

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique



Mémoire de Magister en Génie Chimique

Option : Génie Chimique

Présenté par BAKACHE YOUNES

Ingénieur d'état en Génie Chimique



ETUDE DES INTERACTIONS POLYMERE - TENSIOACTIFS

Soutenu publiquement le 05/10/2010, devant le jury suivant :

Président : C.E.CHITOUR, *Professeur (ENP)*
Examineurs : F. MOHELLEBI, *Maître de Conférences (ENP)*
E.H.BENYOUSSEF, *Professeur (ENP)*
Rapporteur : T.AHMED ZAÏD, *Professeur (ENP)*

Année universitaire 2009/2010

الملخص : يهدف هذا الموضوع إلى دراسة التجاذب بين المنشط السطح والبوليمر من خلال نظامين يحتويان على كل من :

* منشط السطح أنيوني – البوليمر أنيوني.

* منشط السطح الكاتيوني – البوليمر أنيوني.

من أجل دراسة التفاعل هذين النظامين نستعمل الخواص الفيزيوكيميائية التالية.

- التوتر السطحي

- الناقلية الكهربائية

- التعكر

- اللزوجة.

النتائج التجريبية للأنظمة المدروسة جد معقدة و ليس من السهل تفسير كل النتائج المتحصل عليها من خلال التجارب التي تم إجراؤها.

كلمات مفتاحية: منشط السطح، بوليمر ، التفاعل.

Sujet : Etude des interactions polymère-tensioactifs

Résumé : L'objectif de ce travail est l'étude des interactions entre un polymère anionique (sel de l'acide polyacrylique, APA) et deux types de tensioactifs, l'un anionique (laurylsulfate de sodium, SLS), l'autre cationique (Bromure de cetyltriméthylammonium, CATB).

Les interactions physicochimiques dans ces mélanges binaires en solutions aqueuses ont été évaluées à l'aide de quelques propriétés physiques facilement accessibles :

- La tension superficielle ;
- La conductivité électrique ;
- La turbidité ;
- La viscosité.

Les résultats expérimentaux montrent que les interactions sont assez complexes et qu'il n'est pas aisé d'interpréter tous les résultats enregistrés lors de nos mesures.

Mots clé : tensioactif, polymère, interactions

Subject: Study polymer-surfactant interactions

Abstract: The aim of this work is to study the interactions between an anionic polymer (Carbomer type) and two types of surfactants : An anionic surfactant (sodium laurylsulfate, SLS) and a cationic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB).

The interactions between these binary systems in aqueous solutions were evaluated by four properties:

- Surface tension ;
- Electrical conductivity ;
- Turbidity and
- Viscosity .

Experimental measures indicate rather complex interactions and results were in certain cases not easy to interpret.

Key words: surfactant, polymer, interactions.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département du Génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction du Professeur T. AHMED ZAID, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir suivi et guidé tout au long de ce travail et pour son aide durant la réalisation de ce travail.

Je remercie également tous les enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mon cursus scolaire.

Je tiens également à remercier les membres du jury composé de :

| | |
|--|---------------------|
| M^r C.E. CHITOUR, Professeur (ENP) | Président |
| F. MOHELLEBI, Maître de Conférences (ENP) | Examinatrice |
| M^r BENYOUSSEF.E.H , Professeur (ENP) | Examineur |
| M^r T. AHMED ZAID, Professeur (ENP) | Rapporteur |

Qui ont bien voulu juger ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce projet de magister à :

La mémoire de mes grands parents

Mes parents pour leur soutien et leurs encouragements pendant toutes ces années ;

Mes frère Ayoub, Youcef, Moussab et mes sœurs Sarra et Soumia ;

Mes Oncles et Mes tantes ;

Mes cousins, mes cousines ;

Mes frères de la Cité Bouraoui Amar.

Table de Matières

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction..... | 08 |
| 2. Généralités sur les Tensioactifs..... | 10 |
| 2.1 les Tensioactifs..... | 10 |
| 2.1.1 Définition..... | 10 |
| 2.1.2 Classifications des Agents de Surface | 10 |
| 2.1.2.1 les Tensioactifs non Ioniques..... | 10 |
| 2.1.2.2 les Tensioactifs Anioniques | 10 |
| 2.1.2.3 les Tensioactifs Cationiques | 12 |
| 2.1.2.4 les Tensioactifs Amphotères | 13 |
| 2.2 Propriétés des Tensioactifs..... | 13 |
| 2.2.1 Tension Superficielle..... | 14 |
| 2.2 Phénomènes d'auto-association des tensioactifs en solution..... | 14 |
| 2.2.2.1 Thermodynamique de l'auto assemblage..... | 15 |
| 2.2.2.2 Conditions nécessaires à la formation des agrégats..... | 17 |
| 2.2.2.3 La concentration micellaire critique..... | 17 |
| 3. Les Polymères..... | 19 |
| 3.1 Les monomères..... | 19 |
| 3.2 Origines des polymères..... | 19 |
| 3.3 Natures des polymères | 20 |
| 3.4 Structure des copolymères..... | 20 |
| 3.5 Origine des propriétés des polymères - Relations structurent-propriétés.... | 21 |
| 3.6 Chimie et structure du polymère utilisé dans le présent travail..... | 22 |
| 4. Nature des interactions polymère tensioactifs..... | 23 |
| 4.1 – Introduction..... | 23 |
| 4.2 - Comment interagissent les polymères et les agents de surface. | 25 |
| 4.3- Quelques conséquences sur des propriétés caractéristiques | 26 |
| 4.4.1 Moteur de la formation des complexes polymères-tensioactifs..... | 29 |
| 4.4.2 Remarques sur la formation de complexes polymère-tensioactifs..... | 30 |
| 4.5 Degré de liaison..... | 30 |
| 4.6 Comportement rhéologique des systèmes polymère – tensioactif | 31 |

| | |
|---|-----------|
| 4.7 Comportement des phases dans les systèmes polymère- tensioactif..... | 34 |
| 4.8 Influence de la température | 36 |
| 5. Parties expérimentales..... | 37 |
| 5.1. Introduction..... | 38 |
| 5.2 Matériels et produits..... | 38 |
| 5.3 Préparation des mélanges et domaine des concentrations étudié..... | 38 |
| 5.4 Résultats et discussions..... | 38 |
| 5.4.1 Mélanges Tensioactif anionique - Polymère anionique..... | 39 |
| 5.4.1.1 Tension superficielle..... | 39 |
| 5.4.1.2 Conductivité électrique..... | 41 |
| 5.4.1.3 Turbidité..... | 42 |
| 5.4.1.4 La viscosité cinématique..... | 44 |
| 5.4.2 Mélanges Tensioactif cationique - Polymère cationique..... | 45 |
| 5.4.2.1 Tension superficielle..... | 45 |
| 5.4.2.2 Conductivité électrique..... | 46 |
| 5.4.2.3 Turbidité | 47 |
| 5.4.2.4La viscosité cinématique..... | 49 |
| 6. Conclusion..... | 52 |
| Bibliographie | 53 |

| | |
|--|-----------|
| LISTE DES FIGURES | 10 |
| Fig. 1 : Structure d'un tensioactif. | 10 |
| Fig.2 : variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du surfactif . | 18 |
| Fig. 3 : Structure d'un fragment de résine de carbomère. Monomère : acide acrylique. Agent réticulant : polyéther de polyalkényl . | 23 |
| Fig.4 : Représentation schématique des structures formées par les molécules de tensioactif adsorbées au-dessus de la CMC. (a) sur une surface hydrophile ; (b) sur une surface hydrophobe | 25 |
| Fig. 5 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensioactif, en présence (traits pleins) et en absence (segments en tirets) d'un polymère. | 26 |
| Fig. 6: Illustration du processus d'interaction entre un polymère et un agent de surface en solution . | 27 |
| Fig. 7 : Représentation schématique d'une micelle de tensioactif anionique comme le SDS d'après Goddard-1993 | 29 |
| Fig. 8: Représentation schématique de la structure de chapelets | 30 |
| Fig.9 Schéma montrant les interactions entre des agents tensio-actifs et des polymères hydrophobiquement modifiés (HMP) | 32 |
| Fig. 10 : Formation d'un réseau d'association dans les mélanges d'agents tensio-actifs et de polymère hydrophobiquement modifié de charges opposées | 33 |
| Fig.11 : Séparations de phases dans un système ternaire eau-tensioactif-polymère. | 35 |
| Fig12 : Tensiomètre de Nouys de marque Central Scientific Co. | 39 |
| fig.13 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de SLS à | 40 |
| Fig.14 : Conductimètre de marque Eutech, modèle Cyberscan CON 200. | 41 |
| Fig.15 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en tensioactif SLS | 41 |
| Fig.16: Turbidimètre de marque WTW modèle 555 | 42 |
| fig. 17 : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration de SLS pour différentes concentrations massiques de polymère | 43 |
| Fig.18: Rhéomètre de Brookfield (modèle DV-I+ viscosimeter) | 44 |
| Fig.19 : Evolution de la viscosité du mélange binaire en fonction de la concentration en SLS (Concentration en polymère = 1 g/L) | 44 |

| | |
|--|-----------|
| Fig. 20 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de solutions de CTAB à différentes concentrations massiques de polymère (polyacrylate de sodium). | 46 |
| Fig. 21 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration du tensioactif cationique (CTAB) pour différentes concentrations massiques du polymère. | 47 |
| Fig.22 : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en tensioactif cationique à différentes concentrations massiques de polymère | 48 |
| Fig.23 : Phénomènes de précipitation observés ([CTAB] = 1 g/L) | 49 |
| Fig.24 : Evolution de la viscosité du mélange binaire SLS –CTAB en fonction de la concentration de CTAB ([polymère]= 1 g/L) | 49 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Combinaisons possibles de polymères et tensioactifs dans les solutions | 24 |
| Tableau 2 : Comportement des phases dans les systèmes tensioactif – polymère | 35 |

NOMENCLATURE

| | |
|--------------|---------------------------------|
| β | Degré de liaison |
| γ | Tension superficielle |
| Γ | Concentration superficielle |
| ρ | masse volumique |
| π | pression osmotique |
| \mathbf{B} | Déplacement chimique |
| λ | conductance équivalente |
| μ | potentiel chimique |
| μ_N | potentiel chimique de N agrégat |
| C | Concentration de la solution |
| CAC | Concentration agrégat critique |

| | |
|----------------------|---|
| CATBr | Bromure de cetyltriméthylammonium |
| CMC | Concentration micellaire critique |
| Cs | concentration d'une substance solubilisée |
| D | coefficient de diffusion |
| DO | Densité optique |
| HMP | Hydrophobically modified polymer |
| M | Molarité |
| P | Polymère |
| PVP | Poly (vinyl pyrrolidone) |
| S | Tensioactif |
| SLS | Laurylsulfate de sodium |
| SDS | Sodium dodecyl sulfate |
| R | · Constante molaire de gaz |
| T | · Température absolue |
| T1 | Concentration d'agrégat |
| PVP | Poly (vinyl pyrrolidone) |
| S | Tensioactif |
| X_N | l'activité (ou la concentration) de molécules dans l'agrégat comportant N molécules |

1. INTRODUCTION

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations Industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les petites molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces et les macromolécules leurs propriétés rhéologiques. Lorsqu'elles coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires au système ou bien au contraire causer des problèmes indésirables. Cette interaction se traduit dans la plupart des cas par une association spécifique et la formation de structures nouvelles et originales qui peuvent aboutir à des effets synergiques. Un exemple omniprésent de structure associant les deux espèces est celui des membranes de toute cellule biologique. Celles-ci sont en effet constituées d'un assemblage complexe de polymères particuliers que sont les protéines et de tensioactifs de type phospholipides.

Les interactions entre polymères et tensioactifs ont été assez largement étudiées en volume [1]. Cependant, dans les systèmes à grand rapport surface sur volume comme les mousses ou les émulsions, les phénomènes interfaciaux jouent un rôle prépondérant et ce sont eux qui contrôlent en grande partie les mécanismes de naissance, de vie et de mort de ces systèmes dispersés. Etant donnée l'importance considérable des mousses et des émulsions dans le monde industriel, il est essentiel de comprendre, pour pouvoir les maîtriser, les paramètres interfaciaux qui affectent la stabilité de ces systèmes, comme la structure et la composition des couches adsorbées, la tension superficielle, la viscoélasticité de surface, les interactions moléculaires et les forces attractives ou répulsives dans les films minces. Différentes études ont été menées sur l'interaction polymère-tensioactifs à l'interface eau-air, qu'il s'agisse de systèmes polyélectrolyte-tensioactif de charge opposé [2][3], polymère modifié hydrophobe-tensioactif, ou polymère neutre-tensioactif anionique [4]. Il a ainsi été montré que la formation de couches interfaciales mixtes rend compte des modifications importantes de propriétés comme le mouillage et plus spécialement la stabilité de films minces ou de mousses [5].

Le présent travail fait suite aux travaux de K. Benmaza [6] qui a évalué l'effet d'un polymère anionique sur les performances d'un détergent liquide. Bien qu'améliorant sensiblement l'aspect, la consistance et la stabilité du détergent liquide, le polymère a une influence négative sur les performances en raison précisément des associations entre le polymère et le tensioactif qui mobilisent ainsi une partie des molécules de tensioactif au détriment de son action détergente.

Notre objectif est de tenter de quantifier ces interactions en étudiant le comportement de mélanges binaires (combinaison de polymère anionique avec des tensioactifs purs anioniques et cationiques).

Les mélanges seront évalués à l'aide de propriétés physicochimiques facilement accessibles telles que la tension superficielle, la conductivité et la viscosité.

L'utilisation de tensioactifs et de polymères de charges opposées est l'une des perspectives proposées par M. Benmaza pour évaluer ces interactions.

2. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS

2.1 LES TENSIOACTIFS

2.1.1 Définition

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part, un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) (Fig.1).



Fig. 1 : Structure d'un tensioactif.

2. 1. 2 Classification des agents de surface

Il y a quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les non-ioniques, les cationiques et les amphotères.

2.1.2.1 Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques constituent la catégorie des agents de surface qui connaît le plus fort développement actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de poly glycol (CH₂-CH₂-O)_n, qui permet en milieu neutre ou alcalin la formation de liaisons hydrogène avec l'eau. Le caractère polymérique de la partie hydrophile permet notamment d'ajuster l'importance relative des parties hydrophiles et hydrophobes.

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à l'eau dure et au pH c'est-à-dire une grande stabilité en eau dure et dans une large gamme de pH, ainsi que de faibles CMC, permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin [7]. Certains d'entre eux, pour lesquels la balance hydrophile-lipophile (HLB) est basse (inférieure à 8), nécessitent la présence dans la solution nettoyante d'agents hydrotropes pour permettre leur solubilisation. Contrairement aux tensioactifs ioniques, la solubilité des non ioniques diminue lorsqu'on augmente la température alors qu'ils donnent à froid des solutions limpides, elles se troublent à partir d'une certaine température appelée température de trouble. Ce trouble correspond à une insolubilisation du produit, phénomène parfaitement réversible. Au voisinage de cette température (juste en dessous du point de trouble), ces composés possèdent avec un pouvoir moussant minimum un pouvoir détergent maximum. Ces propriétés expliquent par ailleurs l'intérêt des non ioniques dans la fabrication des détergents à mousse contrôlée [8].

2.1.2.2 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés à cause de leur propriétés détergentes excellentes, et représentent actuellement le plus grand volume en termes de production mondiale. Il en existe une multitude et leur nombre ne cesse de croître [8]. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonates ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C₁₂ à C₁₅ (qui possède entre 12 et 15 atomes de carbone), ramifiée ou linéaire. Ils sont également utilisés comme agents hydrotropes pour favoriser la solubilisation dans la solution détergente d'autres agents peu solubles dans l'eau (notamment certains tensioactifs non ioniques). On reprochait aux tensioactifs anioniques de mousser abondamment. Leur pouvoir mouillant est augmenté par l'élévation de température, par contre, la présence d'électrolytes diminue cette propriété [8]. Les tensioactifs anioniques présentent une faible activité bactériostatique. Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution nettoyante [7]. Les grandes familles de tensioactifs anioniques sont :

i) Les dérivés sulfonés ou les sulfonates (R-SO₃⁻) ;

ii) Les dérivés sulfatés ou sulfates $:(R-O-SO_3^-)$;

iii) les sels des acides carboxyliques ou les carboxylates $(RCOOH)$;

iv) Les dérivés phosphatés.

2.1.2.3 Les tensioactifs cationiques

Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface.

Leur formule générale est:



R = longue chaîne hydrocarbonée;

R₁; R₂; R₃: groupes à faible poids moléculaire;

X est un anion tel que Cl⁻ ou Br⁻.

Ces composés sont rarement présents dans les nettoyants industriels alcalins, principalement en raison de leur trop forte affinité pour les substrats rencontrés qui sont généralement chargés négativement (en particulier les métaux), et de leur incompatibilité avec les agents anioniques. Dans la plupart des cas, Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides irréversibles que leur confère leur caractère nitré, ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides. Du fait de leur coût de revient élevé, ils sont généralement utilisés en désinfection. L'efficacité est maximum à pH 7 à 9 et vers 40 à 50° C. A partir de 80° C, ils sont détruits.

- Ils sont peu utilisés comme mouillants car ils sont trop réactifs avec les composés anioniques et sont trop sensibles à la présence des ions Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺.

- Ils peuvent également être utilisés comme agents flocculants.
- Ce sont des agents mouillants excellents avec un pouvoir moussant prononcé. Il faut donc prendre des précautions particulières pour contrôler le rinçage.
- Les composés d'ammoniums quaternaires sont stables en milieu acide et alcalin non oxydants.

2.1.2.4 Les tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères ou plus exactement les ampholytes possèdent un “zwitterion” (ou ion hybride) c'est-à-dire qu'ils forment en milieu acide des cations et en milieu alcalin des anions. Le caractère anionique des ampholytes est dû à la présence d'un groupe acide (COOH ou SO₃H) et le caractère cationique à un groupe azote lié à une longue chaîne grasse. Les tensioactifs amphotères sont principalement dérivés des acides aminés. Un groupe intéressant d'amphotères tensioactifs est constitué par les dérivés de la bétaine [8].

Ces composés spécialisés sont le plus souvent utilisés en mélange comme agents hydrotropes ou encore pour améliorer les performances des autres tensioactifs présents, notamment dans les préparations neutres. Leur faible utilisation dans les nettoyeurs industriels, principalement en raison de leur coût élevé. Deux exemples de tensioactifs amphotères rencontrés fréquemment sont les composés alkybétaine (R-N⁺(CH₃)₂-COOH, en milieu acide) et les dérivés de l'imidazolinium.

Ces agents, très peu sensibles à la dureté ou la force ionique de la solution de nettoyage, permettent de diminuer le potentiel d'irritation du détergent et d'améliorer l'efficacité des autres tensioactifs présents dans la solution. Leur prix élevé implique cependant leur utilisation en tant qu'additif plutôt que constituant principal d'un détergent [7].

On peut résumer les propriétés des tensioactifs amphotères comme suit:

- Ils sont insensibles aux agents de dureté.
- Ils sont compatibles avec les électrolytes, les tensioactifs anioniques et non ioniques.
- Ils sont compatibles avec la peau et les muqueuses.
- Ce sont des agents antimicrobiens.
- Leur sensibilité dépend du pH [8].

2.2 Propriétés des tensioactifs

2.2.1 Tension superficielle

La tension superficielle, qui est une énergie par unité de surface, a pour origine la différence d'énergie d'une molécule suivant qu'elle est au sein de la phase liquide ou à la surface.

En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide; son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide. L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile, qui diminue l'énergie superficielle, se traduit par la concentration de ce produit à la surface, par minimisation de l'énergie. Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations.

L'évolution de la tension superficielle d'une solution très diluée d'agent de surface en fonction de sa concentration est donnée par l'équation de GIBBS [9] :

$$\Gamma = (-1/RT) (d\gamma/d\ln c)$$

Avec :

Γ : Concentration superficielle.

γ : tension superficielle.

C : concentration de la solution.

R : constante molaire de gaz.

T : température absolue.

2.2.2 Phénomènes d'auto-association des tensioactifs en solution

Les amphiphiles, outre la propriété de diminuer les tensions aux interfaces en s'y adsorbant, s'assemblent en solution pour former des agrégats à partir d'une concentration seuil appelée concentration micellaire critique (CMC). Ces agrégats peuvent présenter des formes variées – micelles, bicouches, ... - suivant les conditions de la solution. Les forces qui maintiennent les molécules amphiphiles ensemble dans ces agrégats ne sont pas le résultat de liaisons fortes de types covalente ou ionique, mais proviennent d'interactions plus faibles telles que les forces de dispersion (van der Waals), ou les forces du type liaison hydrogène.

2.2.2.1 Thermodynamique de l'auto assemblage

L'équilibre thermodynamique nécessite que dans un système de molécules contenant des molécules sous forme agrégée ou isolée (monomères), le potentiel chimique de toutes les molécules identiques dans les différents agrégats ou sous forme monomère soit le même. Ceci peut s'exprimer ainsi [10] :

$$\mu = \mu^0_1 + kT \log X_1 = \mu^0_2 + \frac{1}{2} kT \log \frac{1}{2} X_1 = \mu^0_2 + \frac{1}{2} kT \log \frac{1}{2} X \dots\dots\dots (2.1)$$

$$\mu = \mu^0_N + \frac{1}{N} kT \log \frac{X_N}{N} \dots\dots\dots (2.2)$$

où μ_N est le potentiel chimique moyen d'une molécule dans un agrégat de nombre d'agrégation N, μ_N^0 la partie standard du potentiel chimique d'une molécule dans l'agrégat de N molécules (ce qui correspond à une énergie libre d'interaction moyenne par particule), et X_N est l'activité (ou la concentration) de molécules dans l'agrégat comportant N molécules. En utilisant la loi d'action de masse, on peut écrire :

$$\text{vitesse de dissociation} = k_1 X_1^N \dots\dots\dots (2.3)$$

$$\text{vitesse de dissociation} = k_n \frac{X_N}{N} \dots\dots\dots (2.4)$$

où la constante d'équilibre K, définie par le rapport des deux vitesses de réactions, est :

$$k = \frac{k_1}{k_N} = \exp \left[-N \frac{(\mu_N^0 - \mu_1^0)}{kT} \right] \dots\dots\dots (2.5)$$

La combinaison de cette équation avec (2.2) permet de l'écrire sous une forme plus utile :

$$X_N = N \left\{ \frac{X_M}{M} \exp \left[M \frac{\mu_M^0 - \mu_N^0}{kT} \right] \right\}^{\frac{N}{m}} \dots\dots\dots (2.6)$$

où M est un état arbitraire d'agrégation de référence avec un nombre d'agrégation M. En posant M=1 :

$$X_N = N \left\{ \frac{X_M}{M} \exp \left[M \frac{\mu_M^0 - \mu_N^0}{kT} \right] \right\}^N \dots\dots\dots (2.7)$$

Les équations (2.6) et (2.7) doivent également obéir à la loi de conservation de la matière :

$$C = X_1 + X_2 + X_3 + \dots\dots = \sum_{N=1}^{\infty} X_N \dots\dots\dots (2.8)$$

Relativement aux unités des énergies libres μ_N^0 les concentrations C et X peuvent être exprimées en fraction volumique ou en fraction molaire. Cependant C et X_N ne peuvent être supérieurs à 1.

L'équation (2.5) s'applique à un mélange idéal, et n'est donc applicable qu'aux systèmes dilués dans lesquels les interactions entre les agrégats peuvent être ignorées.

2.2.2.2 Conditions nécessaires à la formation des agrégats

Les agrégats ne se forment que lorsqu'il existe une différence entre l'énergie de cohésion des molécules dans un agrégat et l'énergie de cohésion des molécules sous leur forme dispersée. Si les molécules dans des agrégats de tailles variées (incluant les monomères) subissent les mêmes interactions avec les molécules voisines quelle que soit leur taille, alors la valeur de μ_N^0 sera identique pour les différents agrégats. L'équation (2.7) devient :

$$X_N = NX_1^N \dots\dots\dots (2.9)$$

Puisque $X_1 < 1$, il vient $X_N \ll X_1$, ce qui signifie que presque toutes les molécules sont dans l'état monomère ($N=1$). Si μ_N^0 varie en fonction de N , l'équation (7) montre que la présence de gros agrégats (grandes valeurs de N) devient peu probable.

La condition nécessaire pour la formation de gros agrégats stables est $\mu_N^0 < \mu_1^0$ pour certaines valeurs de N . Cette condition est remplie si par exemple μ_N^0 diminue progressivement lorsque N augmente pour atteindre une valeur minimum ou une valeur constante. La variation de μ_N^0 avec N va ainsi déterminer certaines propriétés physiques des agrégats telles que la taille et la polydispersité.

2.2.2.3 La concentration micellaire critique

La détermination de la concentration à laquelle les molécules amphiphiles s'agrègent peut être réalisée à partir de la condition pour la formation d'agrégats.

Considérons à nouveau l'équation (2.7) :

$$X_N = N \left\{ X_1 \exp \left[M \frac{\mu_M^0 - \mu_N^0}{kT} \right] \right\}^N$$

Pour des concentrations en molécules isolées (X_1) suffisamment faibles, la valeur

$$X_1 \left[- \frac{\mu_1^a - \mu_N^a}{kT} \right]$$

est bien inférieure à 1. Ainsi pour de faibles concentrations la quasi-totalité des molécules se retrouve sous forme de monomères, c'est-à-dire $X_1 = C$. Cependant, puisque X_N est toujours

inférieur à 1, il découle de l'équation (2.7) que lorsque la valeur de X_1 approche $\exp \left[- \frac{\mu_1^a - \mu_N^a}{kT} \right]$

elle ne peut augmenter davantage. La concentration en monomères (X_1) à laquelle cette situation se produit est appelée concentration micellaire critique (CMC), et peut donc s'exprimer ainsi :

$$CMC \approx \exp\left[-\frac{\mu_1^a - \mu_N^a}{kT}\right] \dots\dots\dots (2.10)$$

Cette concentration représente le seuil au-delà duquel l'ajout de molécules résulte en la formation d'agrégats, la concentration de monomère demeurant quasi constante.

La figure 2 met en relief graphiquement les diverses propriétés d'un agent tensioactif, la variation brusque des différentes propriétés se fait quand la concentration micellaire critique est atteinte, on remarque par exemple que le pouvoir détersif se stabilise, les gains supplémentaires de propriétés importantes du point de vue industriel (pouvoir détersif accru..) ne sont plus significatifs quand la CMC est dépassée, celle-ci représente donc l'option à atteindre et à ne pas dépasser [9].

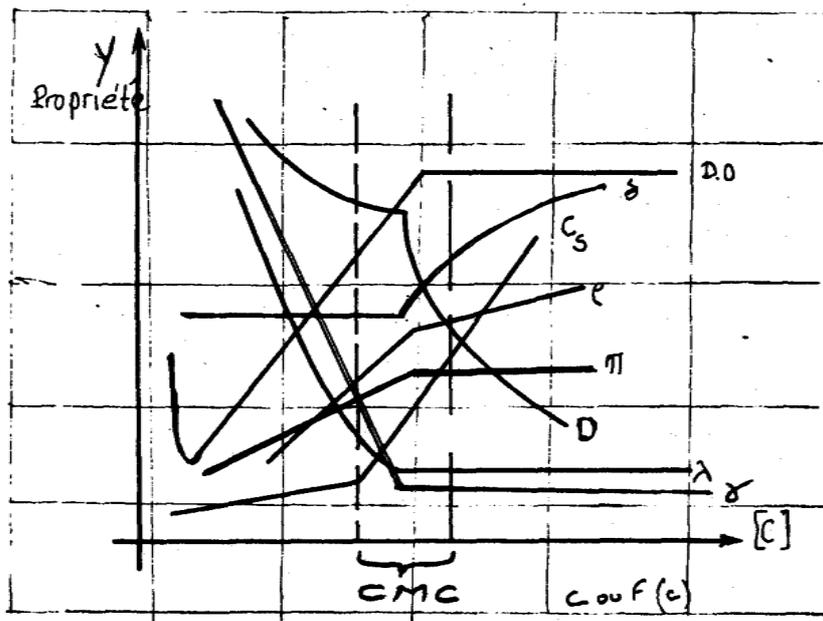


Fig.2 : variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du surfactif [9].

DO : densité optique.

δ: déplacement chimique.

ρ : masse volumique.

D : coefficient de diffusion.

γ : tension inter faciale.

π : pression osmotique.

Cs : concentration d'une substance solubilisée.

λ : conductance équivalente.

3. Les Polymères

Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties, ce qui signifie qu'il s'agit d'une structure ayant une architecture le plus souvent linéaire (chaîne de polymère) ou tridimensionnelle (réseau tridimensionnel) constituée par l'enchaînement covalent de plusieurs unités chimiques de répétitions ou motifs unitaires. La différence avec une grosse molécule quelconque provient de cette répétition de molécules identiques ou similaires et constituant une chaîne ou une portion de chaîne [11].

3.1. Les monomères

Ces motifs unitaires constituant les chaînes de polymères sont issus de la réaction entre des monomères, du grec "monos" un seul ou une seule et "meros" partie. Les monomères sont généralement des entités chimiques de faibles masses molaires ou de masses molaires peu élevées. En outre, les monomères possèdent une ou plusieurs fonctions chimiques potentiellement réactives (insaturation ou cycle pour la polyaddition, fonctions dites antagonistes pour la polycondensation). Le nombre et la nature de ces fonctions permet de déterminer ce que l'on appelle la fonctionnalité du monomère, c'est-à-dire le nombre de liaisons qu'un monomère peut établir avec d'autres monomères lors de la réaction chimique appelée polymérisation.

3.2 Origines des polymères

Les monomères, comme les polymères peuvent être d'origines diverses : naturelle (bactérienne, végétale ou animale), artificielle (polymères naturels ayant subi une modification chimique) ou synthétique (polymères obtenus selon différentes voies de synthèse). Des polymères d'origines naturelles sont cependant de plus en plus obtenus par des voies bactérienne

ou enzymatique dans des réacteurs à l'instar de ceux utilisés pour produire les polymères synthétiques traditionnels.

3. 3. Natures des polymères

Le squelette et les groupements latéraux de ces polymères peuvent être organiques ou inorganiques. Les polymères les plus connus sont organiques. Les polymères dits inorganiques les plus connus sont des polymères ayant bien un squelette inorganique, mais le plus souvent des groupements latéraux organiques.

C'est le cas du polydiméthylsiloxane, plus connu sous le nom de silicone que l'on range dans la catégorie des polymères inorganiques uniquement à cause de son enchaînement (Si-O-Si), alors que ses groupements latéraux (-CH₃) appartiennent à la chimie organique.

C'est aussi le cas du polyphosphazène, dont l'enchaînement est constitué notamment, d'atomes de phosphore, mais aussi de groupements latéraux organiques.

Si les monomères sont tous identiques, le polymère est appelé homopolymère. C'est le cas de nombreux polymères synthétiques comme le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS) ou encore le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Lorsque les monomères sont de natures différentes, on obtient des copolymères. D'après les règles de nomenclatures internationales, s'il y a deux types de polymères, le terme en vigueur est copolymère ou bipolymère, s'il y a trois types de monomères, il s'agit d'un terpolymère, pour quatre, ce sera quaterpolymère. Ces termes ne sont généralement usités que par des spécialistes et l'on rencontre le plus souvent le terme copolymère quel que soit le nombre de monomères différents constituant le polymère.

3. 4 Structure des copolymères

L'enchaînement des différents monomères peut se faire de différentes façons.

Si nous prenons comme motifs les lettres A et B, nous pouvons avoir les enchaînements suivants :

- polymère alterné (ABABABABABAB)
- polymère statistique (répartition aléatoire des monomères : ABAABABBABAAB)
- polymère à bloc ou séquencé

dibloc AB : AAAAAAABBBBBBBB

tribloc ABA : AAAAAAABBBBBBBBAAAAAA

- polymère greffé ou en peigne (tronc polyA avec des chaînes latérales polyB)

Cas d'un type de copolymère naturel : les protéines

Le cas des polymères naturels est tout à fait édifiant : les protéines, par exemple, sont constituées par l'enchaînement de monomères appelés acides aminés. Dans la nature, ceux-ci sont au nombre de 20 (19 acides aminés + un acide iminé). Ces 20 monomères constituent les 20 briques de base qui conduisent à toutes les variétés de protéines (polyamides naturels) rencontrées dans la nature.

Si nous prenions un oligomère (petit polymère de quelques dizaines d'unités de répétitions) constitué de 10 monomères successifs, la probabilité de reconstituer cet oligomère par hasard serait d'une chance sur 20 puissance 10, soit une chance sur $1,024 \times 10$ puissance 13. Or nous sommes constitués de millions de protéines contenant elles-mêmes plusieurs milliers ou millions d'acides aminés. On imagine le travail de sélection que la nature a dû opérer avant d'aboutir aux formes de vie que l'on connaît sur terre et la précision des mécanismes biologiques pour éviter les nombreuses erreurs possibles.

3.5. Origine des propriétés des polymères - Relations structure-propriétés

La proportion relative, le nombre et la répartition des co-monomères, mais aussi la régularité ou l'irrégularité structurale d'un polymère peuvent affecter de nombreuses propriétés

physiques ou physico-chimiques comme la solubilité, la flexibilité, les différentes propriétés mécaniques et rhéologiques mais aussi les propriétés de durabilité (vieillessement des polymères) [11].

3.6 Chimie et structure du polymère utilisé dans le présent travail.

Nous avons utilisé le sel de sodium de l'acide polyacrylique. Ce polymère fait partie d'une classe de polymères connue dans l'industrie sous le nom de carbomères. L'invention des résines de carbomères remonte à 1957 [12]. Ces résines sont préparées par polymérisation par précipitation de l'acide acrylique qui forme la charpente du polymère en présence de petites quantités d'agent réticulant possédant la fonction polyallyle. L'association CFTA (*Cosmetic, Toiletries and Fragrance Association*) définit un carbomère comme un polymère légèrement réticulé préparé à partir d'acide acrylique et d'un agent réticulant à base de polyéther de polyalkenyl. La figure 3 [13] montre un segment d'une résine carbomère. Tandis que l'acide acrylique et l'agent réticulant possèdent des insaturations à des degrés variables, la résine carbomère résultante est, quant à elle, entièrement saturée. Il est également un fait notoire que le solvant organique utilisé durant le procédé de polymérisation a une influence décisive sur la qualité, les performances et l'impact environnemental des résines de carbomères [14].

Toutes les résines de carbomères (homopolymères ou copolymères) sont des réseaux tridimensionnels. La structure chimique exacte d'un type de carbomère particulier dépendra de nombreux facteurs opératoires durant la phase de polymérisation parmi lesquels la nature et le niveau de concentration de l'agent réticulant, la nature du solvant, la concentration en solides durant la polymérisation, la température et la durée de polymérisation, la température et la durée de l'opération de séchage et d'autres facteurs liés au procédé de polymérisation. Les différences de structures tridimensionnelles peuvent conduire à des différences subtiles ou parfois importantes dans les performances finales de la résine. Les différences en termes de composition chimique des différents grades de carbomère sont quant à elles très petites et le plus souvent insignifiantes.

L'utilisation de résines polymériques efficaces a conduit à des avancées spectaculaires dans le domaine de la technologie de la formulation dans les années 1980 et 1990. Une stabilité accrue des détergents liquides et d'autres applications nouvelles ont été rendues possibles grâce à l'incorporation de très petites quantités de polymères à base d'acides polyacryliques modérément

réticulés. En raison de leur multifonctionnalité (ils sont à la fois agent viscosifiant, agent de suspension, stabilisent les émulsions,...), de leur profile rhéologique unique (pseudoplastique) et de leur large compatibilité, ces substances sont devenues le polymère prédominant pour la stabilisation de détergents liquides [13].

L'histoire de l'utilisation des carbomères, la chimie des résines de carbomères, les propriétés des poudres et dispersions aqueuses de résines de carbomères, la rhéologie des systèmes contenant des carbomères, les mécanismes d'action des carbomères et l'influences des électrolytes sur les propriétés des carbomères sont largement documentées dans la littérature [13].

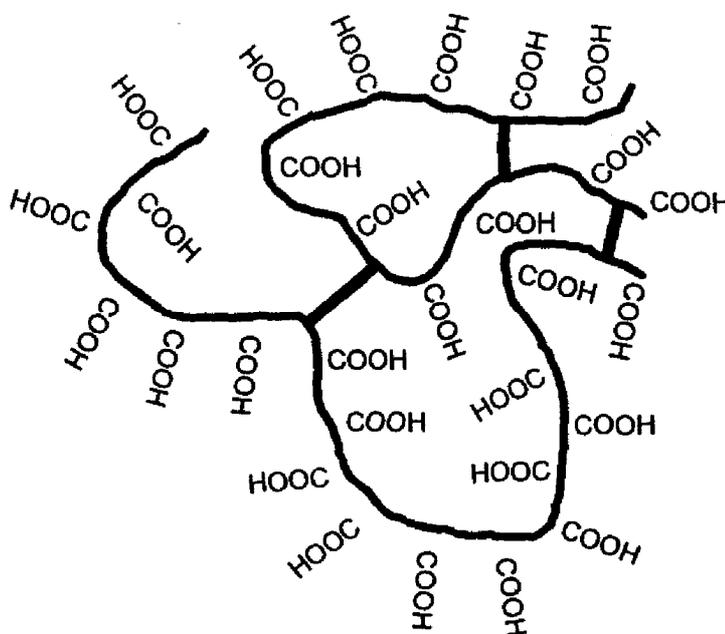


Fig. 3- Structure d'un fragment de résine de carbomère.
Monomère : acide acrylique. Agent réticulant : polyéther de polyalkényl [13]

4. Nature des interactions polymère-tensioactifs

4.1 - Introduction

Dans la pratique, les polymères et les agents de surfaces sont employés pour obtenir divers effets – émulsification, floculation, stabilité colloïdale, contrôle de la rhéologie et d'autres.

Dans certains cas, on peut s'attendre à un phénomène de synergie entre polymère et tensioactif, phénomène dû à l'interaction entre ces deux espèces.

Actuellement, il existe un large consensus sur le fait que les interactions polymère-tensioactif sont le résultat d'un équilibre fin entre les interactions hydrophobiques, hydrophiliques et électrostatiques [15] [16].

La nature particulière de l'interaction entre un polymère et un tensioactif en solution aqueuse est généralement déterminée par les facteurs suivants : signe et valeur de la charge de chaque composé, hydrophobicité ou hydrophilidé du polymère, le degré de substitution pour un polymère fonctionnalisé, longueur et rigidité de la chaîne polymérique et de la chaîne hydrocarbonée (partie hydrophobe) du tensioactif. La question sans doute la plus importante ici est la relation entre les charges portées par le polymère et le tensioactif. Divers cas possibles peuvent se présenter comme le montre le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Combinaisons possibles de polymères et tensioactifs dans les solutions

| Polymère | Cationique | Anionique | Neutre |
|-------------|------------|-----------|--------|
| Tensioactif | | | |
| Cationique | S+P+ | S+P- | S+P° |
| Anionique | S-P+ | S-P- | S-P° |
| Neutre | S°P+ | S°P- | S°P° |

Comme cela a été mentionné plus haut, c'est l'interaction électrostatique qui joue généralement un rôle prépondérant dans les systèmes polymère-tensioactif. Les combinaisons surfactif ionique-polymère nonionique et les systèmes ayant des charges opposées sont les systèmes qui ont été les plus étudiés et qui trouvent les plus larges applications.

Selon la classification donnée par Lindman et Thalberg [17] pour les interactions polymère-tensioactif en solution, le domaine de concentration dans lequel l'étude est menée est

important puisque différents aspects relatifs aux interactions polymère-tensioactif sont étudiés à différentes concentrations. Les concentrations élevées sont utiles pour étudier des cas d'applications pratiques tandis que les études fondamentales qui cherchent à élucider les mécanismes des interactions, les comportements aux interfaces et la formation possible de complexes sont principalement menées dans le domaine des faibles concentrations.

4.2 - Comment interagissent les polymères et les agents de surface ?

D'une façon analogue aux interfaces solide-liquide, les polymères solubles dans l'eau ont tendance à provoquer l'agrégation des tensioactifs. Dans le cas bien connu des interfaces solides liquide, ce phénomène est aisément expliqué en considérant les interactions électrostatiques entre d'une part la surface qui peut être hydrophile ou hydrophobe et la « tête » polaire du tensioactif qui sera orientée de manière à favoriser l'attraction. La figure 10 montre une vue schématique des structures formées par les tensioactifs adsorbés sur selon la nature de la surface.



Fig.4 : Représentation schématique des structures formées par les molécules de tensioaction adsorbées au-dessus de la CMC. (a) sur une surface hydrophile ; (b) sur une surface hydrophobe

Une chaîne polymérique longue et flexible alternant des portions hydrophobes et hydrophiles, offre, lorsqu'elle est placée en solution avec un tensioactif, de nombreuses opportunités d'interaction avec les molécules de ce dernier. D'une part, les parties hydrophile d'un polymère nonionique peuvent interagir avec les têtes polaires du tensioactif par un phénomène d'association ion-dipôle et ceux d'un polymère ionique par attraction électrostatique. D'autre part, les parties hydrophobes du polymère procurent un environnement énergétiquement favorable pour des interactions avec la chaîne hydrophobe (la queue) du tensioactif. Tous ces mécanismes débouchent sur des schémas d'association où la charge électrique est « masquée »

(phénomène d'écran) et où peu de segments hydrophobes sont exposés à la phase aqueuse, c'est-à-dire vers des états énergétiquement favorables.

4.3- Quelques conséquences sur des propriétés caractéristiques

Ces interactions vont induire des modifications des propriétés colligatives des tensioactifs. Lorsqu'un polymère est ajouté à une solution d'agent de surface, on observe par exemple une chute de la concentration micellaire critique. Les modifications de la tension superficielle sont les plus illustratives comme le montre la figure 5 [18].

Sur cette figure, T_1 représente la Concentration d'Agrégation (ou d'Association) Critique (CAC). Elle correspond à la concentration du début d'association du tensioactif avec le polymère. Cette concentration peut également être détectée par d'autres techniques expérimentales telles que les mesures de conductivité ou des techniques de fluorescence.

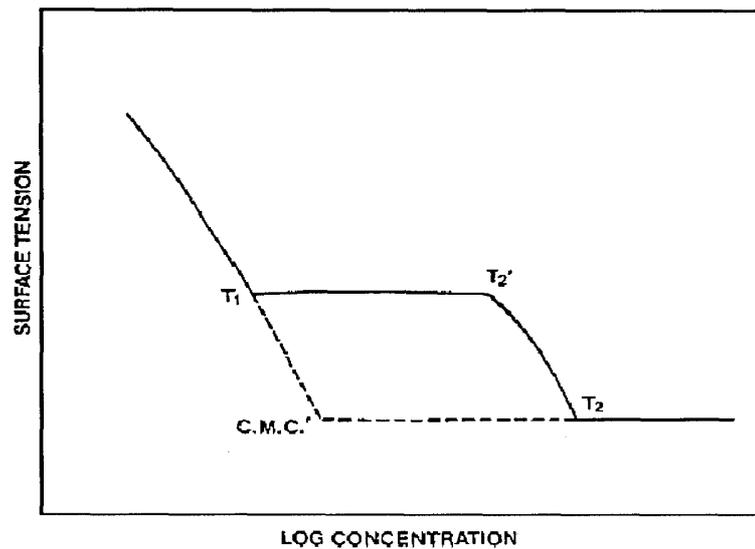


Fig. 5 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensioactif, en présence (traits pleins) et en absence (segments en tirets) d'un polymère [18].

Les processus qui ont lieu au sein de la solution au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente sont schématisés sur la figure 4 [19].

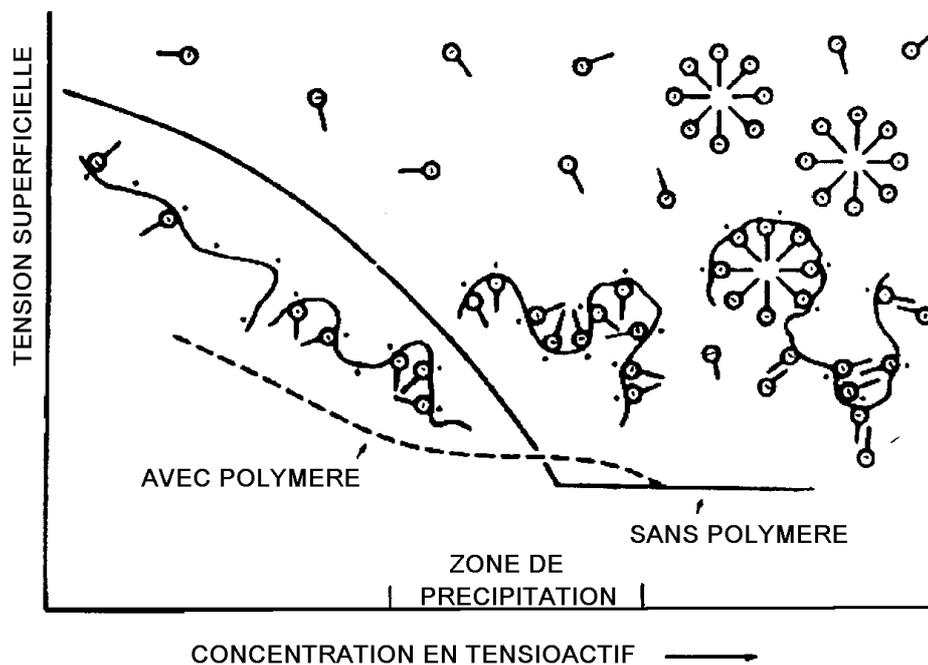


Fig. 6 : Illustration du processus d'interaction entre un polymère et un agent de surface en solution [19].

Nous pouvons voir que la CAC représente bien la concentration du tensioactif (à une concentration en polymère donnée) où un complexe entre le polymère et l'agent de surface commence à se former, importe peu qu'il s'agisse au départ de molécules de tensioactif individuelles ou d'agrégats de molécules de tensioactifs qui interagissent en premier. Au fur et à mesure que la concentration en tensioactif est augmentée, les molécules de tensioactifs continuent à s'associer avec le polymère jusqu'à ce que la concentration T_2' est atteinte, concentration à laquelle le polymère devient saturé en molécules de tensioactif. Cette concentration est quelquefois désignée point de saturation du polymère (PSP). En augmentant encore la concentration en tensioactif au-delà de ce point, on atteint la concentration de saturation totale, désignée par T_2 sur la figure 11. Il est facile de voir, à partir de cette figure que cette concentration T_2 est égale à la somme du Logarithme de la différence ($T_2' - T_1$) et de la CMC' (cmc du tensioactif en absence de polymère). La concentration T_2 peut donc être interprétée comme étant la cmc « classique » du tensioactif à la concentration donnée en polymère ajouté. Les concentrations cmc et cac sont faiblement dépendantes de la concentration en polymère ajouté et pratiquement indépendantes de la masse moléculaire du polymère [20].

$T_2 > CMC'$ – peut être mal interprété comme si le polymère augmentait la cmc du tensioactif. Pourtant, les modifications caractéristiques des propriétés colligatives ont lieu déjà à la concentration d'agrégation critique (cac) qui est inférieure à la cmc pour tous les systèmes polymère-tensioactifs. Par conséquent, il est vrai que l'addition de polymère « abaisse » la cmc du tensioactif. Cet abaissement est révélateur de l'intensité de l'interaction entre le tensioactif et le polymère. Il peut être inférieur à un ordre de grandeur pour les systèmes S-P^o ou S+P^o et peut atteindre plusieurs ordres de grandeurs pour les systèmes S-P+ et S+P-. Par exemple, le système SDS/PVP (polymère nonionique) a une cac de 2,6 mM, c'est-à-dire une valeur trois fois plus faible que la cmc du SDS [20].

4.4 Moteur de la formation des complexes polymères-tensioactifs

Avant de nous intéresser à l'interaction polymère-tensioactif, il est utile de considérer dans un premier temps le phénomène d'auto-association, c'est-à-dire la micellisation, d'un tensioactif ionique classique comme le SDS. Le moteur dominant de l'association est la réduction de l'aire de contact entre l'eau et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif. Cependant, la micellisation résulte d'un équilibre délicat entre plusieurs forces favorisant ou s'opposant à l'interaction.

En particulier, la force principale résistante à l'agrégation est la répulsion électrostatique entre têtes polaires chargées quand ces dernières sont rassemblées à la périphérie de la micelle. La forte densité de charge résultante dans cette zone va favoriser la condensation des contre-ions pour diminuer le potentiel électrostatique et la répulsion entre les têtes. Ne serait-ce que pour des raisons de contraintes géométriques, il est important de garder à l'esprit que dans le modèle des micelles sphériques, la distance entre têtes polaires à la périphérie de la micelle est considérable à une échelle moléculaire. Une fraction de cette surface sera couverte de contre-ions mais une partie majoritaire sera constituée de chaînes hydrocarbonées exposées à l'eau, ce qui est une situation énergétiquement très défavorable (Figure 7).

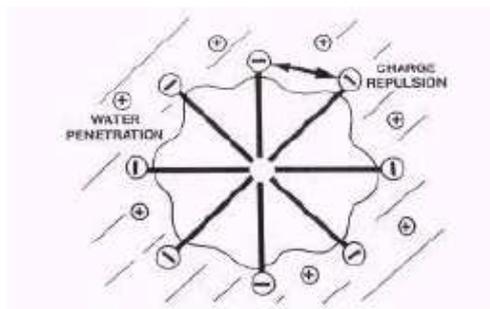


Fig. 7 : Représentation schématique d'une micelle de tensioactif anionique comme le SDS d'après Goddard-1993

En conséquence, tout agent capable de réduire l'une et/ou l'autre des interactions défavorables (répulsion entre les têtes ou grande surface de contact eau-chaînes hydrocarbonées) va promouvoir la micellisation. Une première méthode classique est l'introduction de sel qui va réduire les répulsions entre têtes et une seconde est l'addition d'un cotensioactif de type alcool à chaîne courte qui va s'insérer dans la micelle.

Considérons maintenant un polymère neutre hydrosoluble composé typiquement de zones hydrophiles et de régions hydrophobes. Si la macromolécule est suffisamment flexible, alors il est possible d'envisager une configuration permettant à la fois une association ion-dipôle entre la tête ionique du tensioactif et la partie hydrophile de la chaîne de polymère et un contact entre les régions hydrophobes du polymère et l'aire hydrocarbonée de la micelle exposée à l'eau. Cette configuration permet d'atténuer les répulsions électrostatiques et de diminuer l'aire hydrocarbonée exposée à l'eau. Il est possible, grâce au modèle d'interaction entre un polymère neutre et des tensioactifs ioniques développé par Ruckenstein et Nagarajan, de calculer les valeurs de la CAC de différents systèmes à partir d'un certain nombre de paramètres [21].

4.4.1 Structure des complexes polymères neutres tensioactifs anioniques

La structure permettant de relaxer une partie des deux contraintes décrites envisagée par différents auteurs est appelée structure de chapelet. Elle est constituée d'une macromolécule décorée de micelles de tensioactifs (Figure8) [22]. Cabane et Duplessix ont étudié en détails par

diffusion des neutrons aux petits angles la structure de complexes POE-SDS [23]. Ils en déduisent en particulier la stœchiométrie des chapelets ainsi que les différentes tailles caractéristiques associées tant du point de vue du polymère que du tensioactif.

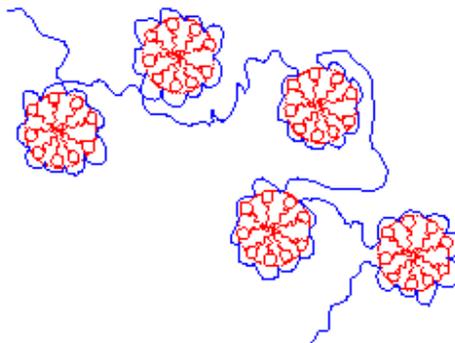


Fig. 8 : Représentation schématique de la structure de chapelets

4.4.2 Remarques sur la formation de complexes polymère-tensioactifs

La formation de chapelets, c'est-à-dire de micelles de tensioactifs liées à la chaîne de polymère est énergétiquement plus favorable que l'auto association des molécules amphiphiles ce qui se manifeste par une concentration d'agrégation critique (CAC) plus basse que la concentration micellaire critique (CMC).

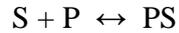
Plusieurs conditions sont liées à la formation de la structure de chapelets :

- cette structure nécessite des chaînes de polymère suffisamment longues avec un squelette flexible - plus le polymère est hydrophobe et plus l'interaction avec les tensioactifs aura lieu tôt à la fois en termes de concentration en tensioactifs et de longueur minimale de la chaîne de polymère. Parallèlement, les macromolécules très peu hydrophobes comme le PAM interagissent peu avec les tensioactifs.
- l'association avec les tensioactifs est renforcée quand, à l'interaction hydrophobe, s'ajoute une interaction hydrophile. C'est le cas du PVP avec les tensioactifs anioniques car ce polymère présente un résidu de charge positive sur chaque monomère qui permet une attraction électrostatique forte avec les têtes polaires de charge opposée.

4. 5 Degré de liaison

Un autre paramètre important pour caractériser les associations polymère-tensioactif est représenté par le degré de liaison (β). Ce paramètre peut être déterminé par des mesures en utilisant diverses techniques (électrodes ion-sélectives, dialyse) aux faibles concentrations en

polymère. Le degré de liaison est équivalent au nombre de moles de tensioactif liées par mole de sites de liaison du polymère. La réaction d'association peut s'écrire comme suit :



où k représente la constante de liaison.

Le degré de liaison β pour des sites identiques et indépendants est donné par l'équation de Langmuir :

$$\beta = \frac{KC_s}{1 + KC_s}$$

4.6 Comportement rhéologique des systèmes polymère – tensioactif

De nombreux mélanges d'agents tensioactifs et de polymères sont utilisés dans la pratique industrielle afin de conférer aux produits finis des propriétés rhéologiques particulières qui dépendent des applications spécifiques. L'addition d'un polymère a pour rôle le plus souvent d'apporter un effet « épaississant » au mélange final [24].

A une échelle macroscopique, une interaction polymère tensio-actif conduit habituellement à un accroissement de la viscosité de plus en plus prononcé avec l'augmentation de la concentration en polymère ou de la température [24].

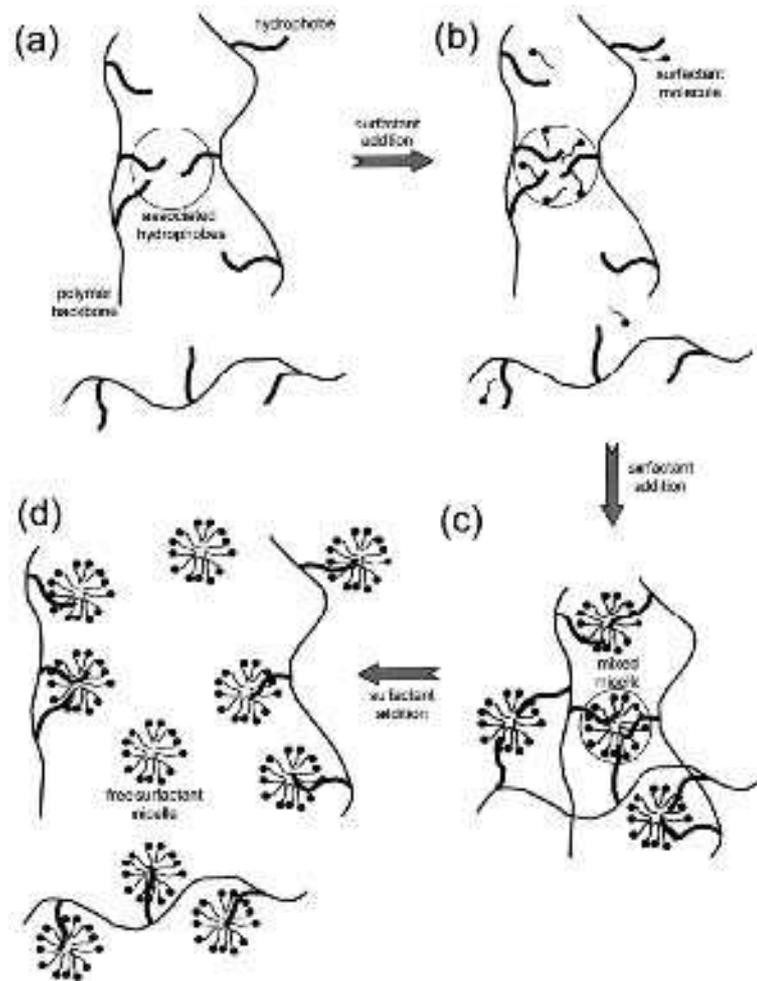


Fig.9 : Schéma montrant les interactions entre des agents tensio-actifs et des polymères hydrophobiquement modifiés (HMP). (a) L'association entre les parties hydrophobes du polymère a lieu en l'absence de l'agent tensio-actif. (b) Les agents tensio-actifs introduits se lient aux zones hydrophobes créées par les parties hydrophobes du polymère. (c) L'addition supplémentaire d'agents tensio-actifs conduit à la formation de micelles mixtes tensio-actif / parties hydrophobes du polymère qui constituent les points de raccordement de tout le réseau.se reliant de réseau. (d) Eventuellement, le nombre des micelles devient plus grand que le nombre des parties hydrophobes du polymère, ce qui conduit à la perte de la réticulation des chaînes de polymère [24], [25].

On observe un comportement rhéologique nettement différent pour les solutions de polymères hydrophobiquement modifiés auxquelles on ajoute un peu d'agent tensio-actif (figure 9). La variation de viscosité est attribuée à la tendance qu'ont les agents tensio-actifs à se réunir aux parties hydrophobes des polymères et au réarrangement de la structure de la solution due à la

formation de micelles mixtes [24], [25].

Le comportement de tels systèmes est représenté schématiquement sur la figure 10 ci-dessous

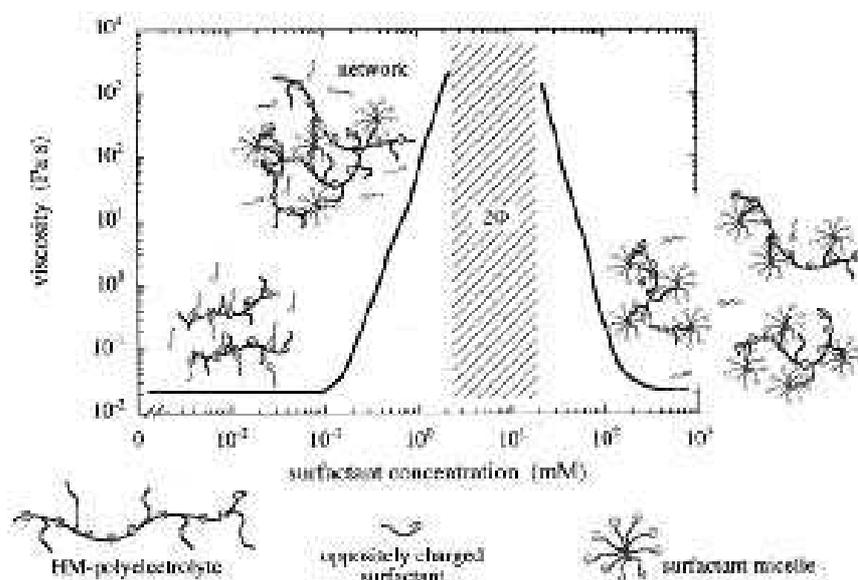


Fig. 10: Formation d'un réseau d'association dans les mélanges d'agents tensio-actif et de polymère hydrophobiquement modifié de charges opposées.

L'addition de l'agent tensio-actif conduit à un accroissement la viscosité du système de plusieurs ordres de grandeur (avec la crête de viscosité se produisant généralement à proximité de la CAC), puis, à des concentrations plus élevées en tensioactif, à une chute de la viscosité. Cette variation particulière de la viscosité est liée à la composition des micelles mixtes formées durant le processus d'association polymère-tensioactif [24]. Pour obtenir la réticulation du système, et par conséquent un effet viscosifiant significatif, chaque micelle devrait englober au minimum deux tronçons hydrophobes du polymère. Ceci a lieu aux faibles concentrations en tensio-actif, les micelles mixtes jouant le rôle de points de connexion entre les différentes chaînes du polymère du réseau de transition ainsi formé. L'addition supplémentaire d'agent tensioactif conduit à une stœchiométrie où il ne subsiste que peu de tronçons hydrophobes dans les micelles pouvant assurer la connectivité entre les chaînes de polymère, d'où la perte de cette connectivité et la chute de la viscosité qui en découle [24].

Dans le cas décrit ici, impliquant un polymère (polyélectrolyte) et un agent tensio-actif de charges opposées, les interactions conduisent généralement à une séparation de phase associative. Le comportement se caractérise par trois régions distinctes au fur et à mesure que l'on ajoute le : (i) une région monophasée où le polymère est en excès ; (ii) une zone de précipitation, où le rapport surfactant/polymère (en termes de charges électriques) est voisin de la neutralisation et (iii) de nouveau une région monophasée. Dans cette troisième zone, la redissolution du complexe peut avoir lieu, un phénomène qui a été attribué à l'inversion de charge du complexe par un excès d'agent tensio-actif. Cette région cependant, peut être inaccessible si la densité de charge du polymère est trop élevée. La séparation de phase présentée ici se produit près du maximum de viscosité. C'est le cas quand le polymère n'est pas suffisamment chargé et, par conséquent, la neutralisation des charges a lieu aux faibles concentrations en agent tensio-actif.

Le comportement rhéologique des systèmes mixtes polymère-tensioactif dépendra beaucoup de la concentration en polymère et sera considérablement influencé quand des effets électrostatiques entrent en jeu.

Généralement, pour les polymères non ioniques, les agents tensio-actifs non ioniques auront un effet peu marqué sur la viscosité du système, tandis que les agents tensio-actifs anioniques auront un effet plus marqué que celui des agents cationiques. [24], [26]

4.7 Comportement des phases dans les systèmes polymère- tensioactif.

Dans les applications industrielles comportant des mélanges de polymères et de tensioactif, le polymère est ajouté le plus souvent dans le but de conférer des propriétés rhéologiques désirées, tandis que le tensioactif joue souvent le rôle d'agent solubilisant. Dans de tels mélanges, la séparation des phases macroscopiques peut se produire, ce qui est souvent un inconvénient majeur. C'est quelquefois un avantage, lorsque le tensioactif est délibérément ajouté dans le but de provoquer une séparation de phases.

Le comportement de phase d'un système ternaire polymère- tensioactif-solvant va dépendre essentiellement de la balance entre les interactions des espèces en présence. Deux grandes classes de démixtion peuvent être distinguées du point de vue des phénomènes de séparation ayant lieu et l'on y distingue des phénomènes de séparation de phase dite « associative » dans laquelle une phase diluée est en équilibre avec une autre plus concentrée (à la fois en polymère et en tensioactif) ainsi que des phénomènes de séparation de phase « ségrégative » [27] dans laquelle chacune des deux phases est enrichie en un des solutés.

Ces deux types de séparation sont indiquées schématiquement dans la Fig.9. Cette terminologie a été introduite pour la première fois par Piculell et Lindman [28] qui avait mis en avant l'idée qu'une micelle est également caractérisée par de hauts poids moléculaires, et fait le parallèle entre le comportement d'un système polymère-tensioactif polymère et celui de mélanges de polymères.

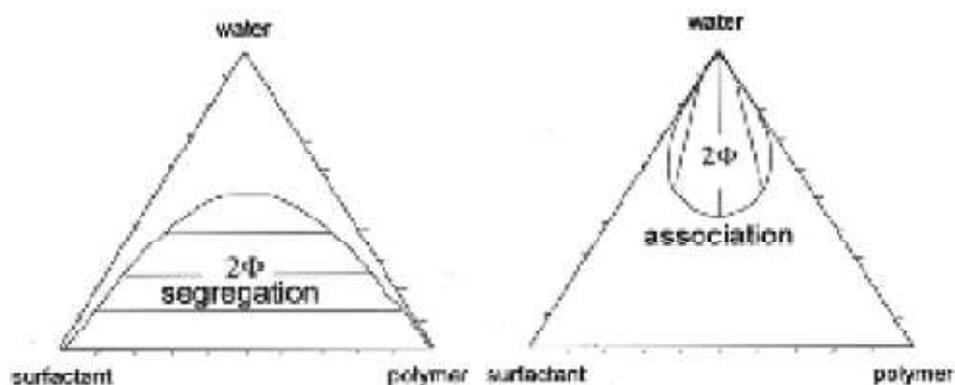


Fig.11 : Séparations de phases dans un système ternaire eau-tensioactif-polymère.

Tableau 2 : Comportement des phases dans les systèmes tensioactif - polymère [28]

| Polymer/ surfactant system ^a | Type of separation ^b |
|--|---|
| P^0/S^0 | Segregation Possible association for less polar polymers (at high temperatures) |
| P^0/S^1 or P^0/S | Miscibility |
| P^-/S^0 or P^-/S^0 | Segregation or association with added electrolyte |
| P^-/S^+ or P^-/S^- | Miscibility |
| P^-/S^- or P^-/S^+ | Segregation or association with added electrolyte |
| | Segregation |
| | Association |
| | Miscibility with added electrolyte |
| | Segregation at high electrolyte concentrations |

Nous résumons ci-après, un aperçu global sur les séparations de phase dans différents systèmes polymère-tensioactifs en solution aqueuse. Le comportement général des phases d'un système Polymère-tensioactif en solution dans l'eau est résumé dans le **tableau 2** ci-dessus. Le

type de séparation de phase est déterminé par les conditions externes (température, présence d'électrolyte) ainsi que les propriétés « intrinsèques » du polymère et du tensioactif (charge, degré de polymérisation, natures du polymère et du tensioactif, charge du groupement polaire du tensioactif, nombre d'association des micelles du tensioactif). Les séparations de phases ségréгатives sont généralement observées dans le cas des mélanges polymère nonionique-tensioactif nonionique et également dans les cas de systèmes polymère-tensioactif de même charge. Les séparations de phases dites associatives ont lieu en revanche dans les systèmes polymère-tensioactif de charges opposées dans lesquels le polymère et le tensioactif forment souvent des complexes insolubles [28].

Une description plus détaillée des diagrammes de phases des systèmes ternaires comportant des tensio-actifs et des polymères est disponible dans la littérature [28].

4.8 Influence de la température

Dans le domaine des interactions-polymères-tensioactifs, peu d'études se sont focalisées sur l'influence de la température. Cet effet, lorsqu'il est mesurable, dépend du couple polymère – tensioactif étudié. Ainsi, dans le cas des systèmes tensioactifs non ioniques - polymère anionique (alcools gras éthoxylés-acide polyacrylique), des études montrent que la concentration micellaire critique diminue avec une élévation de température, tandis que cette dernière est sans effet sur la concentration d'agrégation critique (point T1 de la figure 5, section 4.3 plus haut) dans le domaine de 4 à 38 °C exploré [24]. De même, le nombre de groupements d'oxyde d'éthylène du tensioactif est sans effet sur la CAC, alors que cette CAC dépend fortement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Les auteurs avancent quelques hypothèses pour expliquer ces phénomènes. En particulier, les liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques du polymère et les groupements d'oxyde d'éthylène du tensioactif joueraient un rôle prépondérant dans la stabilisation du complexe.

PARTIE EXPERIMENTALE

5. Partie expérimentale

5.1 Introduction

L'effet d'un polymère anionique sur les performances d'un détergent liquide a fait l'objet d'une recherche au sein du Laboratoire. Les résultats de l'étude ont permis de mettre en évidence l'interaction entre ce polymère et la matière active anionique. L'objectif de la présente étude est de tenter de quantifier ces interactions en étudiant les comportements à l'échelle macroscopique de mélanges binaires (combinaison de polymère anionique avec des tensioactifs purs anioniques et cationiques).

Les mélanges seront évalués à l'aide de propriétés physicochimiques facilement accessibles telles que la tension superficielle, la conductivité électrique, la turbidité et la viscosité.

5.2 Matériels et produits

-La caractérisation des mélanges a été faite à l'aide des instruments suivants :

-Tensiomètre de Nouys de marque Central Scientific Co. pour les mesures de tensions superficielles ;

-Conductimètre de marque Eutech Instruments, modèle Cyberscan CON 200 pour les mesures de conductivités électriques ;

-Turbidimètre de marque WTW modèle TURB 555 pour les mesures de turbidité ;

-Viscosité réalisées à l'aide du Rhéomètre de Brookfield (modèle DV-I+ viscosimeter).

Les produits chimiques suivants, de qualité analytique, ont été utilisés tels quels
Polymère : Acide polyacrylique (MM= 1 250 000, pureté : 99% min, Aldrich). L'acide est neutralisé par l'hydroxyde de sodium jusqu'à pH neutre ou légèrement basique lors de la préparation des mélanges binaires polymère-tensioactif.

Tensioactif anionique : laurylsulfate de sodium de qualité analytique (pureté = 99 %, MERCK)

Tensioactif cationique : CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium de qualité analytique (pureté 95% min fabriqué par Hopkins & Williams).

5.3 Préparation des mélanges et domaine des concentrations étudié.

Nous avons préparé des mélanges binaires de compositions centésimales massiques fixes en polymère et variables en agent tensioactif. Les concentrations en polymère et en tensioactif

sont généralement faibles et voisines de la millimole/L. Les effets d'interactions sont en effet décelables à partir des très faibles concentrations.

Des quantités de 100 ml d'échantillon sont préparées comme suit :

La quantité nécessaire de polymère est ajoutée à de l'eau distillée sous agitation modérée. On laisse reposer avant de procéder à la neutralisation à l'aide d'une solution de NaOH 0,1 N. Les agents tensioactifs sont ensuite ajoutés sous agitation modérée jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

5.4 Résultats et discussions

5.4.1 Mélanges Tensioactif anionique - Polymère anionique

5.4.1.1 Tension superficielle

Nous avons utilisé le tensiomètre Nouys (figure 12) pour étudier les variations de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif, les résultats sont donnés dans la figure 13 ci-dessous :



Fig12 : Tensiomètre de Nouys de marque Central Scientific Co.

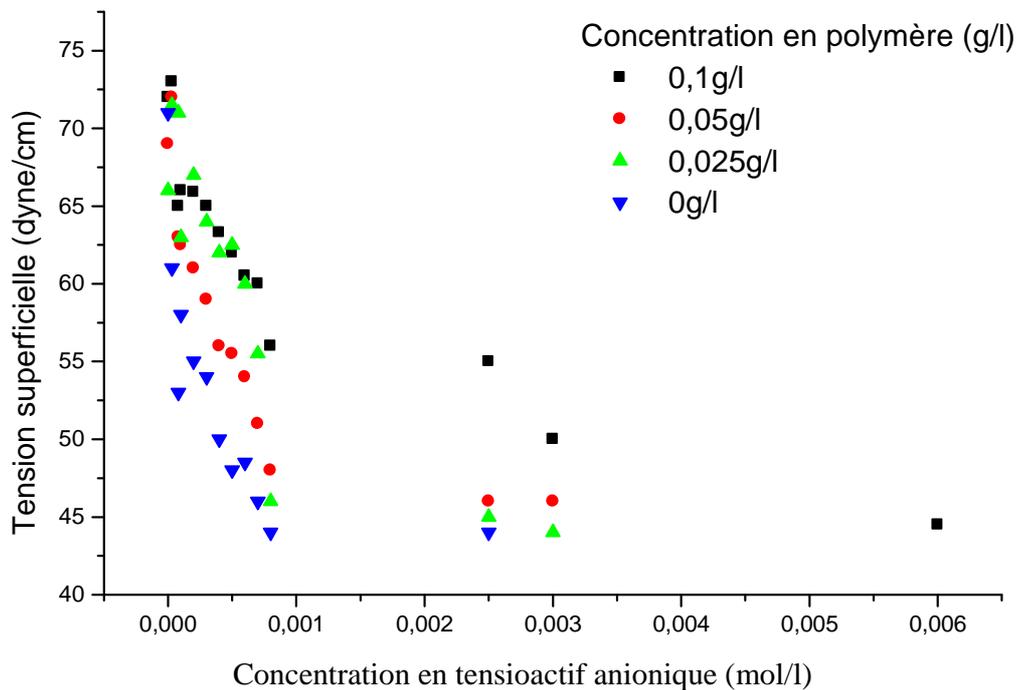


fig.13 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de SLS à différentes concentrations massiques de polymère (polyacrylate de sodium).

Commentaires : En absence de polymère, lorsque la concentration en tensioactif augmente, la tension superficielle diminue jusqu'à atteindre une certaine concentration correspondant à la CMC. A partir de cette valeur, la tension superficielle reste pratiquement constante.

D'après cette figure, la concentration micellaire critique de ce tensioactif anionique est voisine de $0,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Lorsqu'on ajoute le polymère, on constate que quelle que soit la concentration en tensioactif, toutes les courbes présentent une allure similaire. Nous remarquons toutefois, que la CMC a tendance à se décaler vers les valeurs plus grandes au fur et à mesure de l'addition du polymère, ce qui est un résultat prévisible (voire le tableau 1 annexe A).

En revanche, il est difficile de repérer les concentration d'agrégation critique (CAC), les valeurs se situant en générale dans des domaine concentration très faible. Pour une concentration de 1 g/L en polymère, on distingue toutefois une nette coupure à une concentration en tensioactif voisine de $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l qui pourrait correspondre à la CAC, c'est-à-dire au début de l'association entre le polymère et le tensioactif.

5.4.1.2 Conductivité électrique

Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre de marque Eutech, modèle Cyberscan CON 200 (figure 14). Les résultats sont donnés sur la figure 15.



Fig.14 : Conductimètre de marque Eutech, modèle Cyberscan CON 200.

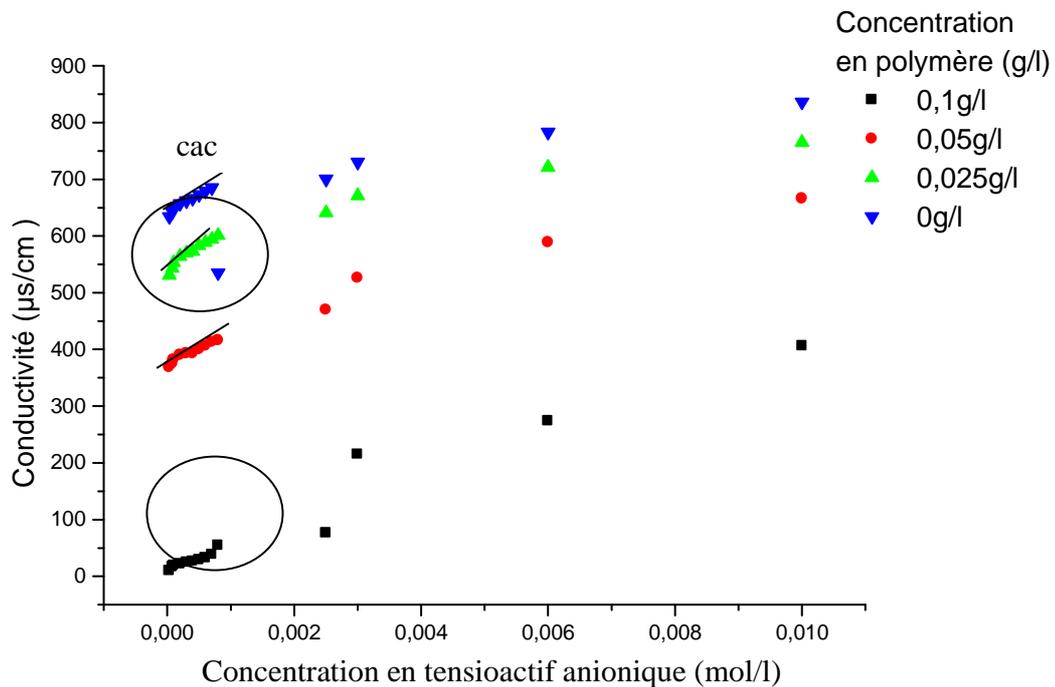


fig.15 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en tensioactif SLS pour différentes concentrations massiques du polymère.

Commentaires : La Figure 15 représente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration de tensioactif LAS en absence et en présence du polymère.

Sur cette figure, on distingue, une cassure au voisinage d'une concentration voisine de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l correspondant à la CMC (en absence de polymère) ou à la ACMC (concentration micellaire critique apparente). D'autre part, on constate que la conductivité électrique augmente à fur et à mesure qu'on augmente la concentration en polymère, ce qui est un résultat prévisible, le polymère étant un polyélectrolyte.

Il devient possible de repérer la CMC (en absence de polymère ainsi que la concentration d'agrégation critique (CAC). Il suffit pour évaluer cette dernière de tracer la tangente de la courbe sur la première portion(zone diluée) et de noter la valeur où la courbe décroche par rapport à cette tangente. On peut voir que la CAC est toujours en deçà de la CMC puisqu'elle se situe aux environs de $0,110^{-3}$ mol/L (figure15).

5.4.1.3 Turbidité:

Les mesures de turbidité des mélanges polymère-tensioactif ont été effectuées à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW modèle Turb555 (figure 16). Les résultats des mesures sont présentés dans la figure 16.



Fig.16: Turbidimètre de marque WTW modèle 555

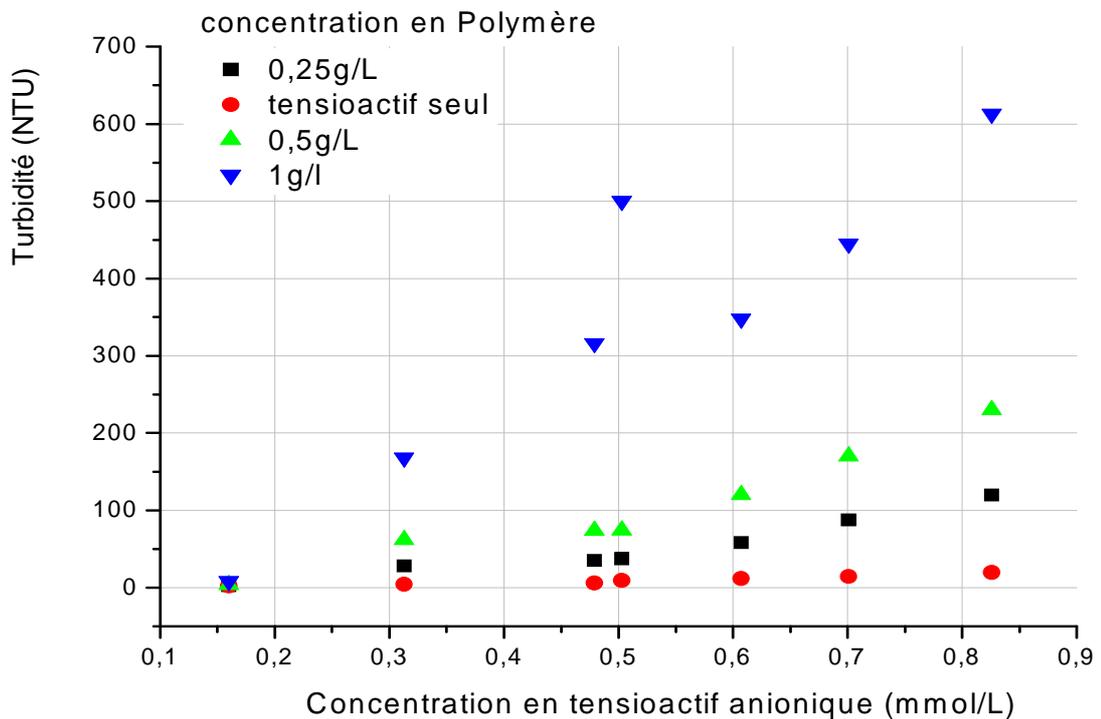


fig. 17 : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration de SLS pour différentes concentrations massiques de polymère.

Commentaires : D'après l'allure des courbes de la figure 17, on voit que, en l'absence de polymère, ou aux faibles concentrations de ce dernier (jusqu'à 0,25 g/l), la turbidité ne varie pas de manière significative, d'autant plus que les concentrations en tensioactif sont faibles, en dessous de la CMC du SLS ($CMC = 0,8 \cdot 10^{-3}$ mole/L). La turbidité augmente dès que les micelles commencent à se former.

Au fur et à mesure de l'ajout de polymère, on note les effets d'interaction entre le polymère et le tensioactif à travers les variations de la turbidité. Il se forme des agrégats qui accroissent la turbidité. A une concentration de 1 g/l, la variation de la turbidité n'est plus monotone et il devient plus difficile d'interpréter les différentes phases susceptibles de se former pour un système donné. La nature des phases d'un système ternaire eau-polymère-tensioactif dépend de l'équilibre qui existe entre les différentes espèces en présence [19].

5.4.1.4 La viscosité cinématique

La même observation peut être faite en examinant les résultats de mesures de viscosité réalisées à l'aide du Rhéomètre de Brookfield (modèle DV-I+ viscosimeter) (figure 18).



Fig.18: Rhéomètre de Brookfield (modèle DV-I+ viscosimeter)

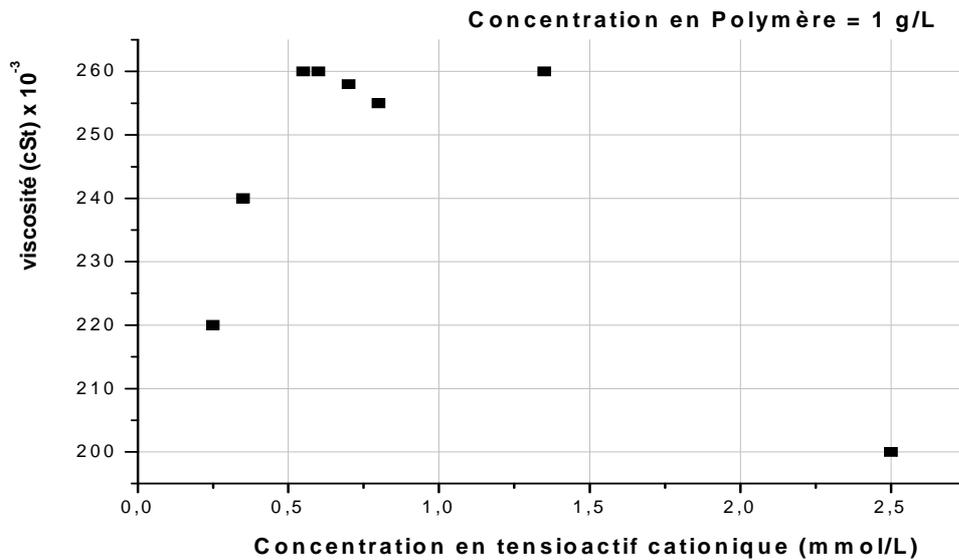


Fig.19 : Evolution de la viscosité du mélange binaire en fonction de la concentration en SLS
(Concentration en polymère = 1 g/L)

Commentaires : Nous constatons que la viscosité augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum au voisinage de 1 millimole/L (concentration en Tensioactif) (fig.19), puis diminue au fur et à mesure de la désintégration des réseaux d'agrégats formés.

L'addition de l'agent tensio-actif conduit à un accroissement la viscosité du système de plusieurs ordres de grandeur (avec la crête de viscosité se produisant généralement à proximité de la CAC), puis, à des concentrations plus élevées en tensioactif, à une chute de la viscosité. Cette variation particulière de la viscosité est liée à la composition des micelles mixtes formées durant le processus d'association polymère-tensioactif [19]. Pour obtenir la réticulation du système, et par conséquent un effet viscosifiant significatif, chaque micelle devrait englober au minimum deux tronçons hydrophobes du polymère. Ceci a lieu aux faibles concentrations en tensio-actif, les micelles mixtes jouant le rôle de points de connexion entre les différentes chaînes du polymère du réseau de transition ainsi formé. L'addition supplémentaire d'agent tensioactif conduit à une stoechiométrie où il ne subsiste que peu de tronçons hydrophobes dans les micelles pouvant assurer la connectivité entre les chaînes de polymère, d'où la perte de cette connectivité et la chute de la viscosité qui en découle.

5.4.2 Mélanges tensioactif cationique – polymère anionique

Dans cette partie de notre étude, nous avons évalué les effets d'interaction entre le polymère polyélectrolyte anionique (polyacrylate de Na) avec un tensioactif cationique très répandu : le Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB).

5.4.2.1 Tension superficielle :

La Figure 19 représente l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactif cationique, en présence de différents teneurs en polymère.

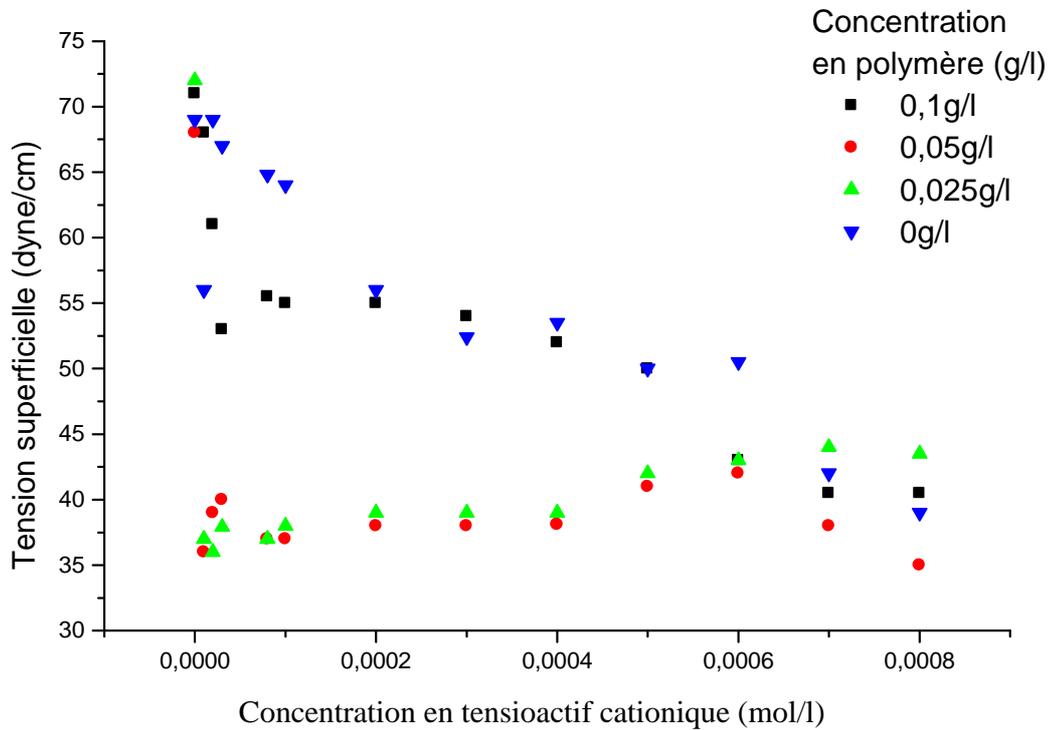


Fig. 20 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de solutions de CTAB à différentes concentrations massiques de polymère (polyacrylate de sodium).

Commentaires : D'après ces courbes (nous remarquons que l'influence du polymère n'est pas très claire, les courbes de concentrations ne suivent pas de tendance évidente. Cependant, nous pouvons repérer la CAC, en examinant les courbes séparément. Pour une concentration en polymère de 0,25 g/L, la courbe décroche à une concentration voisine de $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/L (valeur de la CAC). Pour 0,5 g/L la courbe indique une CAC voisine de $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L de même que pour la concentration de 1g/L en polymère, Notons toutefois que les mesures de tension superficielle sont particulièrement difficile dès lors que le système commence à se viscosifier, ce qui entraîne une diminution de l'homogénéité du mélange qui à sont tour rend difficile la reproductibilité des mesures.

5.4.2.2 Conductivité électrique :

Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre de marque Eutech, modèle Cyberscan CON 200. Les résultats sont donnés sur la figure 20 ci-dessous.

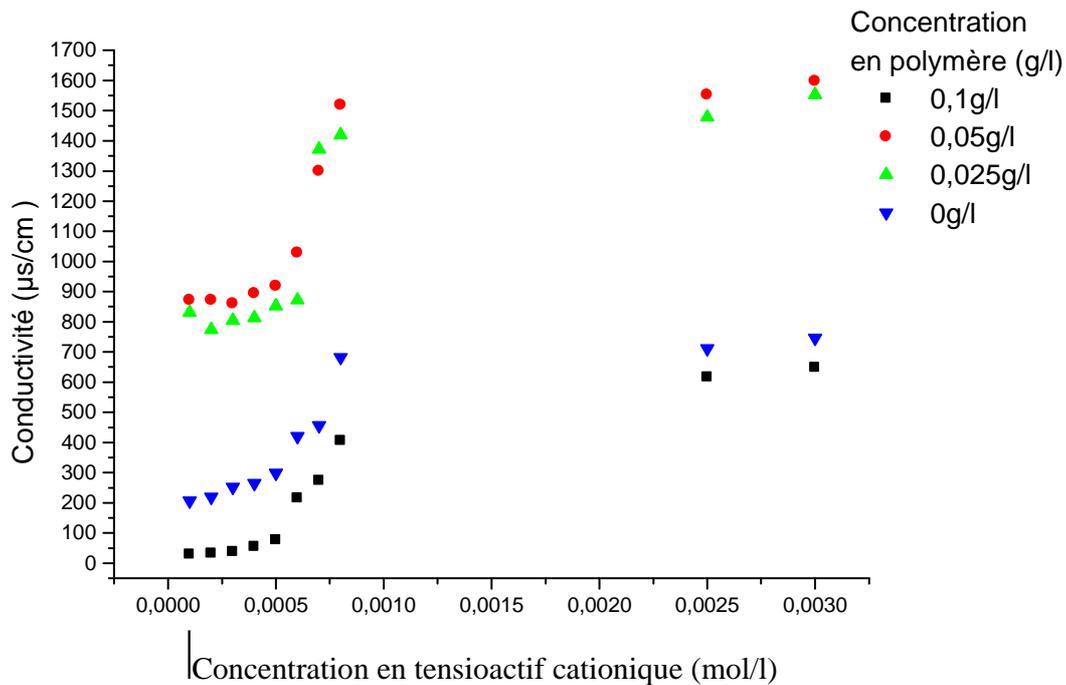


Fig. 21 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration du tensioactif cationique (CTAB) pour différentes concentrations massiques du polymère.

Commentaires : La figure montre que l'ajout de tensioactif à une solution de polymère accroît la conductivité du milieu, ce qui est un résultat prévisible. Une cassure apparaît au voisinage de d'une concentration voisine de $0,8 \cdot 10^{-3}$ mole/L, correspondant à la CMC. On remarque que les courbes s'échelonnent dans l'ordre croissant de la concentration en polymère.

A partir de cette cassure, les phénomènes d'association s'amplifient, ce qui a tendance à stabiliser la conductivité électrique. Il est également difficile de percevoir la CAC dans cette figure.

Des auteurs [20] repèrent la CAC dans le premier point d'inflexion qui se situerait, dans notre cas, au voisinage de $0,6 \cdot 10^{-3}$ mole/L de tensioactif (figure 20).

5.4.2.3 Turbidité

Les mesures de turbidité des mélanges polymère-tensioactif ont été effectuées à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW modèle Turb 555. Les résultats des mesures sont présentés dans la figure 21 ci-dessous.

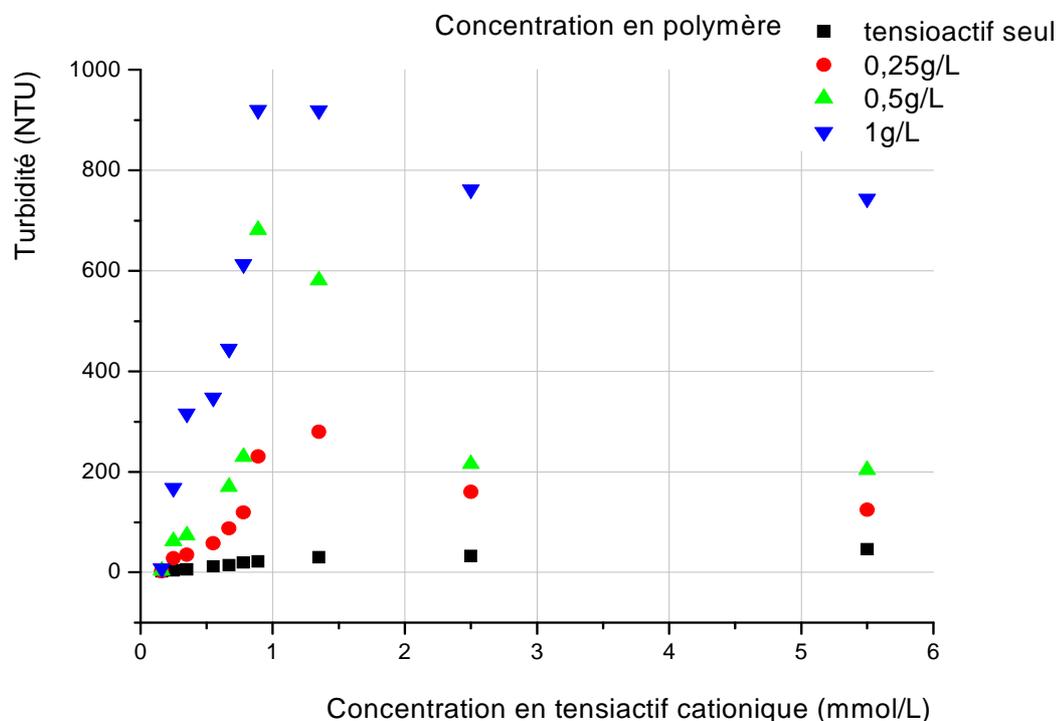


Fig.22: Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en tensioactif cationique à différentes concentrations massiques de polymère.

Commentaires : D'après cette figure, nous voyons que la turbidité augmente progressivement au fur et à mesure de l'addition de polymère (formation progressive d'agrégats). Ceci est un résultat prévisible. Les changements de pente pour toutes les courbes ont lieu au voisinage de la millimole (CMC), ce qui conforte les résultats obtenus par les mesures de tensiométrie. La diminution de la turbidité au-delà de cette CMC s'explique dans notre cas par des phénomènes de précipitations que nous avons par ailleurs observés visuellement (figure 23).



Fig.23 : Phénomènes de précipitation observés ([CTAB] = 1 g/L)

5.4.2.4 Viscosité cinématique

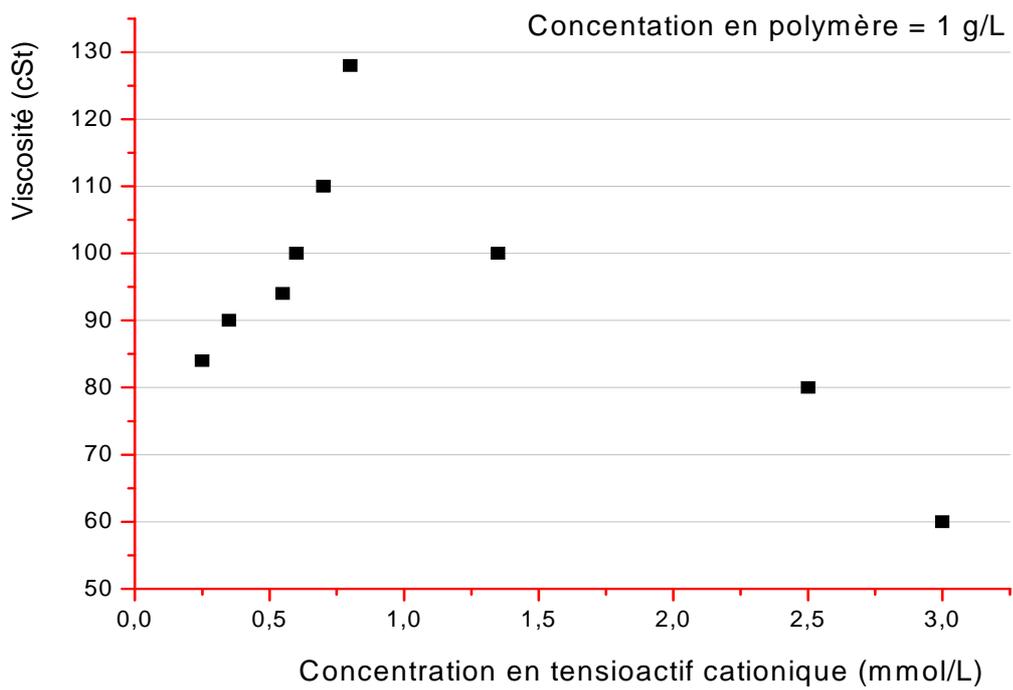


Fig.24 : Evolution de la viscosité du mélange binaire en fonction de la concentration de CTAB ([polymère]= 1 g/L)

Commentaires : L'allure de la courbe est similaire à celle du système polymère-tensioactif de même charge : la viscosité augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum au voisinage de d'une concentration en tensioactif voisine de 1 millimole/L (fig.23), puis diminue lorsque le phénomène de précipitation apparaît, ce qui est expliqué par la désintégration des réseaux d'agrégats formés. L'explication de ce phénomène est donnée dans la section **5.4.1.4** précédente.

Conclusion

6. Conclusion générale

L'objectif de notre travail était de procéder à l'évaluation des interactions polymère-tensioactif à travers l'effet de l'addition d'un polymère à des solutions de tensioactifs sur certaines propriétés physicochimiques du mélange. Les propriétés étudiées sont choisies en fonction des méthodes et instruments disponibles au sein de notre Laboratoire. Parmi celles-ci, la tensiométrie figure en première place car beaucoup d'études similaires citées dans la bibliographie ont été menées sur la base des mesures de tension de surface. D'autres techniques ont été testées telles la conductivité, la turbidité et la viscosimètre.

Nous avons distingué deux cas de figure pour cette étude : l'évaluation des interactions polymère-tensioactif de même charge (Polymère anionique/ Tensioactif anionique) et celle des interactions Polymère-tensioactif de charges opposées (Polymère anionique/tensioactif cationique), ce dernier cas devant fournir les interactions les plus fortes.

Les essais et mesures réalisés permettent partiellement d'illustrer les résultats attendus. Certains résultats sont plus difficiles à interpréter que d'autres. C'est le cas de la tension superficielle qui devient difficile à mesurer dans les solutions particulièrement visqueuses rencontrées aux concentrations même modérées en polymère et également pour la turbidité dont les valeurs sont plus difficiles à interpréter en raison des différentes phases qui sont susceptibles de se former.

Les interactions polymère-tensioactif dans le cas d'espèces de charges opposées sont, comme prévu, plus fortes que dans celui des substances de charges similaires. La turbidité permet de situer à partir de quelle concentration les phénomènes de précipitation ont lieu.

Dans la pratique, les polymères et les agents de surfaces sont employés pour obtenir divers effets – émulsification, floculation, stabilité colloïdale, contrôle de la rhéologie et d'autres. Dans certains cas, on peut s'attendre à un phénomène de synergie entre polymère et tensioactif, phénomène dû à l'interaction entre ces deux espèces. Il importe pour la formulation de rechercher les concentrations en polymère et en tensioactifs qui confèrent au produit fini les propriétés désirées pour une application considérée.

C'est pour cela que de nombreuses études ont été diligentées par différentes industries pour évaluer les comportements des mélanges polymères-tensioactifs.

Des outils d'investigation de plus en plus sophistiqués sont utilisés pour tenter de comprendre la nature des interactions polymères-tensioactifs afin de mieux les contrôler et de mettre sur le marché des produits performants et polyvalents.

Bibliographie

- [1]: Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K .P. (Editors) *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins* 1993 CRC Press, Boca Raton
- [2]: Goddard E.D., Hannan R.B *J. Coll. Interf. Sci* 1976, 55, 73
- [3]: Bergeron V., Langevin D., Asnacios A., *Langmuir* 1996, 12, 1550
- [4]: Richardson R.M., Pelton R., Cosgrove T., Zhang J. *Macromolecules* 2000, 33, 6269
- [5]: Folmer B.M., Kronberg B., *Langmuir* 2000, 16, 5987
- [6]: Benmaza K., Ahmed Zaïd T., Chitour C.E, Effect of polymer in a dishwashing detergent, *Tenside Surf. Det.* 44 (2007) 2 pp 102-109]
- [7]: www.irsst.qs.ca/fr/publicationirsst/834.htm
- [8]: www.Fao.org./DOCREP/004/T0587F/T0587F03.htm
- [9]: S.E.CHITOUR, physico- chimie des surfaces, Vol”1” OPU , Alger (1992).
- [10]: ISRAELACHVILI J.N., Intermolecular and surface forces 2nd Ed, Chapitre 16: Academic Press, p. 345, 1991.
- [11]: www.atomer.fr/4/polymeres_relations_structures_proprieties_2008.PDF.
- [12]: H. P. Brown, U.S. Patent 2,798,053 to The BFGoodrich Company (1957).
- [13] Madkkara K. Nagarajan, Hal Ambuter, Polymeric Stabilizers for Liquid Detergents in Liquid Detergents, Surfactant Science Series, volume 67, Kuo-Yann Lai ed., Marcel Dekker (1997)
- [14]: Z. Amjad, W. J. Hemker, C. A. Maiden, W. M. Rouse, and C. E. Saur, *Cosmetics & Toiletries* 107(5): 81 (1992).
- [15]: Holmberg, C., Nilsson, S., Sundeloef, L.-O. *Langmuir* 1997, 13, 1392.
- [16]: Ridell, A., Evertsson, H., Nilsson, S. J. *Colloid Interface Sci.* 2002, 247, 381
- [17]: Lindman, B, Thalberg, K. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, Goddard, E.D. and Ananthapadmanabhan, K.P., Ed., CRC Press: Boca Raton, 1992.
- [18]: Goddard, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 256, 228.
- [19]: Holmberg, K. *Surfactants and polymers in aqueous solution*; 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2003.
- [20]: Fadnavis, N., Engberts, J. B. F. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2636.

- [21] :Nagarajan R., Ruckenstein E., *J. Coll. Interf. Sci.* 1979, 71, 580
- [22] : Cabane B. *J. Phys. Chem.* 1977, 81, 1639
- [23]: Cabane B., Duplessix R. *J. Phys.* 1987, 48, 651
- [24] :J. C. T. Kwak, (ed.), *Polymer–Surfactant Systems*; Marcel Dekker, Inc., New York (1998).
- [25]: I. Iliopoulos, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 3: 493–498(1998).
- [26]: J. E. Glass, (ed.), *Associative Polymers in Aqueous Media ACS Symposium Series No. 765. American Chemical Society, Washington, DC (2000).*
- [27]: Marina Tsianou & P. Alexandridis, « Surfactant-Polymer interactions » in *MIXED SURFACTANT SYSTEMS*, Masahiko Abe & John F. Scamehorn editors, CRC Press (2005)
- [28]: L. Piculell, and B. Lindman, *Adv. Colloid Interface Sci.*41:149–178 (1992).

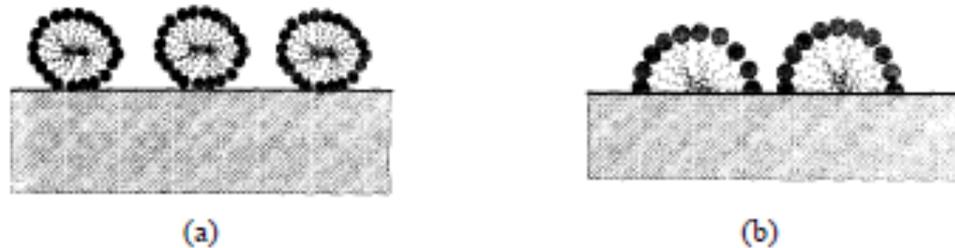


Fig.4 : Représentation schématique des structures formées par les molécules de tensioaction adsorbées au-dessus de la CMC. (a) sur une surface hydrophile ; (b) sur une surface hydrophobe

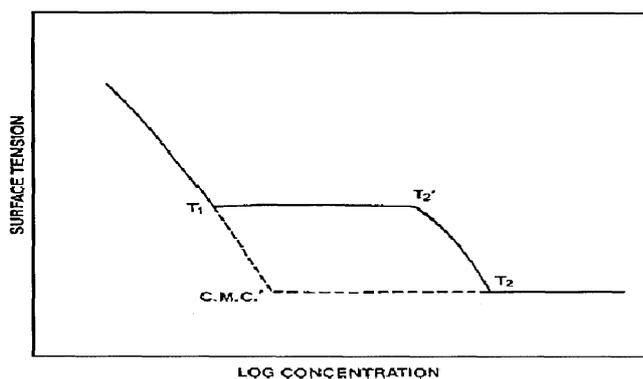


Fig. 5 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensioactif, en présence (traits pleins) et en absence (segments en tirets) d'un polymère [18].

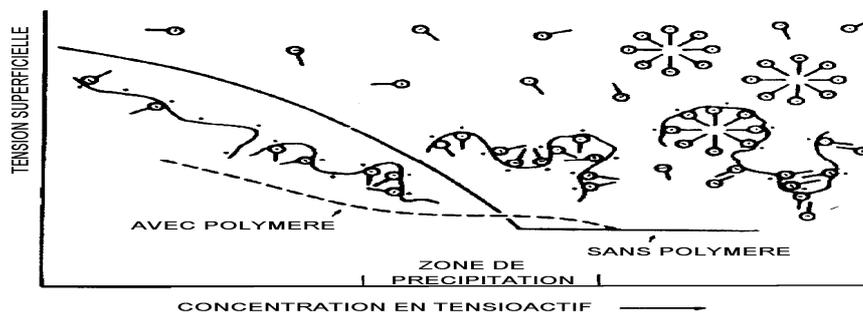


Fig. 6 : Illustration du processus d'interaction entre un polymère et un agent de surface en solution [19].

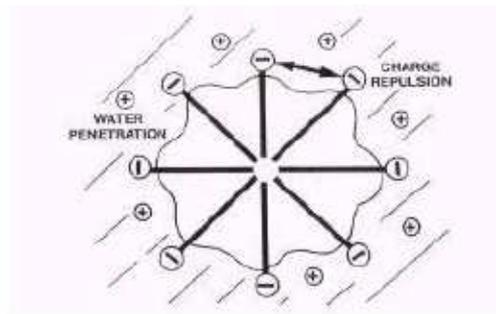


Fig. 7 : Représentation schématique d'une micelle de tensioactif anionique comme le SDS d'après Goddard-1993

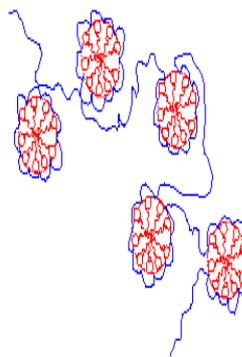


Fig. 8 : Représentation schématique de la structure de chapelets

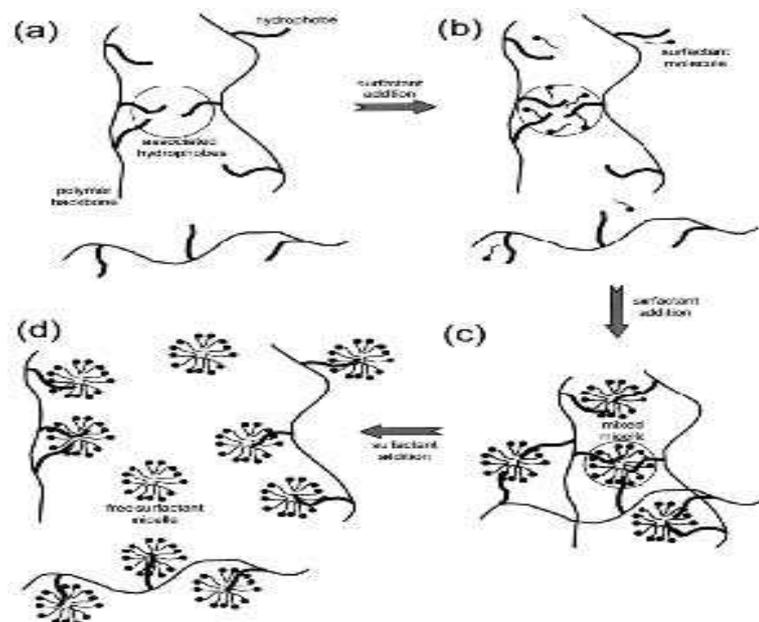


Fig.9 : Schéma montrant les interactions entre des agents tensio-actifs et des polymères hydrophobiquement modifiés (HMP).

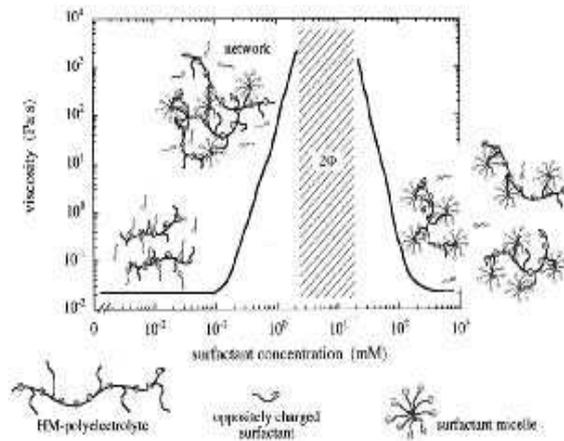


Fig. 10: Formation d'un réseau d'association dans les mélanges d'agents tensio-actifs et de polymère hydrophobiquement modifié de charges opposées.

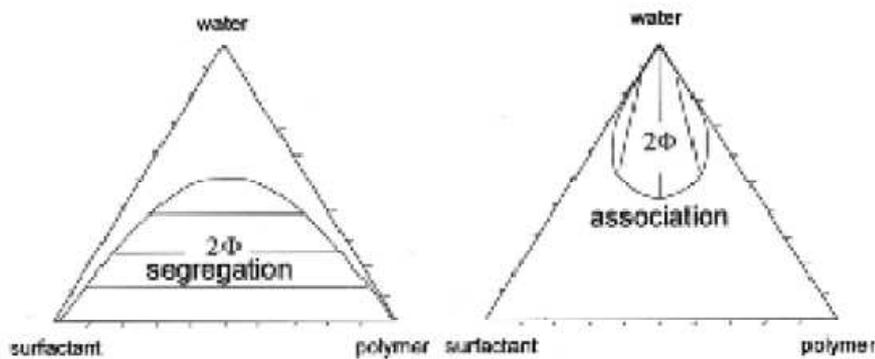


Fig.11 : Séparations de phases dans un système ternaire eau-tensioactif-polymère.

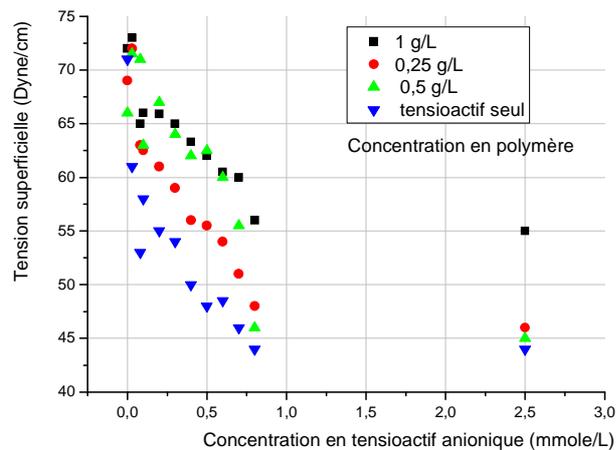


fig.13 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de SLS à différentes concentrations massiques de polymère (polyacrylate de sodium).

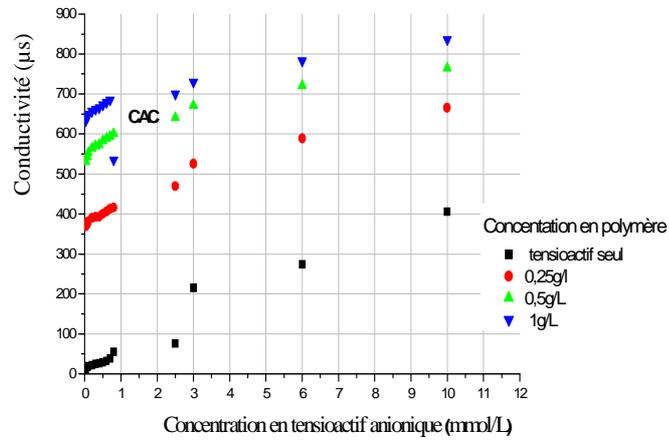


fig.15 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en tensioactif SLS pour différentes concentrations massiques du polymère.

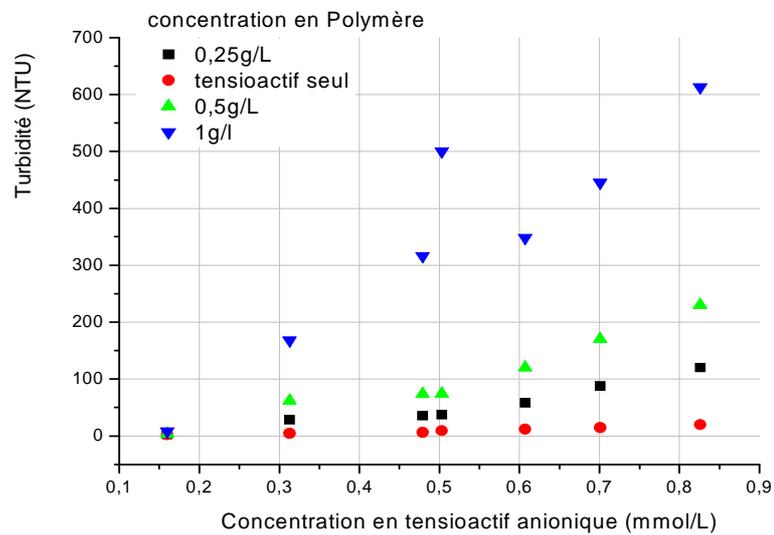


fig. 17 : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration de SLS pour différentes concentrations massiques de polymère.

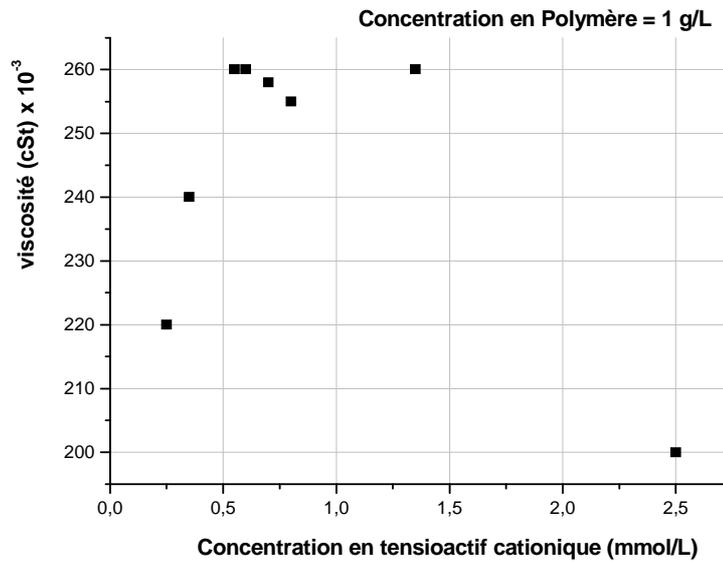


Fig.19 : Evolution de la viscosité du mélange binaire en fonction de la concentration en SLS (Concentration en polymère = 1 g/L).

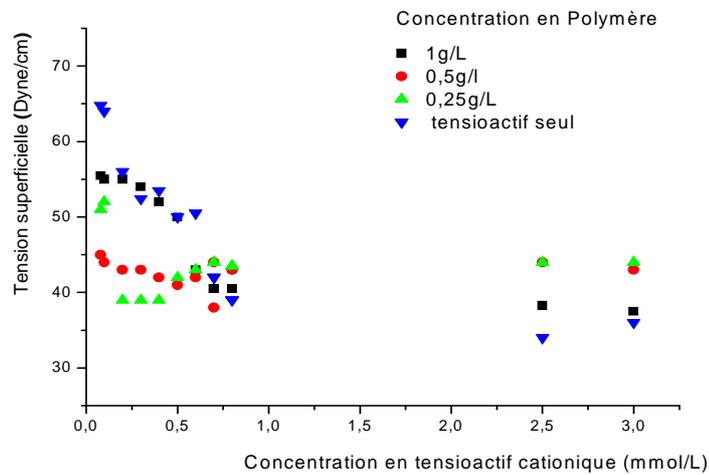


Fig. 20 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de solutions de CTAB à différentes concentrations massiques de polymère (polyacrylate de sodium).

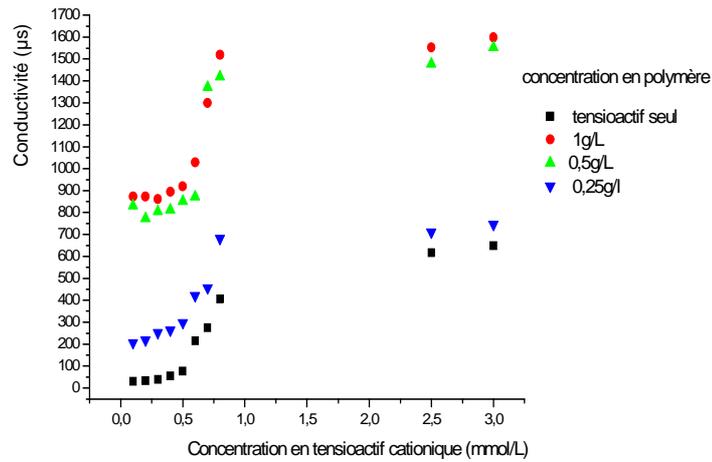


Fig. 21 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration du tensioactif cationique (CTAB) pour différentes concentrations massiques du polymère.

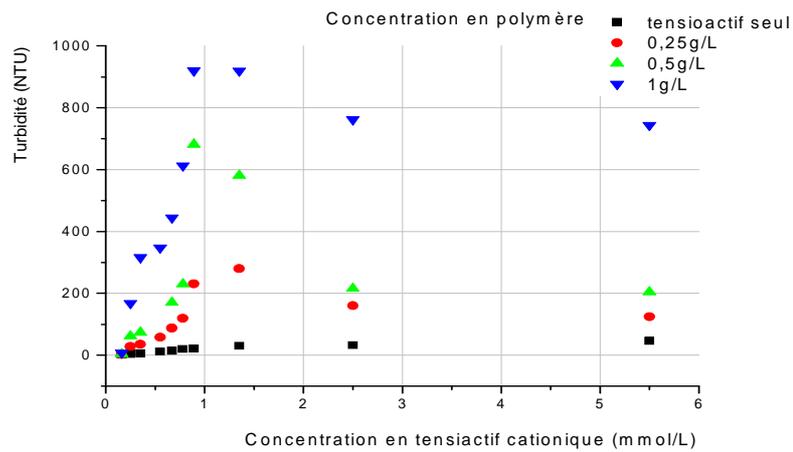


Fig.22: Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en tensioactif cationique à différentes concentrations massiques de polymère.

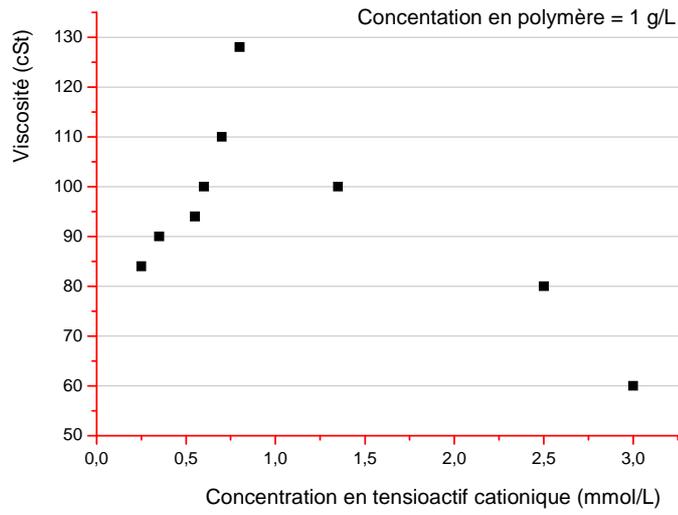


Fig.24 : Evolution de la viscosité du mélange binaire en fonction de la concentration de CTAB ([polymère]= 1 g/L).

ANNEXES

A- Les résultats expérimentaux

Tableau 1 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de SLS pour différentes concentrations massiques de polymère.

| Concentration de polymère (g/l) Concentration de SLS (mol/l) | Tension superficielle (dyne/cm) | | | |
|--|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 0,1g/l | 0,05g/l | 0,025g/l | 0g/l |
| 0 | 72 | 69 | 66 | 71 |
| 3,00E-05 | 73 | 72 | 71,5 | 61 |
| 8,00E-05 | 65 | 63 | 71 | 53 |
| 1,00E-04 | 66 | 62,5 | 63 | 58 |
| 2,00E-04 | 65,9 | 61 | 67 | 55 |
| 3,00E-04 | 65 | 59 | 64 | 54 |
| 4,00E-04 | 63,3 | 56 | 62 | 50 |
| 5,00E-04 | 62 | 55,5 | 62,5 | 48 |
| 6,00E-04 | 60,5 | 54 | 60 | 48,5 |
| 7,00E-04 | 60 | 51 | 55,5 | 46 |
| 8,00E-04 | 56 | 48 | 46 | 44 |
| 2,50E-03 | 50 | 46 | 45 | 44 |
| 3,00E-03 | 46 | 46 | 44 | 44,5 |
| 6,00E-03 | 43 | 45 | 44 | 44 |
| 1,00E-02 | 41 | 42 | 43 | 44 |

Tableau 2 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration de SLS pour différentes concentrations massiques de polymère

| Concentration de polymère (g/l) Concentration de SLS (mol/l) | Conductivité (µs/cm) | | | |
|--|-----------------------|---------|----------|------|
| | 0,1g/l | 0,05g/l | 0,025g/l | 0g/l |
| 3,00E-05 | 10 | 369 | 531 | 634 |
| 8,00E-05 | 16,76 | 375 | 543 | 642 |
| 1,00E-04 | 19,25 | 382 | 553 | 649 |
| 2,00E-04 | 22 | 390 | 564 | 657 |
| 3,00E-04 | 24,5 | 393 | 570 | 662 |
| 4,00E-04 | 26,5 | 393 | 573 | 666 |
| 5,00E-04 | 29,2 | 400 | 583 | 673 |
| 6,00E-04 | 32,6 | 406 | 589 | 679 |
| 7,00E-04 | 38,3 | 413 | 594 | 685 |
| 8,00E-04 | 54,6 | 416 | 601 | 535 |
| 2,50E-03 | 76,4 | 470 | 641 | 700 |
| 3,00E-03 | 215 | 526 | 671 | 730 |
| 6,00E-03 | 274 | 589 | 721 | 783 |
| 1,00E-02 | 406 | 666 | 765 | 836 |

Tableau 3 : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration de SLS pour différentes concentrations massiques de polymère.

| Concentration de polymère (g/l) Concentration de SLS(mol/l) | Turbidité (NTU) | | | |
|---|-----------------|---------|----------|--------|
| | 0,1g/l | 0,05g/l | 0,025g/l | 0g/l |
| 1,60E-04 | 0,5 | 5,64 | 6,16 | 31,8 |
| 3,13E-04 | 1,25 | 5,23 | 11,65 | 114,54 |
| 4,79E-04 | 3,09 | 6,55 | 12,87 | 68,55 |
| 5,03E-04 | 6,81 | 6,47 | 6,7 | 51,34 |
| 6,07E-04 | 6,22E | 10,19 | 30,16 | 47,09 |
| 7,01E-04 | 7,02E | 11,39 | 55,8 | 58,54 |
| 8,26E-04 | 7,36E | 11,68 | 64,94 | 90,31 |

Tableau 4 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de CATBr pour différentes concentrations massiques de polymère

| | | Tension superficielle (dyne/cm) | | | |
|--|--|---------------------------------|---------|----------|------|
| <i>Concentration de polymère (g/l)</i> | | 0,1g/l | 0,05g/l | 0,025g/l | 0g/l |
| <i>Concentration de CATBr (mol/l)</i> | | | | | |
| 0 | | 71 | 68 | 72 | 69 |
| 1,00E-05 | | 68 | 36 | 37 | 56 |
| 2,00E-05 | | 61 | 39 | 36 | 69 |
| 3,00E-05 | | 53 | 40 | 37,9 | 67 |
| 8,00E-05 | | 55,5 | 37 | 37 | 64,8 |
| 1,00E-04 | | 55 | 37 | 38 | 64 |
| 2,00E-04 | | 55 | 38 | 39 | 56 |
| 3,00E-04 | | 54 | 38 | 39 | 52,4 |
| 4,00E-04 | | 52 | 38,1 | 39 | 53,5 |
| 5,00E-04 | | 50 | 41 | 42 | 50 |
| 6,00E-04 | | 43 | 42 | 43 | 50,5 |
| 7,00E-04 | | 40,5 | 38 | 44 | 42 |
| 8,00E-04 | | 40,5 | 35 | 43,5 | 39 |
| 2,50E-03 | | 31,3 | 35 | 44 | 34 |

Tableau 5 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration de CATBr pour différentes concentrations massiques de polymère.

| | | Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$) | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--|---------|----------|------|
| | | 0,1g/l | 0,05g/l | 0,025g/l | 0g/l |
| Concentration de polymère (g/l) | Concentration de CATBr (mol/l) | | | | |
| 1,00E-04 | | 29,2 | 872 | 831 | 206 |
| 2,00E-04 | | 32,6 | 872 | 774 | 219 |
| 3,00E-04 | | 38,3 | 861 | 805 | 252 |
| 4,00E-04 | | 54,6 | 894 | 813 | 264 |
| 5,00E-04 | | 76,4 | 919 | 852 | 298 |
| 6,00E-04 | | 215 | 1029 | 872 | 420 |
| 7,00E-04 | | 274 | 1300 | 1372 | 456 |
| 8,00E-04 | | 406 | 1519 | 1420 | 682 |
| 2,50E-03 | | 617 | 1553 | 1478 | 711 |
| 3,00E-03 | | 648 | 1598 | 1553 | 746 |

Tableau 6 : Evolution de Turbidité en fonction de la concentration de CATBr pour différentes concentrations massiques de polymère.

| | | Turbidité (NTU) | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------|----------|--------|
| | | 0,1g/l | 0,05g/l | 0,025g/l | 0g/l |
| Concentration de polymère (g/l) | Concentration de CATBr (mol/l) | | | | |
| 1,60E-04 | | 8,25 | 4,02 | 2,07 | 2,55 |
| 3,13E-04 | | 168,1 | 62,19 | 4,14 | 28,22 |
| 4,79E-04 | | 316 | 73,89 | 6,24 | 35,06 |
| 5,03E-04 | | 500 | 74,24 | 9,33 | 37,3 |
| 6,07E-04 | | 348,07 | 120,25 | 11,71 | 58,12 |
| 7,01E-04 | | 444,89 | 170,33 | 14,46 | 87,66 |
| 8,26E-04 | | 613 | 230 | 19,56 | 119,65 |