



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Spécialité: Matériaux polymères et environnement

Par :

Mme BENSALAH Wassila

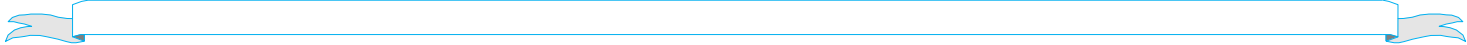
Sur le thème

Gels à base d'acrylamide et de 4-VP -Application à la libération contrôlée des molécules organiques

Soutenue publiquement, le / / 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr GHALEM Saïd	Professeur	Université (UABBT) Tlemcen	Président
Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	Ecole (ESSA) Tlemcen	Directeur de thèse
Mr MEDJAHED Kouider	Professeur	Université (UABBT) Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mme MERINE Houaria	Professeur	Université (UDL) Sidi-Bel-Abbes	Examinatrice
Mr BELARBI Lahcen	Professeur	Centre universitaire – Ain Témouchent	Examineur
Mr BOURAS Brahim	Maître de C. A	Université (UABBT) Tlemcen	Examineur

Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie



DEDICACES

*A ma chère mère qui a toujours cru en moi, que Dieu la
protège,*

A mon époux Mohamed,

A mes chères filles bien aimé Amira ,Asmae ,Selma,

A ma chère sœur Wafae,

A mes très chers sœur Nawal, Hassiba et Faiza ,

A l'âme de mon frère Boussif et mon Professeur

Ali Mansri

A tous ceux qui me sont très chers,

*Egalement à toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser
ce travail.*



REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation.

Toute ma reconnaissance s'adresse en particulier à mes directeurs de thèse, Monsieur L. TENNOUGA, Professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen et Le défunt Professeur ALI MANSRI, Monsieur K. MEDJAHED, Professeur à la Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, pour leur travail d'encadrement remarquable, leurs encouragements perpétuels et leurs compétences scientifiques qui ont été les facteurs déterminants de la réussite de ce projet. Ce fût un immense plaisir de travailler sous leurs directions durant ces années de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur S. GHALEM, Professeur à la Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de cette thèse de Doctorat.

Mes sincères remerciements iront également aux Membres du Jury :

- *Madame H. MERINE, Professeur à la Faculté des Sciences Exactes, Université de Sidi Bel-Abbès,*
- *Monsieur L.BELARBI, Professeur au Centre Universitaire de Aïn Témouchent,*

➤ *Monsieur B. BOURAS, Maître de conférences à la Faculté des Sciences, Université de Tlemcen.*

Qui ont bien voulu accepter que cette soutenance se fasse devant eux, ce qui m'honore et mecomble.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Madame N. Nouredine responsable du Centre de Mesure, Mme H. Hadjeri, Mme C. Memou, Mlle H. Sehil et Mr W. Hadjeri, pour leurs aides. Qu'ils soient assurés de ma sincère reconnaissance pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Je tiens également à remercier vivement mes collègues de Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques, Mr K. I. Benabadji, B. Bouras, Mme S. Belkaid, H. Mahroug, W. Benadame, A. Mansri, A. Benali, T. Hocine, N. Benzemra, L. Mehiaoui, S. Merad, Z. Baouche et S. Benayade pour leur compréhension, leur gentillesse et leur esprit d'équipe.

Je ne saurais oublier de remercier mes amies: K. Dzejine et S. Benchihia, Z. Bendidou, M. Bachi ben Saad, E. Rihe.

Une reconnaissance toute particulière pour mon époux Mohamed, qui a partagé tous les moments de joie et également les moments les plus difficiles, pour son soutien et ses encouragements.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mes chères filles Amira, Asmae, Selma et ma mère. Merci pour votre soutien.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue pendant ces années de préparation de Doctorat. Ce travail est le reflet de la reconnaissance que je porte, à ma famille, ma belle famille, mais aussi à mes amis. Qu'ils me pardonnent s'il m'est impossible de tous les citer, mais je sais qu'ils se reconnaîtront.

ABBREVIATIONS

VP: Vinylpyridine

P4VP: Poly(4-vinylpyridine)

C8Br: Bromure d'octyle

P4VPC8Br: Poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)

P4VPC8Br20% : Poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) quaternisés 20%

P4VPC8Br48.8% : Poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) quaternisés 48.8%

P4VPC8Br72% : Poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) quaternisés 72%

AgNO₃: Nitrate d'argent

EtOH: Ethanol absolu

HCl : acide chlorhydrique

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

UV : Ultra-violet- Visible

RMN: Résonance magnétique nucléaire

IRTF: Infrarouge à Transformation de Fourier

AM: Acrylamide

APS : Persulfate d'ammonium

PAM: Polyacrylamide Polyacrylamide partiellement hydrolysé

[Poly (AM-cross-4VP)] : poly (acrylamide-cross-4-vinylpyridine)

G : Hydrogel poly (acrylamide-cross-4-vinylpyridine)

HG1 :Hydrogel poly (acrylamide-cross-4-vinylpyridine) partiellement hydrolysé($\alpha = 0.2$)

HG2 :Hydrogel poly (acrylamide-cross-4-vinylpyridine) partiellement hydrolysé($\alpha = 0.5$)

HG3 :Hydrogel poly (acrylamide-cross-4-vinylpyridine) partiellement hydrolysé($\alpha = 1$)

α : Rapport massique NaOH/(P[AM-cross-4VP]

T : Température

C* : Concentration critique de recouvrement

Q: Degré de gonflement

η : Viscosité dynamique ou absolue

η_{sp} : Viscosité spécifique

η_{red} : Viscosité réduite

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque

K, a : Constantes de Mark-Houwink

M_v : Masse moyenne viscosimétrique

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle

ΔH^0 : Variation de l'Enthalpie (Joule/mol)

ΔS^0 : Variation de l'Entropie (Joule/mole K)

ΔG : L'énergie libre de Gibbs de dissociation d'une mole de protons (Joule/mole)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

pK_{a0} : Constante de dissociation intrinsèque

pH : L'acidité ou l'alcalinité de la solution

α : Le degré de protonation

Liste des figures

Chapitres I :

Figure I.1 : Structure des pol(4vinylpyridine)(s).....	6
Figure I.2 : Représentation schématique des différentes catégories de macroamphiphiles cationiques selon Laschewsky: (a) têtes-têtes, (b): milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d): chaîne principale.....	13
Figure I.3 : Schéma d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles à blocs en solution	14
Figure I.4 : Modèle simple de polysavon. H: Chaîne latérale hydrophobe, N: nano-domaine.....	15
Figure 1.5 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation et réticulation simultanées à partir de monomères (a) et par réticulation de chaînes polymères fonctionnalisées (b).....	17
Figure 1.6 : Schéma d'un hydrogel de polymère gonflé dans l'eau, réticulé chimiquement ou physiquement et présentant différents types de défauts structuraux.....	17
Figure 1.6 : Schéma d'un hydrogel de polymère gonflé dans l'eau, réticulé chimiquement ou physiquement et présentant différents types de défauts structuraux.....	19
Figure I.8 : Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé	20
Figure I.9 : Synthèse des hydrogels par polymérisation radicalaire.....	21
Figure I.10 : Synthèse des hydrogels par réticulation chimique.....	21
Figure I.11 : Méthode de synthèse des hydrogels par réaction entre groupements fonctionnels.....	22
Figure I.12 : Formation d'hydrogel par des interactions physiques.....	23
Figure I.13 : Méthode de synthèse des hydrogels par interactions hydrophobiques.....	23
Figure I.14 : Structure des copolymères statiques.....	25
Figure I.15 : Modèle d'un réacteur adiabatique.....	30

Chapitres II :

Figure II.1 : Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés.....	41
Figure II.2 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque.....	45
Figure II.3 : Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde.....	47

Figure II.4: pH-mètre Denver Instruments Model 225.....	50
Figure II.5: Schéma d'une cellule électrolytique.....	51
Figure II.6: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique.....	53
Figure II.7 : Appareil infrarouge Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR spectromètre.....	55
Figure II.8: Appareil DSC Pyris 6 de Perkin Elmer.....	56
Figure II.9 : Benchtop SEM- JCM 6000 - Jeol, Leica DM Inverted Research Metallurgical Microscope, Kruss - MSZ 5600, Kruss - MMB 2300, Zeiss-Axio Scope A1	58

Chapitres III:

Figure III.1 : Polymérisation radicalaire de 4-vinylpyridine.....	63
Figure III.2. Spectres RMN ¹ H du polymère P4VP.....	64
Figure III.3 : Spectre RMN ¹³ C de P4VP seul dans le méthanol déterré.....	65
Figure III. 4 : spectre IR de P4VP	66
Figure III. 5 : Variations de la viscosité réduite du P4VP en fonction de la concentration à T=25°C, solvant éthanol, le volume 15mL.....	67
Figure III. 6 : Schéma général d'une réaction de quaternisation.....	69
Figure II.7 : Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VPC ₈ Br après 24h.....	70
Figure III.8 : variation du taux de quaternisation du copolymère poly (4-vinylpyridine-bromure d'octane) en fonction du temps dans l'éthanol et à 70°C.....	71
Figure III.9: Greffage aléatoire.....	72
Figure III.10 : Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.....	73
Figure III .11 : Spectre RMN ¹ H de copolymère P4VPC ₈ Br72% dans le méthanol deutéré.....	77
Figure III.12: ¹ H-NMR spectrum of P4VPC₈Br48.8% methanol deutéré.....	77
Figure III .13 : Spectre RMN ¹ H de copolymère P4VPC ₈ Br20% dans le méthanol déterré.....	78
Figure III.14: ¹³ C-NMR spectrum of P4VPC₈Br48.8% methanol déterré.....	78
Figure III. 15 : Spectre Infra-rouge du P4VP et P4VPC ₈ Br.....	81
Figure III.16: Thermogramme du copolymère P4VPC ₈ Br et du polymère P4VP.....	82

Chapitres IV :

Figure IV.1: Diagrammes de phases des copolymères P4VPC ₈ Br20%,P4VPC ₈ Br40%, P4VPC ₈ Br72%, en fonction du % eau dans le mélange eau-éthanol.....	88
Figure IV.2 : Aqualytic Turbidimètre AL250T-IR	90
Figure IV.3 : Solution limpide de copolymère P4VPC ₈ Br.....	91
Figure IV.4: Variation de la solubilité du P4VPC ₈ Br 72% dans un mélange eau/ éthanol par turbidimétrie.....	92
Figure IV.5: Variation de la turbidité du P4VPC ₈ Br 48.8% dans un mélange eau- éthanol en fonction de sa concentration.....	93
Figure IV.6: Variation de la turbidité du P4VPC ₈ Br 20% dans un mélange eau- éthanol en fonction de sa concentration.....	94
Figure IV.7 : Comportement de solubilité P4VPC ₈ Br dans le mélange eau/ éthanol.....	95
Figure IV. 8: Variation de la turbidité du P4VPC ₈ Br dans un mélange 10% eau- éthanol en fonction de sa concentration.....	95
Figure IV. 9: Variation de turbidité du P4VP en fonction de sa concentration CP4VP pour $\alpha=1$; $\alpha=0.8$; $\alpha=0.5$; $\alpha=0.3$ et $\alpha=0.1$	97
Figure IV. 10: Variation% de la transmittance du P4VP en fonction de sa faible concentration C _{P4VP} a $\alpha=1$ et $\alpha=0.8$; $\alpha=0.5$; $\alpha=0.3$ $\alpha=0.1$	99
Figure IV.11 : Comportement de P4VP chargé en mélange eau/ éthanol vs la concentration.....	100
Figure IV. 12: Variation% de la transmittance du P4VP en fonction de sa concentration C _{P4VP} $\alpha=1$ et $\alpha=0.8$; $\alpha=0.5$; $\alpha=0.3$; $\alpha=0.1$	101
Figure IV. 13: Variation de la viscosité réduite de copolymère P4VPC ₈ Br 20% en fonction de degré de neutralisation α , à 25°C.....	105
Figure IV. 14: Variation de la viscosité réduite du copolymère P4VPC ₈ Br48.8% en fonction de degré de neutralisation α	106
Figure IV. 15: Variation de la viscosité réduite du copolymère P4VPC ₈ Br72% en fonction de degré de neutralisation α	107
Figure IV. 16: Variation du pH en fonction de α pour différentes concentrations en P4VP et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50%).....	110
Figure IV. 17: Titration potiométrique du P4VPC ₈ Br 48.8% en fonction de α dans l'eau à 25°C.....	111

Figure IV. 18: Titration potiométrique du P4VPC ₈ Br 72% en fonction de α dans l'eau à 25°C.....	111
Figure IV. 19: Variation du pKa en fonction de α pour différentes concentrations du copolymère P4VPC ₈ Br48.8% dans l'eau à 25°C.....	113
Figure IV. 20: Variation du pKa en fonction de α pour différentes concentrations du copolymère P4VPC ₈ Br72% dans l'eau à 25°C.....	114
Figure IV.21: Schéma de titration potontimétrique de P4VPC ₈ Br	115
Figure IV. 22: Effet de concentration sur la dissociation PKa du P4VPC ₈ Br48.8% et P4VPC ₈ Br72% : (a) : $C_{P4VP-C8Br}=0.6.10^{-4}g/l$; (b) : $C_{P4VP-C8Br}=1.2.10^{-4}g/l$; (c): $C_{P4VPC8Br}=1.5.10^{-4}g/l$;(d): $C_{P4VP-C8Br}=2.10^{-4}g/l$;(f) : $C_{P4VPC8Br}=3.10^{-4}g/l$	116
Figure IV. 23: Changement d'énergie libre ΔG_{diss} vs degré de neutralisation α du P4VPC ₈ Br72%, (a) $C_{P4VPC8Br72\%}=2,5 \cdot 10^{-5}mmol/dm^3$; (b) $C_{P4VPC8Br72\%}= 6,1.10^{-4}mmol/dm^3$;(c) $C_{P4VPC8Br72\%}=8,1.10^{-4}mmol/dm^3$;(d) $C_{P4VPC8Br72\%}= 0,00123mmol/dm^3$	119
Figure IV.24: Changement d'énergie libre ΔG_{diss} vs degré de neutralisation α du P4VPC ₈ Br 48.8%,(E) $C_{P4VPC8Br48.8\%}=2,5 \cdot 10^{-5}mmol/dm^3$;(F) $C_{P4VPC8Br 48.8\%}= 6,1.10^{-4}mmol/dm^3$;(G) $C_{P4VPC8Br 48.8\%}=8,1.10^{-4}mmol/dm^3$;(H) $C_{P4VPC8Br 48.8\%}= 0,00123mmol/dm^3$	120
Figure IV.25 : Conformation de transition du Poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) dans solution aqueuse avec HCl et l'effet thermodynamique.....	122
Figure IV.26: Énergie intrinsèque libre ΔG^0 en fonction de la température (1) : P4VPC ₈ Br 72%; (2) : P4VPC ₈ Br 48,8%.....	123
Figure IV. 27: Enthalpies de dissociation ΔH^0 et changement d'entropie de dissociation ΔS^0 en fonction de la concentration du copolymère P4VPC ₈ Br72% et P4VPC ₈ Br 48.8%.....	125
Chapitres V :	
Figure V.1: Photo d'hydrogels synthétisé par polymérisation adiabatique	135
Figure V.2 : Synthèse du poly [acrylamide-cross-4 vinyl pyridine].....	135
Figure V.3 : Structure du polyacrylamide partiellement hydrolysé.....	136
Figure V.4 : Hydrolyse du réseau P[AM-cross-4VP] par une solution basique.....	137
Figure V.5 : Hydrolyse des groupements carboxyle.....	137
Figure V.6: Représentation schématique des groupes fonctionnels de la chaîne polymère.....	138
Figure V.7 : : Hydrolyse basique d'hydrogel à base du polyacrylamide	139

Figure V.8 : Groupe amide bloqué entre deux groupes carboxylates.....	140
Figure V.9: Hydrolyse basique du HG(AM-cross-4VP) en solution aqueuse à 60°C.....	142
Figure V.10 : Cinétique de gonflement de hydrogel de différent taux d'hydrolyses en fonction de temps	145
Figure V.11 : Cinétique de gonflement d'hydrogel dégonflé de différent taux d'hydrolyses en fonction de temps	147
Figure V.12 : Spectre IR du poly [AM-cross- 4VP] hydrolysée et non hydrolysée.....	148
Figure V.13 : ATG, DTG curves, obtained for thermal degradation of poly [AM- cross-4VP] at heating rate of 15°C min ⁻¹	149
Figure V.14 : Images par MEB des hydrogels hydrolysés à différent α	151
Figure V.15 : Détermination du pH _{pzc} pour la G et HG1 ,HG2, HG3.(NaCl(concentration, Volume)) = (0,01 N, 50mL) ; mHG = 30mg).....	153
Figure V.16 : Effet de la masse d'hydrogel HG ₃ sur le % de gonflement d'hydrogel hydrolysé. Temps de gonflement =24h ;T°=25°C.....	155
Figure V.17: Effet du pH sur le gonflement d'hydrogel HG3 m=100mg, temps de gonflement=26h, T°=25°C.....	156
Figure V.18: Effet du pH sur le gonflement d'hydrogel hydrolysé HG3 ; $\alpha=1$ d'une masse m=100mg.....	156
Figure V.19: Cinétique de l'effet de pHsur le gonflement de hydrogel hydrolysé HG3 m=100mg ;T°=25°C	157
Figure V.20 : $\ln(1-(St/Se))$ à pH =7.....	159
Figure V.21 : Comportement réactif au pH (on-off switching) d'hydrogel HG3 dans des solutions tampons (pH 2,0 et 7,0).....	160
Figure V.22 : Variation du taux de gonflement du hydrogel hydrolysé HG3 en présence de NaCl m=100mg ;temp=24h;T°=25°C.....	162
Figure V.23 : Dégonflement du poly[AM-cross-4VP] par la nature de la surface absorbante.....	163

Liste des tableaux

Chapitres I :

Tableau I.1 : Classification des hydrogels.....	18
--	----

Chapitres III :

Tableau III.1 :Résultats d'analyse RMN ¹ H de la P4VP le méthanol déterré.....	65
Tableau III. 2 : Attribution des différentes bandes de vibration de P4VP.....	66
Tableau III.3 : Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour les copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)X.....	75
Tableau III.4 : Solubilité des copolymères [P4VP-C8Br-X]. S : Soluble, T.S : Très Soluble, Ins : Insoluble, P.S parcelllement soluble.....	76
Tableau III.5 : Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'octane)	79
Tableau III.6 : Caractéristiques Infra-rouge du copolymère P4VPC ₈ Br.....	81

Chapitres IV :

Tableau IV.1 : Valeurs du pKa ₀ : P4VP dans eau / méthanol à 25 ° C P4VPC ₈ Br 72% - P4VPC ₈ Br 48,8% dans de l'eau à 25 ° C.....	117
Tableau IV.2 : Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la concentration des copolymères.....	124

Chapitres V :

Tableau V.1 :Attribution des différentes bandes de vibration du poly[AM-cross-4VP] non hydrolysée et partiellement hydrolysée.....	148
---	-----

TABLE DES MATIÈRES

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	----------

PARTIE I

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Généralités sur la synthèse et la modification du poly (4-vinylpyridine).....	5
<i>I.1. Introduction</i>	5
<i>I.2. Poly (4-vinylpyridine).....</i>	6
<i>I.2.1. Polymérisations des vinylpyridines</i>	
<i>I.2.1.1. Polymérisation radicalaire.....</i>	7
<i>I.2.1.2. Polymérisation anionique ou par coordination.....</i>	9
<i>I.2.1.3. Copolymérisation.....</i>	9
<i>I.2.1.4. Formation des complexes.....</i>	9
<i>I.2.1.5. Polymères stéréoréguliers.....</i>	9
<i>I.2.1.6. Polymérisation spontanée.....</i>	10
<i>I.2.2. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)</i>	10
<i>I.2.2.1. Influence de la position de l'atome d'azote sur la cinétique de la quaternisation des P4VP.....</i>	11
<i>I.3. Polymères amphiphiles</i>	11
<i>I.3.1. Introduction</i>	11
<i>I.3.2. Classification des polymères amphiphiles</i>	12
<i>I.3.3. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse.....</i>	13
<i>I.3.4. Polymères associatifs intermoléculaires.....</i>	14
<i>I.3.4.1. Copolymères à blocs et greffés</i>	14
<i>I.3.4.2. Polymères Modifiés.....</i>	15
<i>I.3.5. Polymères associatifs intramoléculaires</i>	15
<i>I.4. Hydrogels de polymères</i>	16
<i>I.4.1. Caractéristiques générales des hydrogels.....</i>	16
<i>I.4.2. Classification des hydrogels</i>	17

<i>I.4.2.1. Gels physiques et gels chimiques</i>	18
<i>a. Gels physiques.....</i>	18
<i>b. Gels chimiques.....</i>	19
<i>I.4.3. Synthèse des hydrogels réticulés chimiquement.....</i>	20
<i>I.4.3.1. Réticulation par polymérisation radicalaire</i>	21
<i>I.4.3.2. Réticulation par réaction de polycondensation</i>	22
<i>I.4.4. Synthèse des hydrogels réticulés physiquement.....</i>	22
<i>I.4.5. Gonflement des hydrogels.....</i>	23
<i>I.4.5.1. Aspect cinétique</i>	23
<i>I.4.6. Rappels sur la copolymérisation des acrylamides et des 4-vinylpyridines.....</i>	24
<i>I.4.6.1. Applications</i>	26
<i>I.5. Concepts de la polymérisation adiabatique.....</i>	28
<i>I.5.1. Définition d'un processus adiabatique</i>	28
<i>I.5.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation.....</i>	28
<i>I.5.2.1. Réacteur adiabatique.....</i>	29
<i>Références bibliographiques</i>	32

Chapitre II : Techniques expérimentales

<i>II.1.Introduction</i>	38
<i>II.1.1. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....</i>	38
<i>II.1.1.1 Principe et méthodes</i>	38
<i>II.1.1.2. Appareillage</i>	39
<i>II.1.2. SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE</i>	39
<i>II.1.2.1. Principe et méthodes</i>	39
<i>II.1.2.2. Appareillage.....</i>	41
<i>II.1.3. VISCOSIMETRIE.....</i>	41
<i>II.1.3.1.Rappels théoriques.....</i>	41
<i>II.1.3.2. Appareillage utilisé</i>	46
<i>II.1.4. POTENTIOMETRIE.....</i>	47
<i>II.1.4.1. Rappels théoriques.....</i>	47
<i>II.5.2. Appareillage utilisé.....</i>	50

II.1.5. CONDUCTIMETRIE	50
II.1.5.1. Rappels théoriques	50
II.1.5.2.Appareillage utilisé	53
II.1.6. SPECTROSCOPIE INFRA- ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	53
II.1.6.1. Principe de la spectroscopie Infra- rouge.....	54
II.1.7. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES.....	55
II.1.8. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE	56
II.1.8.1.Principe de la méthode	56
II.1.8.1.Principe de la méthode.....	56
II.1.9. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	56
II.1.9.1. Principe de fonctionnement.....	57
Références bibliographiques	59

PARTIE II: Etude expérimentale

Chapitre III: Synthèse et Caractérisation des Copolymères dérivé du Poly(4-vinylpyridine)

III. Elaboration du polymère poly (4-vinylpyridine)	62
III.1.Caractérisation du polymère poly(4-vinylpyridyne)	64
III.1.1. Spectroscopie RMN¹H.....	64
III.1.2. Spectroscopie RMNC¹³	65
III.1.3. Spectroscopie IR de P4VP	66
III.1.4. Caractérisation par viscosimétrie : Détermination de la masse molaire.....	67
III.2. Elaboration du copolymère poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium).....	68
III.2.1. Synthèse des P4VPC₈Br	68
III.2.2. Préparation des copolymères P4VP alkyl bromé	69
III.2.2.1. Mode opératoire du dosage par conductimétrie du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromureoctane).....	69
III.2.2.2. Estimation du taux de quaternisation de chaque prélèvement par Conductimétrie	70

<i>III.2.2.3. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation du P4VP par C₈Br.....</i>	<i>71</i>
<i>III.2.2.4. Estimation par conductimétrie du taux de quaternisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure octane)</i>	<i>73</i>
<i>III.3. Solubilité des copolymères synthétisés</i>	<i>75</i>
<i>III.4. Caractérisations des copolymères poly (4-vinylpyridine-bromure d'octane)..</i>	<i>76</i>
<i>III.4.1. Caractérisations par RMN¹H</i>	<i>76</i>
<i>III.4.2. Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère P4VPC₈BrX% après 25 jours de réaction</i>	<i>80</i>
<i>III.4.3. Analyse par Infrarouge du P4VP et le copolymère P4VPC₈Br</i>	<i>80</i>
<i>III.4.4. Caractérisation par ATG.....</i>	<i>82</i>
<i>III.5. Conclusion</i>	<i>83</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>84</i>

CHAPITRE IV : Comportement physico-chimique des copolymères P4VPC₈Br

<i>IV.1. Introduction.....</i>	<i>87</i>
<i>IV.2 solubilité des copolymères poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium dans l'eau</i>	<i>87</i>
<i>IV.2.1. Diagramme de phase visuel.....</i>	<i>87</i>
<i>IV.2.1.1. Préparation des solutions.....</i>	<i>88</i>
<i>IV.2.1.2. Résultats et discussions</i>	<i>89</i>
<i>IV.2.2. Diagramme de phase par turbidimètre.....</i>	<i>89</i>
<i>IV.2.2.1. Préparations des solutions</i>	<i>89</i>
<i>IV.2.2.2. Résultats et discussions</i>	<i>90</i>
<i>IV.3. Solubilité du poly(4-vinylpyridinium) pour différents pourcentages de quaternisation avec HCl.....</i>	<i>96</i>
<i>IV.3.2. préparation de solution.....</i>	<i>97</i>
<i>IV.3.3. Résultats et discussions.....</i>	<i>97</i>
<i>IV.3.2. Etude par spectroscope UV-visible.....</i>	<i>98</i>
<i>IV.4. Conclusion.....</i>	<i>102</i>
<i>IV.4. Etude viscosimétrique des copolymères P4VPC₈BrX%</i>	<i>103</i>
<i>IV.4.1. Introduction.....</i>	<i>103</i>

<i>IV.4.2. Etude de l'effet du degré de neutralisation α sur la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈Br.....</i>	103
<i>IV.5. Interactions des copolymères « P4VPC₈BrX% -HCl » dans l'eau.....</i>	108
<i>IV.5.1. Introduction.....</i>	108
<i>IV.5.2. Etude potentiométrique</i>	109
<i>IV.5.2.1. Variation du pH en fonction de α des solutions de copolymères P4VPC₈BrX%-HCl.....</i>	110
<i>IV.5.2.2. Variation du pKa en fonction de α des solutions des copolymères P4VPC₈BrX%- HCl</i>	113
<i>IV.5.2.3. Effet de la concentration sur la variation du pka de P4VPC₈Br.....</i>	115
<i>IV.5.2.4. Etude potentiométrique et thermodynamique des interactions copolymères (P4VPC₈BrX%-HCl)</i>	118
<i>IV.5.3. Conclusion.....</i>	126
<i>Références bibliographiques.....</i>	128

CHAPITRE V : Synthèse des hydrogels par copolymérisation adiabatique des monomères acrylamide et 4-vinylpyridine en solution aqueuse

<i>V.1.Introduction.....</i>	132
<i>V.2. Synthèse des copolymères</i>	133
<i>V.2.1. Produits et matériels utilisés.....</i>	133
<i>V.3 Hydrolyse basique et comportement de gonflement des copolymères.....</i>	136
<i>V.3.1. Rappels sur l'hydrolyse</i>	137
<i>V.3.1.1 Formation du gel ionique : Hydrolyse du gel de poly [AM-cross-4VP].....</i>	137
<i>V.3.1.2. Hydratation des gels de polyacrylamide hydrolysés.....</i>	138
<i>V.3.2. Paramètres affectant la vitesse de l'hydrolyse basique d'hydrogel P[AM-cross-4VP]</i>	139
<i>V.3.2.1 Influence des unités adjacentes</i>	140
<i>V.3.2.2 Influence de la microstructure</i>	140
<i>V.3.2.2 Influence de la force ionique.....</i>	141
<i>V.3.2.3 Influence de la nature de l'agent hydrolysant.....</i>	141
<i>V.3.3. Etude de l'hydrolyse du poly [AM-cross-4VP].....</i>	142
<i>V.4. Caractérisation structurale des copolymères</i>	143

<i>V.4.1. Effet de α et de la concentration de NaOH hydrolysant</i>	143
<i>V.4.2. Neutralisation d'hydrogel hydrolysé.....</i>	143
<i>V.4.3. Cinétique de gonflement des hydrogels</i>	143
<i>V.4.1. Spectroscopie Infra-Rouge.....</i>	148
<i>V.4.2. Dégradation thermique du poly [AM-cross-4VP].....</i>	149
<i>V.4.3. Morphologie de surface par microscope électronique à balayage.....</i>	150
<i>V.4.4. Potentiel à charge nulle (pH pzc).....</i>	152
<i>V.4.3.4. Effet de masse sur le gonflement.....</i>	154
<i>V.4.3.1. Effet du pH des solutions aqueuses</i>	155
<i>V. Etude cinétique du gonflement d'hydrogels hydrolysés dans différents Ph.....</i>	157
<i>V. Sensibilité de comportement d'hydrogel dans les pH 7 et 2</i>	160
<i>V.4.3.2. Effet de la force ionique du liquide gonflant.....</i>	161
<i>V.6. Comportement de dégonflement d'hydrogel par rapport à la surface</i>	162
<i>V.7. Conclusion.....</i>	163
<i>Référence bibliographique.....</i>	165
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	170



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement la demande en polymères connaît une croissance continue, enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaires spécifiques pour répondre aux nouvelles exigences dans le secteur industriel, spatial, médical, agricole et environnemental. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques, leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) et leur possibilité de recyclage.

Afin de mettre en évidence et d'exploiter des nouvelles propriétés des polymères, de nombreux chercheurs se sont alors intéressés à des matériaux présentant des caractéristiques originales comme notamment les polyélectrolytes. D'une façon particulière, 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 et très importantes sur le plan des applications industrielles [1]. Ce genre de polymères constitue une classe importante de macromolécules. Les polyélectrolytes jouent un rôle essentiel dans la protection de surfaces métalliques. Par exemple l'addition de copolymères de poly (4-vinylpyridine) et ses dérivés aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [2-4]. En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants [5]. Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces.

Le développement des polymères hydrosolubles s'est élargi considérablement au cours de ces dernières années dans plusieurs domaines. L'intérêt pour leurs propriétés s'est accru plus récemment devant la demande de substituer les solvants organiques par l'eau dans des procédés ou des formulations diverses. A cet effet, une catégorie particulière de polymères hydrosolubles, les polymères amphiphiles se sont alors placés en première ligne.

La structure des polymères amphiphiles présente des séquences 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.

Le poly(4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères présentant un grand intérêt vu le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu [6,7]. Du point de vue chimique c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Ces polymères sont très sensibles aux acides, où ils deviennent hydrosolubles et adoptent un comportement polyélectrolyte. Leurs propriétés en solutions aqueuses sont variables et dépendent du taux de charge, du taux de sels, de la force ionique et d'autres paramètres. L'étude et la compréhension du comportement en solution des poly(4-vinylpyridine)(s) afin de les utiliser ultérieurement comme un matériau de base a été établie dans notre laboratoire [8].

Les travaux réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) sont nombreux. En effet, la modification de ces polymères, par greffage de substituants, introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la modification de la chaîne principale du poly(4-vinylpyridine) par des substituants latéraux qui sont des chaînes alkyles bromées. Par suite, on a effectué une étude physico-chimique du poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) en solution aqueuse [8].

D'autre part, les hydrogels, qui constituent une catégorie à part entière des matériaux macromoléculaires, ont fait l'objet d'un grand nombre d'études scientifiques au cours de ces dernières années. Leur étude porte surtout sur leur gonflement ou leurs propriétés dans le domaine gaussien d'élasticité [9]. Or l'identification et la compréhension des mécanismes gouvernant les phénomènes de déformation et de rupture peuvent s'avérer d'un grand intérêt pour la réalisation de nouveaux matériaux [10].

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés encore à la synthèse d'un nouveau type d'hydrogel, obtenu par réticulation chimique, créant ainsi un hydrogel hybride composé d'un réseau à la fois physique et chimique. Une étude physico-chimique a été établie après leur hydrolyse.

Ce travail est structuré en cinq chapitres.

- Le premier chapitre est une revue bibliographique sur la synthèse et la modification du poly(4-vinylpyridine) avec un intérêt particulier pour les polymères

amphiphiles. Des notions théoriques sur les hydrogels sont aussi mentionnées. La fin de ce chapitre est consacrée à la polymérisation adiabatique.

- Le second chapitre décrit l'ensemble des principes et des techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à la description de la synthèse et la caractérisation des copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine) avec les différents pourcentages de quaternisation.
- Le quatrième chapitre rassemble les résultats de l'étude physico-chimique de ces copolymères en solutions aqueuses réalisée par différentes techniques (potentiométrique, viscosimétrique et turbidimétrique).
- Le dernier chapitre présente la synthèse des hydrogels par copolymérisation adiabatique du poly(AM-co-4VP) et leur modification par hydrolyse. Le comportement physico-chimique de ces hydrogels a été aussi étudié.

Cette étude est complétée par une conclusion générale, des suggestions et des recommandations envisageables pour une éventuelle amélioration de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Hocine, T., Benhabib, K., Bouras, B., & Mansri, A. (2017). *Journal of Polymers and the Environment*, 26(4), 1550-1558.
- [2] Abed, Y., Arrar, Z., Hammouti, B., Aouniti, A., Kertit, S., & Mansri, A. (1999). *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96(8), 1347-1355.
- [3] Belkaid, S., Tebbji, K., Mansri, A., Chetouani, A., & Hammouti, B. (2012). *Research on Chemical Intermediates*, 38(9), 2309-2325.
- [4] Mansri, A., Bouras, B., Hammouti, B., Warad, I., & Chetouani, A. (2013). *Research on Chemical Intermediates*, 39(4), 1753-1770.
- [5] Saha, D., & Bhattacharya, S. (2010). *Journal of food science and technology*, 47(6), 587-597.
- [6] Mansri, A., & Belkaid, S. (2015). *Desalination and Water Treatment*, 54(2), 405-411.
- [7] Choukchou-Braham, E., Benabadji, I., Mansri, A., & François, J. (2003). *European polymer journal*, 39(2), 297-303.
- [8] Tennouga, L., Bensalah, W., & Mansri, A. (2018). *e-Polymers*, 18(6), 551-558.
- [9] Ahmed, E. M. (2015). *Journal of advanced research*, 6(2), 105-121.
- [10] Pakdel, P. M., & Peighambaroust, S. J. (2018). *Journal of environmental management*, 217, 123-143.

PARTIE I

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I. Généralités sur la synthèse et la modification du poly (4-vinylpyridine)

I.1. Introduction

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante dans notre environnement. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux et organiques, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées, leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) et leur possibilité de recyclage [1].

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

Les macromolécules représentent de grands intérêts scientifiques et économiques. Les chimistes trouvent dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques et optiques,...etc. Ainsi, ils développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères [2]. La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères [3].

Dans ce travail, le polymère utilisé est le poly(4-vinylpyridine) [P4VP]. Du point de vue fondamentale, 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 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.

I.2. Poly (4-vinylpyridine)

Le poly (4-vinylpyridine) est un polymère qui présente un grand intérêt pour les chercheurs vu le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu. Il a de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

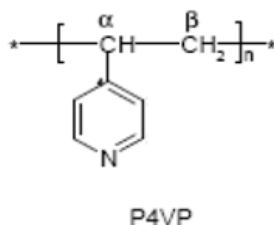


Figure I.1: Structure des poly (4vinylpyridine) (s)

Le P4VP est utilisé aussi avec les acides, comme catalyseurs non toxiques, dans les synthèses organiques, en raison de sa compatibilité avec l'environnement. L'utilisation de ce support a présenté des avantages importants tel que: bonne stabilité, bonne réactivité, possibilité d'application en tant que catalyseur solide dans d'autres réactions organiques [4]. Le P4VP est utilisé aussi pour la rétention du cuivre [5], dans la fabrication des membranes [6] et pour la préparation des microgels [7].

Par ailleurs le copolymère de P4VP et le polystyrène PS ont permis de synthétiser un polymère mémoire. La structure de ce dernier et tant que semi-conducteur organique, permet de réaliser des circuits et des dispositifs de mémoires intégrés dans des applications électroniques en plastiques moins coûteuses [8].

La stabilité des dispersions de ces microgels trouve son origine principalement à partir des groupes pyridiniums se trouvant à la surface [9]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [10-12].

Par exemple, le $[P4VP^+-C_4BF_4]$ a été utilisé comme matrice pour l'adsorption du Cr(VI). Le taux d'élimination était de 72.2% et ce résultat peut être attribué à l'interaction de la charge positive présente dans la chaîne principale [13].

Les travaux réalisés sur la quaternisation des poly (4-vinylpyridine) sont nombreux. En effet, la modification chimique des polymères naturels ou synthétiques est un volet important de la chimie macromoléculaire pour obtenir des structures nouvelles,

complexes et variables. La modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituants introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules.

Dans cette étude, nous avons synthétisé et caractérisé de nouveaux copolymères à base de P4VP et d'alkyle C8 bromé à différents pourcentages de quaternisation nommé poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium),(P4VP-C8Br).

1.2.1. Polymérisations des vinylpyridines

Les vinylpyridines peuvent subir deux types de polymérisations : la polymérisation radicalaire et la polymérisation anionique.

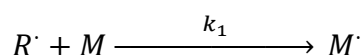
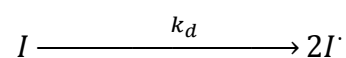
1.2.1.1. Polymérisation radicalaire

En polymérisation radicalaire, la polymérisabilité du 4-vinylpyridine est similaire à celle du styrène. La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R^* produite à partir d'un composé I appelé initiateur

Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison $C=C$ pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

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

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



Où

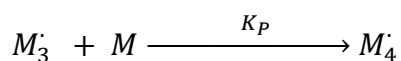
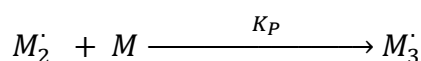
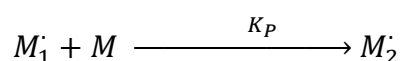
M: monomère

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

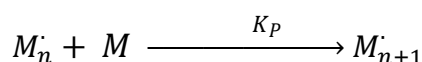
k_1 : constante de vitesse de l'attaque des R aux premiers monomères.

b. Etape de propagation: La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères. Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus.

Les additions successives peuvent être représentées comme suit:

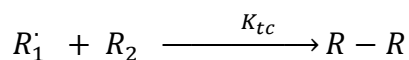


Et plus généralement par



Où K_p est la constante de vitesse de propagation.

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



K_{tc} : est la constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

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

1.2.1.2. Polymérisation anionique ou par coordination

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [14].

1.2.1.3. Copolymérisation

Les copolymères greffés et les copolymères en blocs du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [15], des thermoplastiques [16] et des membranes [17]. Les copolymères en block sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides.

La 4VP peut être utilisé dans la synthèse des copolymères, citons le poly(4-vinylpyridine), le polyacrylamide [18] et le bloc copolymères poly(N-isopropylacrylamide-block-(4-vinylpyridine)). Ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité [19].

1.2.1.4. Formation des complexes

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [12]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

1.2.1.5. Polymères stéréoréguliers

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [20]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP [21].

1.2.1.6. Polymérisation spontanée

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [22, 23]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

1.2.2. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [24,25]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants.

Plusieurs études ont fait l'objet sur la quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) [22, 23, 26] par des halogénures d'alkyles. Les premiers essais sur la quaternisation du poly (2-vinylpyridine) par le 1-bromododécane conduisent à un taux de conversion faible (33,7% dans le nitroéthane pendant 15 jours à 80°C) [27,28]. Avec le poly (4-vinylpyridine), le taux de conversion augmente légèrement (46,4%) suite à un certain effet stérique sur la réaction. Sur le même polymère, des chercheurs ont vérifié l'effet du milieu réactionnel en opérant dans des solvants ayant des constants diélectriques élevés comme le sulfolane [29]. Ainsi, ils ont atteint une alkylation quasi-complète (95%) dans le cas d'un groupe n-propyle, greffon encore peu volumineux. En étendant la réaction à d'autres bromures d'alkyles et bromures d'arylalkyles, ils en concluent que la diminution de réactivité serait due à un effet stérique et que l'importance de cet effet augmenterait avec la taille du réactif bromé.

Pour vérifier l'effet du solvant de quaternisation sur la réaction, Gramain et coll., [30] ont utilisé plusieurs solvants tels que : le diméthylformamide, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le 2,4 diméthylsulfolane et le sulfolane. Ce dernier dont la constante diélectrique est la plus élevée, donne le plus fort taux de conversion (40,5% avec le 1-bromobutane). Les solvants cités précédemment montrent un phénomène de ralentissement de la quaternisation après 20 à 30% de conversion. Sur la base de ces résultats, Gramain et coll., mettent alors en évidence l'influence de la nature du solvant sur les conformations prises par le polymère en solution et par la suite sur le taux de conversion en ajoutant des quantités progressives du méthanol au mélange réactionnel à base de sulfolane [31]. A partir d'une teneur en solvant de 10%, il y'a disparition des associations globulaires denses formées en présence du sulfolane. Le méthanol diminue les interactions intermoléculaires facilitant ainsi la diffusion de l'agent alkylant dans la

structure macromoléculaire. Ce phénomène explique l'accélération de la quaternisation dans le méthanol.

En conclusion ce travail montre que la réaction de quaternisation suit l'effet stérique de l'agent alkylant et la conformation du polymère en solution. Récemment, Fischer et coll., [32] synthétisent par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) des polymères diblocs, un des blocs étant le poly(4-vinylpyridine). Afin d'obtenir des polymères amphiphiles, ils quaternisent ensuite les motifs répétitifs de ce bloc par une chaîne alkyle en C16. En opérant la réaction dans l'éthanol durant 48 heures à 65°C, on obtient un taux d'alkylation quasi quantitatif. Les travaux de Mansri et coll., [33] sur la quaternisation des copolymère poly(4-vinylpyridine) par des chaînes alkyles C16 dans l'éthanol pendant 72 heures à 70°C, ont aboutit à un taux élevé de quaternisation allant jusqu'à 75%.

1.2.2.1. Influence de la position de l'atome d'azote sur la cinétique de la quaternisation des P4VP

Loucheux et coll., [34] ont étudié la cinétique de quaternisation des PVP par des alkyles bromés puis ils les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants. Toutes les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans le sulfolane suivent une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais avec des constantes de vitesse différentes.

Le groupe éthyle ou méthyle ne favorise la basicité de l'azote que si ce dernier est placé en position ortho ou para. La faible réactivité de la molécule ne peut être expliquée que par les effets stériques.

Dans le cas de quaternisation du PVP, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote en position méta. Le même monomère suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho [34]. Il est constaté que plus l'amine est accessible, plus la plage de linéarité est importante.

1.3. Polymères amphiphiles

1.3.1. Introduction

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. Depuis longtemps, ces polymères suscitent un intérêt

important chez les chercheurs et les industriels. Ils regroupent des types très divers de macromolécules à partir des protéines, des polymères naturels modifiés jusqu'aux polymères synthétiques. Leurs applications sont nombreuses dans des domaines très variés: formulation thérapeutiques et cosmétiques, échanges d'ions, stabilisation des émulsions, comme phase pseudo-stationnaires en chromatographie électrocinétiques micellaires, comptabilisation de mélanges de matériaux de polarités très différentes, récupération des fluides pétroliers etc...

En milieux aqueux, les polymères amphiphiles présentent un 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. Des travaux ont été réalisés pour 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) et qui 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.

1.3.2. 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 poly savons 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 "poly savons". 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 s'obtient par condensation de composés bi fonctionnels portant des groupements aminés ou halogénés [35].

"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 [36].

- Enfin plus récemment, Laschewsky [37] 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.2

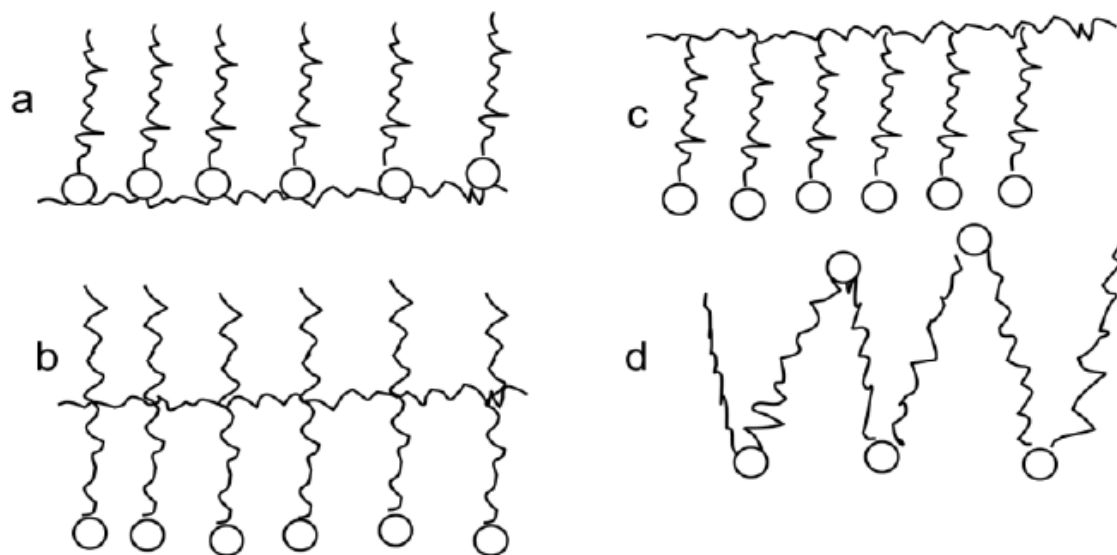


Figure I.2: Représentation schématique des différentes catégories de macroamphiphiles cationiques selon Laschewsky: (a) têtes-têtes, (b): milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d): chaîne principale

1.3.3. 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 sont intéressantes 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 dans ce cas de comportement "associatif", et d'autre part, les polymères amphiphiles qui 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 solvate, au sein d'une même macromolécule (agrégation intramoléculaire).

1.3.4. 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

1.3.4.1. Copolymères à blocs et greffés

Les copolymères amphiphiles à blocs constituent une classe particulière de surfactants; ils sont appelés aussi "polymères surfactants" ou "macro surfactants". L'importance de ces copolymères 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.

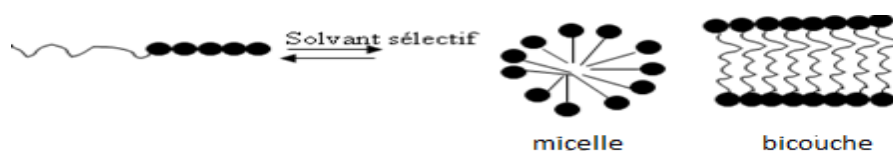


Figure I.3: Schéma d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles à blocs en solution [38]

1.3.4.2. Polymères Modifiés

La classe des polysaccharides modifiés chimiquement s'est révélée particulièrement intéressante, car ils possèdent des propriétés supplémentaires par rapport aux macrosurfactants comme la biocompatibilité et la biodégradabilité. Un autre avantage important, 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 température, la force ionique de la solution, 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 d'exemples certaines propriétés physico- chimiques observées lors de l'étude du comportement de cette classe de polymères en milieu aqueux : 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 [38].

1.3.5. Polymères associatifs intramoléculaires

Les polymères associatifs intramoléculaires représentent une catégorie particulière des polymères amphiphiles. Ils sont aussi appelés "polysavons" ou bien "polymères micellaires". Leur structure est 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. En plus, ils offrent 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.

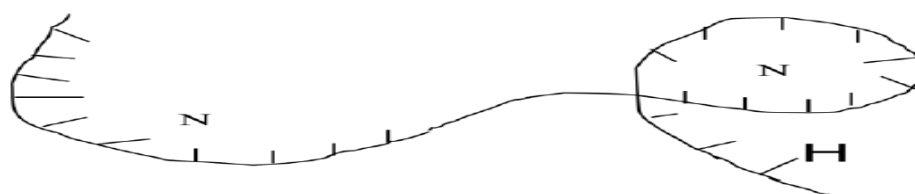


Figure I.4: Modèle simple de polysavon. H: Chaîne latérale hydrophobe, N: nano-domaine

1.4. Hydrogels de polymères

Un hydrogel est une matrice polymérique, hydrophile formé par un réseau tridimensionnel dans lequel le solvant de gonflement est l'eau ou des liquides biologiques. Sa principale caractéristique est sa capacité à se gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Suivant la nature des pontages mis en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels physiques des hydrogels chimiques. Dans les hydrogels chimiques, des liaisons covalentes assurent la cohésion du gel et l'équilibre de gonflement est déterminé par le taux de réticulation. Les hydrogels « physiques » présentent des pontages ioniques et des interactions de type van der Waals. Ils sont plus hétérogènes en termes de structure chimique que les hydrogels chimiques en raison d'enchevêtrement des chaînes [39].

1.4.1. Caractéristiques générales des hydrogels

Les hydrogels peuvent être synthétisés selon deux voies principales : La première consiste en la polymérisation et la réticulation simultanées d'un monomère de fonctionnalité égale à 2 et d'un réticulant de fonctionnalité au moins égale à 3 (Figure 1.5-a). Cette méthode, en une seule étape, permet une grande liberté dans le choix de la composition de l'hydrogel (nature chimique, concentration en monomère et densité de réticulant). Elle présente en revanche l'inconvénient de donner au gel une structure assez hétérogène aussi bien en volume qu'en surface.

L'hydrogel peut également être préparé par réticulation de macromolécules linéaires préformées, lors d'une première étape de synthèse par des fonctions chimiques réactives (Figure 1.5-b). La structure obtenue est plus homogène mais cette méthode est plus délicate à mettre en œuvre dans le cas de la synthèse de copolymères.

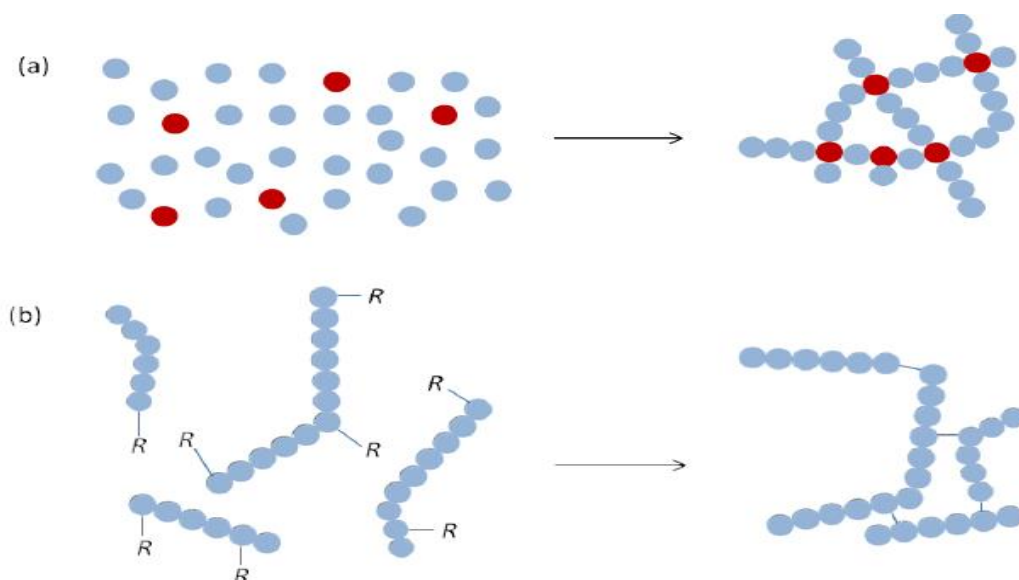


Figure 1.5 : *Synthèse d'hydrogels par polymérisation et réticulation simultanées à partir de monomères (a) et par réticulation de chaînes polymères fonctionnalisées (b)*

Dans les deux cas, la structure de l'hydrogel obtenue après synthèse (Figure 1.6) varie avec la nature du polymère, la densité de réticulation, la taille de la maille ou encore la présence de défauts éventuels (chaînes pendantes, boucles, enchevêtrements,...). Ces divers paramètres influent directement sur les propriétés de gonflement thermodynamique et cinétique des hydrogels, ainsi qu'à leurs propriétés élastiques, dont le module est généralement compris entre 10^3 et 10^5 Pa [40].

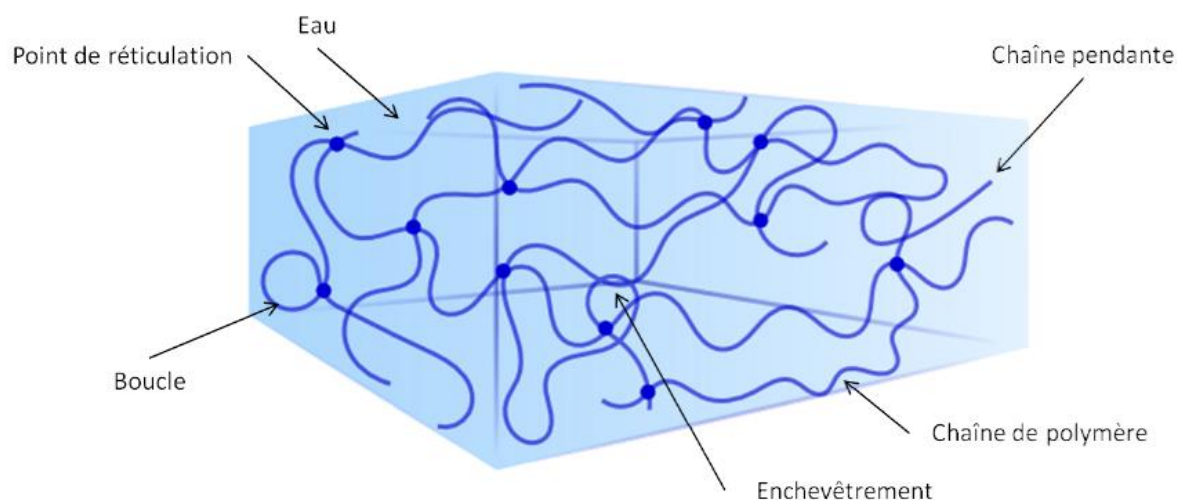


Figure 1.6 : *Schéma d'un hydrogel de polymère gonflé dans l'eau, réticulé chimiquement ou physiquement et présentant différents types de défauts structuraux*

I.4.2. Classification des hydrogels

Les hydrogels peuvent être classés selon différents critères qui sont représentés dans le diagramme suivant :

Tableau I.1 : Classification des hydrogels

Classification des hydrogels	
Charge ionique	• Hydrogel cationique • Hydrogel anionique • Hydrogel amphotère • Hydrogel non ionique
Source	• Hydrogel naturel • Hydrogel synthétique • Hydrogel hybride
Biodégradabilité	• Hydrogel biodégradable • Hydrogel non biodégradable
Propriétés physique	• Hydrogel « intelligent » • Hydrogel conventionnel
Réticulation	• Hydrogel « chimique » • Hydrogel « physique »
Méthode de préparation	• Homopolymères • Copolymères • Polymères en chevêtres

I.4.2.1. Gels physiques et gels chimiques

a. Gels physiques

Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel [41,42].

Dans le cas des gels physiques les connexions, appelées nœuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par suite une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [43,44].

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures:

- Interactions de type « association »: Interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons H.
- Interactions de type « transition de phase »: Interactions de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses, enchevêtrements.

L'organisation microscopique du matériau est souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influe considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs [44].

Dans la nature on trouve plusieurs exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et certains polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyester, les polyuréthanes, et d'autres polymères polycondensés [45].

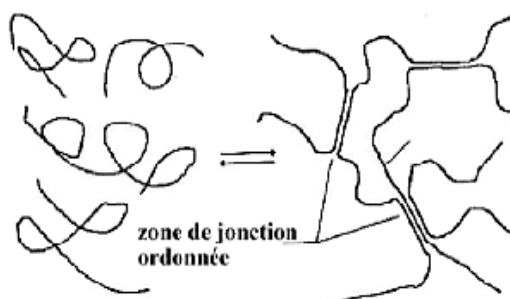


Figure I.7 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique [46]

La solution de gélatine est un exemple de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique [47].

b. Gels chimiques

Les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...). Il existe deux méthodes principales de préparation des gels :

- L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, cette méthode de synthèse des gels chimiques est basée sur la condensation des unités multifonctionnelles. L'exemple typique est la réaction de condensation entre un trialcool et le diisocyanate où la réaction conduit à des chaînes réticulées, chaque trialcool devient un point de réticulation quand ces trois groupes fonctionnels réagissent [42].
- L'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation, cette approche de la synthèse des gels chimiques est la polymérisation additive. Par exemple si un radical libre réagit avec un monomère vinyle il agit sur sa double liaison pour générer une chaîne linéaire. S'il existe dans la solution un dérivé di-vinyle, $\text{CH}_2 = \text{CH-R} - \text{CH} = \text{CH}_2$, les deux doubles liaisons participeront à la construction de deux chaînes distinctes et - R - deviendra un pont de réticulation dans la structure [42, 43, 48, 49]. Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont insolubles quel que soit le solvant, mais, selon leur compatibilité avec ce solvant, ils peuvent l'absorber en plus ou moins grande quantité [50-51] et leur taux d'hydratation ou de gonflement dépendra fortement de la densité de leur réticulation [44].

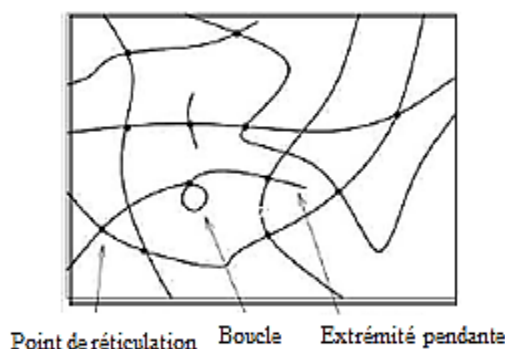


Figure I.8 : Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé [46].

1.4.3. Synthèse des hydrogels réticulés chimiquement

Différentes méthodes ont été utilisées pour la synthèse des hydrogels réticulés chimiquement [52].

1.4.3.1. Réticulation par polymérisation radicalaire

Les hydrogels réticulés chimiquement peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire des monomères vinyliques ou l'addition à un macromonomère en présence

d'agent réticulant multifonctionnel ou un réticulât des réactants multifonctionnels (figure I.9) [53].

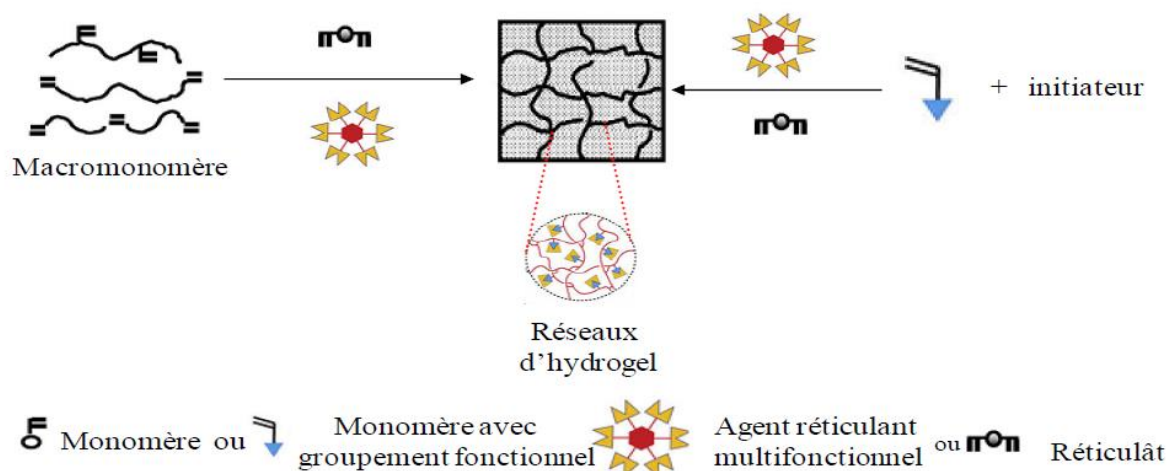


Figure I.9 : Synthèse des hydrogels par polymérisation radicalaire [53]

Par exemple la réticulation d'acide acrylique avec le bis-acrylamide méthylène par voie radicalaire est illustrée sur la figure suivante :

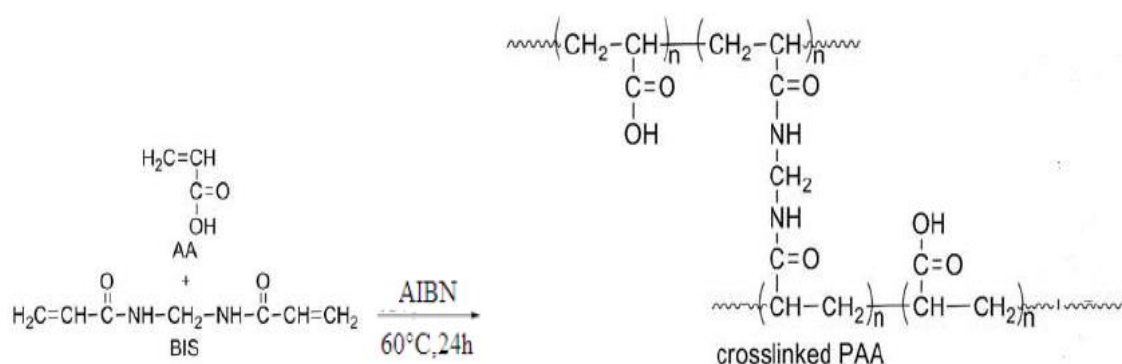


Figure I.10 : Synthèse des hydrogels par réticulation chimique [54]

Parmi les méthodes de réticulation chimique couramment utilisée où l'agent réticulant est préparé est la méthode de transfert de phase. Elle nécessite à fixer un groupement insaturé (double liaison) en bout de chaîne de polymères [55, 56]. Ces réactions de transfert se déroulent en système biphasique, avec deux solvants, généralement l'eau et un solvant organique [57, 58].

I.4.3.2. Réticulation par réaction de polycondensation

La réticulation chimique peut avoir lieu aussi par variation du pH, de la force ionique ou par interaction entre les groupements fonctionnels des polymères. Par exemple l'utilisation du poly vinyle alcool avec polyacide acrylique en variant le pH, aboutie à la formation d'un réseau tridimensionnel de chaines réticulées chimiquement entre elles [59] (figure I.11).

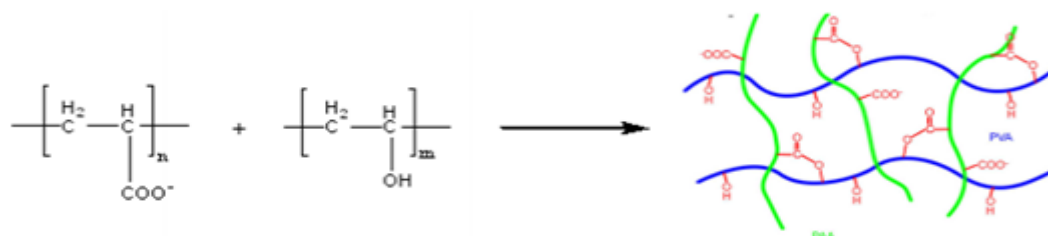


Figure I.11: Méthode de synthèse des hydrogels par réaction entre groupements fonctionnels [59]

I.4.4. Synthèse des hydrogels réticulés physiquement

Les hydrogels physiques résultent de réticulations des chaines macromoléculaires par l'intermédiaire d'interactions ioniques, de liaisons hydrogène [60]. Ils peuvent se former par interaction ionique d'acide méthacrylique entre elles [61]. A faible pH, il se forme un complexe inter polymère due aux liaisons hydrogène et à pH élevé, le groupement carboxyle [61] (figure I.12).

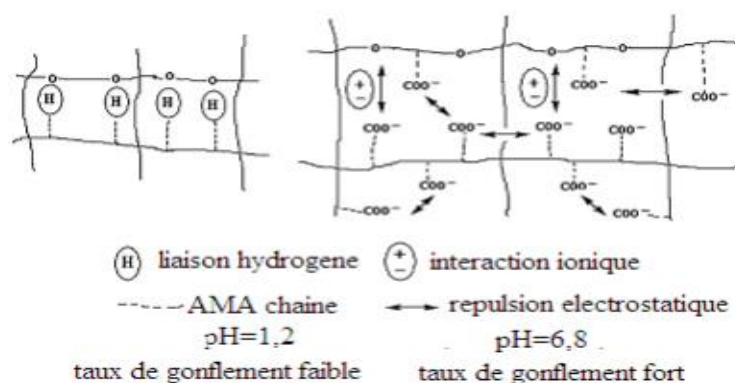


Figure I.12 : Formation d'hydrogel par des interactions physiques [62]

Les hydrogels physiques résultent aussi par interactions hydrophobiques par exemples on peut former des hydrogels à partir des polysaccharides en greffant sur la chaîne polysaccharides des groupements hydrophobes (figure I.13)



Figure I.13 : *Méthode de synthèse des hydrogels par interactions hydrophobiques [63]*

I.4.5. Gonflement des hydrogels

En présence d'un excès de solvant, un gel absorbe des molécules de solvant jusqu'à atteindre un équilibre de gonflement qui est tel que le potentiel chimique du solvant dans la phase gel est égal à celui du solvant pur. La détermination de la variation volumique de l'échantillon permet de caractériser d'une part l'architecture macromoléculaire du réseau, figée durant la synthèse, qui dépend des concentrations initiales en monomère et en réticulant, et d'autre part l'affinité du gel avec le solvant.

I.4.5.1. Aspect cinétique

La connaissance de la cinétique d'absorption d'eau par le gel au cours du gonflement est un résultat complémentaire, caractéristique des phénomènes de diffusion dans le réseau. Lorsqu'un gel est immergé dans une solution, les molécules d'eau commencent par gonfler la surface de l'échantillon puis diffusent vers le centre du gel, créant ainsi un gradient de concentration. Il s'agit de données importantes dans le domaine médical pour l'optimisation du transport de nutriments ou d'oxygène facilitant la cicatrisation de plaies [64-65].

D'après la classification de Bajpai [66], la cinétique d'absorption d'eau, mise en évidence par la mesure de la quantité d'eau absorbée par l'hydrogel au cours du temps d'immersion, dépend de la vitesse de relaxation des chaînes de polymères par rapport à la vitesse de diffusion du solvant.

- Lorsque la température de transition vitreuse est nettement en dessous de la température du milieu, la grande mobilité des chaînes de polymères facilite la pénétration

de l'eau dans le réseau. La vitesse de diffusion V_{diff} est très faible devant la vitesse de relaxation des chaînes V_{relax} . La diffusion suit la loi de Fick.

- Si au contraire la température du milieu est inférieure à la température de transition vitreuse, les chaînes de polymères ne sont pas suffisamment mobiles pour permettre une pénétration immédiate de l'eau dans le gel. Cette situation correspond à une diffusion non-Fickienne $V_{diff} \gg V_{rel}$. Si $V_{diff} \sim V_{rel}$, la diffusion est dite anormale.

Le modèle décrit par Peppas [67] en 1987 prévoit le type de mécanisme de diffusion en fonction de la géométrie de l'échantillon et de la loi de puissance à partir de l'équation I.1.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \quad (I.1)$$

Où M_t et M_∞ sont respectivement les gains en masse d'eau à l'instant t et à l'équilibre de gonflement (en grammes), k est la constante de diffusion et n l'exposant de diffusion.

1.4.6. Rappels sur la copolymérisation des acrylamides et des 4-vinylpyridines

Plusieurs études ont porté sur la copolymérisation de l'acrylamide avec des monomères de 4-vinylpyridine en incluant des quaternisons ou des réticulants pour aboutir à des copolymères associatifs. Dans ces copolymères on peut jouer sur la balance hydrophobe/hydrophile après quaternisation du 4-vinylpyridine ou l'acrylamide.

Les propriétés physicochimiques (viscosité, solubilité, tension de surface, ...) de ces copolymères dépendent de leurs microstructures. On citera quelques travaux qui ont marqué cette catégorie de copolymères.

En 1995 et 1996 Damas et coll., [68, 69] ont mis au point une série de copolymères statistiques poly(N-alkylacrylamide-co-bromure 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'ADVN.

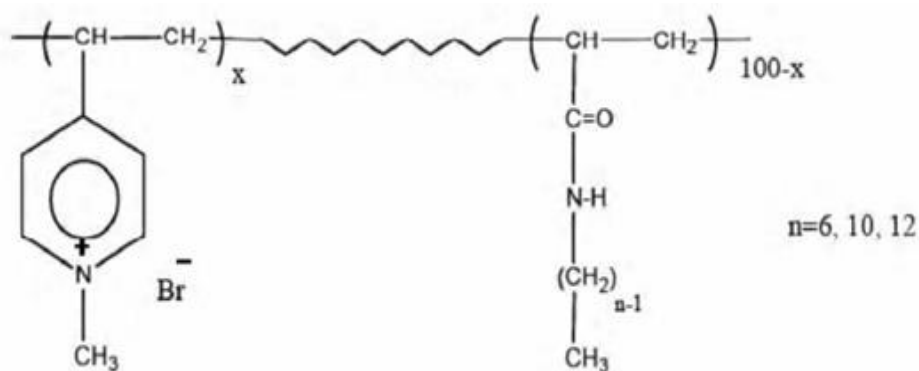


Figure I.14 : Structure des copolymères statiques [68,69]

Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle réalisé dans le méthanol, le chloroforme ou un mélange chloroforme/DMF permet d'obtenir des taux de conversion quasi quantitatifs de 97%. Selon leur caractère hydrophobe, ces polymères forment en milieu aqueux des micro-domaines avec une structure plus ou moins compacte. Damas et coll., ont conclut que la proportion relative des deux comonomères et la longueur de la chaîne alkyle pendante de l'unité acrylamide est essentielle pour gouverner la formation et la stabilité des micro-domaines. Ce phénomène est en compétition avec l'adsorption des macromolécules à l'interface air-méthylcyclohexane.

Par ailleurs, B. Alain et coll., [70] ont synthétisé un copolymère à base de N-dodecylacrylamide et 4-vinylpyridine par une copolymérisation radicalaire avec l'utilisation de l'AIBN comme amorceur. Ils se sont intéressés ensuite à l'établissement de la relation entre la structure moléculaire du copolymère et le comportement en solution aqueuse. Ils ont déterminé la réactivité du copolymère en fonction du rapport 4VP/C12 AM.

Par suite, Fischer et coll., [71] ont étudié l'influence de l'amorceur dans la polymérisation radicalaire contrôlée du N, N-diméthylacrylamide et du 4-vinylpyridine en présence de nitroxyde. Ils ont observé que, la copolymérisation est bien contrôlée dans ce cas. Les copolymères obtenus dans ce cas sont des copolymères à blocs.

G. Baojiao et coll., [72] ont aussi synthétisé un poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans un solvant organique en utilisant le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) comme amorceur. Le copolymère obtenu est quaternisé pour avoir un copolymère

cationique. Les résultats montrent que le copolymère quaternisé possède plusieurs investigations scientifiques comme inhibiteur de corrosion ou agent flocculant.

Dans une autre étude, H. El-Hamshary et coll., [73] ont synthétisé un hydrogel à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine, poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans un solvant organique en utilisant le peroxyde de benzoyle comme amorceur et le N,N-méthylène bisacrylamide (MBAM) comme agent réticulant. Ils ont montré que cet hydrogel gonfle en présence d'eau mais il n'est pas hydrosoluble. Ce copolymère est utilisé comme capteur des métaux Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans des solutions aqueuses. Le copolymère adsorbe le Cu(II) et Ni(II) et l'ordre de rétention pour les métaux dépend de pH du milieu: Ni(II), Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Mn(II).

Z. Gui et coll., [74] ont synthétisé et caractérisé un copolymère zwitterionique à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine propylsulfobetaine (AMVPPS) dans une solution du NaCl à 30°C en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme amorceur. Ils ont démontré que le copolymère AMVPPS obtenu présente un très bon pouvoir flocculant pour les suspensions du kaolin anionique et d'hématite cationique et que la performance de la floculation de copolymère est supérieure à celle de polyacrylamide pure (PAM).

1.4.6.1. Applications

Les copolymères dérivés des polyacrylamides (PAM) sont utilisés comme des hydrogels pour les libérations contrôlés des molécules organiques tels que les médicaments. On citera quelques travaux :

- P. B. Sutar et coll., [75] ont réalisé le greffage de la pectine sur la polyacrylamide et par suite ce polymère a été réticulé avec une quantité variable de glutaraldéhyde. L'acide salicylique, un antipyrétique, a été incorporé au gel réticulé sous forme d'un médicament modèle et les études de libération de médicament ont été réalisées dans une cellule de diffusion modifiée de Franz. Les propriétés rhéologiques comparatives de la pectine et du copolymère greffé ont indiqué un changement dans les propriétés du produit. L'étude de gonflement a montré qu'il dépend du pH de l'hydrogel réticulé. La libération d'acide salicylique a indiqué une libération dépendante du pH l'hydrogel.

-I. Minrath et coll., [76] ont aussi préparé une matrice contenant des exemples d'hydrogels de polyacrylamide d'architectures de gel et de degrés de réticulation différents, puis ils ont examiné leur impact sur des protéines modèles. L'absorption d'eau, estimée par le titrage de Karl Fischer, qui était principalement influencée par la teneur en gel, régit la perméabilité au médicament et la stabilité mécanique. Dans la matrice étudiée, une teneur moyenne en gel d'acrylamide et de N, N'-méthylènebisacrylamide (15,0% en poids) témoignait d'une faible perméabilité au médicament, d'une résistance à la traction et d'une souplesse suffisante pour l'intégration des liaisons croisées anticorps-antigène ce qui a été mis en évidence par microscopie à fluorescence.

-R. Dengre et coll., [77] ont synthétisés trois hydrogels à base de poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) et de polyacrylamide réticulé avec différents rapports de réticulation de 0,3-0,7 et 1,2 (en mol%). Ces composés ont été destinés à la libération de la vitamine B12 par diffusion ou mécanismes contrôlés. Pour établir une corrélation entre leur comportement de gonflement et le mécanisme de libération du médicament, l'étude s'est basée sur la méthode de gain de poids et de la concentration du médicament libéré. Enfin, le comportement des hydrogels en matière de libération de médicaments a été expliqué en proposant le mécanisme dépendant du gonflement.

L'application importante du poly(vinylpyridine) et de l'acrylamide a poussé les auteurs à chercher d'autres applications en combinant les deux en même temps. Les copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine trouvent aussi de nombreuses applications comme agent floculant, stérilisant, inhibiteur de corrosion et capteur de métaux... [72-74].

1.5. Concepts de la polymérisation adiabatique

1.5.1. Définition d'un processus adiabatique

En thermodynamique, une transformation est dite adiabatique si elle est effectuée dans un milieu sans aucun transfert thermique qui intervient entre le système étudié et le milieu extérieur.

Des lois cinétiques de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide ont été établies en obéissant aux hypothèses suivantes [78] :

- Le monomère et le polymère ont les mêmes capacités de chaleur (0,5 cal/mol.°C).
- Pas de perte d'eau par évaporation.

- Toute chaleur produite résulte de l'augmentation de la température du mélange.

La température augmente rapidement dans ces conditions à cause de la chaleur de la polymérisation qui reste dans le milieu intérieur sans échange thermique avec le milieu extérieur.

1.5.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation

Les risques potentiels liés aux phénomènes des processus chimiques nécessite qu'une étude de la stabilité doit être effectuée avant de réaliser ces réactions pour assurer la sécurité du processus, manipuler et stocker les réactifs et les produits. En général, la majorité des accidents qui ont lieu au cours d'une réaction sont dus aux erreurs humaines ou à l'absence des mesures de sécurité. Par exemple, un processus d'auto-chauffage incontrôlé lors d'une réaction chimique peut causer une explosion thermique.

Dans notre cas, les réactions de polymérisation sont caractérisées par une forte chaleur exothermique et une cinétique auto-accélérée, ce qui rend le système étudié dans une situation difficile à contrôler. Plusieurs types de monomères comme l'acrylamide, l'acrylate et le méthacrylate sont, en général, hautement réactifs et dégagent une forte chaleur qui conduit à une augmentation excessive de la pression durant leur polymérisation. Par conséquent, une réaction de polymérisation peut causer des dégâts importants dans le cas de l'ignorance des mesures de sécurité. Après des enquêtes il a été trouvé que certains accidents causés par les réactions exothermiques, sont dus à des erreurs commises par l'expérimentateur suite à une mauvaise compréhension de la réaction étudiée ou à la structure médiocre des réacteurs utilisés [79].

Pour une meilleure protection et afin d'éviter les dégâts causés par les réactions exothermiques, il est préférable d'utiliser un réacteur adiabatique qui sert à conserver le mélange réactionnel dans un environnement isolé de l'extérieur. La calorimétrie adiabatique est une technique qui a été introduite comme une mesure importante pour éviter les risques d'une réaction chimique exothermique [80].

La polymérisation de l'acrylamide est souvent réalisée dans des conditions adiabatiques. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été consacrées pour étudier la cinétique de cette réaction [81].

On effectue des polymérisations adiabatiques afin de préparer des polymères de haut poids moléculaire. Dans le cas des solutions concentrées en acrylamide, on remarque une augmentation brutale de la viscosité qui conduit à la formation de produits insolubles

dans l'eau à cause des interactions intermoléculaires ce qui pose d'énormes problèmes. Ce phénomène est connu sous le nom : effet de Tromsdorf ou effet de gel. Toutes ces complications peuvent être largement évitées en effectuant la polymérisation dans un régime adiabatique où la température augmente d'une façon remarquable à cause de la chaleur de la polymérisation et le processus est caractérisé par une faible viscosité, ce qui fait accroître la flexibilité des macromolécules, réduire les interactions intermoléculaires et rendre la polymérisation des solutions concentrées de l'acrylamide possible.

La polymérisation adiabatique s'effectue généralement dans un réacteur spécial appelé "Dewar" qui est équipé d'un agitateur, un flux d'un gaz inerte et d'un thermomètre.

1.5.2.1. Réacteur adiabatique

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur, donc le transfert thermique est nul. Il en résulte que la chaleur absorbée ou dégagée par la réaction est prise ou cédée au milieu réactionnel lui-même, qui se refroidit ou s'échauffe proportionnellement à l'avancement de la réaction.

Dans les travaux de A. Theresa et coll., l'acrylamide a été polymérisé dans un réacteur adiabatique constitué d'un récipient en aluminium avec une très mince couche interne d'un revêtant organique [82]. Il est équipé d'un élément de chauffage pour augmenter la température du contenu au dessus de la température initiale (30°C), enrobé par une couche épaisse de mousse de polyuréthane, sa surface extérieure est couverte par l'aluminium.

La figure I.15 montre un modèle d'un réacteur adiabatique. Le réacteur adiabatique (A) contient des parois en acier inoxydable et une lame d'agitation. Le compartiment (B) est muni d'un élément interne de chauffage pour contrôler la température du contenu.

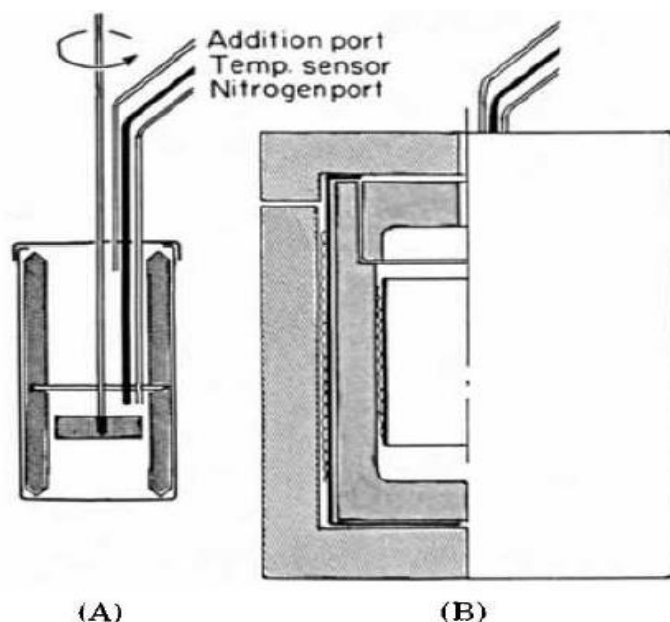


Figure I.15 : *Modèle d'un réacteur adiabatique*

L'étude de S. Khobzaoui et coll., [83] porte sur la préparation des nanocomposites à base de polyacrylamide et de la bentonite en suspension aqueuse. La suspension a été obtenue en mélangeant la bentonite et l'acrylamide dans de l'eau bidistillée. Le suivi de polymérisation radicalaire avec du persulfate d'ammonium comme initiateur a été réalisé par des procédés adiabatiques. Le pourcentage en poids d'argile décolorante (BC) a été fixé à 1%, 3% et 5%. Des films minces ont été obtenus à l'aide d'une solution d'évaporation (l'épaisseur des films était comprise entre 100 et 300 μm). La caractérisation par MEB montre une structure exfoliée dans les polymères composites qui provient de la nature et de la méthode de polymérisation utilisée (une polymérisation radicalaire adiabatique dans des conditions neutres).

A. Mansri et coll., [84] ont étudié la copolymérisation adiabatique radicalaire en solution aqueuse de l'acrylamide (AM) et de 4-vinylpyridine (4VP). La mesure par conductimétrie a montré que la copolymérisation d'acrylamide présente des fonctions hydrolysées et que la variation de la tension superficielle de copolymères en solutions aqueuses a révélé un comportement tensioactif du copolymère. Le résultat obtenu a été comparé à celui d'un tensioactif modèle qui est le chlorure de N-dodécyl-pyridinium (DPC).

Références bibliographiques

- [1] Massardier, V. (2002). *Comptes Rendus Chimie*, 5(6-7), 507-512.
- [2] Lalanne, P., Rey, S., Cansell, F., Tassaing, T., & Besnard, M. (2001). *The Journal of Supercritical Fluids*, 19(2), 199-207.
- [3] Durst, R. A. (1997). *Pure and Applied Chemistry*, 69(6), 1317-1324.
- [4] Borah, K. J., Dutta, P., & Borah, R. (2011). *ChemInform*, 42(20), no.
- [5] Benabadji, K. I., Choukchou-Braham, E., Tennouga, L., Guimon, M. F., Francois, J., & Mansri, A. (2005). *Physical & chemical news*, (21), 30-33.
- [6] Bessbousse, H., Zran, N., Fauléau, J., Godin, B., Lemée, V., Wade, T., & Clochard, M. C. (2016). *Radiation Physics and Chemistry*, 118, 48-54.
- [7] Chen, Q., Shen, X., & Gao, H. (2006). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275(1-3), 45-49.
- [8] Leong, W. L., Lee, P. S., Lohani, A., Lam, Y. M., Chen, T., Zhang, S., ... & G. Mhaisalkar, S. (2008). *Advanced Materials*, 20(12), 2325-2331.
- [9] Chen, Q. D., Shen, X. H., & Gao, H. C. (2005). *Chinese journal of polymer science*, 23(06), 635-642.
- [10] Mansri, A., Benabadji, K. I., Desbrières, J., & François, J. (2009). *Desalination*, 245(1-3), 95-107.
- [11] Rams, M., Tomkowicz, Z., Böhme, M., Plass, W., Suckert, S., Werner, J., ... & Näther, C. (2017). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(4), 3232-3243.
- [12] Malynych, S., Luzinov, I., & Chumanov, G. (2002). *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6), 1280-1285.
- [13] Briones, X., Tapia, R. A., Campodónico, P. R., Urzúa, M., Leiva, Á., Contreras, R., & González-Navarrete, J. (2018). *Reactive and Functional Polymers*, 124, 64-71.
- [14] Tardi, M., Rougé, D., & Sigwalt, P. (1967). *European Polymer Journal*, 3(1), 85-99.
- [15] Ishizu, K., Kashi, Y., Fukutomi, T., & Kakurai, T. (1982). *Die Makromolekulare. Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 183(12), 3099-3107.

- [16] Crivello, J. V., Lee, J. L., & Conlon, D. A. (1986). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 24(6), 1251-1279.
- [17] Ishizu, K., Inagaki, K., Bessho, K., & Fukutomi, T. (1984). *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 185(6), 1169-1175.
- [18] Berardi, U., GhaffarianHoseini, A., & GhaffarianHoseini, A. (2014). *Applied Energy*, 115, 411-428.
- [19] Zhao, Y. (2012). *Macromolecules*, 45(9), 3647-3657.
- [20] Matsuzaki, K., Matsubara, T., & Kanai, T. (1977). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 15(7), 1573-1583.
- [21] Kabanov, V. A. (1967). *Russian Chemical Reviews*, 36(2), 75-87.
- [22] Benmansour, K., Medjahed, K., Tennouga, L., & Mansri, A. (2003). *European polymer journal*, 39(7), 1443-1449.
- [23] Chetouani, A., Medjahed, K., Sid-Lakhdar, K. E., Hammouti, B., Benkaddour, M., & Mansri, A. (2004). *Corrosion science*, 46(10), 2421-2430.
- [24] Fujimori, K., Trainer, G. T., & Costigan, M. J. (1984). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22(10), 2479-2487.
- [25] Fife, W. K., Ranganathan, P., & Zeldin, M. (1990). *The Journal of Organic Chemistry*, 55(21), 5610-5613.
- [26] Choukchou-Braham, E., Djamaà, Z., & Mansri, A. (2012). *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 49(12), 1084-1091.
- [27] Strauss, U. P., & Jackson, E. G. (1951). *Journal of polymer Science*, 6(5), 649-659.
- [28] Strauss, U. P., Assony, S. J., Jackson, E. G., & Layton, L. H. (1952). *Journal of Polymer Science*, 9(6), 509-518.
- [29] Boucher, E. A., Groves, J. A., Mollett, C. C., & Fletcher, P. W. (1977). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73, 1629-1635.
- [30] Frere, Y., & Gramain, P. (1992). *Macromolecules*, 25(12), 3184-3189.
- [31] Chovino, C., & Gramain, P. (1998). *Macromolecules*, 31(20), 7111-7114.

- [32] Fischer, A., Brembilla, A., & Lochon, P. (2001). *Polymer*, 42(4), 1441-1448.
- [33] Mansri, A., & Belkaid, S. (2015). *Desalination and Water Treatment*, 54(2), 405-411.
- [34] Kohay, H., Izbicki, A., & Mishaël, Y. G. (2015). *Environmental science & technology*, 49(15), 9280-9288.
- [35] Damas, C., Adibnejad, M., Benjelloun, A., Brembilla, A., Carré, M. C., Viriot, M. L., & Lochon, P. (1997). *Colloid and Polymer Science*, 275(4), 364-371.
- [36] Laschewsky, A., Touillaux, R., Hendlinger, P., & Vierengel, A. (1995). *Polymer*, 36(15), 3045-3049.
- [37] Garnier, S., & Laschewsky, A. (2006). *Langmuir*, 22(9), 4044-4053.
- [38] Auzély, R., & Rinaudo, M. (2003). *Macromolecular Bioscience*, 3(10), 562-565.
- [39] Donati, I., & Paoletti, S. (2009). *In Alginates: Biology and applications* (pp. 1-53). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [40] Peppas, N. A., & Korsmeyer, R. W. (1987). *Hydrogels in medicine and pharmacy*, 3, 109-136.
- [41] Bar-Cohen, Y. (2004). *Bellingham, WA: SPIE press*. (Vol. 5, pp. 171-180).
- [42] Osada, Y., Ping Gong, J., & Tanaka, Y. (2004). *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(1), 87-112.
- [43] Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press. Ithaca, NY.
- [44] Richard, C., Souloumiac, E., Jestin, J., Blanzat, M., & Cassel, S. (2018). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 558, 373-383.
- [45] Tree, D. R., Wang, Y., & Dorfman, K. D. (2013). *Physical review letters*, 110(20), 208103.
- [46] Rubinstein, M., & Dobrynin, A. V. (1999). *Current opinion in colloid & interface science*, 4(1), 83-87.
- [47] Miquelard-Garnier, G., Demoures, S., Creton, C., & Hourdet, D. (2006). *Macromolecules*, 39(23), 8128-8139.

- [48] Osada, Y., & Gong, J. P. (1998). *Advanced Materials*, 10(11), 827-837.
- [49] Wennerström, H., & Lindman, B. (1979). *Physical chemistry of surfactant association. Physics Reports*, 52(1), 1-86.
- [50] Ruttarattanamongkol, K., Afizah, M. N., & Rizvi, S. S. (2015). *Journal of Food Engineering*, 166, 139-147.
- [51] Wu, S., Li, H., & Chen, J. P. (2004). *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(2), 113-130.
- [52] Hennink, W. E., & van Nostrum, C. F. (2012). *Advanced drug delivery reviews*, 64, 223-236.
- [53] Hoffman, A. S. (2012). *Advanced drug delivery reviews*, 64, 18-23.
- [54] Liu, P., Jiang, L., Zhu, L., & Wang, A. (2014). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(11), 4277-4285.
- [55] Yang, H. M., & Lin, C. L. (2003). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206(1-2), 67-76.
- [56] Celius, T. C., Peterson, R. C., Anderson-Wile, A. M., & Krawiec-Thayer, M. (2018). *Journal of Chemical Education*, 95(9), 1626-1630.
- [57] Maity, S. K., Pradhan, N. C., & Patwardhan, A. V. (2006). *Applied Catalysis A: General*, 301(2), 251-258.
- [58] Mandal, D., & Gladysz, J. A. (2010). *Tetrahedron*, 66(5), 1070-1077.
- [59] Lu, Y., Wang, D., Li, T., Zhao, X., Cao, Y., Yang, H., & Duan, Y. Y. (2009). *Biomaterials*, 30(25), 4143-4151.
- [60] Morris, E. R. (2019). *Food hydrocolloids*, 86, 18-25.
- [61] Lowman, A. M., & Peppas, N. A. (1997). *Macromolecules*, 30(17), 4959-4965.
- [62] Wang, K., Xu, X., Wang, Y., Yan, X., Guo, G., Huang, M., ...& Qian, Z. (2010). *International journal of pharmaceutics*, 389(1-2), 130-138.
- [63] Hoare, T. R., & Kohane, D. S. (2008). *Polymer*, 49(8), 1993-2007.
- [64] Brahm, J., Lessel, R., Ditlev, S., & Schmidt, R. (2012). *Journal of tissue engineering and regenerative medicine*, 6(10), 793-802.
- [65] Bajpai, A. K., Shukla, S. K., Bhanu, S., & Kankane, S. (2008). *Progress in Polymer Science*, 33(11), 1088-1118.
- [66] Ritger, P. L., & Peppas, N. A. (1987). *Journal of controlled release*, 5(1), 37-42.

- [67] Jhon, M. S., & Andrade, J. D. (1973). *Journal of biomedical materials research*, 7(6), 509-522.
- [68] Damas, C., Brembilla, A., & Lochon, P. (1996, January). *In Macromolecular Symposia* (Vol. 102, No. 1, pp. 233-240). Basel: Hüthig&WepfVerlag.
- [69] Hou, Y., Cao, S., Li, X., Wang, B., Pei, Y., Wang, L., & Pei, Z. (2014). *ACS applied materials & interfaces*, 6(19), 16909-16917.
- [70] Fischer, A., Brembilla, A., & Lochon, P. (2001). *European polymer journal*, 37(1), 33-37.
- [71] El-Hamshary, H., El-Garawany, M., Assubaie, F. N., & Al-Eed, M. (2003). *Journal of applied polymer science*, 89(9), 2522-2526.
- [72] Gui, Z., Qian, J., An, Q., Xu, H., & Zhao, Q. (2009). *European Polymer Journal*, 45(5), 1403-1411.
- [73] Medjahed, K., Tennouga, L., Mansri, A., & Baba, O. (2013). *Research on Chemical Intermediates*, 39(9), 4099-4107.
- [74] Qian, J. W., Xiang, X. J., Yang, W. Y., Wang, M., & Zheng, B. Q. (2004). *European polymer journal*, 40(8), 1699-1704.
- [75] Sutar, P. B., Mishra, R. K., Pal, K., & Banthia, A. K. (2008). *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(6), 2247-2253.
- [76] Minrath, I., Arbeiter, D., Schmitz, K. P., Sternberg, K., & Petersen, S. (2014). *Polymers for Advanced Technologies*, 25(11), 1234-1241.
- [77] Dengre, R., Bajpai, M., & Bajpai, S. K. (2000). *Journal of Applied Polymer Science*, 76(11), 1706-1714.
- [78] Nolan, P. F., & Barton, J. A. (1987). *Journal of hazardous materials*, 14(2), 233-239.
- [79] Han, Z., Sachdeva, S., Papadaki, M. I., & Mannan, S. (2016). *Thermochimica acta*, 624, 69-75.
- [80] Thomson, R. A., Ong, C. K., Rosser, C. M., & Holt, J. M. (1983). *Die Makromolekulare Chemie*, 184(9), 1885-1892.
- [81] Bouras, B., Mansri, A., Tennouga, L., & Grassl, B. (2015). *Research on Chemical Intermediates*, 41(8), 5839-5858.
- [82] Kay, T. A., & Rodriguez, F. (1983). *Journal of Applied Polymer Science*, 28(2), 633-646.

[83] Khobzaoui, S., Tennouga, L., Benabadji, I. K., Mansri, A., & Bouras, B. (2019). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-8.

[84] Mansri, A., Bouras, B., Hocine, T. (2017) *Moroccan Journal of Chemistry*, 5(1), 24-34.

Chapitre II
Techniques expérimentales

II.1.Introduction

Ce chapitre englobe les techniques expérimentales adoptées pour la réalisation de cette étude. Il présente aussi les différentes techniques de caractérisation des échantillons synthétisés.

II.1.1. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

II.1.1.1 Principe et méthodes

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'additionner au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance.

Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, on utilise une référence, par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal.

Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur

sans unité appelée le déplacement chimique (δ) qui s'exprime en ppm parties par million [1]. Nous avons utilisé la RMN ^1H et la RMN ^{13}C pour la caractérisation de nos échantillons.

II.1.1.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker (Germany) DMX-500 MHz. Le solvant est le mélange (D₂O/DCl).

II.1.2. SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE

II.1.2.1. Principe et méthodes

L'absorption moléculaire dans l'UV-visible du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Un spectre dans l'UV visible est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum (s) d'absorption (λ_{max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [1]. Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étend de 190 nm à 800 nm.

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.1})$$

A : Absorbance

l : longueur du trajet d'absorption

C : concentration molaire et ϵ : coefficient d'extinction molaire

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

Les transitions possibles sont :

✓ Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux des orbitaux correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie.

✓ Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition est associée aux groupes carbonyle, thiocarbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante n à une O.M antiliante π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques appartenant à un composé insaturé.

✓ Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau σ^* est observé pour les alcools vers 180 nm. Cette transition est d'intensité moyenne.

✓ Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

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

La figure suivante réunit les quatre types des transitions sur un unique diagramme énergétique.

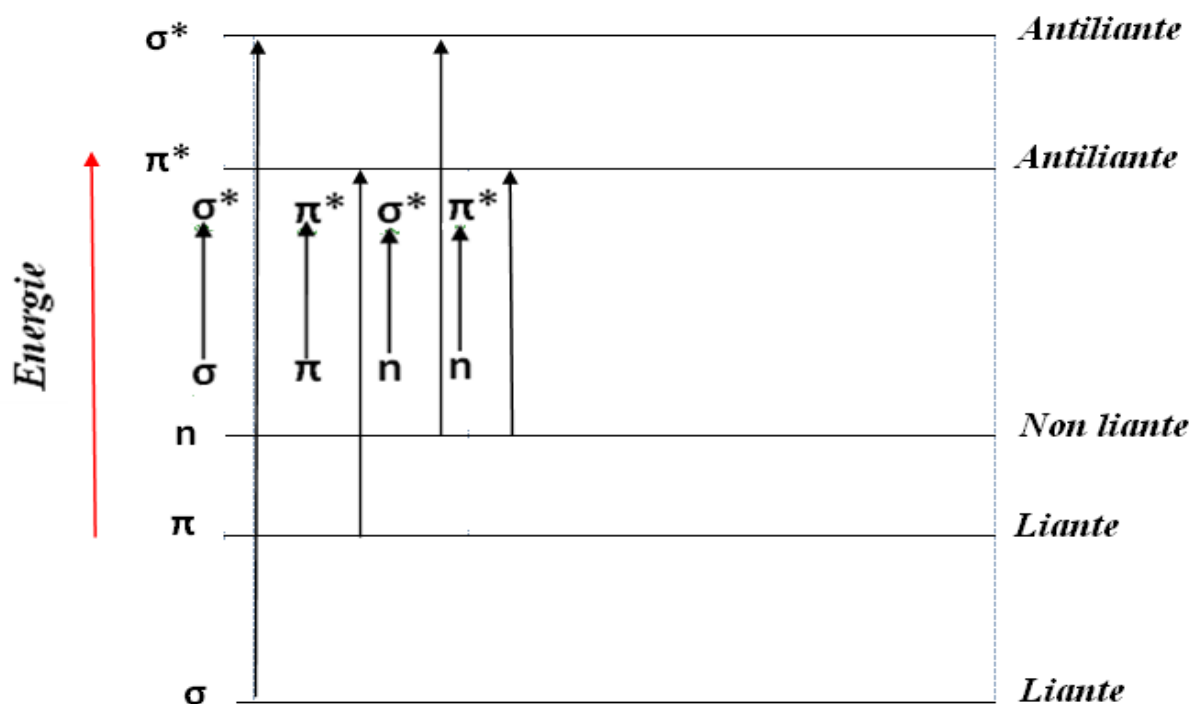


Figure II.1: *Graphique comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés*

II.1.2.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de marque Shimadzu UV 260. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm.

II.1.3. VISCOSIMETRIE

II.1.3.1. Rappels théoriques

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important que le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [2, 3]. Outre la détermination des masses moléculaires moyennes, la mesure de cet accroissement viscosimétrique permet de connaître les dimensions macromoléculaires c'est-à-dire atteindre la conformation moyenne du polymère.

Cette technique permet également d'obtenir des renseignements intéressants sur les interactions polymère-solvant. Elle est utilisée avec intérêt dans l'étude des polymères ramifiés, de la détermination de la polydispersité des échantillons et dans la mise en évidence des phénomènes d'agrégaions des chaînes en solution [4]. L'emploi intensif de cette méthode et son avantage résident dans la facilité et la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [5].

a. Définitions et expressions des viscosités

La viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer et à glisser les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires. Dans la pratique, nous désignons par η la viscosité de la solution et par η_0 celle du solvant pur. Cette grandeur η est aussi appelée viscosité absolue (η_{ab}), son unité courante est le poise.

$$\eta_{ciné} = \eta_{ab} / \text{densité} \quad (II.2)$$

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

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente invariablement sa viscosité. Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, plusieurs relations exprimant la viscosité sont définies: viscosité relative (η_{rel}), viscosité spécifique (η_{sp}), viscosité réduite (η_{red}), viscosité inhérente (η_{inh}) et viscosité intrinsèque $[\eta]$.

$$\eta_{red} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (II.3)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (II.4)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times \frac{1}{C} = \eta_{sp} \times \frac{1}{C} \quad (II.5)$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (II.6)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (II.7)$$

Où

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

η : viscosité absolue de polymère

η_0 : viscosité du solvant.

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée. La viscosité intrinsèque possède les dimensions de l'inverse d'une concentration. La viscosité intrinsèque est généralement exprimée en $dl.g^{-1}$ ou en $ml.g^{-1}$. Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques $[\eta]$ pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [6].

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

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

Les valeurs de cette constante sont généralement comprises entre 0,3 et 0,8 pour les solutions de polymères linéaires [7].

La constante k_H dépend, en outre, de la masse moléculaire du soluté, mais les données expérimentales ne permettent pas de définir un sens de variation avec certitude [8, 9]. Les facteurs qui influent sur les valeurs de la constante de Huggins sont: le gradient de vitesse [9,10], la nature du solvant [11, 12], la masse moléculaire de polymère [10, 13], la ramification [14, 15] et l'agrégation des chaînes [15].

Les viscosités intrinsèques peuvent être également obtenues en extrapolant à dilution infinie les variations linéaires de la viscosité inhérente en fonction de la concentration. Cette dernière dépendance est représentée par la relation de Kraemer et coll. [16].

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C \quad (II.9)$$

Où k_K : constante de Kramer

k_K est une seconde constante pour un système polymère-solvant à une température donnée dont la valeur est reliée à la valeur correspondante de la constante de Huggins: $k_H + k_K = \frac{1}{2} k_K$ est toujours plus faible que k_H en valeur absolue. La méthode qui procure les meilleurs résultats consiste, à porter simultanément les viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration [17].

b. Relation entre la viscosité et la masse moléculaire

Staudinger [18] proposait une relation empirique :

$$[\eta] = Cste.M \quad (II.10)$$

Elle est valable que pour les polymères non ramifiés de structure peu flexibles. Pour lever cette ambiguïté, plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires douées d'une bonne flexibilité, en particulier la relation publiée par Mark-Houwink[19]et qui généralise la relation de Staudinger.

$$[\eta] = k.M^a \quad (II.11)$$

Où k et a, sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné. Cette formule a été vérifiée pour la première fois expérimentalement par Houwink [20]. La masse moléculaire d'un échantillon fractionné peut être évaluée très facilement à partir de la mesure de sa viscosité intrinsèque, après avoir déterminé les deux constantes k et a de la relation de Mark- Houwink. Mais lorsque la détermination de la masse moléculaire est faite sur un échantillon polydispersé, l'utilisation de la relation de Mark-Houwink conduit à une masse viscosimétrique M_V [4].

$$[\eta] = k . \overline{M}_v^a \quad (II.12)$$

Dans le cas général, la masse moléculaire moyenne viscosimétrique est toujours comprise entre les masses moléculaires moyennes en nombre M_n et moyennes en poids M_w .

$$\overline{M}_V \cong \overline{M}_w$$

Lorsque **a** est égale à l'unité. D'une façon générale $a \cong 0,8$ en bon solvant [4].

c. Détermination des masses moléculaires moyennes

L'application la plus importante et la plus ancienne de la viscosité en chimie macromoléculaire est la détermination expérimentale des masses moléculaires des polymères. Lorsque l'échantillon est supposé isomoléculaire, la viscosité intrinsèque est donnée par la loi de Mark-Houwink :

$$[\eta] = k' M_2^a \quad (II.13)$$

Où k' et a sont des constantes pour un couple polymère-solvant à une température donnée, et a prend des valeurs comprise entre 0,5 et 1.

On en déduit $\text{Log}[\eta] = \text{Log}k' + a\text{Log}M$ et le tracé de la droite $\text{Log}[\eta] = f(\text{Log}M_2)$ permet de déduire k' et a .

D'autre part le tracé de $\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$ pour des valeurs de C variables, et l'extrapolation pour $C = 0$ donne la viscosité intrinsèque.

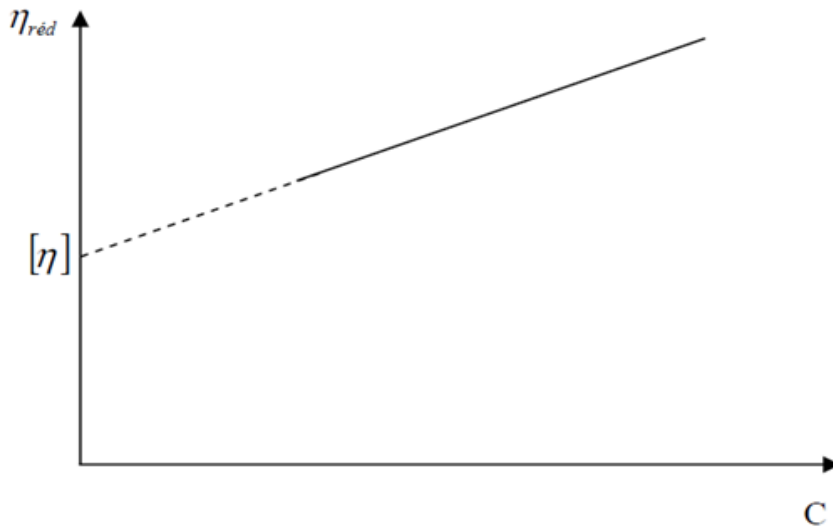


Figure II.2 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

Lorsque l'on a affaire non plus à des fractions isomoléculaires mais à un système polymoléculaire, la viscosité intrinsèque moyenne est égale à la somme des viscosités intrinsèques des fractions de degré de polymérisation i , affectées de leur masse relative :

$$[\eta] = \sum_i \frac{m_i}{m} [\eta_i] = \frac{\sum_i m_i [\eta_i]}{\sum_i m_i} \quad (II.14)$$

comme l'on a :

$$[\eta_i] = k' M_i^a$$

$$[\eta] = \frac{\sum_i m_i k' M_i^a}{\sum_i m_i} \quad (II.15)$$

et comme $\sum_i m_i = \sum_i n_i M_i$ on remplace dans (Eq : II.14) en obtient :

$$[\eta] = k' \frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \quad (II.16)$$

Si l'on définit une masse moléculaire moyenne viscosimétrique par l'expression suivante:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{1/a} \quad (II.17)$$

On a:

$$[\eta] = k' \overline{M}_v^a \quad (II.18)$$

Dans le cas où : $a = 1$, $\overline{M}_v = \overline{M}_p$, et comme a est en général voisin de 0,7, $\overline{M}_v$ et $\overline{M}_p$ sont souvent assez voisines.

On peut aussi exprimer $[\eta]$ en fonction de $\overline{M}_n$ ou de $\overline{M}_p$ comme suit :

$$[\eta] = k'' \overline{M}_n^a \quad (II.19)$$

$$[\eta] = k''' \overline{M}_p^a \quad (II.20)$$

Les constantes k' , k''' et a sont déterminées à partir des équations des droites :

$$\log[\eta] = f(\log \overline{M}_n) \quad (II.21)$$

$$\log[\eta] = f(\log \overline{M}_p) \quad (II.22)$$

II.1.3.2. Appareillage utilisé

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 de longueur " l " et de diamètre " a ".

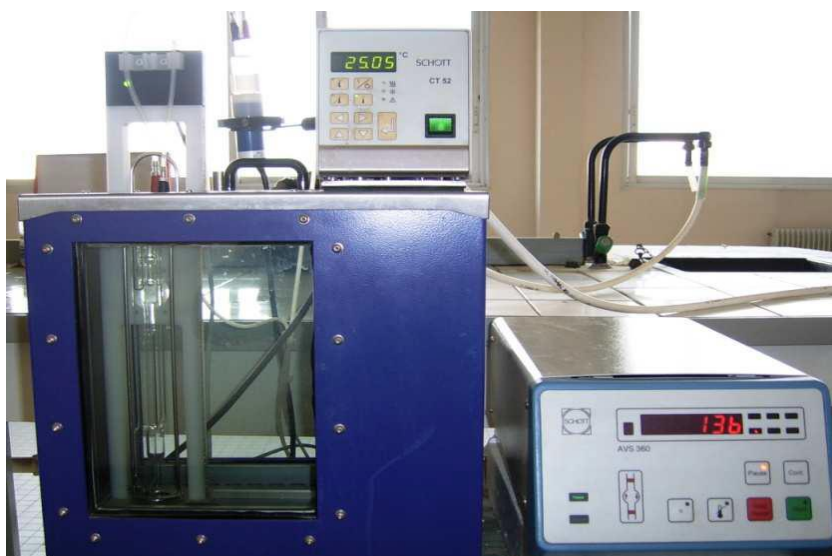


Figure II.3: Viscosimètre à capillaire type Ubbelhode

II.1.4. POTENTIOMETRIE

II.1.4.1. Rappels théoriques

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

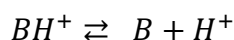
De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à la variation du pKa des polyacides et des polybases avec le taux d'ionisation α . Les changements de conformations observés quand α augmente sont interprétés en termes d'interactions à courtes et longues portées qui modifient la longueur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

Quand le pH d'une solution de polybase diminue, on observe généralement une diminution du pKa. Ce dernier paramètre a tendance à se stabiliser quand le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning ξC^* [21].

La diminution du pH permet le passage de pelote compacte à une pelote expansée.

Lorsqu'on ajoute de l'acide, des groupements basiques externes sont ionisés en priorité et quand le nombre de charges créées à l'intérieur de la chaîne atteint une valeur critique, la structure s'ouvre [22].

L'état de dissociation est en équilibre thermodynamique avec le solvant [23-25] et les ions peuvent se dissocier ou se recombiner librement.



L'équilibre est déterminé par la constante K_b définie par les différences de potentiels chimiques [23].

$$PK_b = -\log(K_b) = \frac{1}{k_B T} (\mu_B + \mu_{M^+} - \mu_{BH^+}) \quad (II.23)$$

Où

μ_i : potentiel chimique du groupe i

k_B : constante de Boltzmann

T : température

K_b : constante d'équilibre

La dissociation de la base et la fraction de charge moyenne sur la chaîne sont liées au pH de la solution par l'équation(23):

$$pH = \frac{\mu_{H^+}}{k_B T} = -\log([H^+]) \quad (II.24)$$

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

Une méthode classique pour mesurer les constantes d'équilibre consiste en la titration du polymère par une solution d'acide de concentration connue. Les polyacides et les polybases ont été extensivement étudiés par des techniques telles que le titrage et la viscosimétrie. Ils ont une transition discontinue entre la phase effondrée avec un degré d'ionisation faible et la phase étirée avec une charge nettement grande [26]. Soit ΔG la variation de l'enthalpie libre provoquée par l'ionisation d'un site. Cette énergie est la somme de l'enthalpie libre d'ionisation de la chaîne monomérique ΔG° et l'énergie électrostatique (ΔG^{el}) nécessaire pour insérer le proton dans le champ du polyion.

$$\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G_{el}^0 \quad (II.25)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (II.26)$$

Où K_0 : constante de dissociation intrinsèque correspondant à un site isolé

$$\Delta G = -RT \ln Kb \quad (II.27)$$

Où Kb : constante de dissociation du polymère

$$-RT \ln Kb = -RT \ln Kb_0 + \Delta G_{el}^0 \quad (II.28)$$

$$pKb = pKb_0 + 0,434 \frac{\Delta G_{el}^0}{RT} \quad (II.29)$$

$$pKa = pKb_0 - 0,434 \frac{\Delta G_{el}^0}{RT} \quad (II.30)$$

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

$$-\Delta pKa = \frac{0,4343}{RT} \Delta G_{el}^0 \quad (II.31)$$

Les monobases sont caractérisées par une constante de dissociation Ka indépendante du degré d'ionisation α . Par contre dans le cas des polybases, Ka augmente avec α , ce phénomène est attribué pour la première fois par Overbeek [27] au potentiel électrostatique.

La neutralisation se traduit par une augmentation de la densité de charge du polyion et crée un potentiel électrostatique. C'est ainsi que l'expression du pKa contient un terme d'énergie libre électrostatique (ΔG_{el}^0). Il est bien connu que la formation de charges positives ou négatives pour les macromolécules conduit à modifier le pKa , qui augmente pour les polyacides et diminue pour les polybases. En plus, l'addition d'un sel

neutre tend à augmenter la basicité et l'acidité. Le pKa [apparent] pour les polybases est décrit par:

$$pKa = pH + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 - \frac{\Delta G}{2,3 RT} \quad (II.31)$$

Où α : fraction d'amine quaternisée,

Ka: constante interne de dissociation de l'acide cationique conjugué,

G_{el}^0 : enthalpie libre électrostatique.

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

II.5.2. Appareillage utilisé

Les études potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Denver Instruments Model 225 en utilisant une électrode de verre combinée, comme il est représenté sur la figure suivante :



Figure II.4: pH-mètre Denver Instruments Model 225

Avant chaque série de mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide des solutions tampon (Titrisol Merck) pH = 7,00 ± 0,02 ; pH = 4,00 ± 0,02 et pH = 10,00 ± 0,02.

II.1.5. CONDUCTIMETRIE

II.1.5.1. Rappels théoriques

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

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

a. Principe et fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur L . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [28](fig.II.5).

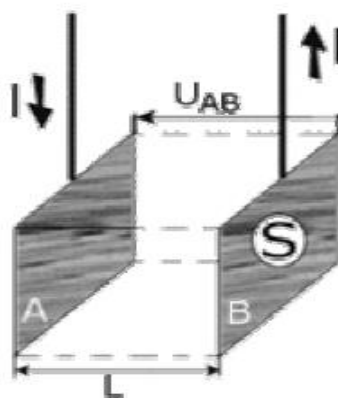


Figure II.5: Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [28].

b. Conductance et résistance

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

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} (\Omega^{-1} \text{ ou } S) \quad (II.33)$$

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:

$$R = \rho \frac{L}{S} (\Omega) \quad (II.34)$$

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

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

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

c. Conductivité spécifique

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

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (II.35)$$

D'où :

$$1000 \sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (II.36)$$

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

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

$$1000 \sigma = (\lambda_c + \lambda_p) . C_M \quad (II.37)$$

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 (II.37) 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.1.5.2.Appareillage utilisé

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, MeterLab, CDM 210. Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution (Fig. II.6).



Figure II.6: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

II.1.6. SPECTROSCOPIE INFRA- ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

La spectrométrie infrarouge est devenue une technique d'analyse de routine dans de très nombreux laboratoires industriels. Ses possibilités d'applications se sont en effet largement développées depuis l'apparition sur le marché des spectrophotomètres à

transformée de Fourier. Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance.

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

II.1.6.1. Principe de la spectroscopie Infra- rouge

La spectroscopie infra- rouge permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou du nombre d'onde on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

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

L'analyse de nos échantillons par infrarouge a été réalisée au niveau de notre laboratoire(LAEPO) à l'Université de Tlemcen par un spectromètre de marque Agilent Technologies Cary 600 Séries FTIR spectromètre



Figure II.7 : *Appareil infrarouge Agilent Technologies Cary 600 Série FTIR spectromètre*

II.1.7. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES

L'analyse thermogravimétrique consiste à la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon à des températures variables et contrôlées. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilités.

Cette analyse très simple est réalisée à l'aide d'une balance de très haute sensibilité : la thermo balance. C'est la partie la plus importante du système, elle se compose d'un système de tare et d'un système de pesée. La thermo balance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. Les 3 variables sont : la masse « m », le temps « t » et la température « θ ». Habituellement, les thermo grammes sont tracées soit à température constante ($m = f(t)$), soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps, des courbes $m = f(\theta)$ sont alors obtenues. Dans le cas le plus simple, les transformations d'un composé donné sont étudiées en fonction de la température, ce cas sera suivi pendant cette thèse. La thermogravimétrie est donc une technique de mesure destructive mais, grâce à sa précision, son analyse ne nécessite que très peu de matière (de l'ordre de milligramme)[29, 30]. L'ensemble des échantillons décrits dans cette thèse a été analysé au minimum à deux reprises et chacun a subi le même régime de température. L'analyse a été réalisée entre 30 et 650°C à 10°C par minute, sous air et sous une pression de 1 bar. L'instrument d'analyse thermogravimétrique est la 2950 TGAV54.

Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Thermal analysis 2000, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme [29, 30].

II.1.8. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence utilisée pour caractériser la stabilité des polymères.

II.1.8.1.Principe de la méthode

La calorimétrie différentielle à balayage exploite les transitions thermiques qui interviennent dans un polymère quand on le chauffe. Elle sert à étudier et quantifier les phénomènes thermiques (endothermiques ou exothermiques) qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou réaction chimique : la fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples [29,30].

La DSC est largement utilisée en milieu industriel en contrôle qualité en raison de son application dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères.

II.1.8.2. Appareillage utilisé

L'appareil utilisé (Pyris 6 DSC de Perkin Elmer) est décrit dans la figure (II.8). Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Pyris Manager, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme.



Figure II.8: Appareil DSC Pyris 6 de Perkin Elmer

II.1.9. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La conception du MEB date de 1929 et sa commercialisation a été faite en 1938 la première réalisation de 1938. Depuis lors la technique s'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des matériaux [31]. Le microscope électronique à balayage (MEB) est un équipement pouvant

fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. La plupart des matériaux peuvent être étudiée au moyen du microscope électronique à balayage. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

II.1.9.1. Principe de fonctionnement

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique. Il a également été utilisé pour l'observation des structures de film copolymères à blocs [32, 33]. Cette méthode est basée sur l'interaction électrons-matière.

L'échantillon placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Sous l'impact du faisceau d'électrons accéléré, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis par l'échantillon et recueillis sélectivement par les détecteurs. Dans un microscope électronique à balayage de marque (Benchtop SEM- JCM 6000 - Jeol, Leica DM Inverted Research Metallurgical Microscope, Kruss - MSZ 5600, Kruss - MMB 2300, Zeiss - Axio Scope A1) figure II.9, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon.

L'imagerie par microstructure et macrostructure d'un échantillon en mode transmission ou réflexion fournit des informations précieuses sur les échantillons métallurgiques, biologiques et géologiques. Les échantillons peuvent grossir jusqu'à 1000 fois. Le traitement dans l'analyseur optique et l'application de la polarisation de la lumière fournissent également des données respectées sur les performances des microscopes optiques. La microscopie électronique à balayage (plateau MEB Jeol) est capable d'agrandir un échantillon jusqu'à 60 000.



Figure II .9 : *Benchtop SEM- JCM 6000 - Jeol, Leica DM Inverted Research Metallurgical Microscope, Kruss - MSZ 5600, Kruss - MMB 2300, Zeiss-Axio Scope A1*

Références bibliographiques

- [1] Skoog, A., Holler, F., & Nieman, A. (2003). Principes d'analyse Instrumentale France: De Boeck.
- [2] Prud'Homme, J. (1981). Synthèse et caractérisation des macromolécules.
- [3] Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry. Cornell University Press.
- [4] Champetier, G., & Monnerie, L. (1969). Introduction a la chimie macromoléculaire Eds Masson et Cie.
- [5] Fontanille, M., & Gnanou, Y. (2014). Chimie et physico-chimie des polymères. Dunod.
- [6] Huggins, M. L. (1942). Journal of the American Chemical Society, 64(11), 2716-2718.
- [7] Simha, R., & Zakin, J. L. (1962). Journal of Colloid Science, 17(3), 270-287.
- [8] Lohmander, U., & Svensson, Å. (1963). Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 65(1), 202-223.
- [9] Lohmander, U., & Strömberg, R. (1964). Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 72(1), 143-158.
- [10] Moore, W. R., & Murphy, M. (1962). Journal of Polymer Science, 56(164), 519-532.
- [11] Moore, W. R., & Hutchinson, R. J. (1964). Journal of Applied Polymer Science, 8(6), 2619-2630.
- [12] Brown, W., & Wikström, R. (1965). European Polymer Journal, 1(1), 1-10.
- [13] Manson, J. A., & Cragg, L. H. (1958). Journal of Polymer Science, 33(126), 193-205.
- [14] Orofino, T. A., & Wenger, F. (1963). The Journal of Physical Chemistry, 67(3), 566-575.
- [15] Kalpagam, V., & Rao, M. R. (1963). Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1(1), 233-241.

- [16] Mead, D. J., & Fuoss, R. M. (1942). *Journal of the American Chemical Society*, 64(2), 277-282.
- [17] Heller, W. (1954). *Journal of Colloid Science*, 9(6), 547-573.
- [18] Staudinger, H. (1932). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 65(2), 267-279.
- [19] Mark, H. (1938). *Der Feste Korper*, 103. S. Hirzel, Leipzig.
- [20] Houwink, R. (1940). *Journal für praktische Chemie*, 157(1-3), 15-18.
- [21] Manning, G. S. (1969). *The journal of chemical Physics*, 51(3), 924-933.
- [22] Sun, S. F. (2004). *Physical chemistry of macromolecules: Basic principles and issues*. John Wiley & Sons.
- [23] Anufrieva, E. V., Birshtein, T. M., Nekrasova, T. N., Ptitsyn, O. B., & Sheveleva, T. V. (1967). In *Journal of Polymer Science Part C: polymer symposia* (Vol. 16, No. 6, pp. 3519-3531). New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.
- [24] Hara, M. (Ed.). (1992). *Polyelectrolytes: science and technology*. CRC Press.
- [25] Brooks, D. R., Wiley, E. O., & Brooks, D. R. (1988). *Evolution as entropy*. Chicago: University of Chicago Press.
- [26] Wittmer, J., Johner, A., & Joanny, J. F. (1994). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 86, 85-89.
- [27] Overbeek, J. T. G. (1948). *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 57(4-6), 252-261.
- [28] Milazzo, G., & Furlani, C. (1969). *Électrochimie: Tome 1, Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes*. Dunod.
- [29] Rouessac, F., Rouessac, A., & Ourisson, G. (1998). *Enseignement de la chimie*.
- [30] Schwedt, G. (1993). *Atlas de poche des méthodes d'analyse*. Flammarion.

- [31] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer.
- [32] Harrison, C., Chaikin, P. M., Huse, D. A., Register, R. A., Adamson, D. H., Daniel, A., ... & Egolf, D. A. (2000). *Macromolecules*, 33(3), 857-865.
- [33] Black, C. T., & Guarini, K. W. (2004). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(8), 1970-1975.

PARTIE II

Etude expérimentale

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation des Copolymères dérivé du Poly(4-vinylpyridine)

III. Elaboration du polymère poly (4-vinylpyridine)

La polymérisation radicalaire de (4-vinylpyridine) peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les persulfates, les peroxydes et les composés azoïques tels que l'AIBN. Cette réaction donne des masses macromoléculaires variables [1] en fonction de la température, de la concentration du monomère et des conditions opératoires [2-4], en jouant sur le rapport monomère/amorceur. La poly(vinylpyridine) est un polymère dépendant du pH qui remplit cette caractéristique et se comporte comme un hydrogel [5-7]. La transition critique de la poly (4-vinyl pyridine) (P4VP) a une valeur de pH 4,7 [8].

a. Solvants et réactifs

La 4-vinylpyridine : est distillée sous vide sur 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 basse température (-18 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires.

M = 104 g/mole, $T_b = 110\text{ °C}$, $d = 0,98$

Le peroxyde de benzoyle : $C_{14}H_{10}O_4$,

M = 242,20 g/mole, $T_f = 105\text{ °C}$, $d = 1,3$.

Il apparaît sous forme de cristaux blancs ou en poudre.

Est l'amorceur utilisé.

On a utilisé comme solvant :

L'éthanol: C_2H_6O , M = 46,06 g/mole, $T_b = 79\text{ °C}$, $d = 1,025$.

C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, l'acétone et l'éther.

Le Méthanol : CH_4O , M = 32,06 g/mole, $T_b = 64,7\text{ °C}$, $d = 0,791\text{ g/cm}^3$. C'est un liquide incolore et sans odeur, miscible avec l'eau, l'acétone et l'éther.

Le Toluène : C_7H_8 , M = 92,14 g/mole, $T_b = 110,58\text{ °C}$, $d = 0,87$. C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane, distillé sous vide.

L'étherdiéthylique: $C_4H_{10}O$, $M = 74$, 12 g/mole , $T_{eb} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,71$. C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.

Où, M : masse molaire en g/mole et D la densité.

T_{eb} : température d'ébullition.

T_f : température de fusion.

Les solvants sont utilisés sans aucune purification ultérieure. Sauf le toluène utilisé pour la polymérisation; les impuretés provoquent les réactions secondaires.

b. Mode opératoire

Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, nous plaçons 180 mL de toluène, nous ajoutons 40ml de 4VP ; puis nous additionnons (2.5% massique /4VP) du peroxyde de benzoyle. Nous plaçons le ballon dans un bain d'huile thermostat à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous agitation pendant 72h [2].

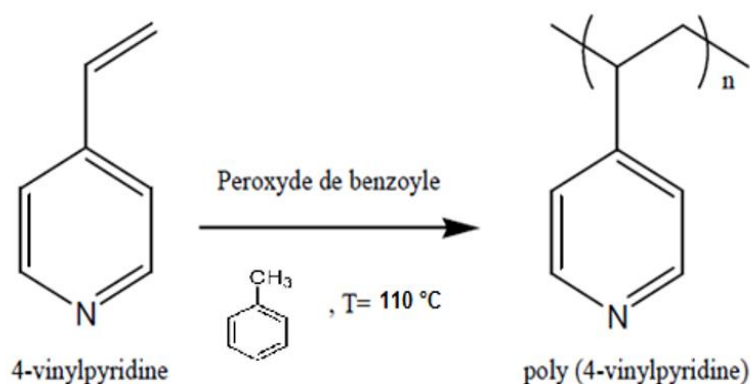


Figure III.1 : Polymérisation radicalaire de 4-vinylpyridine

Le produit final est une poudre fine jaune qu'on peut récupérer par une simple filtration. Sécher sous vide et dissoudre le produit dans le chloroforme, on a remarqué que le produit ne se dissout pas totalement dans le chloroforme. Extraire la partie soluble et précipiter dans l'hexane. De cette façon nous avons éliminé les courtes chaînes. Sécher le reste sous vide puis dissoudre dans le méthanol et précipiter dans l'éther diéthylique cette opération a refaite plusieurs fois. Sécher le produit obtenu jusqu'à masse constante $m_f = 30\text{g}$. Le rendement R de cette réaction était de :

$m_i = 38.09 \text{ g}$

$m_f = 30\text{g}$

$$R = \frac{mf}{mi} = 78.76 \quad (III.1)$$

Le rendement de cette réaction est élevé.

III.1.Caractérisation du polymère poly(4-vinylpyridine)

III.1.1. Spectroscopie RMN¹H

Le P4VP présente un spectre RMN¹H dans le méthanol deutéré confirmant la présence des différents protons de la structure (figure III.2). Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau.1. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong et coll. [9].

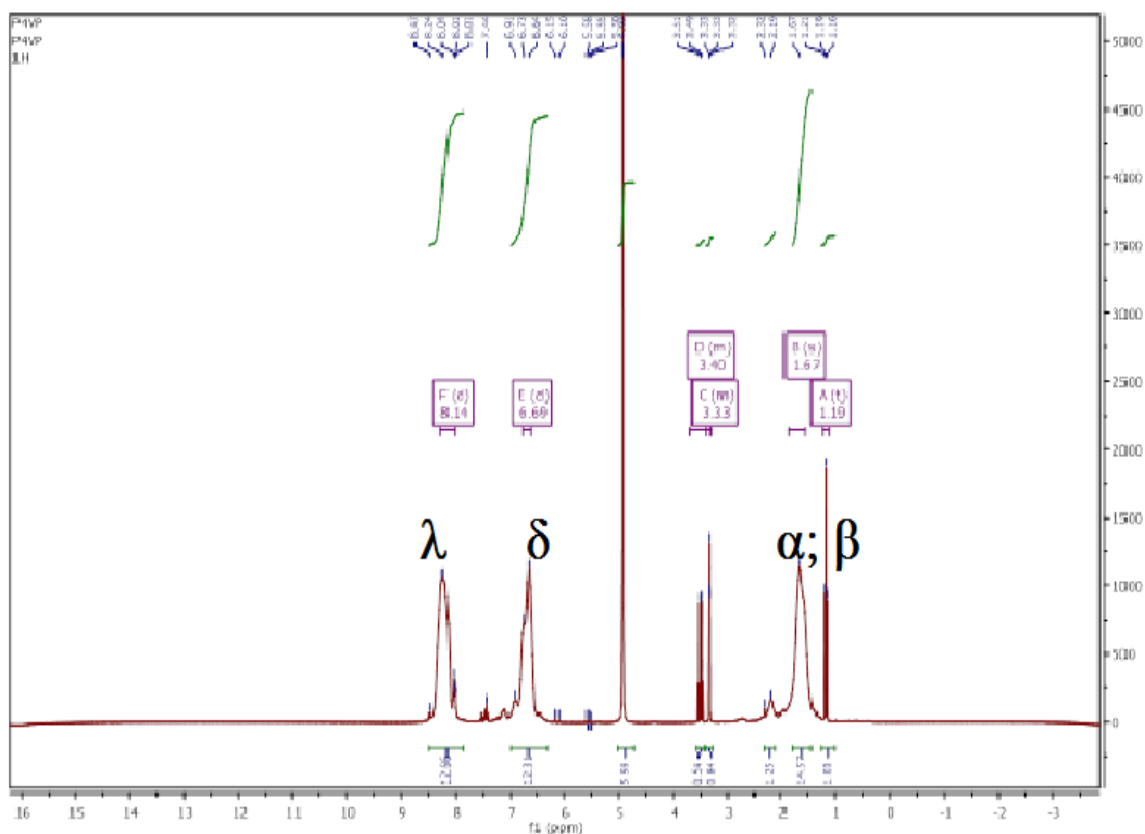


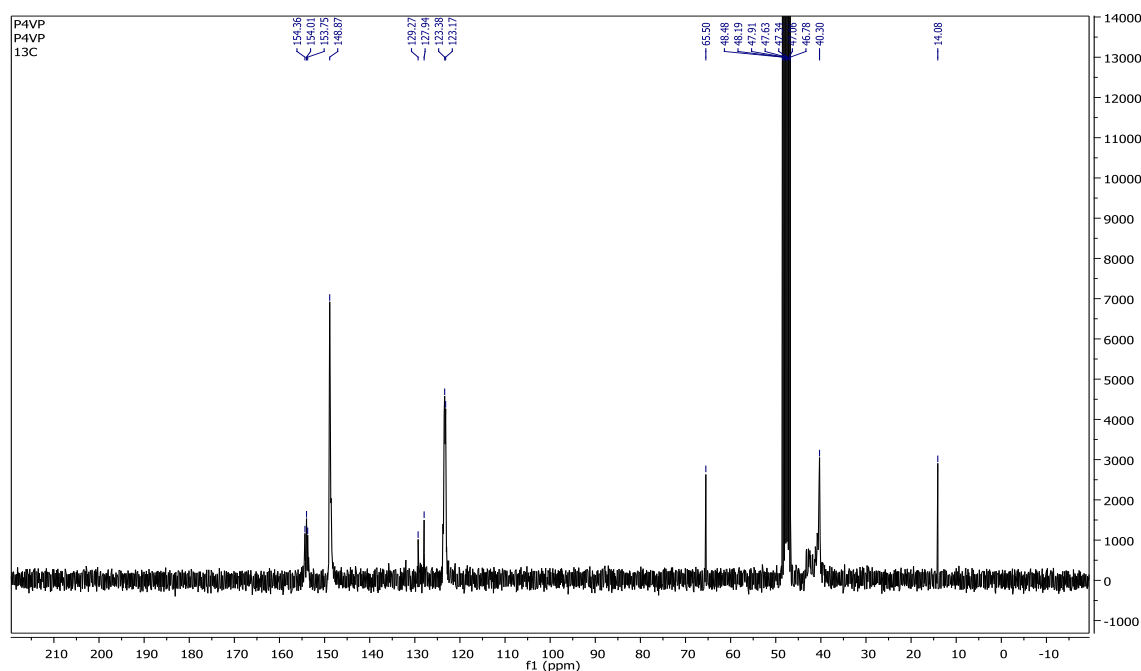
Figure III.2 : Spectres RMN¹H du polymère P4VP

Tableau III.1 : Résultats d'analyse RMN¹H de la P4VP le méthanol deutéré

Structure	δ (ppm), intensité	Attribution
P4VP	(8,14, m, 2H) (6,69, m, 2H) (1,19- 2,32, m, 3H)	H λ H δ H α et H β

III.1.2. Spectroscopie RMN¹³C

La figure III.3 représente le Spectre RMN¹³C de polymère P4VP.

**Figure III.3** : Spectre RMN¹³C de P4VP seul dans le méthanol deutéré

Dans le spectre du polymère, deux nouveaux pics apparaissent pour $\delta = 148,73$ ppm et $\delta = 124,07$ ppm qui sont attribués aux carbones du cycle aromatique du 4-vinylpyridine [10, 11].

III.1.3. Spectroscopie IR de P4VP

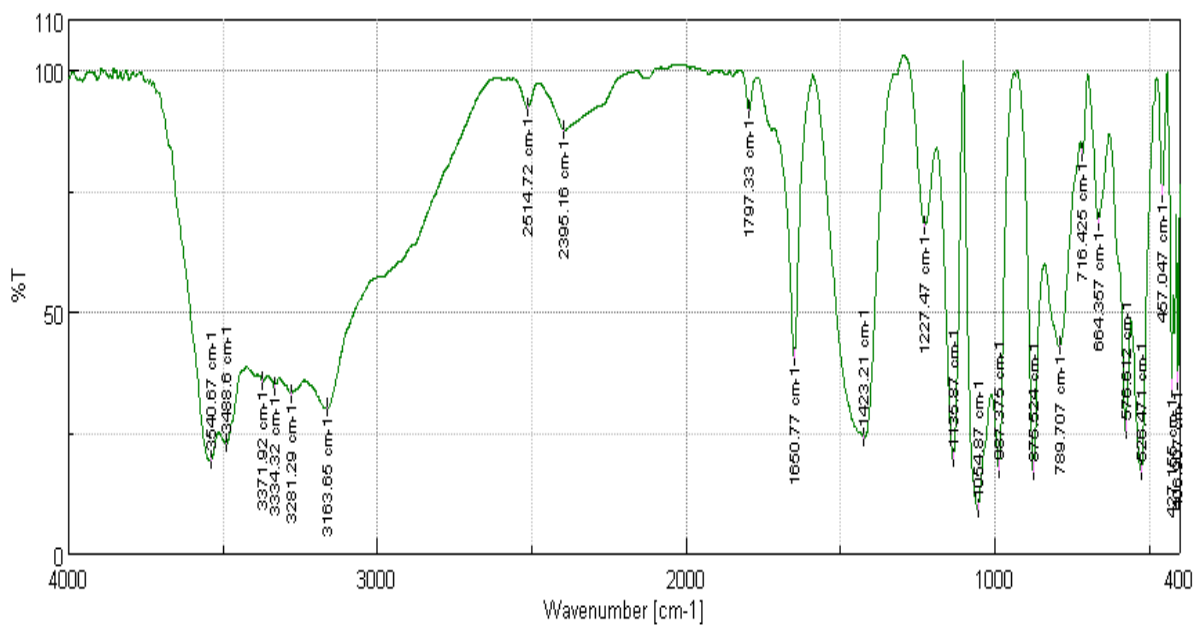


Figure III. 4 : Spectre IR de P4VP

Tableau III. 2 : Attribution des différentes bandes de vibration de P4VP

Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attribution
876	C-H aromatique (deformation out of plan)
997	C-C aliphatique
1054	
1423	C=C aromatique
1650	C=N élongation
1797	
2395	C-H aliphatique
3163	C-H aromatique Elongation des unités 4VP

III.1.4. Caractérisation par viscosimétrie : Détermination de la masse molaire

La masse macromoléculaire a été déterminée par viscosimétrie dans l'éthanol (Mv). L'étude viscosimétrique nécessite la préparation des solutions du polymère à de faibles concentrations. Préparer d'abord la solution mère en suite faire des dilutions.

Peser 0,75g du P4VP, dissoudre dans 100 mL de l'éthanol. Mettre en agitation pendant deux jours. Faire six dilutions, chaque solution doit être agitée au moins deux heures avant de l'injecter au viscosimètre. Le viscosimètre à capillaire utilisé dans ce présent travail est de type Ubbelohde.

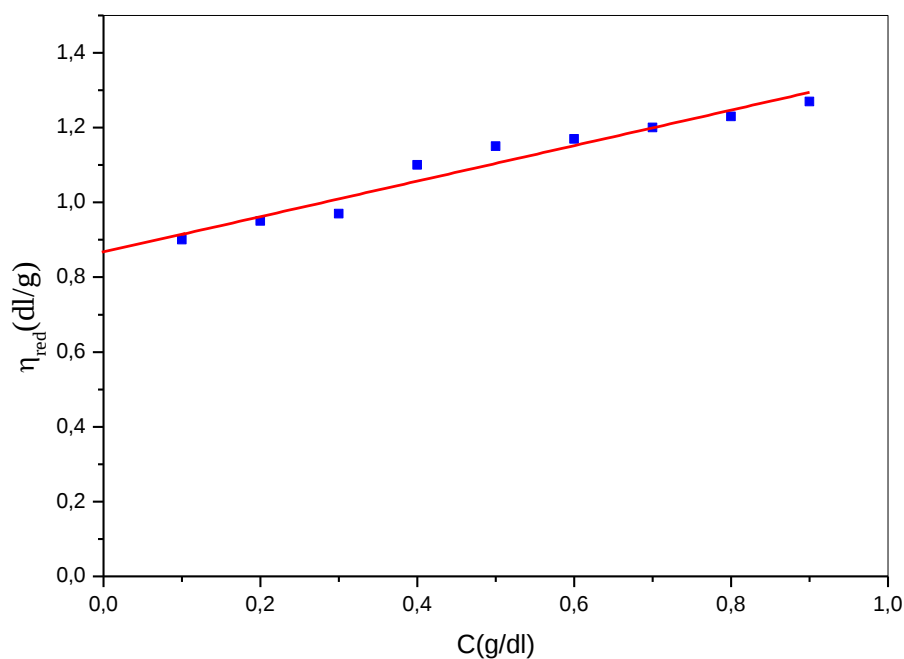


Figure III. 5 : Variations de la viscosité réduite du P4VP en fonction de la concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$, solvant éthanol, le volume 15mL

-Conditions opératoires du viscosimètre

Température = 25°C

$K=0,036$, Temps du solvant : $t_0 = 58\text{ s}$

Les données expérimentales sont souvent extrapolées à concentration nulle pour d'éventuelles interprétations supplémentaires. Dans notre cas, la masse molaire est calculée à partir de la viscosité réduite.

Calcul de la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{t-t_0}{t_0 C} \quad (III.2)$$

La figure III.5 représente la variation de la viscosité réduite η_{red} en fonction de la concentration. L'extrapolation de la viscosité réduite η_{red} à concentration nul donne la viscosité intrinsèque $[\eta]$:

$$[\eta] = 0.87 \text{ dl/g} \quad (III.3)$$

Pour déterminer les masses des polymères, nous avons utilisé la formule proposée par Mansri et coll., [2].

$$\ln M_V = (\ln[\eta] - \ln 6,08 \cdot 10^{-4}) 0,61 \quad (III.4)$$

D'où $M_V = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ g/mole}$

III.2. Elaboration du copolymère poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium)**III.2.1. Synthèse des P4VPC₈Br****a. Produits utilisés**

- P4VP (voir synthèse).
- L'alkyle bromés utilisé c'est le brome octane C₈H₁₇Br, (Aldrich)

M = 193,16 g/mole, T_{eb} = 201 °C, d = 1,118.

C'est un liquide limpide incolore, immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

- Les solvants utilisés sont l'éthanol, le chloroforme et l'hexane.

Ethanol C₂H₆O, M = 46,06 g/mole, T_{eb} = 79 °C, d = 1,025.

C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, acétone et éther.

Chloroforme CHCl₃ ; M = 119,3 g/mole, T_{eb} = 62 °C, d = 1,48. C'est un liquide incolore, volatile, d'odeur caractéristique.

Hexane: C₆H₁₄ M = 86,17 g/mole, T_{eb} = 68,73 °C, d = 0,66 . C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

Le nitrate d'argent AgNO₃; T_f = 212 °C. Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes .

III.2.2. Préparation des copolymères P4VP alkyl bromé

Dans un ballon bicol sec de 250ml, nous avons mis le P4VP qui a été déjà synthétisé et le 1-bromo-octane ($C_8H_{17}Br$). Ces deux réactifs ont été déjà dissous dans l'éthanol absolu.

Ce mélange est placé dans un bain thermostat à 70 °C. Le suivi cinétique de la réaction de la quaternisation est de 25jours [12].

Chasser l'excès de solvant sous vide puis dissoudre le copolymère dans un excès de chloroforme et précipiter dans l'hexane. Filtrer et sécher sous vide. Le cycle de dissolution-précipitation est répète deux fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant chloroforme/hexane. Le produit obtenu est séché dans l'étuve à 70°C.

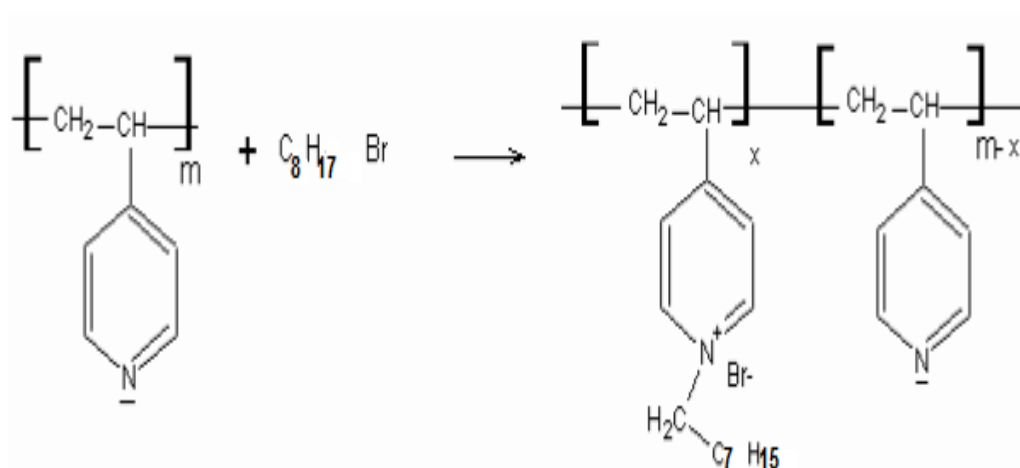


Figure III. 6 : Schéma général d'une réaction de quaternisation

III.2.2.1. Mode opératoire du dosage par conductimétrie du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure octane)

Plusieurs méthodes sont susceptibles de renseigner sur les concentrations et les motifs quaternités [13-15]. Nous avons choisis le dosage des ions bromures Br par conductimétrie.

L'avancement de la réaction est suivi par des prélèvements de 0,2ml du mélange réactionnel à des intervalles de temps bien précis.

Une solution de 0,2ml du copolymère P4VPC₈Br est solubilisée dans un mélange eau-éthanol. On dose les ions bromures par une solution de nitrate d'argent AgNO₃ (10⁻³M), et pour des taux de conversion plus élevés, nous avons utilisé une concentration plus faible (5 10⁻⁴) M. Le volume équivalent de la solution correspond à la quantité totale des

ions bromures de chaque prélèvement et par conséquent au pourcentage de quaternisation.

III.2.2.2. Estimation du taux de quaternisation de chaque prélèvement par Conductimétrie

Le taux de quaternisation en fonction du temps a été estimé par conductimétrie. Les résultats des mesures sont représentés sur la figure III.7.

Cette figure montre que le pourcentage de quaternisation du copolymère P4VPC₈Br augmente avec le temps. Au-delà de 350 heures, le taux de quaternisation se stabilise. A la fin de la réaction on a récupéré un copolymère avec 72% de motifs pyridine quaternité.

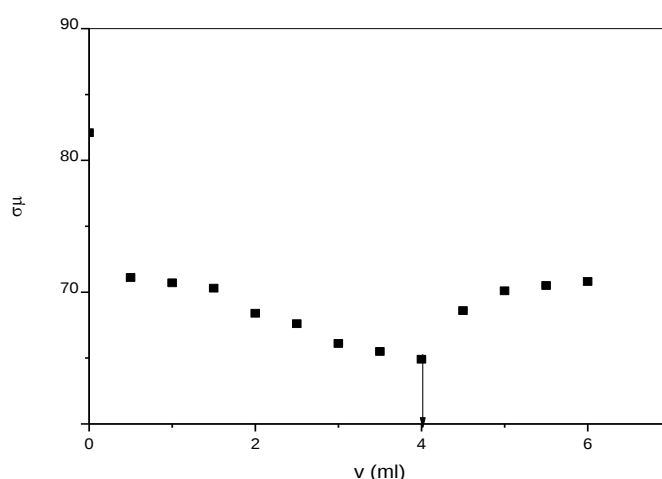


Figure II.7 : Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VPC₈Br après 24 h

La Figure III.7 montre aussi que la conductivité ionique de la solution du copolymère P4VPC₈Br diminue avec l'ajout du nitrate d'argent puis elle augmente après un volume équivalent de 4 ml.

III.2.2.3. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation du P4VP par C₈Br

La Figure III. 8 représente la courbe de titrage conductimétrique des ions bromures du copolymère P4VPC₈Br après 24h.

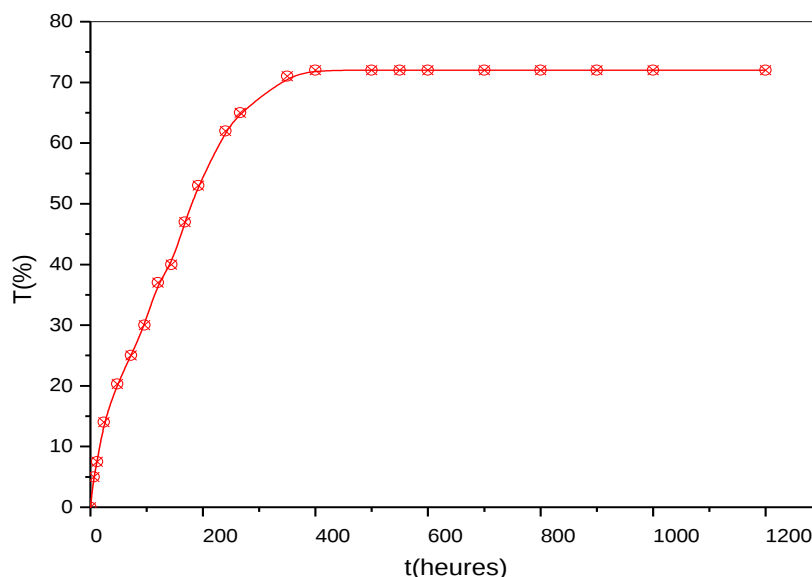
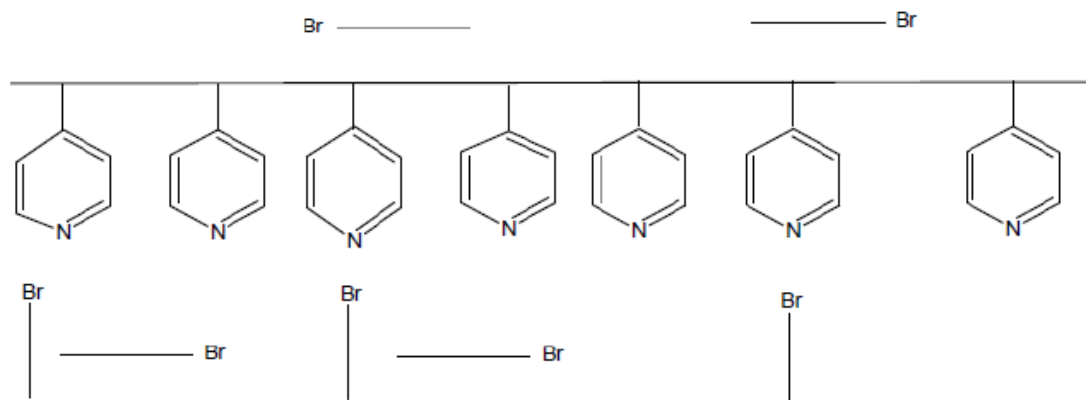


Figure III.8 : Variation du taux de quaternisation du copolymère poly (4-vinylpyridine-bromure d'octane) en fonction du temps dans l'éthanol et à 70°C

Les effets gérants la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordres stériques, électrostatiques ou sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant.

Dans le cas de la quaternisation des P4VP 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 est appelé « ralentissement par l'effet de proches voisins » [16]

**Figure III.9:** Greffage aléatoire

A temps (t) égal zéro, tous les motifs pyridiniques ont la même probabilité de réagir, ce qui conduirait en principe à un greffage tout à fait aléatoire. Cependant, à partir du moment où il y a formation de polysel, 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, l'effet voisin est donc nul. Tout se passe comme si les cycles pyridines étaient des entités indépendantes dans la chaîne. Ensuite, trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation.

Où

- (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.

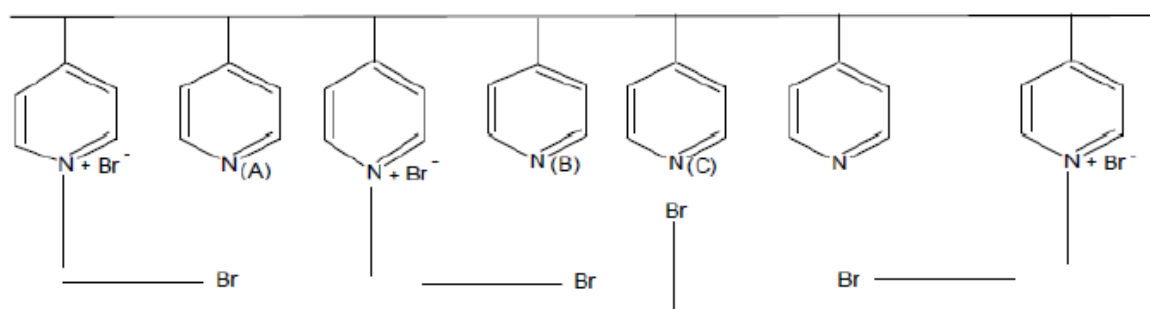


Figure III.10 : Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques

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 [13]. 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).

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 [17-18]. D'autres études plus récentes montrent que ce sont plutôt les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction et la conformation du polymère en solution [19-20].

III.2.2.4. Estimation par conductimétrie du taux de quaternisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure octane)

Après 25 jours de réaction, on a obtenu le copolymère quaternisé. Pour calculer le taux de quaternisation de ce copolymère on a procédé au dosage par conductimétrie des ions bromures. Le protocole expérimental est le suivant :

On a dissous 25 mg du copolymère dans l'éthanol absolu. Puis on a dosé cette solution avec une solution de nitrate d'argent ($10^{-3}M$). Le volume équivalent correspond à la quantité totale des ions bromures par conséquent on en déduit le taux de quaternisation. Les résultats sont représentés ci-dessous.

a. Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'octane) après 25 jours de réaction .

Si V est le volume équivalent de la solution de nitrate d'argent AgNO_3 ($V_{eq}=37$ ml), le nombre de mole Br^- à l'équivalence (n_{Br^-}) est :

$$n_{\text{Br}^-} = (10^{-2} \times V_{eq})/1000$$

$$n_{\text{Br}^-} = (37.10^{-2} \times 10^{-3})/1000$$

$$n_{\text{Br}^-} = 37.10^{-5} \text{ mole}$$

Ce qui correspond à la masse de P4VP quaternisé :

$$m_q = n_{\text{Br}^-} \times 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

$$m_q = 37.10^{-5} \times 298$$

$$m_q = 11.026 \times 10^{-2} \text{ g}$$

Par conséquent on en déduit la masse de P4VP non quaternisé.

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

$$m_{nq} = 0.26 - 0.11026$$

$$m_{nq} = 0.14974 \text{ g}$$

D'où le nombre de mole de P4VP non quaternisé

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

$$n_{nq} = 0.14971/105$$

$$n_{nq} = 14.10^{-5} \text{ mole}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole totale}}$$

Donc

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{37 \times 10^{-5}}{51.27 \times 10^{-5}}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = 72 \%$$

De la même manière on a procédé au calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère P4VPC8BrX après 1 jour et 5 jours de réaction et la réaction atteint un taux de quaternisation de 20% et 48.8 % respectivement.

Tableau III.3: Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour les copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)X

Quaterisant (I)	Rapport molaire I/P4VP	Temps de réaction	% de quaternisation
C ₈ H ₁₇ Br	1	1 jour	20%
	1	5 jours	48.8%
	1	25 jours	72%

Le tableau III.3 regroupe la variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)X. Le tableau III.3 montre que le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmente avec le temps jusqu'à une valeur critique de 25 jours où elle atteint sa valeur maximale.

III.3.Solubilité des copolymères synthétisés

Les trois copolymères sont hydrophobes. Ils présentent l'intérêt d'être solubles dans des solvants organiques (malgré leur nature chargée). Cette propriété permet d'étudier le comportement de ces copolymères chargés en milieu organique, tel que le type d'association des charges. La solubilité de ces copolymères est résumée dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Solubilité des copolymères [P4VP-C8Br-X]. **S:** Soluble, **T.S:** Très Soluble, **Ins:** Insoluble, **P.S** parcellement soluble

Copolymères	Toluène	Chloroforme	Ether	Méthanol	Ethanol	H2O
P4VPC ₈ Br 20%	Ins	P.S	Ins	T.S	S	Ins
P4VPC ₈ Br 48.8%	Ins	P.S	Ins	T.S	S	Ins
P4VPC ₈ Br 72%	Ins	P.S	Ins	T.S	S	Ins

III.4. Caractérisations des copolymères poly (4-vinylpyridine-bromure d'octane)

III.4.1. Caractérisations par RMN¹H

Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER de 300 Mhz. Les trois spectres RMN ¹H(δ, CH₃OH) des copolymères P4VPC₈Br 20%, 48.8% et 72% présentent les mêmes déplacements chimiques. La figure III.11 présente les spectres RMN¹H du copolymère P4VPC₈Br 72% obtenu dans le méthanol deutéré.

Les spectres RMN ¹H des copolymères poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) avec des taux de quaternisation différents sont presque identiques, ils présentent des différences sur l'intégration des protons des chaînes alkyles. Ils indiquent la présence des différents protons de chaque structure (tableau III.5)

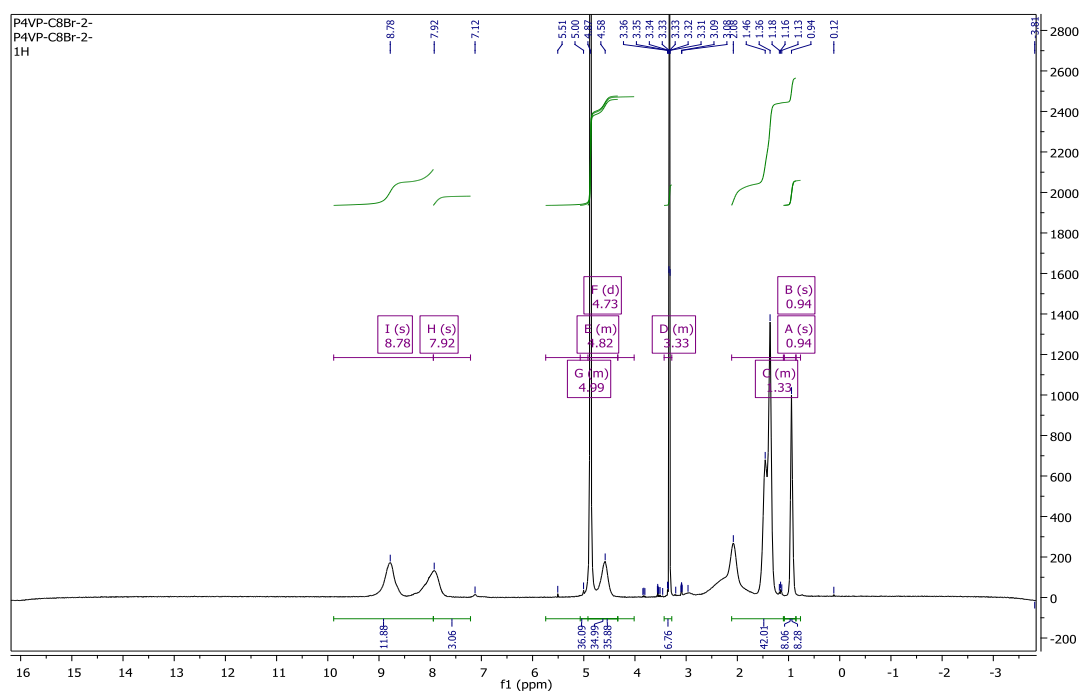


Figure III.11 : Spectre RMN^1H de copolymère $\text{P4VPC}_8\text{Br}72\%$ dans le méthanol deutéré

La figure III.12 présente le spectre RMN^1H du copolymère $\text{P4VPC}_8\text{Br} 48.8\%$ obtenu dans le méthanol deutéré .

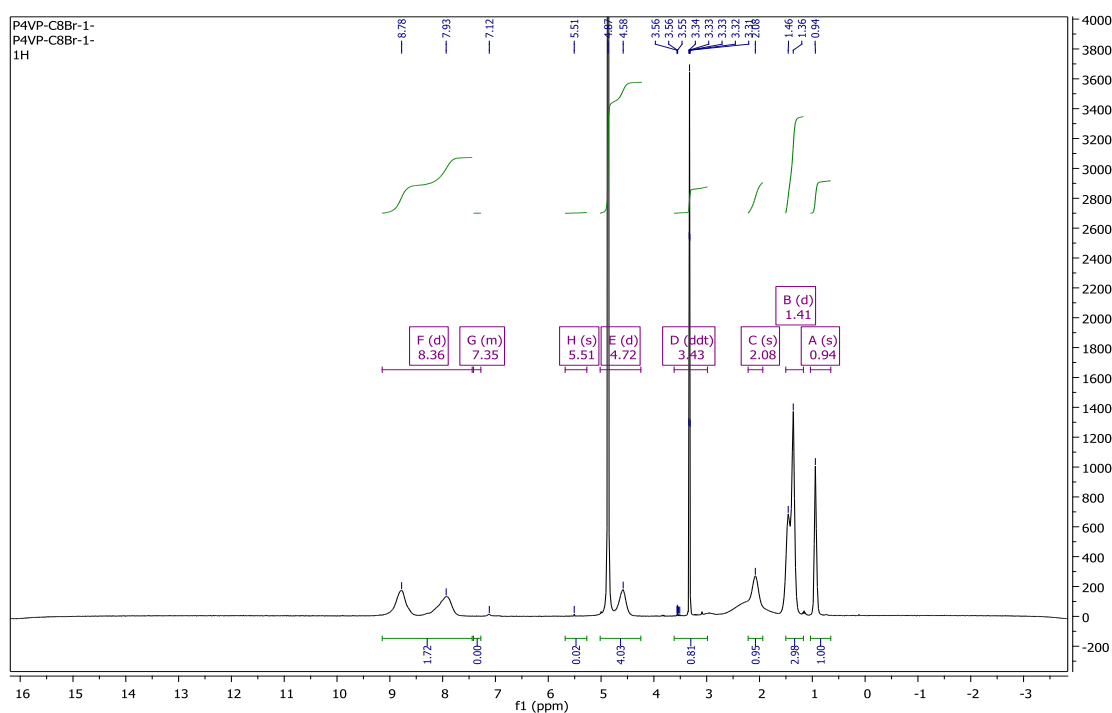


Figure III.12: Spectre RMN^1H de copolymère $\text{P4VPC}_8\text{Br} 48.8\%$ dans le méthanol deutéré

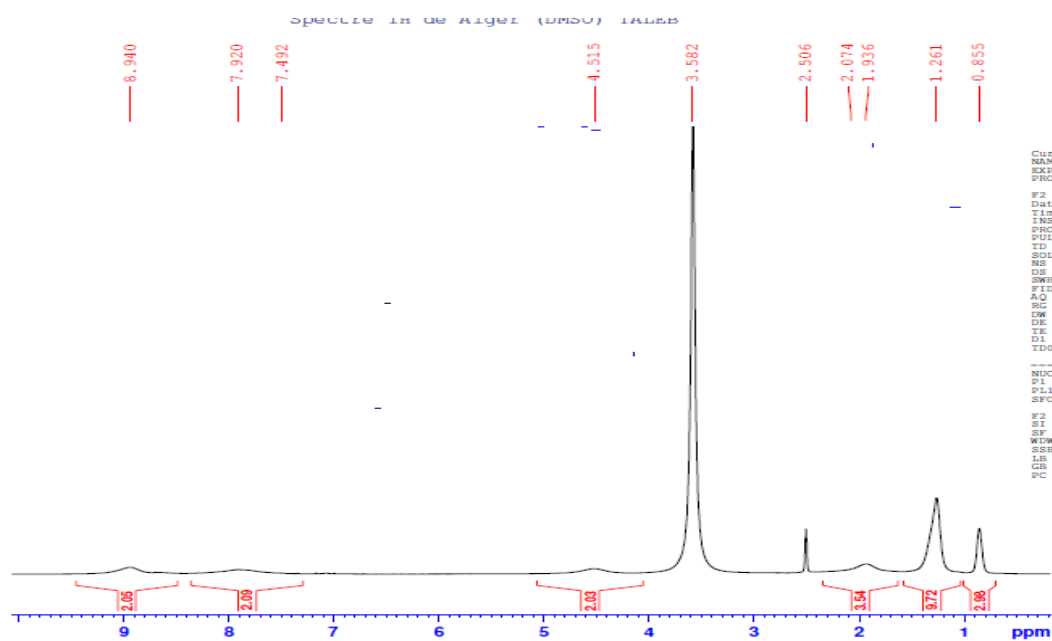


Figure III.13 : Spectre RMN^1H de copolymère $\text{P4VPC}_8\text{Br}_{20\%}$ dans le méthanol deutéré

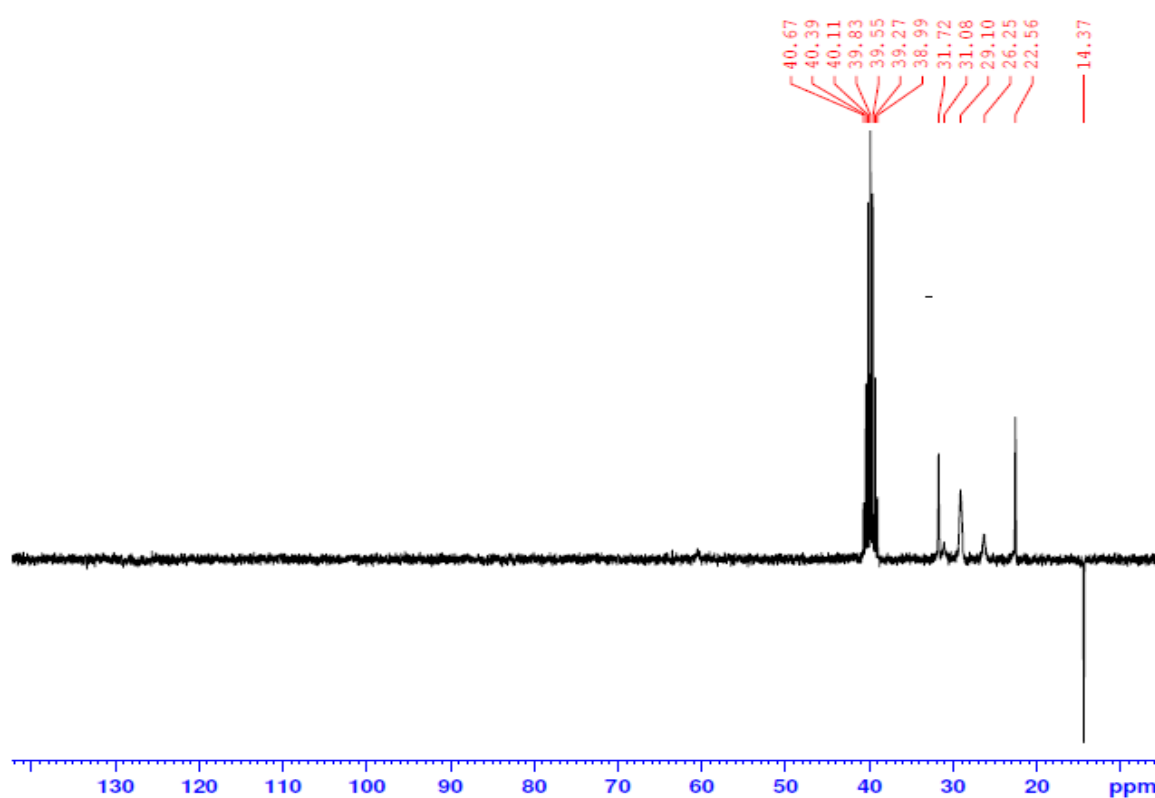


Figure III.14: Spectre RMN^{13}C de copolymère $\text{P4VPC}_8\text{Br}_{20\%}$ dans le méthanol deutéré

Tableau III.5 : Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'octane)

Structure	Attributions	$\delta(\text{ppm})$ Intensité [4VP-C8Br 72%]
	H _A	0.94
	H _{F,G,J,K,B}	1.33
	H _{C2}	1.7
	H _{C1}	2
	H _C	4.73
	H _H	6.8
	H _E	7.12
	H _I	7.92
	H _D	8.78

Le spectre RMN¹H du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'octane) P4VPC₈Br 72% compose d'un premier pic très étroit $\delta=0,82-0,94$ ppm aux très faibles déplacements chimiques qui correspond au proton du groupe méthyle CH₃ à la fin de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant. Entre $\delta=1,28$ et $1,34$ ppm, on observe un autre pic qui est attribué aux protons du CH et CH₂ du squelette carboné du poly(4-vinylpyridine) et les proton de la chaîne alkyle. Ces protons sont déblindés vers les faibles champs par l'effet du cycle aromatique. Entre 1.7 et 2.7 ppm apparaissent les signaux des protons des groupes méthyle CH₂ de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant liés directement à CH₂-N⁺.

Le solvant donne un déplacement chimique de 4,90 ppm.

Un signal caractéristique de la réaction de quaternisation du poly (4- vinylpyridine) se trouve à 4.5 ppm est attribué au proton du groupe méthyle lié directement à l'atome d'azote [21, 22]. On peut estimer à partir de l'intensité du pic à $\delta=4.5$ ppm le degré de quaternisation par rapport au poly(4-vinylpyridine) seul [23].

Les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé et non quaternisé sont très déblindés. Le déblindage est causé par le phénomène de résonance et la forte électronégativité de l'atome d'azote, ils apparaissent sous forme massif. Pour les protons aromatiques on distingue quatre types, les protons en méta et ortho du cycle pyridinique

on quaternisé du copolymère P4VPC₈Br 72% apparaissent respectivement à $\delta = 6.8\text{ppm}$ et $\delta = 8.24\text{ppm}$ et les protons en méta et ortho du cycle pyridinique quaternisé apparaissent respectivement à $\delta = 7.5\text{ppm}$ et 8.7ppm .

A partir des courbes d'intégration des spectres RMN¹H, on peut aussi déterminer le taux de quaternisation de chaque copolymère

III.4.2. Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère P4VPC₈BrX% après 25 jours de réaction

$20X + 4Y = 78$; c'est l'intégration des protons aliphatique lié au cycle de la pyridine quaternisé et les protons aliphatique lié au cycle pyrimidique non quaternisé.

$3X + 4Y = 14.94$; c'est l'intégration des protons du cycle pyridine quaternisé et non quaternisé.

Où X = proton quaternisé et Y = proton non quaternisé

A partir de ces deux équations le pourcentage de la quaternisation se calcule comme suit :

$$X\% = (X/X + Y) \times 100$$

$$X\% = (X/X + Y) \times 100$$

$$X = 72\%$$

D'après le calcul du pourcentage de quaternisation à partir du spectre RMN¹H du copolymère préparé après 25 jours de réaction, nous avons trouvé que le taux de modification est 72%. Ce résultat trouver par RMN¹H est en bon accord avec celui calculé à partir du dosage conductimétrie.

III.4.3. Analyse par Infrarouge du P4VP et le copolymère P4VPC₈Br

La figure III.15 représente le spectre IR du P4VP et copolymère P4VPC₈Br. Le spectre montre la présence de fonctions azotés libres et azotés quaternisés. Les principales bandes caractéristiques sont données dans le tableau III.6

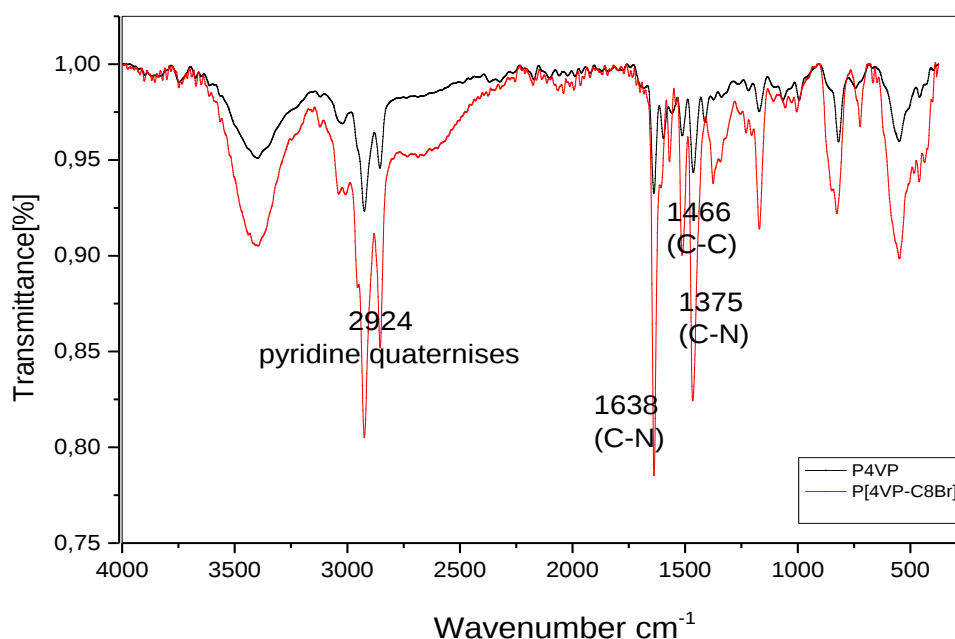


Figure III. 15 : Spectre Infra-rouge du P4VP et P4VPC₈Br

Tableau III.6 : Caractéristiques Infra-rouge du copolymère P4VPC₈Br

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1638	Pyridine quaternisée
1375	Liaisons C-N d'amines tertiaires
1466	Liaisons C-C du noyau aromatique
2924	Liaisons C-H vibration d'élongation

Le spectre du P4VPC₈Br est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à 1638cm⁻¹ correspondant à la pyridine quaternisée. Ceci a été confirmé par les données de [24, 25].

Les bandes à 1466 et 1569 cm⁻¹ sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à 1170 cm⁻¹. Les bandes à 2924 et 2854 cm⁻¹correspondes à l'élongation des C-H des groupements CH₂ et CH₃ dans la chaîne principale, et dans la chaîne latérale [26, 27].

Les spectres des copolymères P4VP-C8Br sont identiques. Nous avons confirmé que l'analyse IR ne donne pas de renseignements sur l'effet de la taille et le pourcentage maximum de la quaternisation car l'infrarouge est une étude qualitative.

III.4.4. Caractérisation par ATG

Le thermogramme du copolymère P4VPC₈Br72% et du polymère linéaire P4VP sont comparés et donnés sur la figure III.16. Malgré, le séchage du copolymère P4VPC₈Br 72% par différentes techniques, telle que l'aspiration sous vide pendant plusieurs jours, les traces de solvants de lavage et de précipitation demeurent inévitables. En effet, une perte de masse de presque 3% est observée jusqu'à 100°C et correspondrait au départ des molécules de solvants tels que le chloroforme, l'hexane, le toluène et l'eau.

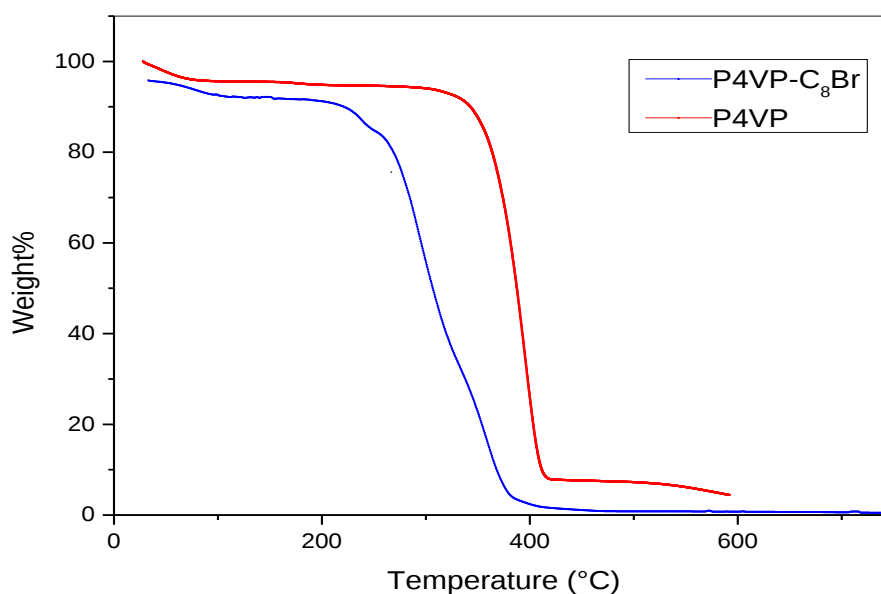


Figure III.16: Thermogramme du copolymère P4VPC₈Br et du polymère P4VP

La stabilité thermique du copolymère P4VPC₈BrX a été étudiée dans l'intervalle de température 35-800°C, sous air. L'appareillage utilisé est un instrument d'analyse thermogravimétrique 2950 TGAV54.

Le commencement de la perte brutale de masse apparaît entre 320°C et 400°C pour le polymère P4VP seul. La courbe thermogravimétrique du copolymère P4VPC₈Br 72% indique un processus de décomposition en deux étapes : on observe une première

chute entre 240°C et 370°C que l'on attribue à la perte de masse des chaînes alkyles de l'agent quaternisant puis une deuxième chute au-delà de 370°C.

La première perte de poids de l'ordre de 72% en nombre de mole calculé selon la méthode décrite dans la littérature [28], ce résultat est en excellent accord avec la valeur. Par ailleurs, il a été montré que la perte brutale de masse qui apparaît à 200°C est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N⁺ [29,30]. Claret et Williams [31] ont montré qu'au voisinage de 300°C, l'étape fondamentale de la réaction de dégradation consiste en un transfert de l'électron de l'halogénure à une orbitale π^* du noyau aromatique. Il se forme donc un complexe à transfert de charge avec simultanément la rupture homolytique de la liaison C-N⁺. La dégradation du squelette principale du copolymère a lieu à partir de 360-400°C. La dégradation du copolymère P4VP C₈Br 72% est totale à 570°C [33].

III.5. Conclusion

Après une riche étude bibliographique qui nous a fourni des outils aussi importants qu'indispensables sur les P4VP et les P4VP quaternisés, nous nous sommes intéressés à la préparation des P4VP quaternisés par le N-bromure d'octane avec différents pourcentages de quaternisation. Trois copolymères ont été synthétisés et parfaitement caractérisés par les dosages conductimétrique, RMN ¹H et ATG.

L'étude cinétique nous a permis de synthétiser des copolymères avec des pourcentages de quaternisation précis et de conclure que le taux maximum de quaternisation est de 72% pour le copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'octane).

Cette étape de la synthèse décrit comment nous avons obtenu ces nouveaux copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'octane) avec des pourcentages de charges fixes. A partir de la courbe de variation des pourcentages de quaternisation obtenus, trois autres copolymères ont été synthétisés avec des taux de modification bien déterminés l'un à 20% et l'autre à 48.8%. Ces copolymères auront les propriétés du quaternisant, et ce proportionnellement au taux de quaternisation. Par exemple, un quaternisant hydrosoluble aura pour effet d'augmenter la solubilité du copolymère dans l'eau même si le P4VP initial n'est pas hydrosoluble.

Références bibliographiques

- [1] Djamaà, Z., Benabadji, K. I., Choukchou-Braham, E., & Mansri, A. (2013). *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50(7), 679-684.
- [2] Choukchou-Braham, E., Benabadji, I., Mansri, A., & François, J. (2003). *European polymer journal*, 39(2), 297-303.
- [3] Bauduin, G., Pietrasanta, Y., Rousseau, A., Granier-Azema, D., Bosc, D., & Guilbert, M. (1992). *European polymer journal*, 28(8), 923-927.
- [4] Sahiner, N., & Yasar, A. O. (2013). *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(16), 6736-6743.
- [5] Bradley, M., & Vincent, B. (2008). *Langmuir*, 24(6), 2421-2425.
- [6] Li, D., He, Q., Yang, Y., Möhwald, H., & Li, J. (2008). *Macromolecules*, 41(19), 7254-7256.
- [7] Xu, Y., Shi, L., Ma, R., Zhang, W., An, Y., & Zhu, X. X. (2007). *Polymer*, 48(6), 1711-1717.
- [8] Arizaga, A., Ibarz, G., & Piñol, R. (2010). *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2), 668-672.
- [9] Yang, R., Wang, Y., Wang, X., He, W., & Pan, C. (2003). *European polymer journal*, 39(10), 2029-2033.
- [10] Soum, A. H., & Hogen-Esch, T. E. (1985). *Macromolecules*, 18(4), 690-694.
- [11] Petit, A., Cung, M. T., & Neel, J. (1987). *European polymer journal*, 23(7), 507-514.
- [12] Mansri, A., & Belkaid, S. (2015). *Desalination and Water Treatment*, 54(2), 405-411.
- [13] Boucher, E. A., Groves, J. A., Mollett, C. C., & Fletcher, P. W. (1977). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73, 1629-1635.
- [14] Metelko, M., & Zupan, M. (1990). *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 27(3), 289-297.
- [15] Coleman, B. D., & Fuoss, R. M. (1955). *Journal of the American Chemical Society*, 77(21), 5472-5476.

- [16] Hernández-Orta, M., Pérez, E., Cruz-Barba, L. E., & Sánchez-Castillo, M. A. (2018). *Journal of Materials Science*, 53(12), 8766-8785.
- [17] Boucher, E. A., & Mollett, C. C. (1982). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78(1), 75-88.
- [18] Champetier, G., & Sekiguchi, H. (1960). *Journal of Polymer Science*, 48(150), 309-319.
- [19] Tsuchida, E., & Irie, S. (1973). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 11(4), 789-799.
- [20] Alfrey Jr, T., & Lloyd, W. G. (1963). *The Journal of Chemical Physics*, 38(2), 318-321.
- [21] Nakano, T., & Okamoto, Y. (2001). *Chemical Reviews*, 101(12), 4013-4038.
- [22] Elkholy, S. S., Khalil, K. D., & Elsabee, M. Z. (2006). *Journal of applied polymer science*, 99(6), 3308-3317.
- [23] Liu, T., An, Q. F., Zhao, Q., Lee, K. R., Zhu, B. K., Qian, J. W., & Gao, C. J. (2013). *Journal of membrane science*, 429, 181-189.
- [24] Mansri, A., Choukchou-Braham, E., & Khoukh, A. (2015). *Research on Chemical Intermediates*, 41(9), 6199-6206.
- [25] Urzúa, M. D., & Ríos, H. E. (2003). *Polymer international*, 52(5), 783-789.
- [26] Gargallo, L., Miranda, B., Ríos, H., González-Nilo, F., & Radić, D. (2001). *Polymer international*, 50(8), 858-862.
- [27] MacPhail, R. A., Strauss, H. L., Snyder, R. G., & Elliger, C. A. (1984). *The Journal of Physical Chemistry*, 88(3), 334-341.
- [28] Gallyamov, M. O., Starodubtsev, S. G., & Khokhlov, A. R. (2006). *Macromolecular rapid communications*, 27(13), 1048-1053.
- [29] Mansri, A., Frère, Y., Chovino, C., & Gramain, P. (2000). *Designed Monomers and Polymers*, 3(1), 55-66.
- [30] Verdavaine, P., Delfosse, L., Lucquin, M., & Loucheux, C. (1980). *European Polymer Journal*, 16(11), 1055-1062.

- [31]Kaboli, H., & Reilly, P. J. (1980). *Biotechnology and Bioengineering*, 22(5), 1055-1069.
- [32]Claret, P. A., & Williams, G. H. (1969). *Journal of the Chemical Society C:Organic*, (1), 146-151.
- [33]Briones, X., Tapia, R. A., Campodónico, P. R., Urzúa, M., Leiva, Á., Contreras, R., & González-Navarrete, J. (2018). *Reactive and FunctionalPolymers*, 124, 64-71.

Chapitre IV

*Comportement physico-chimique
des copolymères P4VPC₈Br*

IV.1. Introduction

Afin d'étudier la morphologie et le comportement de P4VP et P4VPC₈Br en solution aqueuse de ces polymères amphiphiles, différentes méthodes ont été utilisées et ont permis de dégager certaines propriétés. Des diagrammes de phases ont été établis en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol pour déterminer le seuil de solubilité de chaque copolymère. Ces deux structures compactes et étendues dépendent d'un grand nombre de paramètres qui tendent à favoriser l'une ou l'autre notamment le pH, pKa, la concentration en copolymère, la nature du solvant ou encore l'existence des liaisons hydrogènes. L'étude physico-chimique des P4VC₈BrX dans le mélange eau-éthanol par dosage potentiométrique nous permet de voir le phénomène causé par la fixation du proton sur les motifs P4VP non quaternisés pour les copolymères de différents pourcentages de quaternisation et pour diverses concentrations.

IV.2 solubilité des copolymères poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium dans l'eau

IV.2.1. Diagramme de phase visuel

Les copolymères poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₈BrX ou X= 20% ,48.8% et 72% obtenus à partir de la réaction de quaternisation des poly(4-vinylpyridine), seul dans l'eau ils ne sont pas solubles, nous proposons de mener l'étude de ces copolymères dans un mélange eau-éthanol, pour ce fait des diagrammes de phases ont été établies afin d'estimer le pourcentage en eau des copolymères P4VPC₈BrX à dissoudre dans le mélange eau-éthanol. Les copolymères P4VPC₈BrX sont d'abord dissous dans l'éthanol absolu. Les solutions ont été préparées au moins 72 h avant les expériences et homogénéisées à température ambiante par dissolution directe dans l'éthanol. La solubilisation des P4VPC₈BrX en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol a été rassemblée dans les diagrammes de phases (fig. IV.1)

Les diagrammes de phases ont été établis par observation visuelle des échantillons entre 1 et 3 jours pour assurer l'équilibre. Nous avons fixé une gamme de concentration en copolymère et qui varie de 0.05mg/ml à 25mg/ml.

Les diagrammes de phases ont été réalisés et regroupés dans la figure IV.1. Les pourcentages en eau dans le mélange eau-éthanol en fonction de la concentration pondérale du P4VPC₈BrX ont été déterminés.

IV.2.1.1. Préparation des solutions

On a préparé une solution mère de copolymère P4VPC₈BrX dans l'éthanol absolu à une concentration de 25mg/ml à température ambiante. Des solutions filles de diverses concentrations ont été préparées à partir de la solution mère par dilutions dans l'eau.

IV.2.1.2. Résultats et discussions

La figure IV.1 montre l'effet du pourcentage de quaternisation des copolymères poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) P4VPC₈BrX sur sa solubilité. Nous avons établi le diagramme de phases des copolymères P4VPC₈BrX en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol. Les limites de solubilité sont déterminées par des observations visuelles.

Nous avons pu délimiter deux domaines de solubilité monophasique et biphasique. Dans le domaine concentré des solutions de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium (P4VPC₈BrX), l'aspect monophasique disparaît au profit d'une solution trouble. L'existence de deux phases est liée à l'hydrophobicité des chaînes alkyles qui est responsable de la contraction des chaînes de copolymère.

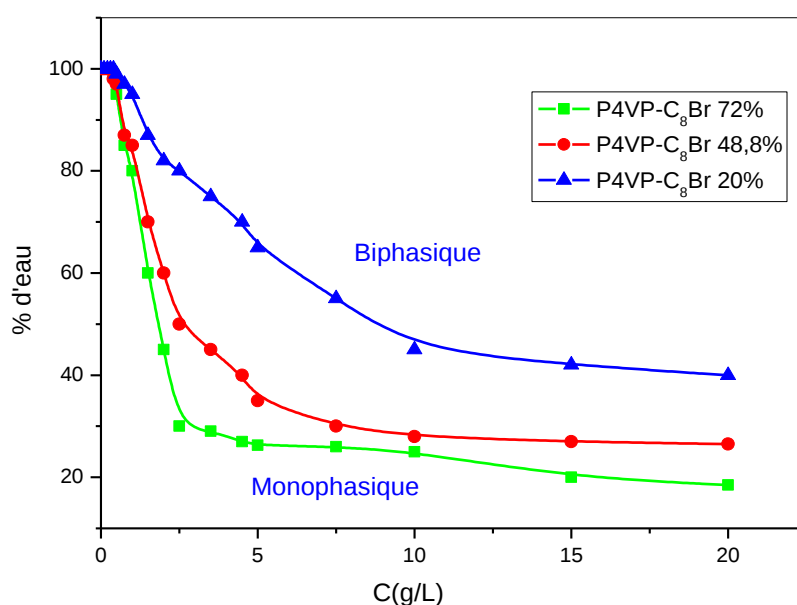


Figure IV.1: Diagrammes de phases des copolymères P4VPC₈Br20%, P4VPC₈Br48.8%, P4VPC₈Br72%, en fonction du % eau dans le mélange eau-éthanol

Les limites de solubilité sont définies par des observations visuelles. Nous avons pu distinguer deux domaines monophasé et biphasé (précipité-solution)[1], pour trois solutions de copolymères homogènes à très faible concentration [0,5 g/l].

Dans le champ de concentration du P4VPC₈Br, les solutions de l'aspect monophasé disparaissent lorsque la solution trouble apparaît, ce qui indique un domaine avec une seule phase et deux phases (précipité-solution) pour deux copolymères. Dans de très faibles concentrations de copolymère, les solutions sont homogènes.

La figure IV.1 montre les effets du taux de quaternisation du P4VPC₈Br sur leur solubilité, c'est le cas de l'homopolymère du P4VP où la solubilité dépend du taux de quaternisation.

De même la figure IV.1 décrit l'effet du pourcentage de quaternisation sur la solubilité des copolymères P4VPC₈BrX et montre que la solubilité de ces derniers diminue avec l'augmentation des pourcentages de quaternisation.

IV.2.2. Diagramme de phase par turbidimètre

Dans cette partie nous allons interpréter quelques résultats de la solubilité des copolymères par turbidimètre réalisés sur le P4VPC₈Br 20%, P4VPC₈Br 48.8% et P4VPC₈Br 72% en fonction du pourcentage de l'eau additionné.

La solubilité des copolymères dans l'eau varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (balance hydrophobe /hydrophile). En ce qui concerne la variation de solubilité des polysop dans l'eau, la solubilité des copolymères ioniques démunis brusquement à partir d'un certain pourcentage critique de l'eau.

IV.2.2.1.Préparations des solutions

Dans une fiole de 250ml on a préparé des solutions des copolymères de différents taux de quaternisation dans l'éthanol à une concentration de 1 g/L.

A chaque fois on prélève 10ml de solution de copolymère et on ajoute des pourcentages d'eau croissants.

Après agitation de 24h des différentes solutions à température ambiante, on a mesuré le trouble de solution avec un turbidimètre de marque «Aqualytic Turbidimètre AL250T-IR».



Figure IV.2 : Aqualytic TurbidimètreAL250T-IR

IV.2.2.2.Résultats et discussions

La solubilité des copolymères a été examinée par des mesures de turbidité à une concentration donnée en fonction du pourcentage d'eau. La figure IV.2 montre le changement de transmittance de la solution à 35% eau.

La solubilité des copolymères dépendant du rapport eau/éthanol a été examinée en mesurant le facteur de transmission de la lumière des solutions de copolymères. Lors des mesures de transmittance de la lumière, des expériences ont été effectuées jusqu'à ce que la transmittance de la solution atteigne 1000 à une source de lumière de 500 nm.

Le P4VPC₈Br était hautement soluble à un pourcentage en eau inférieure à 35%, entraînant une transmittance de 100% de la lumière visible (500 nm). Cependant, la turbidité augmentait fortement avec l'augmentation du pourcentage d'eau et aucune transmittance n'était détectée à un pourcentage supérieur à 70%, ce qui indique qu'une transition de solubilité complète aura lieu à 15% de l'eau. À des concentrations plus élevées, la transition de la turbidité a été légèrement décalée d'environ à 10% [2].

Le comportement en solubilité de cette série de copolymères a été étudié à une concentration en polymère de 1mg/mL dans des mélanges de solvants éthanol-eau allant de l'eau pure à l'éthanol pure. Initialement, la composition du solvant varie par des paliers d'éthanol de 10% en poids avec des régimes intéressants.

Le criblage de solubilité a été réalisé par turbidimétrie des solutions de polymères en fonction de la température dans une plage comprise entre 10% et 90%. Les courbes de

transmittance en fonction de la concentration de copolymère ainsi que l'inspection visuelle des solutions, ont été utilisées pour évaluer le comportement de solubilité des copolymères. Les polymères étaient solubles ou insolubles dans des plages de pourcentage en eau bien déterminés. Les solutions aqueuses de polymères synthétiques qui subissent une séparation de phase ont particulièrement retenu l'attention, car elles présentent une certaine similitude avec la dénaturation de polymères biologiques, telles que les protéines [3, 4].

Les résultats qualitatifs de solubilité de tous les copolymères étudiés sont représentés dans les figures IV.4, 5 et 6.

Les comportements de transition de phase de ces copolymères sont étudiés systématiquement par la méthode du point de trouble qui est expliqué par l'existence de la force ionique. Les points sensibles des copolymères dépendent extrêmement de la quaternisation [5].

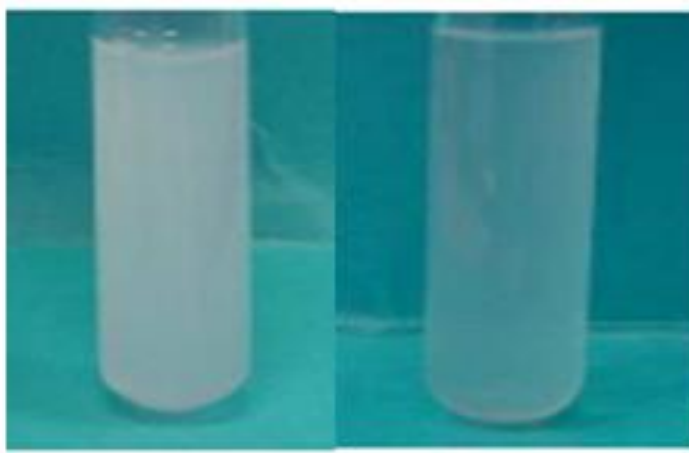


Figure IV.3 : *Solution limpide de copolymère P4VPC₈Br*

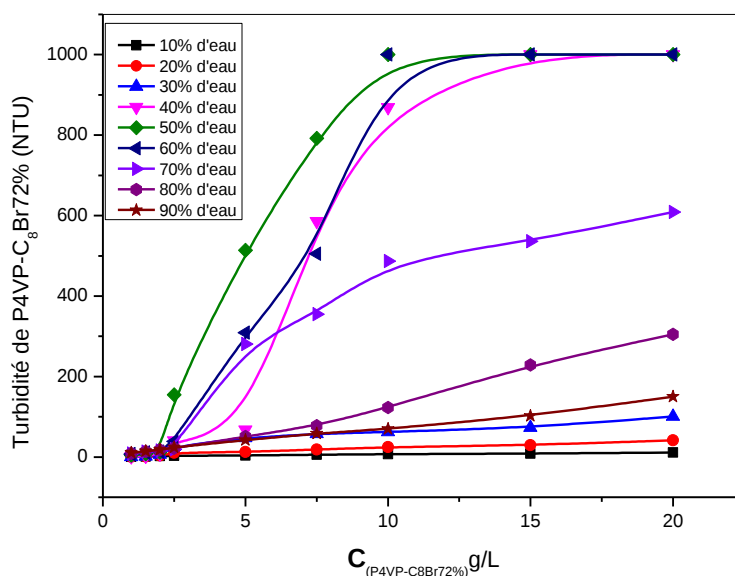


Figure IV.4: Variation de la solubilité du P4VPC₈Br 72% dans un mélange eau/éthanol par turbidimétrie

Selon la figure (IV.4,5 ,6). Les transitions de copolymères sont représentées par une transmittance élevée à des pourcentages d'eau plus élevée. Au-delà de 70 % d'eau, le polymère est insoluble moléculairement indiquant une précipitation et une diminution de la transmittance. Le point de trouble de la transition est considéré comme le point de transmittance à 50%. Les transitions des copolymères montrent le comportement inverse, à savoir une transmittance de 10% à 30% de l'eau et une augmentation de la transmittance lors l'addition de l'eau. Le point de trouble est ne pris comme points de transmittance à 50%. Les interactions hydrophobiques-hydrophobiques sont mises en évidence par une forte diffusion par l'effet de la chaine alkyle résultant de la présence de particules de polymère qui passent entre la source de lumière et le détecteur. Lorsque la concentration du P4VPC₈BrX augmente, la transmittance augmente aussi indiquant une solution de copolymère limpide (fig. IV.3) et insoluble.

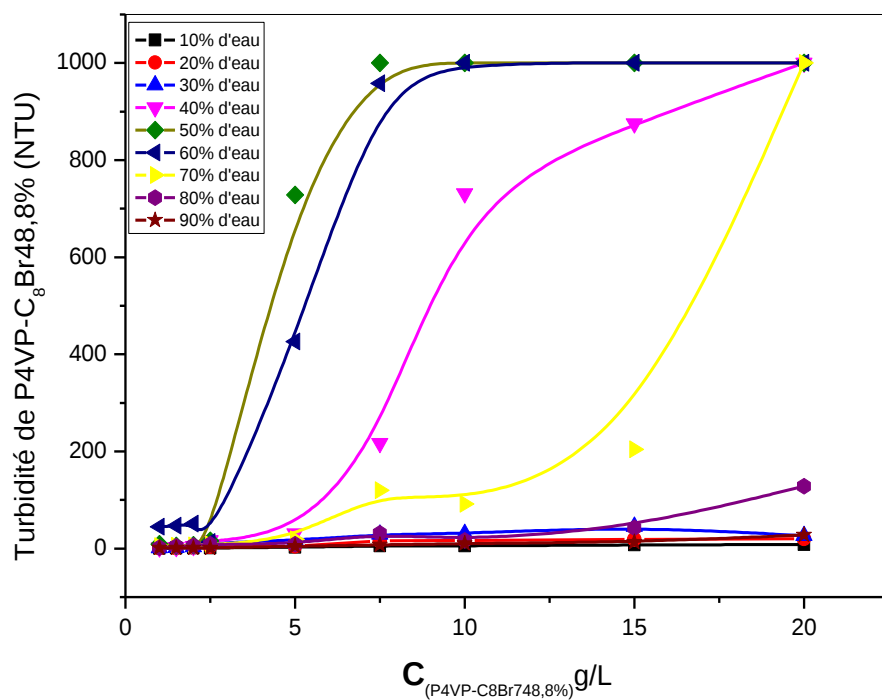


Figure IV.5: Variation de la turbidité du P4VPC₈Br 48.8% dans un mélange eau-éthanol en fonction de sa concentration

Les transitions des copolymères avec des chaînes alkyles et les transitions des P4VPC₈BrX avec des chaînes latérales plus hydrophobes sont discutées en relation avec la composition et la structure du solvant éthanol-eau [6].

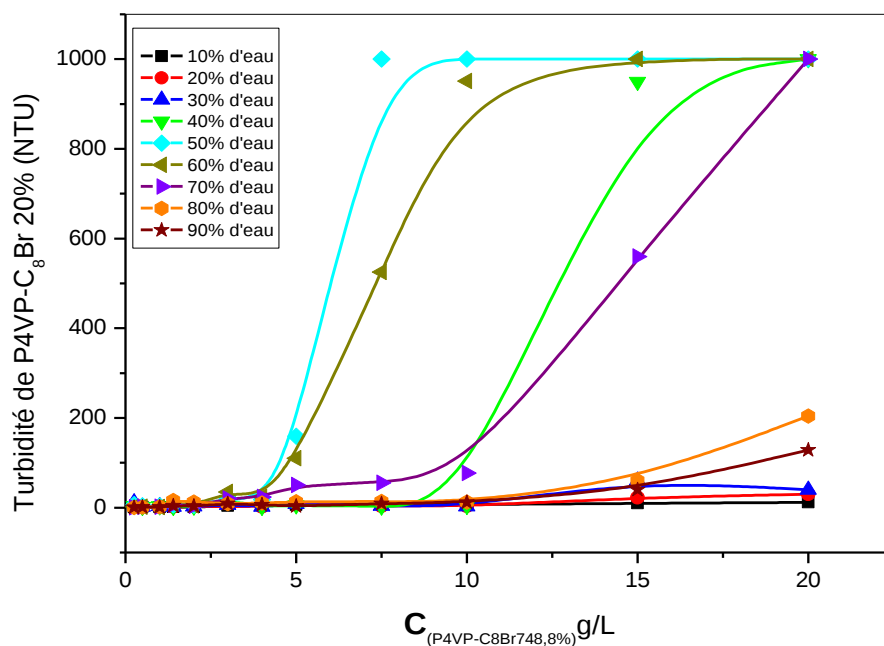


Figure IV.6: Variation de la turbidité du P4VPC₈Br 20% dans un mélange eau-éthanol en fonction de sa concentration

Starodubtzev et coll., ont étudiés ces polymères par viscosité, turbidimétrie et potentiométrie ce qui a permis d'élucider le rôle des groupes de pyridine quaternisés. Les particularités du comportement cinétique des groupes basiques libres sont expliquées en admettant que la nature hydrophile de la PVP quaternisée change quand le degré de quaternisation augmente [7].

Le polymère est solvate par l'éthanol en présence d'eau il ya d'interactions [polymère-H₂O], [Ethanol-polymère] et [Ethanol-H₂O].

Avec l'augmentation du %H₂O, il y'a formation des microdomaines entre les chaines de polymères. En augment aussi la concentration du polymère, les microdomaines sont nombreux favorisant la croissance de la turbidité et l'interaction polymère-polymère.

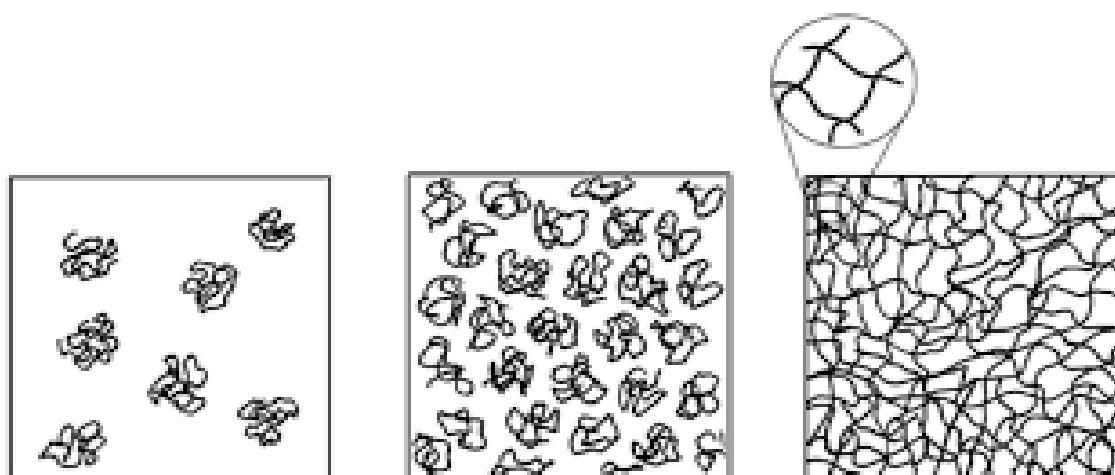


Figure IV.7: Comportement de solubilité P4VPC₈Br dans le mélange eau/éthanol

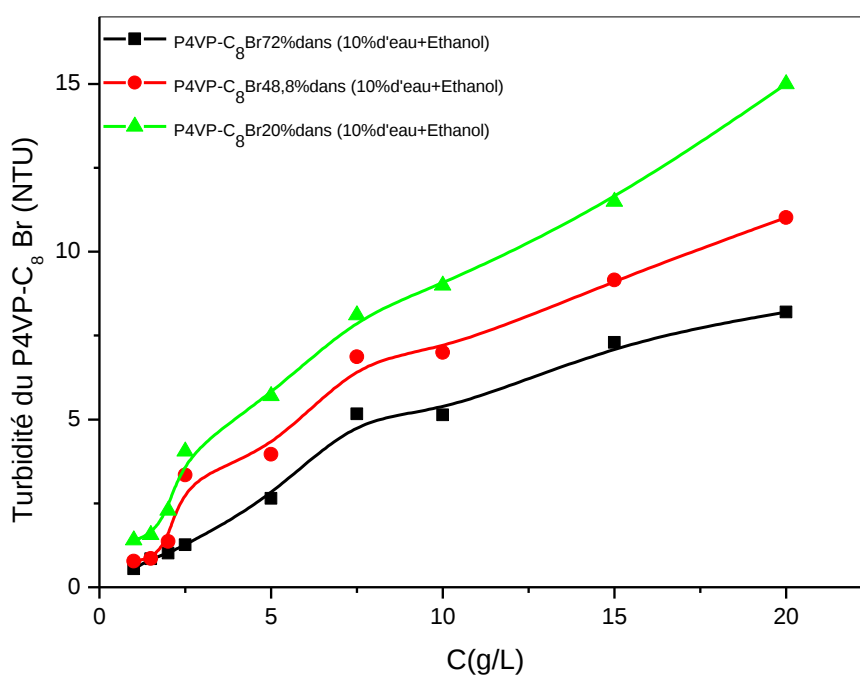


Figure IV.8: Variation de la turbidité du P4VPC₈Br dans un mélange
10% eau-éthanol en fonction de sa concentration

La formation d'agrégats a été confirmée par les résultats d'une étude de turbidimètre par une solution à 2.5g/L de copolymère. Des nanoparticules ont été détectées. La quaternisation de la PVP aboutit donc à un copolymère comportant 20% et 72% et 48.8% de motifs hydrophobes formant la chaîne pelote, et 20% de motifs hydrophiles en plus que motifs hydrophobes. Cette composition permet de solubiliser le

copolymère qui forme des particules de dimension nanométrique à faible concentration dans l'eau.

Un balayage du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol tout en fixant la concentration des copolymère P4VPC₈BrX% a permis de déterminer le pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol au-dessous desquels il y a formation d'un trouble instantané puis formation d'un dépôt du copolymère sous forme de précipité. Quand la concentration des copolymères augmente, la solubilité de ces derniers diminue dans l'eau. En effet le pourcentage en eau diminue avec la concentration du copolymère jusqu'à une valeur critique de l'ordre de 1mg/ml et un pourcentage en eau de 10% où elle se stabilise pour le copolymère P4VPC₈Br72%, la solubilité du P4VPC₈Br72% augmente quand le pourcentage en eau diminue. Le P4VPC₈Br72% devient insoluble pour un pourcentage en eau supérieur à 30 % en eau et une concentration supérieure à 2.5 mg/ml par contre le copolymère P4VPC₈Br48.8% présente une valeur critique de solubilité de 3mg/ml et un pourcentage en eau de 20%, le copolymère P4VPC₈Br 20% montre une valeur critique de 4mg/ml et un pourcentage en eau de 27%.

La solubilité des copolymères P4VPC₈BrX% diminue avec l'augmentation du pourcentage de quaternisation. Le mécanisme de solubilité est régi par la balance hydrophile/hydrophobe du système.

IV.3. Solubilité du poly(4-vinylpyridinium) pour différents pourcentages de quaternisation avec HCl

IV.3.1. Etude par turbidimètre

Nous avons étudié les effets liés à la neutralisation en polymère dans le P4VP /HCl. Pour cela, nous avons travaillé dans une gamme de α de [0.1- 1] sachant que :

$$\alpha = \frac{[HCl]}{[P4VP]} \quad (IV.1)$$

Les mesures de turbidité et de transmittance par UV nous renseignent sur le comportement de phase des solutions P4VP/HCl de point de vue macroscopique. Nos deux constituants sont de charge positive dans ces conditions de solvant. Ces complexes formés précipitent et provoquent ainsi une augmentation de la turbidité des solutions.

Au cours de ces expériences, nous avons suivi l'évolution de la turbidité d'une solution de P4VP (à la concentration désirée) par ajout de petites quantités de HCl. Ce qui nous a permis la détermination du point de trouble pour les différentes solutions de P4VP avec un taux de charge différent.

IV.3.2.préparation de solution

Dans une fiole de 10ml on a introduit 0.0525g de P4VP avec 5ml d'éthanol et de 0.1N de HCl et on a complété avec de l'eau distillée pour obtenir un α de 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 et 1. Les solutions sont mises sous agitation 24h afin de les utiliser par suite à température ambiante.

IV.3.3. Résultats et discussions

La figure IV.9 montre la variation de turbidité du P4VP en fonction de sa concentration CP4VP pour $\alpha=1$, $\alpha=0.8$; $\alpha=0.5$; $\alpha=0.3$ et $\alpha=0.1$.

Le P4VP est un polymère neutre donc il est insoluble dans l'eau. La quaternisation par HCl permet de créer un polymère chargé positivement, cet effet facilite sa solubilité dans l'eau. Plus on augmente le degré de neutralisation on favorise les parties solvatées donc le domaine de solubilité augmente inversement à la turbidité.

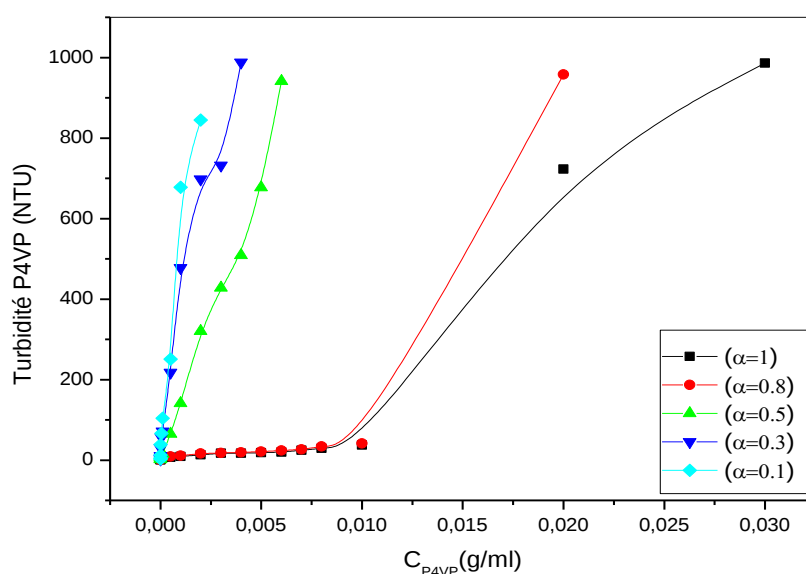


Figure IV.9: Variation de turbidité du P4VP en fonction de sa concentration C_{P4VP} pour $\alpha=1$; $\alpha=0.8$; $\alpha=0.5$; $\alpha=0.3$ et $\alpha=0.1$

L'augmentation de la turbidité est attribuée au fait que le nombre de P4VP devenue insolubles formés en solution augmente progressivement. Nous en déduisons que la concentration en P4VP correspondant au début de l'augmentation de la turbidité où la concentration critique est 0.01g/ml pour $\alpha = 0.8$ et $\alpha = 1$ c.à.d. le début des interactions hydrophobes entre l'eau et le groupe pyridine chargé électro statiquement par HCl [8].

Ces interactions hydrophobes entre N et N⁺ liés, mènent à la formation de micro - domaine dans la solution d'où l'augmentation de la turbidité à des concentrations supérieures à 0.1 g/ml.

Au début de l'expérience, on observe un plateau avant que la concentration totale en P4VP n'atteigne une concentration critique. Ce phénomène indique la présence de P4VP parfaitement soluble dans le milieu.

Les effets de α sur le polymère et les mesures de turbidité sont assez remarquables. Plus on diminue α des solutions de P4VP et plus les solutions qui étaient au départ limpides, deviennent turbides. Cette croissance de la turbidité indique que plus il y a de polymère non chargé en solution et plus les micro-domaines sont importants. L'effet de l'ajout de HCl à la solution de P4VP est significatif pour la solubilité du polymère.

IV.3.2. Etude par spectroscopie UV-visible

Il est connu que les solutions de P4VP n'absorbent pas en UV-visible dans l'intervalle de longueur d'onde compris entre 350 et 800nm. Le pourcentage de transmittance reste constant pour un intervalle de concentration puis il décroît ce qui indique un changement dans l'état physique. Ce changement est lié à la compétition entre [polymère-H₂O] et [polymère -polymère] ce qui est interprété par la présence des liaisons d'hydrogène entre le polymère et l'eau et la création de micro-domaines solvatés traduisant la solubilité de polymère. En augmentant la concentration au delà de la concentration limite, on favorise les interactions [polymère-polymère] ce qui explique la perte de solubilité.

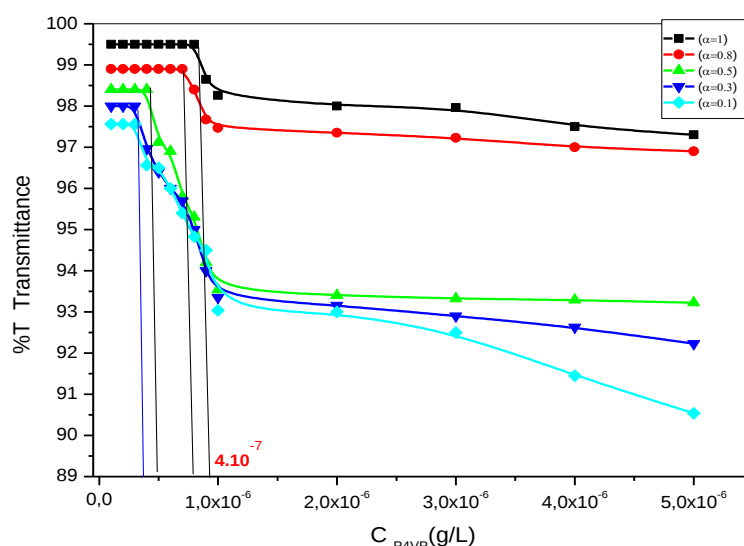


Figure IV.10: Variation% de la transmittance du P4VP en fonction de sa faible concentration C_{P4VP} à $\alpha=1$; $\alpha=0.8$; $\alpha=0.5$; $\alpha=0.3$ et $\alpha=0.1$

La transition de solubilité dépendant de α du P4VP a été contrôlée par des mesures de pourcentage de transmittance. Les solutions de P4VP ont montré des transitions de solubilité différentes (fig.IV.10). Les P4VP présentaient des transitions de solubilité relativement nettes avec des valeurs des concentrations faibles. Il semble que ces résultats pourraient être dus à l'absence des interactions intramoléculaires dans le solvant. La transmittance varie avec le degré de neutralisation où le nombre de groupes d'azote hydrophobes dans le segment P4VP est neutralisé par ajout d'acide chlorhydrique [9]. Les points de transition de la solubilité dépendant de α de solution. La figure IV. 9 montre 3 phases :

- **Phase 1** : Une stabilisation linéaire en parallèle avec l'axe des concentrations aux intervalles $[0-10^{-6} \text{ g/ml}]$ pour P4VP ($\alpha=1$), $[0-0.75 \cdot 10^{-6} \text{ g/ml}]$ P4VP ($\alpha=0.8$), $[0-0.5 \cdot 10^{-6} \text{ g/ml}]$ P4VP ($\alpha=0.5$) ; $[0-10^{-7} \text{ g/ml}]$ P4VP ($\alpha=0.3$) et $[0-10^{-7} \text{ g/ml}]$ P4VP ($\alpha=0.1$) avec des transmittances correspondantes de 99.5%, 99%, 98.5, 98 % et 97% , ces intervalles de concentration diminuent avec le degré de neutralisation ce qui prouve les transitions de conformation adaptatives aux groupes pyridiniums chargés.

Lorsqu'on ajoute des quantités de HCl, la transmittance de la solution est passée progressivement de dissociation à une totalité de solubilité (fig. IV.9). Lorsque le rapport

α augmente et la concentration diminue, les chaînes de polymère sont devenues chargées en raison de l'interaction hydrophobe des groupes pyridiniums dans le P4VP et H^+ de l'interaction de répulsion électrostatique [10].

-Phase 2 : Dans les intervalles : $[4 \cdot 10^{-7} - 10^{-6} \text{ g/ml}]$ pour P4VP ($\alpha = 1$); $[2 \cdot 10^{-7} - 10^{-6} \text{ g/ml}]$ P4VP ($\alpha = 0.8$); $[10^{-7} - 10^{-6} \text{ g/ml}]$ P4VP ($\alpha = 0.5$); $[4 \cdot 10^{-8} - 10^{-6} \text{ g/ml}]$ P4VP ($\alpha = 0.3$) et ($\alpha = 0.1$), la solution montre une rupture dans la plage de concentration pour chaque degré de charge. Il est connu qu'une molécule de P4VP a un groupe d'azote avec des propriétés hydrophobes en N non chargé et hydrophiliques en N^+ qui est associé à l'intérieur de la molécule par des interactions hydrophobe-hydropholique qui forment des microdomaines qui diminuent la transmittance. Par conséquent, les interactions intermoléculaires augmentent avec l'augmentation de la concentration [11].

Phase 3 : Dans le cas où les charges sont plus faibles, le P4VP dans cette étape est insoluble (fig. IV.10). Les chaînes chargées avec le solvant (HCl), sont capables de s'aligner en parallèle avec le squelette de la chaîne principale et augmentent les interactions.

Ces résultats confirment l'importance de la nature hydrophobe du squelette de la chaîne, une autre raison importante est le non dissolution du P4VP dans le cas où sa concentration est supérieure à la concentration critique. Une diminution considérable de la transmittance de la solution suggère qu'une interaction inter-macromoléculaire est introduite par une liaison supplémentaire hydrophobic-hydrophobic [12].

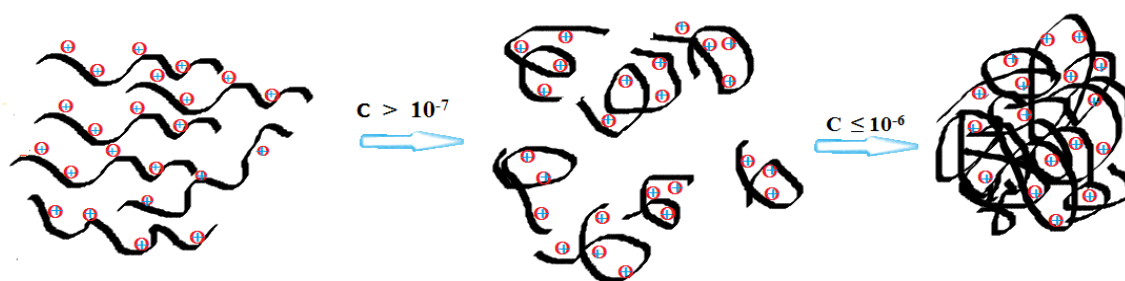


Figure IV.11 : Comportement de P4VP chargé en mélange
eau/ éthanol vs la concentration

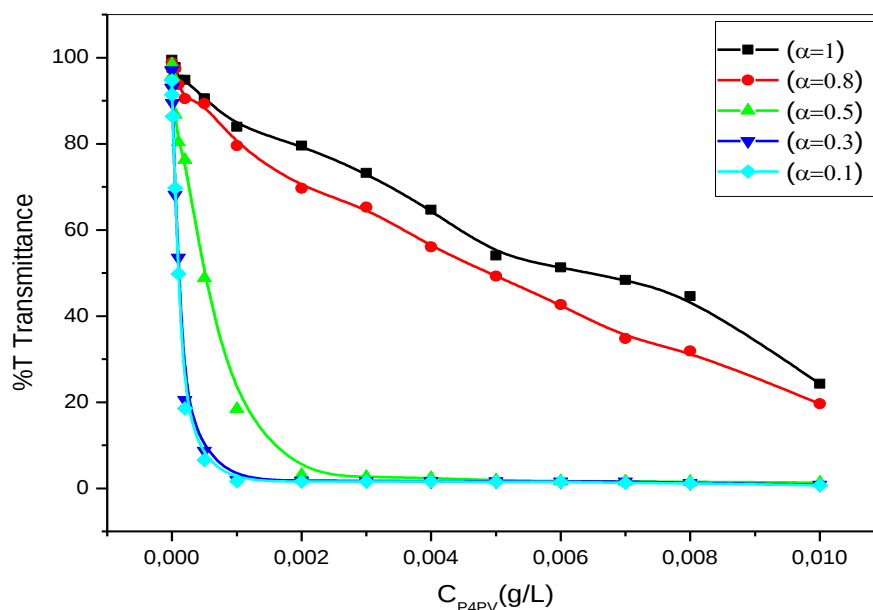


Figure IV.12: Variation % de la transmittance du P4VP en fonction de sa concentration
 C_{P4VP} $\alpha=1$; $\alpha=0.8$; $\alpha=0.5$; $\alpha=0.3$ et $\alpha=0.1$

Les courbes de la transmittance en fonction de la concentration du P4VP à différentes α sont présentées dans la figure IV.12. Les courbes de la solubilité ne montrent aucun changement; la forte concentration est dépendante du α de P4VP. La figure IV.11 montre les effets du degré de neutralisation de P4VP sur la solubilité. En augmentant le degré de neutralisation, la transmittance et la solution apparaissent à des concentrations de polycations inférieures. Apparemment, l'augmentation des groupes de charges sont fixés entre $\alpha=0.8$ et $\alpha=1$. Afin d'étudier les effets des groupes hydrophobes du polycation sur la solubilité, la figure IV.11 montre l'effet de la forte concentration des polymères sur la solubilité.

La précipitation apparaît à des concentrations élevées en polycations. Il a été rapporté que la formation d'un microdomaine lorsque la somme du nombre d'atomes chargés forment des interactions avec les chaîne non chargés du polymère. Les interactions intramoléculaires hydrophobiques-hydropholiques empêchent la solubilité du polymère [13].

Dans le système P4VP-HCl, la solubilité apparaît aux concentrations de polycation inférieures à C*. Le polycation et l'eau se lient plus facilement lorsque leurs forces électrostatiques deviennent plus importantes.

Nous pouvons considérer que les molécules P4VP se lient aux molécules de l'eau par des interactions électrostatiques. Deux étapes de liaison ont été établies; le premier était les interactions électrostatiques entre polymère et HCl et le second, entre l'eau liée électro-statiquement à des polycations [14].

IV.4.Conclusion

Les transitions de solubilité de divers copolymères dans des mélanges de solvants éthanol-eau ont été étudiées par turbidimétrie et diagramme de phase visuel. Comme prévu, les P4VPC₈BrX étaient partiellement solubles à différents rapports éthanol/eau. Les copolymères modifiés par les chaînes latérales ont révélé des transitions dans des solutions riches en eau et en éthanol. Une augmentation supplémentaire de l'hydrophobicité des chaînes latérale a rendu les copolymères solubles jusqu'à la présence de 35% en poids d'eau. Ces copolymères ont révélé une transition de phase entre copolymère insoluble et soluble dans éthanol-eau. La teneur en éthanol requise pour les transitions de la solution augmentait avec l'hydrophobicité croissante des chaînes latérales du copolymère par l'effet stérique. Des études détaillées sur le point de trouble de la transition de la chaîne alkyle ont révélé trois groupes de copolymères ayant une chaîne latérale hydrophobe, une chaîne latérale intermédiaire aliphatique ou une grande chaîne latérale hydrophobe qui protège l'atome d'azote hydrophiles dans le squelette du copolymère. L'évolution des points de trouble pourrait être liée au bilan hydrophile-hydrophobe des copolymères d'une part et à la structure solvant éthanol-eau d'autre part.

Ces informations détaillées sur le comportement en solution des P4VPC₈Br dans des mélanges de solvants éthanol-eau seront importantes pour la conception et le développement des copolymères destinées à des applications en hygiène personnelle et en médecine où l'éthanol et l'eau sont des solvants couramment utilisés.

IV.4. Etude viscosimétrique des copolymères P4VPC₈BrX%**IV.4.1. Introduction**

La mesure de la viscosité est la méthode de caractérisation la plus utilisée en physique macromoléculaire, pour vérifier les polymères neutres et les polyélectrolytes à faible force ionique.

L'objectif principal de cette partie du travail est d'étudier le comportement viscosimétrique de ces copolymères ainsi que les paramètres qui influent ces polymères en solutions.

- 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. Ce mélange est mis sous agitation pendant 24 heures (polymère complètement soluble). Une quantité de HCl est ajoutée au polymère afin d'ajuster le taux de charge voulu. Compléter le reste par l'eau bidistillée. Agiter la solution pendant 24 heures à température ambiante.

-Dilution

Les solutions de différentes concentrations sont préparées par dilutions des solutions mères de P4VPC₈BrX%. Elles sont mises sous agitation afin de les utiliser aux mesures viscosimétriques.

IV.4.2. Etude de l'effet du degré de neutralisation α sur la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈Br

Dans cette partie du travail nous allons vérifier l'effet du degré de neutralisation α sur le comportement viscosimétrique des copolymères P4VPC₈Br20%, P4VPC₈Br48.8% et P4VPC₈Br72%.

La relation entre la réactivité du groupe fonctionnel sur la chaîne et la structure de la macromolécule, son état conformationnel, son poids moléculaire et d'autres paramètres physico-chimiques est un problème important dans le domaine de la chimie physique des polymères. Pour trouver la relation, il est nécessaire d'étudier de manière exhaustive le comportement des groupes fonctionnels dans diverses réactions chimiques, c'est-à-dire d'élucider les nouvelles propriétés de ces groupes sur la chaîne par rapport à

des groupes identiques sur un analogue de faible poids moléculaire "effets de polymère" et les phénomènes physico-chimiques responsables de ces effets [15].

L'extrapolation linéaire de $(\eta - \eta_0)/(\eta_0 c)$ vers $c \rightarrow 0$ constitue la base des méthodes traditionnelles de détermination des viscosités intrinsèques $[\eta]$, où η est la viscosité de solutions de polymères de concentration c et η_0 est la viscosité de la solution pure solvant. Avec les macromolécules non chargées, cette procédure fonctionne bien; pour les polyélectrolytes, il échoue en raison de la non-linéarité prononcée de la dépendance ci-dessus à forte dilution résultant de l'augmentation des interactions électrostatiques.

Cette contribution présente une nouvelle méthode pour la détermination de $[\eta]$. Elle repose sur l'application des lois de la thermodynamique phénoménologique à la viscosité des solutions de polymères et introduit une viscosité intrinsèque généralisée permettant une comparaison de polymères chargés différemment et non chargés [16].

Fuoss et coll., [17] ont ajouté de l'acide chlorhydrique au P4VP dans le méthanol et ont mesuré la viscosité réduite en fonction de la concentration en acide chlorhydrique pour la conversion en poly(chlorhydrate de 4-vinylpyridinium). Ghesquiere et coll., [18] ont constaté que la viscosité avait traversé un maximum similaire à celui trouvé pour les réactions de quaternisation rapportées ici et attribuaient cette diminution à une réduction de la répulsion électrostatique intramoléculaire due à l'association d'ions pyridinium et chlorure.

Boucher et coll., [19] ont mesuré l'indice de viscosité limite pour la quaternisation de P4VP avec du bromure de n-octyle dans l'eau. Une forte diminution du nombre de viscosité limite dans cet intervalle a été attribuée à la transition du polymère d'une configuration linéaire à une configuration globulaire. Fuoss et coll., [20] ont mesuré la viscosité réduite de copolymères statistiques de styrène et de bromure de 4-vinyl-N-butylpyridinium dans le nitrométhane en fonction de la concentration, en utilisant des échantillons de copolymères contenant divers pourcentages molaires du bromure de pyridinium. La dépendance de la viscosité réduite sur le pourcentage en moles de sel de pyridinium contenu dans le copolymère présente un maximum d'environ 30% en moles, ce qui est conforme à la position du maximum pour la quaternisation de P4VP avec du bromure de n-butyle dans le nitrométhane.

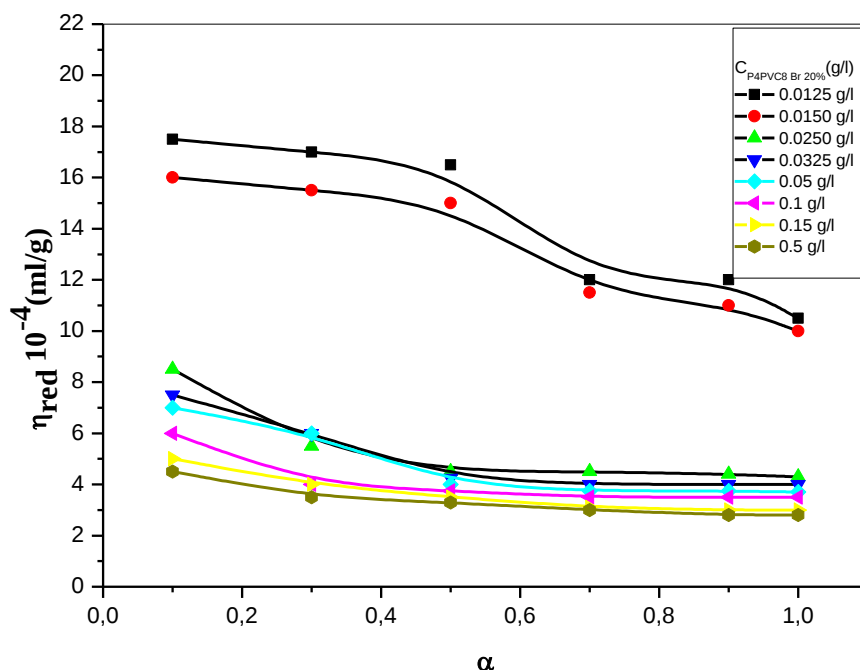


Figure IV. 13: Variation de la viscosité réduite de copolymère P4VPC₈Br20% en fonction du degré de neutralisation α , à 25 °C

La figure IV.13 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère P4VPC₈Br 20% en fonction de α pour différentes valeurs de concentrations en polymère. 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 IV. 14 et 15 représentent respectivement la variation de la viscosité réduite des copolymères P4VPC₈Br48.8% et P4VPC₈Br72% en fonction de α pour différentes concentrations en polymères. La nouvelle caractéristique dans des solutions d'eau pure, ainsi que celle précédemment observée pour des solutions en présence d'électrolyte simple, atteint un maximum à une faible concentration du polymère; il diminue ensuite fortement avec la dilution décroissante jusqu'au environ le sixième de la valeur maximale.

Dans le domaine de $\alpha[10^{-3}-10^{-2}]$, l'allure des courbes est presque constante. Une deuxième évolution qui apparaît et plus précisément une augmentation de la viscosité

réduite surtout pour les faibles concentrations en polymères Cp [0.0125-0.0325]. On peut expliquer un tel phénomène par les interactions électrostatiques qui prédominent les interactions hydrophobes-hydrophobes, et les chaînes s'étendent [15].

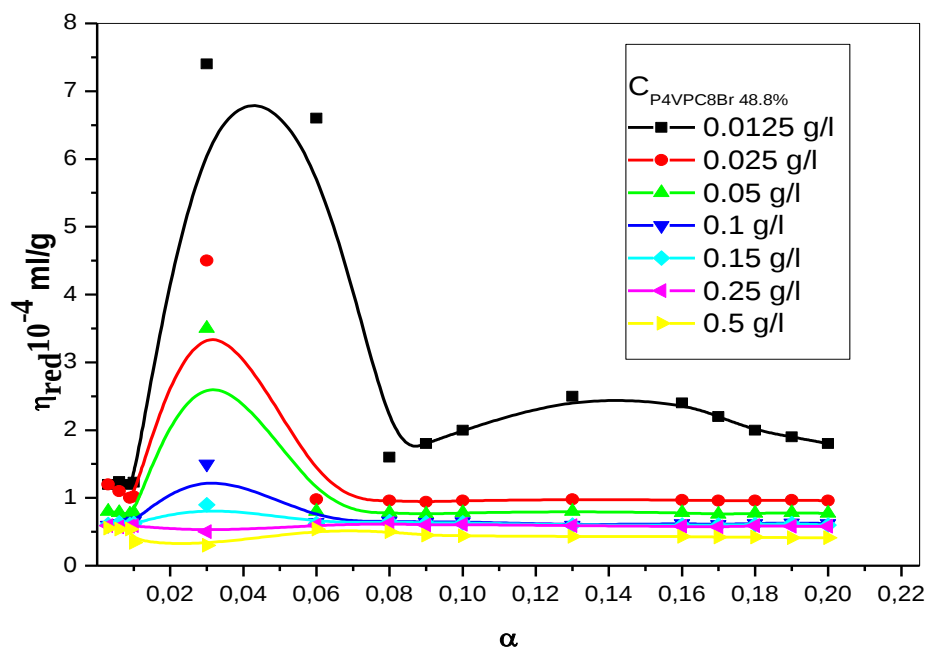


Figure IV.14: Variation de la viscosité réduite du copolymère P4VPC₈Br48.8% en fonction du degré de neutralisation α

Une caractéristique intéressante des courbes de la figure IV.14 est la forte augmentation de η_{red} avec C dans l'eau. Plus précisément les courbes de η_{red} en fonction α et la concentration en polymère diminuent fortement avec l'augmentation de C. Ceci peut être expliqué en supposant que dans les solutions étudiées, l'addition de petites quantités d'électrolyte simple diminue les interactions intermoléculaires de manière prononcée mais n'affecte que légèrement les forces intramoléculaires, qui déterminent la forme de la molécule. Ainsi, si l'on suppose que le degré d'étirement des chaînes change peu dans la partie ascendante des courbes η_{red} par rapport à c, alors on constate facilement que l'interpénétration des volumes (4/3) occupés déjà par les macromolécules commence à peu près si les interactions moléculaires dans les solutions de polyélectrolytes étaient similaires à celles rencontrées dans les polymères non ionisés, on s'attendrait à ce que les pentes limites soient beaucoup plus petites et obéissent à une équation concentration-

viscosité [21, 22] analogue à celui appliqué à la solution de particules en interaction non chargées, avec k constant dans toute la série. Dans le cas de solutions de polyélectrolytes, bien que k augmente fortement avec la diminution de la concentration [23].

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 c + \dots \quad (\text{IV.2})$$

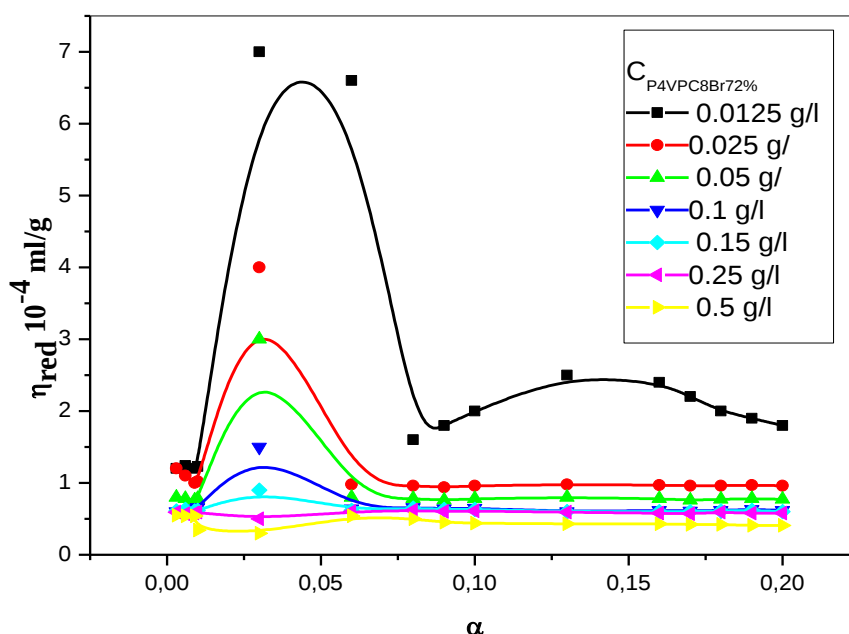


Figure IV. 15: Variation de la viscosité réduite du copolymère P4VPC₈Br72% en fonction du degré de neutralisation α

Au fur et à mesure que 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 0,05g/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.

IV.5. Interactions des copolymères « P4VPC₈BrX% -HCl » dans l'eau

IV.5.1. Introduction

Les solutions de polyélectrolytes présentent de nombreux points d'intérêt en chimie physique et en biochimie. Les solutions de polymères et des électrolytiques sont investies en termes de dissociation électrolytique et de comportement des polymères [24].

Plusieurs travaux ont traité l'équilibre ionique des polybases, telles que la poly (4-vinylpyridine)[25, 26]. Les données de la littérature montrent que les interactions électrostatiques dans les polyélectrolytes ont généralement une incidence sur les propriétés des macromolécules de deux manières ; ils diminuent le degré d'ionisation par rapport aux analogues de monomères, modifient les énergies libres de conformation et changent ainsi la fonction de distribution de l'ensemble de conformations pour la macromolécule.

La constante de dissociation pKa, qui est une fonction sensible du potentiel électrostatique des polymères protonés, est estimée en modifiant le degré de protonation et les valeurs de pH correspondantes [27, 28].

Les paramètres thermodynamiques pour la protonation des bases polymères dépendent généralement du degré de protonation de la macromolécule sur sa charge totale [29]. Kogelj [30] a étudié la transition de conformation d'un polyélectrolyte dans l'eau et une analyse thermodynamique complète de la transition d'une chaîne de polyélectrolytes. Cette étude est réalisée en déterminant les changements d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie.

Le titrage potentiométrique du P4VP partiellement protoné a été réalisé par Fuoss et Strauss. Ces derniers ont suivi la variation du pKa en fonction du degré de neutralisation dans l'intervalle de α (0-0,5)[31]. Kirsh [32] a utilisé le titrage potentiométrique complet de P4VP dans les mélanges éthanol / eau. Les résultats ont montré que le pKa à $\alpha = 0,5$ et le pK₀ étaient largement inférieurs au pKa de l'éthylpyridine. Satoh a étudié le titrage potentiométrique a été utilisé pour étudier divers aspects des interactions des polyélectrolytes et des contre-ions [33]. Le comportement du titrage potentiométrique associé à l'étude thermodynamique des polyélectrolytes en solution aqueuse a été étudié dans la littérature, pour les polybases ou les polyacides [34]. Une explication probable des effets thermodynamiques sur l'hydratation hydrophobe, en

particulier de la convergence entropique, se dégage de ces notions théoriques. Le comportement thermique qui intervient dans la dénaturation par le froid ou la stabilité des protéines thermophiles constituera un sujet de recherche future [35].

Le calcul des paramètres thermodynamiques : l'énergie libre de Gibbs ΔG , l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 , sont d'une importance capitale, car ils justifient l'importance relative des interactions hydrophobes du polymère en solution aqueuse [36].

L'objectif de cette partie est d'étudier les copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) en solution aqueuse à l'aide d'analyses potentiométriques et thermodynamiques. L'effet de la concentration, taux de quarénisation, de la température et du degré de neutralisation ont été examinés.

IV.5.2. Etude potentiométrique

Nous avons étudié l'interaction du copolymère poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) avec le proton H^+ à 25 °C par la technique potentiométrique.

La concentration en polymère P4VPC₈BrX pour les titrages était de $0,6 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-4}$ g/L. Ces solutions ont été titrées par HCl déjà préparé dans l'eau.

- Préparation des solutions

On a mis 20 ml de solutions de P4VPC₈BrX% dans une cellule à double paroi thermostatée à 25°C puis on a titré chaque solution par l'acide chlorhydrique de concentration : $C_{HCl} = 10 \cdot C_{P4VP}$.

Deux copolymères de différents pourcentages de quaternisation P4VPC₈BrX où X= 48.8% et 72% ont été utilisés. Une quantité considérable de P4VPC₈BrX a été mise dans l'eau pendant 24 heures avant chaque utilisation. La solution de copolymère dans l'éthanol est homogénéisée pendant 72 heures sous agitation lente. La solution finale du copolymère est obtenue par dilution. La concentration de l'acide chlorhydrique est choisie de façon à éviter la précipitation du copolymère.

Les concentrations massiques des deux copolymères P4VPC₈Br 72% et P4VPC₈Br 48.8% ont été choisies de tel façon qu'ils soient solubles dans l'eau et cela en se référant au diagramme de phase déjà établi.

IV.5.2.1. Variation du pH en fonction de α des solutions de copolymères P4VPC₈BrX%-HCl

Les figures IV.16, 17 et 18 décrivent l'évolution du pH du P4VP et des copolymères poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) à différents pourcentages de quaternisation lors de leurs dosage par une solution d'acide chlorhydrique.

Pour les différents copolymères P4VPC₈BrX% on assiste à une ionisation progressive des unités P4VP non quaternisés par addition d'acide chlorhydrique (HCl).

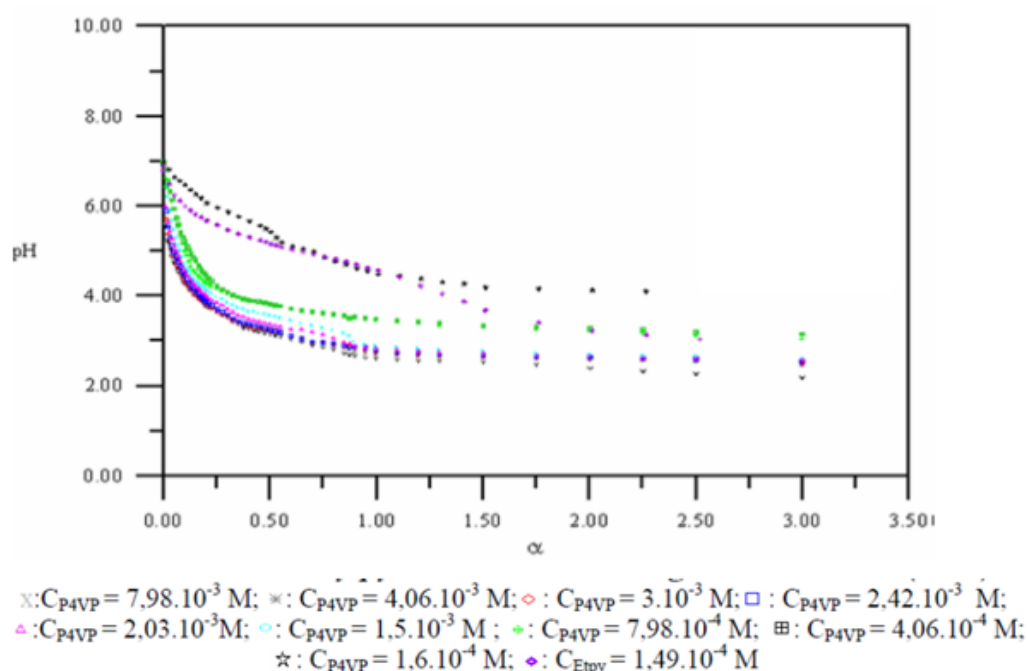


Figure IV.16: Variation du pH en fonction de α pour différentes concentrations en P4VP et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50%) [37]

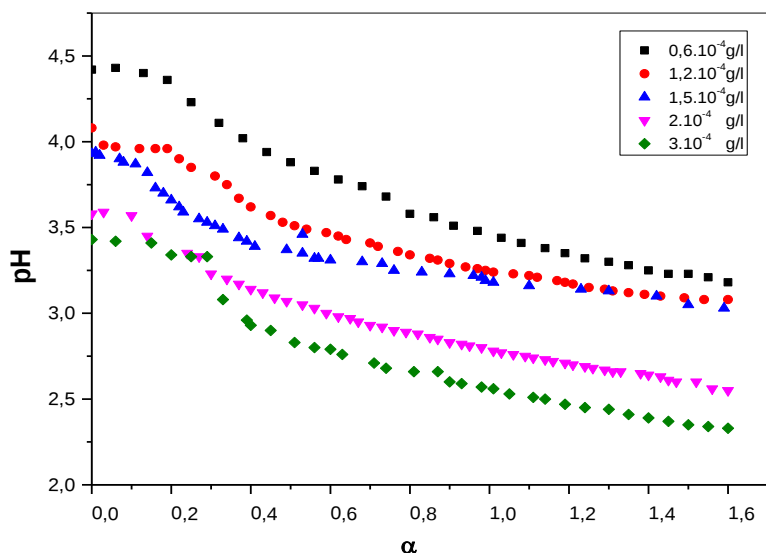


Figure IV.17: Titration potiométrique du P4VPC₈Br 48.8%
en fonction de α dans l'eau à 25°C

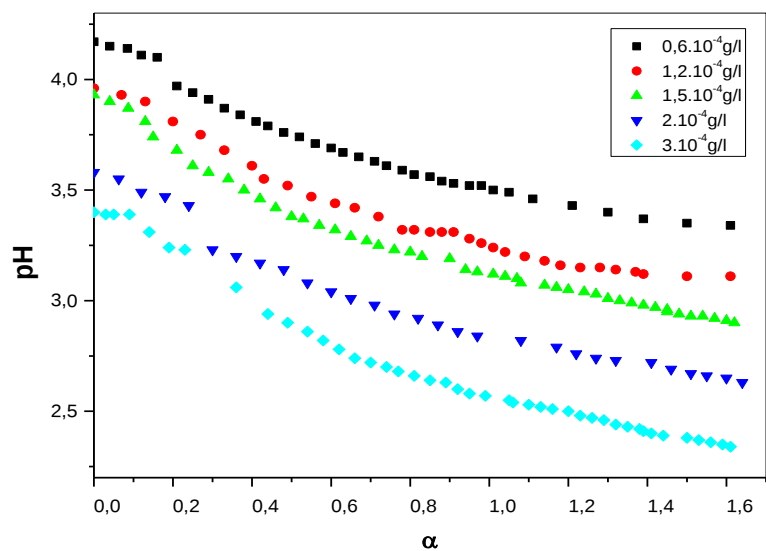


Figure IV.18: Titration potiométrique du P4VPC₈Br 72%
en fonction de α dans l'eau à 25°C

Les figures IV.17 et IV.18 représentent la variation de pH en fonction du degré de neutralisation et de différentes concentrations de P4VPC₈Br à une température fixe de 25 ° C. Le pH diminue avec la concentration en polymère des deux copolymères. Pour $\alpha=0$.

Le pH des solutions de copolymères P4VPC₈Br 48,8% est supérieur au pH des copolymères P4VPC₈Br à 72%. Mansri et coll., [38] montre que le titrage potentiométrique du P4VP, est plus basique que les deux copolymères P4VPC₈Br à 48,8% et P4VPC₈Br à 72% (le P4VPC₈Br 72%, est plus acide que le P4VPC₈Br à 48,8%).

Dans ce type de titrage, la diminution des valeurs du pH est due à l'effet de quaternisation qui conduit à la réduction de l'atome d'azote par le bromure d'octyle. En effet, ce polyélectrolyte est caractérisé par un équilibre entre la propriété hydrophobe du groupe pyridinium et la propriété hydrophile d'alkyle, ce qui confère à ces copolymères les caractéristiques du polysavon [32]. La formation de micelles et l'encombrement stérique sont la cause commune de la diminution du pH entre les polymères.

Pour $\alpha > 0,2$, le pH diminue rapidement en fonction de la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée et pour α supérieur ou égal à 0,6, le pH varie très peu. Les unités pyridines sont sensibles au pH et engendrent une extension de la chaîne en milieu acide. La répulsion entre les charges amène aux changements des conformations des chaînes macromoléculaires et à une diminution du pH.

L'effet du pourcentage de quaternisation sur la variation du pH est très visible. En effet, lorsque le taux de quaternisation du copolymère augmente, la solution de copolymère devient plus acide.

Une autre manière habituelle de tracer les données de titrage pH-métrique de polyélectrolytes consiste à représenter le pKa apparent [39]. Le logarithme négatif de la constante de dissociation apparente, pKa est défini par [40].

$$pKa = pH + \log \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right] \quad (IV.3)$$

Le pka n'est pas constant; mais il augmente ou diminue avec α pour les polyélectrolytes. Le pKa peut être exprimé par une somme de deux termes comme [41].

$$pKa = pKa_0 + 0.43 \frac{\Delta G(\alpha)}{RT} \quad (IV. 4)$$

Où pKa₀ est la constante de dissociation intrinsèque, pH est l'acidité ou l'alkylté de la solution, α le degré de protonation, T la température absolue, R la constante du gaz et ΔG est l'énergie libre de Gibbs de dissociation d'une mole de protons.

Pour éliminer un équivalent molaire de protons à un α donné, il est bien connu que le pKa est proportionnel à l'énergie libre $\Delta G(\alpha)$ requise.

IV.5.2.2. Variation du pKa en fonction de α des solutions des copolymères P4VPC₈BrX%- HCl

Les figures IV.19 et IV.20 montrent les courbes de la variation du pKa en fonction de α à différentes concentrations de P4VPC₈Br 48,8% et de P4VPC₈Br72%, respectivement. Les mêmes résultats sont obtenus par les courbes représentées dans les figures IV.17 et IV.18.

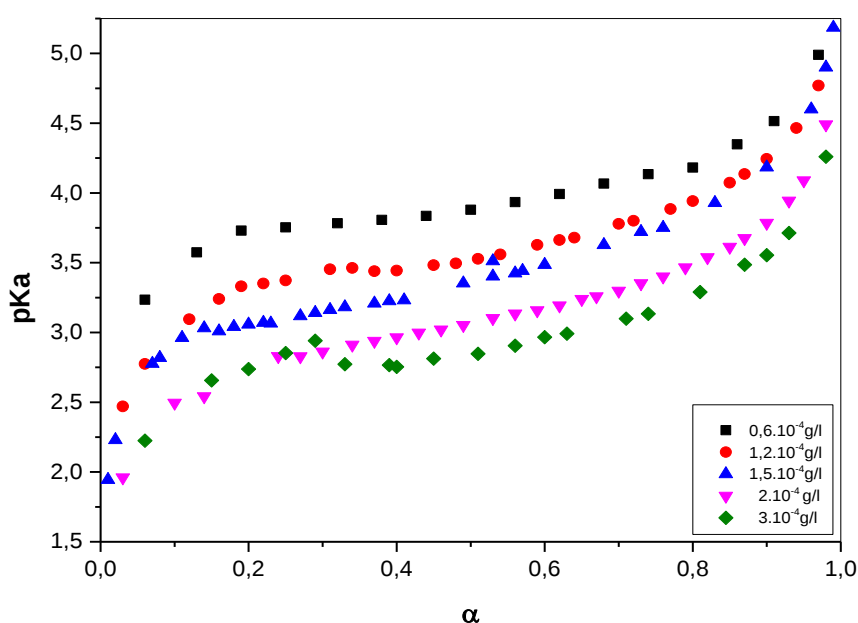


Figure IV.19: Variation du pKa en fonction de α pour différentes concentrations du copolymère P4VPC₈Br48.8% dans l'eau à 25°C

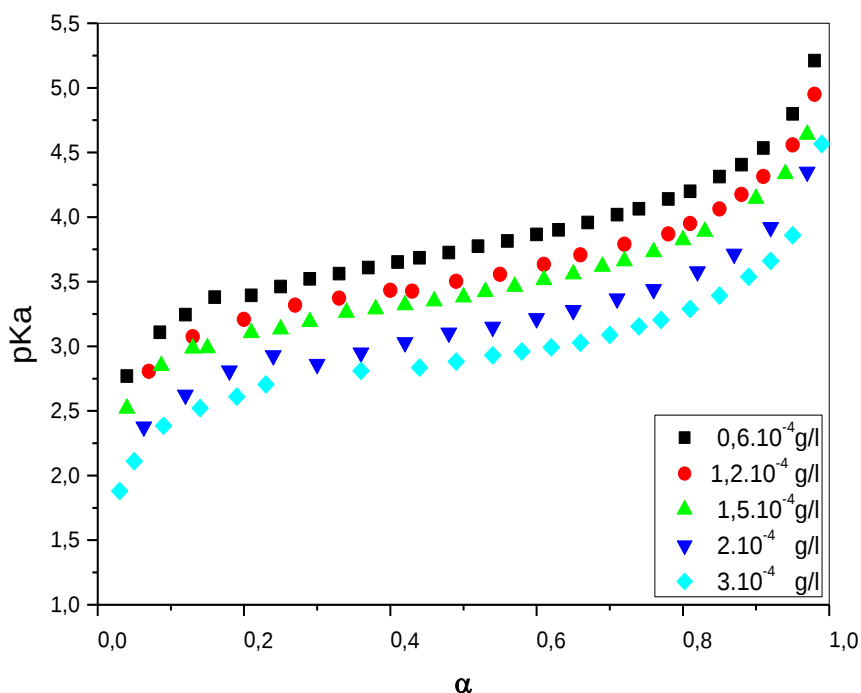


Figure IV.20: Variation du pKa en fonction de α pour différentes concentrations du copolymère P4VPC₈Br72% dans l'eau à 25°C

Dans l'intervalle $\alpha=[0-0,2]$, l'augmentation de pKa est visible pour toutes les concentrations des deux copolymères.

Entre $\alpha = 0,2$ et $\alpha = 0,6$, le pKa est stabilisé.

Au-dessus de $\alpha > 0,6$, le pKa diminue avec l'augmentation des concentrations et augmente pour des valeurs très faibles de $0,6 \cdot 10^{-4}$ g/L.

Le pKa de P4VP [38] est supérieur à celui de P4VPC₈Br; et le pKa de P4VPC₈Br48,8% est inférieur à celui du P4VPC₈Br72%. On observe également que le pKa diminue avec le taux de quaternisation. Les interactions électrostatiques du bromure d'octyle ont réduit les atomes d'azote, ce qui a entraîné la disparition de la transition conformation dans P4VP [38]. Ce dernier correspond à un maximum d'atomes d'azote actifs chargés en N⁺ avec une énergie minimale.

Les transitions de conformation (fig. IV.21) sont observées à $\alpha = 0,2$ (degré critique de neutralisation), ce qui montre qu'il existe un équilibre entre N et N⁺.

Pour $\alpha \geq 0,6$, il existe une stabilité de la transition de conformation et la chaîne n'est pas complètement dépliée en milieu acide dans le présent système [42].

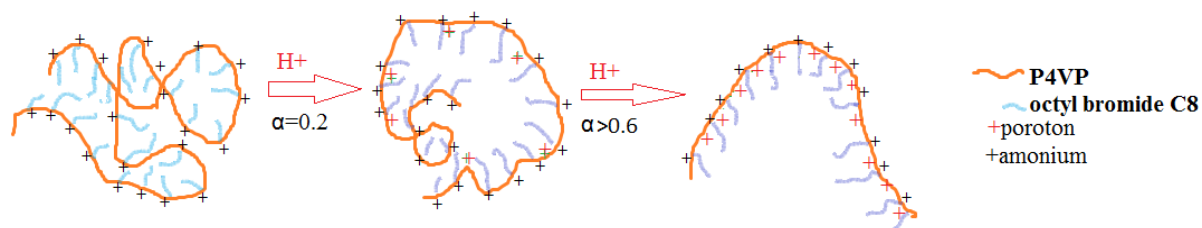


Figure IV.21: Schéma de titration potentiométrique de P4VPC₈Br

IV.5.2.3. Effet de la concentration sur la variation du pKa de P4VPC₈Br

Le P4VPC₈Br est soluble dans l'eau car il est chargé par quaternisation. La superposition des deux courbes de pKa des deux polymères pour la même concentration a montré que l'effet de concentration du polymère n'est pas visible à la concentration supérieure à $0,6 \times 10^{-4} \text{ g/L}$, car à très faible concentration les chaînes sont dispersées et donc il n'existe pas d'interaction entre les chaînes des polymères et les chaînes alkyles.

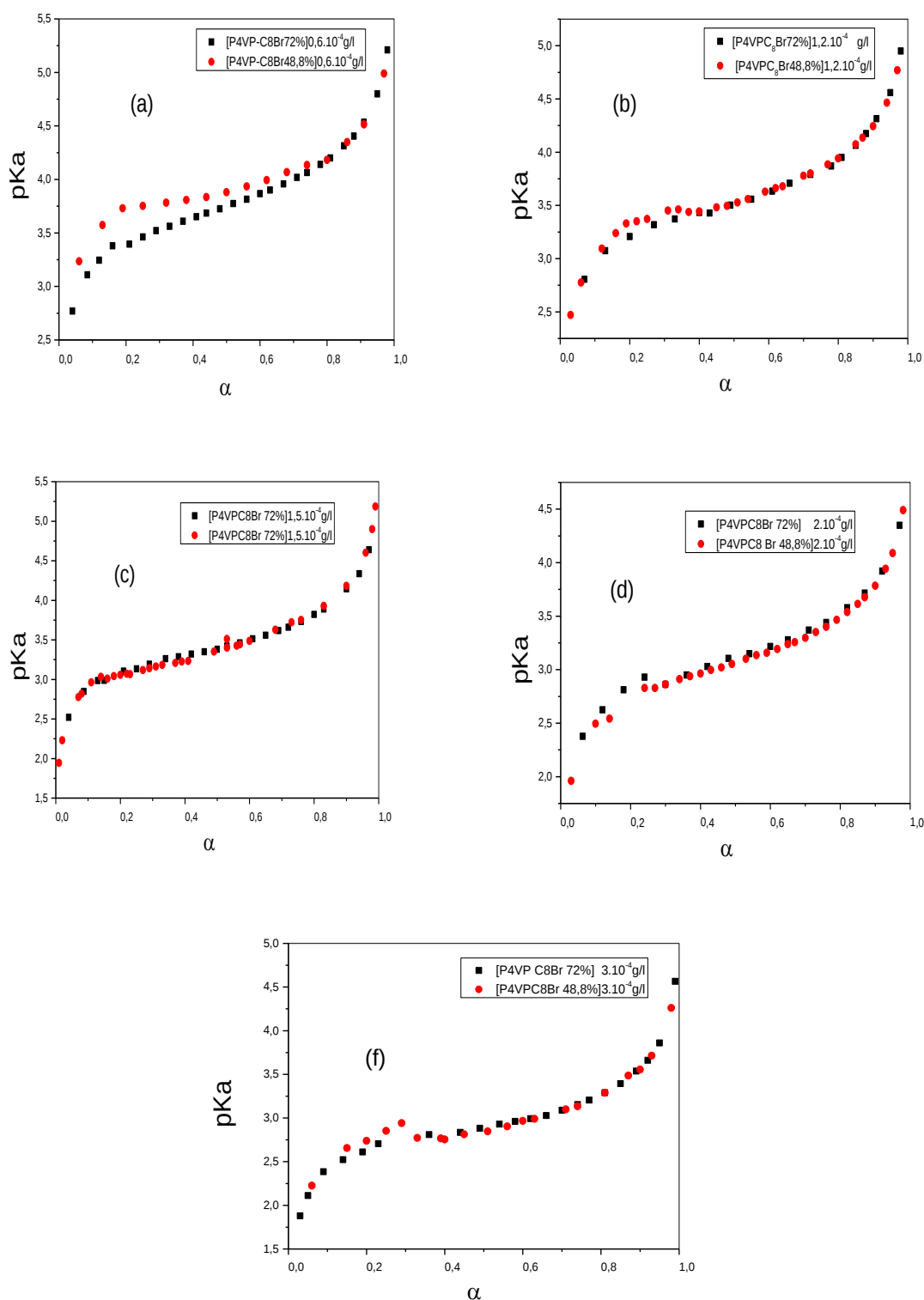


Figure IV. 22: Effet de concentration sur la dissociation pK_a du P4VPC₈Br48.8% et P4VPC₈Br72% : (a) $C_{P4VP-C8Br} = 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$; (b) $C_{P4VP-C8Br} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$; (c) $C_{P4VP-C8Br} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$; (d) $C_{P4VP-C8Br} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$; (e) $C_{P4VP-C8Br} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$; (f) $C_{P4VP-C8Br} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$

La figure IV.22 montre la transition de conformation du P4VPC₈Br48,8% qui moins quaternisé que le P4VPC₈Br72%, ce qui signifie que les interactions du polymère avec la chaîne alkyle avec leur effet stérique sont faibles. Mais lorsque nous augmentons la concentration, il y'a des interactions intramoléculaires polymère-polymère et polymère-solvant. Les valeurs de pK_{a0} ont été calculées à l'aide de l'équation (IV.3).

Le tableau VI.1 montre que les valeurs du pK_{a0} des monomères sont supérieures à ceux du P4VP, du P4VPC₈Br48,8% et du P4VPC₈Br72% pour des concentrations comprises entre (3.10^{-4} g/L et $0.6.10^{-4}$ g/L).

Tableau IV.1 : Valeurs du pK_{a0} : P4VP dans eau/méthanol à 25°C
P4VPC₈Br72%-P4VPC₈Br48,8% dans de l'eau à 25°C

Monomère, polymère et copolymères	pK_{a0}
4VP	5.09
P4VP	4.04-4.64
P4VPC ₈ Br48.8%	2.94-3.23
P4VPC ₈ Br72%	2.47-2.76

Le pK_{a0} des copolymères augmente lorsque la concentration diminue. Ainsi, La constante de dissociation de la fonction pyridine des copolymères en absence d'interactions électrostatiques est réduite de manière similaire avec celle du bromure d'octyle dans le cas de l'augmentation de quaternisation de l'atome d'azote.

Le couplage entre le taux externe de quaternisation et le pK_a intrinsèque est un phénomène qui est influencé par le taux de quaternisation et de la concentration du polymère.

Les fonctions pyridines encerclées par des groupes proches quaternisés sont moins réactives; ce phénomène d'auto-retard ne se voit pas dans le cas de simples molécules monomères. Dans le cas des macromolécules, la répartition des charges est contrôlée par la structure chimique qui définit la microstructure des échantillons et la séquence dans le cas du copolymère.

IV.5.2.4. Etude potentiométrique et thermodynamique des interactions copolymères (P4VPC₈BrX%-HCl)

Dans ce travail on a utilisé la titration potentiométrique avec HCl, pour étudier le comportement de neutralisation de deux copolymère bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium à différent taux de charges P4VPC₈Br72% et P4VPC₈Br 48.8 %.

A partir du diagramme de phase (Figure IV.1), on a choisi un intervalle de concentration [0.6 .10⁻⁴g/L-3.10⁻⁴g/L] d'une manière que les deux copolymères sont solubles dans l'eau.

On calcule le degré de neutralisation α avec l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[P]} \quad (IV.5)$$

La titration potentiométrique des solutions polyélectrolytes est généralement traitée en termes du logarithme négatif de la constante de dissociation apparente (pKa) qui est définie par les équations précédentes 3 et 4 :

pka est la somme des deux termes :

$$pka = pka_0 + 0.434 \frac{dG_{tr}}{RTd\alpha} \quad (IV.6)$$

Où pk_0 est la constante de dissociation intrinsèque indépendante de α , R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et ΔG_{diss} est l'énergie électrostatique de Gibbs qui correspond à l'énergie requise pour surmonter la force électrostatique pour extraire un proton d'un polycation chargé [29, 43].

Les valeurs du pk_0 ont été obtenues par l'extrapolation des courbes de titration pour un degré de neutralisation nul ($\alpha=0$). ΔG_{diss} de ($\alpha=0$ à 1) peut être obtenue à partir de l'intégration graphique de l'équation suivante :

$$\Delta G_{diss} = 2,303 \int_0^1 [pk_{(\alpha)} - pk_0] d\alpha \quad (IV.7)$$

$$\Delta G_{diss} = \frac{2.303RT(pk_a - pk_0)}{\alpha} \quad (IV.8)$$

Les résultats obtenus pour les différentes concentrations sont présentés dans la figure VI.23. Ils représentent l'enthalpie de Gibbs ΔG en fonction du degré de neutralisation α de P4VPC₈Br72% à plusieurs températures.

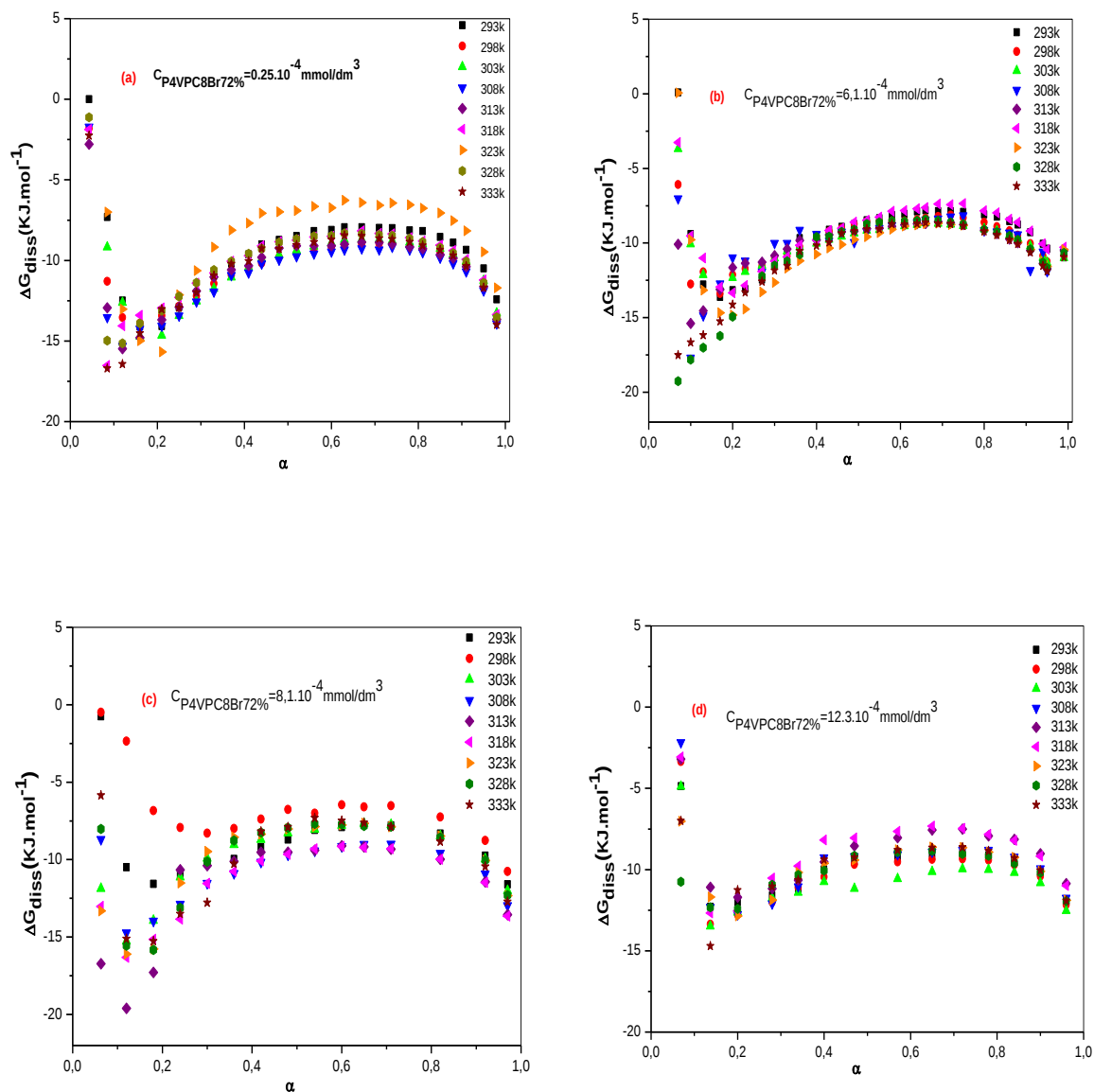


Figure IV.23: *Changement d'énergie libre ΔG_{diss} vs degré de neutralisation α du P4VPC₈Br72% :*

(a) $C_{P4VPC8Br72\%} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/dm}^3$; **(b)** $C_{P4VPC8Br72\%} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$;

(c) $C_{P4VPC8Br72\%} = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; **(d)** $C_{P4VPC8Br72\%} = 0,00123 \text{ mmol/dm}^3$

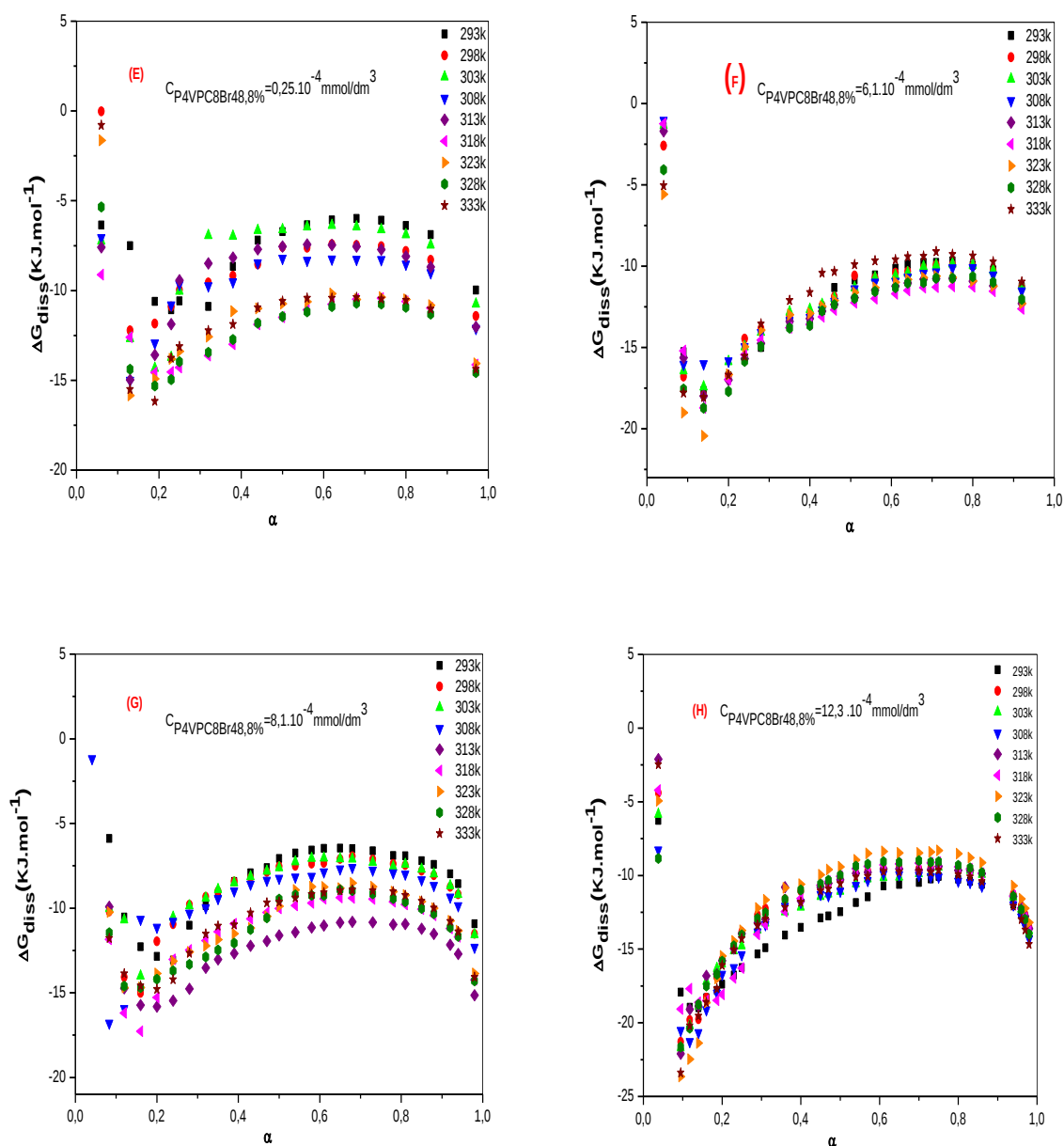


Figure IV.24: Changement d'énergie libre ΔG_{diss} vs degré de neutralisation α
du P4VPC₈Br 48.8%,

(E) $C_{P4VPC8Br48,8\%} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/dm}^3$; (F) $C_{P4VPC8Br48,8\%} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$;

(G) $C_{P4VPC8Br48,8\%} = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (H) $C_{P4VPC8Br48,8\%} = 0,00123 \text{ mmol/dm}^3$

Les résultats obtenus par titration potentiométrique pour les différentes concentrations du P4VPC₈Br48.8% et du P4VPC₈Br72% sont présentées dans les figures IV.23 et 24. Plusieurs températures variant entre 293°K et 333°K ont été étudiées.

On observe que les allures ont le même comportement, ce qui peut être expliqué en deux phases :

Phase I: pour α compris entre 0 et 0.1; on observe une diminution considérable semi-linéaire de l'enthalpie. Ce résultat peut être interprété par la dissociation partielle du copolymère dans l'eau. La dissociation partielle du copolymère est inférieure ou égale à zéro: ($\Delta G \leq 0$).

Phase II: pour α compris entre 0.1 et 1; on observe une stabilité accompagnée d'un léger changement (augmentation puis diminution) de l'enthalpie $\Delta G_{\text{diss}} < 0$ pour toutes les concentrations dans un intervalle d'enthalpie compris entre [$\Delta G_{\text{diss}} = -20 \text{ KJ.mol}^{-1}$ à $\Delta G_{\text{diss}} = -14 \text{ KJ.mol}^{-1}$].

L'énergie de Gibbs a montré une contribution non électrostatique importante à la solubilité [44]. Les variations négatives de la capacité thermiques de tous les systèmes sont liés aux forces hydrophobes [45].

La dissociation partielle du copolymère dans l'eau est due au manque de nombre de chaînes hydrophobes dans les copolymères P4VPC₈Br à 72% et P4VPC₈Br à 48,8%, ce qui prouve que les interactions électrostatiques et les caractéristiques hydrophobe-hydrophobe sont plus fortes que celles hydrophile-hydrophile [46].

Le groupe pyridinium non chargé se charge avec H^+ qui pénètre à l'intérieur de cette structure. Ce phénomène provoque une transition de conformation des copolymères. L'effet stérique entre les chaînes alkyles réduit l'atome d'azote N non chargé. Ce phénomène de réduction accompagné d'effet contre-ion, provoque la neutralisation du copolymère. Ce phénomène réduit les interactions électrostatiques entre les motifs chargés de polyélectrolyte dans l'eau.

D'après cette expérience, nous avons confirmé que l'énergie de neutralisation ΔG_{diss} a atteint un intervalle de valeurs statiques (fig. 25). Cet intervalle n'est pas affecté par le taux de quaternisation, la concentration et la température dans un environnement dilué.

Ces phénomènes précédents ont provoqué une transition de conformation sur la structure de ces copolymères [29].

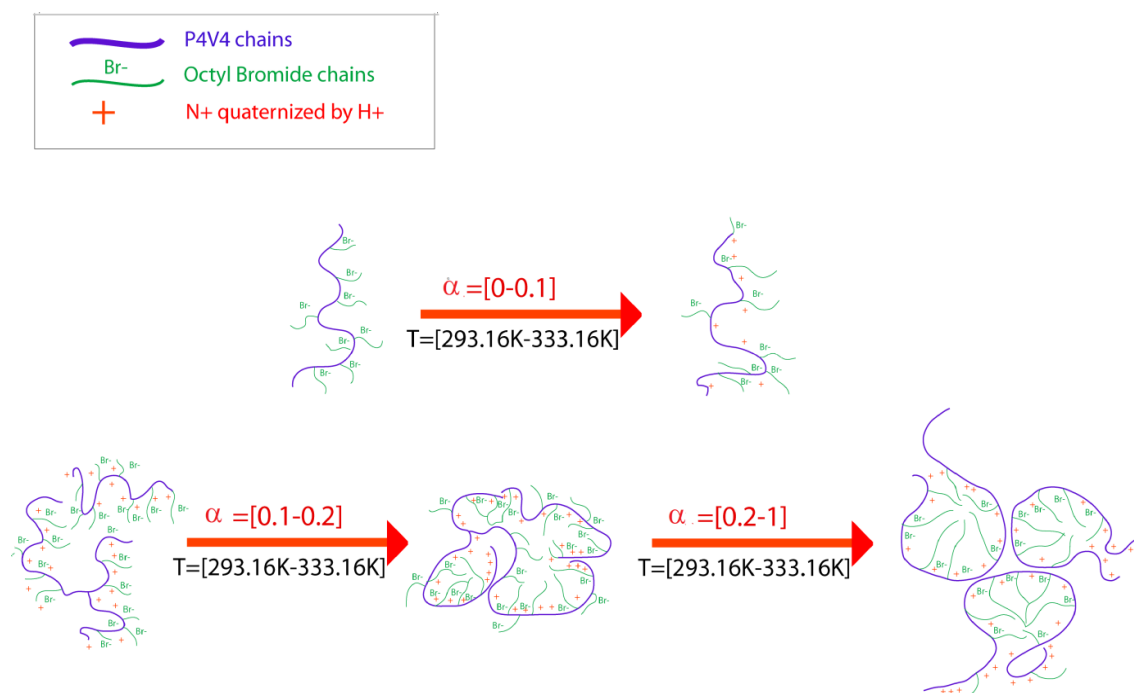


Figure IV.25 : Conformation de transition du Poly(*N*-octyl-4-vinylpyridinium bromide) en solution aqueuse avec HCl et l'effet thermodynamique [47]

Les procédures d'extrapolation proposées par Leyte et Mandel ont été utilisées [48].

L'équation (9) a expliqué l'interférence de la transition de conformation avec l'association intermoléculaire de P4VPC₈Br avec HCl. Le changement de l'énergie de Gibbs d'une réaction est déterminé par l'équation thermodynamique (équation 9).

La valeur de ΔG^0 est régie par deux facteurs, l'enthalpie et l'entropie, pour un système isotherme. La variation de l'énergie de Gibbs est la seule mesure permettant de déterminer ces facteurs (fig. 26).

$$\Delta G^0 = \Delta H_{diss}^0 - T\Delta S_{diss}^0 \quad (IV.9)$$

ΔH_{diss}^0 est définie comme l'enthalpie de protonation; ΔS_{diss}^0 sont les valeurs du changement d'entropie de dissociation.

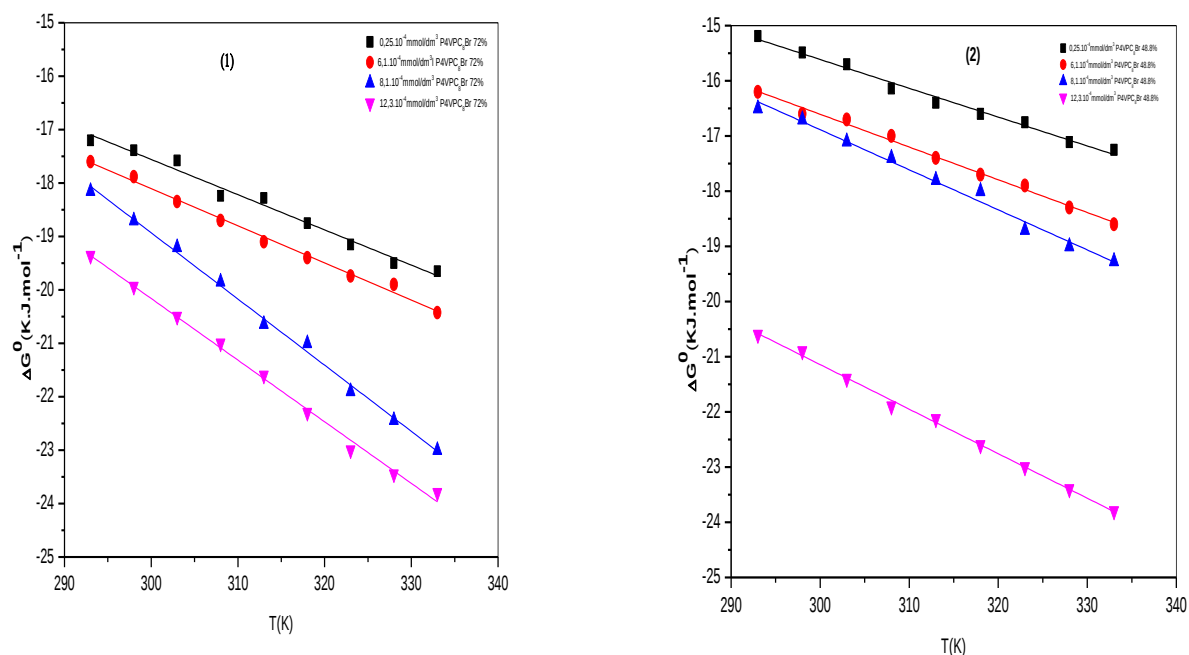


Figure IV.26: Énergie intrinsèque libre ΔG^0 en fonction de la température

(1): P4VPC₈Br 72%; **(2):** P4VPC₈Br 48,8%

L'extrapolation linéaire est la méthode la plus utilisée parmi les méthodes d'analyse thermodynamique développées. Elle est basée sur l'observation expérimentale [49,50].

Le développement théorique de la thermodynamique [51] a prouvé l'utilisation d'extrapolation linéaire ou l'interception de l'énergie libre en utilisant l'équation (9).

On résume les valeurs ΔH^0 et ΔS^0 pour les deux copolymères dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la concentration des copolymères

Concentration en copolymères (mmol/dm ³)	P4VPC ₈ Br48.8%		P4VPC ₈ Br72%	
	ΔH^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ.mol ⁻¹)
0,25. 10 ⁻⁴	2, 220	0,065	0,046	0,052
3,5.10 ⁻⁴	2,340	0,0667	0,743	0,0534
5,2.10 ⁻⁴	2,570	0,0686	1,0665	0,0576
6,1. 10 ⁻⁴	2,748	0,067	1,193	0,0593
7,1. 10 ⁻⁴	11,56	0,099	3,45	0,065
8,1. 10 ⁻⁴	18,238	0,124	4,894	0,072
10,2.10 ⁻⁴	18,724	0,127	4,897	0,0807
12,3. 10 ⁻⁴	18,924	0,128	5,036	0,086

A partir de la figure IV.27, ΔH^0 et ΔS^0 sont tracés en fonction des concentrations .

Neuf températures pour deux copolymères ont été étudiés avec un changement du degré de neutralisation pour toutes les concentrations.

Nous remarquons que les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 restent positives malgré le changement de concentration et de vitesse de quaternisation des deux copolymères.

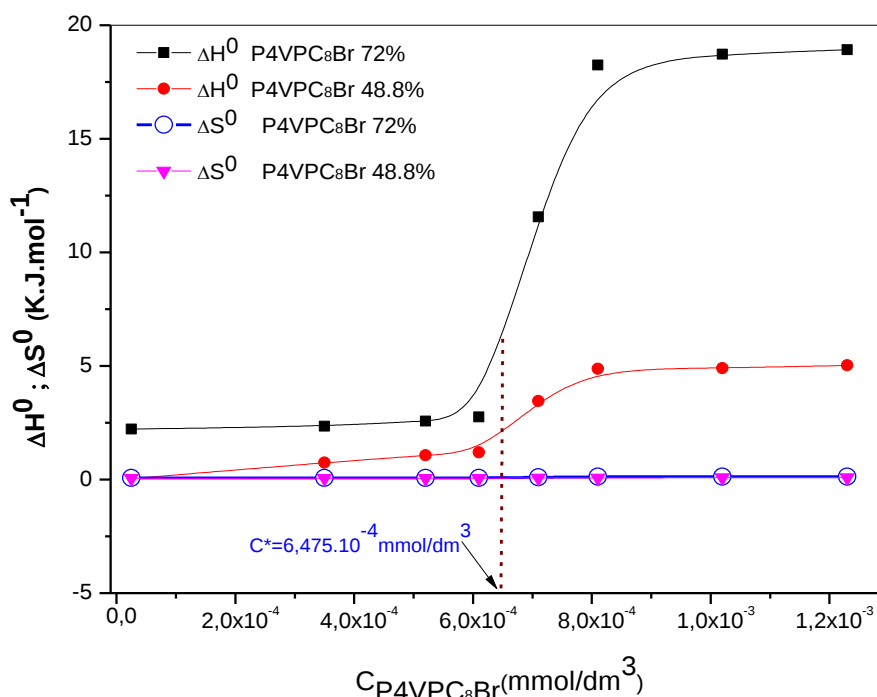


Figure IV.27: Enthalpies de dissociation ΔH^0 et changement d'entropie de dissociation ΔS^0 en fonction de la concentration du copolymère P4VPC₈Br 72% et P4VPC₈Br 48.8%

Nous notons que la spontanéité est clairement visible dans toutes les figures. Dans un système endothermique, $\Delta H^0 > 0$ et $\Delta S^0 > 0$, nous concluons donc que la spontanéité se produit pour toutes les températures dans lesquelles l'exothermicité devient moins importante. L'énergie potentielle moyenne de l'interaction des molécules mesurait la partie enthalpie et les corrélations d'ordre ou intermoléculaires mesuraient la partie entropique [52].

Dans une réaction endothermique où $\Delta H^0 > 0$, nous observons que les allures des courbes (fig. IV.27) se comportent différemment, ceci peut être expliqué en trois phases :

Phase 1: dans la zone de concentration ($0-6,475.10^{-4}$ mmol/dm³), nous observons une stabilité linéaire des valeurs d'entropie pour les deux copolymères, une augmentation d'une manière graduelle et négligeable (semi-stable). Cette stabilité confirme le changement de la transition de conformation en présence de H⁺, ce qui provoque une interaction polymère-polymère due à la dissociation du polymère dans l'eau.

Phase2 : dans la zone de concentration ($6,475.10^{-4}$ mmol/dm³- $8,1.10^{-4}$ mmol/dm³), on constate que les valeurs des entropies des deux copolymères sont nulles durant cette phase alors que l'enthalpie des deux copolymères augmente différemment en quantités tangentielles inégales.

Nous expliquons l'augmentation d'enthalpie par la formation partielle de micro-domaines provoquée par une limite de solubilité ou une transition de phases. Dans cet état, il existe des interactions intrapolymère et polymère-solvant.

L'interaction «polymère-polymère» se produit lorsque la concentration de récupération associée est dépassée.

Phase3 : (Concentration de $8,1.10^{-4}$ mmol/dm³ à $12,3.10^{-3}$ mmol/dm³), les valeurs d'entropie des deux copolymères restent nulles.

L'enthalpie des deux copolymères augmente de manière insignifiante avec un coefficient tangentiel presque nul. Ceci montre que l'enthalpie est impliquée dans les changements de conformation, en plus de la protonation avec la déprotonation [53]. Nous expliquons ce comportement par les interactions intermoléculaires qui sont introduites par la valeur de récupération des concentrations critiques du polymère dans le solvant, qui est égale à ($6,475.10^{-4}$ mmol/dm³). Cette valeur a été déterminée à partir de la courbe de l'enthalpie de P4VPC₈Br 72%.

Ces interactions ont entraîné une diminution des interactions «polymère-solvant». Par conséquent, il se forme une formation de micro-domaines et une possibilité de formation de précipités microscopiques. Dans cet état, les interactions «hydrophobique - hydrophobique» sont plus nombreuses que les interactions «hydrophilique-hydrophobique». Le degré de dissociation est caractéristique des polymères basiques.

Par ailleurs, il a été constaté que les enthalpies nettes augmentaient avec la concentration de copolymères. On peut donc en conclure que l'effet endothermique de la réaction ne provient pas de la déprotonation, mais plutôt de la désolvatation et des changements de conformation. La désolvatation des copolymères et les modifications conformationnelles sont liées, car ils impliquent nécessairement une désolvatation et cette dernière induite des modifications de conformations [53].

L'étude du comportement thermodynamique mesure avec précision l'enthalpie et les contributions entropiques avec l'énergie de Gibbs.

L'entropie a comme valeurs [0,052 à 0,086 KJ.mol⁻¹] pour P4VPC₈Br72% et [0,065 à 0,128 KJ.mol⁻¹] pour P4VPC₈Br48.8%. Ces valeurs correspondent aux constantes de liaison habituellement trouvées pour les interactions de la formation et de l'association de nanoparticules [54].

La stabilité de l'enthalpie positive $\Delta S^0 > 0$ des deux copolymères indique le désordre de la réaction. Ceci est dû à l'existence de la balance hydrophile-hydrophobe. Cet équilibre est dû aux phénomènes stériques et électrostatiques des chaînes alkyles ainsi que des N chargés et des N non chargés du groupe pyridinium chargé par H⁺.

IV.5.3. Conclusion

L'interaction entre le HCl et le P4VPC₈Br a été étudiée à 25°C par potentiométrie dans une solution aqueuse pour obtenir le classement total de la neutralisation (0-1). L'impact du pourcentage de quaternisation et de la concentration sur le comportement potentiométrique a été examiné. Le pKa et le pKa₀ dépendent à la fois de la concentration et du taux de quaternisation. L'augmentation du proton H⁺ a entraîné une augmentation du groupe pyridinium et une perte de transition de conformation.

Une analyse approfondie par titrage potentiométrique et thermodynamique de la transition de conformation dans P4VPC₈Br48% et P4VPC₈Br72% a confirmé la présence de l'effet hydrophobe-hydrophile et hydrophobe-hydrophobe de cette conformation.

Les changements de conformation sont remarqués pour $\alpha=0,2$, ce qui montre qu'un équilibre existe entre N et N⁺ dans le système actuel.

Les courbes de l'énergie libre ΔG en fonction du degré de neutralisation confirment que la transition de la conformation devenait stable lorsque α atteignait la valeur de 0.1; ceci est dû à l'effet stérique et électrostatique des chaînes alkyles.

$\Delta H^0 > 0$ ainsi que $\Delta S^0 > 0$, les valeurs positives d'enthalpie et d'entropie confirment la spontanéité et le désordre de la réaction.

Les courbes de l'enthalpie ΔH_0 en fonction de la concentration ont mis l'accent sur la concentration critique au début de l'interaction intermoléculaire; ceci est dû à l'équilibre hydrophobe-hydrophile.

Références bibliographiques

- [1] Hoogenboom, R., Thijs, H. M., Wouters, D., Hoeppener, S., & Schubert, U. S. (2008). *Soft Matter*, 4(1), 103-107.
- [2] Park, S. Y., & Bae, Y. H. (1999). *Macromolecular rapid communications*, 20(5), 269-273.
- [3] Kungwatchakun, D., & Irie, M. (1988). *Photocontrol of the Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 9(4), 243-246.
- [4] Fujishige, S., Kubota, K., & Ando, I. (1989). *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8), 3311-3313.
- [5] Brangwynne, C. P., Tompa, P., & Pappu, R. V. (2015). *Nature Physics*, 11(11), 899.
- [6] Oleszko-Torbus, N., Wałach, W., Utrata-Wesołek, A., & Dworak, A. (2017). *Macromolecules*, 50(19), 7636-7645.
- [7] Starodubtzev, S. G., Kirsh, Y. E., & Kabanov, V. A. (1974). *European Polymer Journal*, 10(8), 739-745.
- [8] Bai, G., Santos, L. M., Nichifor, M., Lopes, A., & Bastos, M. (2004). *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1), 405-413.
- [9] Mansri, A., Choukchou-Braham, E., & Khoukh, A. (2015). *Research on Chemical Intermediates*, 41(9), 6199-6206.
- [10] Xia, J., Chen, J., Tian, H., & Chen, X. (2010). *Science China Chemistry*, 53(3), 502-507.
- [11] Silverstein, R. M. (1974). *Infrared spectrometry. Third ed., John Wiley & Sons Inc*, p 77.
- [12] Mansri, A., Belmiloud, S., Ramdani, N., Bouras, B., & Tennouga, L. (2015). *Moroccan Journal of Chemistry*, 3(1), 3-1.
- [13] Takagishi, T., Nakata, Y., & Kuroki, N. (1974). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12(4), 807-816.
- [14] Mukhayer, G. I., & Davis, S. S. (1975). *Journal of Colloid and Interface science*, 53(2), 224-234.
- [15] KIRSH, Yu. E. (1985). *Progress in Polymer Science*, 11(4), 283-338.
- [16] Wolf, B. A. (2007). *Macromolecular rapid communications*, 28(2), 164-170.

- [17] FUOSS, R.M., & MACLAY, W. N. (1951). *JPolymSci*, 6(3), 305-317. 20.
- [18] GHESQUIERE, D., CHACHATY, C., Ban, B., & LQUCHEUX, C. (1976). *Die Makromol.Chem: Macromolecular Chemistry and Physics*, 177(5), 1601-1605.
- [19] Boucher, E. A., Khosravi-Babadi, E., & Mollett, C. C. (1979). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 75, 1728-1735.
- [20] FUOSS, R. M., & CATHERS, G. I. (1949). *Journal of Polymer Science*, 4(2), 97-120.
- [21] Huggins, M. L. (1942). *Journal of the American Chemical Society*, 64(11), 2716-2718.
- [22] SIMHA, R. (1949). *Transactions N York Acad.Sci*, 11, 96.
- [23] Eisenberg, H., & POUYET, J. (1954). *Journal of Polymer Science*, 13(68), 85-91.
- [24] KATCHALSKY, A. (1951). *Journal of Polymer Science*, 7(4), 393-412.
- [25] Yoshida, M. (1997). *European polymer journal*, 33(6), 943-948.
- [26] Joyce, D. E., & Kurucsev, T. (1980). *Polymer*, 21(12), 1457-1462.
- [27] Satoh, M., Kawashima, T., Komiyama, J., & Iijima, T. (1987). *Polymer journal*, 19(10), 1191.
- [28] Satoh, M., Yoda, E., Hayashi, T., & Komiyama, J. (1989). *Macromolecules*, 22(4), 1808-1812.
- [29] Barbucci, R., Casolaro, M., Danzo, N., Barone, V., Ferruti, P., & Angeloni, A. (1983). *Macromolecules*, 16(3), 456-462.
- [30] Kogej, K. (2016). *Polymers*, 8(5), 168.
- [31] Fuoss, R. M., & Strauss, U. P. (1948). *Journal of Polymer Science*, 3(2), 246-263.
- [32] Kirsh, Y. E., Komarova, O. P., & Lukovkin, G. M. (1973). *European Polymer Journal*, 9(12), 1405-1415.
- [33] Roach, J. D., Bondaruk, M. M., Al-Abdulghani, A., & Shahriri, Z. (2016). *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 6(09), 249.
- [34] Lewis, E. A., Barkley, T. J., Reams, R. R., Hansen, L. D., & St. Pierre, T. (1984). *Macromolecules*, 17(12), 2874-2881.

- [35] Pratt, L. R. (2002). *Annual Review of Physical Chemistry*, 53(1), 409-436.
- [36] Borah, P., & Dutta, A. (2008). *Ionics*, 14(4), 313-321.
- [37] Mansri, A., & Choukchou-Braham, E. (2008). *India J*, 4, 113-120.
- [38] Mansri, A., Choukchou-Braham, E., & Khoukh, A. (2015). *Research on Chemical Intermediates*, 41(9), 6199-6206.
- [39] Strauss, U. P., Gershfeld, N. L., & Crook, E. H. (1956). *The Journal of Physical Chemistry*, 60(5), 577-584.
- [40] Nagasawa, M., Murase, T., & Kondo, K. (1965). *The Journal of Physical Chemistry*, 69(11), 4005-4012.
- [41] Weill, G., Karenzi, P., Meurer, B., & Spegt, P. (1978). *Le Journal de Physique Colloques*, 39(C2), C2-143.
- [42] Kitano, T., Kawaguchi, S., Ito, K., & Minakata, A. (1987). *Macromolecules*, 20(7), 1598-1606.
- [43] Wang, C., Tam, K. C., & Jenkins, R. D. (2002). *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6), 1195-1204.
- [44] Tennouga, L., Mansri, A., Medjahed, K., Chetouani, A., & Warad, I. (2015). *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(10), 2711-2716.
- [45] Bhowmik, D., Buzzetti, F., Fiorillo, G., Franchini, L., Syeda, T. M., Lombardi, P., & Kumar, G. S. (2014). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(1), 461-473.
- [46] Garnier, S., Laschewsky, A., & Storsberg, J. (2006). *Tenside Surfactants Detergents*, 43(2), 88-102.
- [47] Joyce, D. E., & Kurucsev, T. (1980). *Polymer*, 21(12), 1457-1462.
- [48] Leyte, J. C., & Mandel, M. (1964). *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2(4), 1879-1891.
- [49] Hermans Jr, J. (1966). *The Journal of physical chemistry*, 70(2), 510-515.
- [50] Schellman, John A. (1987) "Annual review of biophysics and biophysical chemistry", 16(1), 115-137.

- [51] Santoro, M. M., & Bolen, D. W. (1988). *Biochemistry*, 27(21), 8063-8068.
- [52] Moulik, S. P., & Mitra, D. (2009). *Journal of colloid and interface science*, 337(2), 569-578.
- [53] Kun, R., Szekeres, M., & Dékány, I. (2009). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 96(3), 1009-1017.
- [54] Kyrili, A., Chountoulesi, M., Pippa, N., Meristoudi, A., Pispas, S., & Demetzos, C. (2017). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(2), 1381-1392.

Chapitre V

*Synthèse des hydrogels par
copolymérisation adiabatique des
monomères acrylamide et 4-
vinylpyridine en solution aqueuse*



Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette étude est de synthétiser d'une part de nouveaux copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) et un alkyle bromé avec une longue chaîne et d'autre part la synthèse d'hydrogels à base d'acrylamide (AM) et de 4-vinylpyridine en solution aqueuse; afin d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution et les utiliser ultérieurement comme matériau de base pour les différentes applications.

Une série de copolymères poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) a été préparée en faisant varier les pourcentages de quaternisation. Ces copolymères ont été caractérisés par RMN 1H, ATG et par dosage conductimétrique

La quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par le 1-bromo-octane a été suivi par une étude cinétique réalisée par conductimétrie. Nous avons montré que le taux maximal de quaternisation des motifs pyridine est de 72% en nombre de moles. Les effets gênants de la quaternisation des polymères sont d'ordre électrostatique, stérique où ils sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Les pourcentages de quaternisation de chaque copolymère ont été déterminés par conductimétrie et confirmés par RMN1H et ATG.

L'étude physico-chimique en solution de ces copolymères amphiphiles cationiques a apporté des résultats déterminants sur leurs comportements en milieu aqueux.

Afin de déterminer le seuil de solubilité de chaque copolymères poly (bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) P4VPC8BrX où X= 20%, 48.8% et 72%, des diagrammes de phases ont été établis en fonction du pourcentage en eau dans un mélange eau-éthanol. Nous avons montré alors que:

- La solubilité des copolymères diminue dans l'eau, quand leurs concentrations augmentent.
- Le pourcentages en eau diminue avec la concentration jusqu'à une valeur critique de l'ordre de [1-3]mg/ml et un pourcentage en eau de 10%, 15%, et 25% respectivement pour les copolymères P4VPC8BrX 72%, 48.8% et 20%.

- La solubilité des copolymères P4VPC8BrX diminue avec l'augmentation du pourcentage de quaternisation. Le mécanisme de solubilité est régi par la balance hydrophile/hydrophobe du système.

L'interaction des copolymères poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) P4VPC8BrX où X=20%, 48.8% et 72% avec le proton H^+ dans l'eau réalisé par titration potentiométrique associée avec étude thermodynamique, montre que les unités pyridines non quaternisées sont sensibles au pH et engendrent une extension de la chaîne en milieu acide. La répulsion entre les charges amène aux changements des conformations des chaînes macromoléculaires et à une diminution du pKa. Au fur et à mesure que le taux de quaternisation des copolymères augmente, le pH diminue considérablement en fonction de la concentration et les solutions des copolymères deviennent de plus en plus acides après protonation.

Une analyse approfondi par titrage thermodynamique et potentiométrique de la transition de conformation dans P4VPC8Br 48,8% et P4VPC8Br 72% confirment la présence de l'effet hydrophobe-hydrophile et hydrophobe-hydrophobe de cette conformation. Les courbes de l'énergie libre ΔG en fonction du degré de neutralisation montrent que la conformation de la transition devenait stable lorsque α atteignait la valeur de 0,1; ceci est dû à l'effet stérique et électrostatique des chaînes alkyles. Les valeurs positives d'enthalpie ($\Delta H^0 > 0$) et d'entropie ($\Delta S^0 > 0$), prouvent la spontanéité et le désordre de la réaction. Les courbes de l'enthalpie ΔH^0 en fonction de la concentration ont mis l'accent sur la concentration critique au début de l'interaction intermoléculaire; ceci est dû à la balance hydrophobe-hydrophile.

Nous avons étudié par la suite le comportement viscosimétrique des poly(bromure de N-octyl 4-vinylpyridine), avec les différents taux de quaternisation: P4VPC8Br 20%, P4VPC 8Br 48.8% et P4VPC8Br 72% puis on a vérifié l'effet du degré de neutralisation α , du taux de quaternisation et l'effet de la concentration en copolymères.

Cette étude montre que :

- L'augmentation de α provoque la diminution de la viscosité réduite du P4VPC8 Br20%. Par contre, le comportement viscosimétrique des deux copolymères P4VPC8 Br 48.8% et P4VPC Br 72% est différent de celui du P4VPC 8 Br20%.

- Une stabilisation de la viscosité réduite dans le domaine de faibles concentrations en copolymères a été noté puis une augmentation pour les fortes teneurs en copolymères.
- Au fur et à mesure que α augmente, la viscosité réduite diminue.
- Au-delà d'une concentration égale à 0.2g/l, la variation de la viscosité réduite se stabilise.

En fin, nous avons synthétisé des hydrogels à base de copolymères poly(AM-co-4VP) par une nouvelle technique de copolymérisation en solution aqueuse. On a utilisé la voie radicalaire en fonction du pourcentage en : eau, monomères et amorceur. Une série de copolymères a été récupérés (HGa1, HGa2, HGa3) par l'hydrolyse de ces hydrogels par NaOH.

Une étude physico-chimique de ces hydrogels a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres tel que : le gonflement en fonction du pH du milieu aqueux, la salinité, la masse d'hydrogel, le degré de charge, le gonflement et dégonflement (On -Off), et la nature de la surface absorbante.

Ces copolymères ont été par suite caractérisés par IR, DES, ATG.

Les résultats expérimentaux obtenus prévoient un bon nombre de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation de cette étude qui porte sur la nécessité de:

- Utilisation de ces copolymères comme matériaux pour la libération contrôlée des molécules organiques dans les domaines médicale et de l'agriculture.
- Exploration de ces copolymères comme adsorbants des polluants organiques et inorganiques.
- Tester l'efficacité de ces copolymères comme conducteurs et semi conducteurs dans le domaine électronique.

Gels à base d'acrylamide et de 4-VP - Application à la libération contrôlée des molécules organiques

ملخص

تهدف هذه الدراسة أولاً ; الى تحضير بولي 4-فينيل بيردين (P4 VP) مع مجموعة من الكبوليميرات الناتجة عن طريق تربيع الوظيفة الازوتية و بنسب مختلفة و المسماة P4VPC8Br20%, P4VPC8Br48.8%, P4VPC8Br72%. حددت بنيتهم بطرق تحليلية مختلفة و $RMN^{13}C$; ATG ; RMN^1H (293,16K – 333,16K) اعتماداً على تراكيز تتراوح بين $12,3 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$ – $0,25 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$ و قد بينا ان القيم السلبية للطاقة الحرة للتخلل (ΔG_{diss}) دلالة على تاثير السلسلة البوليوميرية بالفعل الكهرومغناطيسي للسلاسل الاكليل . كذا تؤكد وجود العفوية في هذا التفاعل بالقيم الإيجابية (ΔH^0 , ΔS^0) يتاثر الانتقال التشكيلي لسلاسل البوليميرات من خلال وجود الخاصيتين المحبة و الكارهة للماء . وتم اجراء دراسة لزوجة كبوليميرات P4VPC8Br20% ; P4VPC8Br48.8% ; P4VPC8Br72% في محلول مائي , و ذلك بتغيير درجة التاين α و درجة التربيع الوظيفة الازوتية و التركيز .

وقد قمنا كذلك بتحضير هلامات مائية من مضاعفات [AM-cross-4VP] الذي يتكون من الاكريلاميد (AM) و 4-فيل بيردين (4VP) بواسطة طريقة جديدة لتفاعل البلمرة الجذرية المعزولة حرارياً . وحصلنا على الهلامات المائية المشحونة بتحليل مائي جزئي ب (NaOH) تحت درجة 60°C . تم التحقق من سلوكهم الفيزيائي الكيميائي : التورم ; طبيعة السطح الماص ; تاثير pH و ملوحة الوسط . و قد حددت بنيتها بواسطة ATG-DES-IR

الكلمات المفتاحية : فنيل بيردين ; التربيع الوظيفي ; درجة التاين ; الهلامات المائية [AM-cross-4VP] ; الاكريلاميد (AM) ; 4- فنيل بيردين (4VP) ; البلمرة في اوضاع عازلة حرارياً .

Résumé

Cette étude a pour objectif en premier lieu ; la synthèse du poly (4-vinylpyridine avec une série de ces dérivés sous forme de copolymères poly(4-vinylpyridine-N-bromure d'octane) à différents pourcentages de quaternisation nommés : P4VPC8Br 20%, P4VPC8Br 48,8% et P4VPC8Br 72%. Ces copolymères ont été caractérisés par conductimétrie, RMN^1H , $RMN^{13}C$ et ATG. Le comportement thermodynamique associé à la titration potentiométrique des copolymères, a été effectué dans la plage de température 293,16 K à 333,16 K en fonction des concentrations comprise entre $0,25 \times 10^{-4} \text{ mmol / dm}^3$ et $12,3 \times 10^{-4} \text{ mmol / dm}^3$. Les valeurs négatives de l'énergie libre de dissociation (ΔG_{diss}) en fonction du degré de neutralisation sont dues à l'effet stérique et électrostatique des chaînes alkyles. Les valeurs positives de ΔH^0 et ΔS^0 confirment la spontanéité et le désordre de la réaction.

La transition de conformation des chaînes des copolymères était influencée par la présence d'interactions hydrophobes-hydrophiles et hydrophobes-hydrophobes. L'étude viscosimétrique des copolymères (P4VPC8Br20%, P4VPC8Br48.8%, P4VPC8Br72%) en solutions aqueuses a été faite en variant le degré de neutralisation α , le taux du quaternisation et la concentration en copolymère.

Par suite, on a élaboré un hydrogel poly[AM-cross-4VP] à base d'acrylamide (AM) et de 4-vinylpyridine (4VP) par copolymérisation adiabatique en utilisant la voie radicalaire dépendant du rapport eau /monomères en solutions aqueuses. Des hydrogels chargés ont été obtenu par hydrolyse du poly[AM-cross-4VP] par NaOH à 60 °C. Leurs comportement physico-chimique a été vérifié : gonflement, nature de la surface absorbante, effet du pH et de la salinité de surnagent. Ces copolymères ont été parfaitement caractérisés par ATG, DES et IR.

Mots clés: Poly (4-vinylpyridine), taux de quaternisation, degré de neutralisation α , hydrogel poly[AM-cross-4VP], Acrylamide (AM), 4-vinylpyridine (4VP), copolymérisation adiabatique.

Abstract

This study an objective firstly :the synthesis of the poly (4- vinyl pyridine) with a series of these derived products in the shape of copolymers poly(4- vinyl pyridine N- octyl bromed)at different percentages of quaternization named :P4VPC8Br20%, P4VPC8Br48.8% and P4VPC8Br72%. These copolymers have been characterized by conductimetry, NMR^1H , $NMR^{13}C$ and GTA. The thermodynamic behaviour associated to the potentiometric titration of the copolymers has been realized in the temperature interval from (293,16K to 333,16K) according to the concentrations included between ($0,25 .10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$ to $12,3 .10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$).The negative values of the free energy of dissociation (ΔG_{diss}) according to the degree of neutralization are due to the steric and electrostatic effect of the alkyl chains .the positive values of ΔH^0 and ΔS^0 confirm the reaction, disorganization and spontaneity. The transition of the copolymers chains conformation has been influenced by the presence of hydrophobic-hydrophilic and hydrophobic-hydrophobic interactions. The copolymers viscosimetric study (P4VPC8Br20%, P4VPC8Br48.8% P4VPC8Br72%) in aqueous solutions has been realized by varying the neutralization degree α , the quaternization rate and the copolymer concentration.

Later we have elaborated a hydrogel [AM-cross-4VP] fundamentally of acrylamide (AM) and (4VP)vinyl pyridine by adiabatic copolymerization using radical progress depending on the ratio water/monomers in aqueous solutions. Charged hydrogels have been obtained by hydrolyse of [AM-cross-4VP] by NaOH at 60°C. their physico-chimic behaviour has been checked :swilling ,nature of the absorbent surface, pH and the floating salinity effect.

These copolymers have been perfectly characterized by GTA, SED and RI.

Key-words:poly(4vinyl pyridine),quarterization rate, neutralization degree α ,hydrogel [AM-cross-4VP], acrylamide (AM) , adiabatic copolymerization.

Lahcene Tennouga*, Wassila Bensalah and Ali Mansri

Poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) copolymers in aqueous solutions: potentiometric and thermodynamic studies

<https://doi.org/10.1515/epoly-2018-0079>

Received April 11, 2018; accepted July 17, 2018; previously published online September 12, 2018

Abstract: In this work, the P4VP was synthesized by radical polymerization. The quaternization of this polymer by octyl bromide leads to the two copolymers [poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide)] named P4VPC₈Br 48.8% and P4VPC₈Br 72%. The thermodynamic behavior associated with the potentiometric titration of the copolymers, was reported in the temperature range (293.16–333.16 K) and as a function of the concentrations (0.25×10^{-4} mmol/dm³ to 12.3×10^{-4} mmol/dm³). The free energy of dissociation ΔG_{diss} variation versus the neutralization degree shows the negative value due to the steric and electrostatic effect of the alkyl chains. The positive values of ΔH and ΔS confirmed the spontaneity and disorder of the reaction. The critical concentration C^* of the two copolymers was determined from the enthalpy ΔH^0 and entropy ΔS^0 changes. The transition in conformation of the copolymer chains was influenced by the presence of hydrophobic-hydrophilic and hydrophobic-hydrophobic interactions.

Keywords: conformation; interactions; poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide); potentiometry; thermodynamic.

1 Introduction

Polyelectrolyte solutions present multiple points of interest in physical chemistry and biochemists. The polymeric and electrolytic solutions are being investigated in terms of electrolytic dissociation and polymeric behavior (1).

The thermodynamic parameters for the protonation of polymeric bases generally depend on the degree of protonation of the macromolecule on its total charge (2). Kogej (3) studied the conformation transition of polyelectrolytes in water and a complete thermodynamic analysis

of the transition of polyelectrolyte chains, this study is conducted by determining the free energy, enthalpy and entropy changes.

Polyelectrolytes, which are hydrosolubles have been labeled either as hydrophylics, or as polysoaps that are similar to surfactant as regards certain properties (4). In a solvating system, the steric and electrostatic phenomena appear after the basic polymer is quaternized (5). The weak neutralization degree effect on the surfactant properties of (P4VPC₈-50) has been studied (6). The partially protonated potentiometric titration of P4VP was carried out by Fuoss and Strauss (7). Potentiometric titration has been used to investigate various aspects of the interactions of polyelectrolyte counter-ions (8). The associated thermodynamics with the potentiometric titration behavior of polyelectrolytes in aqueous solution were studied in literature, for being either polybasic or polyacid (9). A natural explanation of thermodynamic signatures of hydrophobic hydration, particularly entropy convergence, emerges from these theoretical advances. How those temperature behaviors are involved in cold denaturation or the stability of thermophilic proteins will be a topic for future research (10).

The calculus of thermodynamic parameters, the Gibbs free energy, ΔG , the enthalpy, ΔH^0 , and the entropy, ΔS^0 are of major importance, because they quantify the relative importance of hydrophobic interactions of polymers in aqueous solutions (11).

The aim of this research was to study the poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) copolymers in aqueous solutions using potentiometric and thermodynamic analysis. The effect of concentration, temperature and neutralization degree was examined.

2 Materials and methods

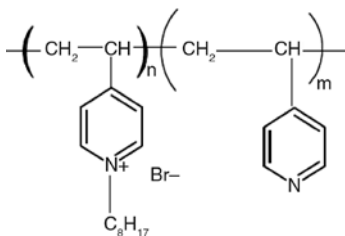
2.1 Materials

2.1.1 Synthesis of poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) copolymers (P4VP-C₈Br)

The poly(4-vinylpyridine) P4VP (12) was prepared by radical polymerization. The benzoyl peroxide 1% was

*Corresponding author: Lahcene Tennouga, Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), Université de Tlemcen, Département de Chimie, B.P. 119, Tlemcen 13000, Algeria, e-mail: l14_ten@yahoo.fr

Wassila Bensalah and Ali Mansri: Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), Université de Tlemcen, Département de Chimie, B.P. 119, Tlemcen 13000, Algeria



Scheme 1: Ground of copolymer poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) [P4VPC₈-X]; X rate of quaternization.

used as an initiator in 70% volume of toluene at 90°C, then precipitated in the ethanol/ether solvent.

The quaternization of P4VP (Scheme 1) was prepared by refluxing poly(4-vinylpyridine) in ethanol with octyl-bromide. The reactions were carried out in thermostated water both under nitrogen. The solution was then poured into diethyl ether to obtain a solid which was also washed with diethyl ether, filtered and dried under vacuum at room temperature (13).

2.2 Methods

Molecular weights were determined using a Ubbelohde-Schott Gerat AVS400 viscosimeter (Mainz, Germany). Measurements were conducted at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in a thermostat bath (14). Then we measured the $\bar{M}_v = 6.1 \cdot 10^4$ g/mol of each sample in absolute ethanol using the equation [1].

$$[\eta] = 2.35 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_v^{0.68} \quad [1]$$

We measured the rate of quaternization using the conductivity titration of the bromide ions with AgNO_3 using a Mettler DL 40 RC titrator (Schwerzenbach, Switzerland) with a silver electrode; we confirmed the results by [^1H -nuclear magnetic resonance (NMR)] with a Bruker 200 MHz (Rheinstetten, Germany) at room temperature (solvent methanol deterred), and thermogravimetric analysis by using a SDT Q600V20.9 Build 20 (New Castle, DE, USA). Dynamic measurements were done at a heating rate of 5 K/min. The values of quaternization rates were 72% and 48.8%.

2.3 Potentiometric titration

Potentiometric titrations were collected with a Denver Instrument model 225 star (Arvada, CO, USA) equipped with a Schott combined electrode calibrated at 25°C using

Gran plots created by the software Glee (15), the system was standardized with two aqueous buffers solutions having pH values of 4.01 and 7.02 at this temperature.

All the titrations were performed in a thermostatic bath regulated to 0.05°C at the desired temperatures of 20°C , 25°C , 30°C , 35°C , 40°C , 45°C , 50°C , 55°C and 60°C , the results were discarded.

Twenty milliliters of the copolymer solution poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide), (P4VPC₈Br 48.8% and P4VPC₈Br 72%) soluble in water and the addition of hydrochloric acid HCl solution already prepared in water ($C_{\text{HCl}} = 10 \times C_{\text{P4VP}}$) were used as the titrant. Ten minutes of lag time was allowed between the two dosages to ensure that the reaction had reached equilibrium.

2.4 Study of poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) and proton interactions (P4VP-C₈Br)-HCl by the potentiometric and thermodynamic techniques

We used the potentiometric titration with HCl to study the two copolymers, poly(N-Octyl bromide-4 vinyl pyridinium) which have different rates of charges, P4VC₈Br 72% and P4VPC₈Br 48.8%.

Taken at an interval of concentration between 0.25×10^{-4} mmol/dm³ and 12.3×10^{-4} mmol/dm³, that were already chosen from the phase diagram (Figure 1) such that both copolymers are soluble in water.

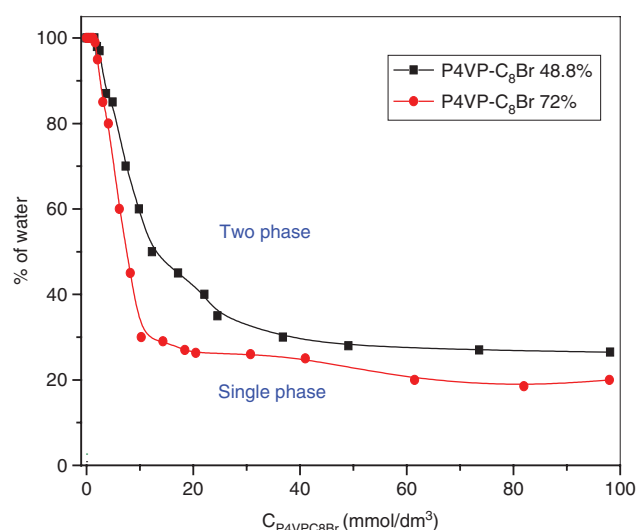


Figure 1: Phase diagram of the P4VPC₈Br 72% and P4VPC₈Br 48.8% on the solubility at 25°C in the mixture of water-ethanol.

The diagram of solubility (Figure 1) was carried out in order to estimate the capacity of P4VPC₈Br solubility in water. A solution of P4VPC₈Br in absolute ethanol with an original stock concentration of 20 g/l was prepared. Other solutions of various concentrations were obtained by dilution of the stock solution. Dilutions were made starting from a mixture of water/ethanol.

The limits of solubility were determined by visual observations; we could delimit two fields of a single phase and two phases (precipitate-solution) (16).

In the concentration field of the P4VPC₈Br solutions the single phase aspect disappears with the profit from a turbid solution. When the copolymer concentration increases the domain with two-phase (precipitate-solution) was observed for both copolymers.

We calculate the neutralization degree α using the following equation:

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{p}]} \quad [2]$$

where $[\text{p}]$ represent the polymer concentration.

The potentiometric titration of the polyelectrolyte solutions is generally treated in terms of a negative logarithm of the acid dissociation constant (pKa) which is defined by the following equation:

$$\text{pKa} = \text{pH} + \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad [3]$$

where pKa is the sum of both terms:

$$\text{pka} = \text{pka}_0 + 0.434 \frac{\text{dG}_{\text{diss}}}{\text{RTd}\alpha} \quad [4]$$

pk_0 is the intrinsic acid dissociation constant that is independent of the α parameter, R is the universal constant of perfect gas, T is the absolute temperature, and G is the electrostatic Gibbs energy which corresponds to the required energy to overcome the electrostatic force that is necessary to extract a proton from a charged cationic polyelectrolyte (3, 17).

The values of pk_0 were obtained by extrapolating curves of titration at the neutralization degree $\alpha = 0$, ΔG_{diss} ranging from $\alpha = 0$ to 1 can be obtained using graphical integration based on equation [5]:

$$\Delta G_{\text{diss}} = 2.303 \int_0^1 [\text{pk}_{(\alpha)} - \text{pk}_0] \text{d}\alpha \quad [5]$$

$$\Delta G_{\text{diss}} = \frac{2.303 \text{RT}(\text{pk}_a - \text{pk}_0)}{\alpha} \quad [6]$$

3 Results and discussion

The curves of potentiometric titration show the Gibbs enthalpy ΔG_{diss} as a function of P4VPC₈Br 48.8% neutralization degree α for multiple studied temperatures.

Both figures (Figures 2 and 3) show an enthalpy change as a function of neutralization degree α for different concentrations in an interval of temperature varying between 293.16 K and 333.16 K.

We observe that the plots share the same behavior in all aspects which can be explained in two phases:

- Phase I: (α ranging from 0 to 0.1): We observe a considerable semi-linear decrease of enthalpy. This explains a partial dissociation of copolymer in water. The decrease of ΔG_{diss} affirms the copolymer's dissociation.

The partial dissociation of the copolymer is smaller or equal to zero: ($\Delta G \leq 0$).

- Phase II: (α ranging from 0.1 to 1): We observe stability accompanied by small change (an increase then a decrease) in enthalpy $\Delta G_{\text{diss}} < 0$ for all the concentrations in an interval of enthalpy ranging from $[\Delta G_{\text{diss}} = -20 \text{ kJ/mol to } \Delta G_{\text{diss}} = -14 \text{ kJ/mol}]$.

Partition of the Gibbs energy of the relation has shown a large non-electrostatic contribution to the solubility (11). Negative heat capacity changes in all the systems are correlated to the involvement of the significant hydrophobic forces (18).

The partial dissociation of the copolymer in water is due to the lack of numbers of hydrophobic chains in the copolymers P4VPC₈Br 72% and P4VPC₈Br 48.8%, this implies that the electrostatic interactions and the hydrophobic-hydrophobic characteristics are stronger than the one of the hydrophobic-hydrophobic interactions (19).

The uncharged pyridinium group becomes charged by H^+ , this one penetrates inside this structure.

This phenomenon provokes a conformation of the transition of the copolymers. The steric effect occurring between alkyl chains reduces the nitrogen atom N. This reduction phenomenon provokes copolymer's neutralization along with the counter-ion effect. This phenomenon reduces the electrostatic interactions occurring between the charged patterns of the polyelectrolyte in water.

Based on this experience, we have confirmed that the neutralization energy ΔG_{diss} reaches an interval of static values (Scheme 2); this interval does not get affected by the quaternization rate, nor the concentration, or the temperature in a diluted environment.

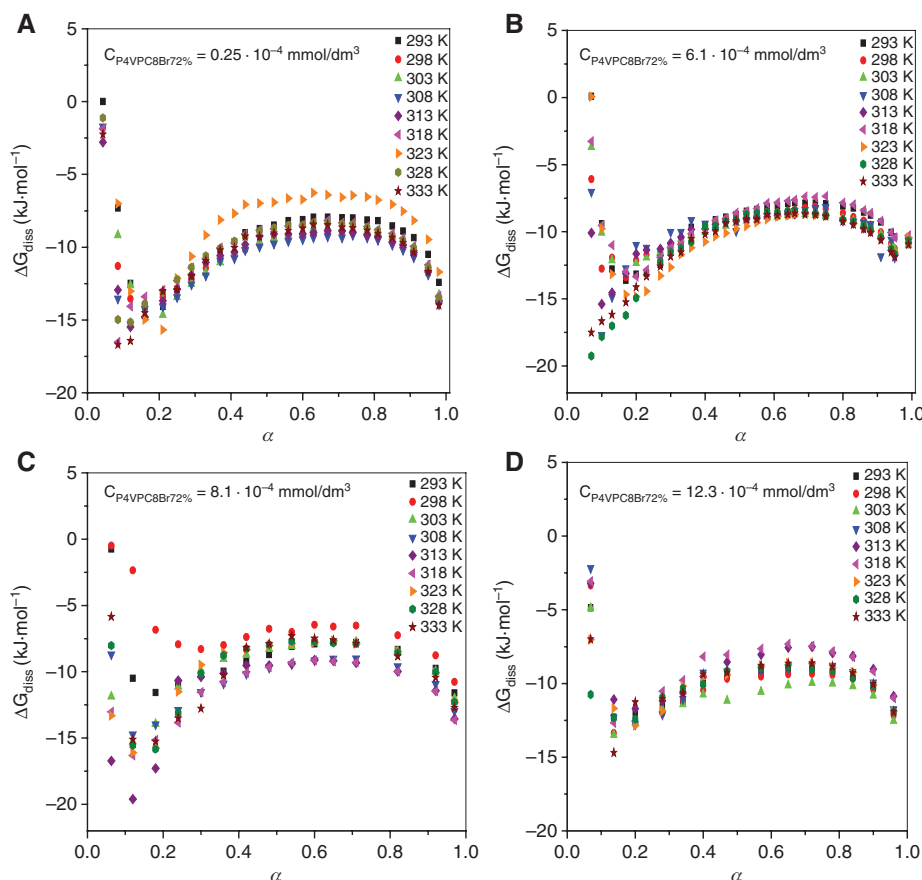


Figure 2: This figure shows an enthalpy change as a function of neutralization degree for different concentrations in large intervals of temperature of P4VPC₈Br 48.8% by potentiometric test.

Free energy change ΔG_{diss} vs. neutralization degree α of P4VPC₈Br 72%, (a) $C_{\text{P4VPC8Br 72\%}} = 0.25 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (b) $C_{\text{P4VPC8Br 72\%}} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (c) $C_{\text{P4VPC8Br 72\%}} = 8.1 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (d) $C_{\text{P4VPC8Br 72\%}} = 12.3 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$.

This cooperation occurring between the precedent phenomena has caused a conformation transition on the structure of these copolymers (3).

The extrapolation procedures suggested by Leyte and Mandel were used (21). Equation [6] explains the conformational transition interference of the P4VPC₈Br intermolecular association and HCl which has been determined experimentally.

Based on integration, we can plot ΔG^0 ; the intrinsic extrapolation is determined by the thermodynamic equation [7].

The value of ΔG^0 is governed by two factors, enthalpy and entropy, for an isothermal system, the change in Gibbs energy is the sole measure to determine these factors (Figure 4).

$$\Delta G^0 = \Delta H_{\text{diss}}^0 - T\Delta S_{\text{diss}}^0 \quad [7]$$

ΔH_{diss}^0 is defined as the enthalpy of protonation, ΔS_{diss}^0 are values of the change regarding the entropy of dissociation.

The linear extrapolation is the most used method among the developed methods of thermodynamics analysis. It was originally based upon experimental observation.

As in (22), the potentiometric titration was used for its linear dependency of observation regarding deployment of free energy changes (23).

According to the theoretical development of thermodynamics (24) which has been proved, the utilization of methods, linear extrapolation or free energy interception has allowed the use of equation (7).

The values of ΔH^0 and ΔS^0 for both copolymers are shown in Table 1.

ΔH^0 and ΔS^0 were plotted as a function of concentration which is already calculated using equation [7] for the potentiometric titration in Figures 2 and 3, nine temperatures for two copolymers were studied with a variation in the neutralization degree for all concentrations.

We notice that the values of ΔH^0 and ΔS^0 remain positive in the previous table despite the change in concentration and quaternization rate for both copolymers.

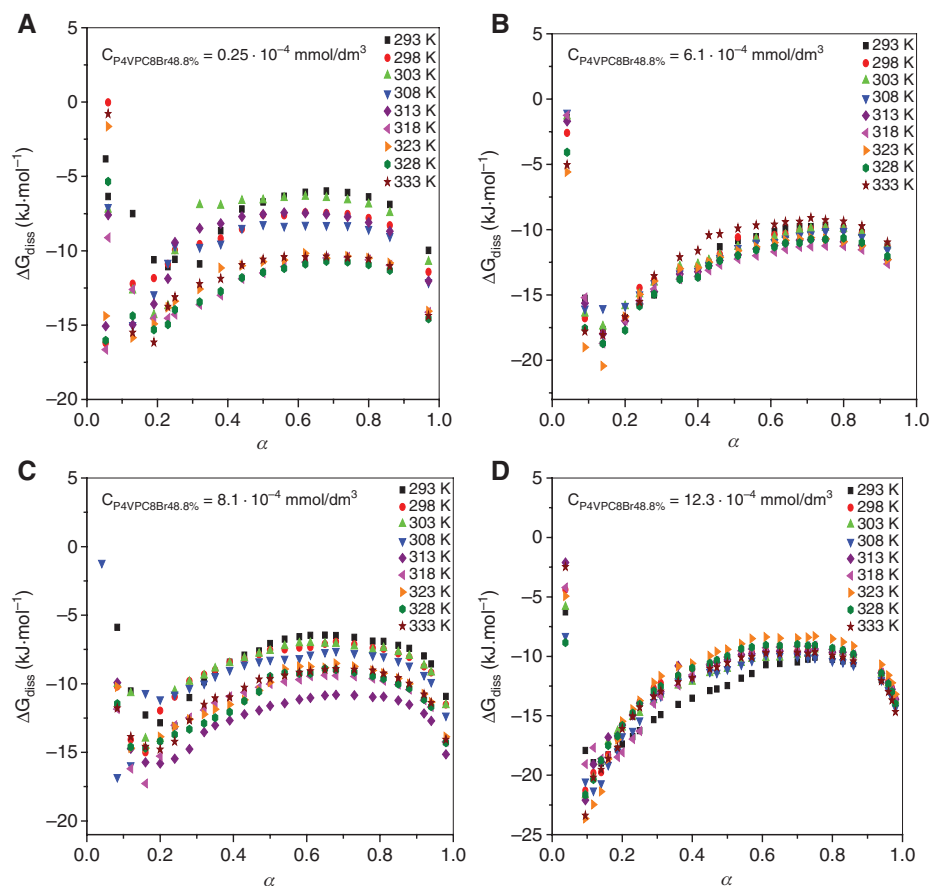
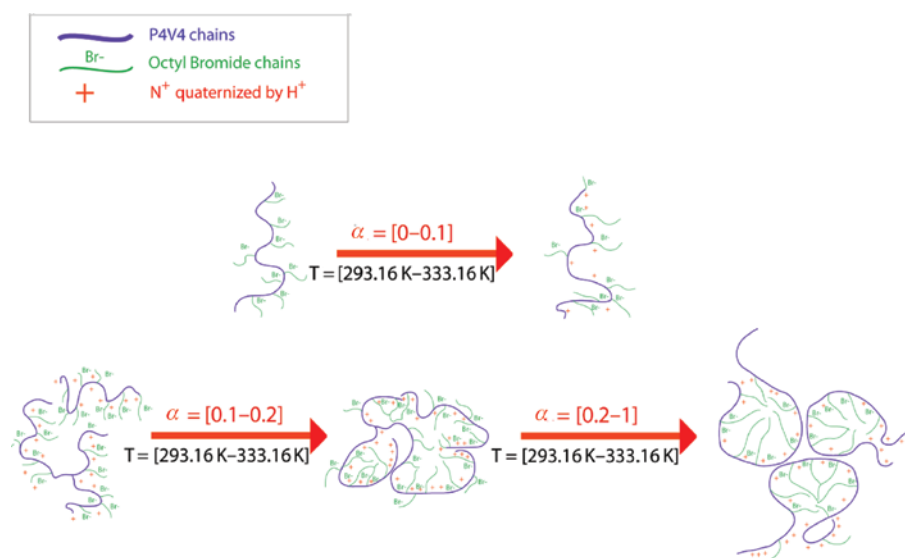


Figure 3: An enthalpy change as a function of neutralization degree for different concentrations in large intervals of temperature of P4VPC₈Br 72% by potentiometric test.

Free energy change ΔG_{diss} vs. neutralization degree α of P4VPC₈Br 48.8%, (A) $C_{\text{P4VPC8Br 48.8\%}} = 0.25 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (B) $C_{\text{P4VPC8Br 48.8\%}} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (C) $C_{\text{P4VPC8Br 48.8\%}} = 8.1 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (D) $C_{\text{P4VPC8Br 48.8\%}} = 12.3 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$.



Scheme 2: Transitional conformation of poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) in aqueous solution with HCl and thermodynamic effect (20).

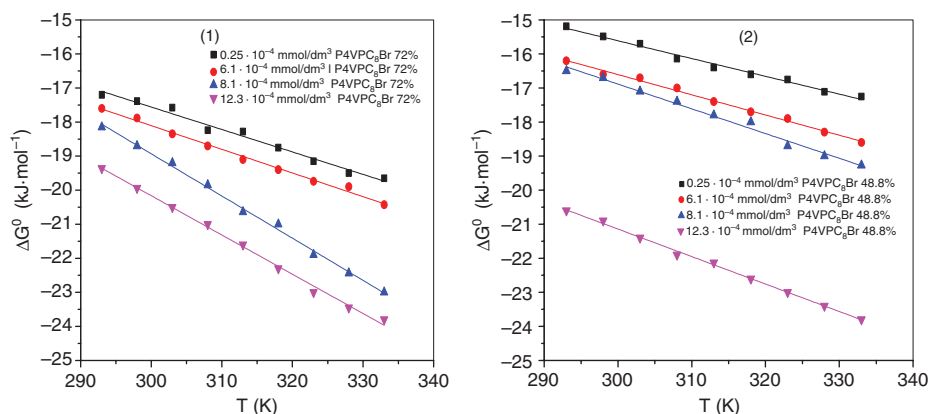


Figure 4: Free intrinsic energy ΔG^0 vs. temperature.
(1): P4VPC₈Br 72%; (2): P4VPC₈Br 48.8%.

Table 1: Resume the variation of thermodynamics parameters as a function of copolymers concentration.

Copolymers concentration (mmol/dm ³)	P4VPC ₈ Br 48.8%		P4VPC ₈ Br 72%	
	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)
$0.25 \cdot 10^{-4}$	2.220	0.065	0.046	0.052
$3.5 \cdot 10^{-4}$	2.340	0.0667	0.743	0.0534
$5.2 \cdot 10^{-4}$	2.570	0.0686	1.0665	0.0576
$6.1 \cdot 10^{-4}$	2.748	0.067	1.193	0.0593
$7.1 \cdot 10^{-4}$	11.56	0.099	3.45	0.065
$8.1 \cdot 10^{-4}$	18.238	0.124	4.894	0.072
$10.2 \cdot 10^{-4}$	18.724	0.127	4.897	0.0807
$12.3 \cdot 10^{-4}$	18.924	0.128	5.036	0.086

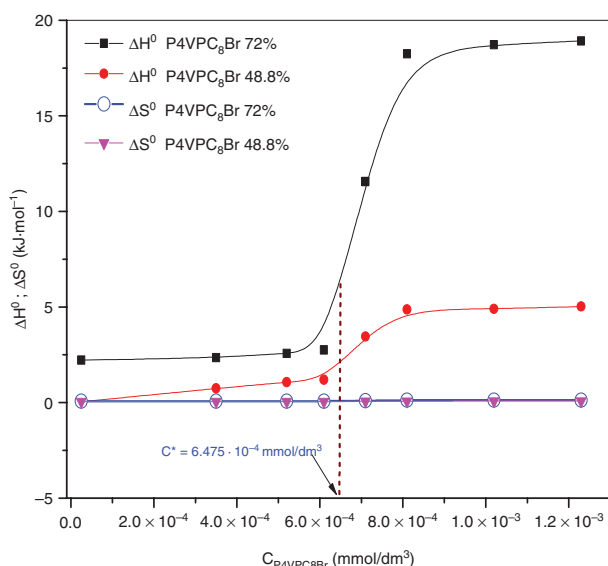


Figure 5: Enthalpies of dissociation ΔH^0 and the entropy change of dissociation ΔS^0 vs. concentration of copolymer P4VPC₈Br 72% and P4VPC₈Br 48.8%.

We note that the spontaneity is clearly visible in the some figures.

In an endothermic system, $\Delta H^0 > 0$ and $\Delta S^0 > 0$, therefore we conclude that the spontaneity occurs for all temperatures in which exothermicity becomes less important. The average potential energy of molecules' interaction measured the enthalpy part, and the order or intermolecular correlations measured the entropic part (25).

In an endothermic reaction where $\Delta H^0 > 0$, we observe that the plots behave differently, this can be explained in three phases (Figure 5).

- Phase 1: In the concentration area $0 - 6.475 \times 10^{-4}$ mmol/dm³, we observe a linear stability regarding the entropies values for both copolymers, a gradual, yet an insignificant increase (semi-stable), this stability affirms the change in transitional conformation in the presence of H⁺ which causes an intra polymer interaction due to the dissociation of the polymer in water.

- Phase 2: In the concentration area 6.475×10^{-4} mmol/dm³ to 8.1×10^{-4} mmol/dm³, we observe that the value of entropies for both copolymers remains null during the phase whereas the enthalpy for two copolymers increase differently in unequal tangential amounts.

We explain the enthalpy increase by a partial formation of micro domains that are caused by a solubility limit or a transition of phases. In this state, there exists intrapolymer and polymer-solvent interactions.

The interaction “polymer-polymer” occurs when the associated concentration of recovery is exceeded.

- Phase 3: (Concentration from 8.1×10^{-4} mmol/dm³ to 12.3×10^{-3} mmol/dm³): The values of entropies for both copolymers remain null. The enthalpy of both copolymers increases insignificantly with a tangential coefficient almost equal to zero. The latter observation shows that the net enthalpy has an implication in conformational changes, besides the protonation with deprotonation (26).

We explain this behavior by the intermolecular interactions. The intermolecular interactions are introduced by the value of critical concentrations recovery of the polymer in the solvent, which is equal to $6.475 \cdot 10^{-4}$ mmol/dm³. This value was determined from the slop. These occurring interactions have caused a decrease of “polymer-solvent” interactions. Consequently, there is a formation of micro-domains along with a possibility of the formation of microscopic precipitates. In this state, the “hydrophobic-hydrophobic” interactions are more numerous compared to “hydrophilic-hydrophobic” interactions. The dissociation degree is characteristic of polymers basic. On the other hand, it was seen, that the net enthalpies increased with concentration of polymers. Thus, we may finish, that the overpowering part of the experimental endothermic originates not from the deprotonation, but rather from desolvation and the conformational changes. Copolymer desolvation and conformational changes are bound to each other, as conformational changes necessarily involve desolvation and this latter induces conformational changes (26).

The study of thermodynamic behavior accurately measures the enthalpy and the entropic contributions to the Gibbs energy.

Entropy and stoichiometry of binding method with affinity ranging from: [0.052 to 0.086 kJ/mol] of P4VPC₈Br 72% and [0.065 to 0.128 kJ/mol] of P4VPC₈Br 48.8%, which are the values of the binding constants usually found for interactions commanding the nanoparticle formation and association (27).

The stability of positive enthalpy $\Delta S^0 > 0$ of both copolymers indicates the reaction's disorder. This is due to the existence of the hydrophylic-hydrophobic balance; this balance has been caused by the steric and electrostatic phenomena of the alkylic chains along with charged N⁺ and non-charged N of the pyridinium group that is charged with H⁺.

4 Conclusion

A thorough thermodynamic and potentiometric titration analysis of the conformation transition in P4VPC₈Br 48.8% and P4VPC₈Br 72% has confirmed the presence of the hydrophobic-hydrophilic effect and hydrophobic-hydrophobic of this conformation.

The plots of free energy ΔG vs. neutralization degree have confirmed that the conformation of transition became stable when α reaches the value of 0.1; this is due to the steric and electrostatic effect of the alkyl chains.

$\Delta H^0 > 0$ along with $\Delta S^0 > 0$ the positive values of enthalpy and entropy have confirmed the spontaneity and disorder of the reaction.

The plots of enthalpy ΔH^0 in function of concentration have emphasized the critical concentration where the intermolecular interaction begins; this is due to the hydrophobic-hydrophilic balance.

Acknowledgments: The authors thank the National Directorate General of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) in Algeria for financial support.

References

1. Katchalsky A. Solutions of polyelectrolytes and mechanochemical systems. *J Polym Sci.* 1951;7(4):393–412.
2. Barbucci R, Casolaro M, Danzo N, Barone V, Ferruti P, Angeloni A. Effect of different shielding groups on the polyelectrolyte behavior of polyamines. *Macromolecules* 1983;16(3):456–62.
3. Kogej K. Thermodynamic analysis of the conformational transition in aqueous solution of isotactic and atactic poly(methacrylic acid) and the hydrophobic effect. *Polymers* 2016;8(5):168.
4. Strauss UP, Gershfeld NL. The transition from typical polyelectrolyte to polysoap. I. Viscosity and solubilization studies on copolymers of 4-vinyl-N-ethylpyridinium bromide and 4-vinyl-N-n-dodecylpyridinium bromide. *J Phys Chem.* 1954;58(9):747–53.
5. Belkaid S, Tebbji K, Mansri A, Chetouani A, Hammouti B. Poly(4-vinylpyridine-hexadecyl bromide) as corrosion inhibitor for mild steel in acid chloride solution. *Res Chem Intermediates.* 2012;38(9):2309–25.

6. Mansri A, Benmiloud S, Ramdani N, Bouras B, Tennouga L. Weak neutralization degree effect on the surfactant properties of poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) [P4VPC8-50]. *Mor J Chem.* 2015;3(1):65–73.
7. Fuoss RM, Strauss UP. Polyelectrolytes. II. Poly-4-vinylpyridonium chloride and poly-4-vinyl-N-n-butylpyridonium bromide. *J Polym Sci.* 1948;3(2):246–63.
8. Roach JD, Bondaruk MM, Al-Abdulghani A, Shahreri Z. Counterion binding in aqueous solutions of poly(vinylpyridines) as assessed by potentiometric titration. *Adv Mater Phys Chem.* 2016;6(9):249–61.
9. Lewis EA, Barkley TJ, Renee Reams R, Hansen LD, Pierre TS. Thermodynamics of proton ionization from poly(vinylammonium salts). *Macromolecules* 1984;17(12):2874–81.
10. Pratt L. Molecular theory of hydrophobic effects: she is too mean to have her name repeated. *Annu Rev Phys Chem.* 2002;53(1):409–36.
11. Tennouga L, Mansri A, Medjahed K, Chetouani A, Warad I. The micelle formation of cationic and anionic surfactants in aqueous medium: determination of CMC and thermodynamic parameters at different temperatures. *J Mater Environ Sci.* 2015;6(10):2711–6.
12. Boyest AG, Strauss UP. Light scattering and viscosity studies on poly-4-vinylpyridine. *J Polym Sci.* 1956;22(102):463–76.
13. Shyluk WP, Smith RW. Poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate). IV. Flocculation of crystalline silica. *J Polym Sci A.* 1969;7(1):27–36.
14. Navarro-Rodriguez D, Frere Y, Gramain P. Kinetics and steric limitation of quaternization of poly(4-vinylpyridine) with mesogenic ω -(4'-methoxy-4-biphenyloxy) alkyl bromides. *J Polym Sci A Polym Chem.* 1992;30(2):2587–94.
15. Gans P, O'Sullivan B. GLEE, a new computer program for glass electrode calibration. *Talanta* 2000;51(1):33–7.
16. Hoogenboom R, Thijs HML, Wouters D, Hoeppener S, Schubert US. Tuning solution polymer properties by binary water-ethanol-solvent mixtures. *Soft Matter* 2008;4(1):103–7.
17. Wang C, Tam KC, Jenkins RD. Dissolution behavior of HASE polymers in the presence of salt: potentiometric titration, isothermal titration calorimetry, and light scattering studies. *J Phys Chem B.* 2002;106(6):1195–204.
18. Bhowmik D, Buzzetti F, Fiorillo G, Franchini L, Syeda TM, Lombardi P, Suresh KG. Calorimetry and thermal analysis studies on the binding of 13-phenylalkyl and 13-diphenylalkyl berberine analogs to tRNA^{phe}. *J Therm Anal Calorim.* 2014;118(1):461–73.
19. Garnier S, Laschewsky A, Storsberg J. Polymeric surfactants: novel agents with exceptional properties. *Tenside Surf. Det.* 2006;43(2):88–102.
20. Joyce DE, Kurucsev T. Hydrophobic polyelectrolytes and polysoaps. Ionization of weakly basic groups and conformation in aqueous solution of some derivatives of poly(4-vinyl pyridine). *Polymer* 1980;21(12):1457–62.
21. Leyte JC, Mandel M. Potentiometric behavior of polymethacrylic acid. *J Polym Sci A Gen Pap.* 1964;2(4):1879–91.
22. Hermans J. Experimental free energy and enthalpy of formation of the alpha-helix. *J Phys Chem.* 1966;70(2):510–5.
23. Schellman JA. The thermodynamic stability of proteins. *Biophys Biophys Chem.* 1987;16:115–37.
24. Santoro MM, Bolen DW. Unfolding free energy changes determined by the linear extrapolation method. 1. Unfolding of phenylmethanesulfonyl .alpha.-chymotrypsin using different denaturants. *Biochemistry* 1988;27(21):8063–8.
25. Moulik SP, Mitra D. Amphiphile self-aggregation: an attempt to reconcile the agreement-disagreement between the enthalpies of micellization determined by the van't Hoff and Calorimetry methods. *J Colloid Interface Sci.* 2009;337(2):569–78.
26. Kun R, Szekeres M, Dékány I. Isothermal titration calorimetric studies of the pH induced conformational changes of bovine serum albumin. *J Therm Anal Calorim.* 2009;96(3):1009–17.
27. Kyrili A, Chountoules M, Pippa N, Meristoudi A, Pispas S, Demetzos C. Design and development of pH-sensitive liposomes by evaluating the thermotropic behavior of their chimeric bilayers. *J Therm Anal Calorim.* 2017;127(2):1381–92.