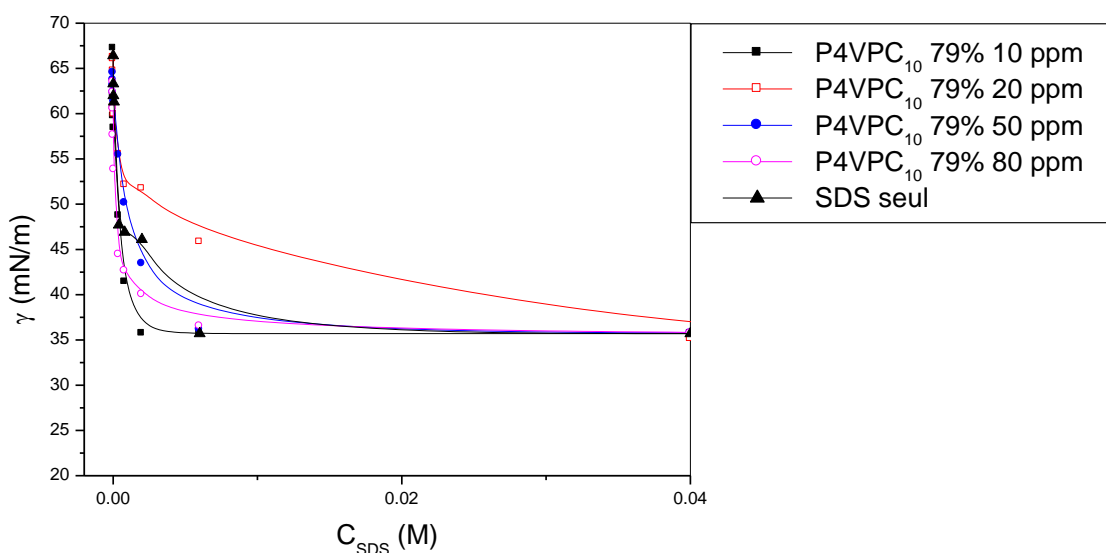


Figure VI.20.1: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79 %, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

4.41×10^{-6}]M, puis une chute dans le domaine $[4.41 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-3}]$ M. le palier est du à l'adsorption faible du SDS et du copolymère, or que la diminution rapide est expliquée par la compétition d'adsorption entre le SDS et le copolymère, à l'interface eau-air.[16] dans le domaine $[2 \times 10^{-3} -$

4×10^{-2}] M, on observe une diminution légère de la tension de surface et une stabilisation au-delà de ce domaine. La diminution légère est due à la saturation de l'interface eau-air, et à la formation des agrégats copolymère-SDS. En effet, la concentration d'agrégation critique est égale à 2×10^{-3}] M. la stabilisation est expliquée par la formation des micelles libres en solution. Pour la concentration 50ppm, on remarque que la variation de la tension de surface en fonction de la concentration de SDS présente un palier dans le domaine $[10^{-6} - 2.45 \times 10^{-5}]$ M, puis une chute dans le domaine $[2.45 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-3}]$ M. le palier est due à l'adsorption faible des constituants de la solution, or que la chute est expliquée par l'augmentation de l'adsorption à l'interface eau-air. Dans le domaine $[7 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}]$ M, on observe une diminution légère, puis une stabilisation de la tension de surface au-delà de ce domaine. La diminution revient à la saturation de l'interface eau-air, et la stabilisation est expliquée par la formation des micelles libre en solution. Pour la concentration 80ppm, on observe une diminution très faible de la tension de surface dans le domaine de concentration en SDS $[10^{-6} - 4 \times 10^{-6}]$ M, puis une chute de la tension de surface dans le domaine $[4 \times 10^{-6} - 3.85 \times 10^{-4}]$ M. La diminution est due à la faible adsorption du SDS et du copolymère. On observe aussi une diminution légère dans le domaine $[3.85 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}]$ M, et une stabilisation au-delà de ce domaine. La diminution initiale est due à la formation des agrégats copolymère-SDS, et la stabilisation est expliquée par la saturation du copolymère par les micelles et par la formation des micelles libre en solution. La concentration d'agrégation égale à 3.85×10^{-4} M.

Les figures VI.21 et VI.21.1 représentent la variation de la tension de surface des solutions aqueuses du copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79 % avec 0.1 M NaCl, en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymère 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm. Les courbes représentatives ont des allures différentes par rapport à celles représentées sur la figure précédente. (**Présence du pic**). A de faibles concentrations et fixes en SDS, la tension superficielle de la solution augmente en fonction de la concentration en copolymère. Dans le domaine de concentrations $[10^{-6} - 5.84 \times 10^{-6}]$ M, la tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci revient à l'adsorption des monomères du surfactant avec ou sans polymère, où le surfactant et le polymère interagissent à la surface. L'adsorption peut se produire à des concentrations en surfactant très faible. Au dessous du premier point (1), le surfactant et le polymère sont adsorbés ensemble à la surface produisant de faibles interactions entre eux [17]. Au dessus du premier point (1), on observe une augmentation de la tension de surface jusqu'à la concentration en SDS 6×10^{-5} M (CAC) (où se situe le deuxième point (2)). En effet, le copolymère commence à désorber de la surface, pour donner un système qui consiste des

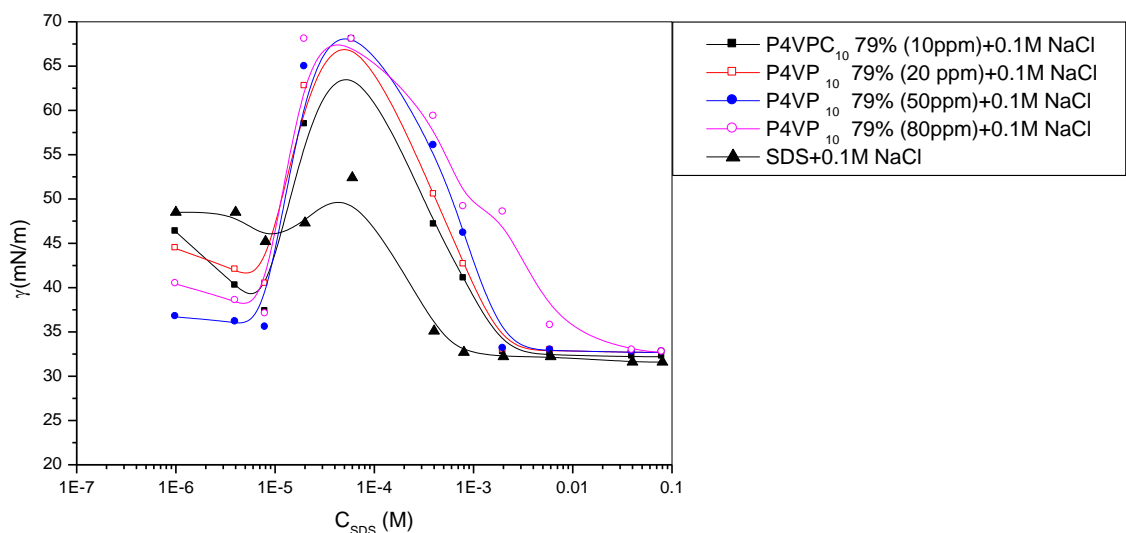


Figure VI.21: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79 % en présence du NaCl 10^{-1} , en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm.

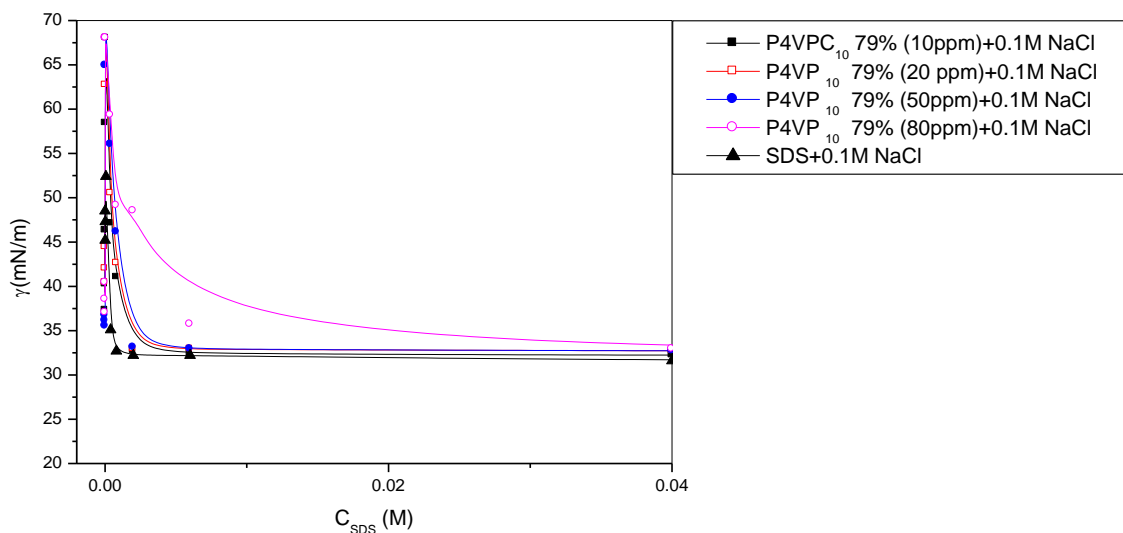


Figure VI.21.1: Variation de la tension de surface des solutions aqueuses avec le copolymère (bromure de N-decyl- 4-vinylpyridinium) P4VPC₁₀ 79 % en présence du NaCl 10^{-1} , en fonction du SDS ajouté à des concentrations en copolymères 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm et 80 ppm

monomères de surfactants à l'interface eau-air. Dans le domaine de concentration en SDS [6×10^{-5} , 5×10^{-3}] M, la tension superficielle diminue, puis elle se stabilise au-delà de cet intervalle. Au deuxième point nous avons le début de la formation des agrégats, où les micelles du surfactant sont

attachées aux monomères. La stabilisation de la tension de surface (à partir du troisième point) est due à la saturation du polymère avec les micelles et à la formation des micelles libre en solution [11]. Nos résultats sont comparable avec ceux de la littérature [18, 19, 20]. La CMC ne dépend pas avec la concentration en copolymère, elle augmente faiblement en fonction de la concentration en copolymère

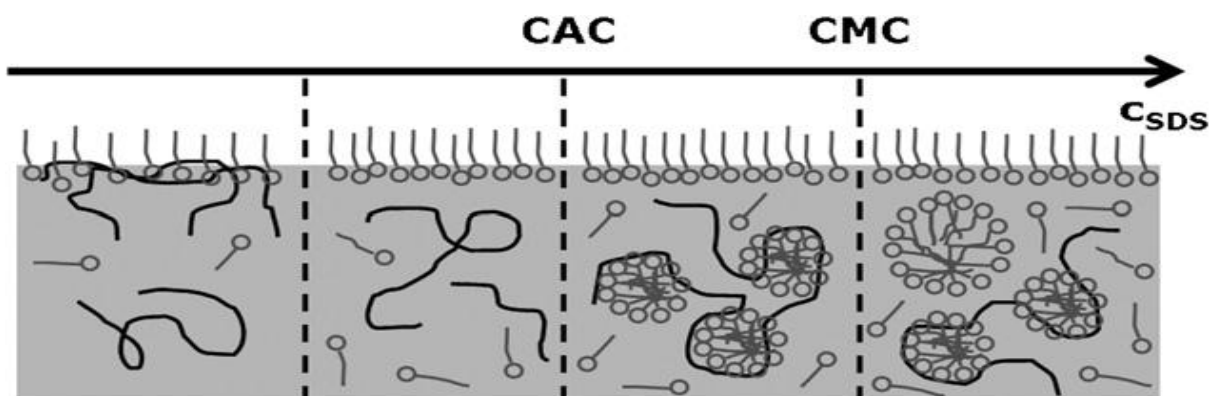


Figure VI.22: différentes étapes des interactions entre la chaîne polymérique et les molécules du surfactant

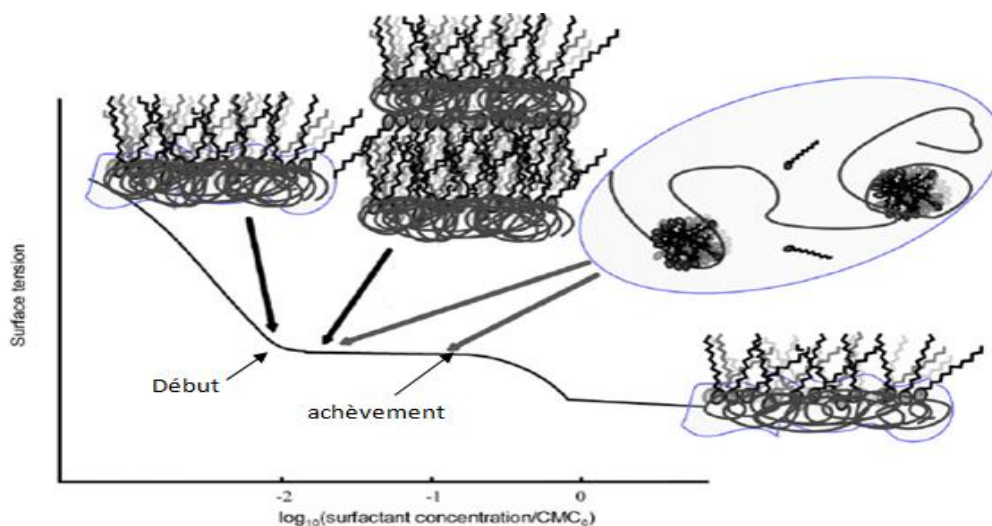


Figure VI. 23: schématisation de l'évolution de l'interaction polymère-tensioactif et la variation de la tension superficielle pour les systèmes de types 1[21], [22], [23].

La variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en SDS, en ajoutant le sel NaCl est différente à celle du SDS seul (la présence d'un pic). Ce changement est dû à l'ajout du sel qui prédomine les interactions répulsives électrostatiques.

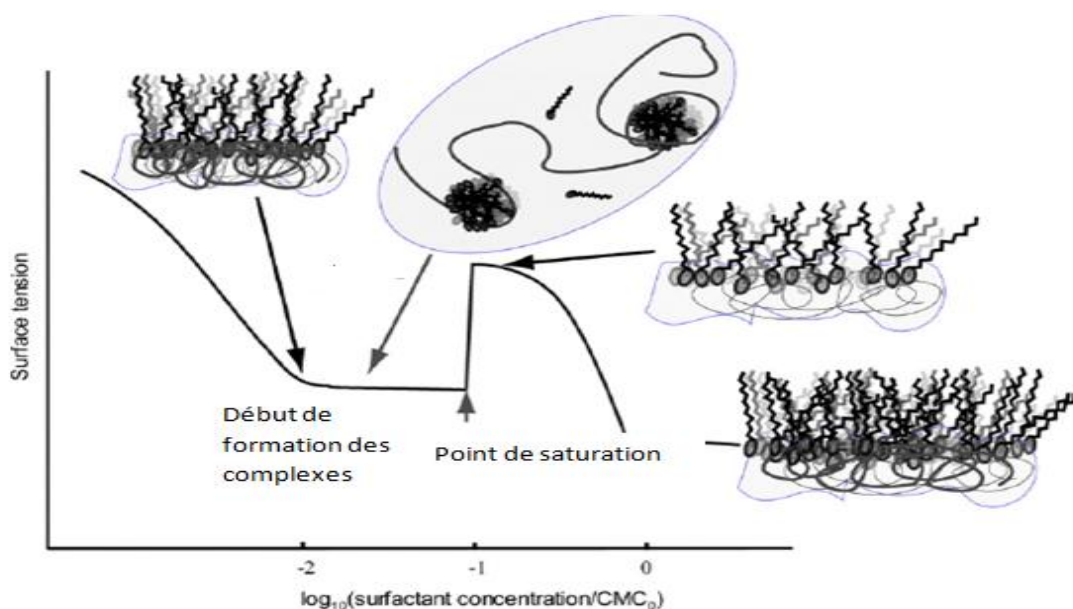


Figure VI. 24: schématisation de l'évolution de l'interaction polymère- tensioactif et la variation de la tension superficielle pour les systèmes de types 2. [24], [25-26], [27-28].

VI.4.3. Conclusion

Les résultats tensiométriques des mélanges copolymères cationiques-surfactant anionique (SDS) en solution aqueuse, en absence du sel sont différents à ceux en présence du NaCl. En effet, la tension superficielle diminue en fonction de la concentration en copolymère. L'augmentation de la concentration en copolymères minimise la tension de surface de la solution, telle qu'elle est inférieure à celle du SDS. Ceci confirme que ces copolymères (P4VPC₁₀) possèdent un caractère tensioactif. En présence du sel non organique NaCl, la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en SDS présente un pic. Ceci est expliqué par les forces électrostatiques répulsives entre le SDS et le NaCl.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.D. Goddard, in: E.D. Goddard, K.P. Ananthapadmanabhan (Eds.), Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, chap. 4.
- [2] P. Hansson, B. Lindman, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1996 ;1: 604.
- [3] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, second ed., Wiley, New York, 2002.
- [4] M.N. Jones, J. Colloid Interface Sci. 1967 ; 23: 36.
- [5] K. Shirahama, T. Tsuji, J. Takagi, Biochem. (Tokyo) 1974;75:309.

- [6] R. Nagarajan, K. Kalpakci, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1982; 23: 41.
- [7] Mansri et al. J. Mater. Environ. Sci. 2014; 51, 37-42.
- [8] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson & B. Grassl, *Res Chem Intermed. dec. 2012*; DOI 10.1007/s11164-012-0961-7
- [9] Y. Jiang Yang *, L. Yang European Polymer Journal 2006 ; 49 : 2277- 2283.
- [10] Y. Jiang Yang *, L. Yang European Polymer Journal 1999 ; 35: 1375-1379.
- [11] Taylor DJF. Advances in colloid and interface Science 2007; 132: 69-110.
- [12] R.S. Farinato, P.L. Dubin In: Wiley and Sons (ed) Colloid-Polymer Interactions, From Fundamentals to Practice, New York 1999.
- [13]. S. Zhou, B. Chu, Adv. Mater. 2000 ; 12: 545.
- [14]. F. Franks, Water: A Comprehensive Treatise, Plenum, New York 1975.
- [15]. D.G. Hall, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974 ; 70: 1526
- [16] N. Péron, R. Mészáros * , I. Varga, T. Gilányi Journal of Colloid and Interface Science 2007; 313: 389–397.
- [17] Goddard ED. Colloids Surf 1986;19:255.
- [18] Penfold J, Tucker I, Thomas RK, Zhang J. Langmuir 2005;21:10061.
- [19] Goddard ED, Hannan RB. J Am Oil Chem Soc 1977;54:561.
- [20] Merta J, Stenius P. Colloid Polym Sci 1995;273:974.
- [21] Taylor. DJF, Thomas. RK, Hines. JD, Humphreys. K, Penfold. J. Langmuir 2002; 18:9783.
- [22] Penfold. J, Tucker. I, Thomas. RK, Zhang. J. Langmuir, 2005;21:10061.
- [23] Zhang. J, Thomas. RK, Penfold. J. Soft Matter, 2005;1:310.
- [24] Staples. E, Tucker. I, Penfold. J, Warren. N, Thomas. RK, Taylor. DJF. Langmuir , 2002; 18:5147.
- [25] Goddard. ED, Phillips .TS, Hannan. RB. J Soc Cosmet Chem, 1975; 26: 461.
- [26] Goddard. ED, Hannan. RB. J Am Oil Chem Soc, 1977; 54: 561..
- [27] Merta. J, Stenius .P. Colloid Polym Sci, 1995; 273: 974.
- [28] Merta .J, Stenius. P. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 1999; 149: 367.

*CHAPITRE VII: APPLICATION DES POLYMERES
AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA
CORROSION DES SURFACES METALLIQUES*

VII. 1. INTRODUCTION

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, le domaine d'application le plus important étant le décapage, le nettoyage industriel, le détartrage et l'acidification des puits de pétrole [1]. L'importance de la protection inhibitive dans les solutions acides augmente par le fait que les matériaux du fer qui sont plus susceptibles d'être attaqués dans un milieu agressif, sont les métaux couramment exposés dans les environnements industriels. Les inhibiteurs sont habituellement utilisés dans ces processus pour contrôler la corrosion du métal. La plupart des inhibiteurs acides les plus connus sont les composants organiques qui contiennent le nitrogène, le soufre et l'oxygène [2–12]. Pour les polymères inhibiteurs, l'utilisation du polyvinylpyridine, polyvinylbipyridine, polyvinylpyrrolidone, polyéthylèneimine et polyvinylimidazoles a été largement examinée [13–20]. Le Poly (4-vinylpyridine) (P4VP) a été utilisé comme inhibiteur d'acier doux et du fer dans le HCl [19, 21–23], du cuivre dans 3 M HNO₃ [24], du zinc dans 1 M H₂SO₄ [25], du fer dans 1M H₂SO₄ [26, 27] et du Cu60–Zn40 dans 0.5 M HNO₃ [27, 28].

Nombreux travaux ont été consacrés à l'effet de l'inhibition de la corrosion des polymères en solution aqueuse sur les matériaux métalliques. Les Poly(vinylpyridine) (s) (PVP) et leurs dérivés, polyéthylèneimine, polyuréthane et polyvinylimidazoles ont été largement examinés [29–34]. L'action inhibitive des polymères est liée structurellement aux différents centres d'adsorption comme les anneaux cycliques, différents hétéroatomes actifs comme l'oxygène et le nitrogène. Le PVP a été utilisé comme inhibiteur du Fe, Cu, Al, Zn et leurs alliages dans les différents milieux acides [32, 33]. Les composants polymériques ont de faibles coûts et sont des inhibiteurs stables pour les milieux acides et les matériaux métalliques. Il a été prouvé que l'interaction de ces composants avec la surface du métal conduit à la formation d'un film de polymère protectif conduisant à la diminution de la vitesse de la corrosion. Récemment, Y. Abed et al. ont étudié l'effet de l'addition du poly (4 vinylpyridine) (P4VP) sur la corrosion du fer pur dans 1M H₂SO₄, et ils ont modifié la structure moléculaire, par l'introduction des groupes de poly-3-oxide éthylène [36]. De bons résultats étaient obtenus par le P4VP et ses dérivés, le poly (4-vinylpyridine poly-3-oxide éthylène) (P4VPPOE) sur la corrosion du fer pur dans 1M H₂SO₄ [37]. [Les polyacrylamides [38, 39], acides polyacryliques [41], poly (4-vinylpyridine) [27], poly(4-vinylpyridine bromure d'isopentyl) [41] et Poly(4-vinylpyridine bromure d'hexadecyl) [42] sont cités dans la littérature comme de bons inhibiteurs de la corrosion pour le fer dans les milieux acides. Khalifa et al. [43] ont montré l'efficacité inhibitrice importante du poly(4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO₃ (3 M). D'autre part, Y. Abed et al. [27] ont trouvé de bons résultats avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans une solution

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

H₂SO₄ (1 M). Dans ce travail, nous avons réalisé les mesures gravimétriques en utilisant le fer pur immergé dans l'acide chloridrique sans et avec des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) (P4VP-C₈). La structure moléculaire du copolymère est montrée dans la figure VII. 1.

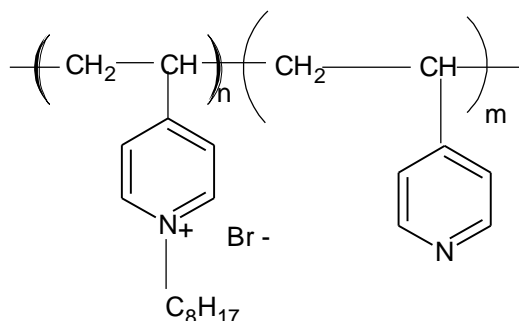


Figure VII.1: structure moléculaire du copolymère (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) (P4VP-C₈)

Dans le présent travail, notre objectif est l'étude de l'effet des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) (P4VP-C₈) sur la corrosion du (fer armco) dans 1 M HCl, et à observer la corrélation entre la structure moléculaire et ses actions inhibitives. Le comportement du fer dans 1 M HCl avec et sans inhibiteur est étudié en utilisant des mesures gravimétriques.

VII.2. DEFINITION DE LA CORROSION

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [45].

VII. 3. DEFINITION D'UN INHIBITEUR

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

VII. 3. 1 Différent type d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [46]

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les *mécanismes d'action électrochimique* (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les *mécanismes d'interface et principes d'action* (adsorption et/ou formation d'un film).

a. Nature des molécules de l'inhibiteur

➤ **Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [47]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont:

- le radical *amine* (-NH₂),
- le radical *mercapto* (-SH),
- le radical *hydroxyle* (-OH),
- le radical *carboxyle* (-COOH).

➤ **Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [47-51].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Sr²⁺, Al³⁺, Zr⁴⁺, Fe²⁺....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [52].

b. Mécanismes d'action électrochimique

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

➤ **Généralités**

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) ;
- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme:

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial;
- Le renforcement d'une barrière préexistante: en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde: ces sels étant des produits de corrosion;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects: un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques du pH du milieu.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

➤ **Influence sur les réactions électrochimiques partielles**

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

La figure VII.2 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes), la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (figure VII.2 a). Si l'inhibiteur est anodique (figure VII. 2 b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [26].

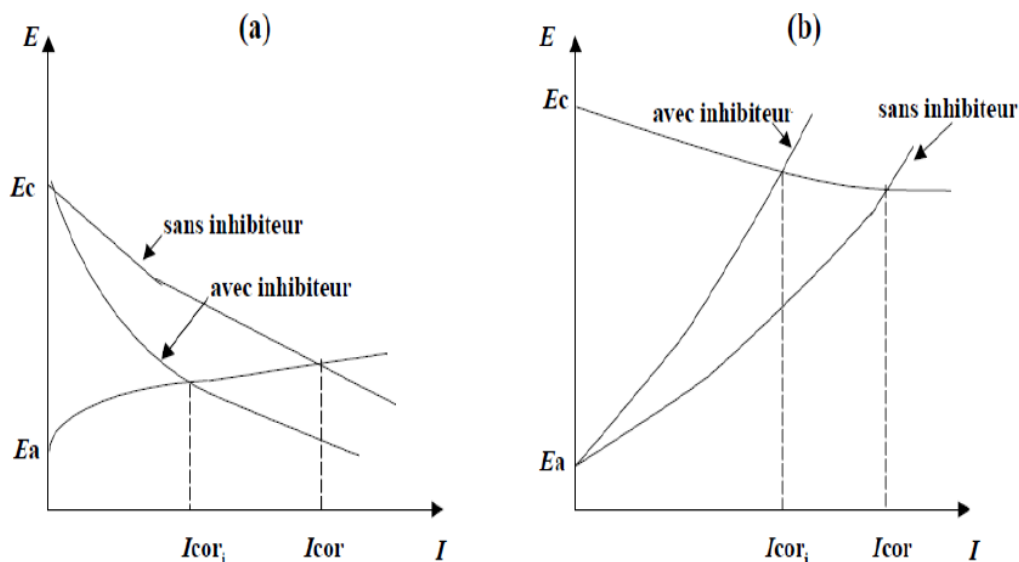


Figure VII.2. a: Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et, **b:** Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

➤ **Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide**

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [49], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption,
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

c. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [50].

➤ **Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [51]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 . Le phénomène de synergie [43] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorures sont interprétés par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorures à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [52].

➤ Chimisorption

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal.

Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

VII. 3. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [46, 47]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_{32-}$ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure VII.3).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. figure VII.3) [55].

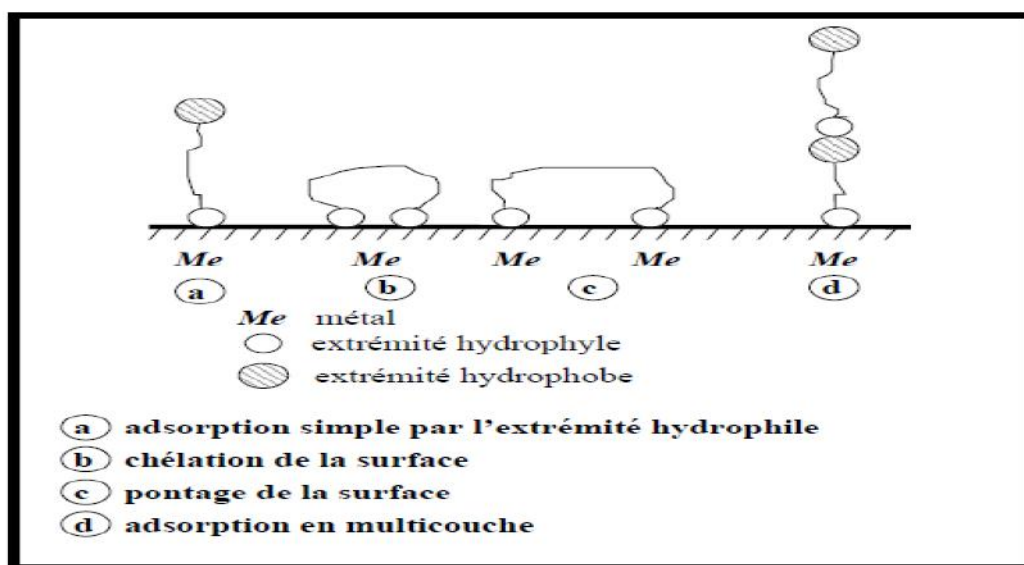


Figure VII.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [49],
- L'influence exercée par le poids moléculaire [50],
- L'importance de la configuration moléculaire [51].

➤ *Courbe de polarisation*

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal en contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

(I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en oeuvre est relativement simple. Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation d'un film inhibiteur. En effet la présence de ce film formé peut se caractériser sur les courbes par l'invariance du courant sur large domaine de surtension appliquée. Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation. Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi-stationnaire. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaires [53]. La figure VII.3 montre la courbe de l'intensité en fonction du potentiel.

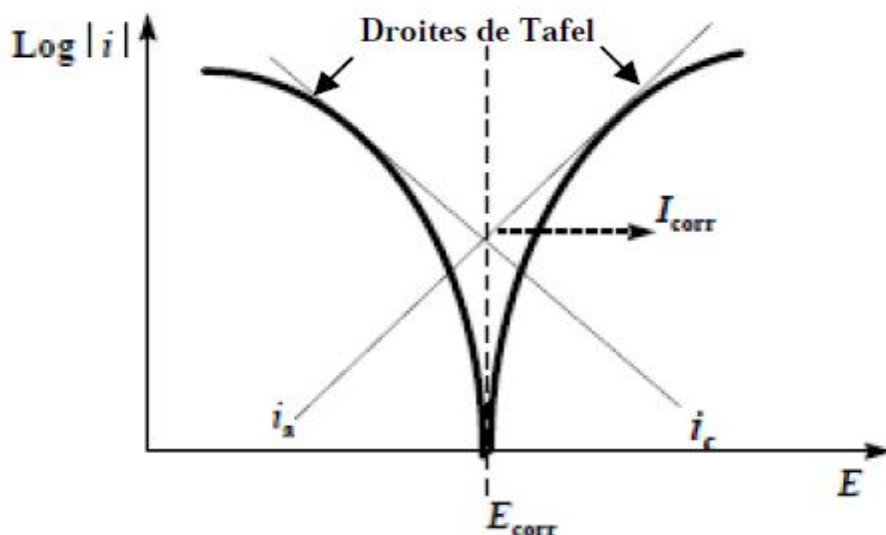


Figure VII.4: Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure.

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

Dans ce cas, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la densité de courant de corrosion comme suit :

$$E\% = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^0}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

où I_{Corr} et $I^{\circ}Corr$ sont respectivement les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur, déterminé par l'extrapolation des droites de TAFEL au potentiel de corrosion.

VII.4. MATERIELS ET PREPARATION DES SOLUTIONS

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier (fer armco) dans la composition chimique (%) est indiqué sur le tableau VII.1

Tableau VII. 1: composition chimique d'un acier doux

%C	%Si	%Mn	%S	%Al	%Cu	%Fe
0,14	0,21	0,09	0,012	0,01	0,006	Reste

Le milieu corrosif est une solution d'acide chloridrique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% (prolabo) avec l'eau bidistillée. La gamme de la concentration en inhibiteur est de 10^{-8} à 10^{-4} g/ml.

VII. 5 APPLICATION DES COPOLYMERES POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINYLPYRIDINIUM) COMME INHIBITEUR DU FER ARMCO DANS UN MILIEU ACIDE HCL (1M)

Dans cette partie de travail nous avons étudié l'effet de l'addition des copolymères (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85% à différentes concentrations, sur la corrosion du fer Armco dans la solution HCl (1M) par gravimétrie à une température donnée 20 °C, après 4 heures d'immersion. Dans cette méthode gravimétrique, la valeur de l'efficacité d'inhibition est déterminée par la relation suivante :

$$E\% = \left(1 - \frac{w_{corr}}{w^{\circ}_{corr}}\right) \times 100 \quad (2)$$

Les résultats obtenus sont regroupés respectivement dans le tableau VII. 2 et le tableau VII. 3.

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

Tableau VII.2: efficacité d'inhibition du copolymère P4VPC₈ 50%

Polymère	Solution	Solubilité	C (g/ml)	t (h)	W _{corr} (mg/h.cm ²)	E%	Observation
P ₄ VPC ₈ 50%	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁴	4	0.0147	76.55	Efficacité maximale
	HCl (1M)	Soluble	5×10 ⁻⁵	4	0.0402	36.2	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁵	4	0.043	32	
	HCl (1M)	Soluble	5×10 ⁻⁶	4	0.046	26.78	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁶	4	0.047	24.54	
	HCl (1M)	Soluble	2×10 ⁻⁷	4	0.0487	22.32	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁸	4	0.056	10.85	
	HCl (1M)	Soluble	5×10 ⁻⁹	4	0.057	7.65	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁹	4	0.06	3.54	Efficacité minimale

La figure VII.5 (a et b) représente l'effet de la concentration des deux copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%, sur ses efficacités d'inhibition. Sur cette figure on remarque que l'efficacité d'inhibition augmente en fonction de la concentration des deux copolymères. le copolymère P4VPC₈ 50% présente une meilleure efficacité par rapport à celle du P4VPC₈ 85%, sur tout le domaine de concentration. Nous représentons quelques résultats de la littérature réalisés dans le laboratoire.

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

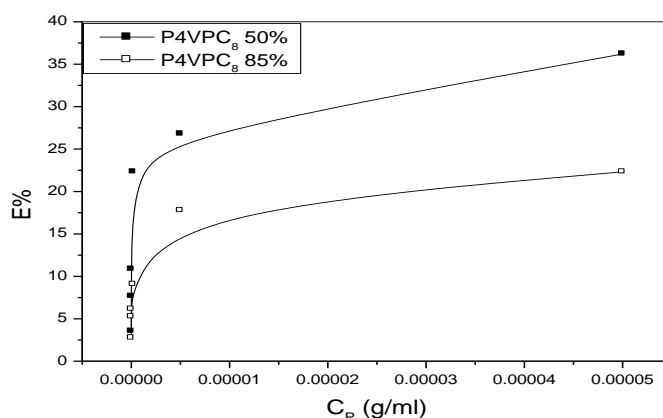
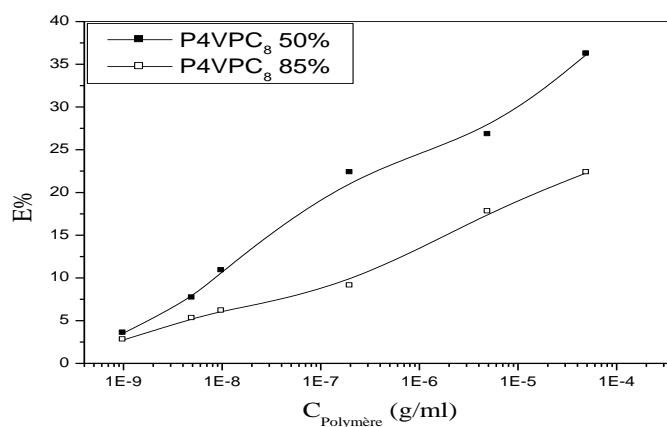


Figure VII.5.a : Variation de l'efficacité d'inhibition des copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%, en fonction de leurs concentrations.

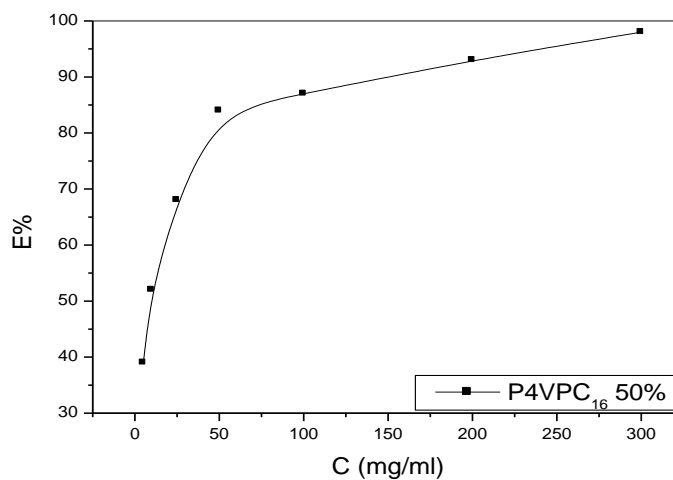
Tableau VII. 3: efficacité d'inhibition du copolymère P4VPC₈ 85%

Polymère	Solution	Solubilité	C (g/ml)	t (h)	W _{corr} (mg/h.cm ²)	E%	observation
P ₄ VPC ₈ 85%	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁴	4	0.036	42.52	
	HCl (1M)	Soluble	5×10 ⁻⁵	4	0.0487	22.32	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁵	4	0.05	20.23	
	HCl (1M)	Soluble	5×10 ⁻⁶	4	0.051	17.75	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁶	4	0.053	15.34	
	HCl (1M)	Soluble	2×10 ⁻⁷	4	0.057	9.06	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁸	4	0.059	6.13	
	HCl (1M)	Soluble	5×10 ⁻⁹	4	0.059	5.25	
	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻⁹	4	0.061	2.75	Efficacité minimale

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

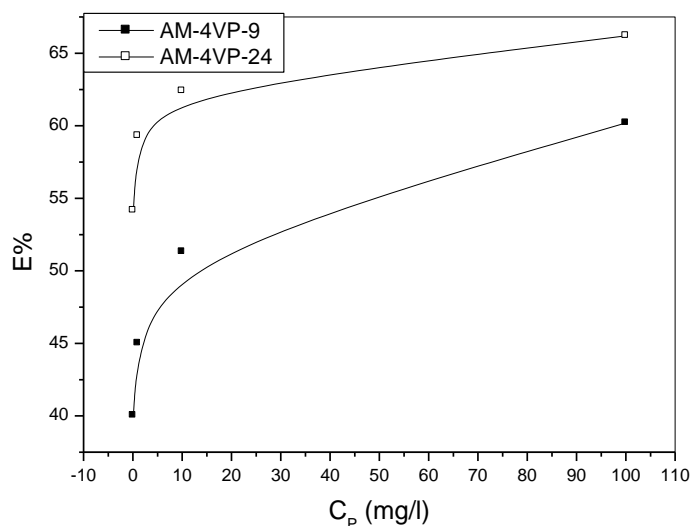


FigureVII.5.b : Variation de l'efficacité d'inhibition des copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%, en fonction de leurs concentrations.

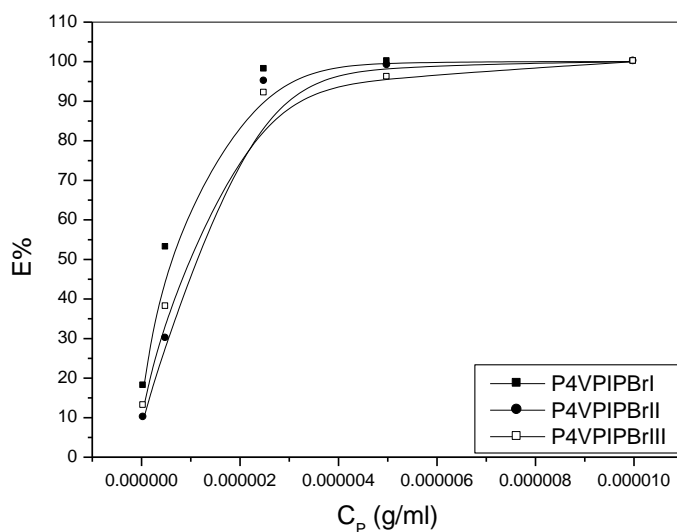


FigureVII.6 : Variation de l'efficacité d'inhibition du copolymère P4VPC₁₆ 50% en fonction de ses concentrations[54].

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES



FigureVII.7: Variation de l'efficacité d'inhibition des copolymères AM-4VP-9 et AM-4VP-24, en fonction de leurs concentrations[55].



FigureVII.8: Variation de l'efficacité d'inhibition des copolymères P4VPIPBrI, P4VPIPBrII et P4VPIPBrIII, en fonction de leurs concentrations[56].

VII. 6. Conclusion

Le copolymère P4VPC₈ 50% s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de fer armco. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration. Son pouvoir inhibiteur est supérieur à celui du copolymère P4VPC₈ 85%.

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Schmitt, Br. Corros. J., 1984; 19: 4, 165.
- [2] A. El Sayed, J. Appl. Electrochem., 1997; 27: 2, 193,.
- [3] J.M. Sykes, Br. Corros. J. 1990; 25: 3, 175,.
- [4] M. Ajmal, A.S. Mideen and M.A. Quraishi, Corros. Sci. 1994 ; 36: 1, 79.
- [5] G.K. Gomma and M.H. Wahdan, Bull. Chem. Jpn., 1994; 67, 2621.
- [6] F. Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, Corros. Sci., , 2000; 42 : 1, 127.
- [7] A.S. Fouda, M.M. Gouda and S.I. Abd El-Rahman, Bull. Korean Chem. Soc., 2000; 21: 11, 1085.
- [8] X.L. Cheng, H.Y. Ma, S.H. Chen, R.Yu, X. Chen and Z.M. Yao, Corros. Sci., 1999; 41: 2, 321.
- [9] M. Ajmal, J. Rawat and M.A. Quraishi, Br. Corros. J., 1999; 34: 3, 220.
- [10] M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan and S. Venkatakrishna Iyer, Br. Corros. J., 1997; 32:1, 72.
- [11] R. Agrawal and T.K.G. Namboodhiri, Corros. Sci., 1990 ; 30: 1, 37.
- [12] S. Kertit and B. Hammouti, Appl. Surf. Sci., 1996; 93, 6, 59.
- [13] Y. Tianguo, W. Lin, V. Otieno-alego and D.P. Schweinsberg, Corros. Sci., 1997; 37: 6, 975.
- [14] D.P. Schweinsberg, A. Trueman and V. Otreno-Alego, Corros. Sci. 1996; 38: 4, 587.
- [15] M.B. Abo El-Khair and B. Mostafa, Corros. Prev. Control., 1983; 30:14.
- [16] J. Jang and H. Ishida, Corros. Sci. 1992; 33: 7, 1053.
- [17] M.N. Desai, B.C. Thakar, P.M. Chhaya and M.H. Gandhi, Corros. Sci. 1976; 16: 1, 9.
- [18] A.A. Abd El Fattah, K.M. Atia, F.S. Ahmed and M.I. Roushdy, Corros. Prev. Control 1986; 33: 3, 67.
- [19] R.R. Annand, R.M. Hurd and N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 1965; 112: 2, 138.
- [20] M.B. Abo El-Khair, B. Mostafa, O.R. Khalifa, I.A. Abdel-Hamid and A.M. Azzam, Corros. Prev. Control 1987; 34: 6, 152.
- [21] H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Matsuda, Y. Kera and M. Kamata, Hyomen Gijutsu 1995; 46: 9, 851.
- [22] V.I. Zavrazhina, Yu.N. Mikhailovskii and P.I. Zubov, Zashchita Metallov., 1967; 3: 6, 700.
- [23] H. Okahara, M. Kozai and Y. Matsuda, Hyomen Gijutsu , 1994; 45: (11), 1164.
- [24] O.R. Khalifa, I.A. Abdul Hamid, S.M. Mokhtar and A.A. Kassab, Asian J. Chem. 1993; 5: 3, 749.

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

- [25] M.B. Abo El-Khair, B. Mostafa, S.M. Abdel Wahaab and E.M. Mabrouk, Surf. Coat Technol. 1986; 27: 4, 317.
- [26] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit and A. Mansri, J. Chem. Phys. 1999; 96: 8, 1347.
- [27] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit and A. Mansri, Anti. Corros. Meth. Mat., 2001; 48:5, 304,.
- [28] Traisnel, M.; Mansri, A., Journal of Applied Electrochemistry 2004, 34(8), 833-839.
- [29] D.E. Nikles, G.W. Warren, Polym. News., 1998; 23: 223,.
- [30] Y. Jianguo, W. Lin, V. Otieno-Alego, D.P. Schweinsberg, Corros. Sci. 1995; 37, 975.
- [31] H. Kim, J. Jang, Polym. Bull. 1997; 38: 249.
- [32] D.E. Yongqi Hu, D.E. Nikles, J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. 2000; 38: 3278,.
- [33] R.R. Annand, R.M. Hurd, N.J. Hackerman, Electrochem. Soc. 1965; 122: 138.
- [34] B.M. Abo El-Khair, O.R. Khalifa, I.A. Abedel-Hamid, A.M. Azzam, Corros. Prev. Contr., 1983; 34: 15,.
- [35] H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Mastuda, Y. Kera, M. Kamata, Hyomen Gijutsu. 1995; 46: 851.
- [36] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkacemi, Bull. Electrochem., 2001; 17: 105.
- [37] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, Progress in Organic Coatings., 2003; 46: 312–316,.
- [38] S. A. Umoren, E. E. Ebenso, Mater. Chem. Phys., 2007; 106: 387.
- [39] S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang, Corros. Sci., 2010; 52: 1777.
- [40] S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang, Corros. Sci., 2010; 52: 2422.
- [41] A. Chetouani, K. Medjahed, K.I. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, Prog. Org. Coat., 2003; 46: 312.
- [42] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, Res Chem Intermed DOI., 2012 ;4: 547.
- [43] O. R. Khalifa, I. A. Abdul Hamid, S. M. Mokhtar, A. A. Kassab, Asian J.Chem., 1993, 5: 749,.
- [44] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, J. Chim. Phys., 1999; 96: 1347.
- [45] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection. 1965; 4: 79-80,
- [46] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford., 1993; 489.

CHAPITRE VII. APPLICATION DES POLYMERES AMPHIPHILES A L'INHIBITION DE LA CORROSION DES SURFACES METALLIQUES

- [47] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, G. Beranger, G.H. Mazilles, Hermès Science Publications, Paris., 2002; 245.
- [48] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill 1981.
- [49] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston 1973.
- [50] M. Koudela, J. Sancher, J. Augustinsky, J. Electrochem. Soc. 1982; 129: 1186,
- [51] G.H. Nancollas, Corros. 1983: 39: 77.
- [52] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo., 2002; 10: 179,.
- [53] W. Neil, C. Gauard, Corros. Sci., 1994; 36: 837.
- [54] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, Belkheir Hammouti, *Res Chem Intermed.*2012; 3: 2309-2325
- [55] Ali Mansri, Brahim Bouras, *Mor. J. Chem.* 2 N°4, 2014; 252-271
- [56] Chetouani, K. Medjahed, S .S. Al-Deyab, B. Hammouti, I. Warad, A. Mansri, A. Aouniti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012; 7: 6025-6043.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le comportement physico-chimique d'une série de copolymères à base de vinylpyridine en solution aqueuse, et l'interaction entre ces copolymères et le surfactant SDS.

Nous avons étudié en détail le comportement physicochimique de ces copolymères en solution aqueuse dans les chapitres III, IV, V, et VI. L'utilisation de différentes techniques expérimentales macroscopiques a pour objet d'affiner l'étude du comportement physicochimique de ces copolymères en solution aqueuse.

Dans le chapitre III, nous avons étudié le comportement physicochimique des poly (bromure de n-octyl 4-vinylpyridine), avec différents taux de quaternisation: P4VPC₈ 20%, P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85%. Nous avons étudié l'effet du degré de neutralisation α , l'effet du taux de quaternisation et l'effet de la concentration en copolymères, sur le comportement viscosimétrique, conductimétrique et tensiométrique. Les résultats viscosimétriques montrent que l'augmentation de α diminue la viscosité réduite du P4VPC₈ 20%. Par contre, le comportement viscosimétrique des deux copolymères P4VPC₈ 50% et P4VPC₈ 85% est différent de celui du P4VPC₈ 20%. Une stabilisation de la viscosité réduite dans le domaine de faibles concentrations en copolymères puis une augmentation, aux fortes concentrations en copolymères. Ceci est expliqué par les interactions électrostatiques qui prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes, et les chaînes s'étendent. Au fur et à mesure que α augmente, la viscosité réduite diminue. Dans ce cas la situation s'inverse et les interactions hydrophobes-hydrophobes prédominent. Au-delà d'une concentration égale à 0.25g/l, la variation de la viscosité réduite se stabilise, cette concentration est appelée concentration d'enchevêtrement ou de recouvrement. Tandis que l'étude de l'effet du taux de quaternisation montre que la viscosité réduite diminue en fonction de la concentration en copolymère. Ceci est dû aux interactions hydrophobes- hydrophobes. Les résultats conductimétriques montrent que la conductivité électrique du P4VPC₈ 20% augmente en fonction de α et diminue en fonction de la concentration en copolymère. Cette diminution est expliquée par les interactions hydrophobes-hydrophobes qui emportent les interactions électrostatiques. Par contre, la variation de la conductivité électrique du P4VPC₈ 50% et du P4VPC₈ 85%, augmente en fonction du α et en fonction de la concentration en copolymères. Ceci est expliqué par les interactions électrostatiques répulsives entre les protons H⁺. L'étude de l'effet du taux de quaternisation sur la conductivité électrique montre une diminution dans le domaine de faibles concentrations et une augmentation dans le domaine de fortes concentrations en copolymères. La diminution est dû aux interactions hydrophobes-hydrophobes; or que l'augmentation de la conductivité électrique est expliquée par

interactions électrostatiques. A une valeur fixe de α , la conductivité électrique diminue en fonction du taux de quaternisation. Ceci revient aux protons H^+ qui sont piégés par les parties hydrophobes. L'étude tensiométrique montre que l'augmentation de α améliore le comportement tensioactif des copolymères de même longueur de chaînes latérales. En générale, l'étude physicochimique des mélanges de P4VPC₈ avec le SDS en solution aqueuse montre que la viscosité diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci est dû à la formation des complexes P4VPC₈-SDS solubles dans l'eau. Le comportement de ces mélanges en solution aqueuse, en présence du sel NaCl est différent de celui en absence du sel, telle qu'on observe une augmentation de la viscosité réduite suivie par une diminution. Ceci est expliqué par les forces ioniques répulsives entre les parties hydrophiles du copolymère et le sel. On peut aussi conclure que l'ajout du sel réduit la viscosité réduite des mélanges (copolymère avec le SDS), en solution aqueuse, à cause de l'effet d'écrantage des interactions répulsives intra-moléculaires. Les résultats conductimétriques montrent que la conductivité des mélanges P4VPC₈ quaternisés avec le SDS, en solution aqueuse augmente linéairement en fonction de la concentration en SDS; par contre, l'ajout du sel NaCl à ces mélanges provoque une chute de la conductivité à partir d'une concentration appelée concentration d'agrégation critique (CAC), à une température fixe. En effet, le sel joue un rôle d'écrantage des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère.

On peut noter aussi que le taux de quaternisation influe sur la variation de la conductivité des mélanges P4VPC₈ avec le SDS, tel que plus le taux est grand, plus la formation des complexes P4VPC₈-SDS est réalisée à de faibles concentrations en SDS. Les résultats tensiométriques montrent que les copolymères P4VPC₈ quaternisés mélangés avec le SDS en solution aqueuse, manifestent un bon caractère tensioactif; et surtout pour les échantillons où le rapport hydrophobe/ hydrophile est égal à 1 (P4VPC₈ 50%). L'ajout du sel NaCl change le comportement tensiométrique de ces mélanges en solution aqueuse, tel que le composé non organique favorise la micellisation du SDS. On peut noter aussi que l'augmentation du taux de quaternisation de ces copolymères réduit la tension superficielle de la solution, et elle devient plus petite que celle du SDS. Les mesures physico-chimiques réalisées sur les deux copolymères P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79% en solution aqueuse, montrent que la viscosité réduite augmente à de faibles concentrations et diminue en fonction de la concentration en copolymère. Plus la concentration en copolymère augmente plus la viscosité réduite des copolymères en solution aqueuse diminue, en fonction du degré d'ionisation α . Concernant

l'effet du taux de quaternisation, la viscosité réduite des copolymères diminue en fonction du taux de quaternisation, sous l'influence des interactions hydrophobes- hydrophobes. La conductivité électrique augmente en fonction de la concentration en copolymères et en fonction du degré d'ionisation α . Cette augmentation est due aux interactions répulsives électrostatiques. La variation de la conductivité électrique en fonction du taux de quaternisation présente une augmentation rapide à cause des interactions répulsives électrostatiques. Pour une valeur constante du degré d'ionisation, plus la concentration en copolymère augmente plus la variation de la conductivité électrique augmente. La conductivité électrique du copolymère P4VPC₁₀ 25% est plus grande que celle du copolymère P4VPC₁₀ 79%. Ceci est due d'une part au taux de quaternisation élevé, et d'autre part à l'augmentation du taux de charges sur le copolymère. Les résultats tensiométriques montrent que la tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en copolymère, pour α varie de 0.1 à 1. Le comportement tensiométrique ressemble plus ou moins celui du tensioactif cationique le chlorure de N-dodecyle pyridinium (DPC). La tension superficielle de la solution diminue en fonction de la concentration du copolymère P4VPC₁₀ 79%, ceci est dû à l'adsorption des chaînes hydrophobes à l'interface eau-air. La concentration à la quelle se sature l'interface eau-air est constante, i.e elle ne dépend pas de la concentration en copolymère (par analogie avec les tensioactifs, cette concentration est appelée concentration micellaire critique (C.M.C)), ou concentration pseudo-micelle. La tension superficielle de la solution diminue en fonction du degré d'ionisation α jusqu'à une valeur de α égale à 0.6, puis elle augmente légèrement au-delà de cette valeur de α . Cette augmentation est due à l'effet de charges, où les interactions électrostatiques prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes. En général, la variation de la tension de surface de la solution diminue en fonction du taux de quaternisation. Cette diminution est due à la prédominance des interactions hydrophobes-hydrophobes.

Les résultats viscosimétriques réalisés sur les mélanges P4VPC₁₀ avec le SDS en solution aqueuse montrent que la viscosité diminue en fonction de la concentration en SDS. Ceci est dû à la formation des complexes P4VPC₁₀-SDS solubles dans l'eau. Le comportement de ces mélanges en solution aqueuse, en présence du sel NaCl est différent de celui en absence du sel, telle qu'on observe une augmentation de la viscosité réduite suivit une diminution. Ceci est expliqué par les forces ioniques répulsives entre les parties hydrophiles du copolymère et le sel. On peut aussi conclure que l'ajout du sel réduire la viscosité réduite de ces mélanges en solution aqueuse, à cause de l'effet d'écrantage des interactions répulsives intra-moléculaires.

Les résultats conductimétriques montrent que la conductivité des mélanges P4VPC₁₀ quaternisés, avec le SDS, en solution aqueuse augmente linéairement en fonction de la concentration en SDS; par contre, l'ajout du sel NaCl à ces mélanges provoque une chute de la conductivité à partir d'une concentration appelée concentration d'agrégation critique (CAC), à une température fixe. En effet, le sel joue un rôle d'un écran des interactions électrostatiques attractives entre le SDS et les parties hydrophiles du copolymère.

Les résultats tensiométriques de ces mélanges P4VPC₁₀ -surfactant anionique (SDS) en solution aqueuse, en absence du sel sont différents à ceux en présence du NaCl. En effet, la tension superficielle diminue en fonction de la concentration en copolymère. L'augmentation de la concentration en copolymères minimise la tension de surface de la solution, telle qu'elle est inférieure à celle du SDS. Ceci confirme que ces copolymères (P4VPC₁₀) possèdent un bon caractère tensioactif. En présence du sel non organique NaCl, la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en SDS présente un pic. Ceci est expliqué par les forces électrostatiques répulsives entre le SDS et le NaCl.

Enfin, nous avons réalisé des mesures gravimétriques sur des copolymères utilisés comme inhibiteurs de corrosion du fer Armco dans le milieu HCl 1M. Cette étude expérimentale montre que: Le copolymère P4VPC₈ 50% s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de fer armco. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration. Son pouvoir inhibiteur est supérieur à celui du copolymère P4VPC₈ 85%.

Résumé

Notre travail porte sur l'étude du comportement physico-chimique d'une série de copolymères à base de vinylpyridine en solution aqueuse. Cette thèse est divisé en trois volets, le premier comporte une étude viscosimétrique, conductimétrique et tensiométrique des copolymères (P4VPC₈ 20%, P4VPC₈ 50%, P4VPC₈ 85%, P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%) en solutions aqueuses, en faisant varier le degré de neutralisation α , le taux de quaternisation et la concentration en copolymère. L'augmentation du degré de neutralisation(α) fait réduire la viscosité réduite de la solution. L'effet du taux de quaternisation du copolymère montre que la viscosité réduite diminue en fonction de sa concentration. L'étude par conductimétrie montre que la conductivité diminue en fonction de la concentration en copolymère pour le P4VPC₈20%, et augmente pour P4VPC₈50%et P4VPC₈85%. La tension de surface des solutions des copolymères diminue en fonction du degré de neutralisation α pour les mêmes longueurs de chaînes latérales.

Le deuxième volet est consacré à l'étude de l'interaction de ces copolymères avec le sulfate de dodécyle de sodium, en absence et en présence de sel. En absence de sel, l'étude des mélanges de copolymères P4VPC₈ avec le SDS en solution aqueuse, montre que la viscosité réduite diminue en fonction de la concentration en SDS. ces copolymères montrent un comportement tensioactif. Le troisième volet décrit l'application de ces copolymères à l'inhibition de la corrosion du fer armco dans un milieu acide HCl 1M. Les résultats obtenus montrent que le copolymère P4VPC₈50% est un bon inhibiteur de corrosion par rapport à son homologue P4VPC₈ 85%.

Mots clés: Le degré de neutralisation α , le taux de quaternisation, la concentration micellaire critique (CMC), la concentration d'agrégation critique (CAC), interactions hydrophobes- hydrophobes, interactions hydrophiles- hydrophiles, complexes P4VPC-SDS.

Abstract

We work focus on the study of the physico-chemical behavior of serie copolymers based on vinylpyridine in aqueous solution. This thesis is divided into three part. the first includes viscosimetry, conductimetry and tensiometry study of copolymers (P4VPC₈ 20%, P4VPC₈ 50%, P4VPC₈ 85%, P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%) in aqueous solution, by varying the ionization degree α , the rate of quaternization and the copolymer concentration. Increasing the ionization degree is reduced to reduce the viscosity of the solution. the effect of the rate of quaternization of copolymer shows that the reduced viscosity decrease as a function to its concentration. The study by conductimetry shows that the conductivity decrease with the copolymer concentration for P4VPC₈ 20%, and increase for P4VPC₈ 50% and P4VPC₈ 85%. The surface tension of copolymers decrease with the ionisation degree for the sme length of side chains. The second rat is devoted to the study of the interaction of the copolymers with the SDS, in absence and presence of salt. In absence of salt, the study copolymers mixtures of P4VPC₈ with the SDS in aqueous solution shows that the reduced viscosity decrease as a function SDS concentration. These copolymers show a surfactant behavior. The third componend describes the application of these copolymers for inhibiting the corrosion of armco iron in a acid medium HCl 1M.the result show that the copolymer P4VPC₈ 50% is a good inhibitor corrosion as compared to its contrepart P4VPC₈ 85%.

Keywords : ionization degree α , rate of quaternization, micellar critical concentration (CMC), agregation critical concentration (CAC), interactions hydrophobes- hydrophobes, interactions hydrophyl- hydrophyl, complexes P4VP-SDS.

ملخص

يركز عملنا على دراسة السلوك الفيزيائي و الكيميائي لسلسلة من البوليميرات على أساس الفينيل بيريدين في محلول مائي. تنقسم هذه الأطروحة الى ثلاثة أجزاء. يتضمن الجزء الأول قياس اللزوجة، الناقلية و الضغط السطحي للبوليميرات (P4VPC₈ 20%, P4VPC₈ 50%, P4VPC₈ 85%, P4VPC₁₀ 25% et P4VPC₁₀ 79%) في المحاليل المائية من خلال تغيير درجة التشتت، كمية التريبع و تركيز البوليميرات. الزيادة في درجة التشتت تؤدي الى انخفاض اللزوجة للمحلول. قياس الناقلية يبين ان هذه الأخيرة تنخفض بدلالة تركيز الكوبوليمير P4VPC₈ 20% و ترتفع في حالة الكوبوليمير P4VPC₈50%. الضغط السطحي لمحلول يتناقص مع درجة التشتت للبوليميرات ذات نفس طول السلاسل الجانبية. يتضمن الجزء الثاني دراسة التفاعلات بين البوليميرات المذكورة سابقا و ال SDS ، بوجود و غياب الملح NaCl. في غياب الملح، دراسة المزيج بين الكوبوليميرات P4VPC₈ و ال SDS في محلول مائي يبين أن اللزوجة تنخفض بدلالة تركيز SDS.

يصف الجزء الثالث تطبيق هذه الكوبوليميرات كمضادات للصدأ الحديد في محلول حمض الكلوريدريك 1 مولارية، وتظهر النتائج ان الكوبوليمير P4VPC₈50 يعتبر كأحسن مانع لتآكل الحديد بالمقارنة مع P4VPC₈ 85%.

الكلمات المفتاحية: درجة التشتت α ، كمية التريبع، التركيز المسيلي الحرج، التركيز الأقرجي الحرج، الإرتباطات الكارهة للماء، الإرتباطات المحبة للماء، المركبات