



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mr BOURAS Oussama
Et
Mr AMMOUR Oussama

Sur le thème

Etude des propriétés physico-chimiques d'un polymère modifié

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MEDJAHED Kouider
Mr TENNOUGA Lahcene
Mme BELKAID Soraya
Mr HOCINE Tayeb

Professeur
Professeur
Maitre de conférences B
Maitre de conférences B

Université de Tlemcen
ESSA Tlemcen
ESSA Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadrant
Examinatrice
Examineur

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

A mes chers parents

A mes frères Abdelkader et Anes

A ma chère sœur et son mari

A mon cher neveu Salah Eddine

A l'âme de mes grand-mères « Lalya » et « Rabha »

A mes amis Islam Telli, Ahmed, Boumediene, Oussama.

A tous mes amis de Chemclub

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

BOURAS Oussama

A mes parents

A mes frères

A mon cher neveu

A mes amis : Oussama, Ahmed, Boumediene, Bilal

A tous mes amis et mes collègues le long de mes études

AMMOUR Oussama

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant pour la bonne santé, la volonté, la patience et le courage qu'il m'a donnés pour surmonter tous les obstacles rencontrés au cours de la réalisation de ce modeste travail.

Ce projet a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), de l'Université Abou-Bakr-Belkaid de Tlemcen présidé par le Professeur **Kouider MEDJAHED**.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur **Lahcène TENNOUGA**, a accompagné ce travail de recherche, Nous le remercions très chaleureusement pour nous avoir encadré, conseillé et encouragé tout au long de ce travail, ainsi que pour la confiance qu'il nous a accordé. Nous remercions tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail avec bienveillance: Monsieur **Kouider MEDJAHED** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury. Monsieur **Tayeb HOCINE**, Maitre de conférences B et Madame **Soraya BELKAIED**, Maitre de conférences B qui ont très aimablement accepté de faire partie du jury en tant qu'examineurs.

Nous remercions également l'équipe de formation de la filière macromoléculaire de l'Université de Tlemcen pour ses conseils et ses encouragements : **Pr K. MEDJAHED ; Dr B. BOURAS ; Pr L. TENNOUGA ; Pr K.I. BENABADJI ; Dr T. HOCINE ; Dr S. BELKAID**.

Nous adressons aussi nos plus sincères remerciements à Monsieur **Amine ZENNAKI**, pour sa permanente disponibilité, son aide, son soutien moral, ses orientations et ses remarques enrichissantes durant notre étude. Un grand merci à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, Nous citons en particulier les doctorants **Abdelali BELAID** et **Noussaiba BENZEMRA** qui nous ont soutenu moralement tout au long de ce travail. Nos remerciements vont également à l'ingénieur du Laboratoire (LAEPO) Mme **Souhila ZIANI** pour sa disponibilité et son aide. Nos remerciements sont aussi adressés à tous nos collègues chercheurs du LAEPO, qui nous ont soutenu moralement tout au long de ce travail et particulièrement à Ahmed, Boumediene, Bilal, Chaïma, Amal, Nihel, Warda, Selsabil, Achwak, Manel. Qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail pendant 2 ans qui restera un souvenir que nous conservons de cette période.

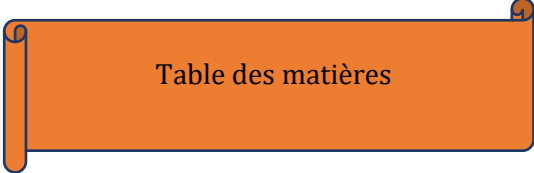


Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références.....	3
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Introduction	4
II. Polyélectrolytes.....	4
II-1 Classification des polyélectrolytes.....	4
II-1-1 Classification selon l'origine.....	4
II-1-1-1 Les polyélectrolytes naturels.....	4
A/ Les polysaccharides.....	4
B/ Les polypeptides et les protéines.....	5
II-1-1-2 Les polyélectrolytes synthétiques.....	6
II-1-2 Classification selon leur interaction avec solvant.....	6
II-1-2-1 Polyélectrolytes hydrophobes.....	6
II-1-2-2 Polyélectrolytes hydrophiles.....	6
II-1-2-3 Polyélectrolyte amphiphile.....	7
II-1-3 Classification selon leur charge.....	7
II-1-3-1 Polyélectrolytes cationiques.....	7
II-1-3-2 Polyélectrolytes anioniques.....	7
II-1-3-3 Polyampholytes.....	8
III- Surfactants.....	8
III-1 Classification des surfactants.....	9
III-1-1 Selon la longueur de la chaîne hydrophobe.....	9
III-1-2 Selon l'origine.....	9
III-1-3 Selon la nature de la tête polaire.....	9
III-1-3 Cocamidopropyle bétaine (CAPB).....	10
IV- Écrantage et effet de sel.....	10

V- Le polyélectrolyte utilise (polystyrène sulfoné).....	10
V-1 Introduction.....	10
V-2 L'origine de ce polyélectrolyte	11
V-2-1 Le polystyrène	11
V-2-1-1 Définition et propriétés de polystyrène.....	11
V-2-1-2 Les types de polystyrène.....	13
A/ Les polystyrènes à haute résistance aux chocs (HIPS).....	14
B/ Polystyrène syndiotactique (SPS).....	14
C/ Polystyrène expansé EPS.....	14
V-3 Applications.....	14
A/ Dans le domaine médical.....	14
B/ Dans le domaine de traitement des eaux.....	15
VI- Interaction polymère surfactant.....	15
VI-1 Concentration micellaire critique (CMC).....	16
VI-2 Concentration critique d'agrégat (CAC).....	16
VI-3 Concentration de saturation X_2	16
Références.....	17

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Mode de synthèse.....	20
II. Mode de caractérisation.....	20
II.1 Viscosimétrie.....	20
II.1.1 La viscosité.....	20
II.1.2 Les différentes expressions de viscosité.....	20
II.1.3 Appareillage.....	22
II.2. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR).....	23
II.2.1. Définition.....	23
II.2.2. Appareillage.....	23

II-3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	23
Appareillage.....	23
II-4 Conductimétrie.....	24
Appareillage.....	25
II-5 Potentiométrie.....	26
Appareillage.....	26
Références.....	27

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction.....	28
II. Caractérisation physicochimique du polystyrène sulfoné PSS.....	28
II.1 Analyse thermogravimétrique.....	28
II.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	29
II.3 Effet de sel sur la viscosité réduite.....	30
III. Caractérisation conductimétrique.....	31
III.1 Détermination de la concentration micellaire critique CMC.....	31
III-2 Influence du polystyrène sulfoné sur la micellisation du surfactant.....	32
III-3 Effet de sel sur la conductivité du polystyrène sulfoné.....	38
Références.....	41

Liste des figures

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Structure de la chitine et chitosane.....	5
Figure I.2 : Structure de l'amidon.....	5
Figure I.3 : Structure du polyacide acrylique.....	6
Figure I.4 : Structure du polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM).....	7
Figure I.5 : Structure du poly(4-vinylpyridine) quaternisé.....	7
Figure I.6 : Structure du polystyrène sulfoné (PSS).....	7
Figure I.7 : Formule générale d'un acide aminé.....	8
Figure I.8 : Représentation schématique d'un tensioactif.....	8
Figure I.9 : Structure du Cocamidopropyle bétaine.....	10
Figure I.10 : Structure du polystyrène.....	11

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Figure II.1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque.....	21
Figure II.2 : Viscosimètre à capillaire type Ubbelohde.....	22
Figure II.3 : Appareille d'infrarouge RigakuMiniflex 600.....	23
Figure II.4 : Appareille d'infrarouge RigakuMiniflex 600.....	24
Figure II.5 : Schéma d'une cellule électrolytique.....	24
Figure II.6 : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique, MeterLab, CDM 210.....	25
Figure II.7 : pH-mètre Denver Instruments Model 225.....	26

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1 : Analyse thermogravimétrique du Polystyrène expansé et polystyrène sulfoné.....	28
Figure III.2: Analyse Thermogravimétriques différentielles du PSS et PSE	29
Figure III.3 : Les spectres infrarouges du polystyrène sulfoné et polystyrène expansé.....	30
Figure III.4: Variations de la viscosité réduite du PSS en fonction de sa concentration à T=25°C en absence et en présence du sel	31
Figure III.5 : Variation de la conductivité du Cocamidopropylbetaine en fonction de sa concentration à T=25 °C.....	32
Figure III.6 : Variation de la conductivité de PSS ($C=10^{-3}$ g/ml) en fonction de CAPB ($C=0.024$ g/mL).....	33
Figure III.7 : Variation de la conductivité de PSS ($C=10^{-4}$ g/ml) en fonction de CAPB ($C=0.024$ g/mL).....	34
Figure III.8 : Variation de la conductivité du PSS ($C=10^{-5}$ g/ml) en fonction de CAPB ($C=0.024$ g/mL).....	34
Figure III.9 : Variation de la conductivité du PSS ($C=10^{-5}$ g/ml) en fonction de CAPB ($C=0.024$ g/mL)	36
Figure III.10 : Variation de la conductivité du PSS ($C=1*10^{-4}$ g/ml) en fonction de CAPB ($C=0.0102$ g/mL).....	37
Figure III.11 : Variation de la conductivité du PSS ($C= 1*10^{-3}$ g/ml) en fonction de CAPB($C=1,71.10^{-3}$ g/mL).....	37
Figure III.12 : Variation des concentration caractéristique (CAC et X2) en fonction de Cpss.....	38
Figure III.13 : Variation de la conductivité de PSS en absence et en présence de sel	39
Figure III.14 : Variation de la conductivité de PSS en absence et en présence de sel.....	39



Liste des tableaux

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

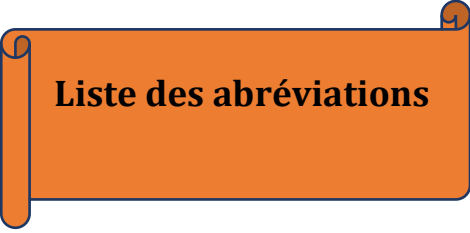
Tableau I.1 : Les types des tensioactifs.....	9
Tableau I.2 : Les types du polystyrène	12
Tableau I.3 : Les propriétés du polystyrène.....	12

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Les différentes expressions de la viscosité.....	21
--	-----------

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : Concentrations caractéristiques (CAC et X ₂) en fonction de concentration du polystyrène sulfoné.....	35
Tableau III.2 : Concentrations caractéristiques (CAC et X ₂) en fonction de la concentration du polystyrène sulfoné au point de CMC	36



Liste des abréviations

PP	Polyéthylène
PEHD	Polyéthylène haut densité
PEBD	Polyéthylène basse densité
PP	Polypropylène
PVC	Polychlorure de vinyle
PS	Polystyrène
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PBT	Polybutylène téréphtalate
PC	Polycarbonate
PA	Polyamide
PA6	Polycaprolactame
PA66	Polyhexa méthylène diadipique
PTFE	Polytétrafluoréthylène
PELD	Polyéthylène basse densité
AIBN	Azobisisobutyronitrile
PSE	Polystyrène expansé
HBCTD	Hexabromocyclododécane
SAN	Styrène acrylonitrile
ASA	Acrylonitrile styrène acrylate
HIPS	High impact polystyrene
SBR	Styrène butadiène rubber
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène

T_g	Température de transition vitreuse
T_f	Température de fusion
DS	Le degré de sulfonation
τ	La contrainte de cisaillement
$\dot{\gamma}$	Le taux de cisaillement
v	La vitesse de cisaillement
η	La viscosité dynamique
C^*	La concentration critique de recouvrement.

An orange scroll-shaped border frames the text. It features a vertical line on the left that curves into a horizontal line at the top and bottom, with small circular details at the corners.

INTRODUCTION GENERALE

La science des polymères a été profondément explorée au cours des trois dernières décennies [1]. Les matériaux polymères supramoléculaires sont dotés d'un grand nombre de propriétés uniques telles que la réversibilité, l'adaptabilité et la dégradabilité [1].

La grande famille des polymères utilisés dans l'industrie a été appelée les polyélectrolytes [2]. Les propriétés physico-chimiques des solutions de polyélectrolytes dépendent essentiellement de la force des interactions coulombiennes entre les contre-ions et les groupes chargés du polyion [3]. Par exemple les propriétés de transport, étudiées par la conductivité électrique, sont d'une importance essentielle pour rendre compte du comportement en solution des polyélectrolytes biologiques et synthétiques [3].

La recherche sur les polymères électrolytes continue d'être développée, par exemple en utilisant le polystyrène provenant de déchets de styromousse. Le polystyrène ne peut pas conduire les protons, par conséquent, il doit être modifié en un matériau qui peut conduire les protons afin d'être utilisé comme base de polymère électrolyte. Ainsi, le groupe benzène peut être modifié par addition de sulfonate par réaction de sulfonation suivant le mécanisme de substitution électrophile aromatique [4].

Un surfactant est une contraction largement utilisée pour agent tensioactif, qui signifie littéralement actif à la surface. Le terme tensioactif signifie que l'agent de surface réduit l'énergie libre des surfaces et des interfaces. Il ne s'agit toutefois pas d'une qualité unique. La plupart des composés organiques hydrosolubles réduisent les tensions superficielles et interfaciales lorsqu'ils sont ajoutés à une solution aqueuse [5].

Dans une situation typique, ils sont employés pour obtenir différents effets - stabilité colloïdale, émulsification, floculation, propriétés structurantes et suspensives, contrôle de la rhéologie, mais dans certains cas, un effet synergique est recherché. La combinaison de polymères et d'agents de surface se retrouve dans des produits aussi divers que les cosmétiques, les peintures, les détergents, les aliments, les formulations de soins personnels, la synthèse de polymères et les formulations de médicaments et de pesticides [5, 6].

Les polyélectrolytes et les tensioactifs de charge antagoniste peuvent avoir des interactions très fortes et créer des complexes hydrophobes en solution. Ces complexes sont capables de s'adsorber fortement aux interfaces eau-air et eau-huile, ce qui modifie notablement le caractère moussant d'une solution. Ils permettent de rendre la mousse

beaucoup plus stable que si elle était constituée uniquement de molécules de tensioactifs ou de polyélectrolytes [6].

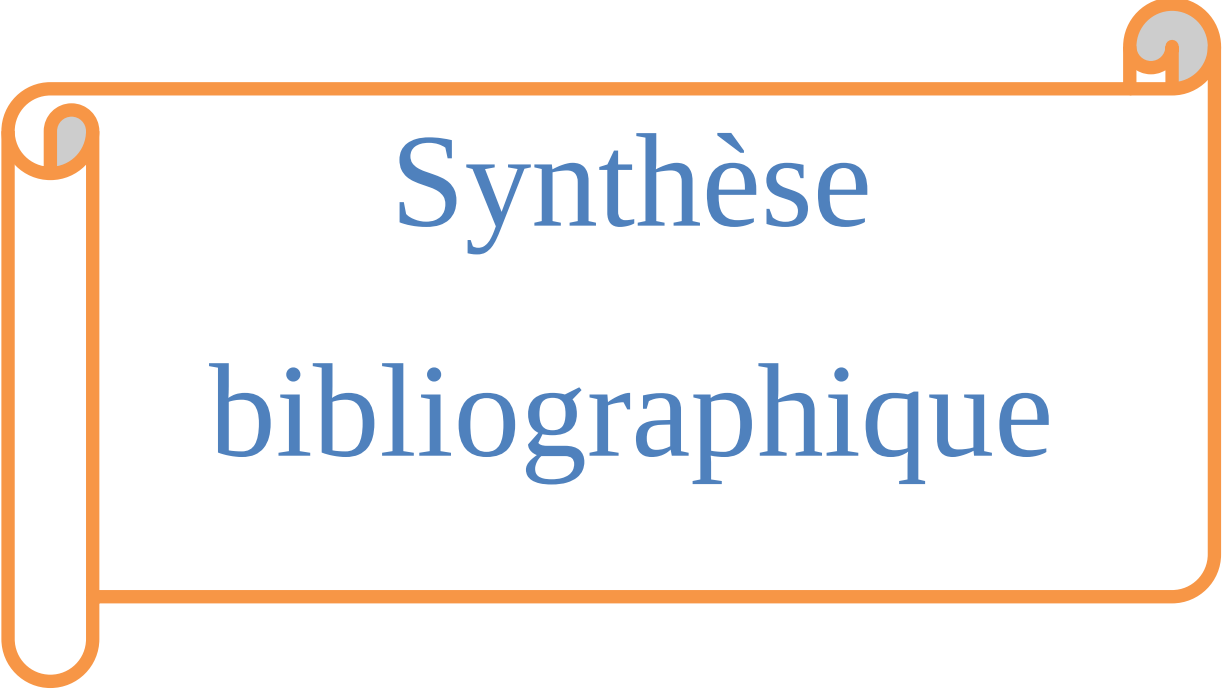
Si la plupart des études ont porté sur la formation de ces complexes en volume, leur structure aux interfaces de même que le mécanisme de stabilisation des mousses sont encore méconnus. Dans ce travail, l'objectif est de décrire l'interaction entre le polyélectrolyte (le polystyrène sulfoné) et le surfactant Zwitterionique (Cocamidopropyle bétaine) en solution aqueuse.

Ce mémoire sera présenté en trois chapitres :

- Le premier chapitre récapitule une étude bibliographique sur les polyélectrolytes, et particulièrement sur le polystyrène sulfoné et les tensioactifs.
- Dans le deuxième chapitre, les techniques de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail sont décrites clairement.
- Enfin, les résultats expérimentaux de la caractérisation et l'étude physicochimique des systèmes (PSS- Sel) et (PSS- CAPB) sont abordés dans le dernier chapitre.

Références

- [1] Sun P, Qin B, Xu J. F, and Zhang X (2022).Prog. Polym. Sci.124: 101486, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00289>.
- [2] Fetin P A, Lezov A A, Fetina V I, Kadnikov M V, Tsvetkov N V, and Zorin I M, (2022). J. Mol. Liq. 357 :119085, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119085.
- [3] Benmansour K, Medjahed K, Tennouga L, and Mansri A (2003). Eur. Polym. J. 39: 1443–1449 , doi: 10.1016/S0014-3057(03)00018-1.
- [4] Ngadiwiyanana, Purbowatiningrum RS, Prasetya N.B (2018). J. Phys. Conf. Ser. 1025. doi: 10.1088/1742-6596/1025/1/012133.
- [5] Kronbeg B, Holmberg K, Lindman B. (2014). surface chemistry of surfactants and polymers. Australie.
- [6] Monteux C, (2004). Thèse de doctorat, Paris. France.

An orange scroll-shaped border frames the text. It has a vertical strip on the left and rounded ends on the right, with small grey circles at the top and bottom of the right end.

Synthèse bibliographique

I- INTRODUCTION

Un polymère est l'une des catégories de substances naturelles ou synthétiques composées de très grosses molécules, appelées macromolécules, qui sont des multiples d'unités chimiques plus simples appelées monomères. Les polymères constituent une grande partie des matériaux des organismes vivants et sont à la base de nombreux matériaux fabriqués par l'homme.

II- POLYELECTROLYTES

Les polyélectrolytes sont des polymères ioniques avec un grand nombre de sites ioniques il a une région d'interaction ionique continue [1]. Les chaînes sont stabilisées dans des solutions aqueuses par des interactions électrostatiques répulsives.

Les polyélectrolytes ont une double propriété, ils sont à la fois "polymères" et "électrolytes", c'est-à-dire polymères avec des groupes ionisables. Le dernier se dissocie dans les solvants polaires tels que l'eau, a pour effet de décomposer complètement les polymères chargés En libérant des contre-ions en solution. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'utiliser une large gamme de formulations au lieu de toxique, compatible avec l'environnement [1].

II-1 Classification des polyélectrolytes

II-1-1 classification selon l'origine

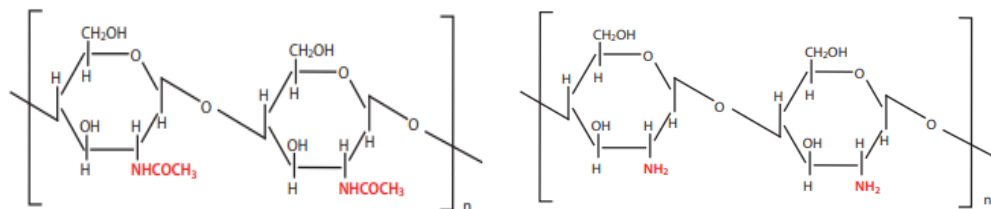
II-1-1-1 Les polyélectrolytes naturels

Les sources naturelles leur confèrent une biocompatibilité et une biodégradabilité uniques. Parmi les principales classes de polymères naturels, on distingue :

A/ Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules constituées de nombreux monosaccharides reliés entre eux par des liaisons glycosidiques, ils sont donc très gros et souvent ramifiés. Les polysaccharides se distinguent non seulement par la nature de leurs composants, mais aussi par le fait qu'ils ne sont pas tous identiques [2]. Il existe des polysaccharides neutres tels que : chitosane, chitine, ADN...etc. En milieu aqueux, certains polysaccharides deviennent polyélectrolytes parce qu'ils portent des charges positives ou négatives.

La chitine et le chitosane : La chitine est généralement produite à partir de sources naturelles, c'est-à-dire d'organismes terrestres, d'organismes marins, de micro-organismes comme les champignons et par voie enzymatique à partir de déchets de carapaces de crustacés [3]. Le chitosane, quant à lui, est obtenu par désacétylation de la chitine [3]. De nos jours, la chitine et le chitosane sont fabriqués commercialement à partir de déchets biologiques provenant d'organismes aquatiques [3].

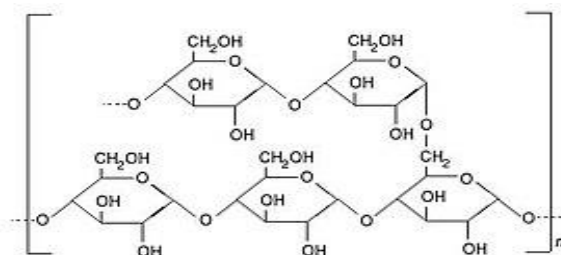


Structure de la chitine

Structure de chitosane

Figure I.1 : Structure de la chitine et chitosane

L'amidon : est un polymère biologique intéressant en raison de son faible coût de base et donc de sa compétitivité par rapport aux plastiques conventionnels, de sa biodégradabilité, de son abondance et de sa source renouvelable [4].

**Figure I.2** : Structure de l'amidon

B/ Les polypeptides et les protéines

Les protéines sont des polymères biologiques constitués d'acides aminés dont le nombre peut varier de quelques dizaines à des dizaines de milliers. Les petits fragments de protéines sont généralement appelés chaînes polypeptidiques ou polypeptides [5]. Les

propriétés des polyélectrolytes des protéines sont fondamentales : elles leur permettent d'adsorber sur des surfaces de charges opposées. En raison de leur nature biodégradable, les protéines sont une alternative intéressante aux macromolécules synthétiques, donc ça marche de plus en plus important dans l'industrie [5,6].

II-1-1-2 Les polyélectrolytes synthétiques

La plupart des polyélectrolytes utilisés sont synthétiques. Leur synthèse s'effectue soit par polymérisation de monomères ionisables, soit par ionisation de polymères déjà formés. Les polyélectrolytes synthétiques peuvent être produits en grandes quantités avec une grande pureté et une séquence de monomères régulière. Dans l'industrie textile pour améliorer la texture et la résistance ils utilisent les polyélectrolytes synthétiques [7,8].

II-1-2 Classification selon leur interaction avec solvant

II-1-2-1 Polyélectrolytes hydrophobes

Ces polyélectrolytes sont insoluble dans l'eau c-à-d l'eau est un mauvais solvant pour ces types de polyélectrolytes (ex : le polyacide acrylique).

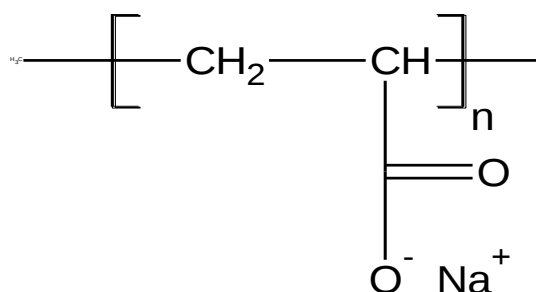


Figure I.3: Structure du polyacide acrylique

II-1-2-2 Polyélectrolytes hydrophiles

Ces types de polyélectrolytes sont soluble dans l'eau c-à-d l'eau est un bon solvant pour ces types de polyélectrolytes (ex : le polyacrylamide partiellement hydrolysé).

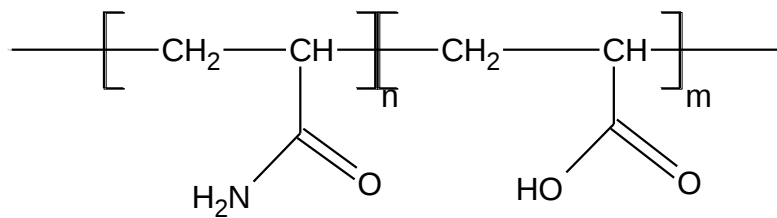


Figure I.4: Structure du polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM)

II-1-2-3 Polyélectrolyte amphiphile

Ces polyélectrolytes possèdent les deux caractères hydrophiles et hydrophobes.

II-1-3 Classification selon leur charge

II-1-3-1 Polyélectrolytes cationique

C'est un polyélectrolyte qui possède des groupements chargés positivement, ils se dissocier pour former des polycations (polybase) (Ex : polyvinyle pyridine quaternisé).

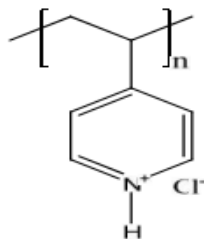


Figure I.5: Structure du poly(4-vinylpyridine) quaternisé

II-1-3-2 Polyélectrolyte anionique

C'est un polyélectrolyte qui possède des groupements chargés négativement, ils se dissocier pour former des polyanions (polyacide) (Ex : polystyrène sulfoné).

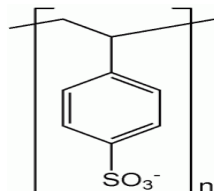
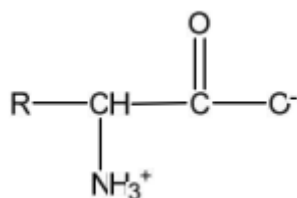


Figure I.6 : Structure du polystyrène sulfoné (PSS)

II-1-3-3 Polyampholyte

Dans ce cas les polyélectrolytes pouvant se comporter à la fois comme un polyacide et une polybase, c.-à-d. ils possèdent des charges positives et négatives à la fois (Ex : les acides aminés).

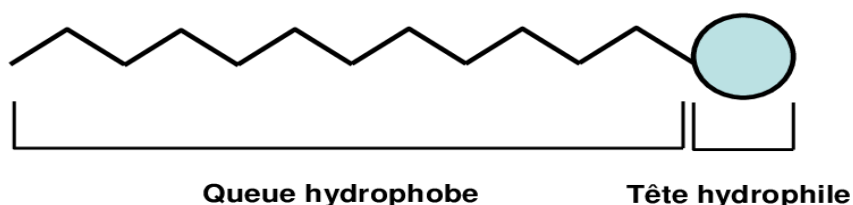


FigureI.7 : Formule générale d'un acide aminé

III- SURFACTANTS

Le terme surfactant est une contraction largement utilisée pour désigner un agent tensioactif, qui signifie littéralement "actif à la surface". Le terme surfactant signifie que l'agent de surface réduit l'énergie libre des surfaces et des interfaces. Autrement dit, ils réduisent les tensions superficielles et interfaciales. Il ne s'agit toutefois pas d'une qualité unique. La plupart des composés organiques hydrosolubles réduisent les tensions superficielles et interfaciales lorsqu'ils sont ajoutés à une solution aqueuse. Mais l'effet est normalement beaucoup moins prononcé que pour les agents de surface [9].

Un surfactant est généralement associé à des substances de poids moléculaire relativement faible. Le poids moléculaire est généralement inférieur à 500 Da mais peut être plus élevé pour les agents de surface non ioniques avec de longues queues de polyoxyéthylène [9]. Il existe également des agents tensioactifs polymères et ils peuvent être appelés tensioactifs polymères [9].



FigureI.8 : Représentation schématique d'un tensioactif

III-1 Classification des surfactants

III-1-1 Selon la longueur de la chaîne hydrophobe

Les tensioactifs peuvent être des agents mouillants lorsque le nombre de carbone dans la chaîne hydrophobe est compris entre huit et dix (C8-C10), des détergents lorsque ce nombre sera compris entre douze et treize (C12-C16) et des émulsifiants ou adoucissants lorsque ce nombre dépasse dix-huit (C18-C22) [10].

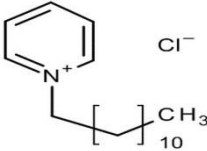
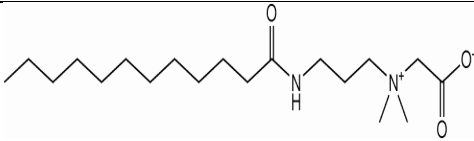
III-1-2 Selon l'origine

On distingue deux types : les tensioactifs naturels (végétales ou animales) et les tensioactifs synthétiques[11]. Les premiers sont obtenus par les procédures de séparation, précipitation ou distillation, tandis que les derniers peuvent être produits à partir de pétrole ou des huiles et des graisses végétales[11,12].

III-1-3 Selon la nature de la tête polaire

On distingue trois types de tensioactifs : anioniques, cationiques et zwitterioniques.

Tableau I.1 : Les types des tensioactifs

Les types	Exemples
Anionique	 Sodiumdodecyl sulfate (SDS)
Cationique	 Chlorure de dodécyl pyridine (DPC)
Zwitterionique	 Cocamidopropyle bétaine (CAPB)

III-2 Cocamidopropyle bétaine (CAPB)

Ce tensioactif nommé chimiquement dans UIPAC [3-(dodécanoylamino)propyl] (diméthyl)ammonioacétate est issu de la réaction entre de l'acide gras de coco, du diméthylaminopropylamine et du monochloracétate de sodium [13,14].

Principalement, il est utilisé dans les produits cosmétiques ou shampoing et bain moussant. Il peut être utilisé aussi dans les détergents ménagers [13].

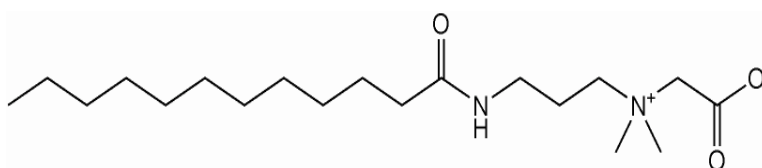


Figure I.9 : Structure du cocamidopropyle bétaine

IV- ECRANTAGE ET EFFET DE SEL

Un sel est un produit formé lorsqu'un (ou plusieurs) ions hydrogène dans un acide est remplacé par un cation dans un métal, un carbonate ou une base. En solution aqueuse, ils se dissocient pour former des anions et des cations. Selon la valence de ces ions, les sels sont appelés monovalents, divalents, trivalents [15,16].

Il est bien connu que l'introduction de charges ponctuelles attire des charges opposées. Ainsi, si le contre-ion est situé à proximité de la chaîne, ou si un sel est ajouté à la solution de PE, le champ électrique dû à ces charges se superpose au champ électrique de la charge de départ dans le sens opposé. Par conséquent, le champ total est réduit, entraînant une perte de rigidité des chaînes et pouvant former une conformation polymère neutre, un phénomène connu sous le nom d'écrantage [16].

V- LE POLYELECTROLYTE UTILISE (POLYSTYRENE SULFONE)

V-1 Introduction

Les premières études sur la sulfonation des hauts polymères tels que le PS ont été publiées avant la Seconde Guerre mondiale. TURBAK a sulfoné du polystyrène en phase

homogène en faisant réagir du polystyrène avec des complexes de phosphate de triéthyle et de trioxyde de soufre comme agents de sulfonation dans du dichloroéthane[17].

Makowski et al. [17] ont également préparé du polystyrène légèrement sulfoné en utilisant des complexes de sulfate d'acétyle comme réactif de sulfonation dans une solution de dichloroéthane. Dans cette réaction, des fonctionnalités ioniques aléatoires le long des chaînes polymères ont été générées sans dégradation ou réticulation significative du produit de la réaction [17].

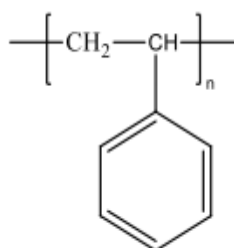
Le polystyrène sulfoné est un polyélectrolyte obtenu par la sulfonation de polystyrène. La réaction de sulfonation du polystyrène peut être réalisée en utilisant l'acide sulfurique comme agent de sulfonation. Le degré de sulfonation peut être calculé pour déterminer le succès de la réaction de sulfonation. Il peut être contrôlé par la température, le temps et les agents de sulfonation [18]. Aussi, il indique le nombre d'atomes d'hydrogène (H) qui ont été substitués par un groupe sulfonate ($\sim\text{SO}_3\text{H}$) dans la chaîne polymère [18]. Si ce nombre est inférieure à 36% les PSS est insoluble dans l'eau, tandis que les PSS est soluble dans l'eau lorsque ce nombre est supérieure à 36% [19]. Donc, le processus de sulfonation augmente l'hydrophilie et la conductivité protonique du polymère en présence de groupes sulfonates dans la chaîne polymère [18].

V-2 L'origine de ce polyélectrolyte

V-2-1 Le polystyrène

V-2-1-1 Définition et propriétés de polystyrène

Le polystyrène est un polymère thermoplastique linéaire à squelette aliphatique obtenu par polymérisation du motif styrène [20]. Sa principale méthode de synthèse est la polymérisation radicalaire qui conduit à un polystyrène atactique complètement amorphe (pas de stéréosélectivité) [20].



FigureI.10 : Structure du polystyrène

Tableau I.2 : Les types du polystyrène

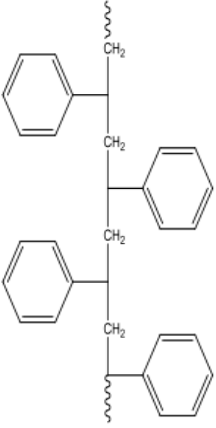
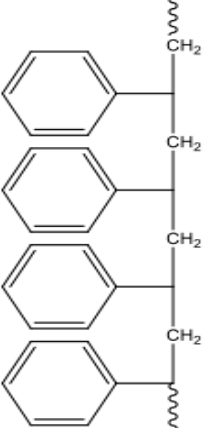
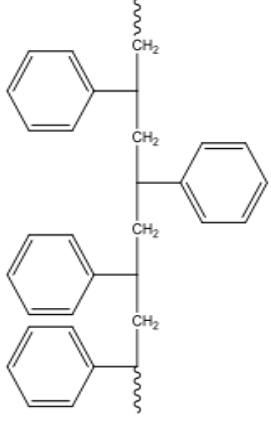
Types de polymères	Syndiotactique	Isotactique	Atactique
Structure développée			
Température de fusion Tf(°c)	100% amorphe	270 [21]	240 [22]
Température de transition vitreuse Tg (°c)	100 [23]	105 [23]	87 [23]

Tableau I.3 : Les propriétés du polystyrène

Propriétés physico-chimique [24]		Propriétés Mécaniques [23]		Propriétés Thermiques [23]	
Rigide, incolore, dur et cassant		Module d'allongement et résistance aux chocs		Température de dégradation, la conductivité thermique, la température de transition vitreuse, la température de déformation thermique	
Masse molaire (g/mol)	104 [23]	Module de traction (MPa)	3000-3600	Capacité thermique spécifique (J/Kg.K)	1250
Energie de cohésion kj/mol	29.6-35.4	Résistance à la traction (MPa)	30-60	Conductivité thermique (amorphe)	0.13

				T=473K) (J/smK)	
Enthalpie de fusion kj/mol	8.37-10	Allongement en traction (%)	1.0-5.0		
Paramètre de solubilité MPa	15.6-21.1	Module de flexion (MPa)	1400	La dilatation thermique 20-100 °c (µm/m.K)	1201
Température de transition K	373	Résistance aux chocs (J/m)	28		
Densité (20°C)	1.04-1.09	La dureté shore D	78	Température de ramollissement Vicat (°c)	100
		Module de cisaillement (MPa)	3200	Température de dégradation (°c)	A partir de 327

V-2-1-2 Les types du polystyrène

La consommation de plastiques connaît une croissance rapide dans le monde entier. Le polystyrène est l'un des principaux plastiques utilisés pour la production d'une variété de matériaux pour un large éventail d'applications. Les formes de polystyrène largement utilisées dans l'industrie sont : le polystyrène à usage général (GPPS), le polystyrène expansé (EPS), le polystyrène à haute résistance aux chocs (HIPS) et le polystyrène syndiotactique [25].

A/ Les polystyrènes à haute résistance aux chocs (HIPS)

Les polystyrènes à haute résistance aux chocs (HIPS) sont des thermoplastiques à base de polystyrène modifié par un élastomère. Ce système à deux phases, composé d'une phase caoutchouc et d'une phase polystyrène continue, constitue un système polymère qui est devenu un important polymère de base à l'échelle mondiale répondant aux besoins de milliers d'applications. Les spécialités d'incrustation, qui améliorent une ou plusieurs caractéristiques de performance, ont permis de repousser encore les limites des applications [26].

B/ Polystyrène syndiotactique (SPS)

Le polystyrène syndiotactique (SPS), avec son point de fusion de 270°C, a été présenté comme le premier plastique technique styrénique. Le SPS présente des propriétés totalement différentes de celles du polystyrène conventionnel, telles qu'une résistance chimique élevée et une excellente résistance aux fissures dues aux contraintes environnementales. Le SPS partage cependant une propriété majeure avec le PS conventionnel, à savoir une fragilité inhérente. Pour cette raison, le SPS est généralement modifié avec des durcisseurs en caoutchouc ou des fibres de verre renforcées. lorsque le SPS est renforcé par des fibres de verre, il présente une ténacité comparable à celle du PBT chargé de verre et du nylon 6-6 chargé de verre [26].

C/ Polystyrène expansé EPS

Les particules de polystyrène expansé, basées sur la polymérisation en suspension, sont transformées en mousse en trois étapes : pré-moussage, stockage temporaire et moussage final [26].

Les mousses EPS sont généralement constituées de très petites billes de polystyrène (94 % en poids) ayant un poids moléculaire de 160000-260000. Elles sont soufflées avec du pentane jusqu'à 6% en poids qui est partiellement libéré pendant ou (peu) après la production [26]. Le retardateur de flamme le plus couramment utilisé est l'hexabromocyclododécane (HBCD), présent à environ 0,6% en poids. En plus, des outre les matériaux de base, les fabricants peuvent également utiliser des déchets de PSE provenant des emballages[27].

Les principales applications de la mousse de particules de PSE basée sur la polymérisation en suspension sont l'isolation thermique et le secteur de l'emballage [26].

V-3 Applications**A/ Dans le domaine médical**

L'hyperkaliémie est un problème courant et potentiellement mortel rencontré dans de nombreux contextes cliniques. L'incidence de l'hyperkaliémie chez les patients hospitalisés a été estimée entre 1 et 10% aux États-Unis chaque année [28]. Le polystyrène sulfonate de sodium (PSS) ou Kayexalate est une résine échangeuse de cations couramment utilisée pour abaisser le taux de potassium corporel total chez les patients présentant une hyperkaliémie légère à modérée [28]. Il élimine le potassium de l'intestin en échange du sodium.

B/ Dans le domaine de traitement des eaux

Pendant la majeure partie de l'histoire de l'humanité, l'eau était disponible en abondance dans la plupart des régions du monde et constituait donc une ressource accessible pour la grande majorité de l'humanité. Malheureusement, ce n'est plus le cas aujourd'hui ; en 2015, selon les Nations unies, près de 800 millions de personnes n'ont pas accès à des sources d'eau salubre et propre, et ce chiffre ne cesse d'augmenter [29]. La pollution de l'eau est définie comme toute modification chimique, biologique ou physique de la qualité de l'eau qui a un effet néfaste sur les organismes vivants ou qui rend l'eau impropre à l'usage souhaité. Néanmoins, les effluents de colorants sont les contaminants identifiés les plus importants parmi les divers polluants des eaux usées, parce que la présence de ces colorants dans l'eau, même à très faible concentration, est hautement observable [29].

De grands efforts sont donc nécessaires pour exploiter des adsorbants prometteurs comme le polystyrène sulfoné. Le polystyrène sulfoné a été utilisé dans une étude sur l'élimination des colorant (congo red) dans les eaux usées de l'industrie [29].

Le polystyrène sulfoné, qui est l'un des déchets solides, a été utilisé dans une étude sur la réduction dans les eaux usées de la galvanoplastie. Ce premier a un effet considérable sur le pourcentage de réduction de ces métaux lourds comme le Plomb et le Cadmium [30]. Ainsi, le polystyrène sulfoné suggère une élimination efficace des contaminants des eaux souterraines, en particulier des métaux lourds et constitue un moyen pratique de l'assainissement des eaux souterraines [30].

VI- INTERACTION POLYMERES SURFACTANT

Dans les systèmes composés des polymères et de tensioactifs chargés de manière opposée, les interactions sont plus prononcées, souvent accompagnées d'une séparation de phases [31]. Il existe deux mécanismes d'interaction entre les polymères et les tensioactifs qu'il convient de souligner : électrostatique et hydrophobe [32]. Les micelles formées par les molécules tensioactives peuvent être associées à des segments polymères hydrophobes. A des concentrations élevées de tensioactif, seules des micelles sans tensioactif se forment en solution. Lorsqu'il y a une interaction entre le polymère et le tensioactif, les propriétés de ce système (mélange) changent, ceux-ci peuvent être détectés par diverses techniques telles que la conductimétrie, la viscosimétrie, la rhéologie et la tensiométrie [33,34].

VI-1 Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) correspond à la concentration en tensioactif dans un milieu à partir de laquelle il y aura formation des micelles de façon spontanée.

VI-2 Concentration d'agrégation critique (CAC)

La concentration d'agrégation critique (CAC) est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit. Agrégation qui veut dire formation d'agrégats du tensioactif, c'est-à-dire de micelles liées au polymère début de formation de complexe

VI-3 Concentration de saturation X_2

La concentration de saturation (X_2) est la concentration à laquelle les chaînes de polymère soient saturées de tensioactifs où début de formation des micelles libres en tensioactif.

Références

- [1] La définition des polyélectrolytes, polyampholytes, polyacides et polybases provient des définitions de l'IUPAC „2067, (2006)”.
- [2] Venugopal V(2016).Marine Polysaccharides.New york. État Unis.
- [3] Ahmed S, Kram S (2017).Chitosan: Derivatives, Composites and Applications.
- [4] Averous LR, Halley JP (2014).From Genetic Engineering to Green Applications.
- [5] Alerts B, Johnson L, Raff R, Walter E (1998). Cell biology.Garland Publishing. 91:401-405. doi: 10.1093/aob/mcg023.
- [6] Netz RR, Joanny JF (1999). Macromolecules, 32: 9026.
- [7] Mande M (1988). Encycl. Polym. SCi. Eng.
- [8] Boudjellal N (2009). Mémoire de magister Université de Tlemcen, Algérie.
- [9] KronbegB, Holmberg K, Lindman B (2014). Surface chemistry of surfactants and polymers.
- [10] Hadj Mohammed A (2013). Mémoire de master Université de Tlemcen, Algérie.
- [11] Holmberg K (2001).Current Opinion in Colloide & Interface Science, 6: 350.
- [12] Clint JH (1992). Surfactant aggregation. Blackie & Son Ltd. 76. 742 (1992).
- [13] Róžańska S, Róžański J (2020).J. Dispers. Sci. Technol. 41: 733–741. doi: 10.1080/01932691.2019.1611442.
- [14] Costa T, D'Azevedo D, Stewart B, Knaapila M,Valente AJM, Kraft M, Scherf U, Burrowsa HD (2015).Polym. Chem.6:8036–8046. doi: 10.1039/c5py01210d.
- [15] Gummel J (2006). Thèse de doctorat Université d'Orsay (Paris-sud 11), France.
- [16] Taillet R,Villain L, Febvre P (2009).Dictionnaire physique 2^{ème} édition.France

- [17] Martins CR, Ruggeri G, De Paoli MA (2003). J. Braz. Chem. Soc. 14: 797–802. doi: 10.1590/S0103-50532003000500015.
- [18] Ngadiwiyana, Purbowatiningrum RS, Prasetya N.B (2018). J. Phys. Conf. Ser. 1025. doi: 10.1088/1742-6596/1025/1/012133.
- [19] Andrade BTN, Bezerra AC, Calado CR (2019). Rev. Mater. 24. doi: 10.1590/s1517-707620190003.0732.
- [20] Erner A (2005). Thèse de doctorat Ecole des mines de Paris, France.
- [21] Ishihara N, Kuramoto M, Uoi M (1987). U.S. Pat. 4,680,353 .
- [22] Natta G, Pino P, Mantica E, Danusso F, Mazzanti G, Peraldo M (1956). Chim. Ind. 38:124-128.
- [23] VanKrevelen DW, Te nienhuis K (2009). Properties of Polymers, 4^{ème} éd. Amsterdam.
- [24] Trtignon JP, Verdu J, Piperaud M, Dobraczynski A (2006). Précis de Matières Plastiques. Structures-Propriétés, Mise En Oeuvre, Normalisation, 4^{ème} éd.
- [25] Ruziwa D, Chaukura N, Gwenzi W, Pumure I (2015). J. Environ. Chem. Eng. 3: 2528–2537. doi: 10.1016/j.jece.2015.08.006.
- [26] Scheirs J, Priddy DB (2003). Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers, 1^{er} éd , australie.
- [27] Luis F, Moncayo G (2014). Handbook of Environmental Chemistry doi: https://doi.org/10.1007/698_2017_122.
- [28] Kessler C, Valdez NGK, Xie H, Geiger B (2011). J. Hosp. Med. 6: 136–140. doi: 10.1002/jhm.834.
- [29] Al-Sabagh AM, Moustafa YM, Hamdy A, Killa HM, Ghanem RT, Morsi RE (2018). Egypt. J. Pet., vol. 27 :403–413. doi: 10.1016/j.ejpe.2017.07.004.
- [30] Omapas MR (2015). J. Eng. Sci. Technol., vol:24–35.
- [31] Onesippe C (2005). Thèse de doctorat, Montpellier II, France.

- [32] Beheshti N, Zhu K, Kjoniksen AL, Nyström B (2008). Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 328: 79–89.
- [33] Xin X, Xu G, Wu D, Li Y, Cao X (2007). Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 305: 138–144.
- [34] Onésippe C, Lagerge S (2008). Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 330:201– 206.

An orange scroll-shaped border frames the text. It features a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and small circular details at the corners.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. MODE DE SYNTHÈSE

La méthode utilisée pour la sulfonation homogène est décrite de la manière suivante : une solution d'acétylsulfate a été préparée dans un bécher, avec les quantités de dichlorométhane (3mL), d'anhydride acétique (5mL) et d'acide sulfurique (2mL). Tout d'abord, la solution de dichlorométhane et d'anhydride acétique est refroidie dans un bain de glace jusqu'à la température de 4°C. Ensuite, l'acide sulfurique a été ajouté avec précaution. Cette solution a été maintenue sous agitation magnétique pendant 10 minutes. L'agent sulfonant a été préparé immédiatement avant son utilisation dans la réaction de sulfonation [1].

Pour la réaction de sulfonation, une quantité de 5g de polystyrène a été dissous dans le dichlorométhane dans un ballon tricol (250mL), et sous agitation magnétique pendant 10 min pour assurer la solubilité totale, puis on ajoute l'agent de sulfonation, et on commence la réaction pendant 24h dans une température entre 40 et 45 °C.

II. MODE DE CARACTERISATION

II.1. Viscosimétrie

La viscosimétrie est l'une des méthodes empiriques les plus très utiles pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, la perturbation de l'écoulement du fluide due à la présence de macromolécules dissoutes dans ce dernier conduit à une augmentation de la viscosité du système. Cette augmentation de viscosité devient d'autant plus importante que le volume hydrodynamique de la macromolécule devient plus grand [2].

Les propriétés de la viscosité peuvent être transformées par la difficulté de l'écoulement des molécules les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires [3].

II.1.2. Les différentes expressions de viscosité

On désigne par η la viscosité de la solution (absolue ou dynamique). Son unité est le poise « dyn. Sec / cm² ou g/ sec. Cm ». η et η_0 sont calculées à partir de la viscosité cinématique $\eta_{ciné}$ qui découle de la loi de poiseuille.

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = K \cdot t \quad (1)$$

Avec ρ : est la densité du solvant, K est une constante du capillaire et t le temps d'écoulement de la solution. L'unité de la viscosité cinématique est le stockes.

Les autres expressions de viscosité sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous où C'est la concentration du polymère en g/dl ou en g/ml.

Tableau II.1 : Les différentes expressions de la viscosité

Type de viscosité	Expression	Unité
Viscosité relative η_{rel}	$\frac{\eta}{\eta_0}$	Sans
Viscosité spécifique η_{sp}	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$	Sans
Viscosité réduite η_{red}	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\eta_{sp}}{C}$	dL/g ou mL/g
Viscosité inhérente η_{inh}	$\frac{1}{C} \ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$	dL/g ou mL/g
Viscosité intrinsèque $[\eta]$	$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)$	dL/g ou mL/g

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée. Elle est déterminée par extrapolation à concentration nulle du tracé de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère.

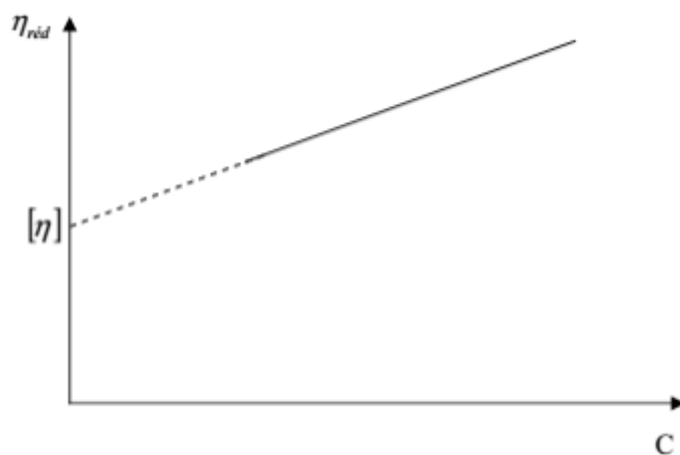


Figure II.1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

Pour déterminer la masse macromoléculaire moyenne M_v , il existe plusieurs expressions de la viscosité intrinsèque, citons à titre d'exemple :

- Relation de Staudinger pour les polymères linéaires de structure peu flexibles :

$$[\eta] = k.M \quad (2)$$

- Relation de Mark-Houwink est une équation empirique pour les chaînes macromoléculaires flexibles :

$$[\eta] = k.M^\alpha \quad (3)$$

Où α et k sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné. Cette équation conduit à la détermination de la masse macromoléculaire viscosimétrique lorsque le polymère étudié est un polymère polydisperse.

II.1.3. Appareillage

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat 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.

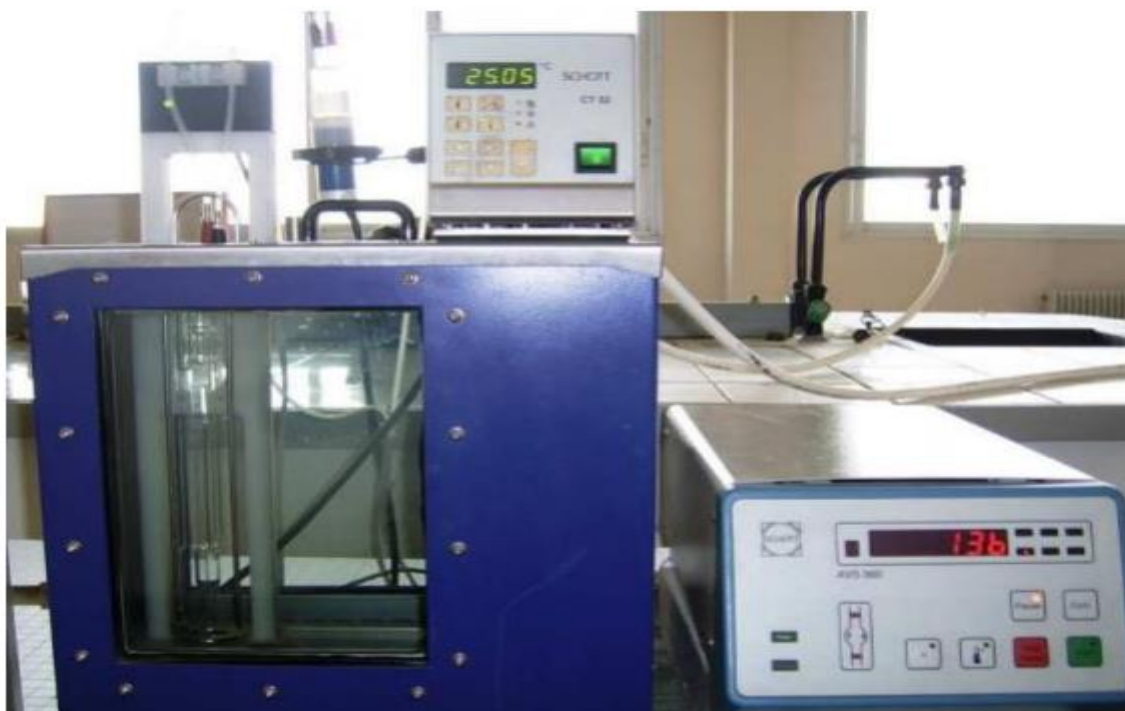


Figure II.2 : Viscosimètre à capillaire type Ubbelohde

II.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.2.1. Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet d'accéder directement à l'information moléculaire par la sonde des liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés.

II.2.2. Appareillage



Figure II.3 : Appareil de spectroscopie infrarouge Rigaku Miniflex 600

II.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique est une famille de techniques destinées à caractériser les matériaux par l'étude de grandeurs physiques ou chimiques fonction de la température et du temps. Les techniques d'analyse thermique les plus utilisées sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'ATG comprend le suivi de la perte de poids de l'échantillon en fonction de la température, l'utilisation de cette analyse dans les applications des polymères revient à étudier leur stabilité et leur décomposition.

II.3.1. Appareillage

L'équipement utilisé dans ce travail est la marque TA Q600. Les analyses ont été effectuées entre 50 et 600°C, à 10°C par minute, dans l'air et 1 bar de pression.



Figure II.4 : Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG

II.4. Conductimétrie

La conductimétrie est une méthode d'analyse qui est basée sur le pouvoir de déplacement des ions en solution sous l'effet d'un champ électrique. Les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions : les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les anions dans le sens inverse.

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

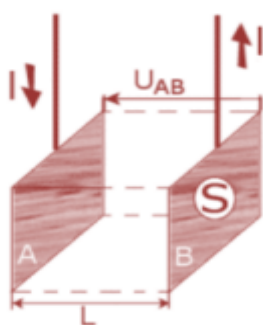


Figure II.5 : Schéma d'une cellule électrolytique

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

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (4)$$

Où, K (m^{-1} ou cm^{-1}) : est la constante de cellule, σ : conductivité de la solution et R (Ω) : résistance de la solution.

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

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (5)$$

II.4.1. Appareillage

Pour mesurer la conductivité nous avons utilisé un conductimètre Radiomètre, MeterLab, CDM 210. Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1) ^\circ C$ à l'aide d'un thermostat à circulation. La valeur de la conductivité affichée directement sur l'appareil.



Figure II.6 : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique, MeterLab, CDM 210

II. 5. Potentiométrie

La présence d'un grand nombre de sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire a un impact sur la dissociation de chaque fonction. Cette action est causée à la fois par l'impact du site immédiatement adjacent à la fonction considérée et par la charge la plus éloignée. L'ionisation des polyacides et des bases fait intervenir des phénomènes relativement faciles à mesurer expérimentalement. L'explication des courbes obtenues dépendent de la taille et de la forme du polymère étudié.

Une diminution du pKa est généralement observée lorsque le pH d'une solution polybasique diminue. Le dernier paramètre se stabilise lorsque le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning ξC^* [5].

La diminution du pH permet le passage de sphères compactes à des sphères expansées. Lorsqu'un acide est ajouté, les groupements basiques externes sont préférentiellement ionisés. Ainsi, quand le nombre de charges générées au sein de la chaîne atteint une valeur critique, la structure est ouverte [6].

II.5.1. Appareillage

L'étude potentiométrique a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre Denver Modèle 225 utilisant des électrodes de verre combinées comme illustré dans la figure 7.

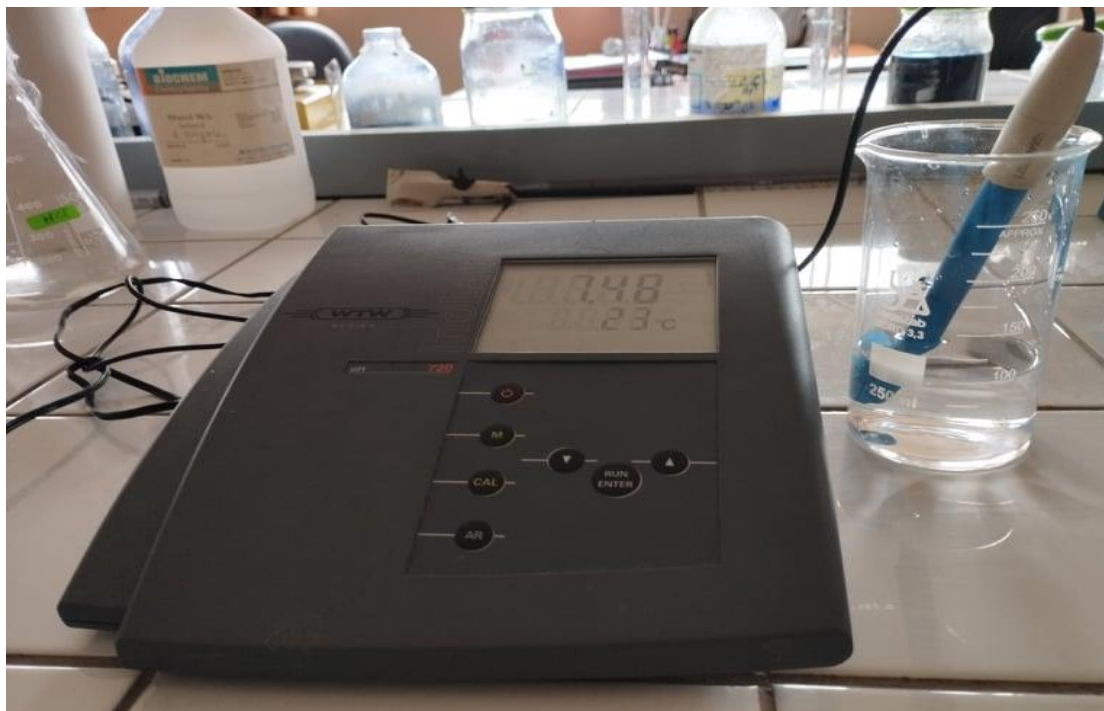


Figure II.7 : pH-mètre Denver Instruments Model 225

Références

- [1] Andrade BT, Bezerra AC, Calado CR (2019). *Rev. Mater.* 24:3. doi: 10.1590/s1517-707620190003.0732.
- [2] Bouras B (2013). Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [3] Hocine T (2018). Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [4] Kousksou T, Jamil A, Zerouali Y, Dumas JP J (2007). *Chemical Engineering Science* 62: 6516 – 6523. doi:10.1016/j.ces.2007.07.008.
- [5] Manning GS (1969). *J. Chem Phys*, 5: 924.
- [6] Sun SF (2004). *Physical Chemistry of Macromolecules*. 2^{ème} Edition, Wiley Interscience Publication..

An orange scroll-shaped border with decorative curls at the corners and ends, framing the text.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction

Les interactions entre les tensioactifs ioniques et les polyélectrolytes suscitent l'intérêt ces dernières années, il a été une grande importance dans divers domaines de recherche [1].

Dans cette étude nous sommes intéressés à étudier les interactions en solution aqueuse entre le polystyrène sulfoné (PSS) et le cocamidopropylbetaine (CAPB). Ce dernier est un tensioactif zwitterionique portant des centres cationiques et anioniques à $T=25^{\circ}\text{C}$, à des différentes concentrations en polymère et en tensioactif au-dessus et au-dessous de la concentration micellaire critique CMC. Ainsi, l'effet du sel est quantifié.

II. Caractérisation physicochimique du polystyrène sulfoné PSS

II-1 Analyse thermogravimétrique

C'est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température sous atmosphère contrôlée [2]. La Figure III.1 représente les thermogrammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) du polystyrène sulfoné (PSS) et polystyrène expansé (PSE), ils sont suivis par les thermogrammes de thermogravimétrie différentielle (DTG) (Figure III.2).

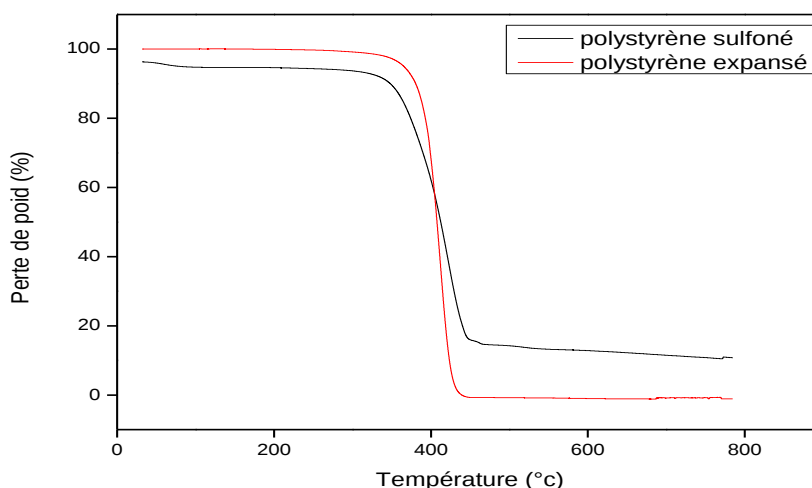


Figure III.1 : Analyse thermogravimétrique de polystyrène expansé et polystyrène sulfoné

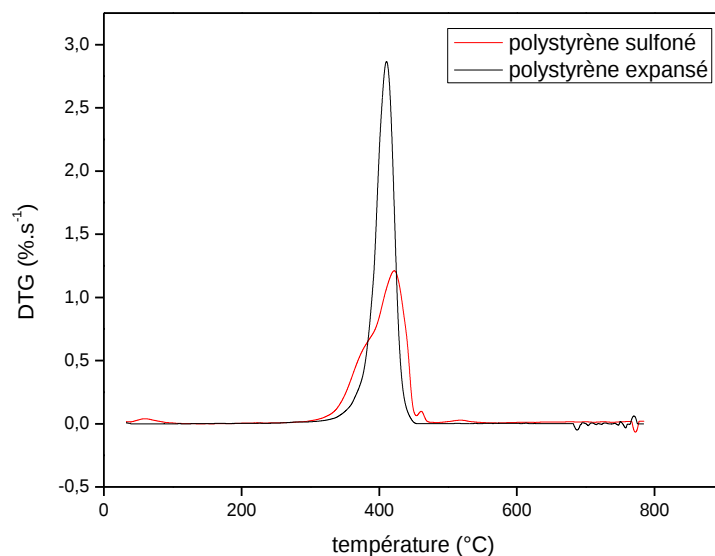


Figure III.2 : Thermogravimétries différentielles de PSS et PSE

Dans les deux thermogramme (TGA) et (DTG), le polymère commence à dégrader autour de 240-250 °C. Le poids est fortement diminué pour les deux polymères mais pour le polystyrène expansé PSE diminué jusqu' à 0% plus que le polystyrène sulfoné PSS 15 % entre 340 et 450 °C avec une température de décomposition égale à 410 °C [3], la dégradation finale se situe à 450 °C, aussi il y a une autre perte de masse environnant de 80 °C correspondant à la dégradation de solvant.

II-2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Figure III.3, montre le spectre infrarouge correspondant à polystyrène sulfoné (PSS) et le polystyrène (PS).

Le spectre FTIR a été réalisé sur la gamme de nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} . Le spectre de polystyrène est interprété comme suite : la bande de CH aromatique est signalée environ 3000 à 3100 cm^{-1} et la bande de vibration de la déformation de C-C est signalée autour de 1454 cm^{-1} mais pour l'analyse des groupes sulfoniques de polystyrène sulfoné, les bandes sont présentées sur une gamme de 800 à 1400 cm^{-1} . Les bandes de vibration du groupe sulfonique SO_3^- sont à environ 1040 et 1180 cm^{-1} et les bandes entre 906 cm^{-1} et 750 cm^{-1} sont associés à la vibration de la déformation C-H du cycle aromatique. L'absorption à 1127 cm^{-1} résulte d'un anion sulfonates attaché à un cycle phényle [3,4].

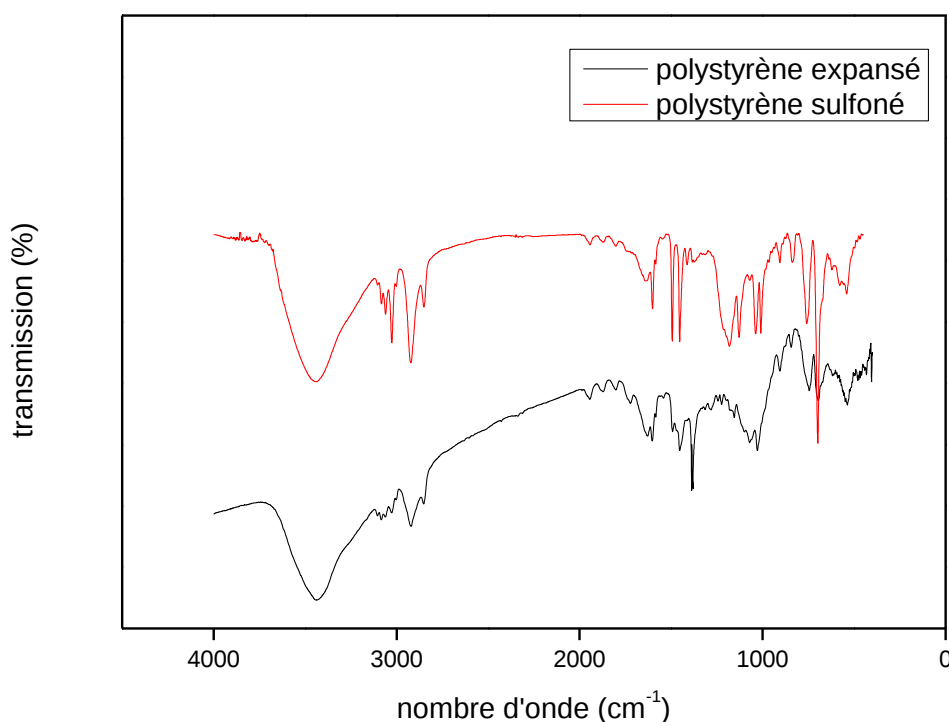


Figure III.3 : Les spectres infrarouges de polystyrène sulfoné et polystyrène expansé.

II-3 Effet de sel sur la viscosité réduite

La Figure III.4, représenté la variation de la viscosité réduite du polystyrène sulfoné PSS en fonction de sa concentration à $T=25\text{ °C}$ sans et avec le sel CaCl_2 .

En absence du sel, on remarque que la viscosité réduite du polymère diminuée lorsque la concentration augmente. En effet, ce polymère montre le comportement d'un polymère chargé (polyélectrolyte). En présence le CaCl_2 , on remarque que le comportement du polymère est totalement changé. En conséquence, la viscosité réduite varie linéairement avec la concentration du PSS suite à l'écrantage des charges (effet de sel), obtient donc le comportement d'un polymère neutre.

L'extrapolation à concentration nulle, nous a permis de déterminer la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du PSS qui est de l'ordre de 29 mL/g .

La valeur de la viscosité intrinsèque, nous permettent d'atteindre la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique du PSS ($M_v = 153690,12\text{ g/mol}$) à partir de l'équation de Mark-

Houwink (1), et la concentration critique de recouvrement $C^* = 3,44 \cdot 10^{-2} \text{ g/mL}$ à partir de l'équation (2).

$$[\eta] = 0.416 \cdot 10^{-2} M_v^{0.741} \quad (\text{III. 1})$$

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (\text{III. 2})$$

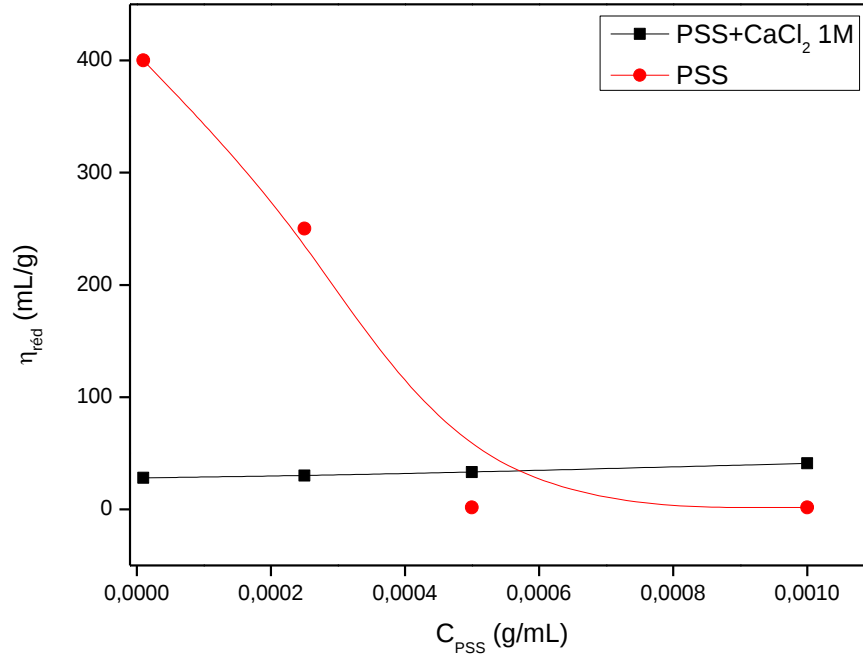


Figure III.4: Variation de la viscosité réduite du PSS en fonction de sa concentration à $T=25^\circ\text{C}$ en absence et en présence du sel

III. Caractérisation conductimétrique

Le conductimètre est l'une des techniques les plus utilisées pour la détermination de la concentration micellaire critique CMC des tensioactifs ioniques, et étudier les interactions polymère-tensioactif.

III-1 Détermination de la concentration micellaire critique CMC

On remarque que la conductivité du cocamidopropylbétaine varie en fonction de sa concentration dans deux régions différentes (Figure III.5), la première région est réservée pour des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique ($\text{CMC} = 0,803 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$). Cette concentration représente le début de la formation des micelles du surfactant. La deuxième région pour des concentrations supérieures à CMC. La conductivité

augmente en fonction de la concentration avec une faible pente par rapport à la première région. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au-delà de la CMC il y a une condensation des contre ions sur les micelles formées qui se implique une diminution des nombres de porteurs de charges et donc la conductivité diminuée [5].

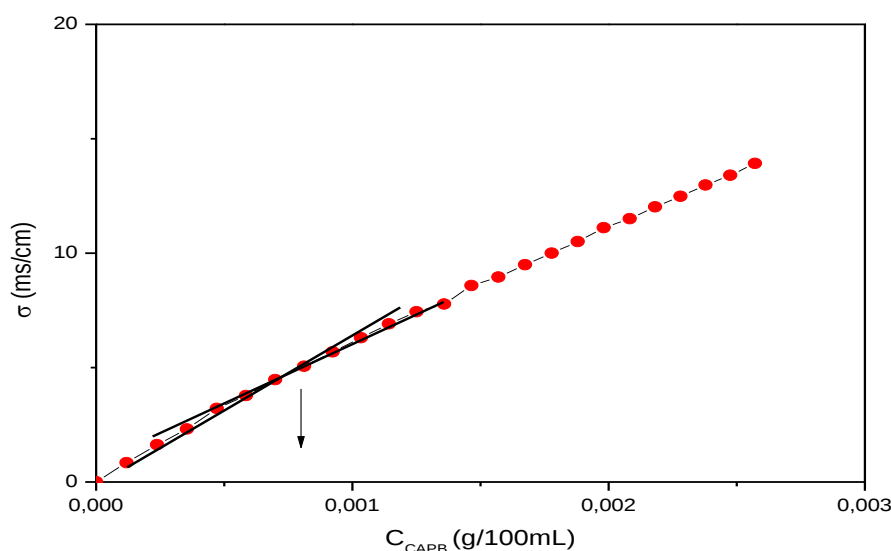


Figure III.5 : Variation de la conductivité du cocamidopropylbétaine en fonction de sa concentration à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

III-2 Influence du polystyrène sulfoné sur la micellisation de tensioactif

Les figures III.6, III.7 et III.8 montrent la variation de la conductivité du polystyrène sulfoné PSS en fonction de la concentration de CAPB ajouté à pH différents.

On remarque qu'il y a deux ruptures de pente, c'est le cas général lorsqu'on a une interaction de mélange polymère-tensioactif, cette fragmentation est associée à l'initiation de l'interaction entre le tensioactif et le polymère, et on l'a nommé par la concentration d'agrégation critique (CAC), à ce point on observe la formation des agrégats de tensioactif. Autrement dit la formation des micelles liées au polymère et l'autre point appelé la concentration de saturation du polymère X2. A cette concentration, on a la saturation du polymère par le surfactant. Alors la formation des micelles libres c'est-à-dire ne sont pas liées avec le polymère. Après avoir atteint la CAC, il y a une évidente diminution de la pente causée par la réduction de la mobilité des ions libres de tensioactif de la solution qui se trouvent gênés devant la formation des agrégats liés au polymère [6]. Les ions libres du

CAPB ne contribuent plus à la conductivité de la solution par rapport aux mêmes ions dans les micelles.

D'après les graphes, on remarque que la conductivité du polymère varie en fonction de la concentration de CAPB, bien que le taux de cette augmentation soit différent pour chaque milieu de pH. La conductivité dépend de la mobilité et de nombre d'ions présents dans la solution, et dans ce cas le tensioactif utilisé porte des charges positives et des charge négatif (zwitterionique), donc lorsque on l'ajout à la solution de polymère, le nombre des ions augmente dans le milieu réactionnel et par conséquent il s'implique une augmentation de la conductivité. Il est important de noter que l'état d'ionisation de l'agent de surface zwitterionique dépend aussi du pH de la solution, donc plus le milieu réactionnel devient basique plus qu'il y a une augmentation de la conductivité [7].

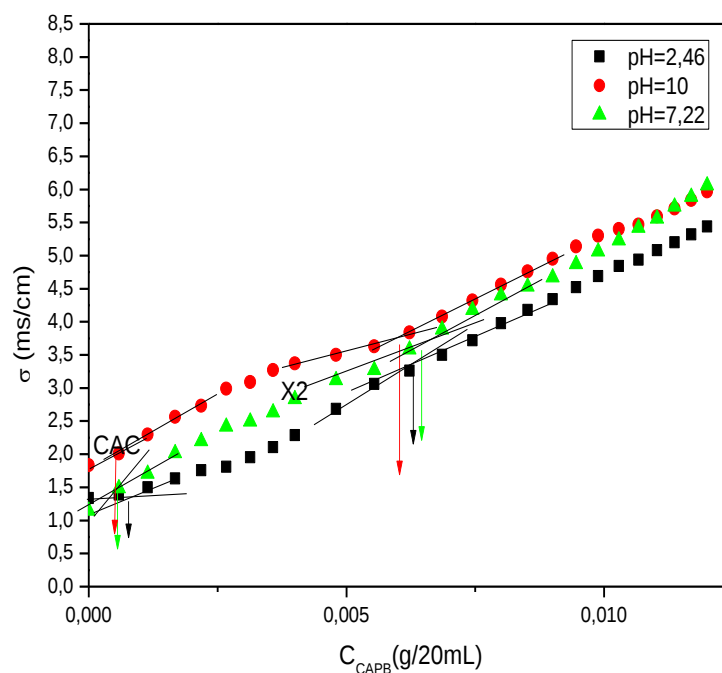


Figure III.6 : Variation de la conductivité du PSS ($C=1 \cdot 10^{-3}$ g/mL) en fonction de CAPB ($C=0.024$ g/mL)

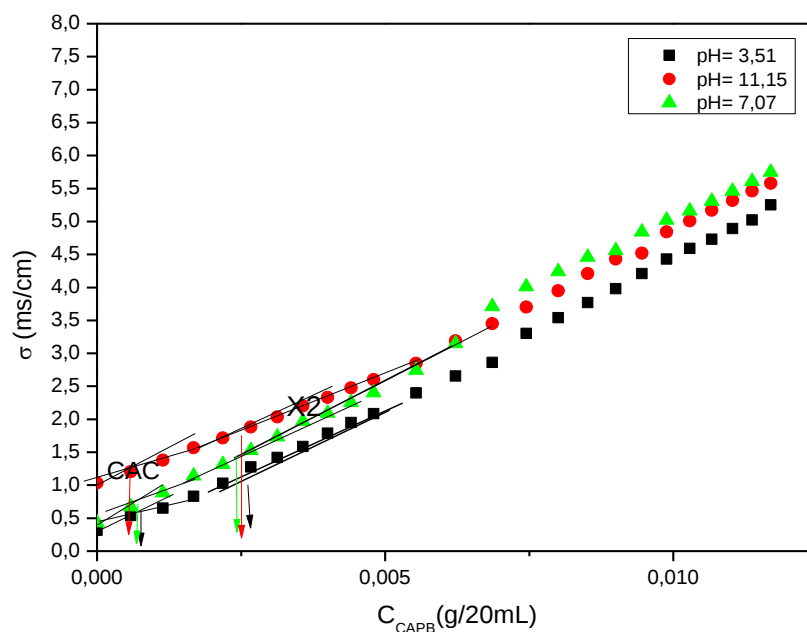


Figure III.7 : Variation de la conductivité du PSS ($C=1 \cdot 10^{-4}$ g/mL) en fonction de CAPB ($C=0.024$ g/mL)

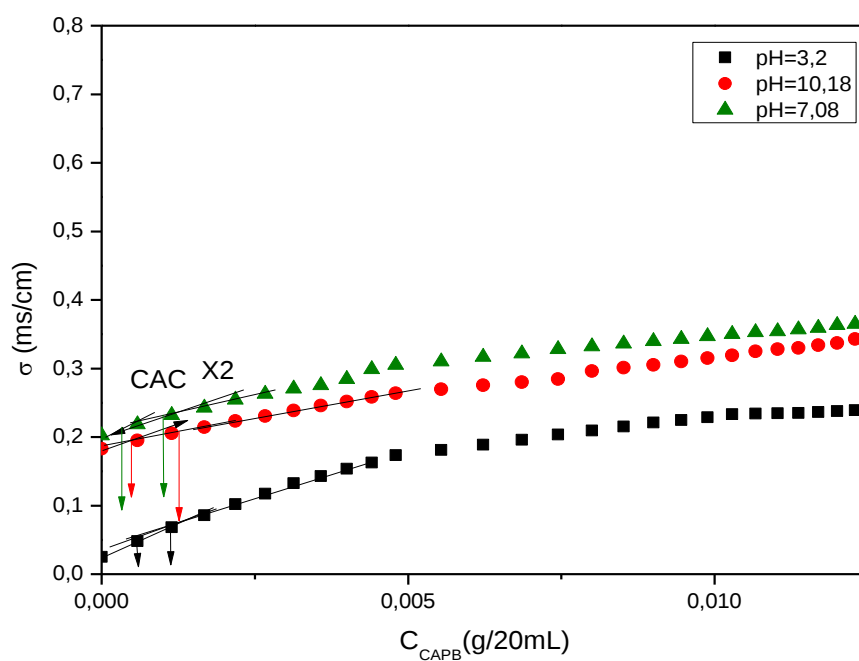


Figure III.8: Variation de la conductivité du PSS ($C=1 \cdot 10^{-5}$ g/mL) en fonction de CAPB ($C=0.024$ g/mL)

D'après les données du tableau III.1, on remarque que les valeurs de CAC et X_2 diminuent en fonction du pH de la solution. Plus le milieu devient basique les valeurs de CAC et X_2 diminuent sauf dans le cas lorsqu'on a une faible concentration (régime dilué) et à pH basique les valeurs de CAC et X_2 augmentent.

Tableau III.1 : Concentrations caractéristiques (CAC et X_2) en fonction de la concentration de polystyrène sulfoné à $C_{CAPB}=0.024$ g/mL

C_{PSS} (g/mL)	pH	CAC (g/mL)	X_2 (g/mL)
10^{-3}	2,46	$7,64.10^{-4}$	$6,3.10^{-3}$
	7,22	$5,73.10^{-4}$	$6,26.10^{-3}$
	10	$4,91.10^{-4}$	$6,02.10^{-3}$
10^{-4}	3,51	$7,58.10^{-4}$	$2,69.10^{-3}$
	7,07	$6,48.10^{-4}$	$2,23.10^{-3}$
	11,15	$5,14.10^{-4}$	$2,45.10^{-3}$
10^{-5}	3,36	$5,92.10^{-4}$	$1,08.10^{-3}$
	7,37	$3,18.10^{-4}$	$9,32.10^{-4}$
	10,16	$4,77.10^{-4}$	$1,12.10^{-3}$

La figure III.9, montre la variation de la conductivité du polystyrène sulfoné en fonction de la concentration de CAPB.

La CAC est toujours inférieure à CMC, ce qui signifie la formation de la micelle est moins favorable que la formation des complexe polymère-tensioactif à l'échelle énergétique.

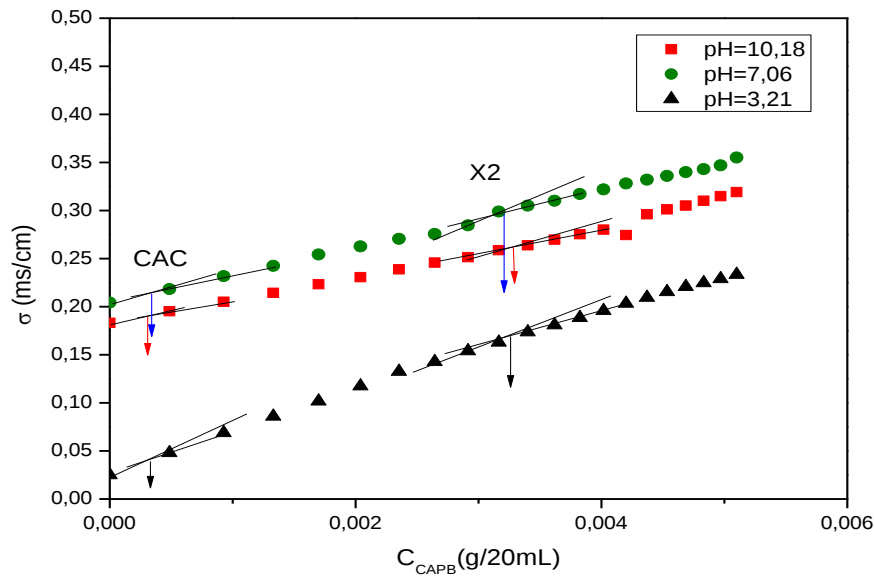


Figure III.9: Variation de la conductivité du PSS ($C=1 \cdot 10^{-5}$ g/mL) en fonction de CAPB ($C=0.0102$ g/mL)

Tableau III.2 : Concentrations caractéristiques (CAC et X2) en fonction de concentration de polystyrène sulfoné a $C_{CAPB}=0.0102$ g/mL

C_{PSS} (g/mL)	pH	CAC (g/mL)	X ₂ (g/mL)
10^{-5}	3.2	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$
	7.06	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$
	10.18	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$

Dans cette région on a dosé le polystyrène sulfoné à ($C=10^{-5}$ g/mL) par une solution de CAPB ($C=0.0102$ g/mL), la conductivité du polystyrène sulfoné augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de CAPB, aussi on remarque d'après le tableau III.2, qu'il y a un effet de pH, plus le milieu devient basique les valeurs de CAC et X₂ diminuent.

D'après, les figures III.10 et III.11, on remarque que la conductivité du polystyrène sulfoné PSS diminuée lorsque la concentration en surfactant augmente. Cette augmentation

est due à la formation des contre ions de tensioactif et par l'écrantage des charges de polymère.

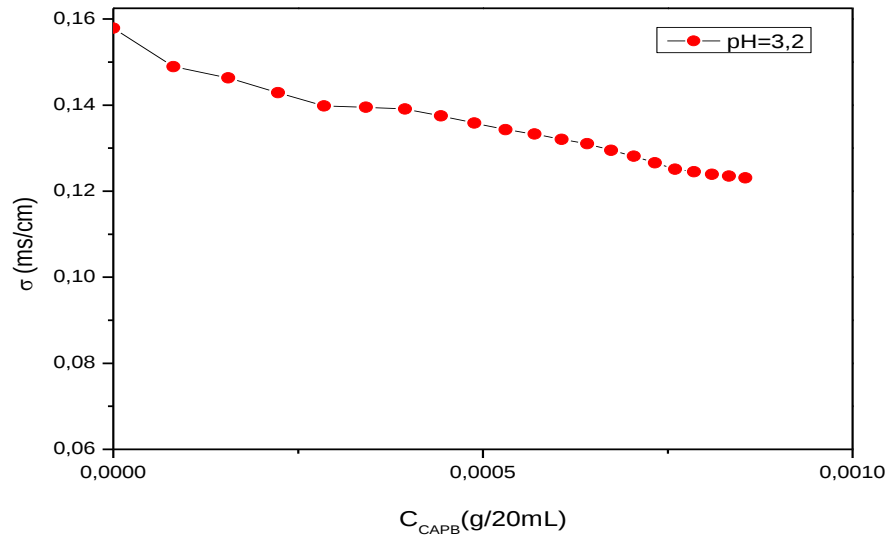


Figure III.10 : Variation de la conductivité du PSS ($C= 10^{-4}$ g/mL) en fonction de CAPB ($C=1.71 \cdot 10^{-3}$ g/mL)

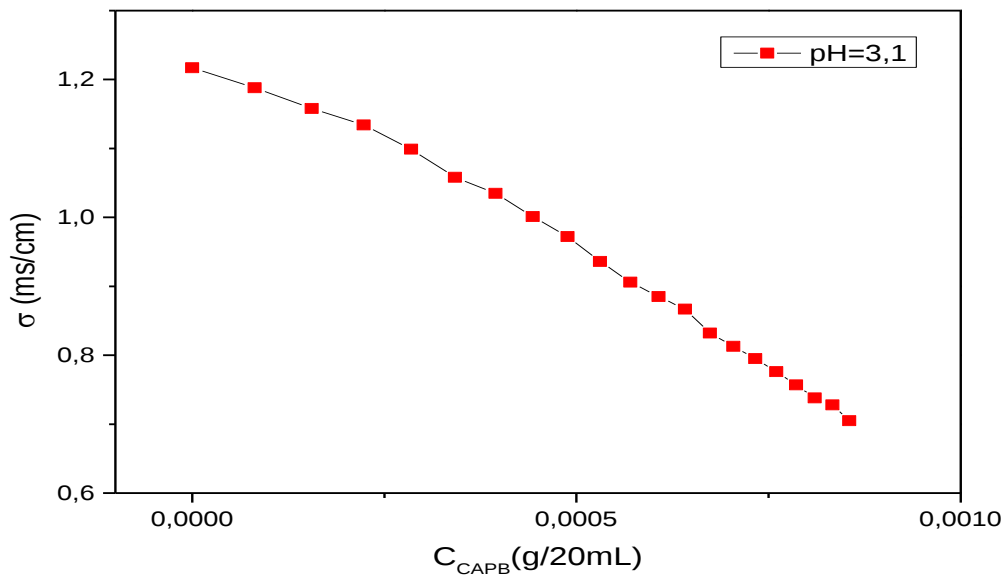


Figure III.11 : Variation de la conductivité du PSS ($C= 10^{-3}$ g/mL) en fonction de CAPB ($C=1.71 \cdot 10^{-3}$ g/mL)

Basant sur les données illustrées dans le tableau III.1, et en traçant la courbe de variation des concentrations caractéristiques (CAC et X2) en fonction de la concentration du polystyrène sulfoné. La CAC décroît lorsque la concentration en polymère augmente. Aussi, X2 augmente linéairement quand la concentration en polymère augmente.

L'extrapolation à concentration nulle de la courbe de X2, représente la valeur proche de la CMC du CAPB ($C=0,86.10^{-3}\text{g/mL}$).

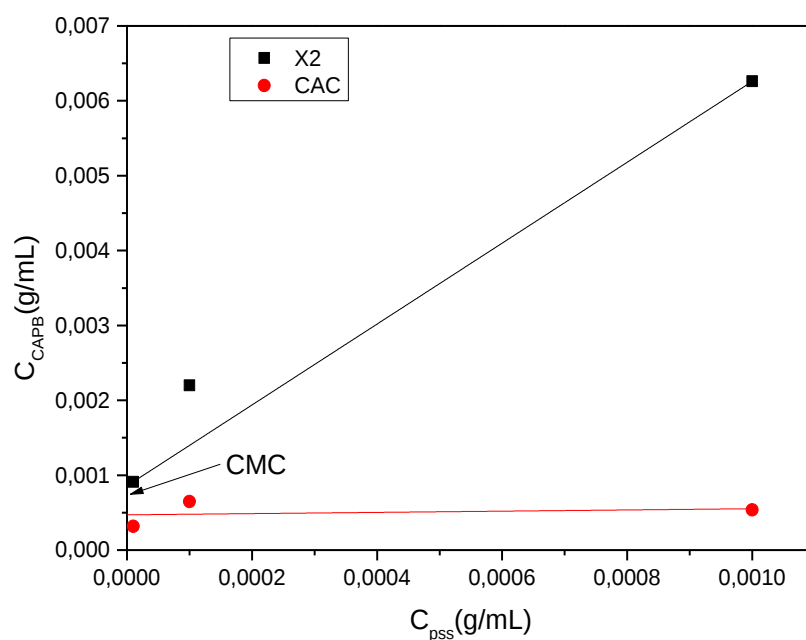


Figure III.12: Variation des concentrations caractéristiques (CAC et X2) en fonction de C_{pss}

III-3 Effet de sel sur la conductivité de polystyrène sulfoné

La figure III.13, montre la variation de la conductivité du polystyrène sulfoné aux différentes proportions de concentration du NaCl. On remarque que la conductivité augmente en fonction de la concentration du polystyrène sulfoné, mais le taux de cette augmentation est différent pour chaque concentration de NaCl ajouté, d'après le graphe la conductivité de PSS augmente légèrement après l'ajout de NaCl=1M. Lorsque la concentration augmente de 4 fois NaCl ($C=4\text{M}$), une forte augmentation de conductivité observé car le nombre des ions augmente dans le milieu.

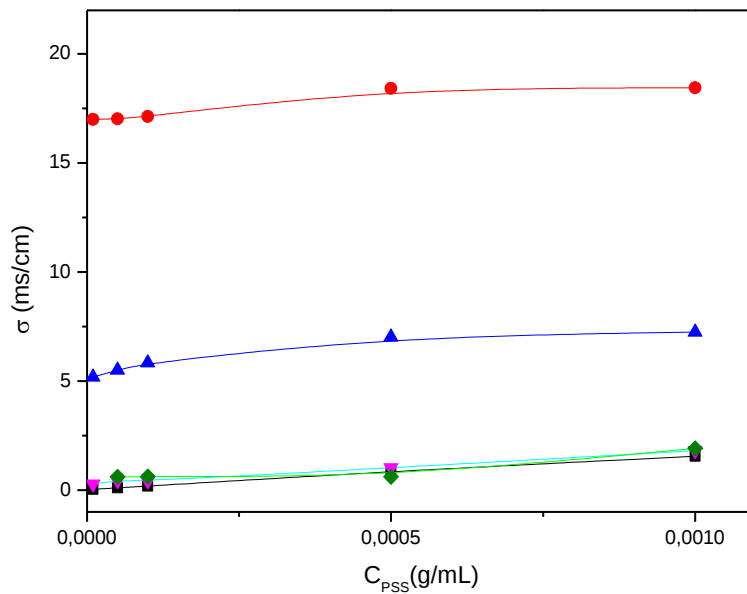


Figure III.13: Variation de la conductivité du PSS en absence et en présence des sels :

■ polystyrene sulfoné (PSS), ● -en présence de NaCl (4M)1%, ◆ -en présence de NaCl (1M)1%, ▲ -en présence de NaCl (4M)0.5%, ▼ -en présence de NaCl (1M)0.5%.

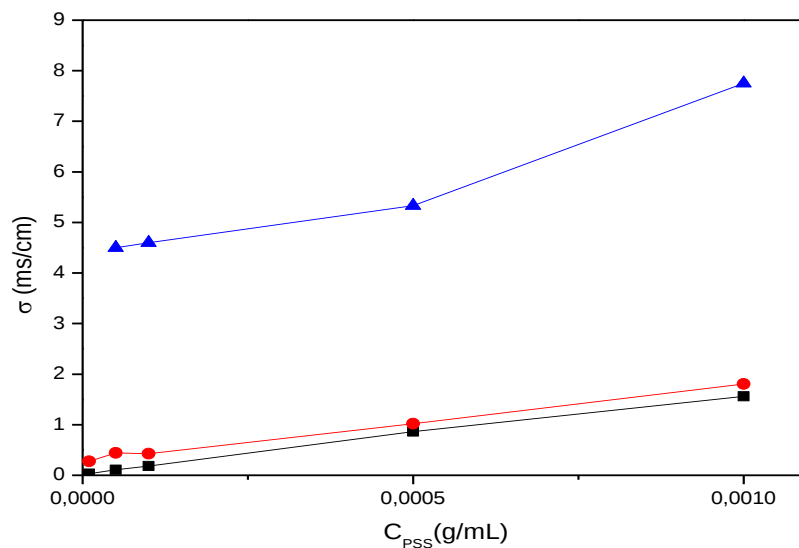


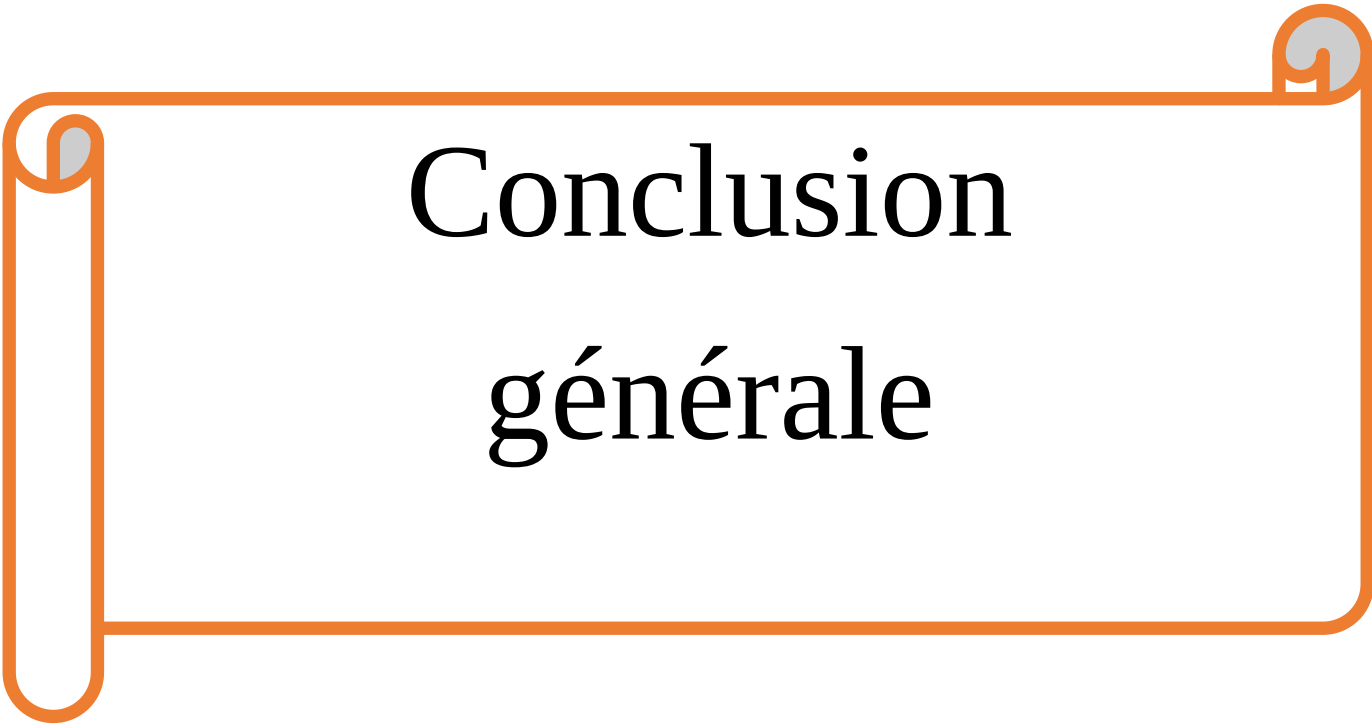
Figure III.14: Variation de la conductivité du PSS en absence et en présence des sels.

■ polystyrene sulfoné (PSS), ● -en présence de NaCl (1M)1%, ▲ -en présence de CaCl₂ (1M) 0.5%,

La figure III.14, montre la variation de la conductivité du polystyrène sulfoné en présence du NaCl et CaCl₂. On remarque que la conductivité augmente légèrement après l'ajout du NaCl (C=1M), mais lorsqu'on ajoute le sel divalent (CaCl₂) la mobilité et le nombre des ions augmentent qui s'implique une forte augmentation de la conductivité.

Références

- [1] Merchan-Arenas DR, Murcia-Patiño A F, Cortés-Castillo L E, Kouznetsov V. V (2017) . Chem. Eng. Trans.57:631–636 . doi: 10.3303/CET1757106.
- [2] Achchaq F, Djellab K, Marmoret I, Beji H (2009). des Technol. Innovantes, Amiens.23 : 3214–3219. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.018
- [3] Martins C R, Ruggeri G, De Paoli M A.(2003).J. Braz. Chem. Soc. 14: 797–802, doi: 10.1590/S0103-50532003000500015.
- [4] Andrade BT, Bezerra AC, Calado C R.(2019).Rev. Mater.doi: 10.1590/s1517-707620190003.0732.
- [5] Tennouga L, Mansri A, Medjahed k, Chetouani A, Warad I.(2015).J. Mater. Environ. Sci. 6: 2711–2716.
- [6] Tennouga L, Medjahed K, Mansri A, Desbrières J.(2013).Polym. Bull. 70: 97–103. doi: 10.1007/s00289-012-0783-1.
- [7] Bratovcic A, Nazdrajic S, Odobasic A, Sestan I.(2018), Int. J. Mater. Chem.8: 31–37, doi: 10.5923/j.ijmc.20180802.02.

An orange border that resembles a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text.

Conclusion générale

Dans ce travail, les propriétés physicochimiques du système (polystyrène sulfoné/cocamidopropylbetaine) [PSS - CAPB] en solution aqueuse ont été reportées par conductimétrie et viscosimétrie. Les deux méthodes montrent l'image complète de cette interaction des systèmes qui peuvent être obtenus en combinant différents résultats.

Notre travail a été divisé en deux parties, la première a été affectée à la caractérisation par rhéologie, spectroscopie infrarouge (FTIR) et l'analyse thermogravimétrie (ATG).

L'étude viscosimétrique du polystyrène sulfoné en solution aqueuse, montre un comportement d'un polymère chargé. En effet, la viscosité réduite augmente quand la concentration diminue. En présence du sel ($\text{CaCl}_2=1\text{M}$), le polymère chargé négativement (polystyrène sulfoné) représente les propriétés d'un polymère neutre en solution aqueuse avec une viscosité intrinsèque égale à 29mL/g et une masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique de l'ordre de 153690.12g/mol . Voire, la concentration critique de recouvrement à une valeur de $3,44.10^{-2}\text{g/mL}$. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a confirmé les modifications (sulfonation) survenus sur le PS par l'apparition des bandes caractéristiques du groupe sulfoné (SO_3^-) dans le spectre infrarouge du PSS. De même, on a déterminé la température de dégradation qui est autour de 450°C .

La deuxième partie de ce travail consiste à caractériser le système (CAPB -PSS) par une étude conductimétrique et pH métrique en fonctions des différentes concentrations en polymère et en tensioactif pour prouver qu'il y a des interactions électrostatiques entre la charge négative de la fonction SO_3^- du PSS, l'atome d'azote chargé positivement et la fonction carboxylate COO^- de (CAPB).

Les résultats montrent que la conductivité du cocamidopropylbetaine augmente en fonction du volume ajouté, autrement dit, la conductivité augmente en fonction de la concentration et présente deux pentes. Ainsi, la concentration micellaire critique (CMC) est située au point d'intersection entre les deux pentes, soit une valeur de $1.027 \cdot 10^{-3}\text{ g/mL}$.

La conductivité du polystyrène sulfoné augmente avec l'ajout du surfactant dans toute la proportion de concentration de polymère et de tensioactif et le pH, car le milieu est homogène et la mobilité et le nombre d'ions présents dans le milieu augmente. Pour des concentrations en

polymères en dessous de la concentration micellaire critique, la conductivité diminuée à cause de la formation des contre ions de surfactant et par l'écrantage des charges de polymère.

ملخص:

تتضمن هذه الدراسة استعادة نفايات البوليستيرين. لهذا قمنا بتعديلها عن طريق حمض الكبريت من أجل الحصول على بوليمر مشحون. تم تأكيد هذه النتائج من خلال التحليل الحراري والأشعة تحت الحمراء.

تم قياس اللزوجة النسبية لـ PSS في وجود ملح ثنائي التكافؤ CaCl_2 . أجريت هذه القياسات بتركيز ونسب مئوية مختلفة. يتم تأكيد التفاعل بين البوليمر والسطح الفاعل من خلال وجود المركب (PSS-CAPB)، اد تؤكد دراسة قياس الناقلية ذلك من خلال وجود X2 عند قيم مختلفة لل pH. وبالتالي يتم الحصول على زيادة في هذا الأخير مما يؤدي إلى زيادة في قيم الناقلية.

الكلمات المفتاحية: PSS، CAPB، التعقيد، اللزوجة النسبية، البولي إلكتروليت.

Abstract:

This study includes the valorization of polystyrene waste, that is why we modified it by the sulfonation of sulfuric acid in order to obtain a charged polymer, the results are confirmed by the thermogravimetric analysis and the infrared spectroscopy.

The reduced viscosity of PSS was measured in the presence of the bivalent salt CaCl_2 . These measurements are made at different concentrations and percentage ratios.

The interaction between polymer surfactant is ensured by the presence of complex (PSS-CAPB) and the conductimetric study confirms this by the presence of X2 at different pH values, thus obtaining an increase of the latter leading to an increase of the conductivity.

Key words: PSS, CAPB, Complexation, Reduced viscosity, Polyelectrolyte.

Résumé :

Cette étude comporte de la valorisation des déchets de polystyrène, C'est pourquoi nous l'avons modifié par une sulfonation d'acide sulfurique dans le but d'obtenir un polymère chargé, les résultats sont confirmés par l'analyse thermogravimétrie la spectroscopie infrarouge.

La viscosité réduite de PSS a été mesurée en présence du sel bivalent CaCl_2 . Ces mesures sont faites à différentes concentrations et différents rapports de pourcentage.

L'interaction entre polymère tensioactif est assurée par la présence de complexe (PSS-CAPB) et l'étude conductimétrique confirme ça par la présence de X2 a différent valeurs de pH, ainsi on obtient l'augmentation de ce dernier conduisant à une augmentation de la conductivité.

Mots clés : PSS, CAPB, Complexation, Viscosité réduite, Polyélectrolyte.