

N°= 13 / 2002 – M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H. B.)

**THESE DE MAGISTER**

Présentée par :

***M<sup>elle</sup> : BOUDRICHE LILYA***

**Option: Chimie Macromoléculaire**

**ETUDE VISCOSIMETRIQUE DU SYSTEME  
HYDROXYPROPYL CELLULOSE / POLYETHYLENE  
GLYCOL**

**Soutenue publiquement le : 22 Juin 2002**

**devant le jury composé de :**

|                              |                              |              |                    |
|------------------------------|------------------------------|--------------|--------------------|
| <b><i>Mr. B.MAUCHE</i></b>   | <i>Professeur</i>            | <i>USTHB</i> | Président          |
| <b><i>Mr. F.AMRANI</i></b>   | <i>Professeur</i>            | <i>USTHB</i> | Directeur de thèse |
| <b><i>Mr. S.DJADOUN</i></b>  | <i>Professeur</i>            | <i>USTHB</i> | Examineur          |
| <b><i>Mr. C.CHELGHOU</i></b> | <i>Professeur</i>            | <i>USTHB</i> | Examineur          |
| <b><i>Mme. G.TABAK</i></b>   | <i>Maître de conférences</i> | <i>USTHB</i> | Examinatrice       |

## ***AVANT PROPOS***

La présente étude a été effectuée au laboratoire de Chimie des POLYMERES à l'USTHB sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur ***Farouk AMRANI***. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour avoir accepté de m'encadrer et de suivre la réalisation de ce travail. Ses conseils, ses encouragements ont été d'un grand apport pour moi, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur le professeur ***MAOUCHE***, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Qu'il me soit permis également d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le professeur ***DJADOUN***, pour l'honneur qu'il me fait d'examiner cette thèse.

Ma reconnaissance et mes remerciements vont à Monsieur le Professeur ***CHELGHOU***, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

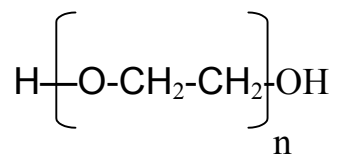
Mes vifs remerciements vont également à madame ***TABAK***, pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie de ce jury.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'apport du Programme des Nations Unies pour le Développement sous l'intitulé **PNUD ALG/94/006**; nous l'en remercions vivement.

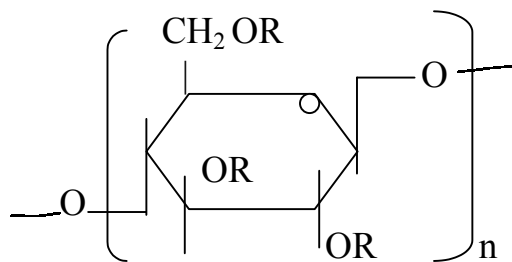
Que tous ceux qui m'ont aidée et soutenue trouvent ici un témoignage de ma sympathie et ma reconnaissance, particulièrement, mes collègues de laboratoire avec lesquelles j'ai passé d'agréables moments. Je voudrai également leur exprimer mes remerciements pour leur apport technique, particulièrement à Hinda et Rafika pour les Analyses FTIR qu'elles m'ont effectuées, et à Nadia qui a été très disponible à chaque fois que je l'ai sollicitée.

Je remercie enfin Monsieur ***LAMRI***, agent de notre laboratoire pour l'aide quotidienne qu'il nous a apportée.

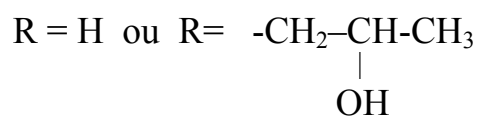
**NOTA**



Polyéthylène glycol (**PEG**)



Hydroxypropyl cellulose (**HPC**)



## ***SOMMAIRE***

|                                                                                               |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Introduction</i>                                                                           | <i>1</i>  |
| <br>                                                                                          |           |
| <i>1. Rappels théoriques</i>                                                                  |           |
| 1.1. Structure de la <i>cellulose</i> .                                                       | 3         |
| 1.2. Viscosité des solutions polymériques.                                                    | 5         |
| 1.2.1. Effet de la concentration.                                                             | 6         |
| 1.2.2. Effet de la température.                                                               | 8         |
| <br>                                                                                          |           |
| <i>2. Partie expérimentale</i>                                                                | <i>10</i> |
| 2.1. Polymères, et solvants.                                                                  | 10        |
| 2.2. Purification des polymères.                                                              | 10        |
| 2.3. Etude viscosimétrique.                                                                   | 10        |
| 2.4. Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).                      | 11        |
| <br>                                                                                          |           |
| <i>3. Etude des systèmes binaires</i>                                                         | <i>12</i> |
| 3.1. polyéthylène glycol / eau.                                                               | 13        |
| 3.1.1. Estimation de l'erreur sur les données viscosimétriques du PEG.                        | 15        |
| 3.1.2. Détermination de la viscosité intrinsèque du PEG, par les méthodes de Fuoss et Fedors. | 17        |
| 3.2. Hydroxypropyl cellulose / eau.                                                           | 23        |
| 3.3. Exploitation des données viscosimétriques moyennant Huggins et Kraemer.                  | 25        |
| 3.4. Effet de la température.                                                                 | 31        |
| 3.4.1. Sur l'hydroxypropyl cellulose.                                                         | 31        |
| 3.4.2. Sur le polyéthylène glycol.                                                            | 36        |
| 3.5. Variation de la constante de Huggins en fonction de la température.                      | 38        |
| 3.6. Application de l'équation de Maron.                                                      | 55        |
| 3.7. Effet de la variation du solvant.                                                        | 57        |
| 3.7.1. Effet du solvant sur le polyéthylène glycol.                                           | 58        |
| 3.7.2. Effet du solvant sur l'hydroxypropyl cellulose.                                        | 58        |
| 3.7.3. Effet de la variation du solvant sur différentes masses du PEG.                        | 60        |
| 3.8. Application de l'équation d'Arrhenius.                                                   | 63        |

|        |                                                                                                                              |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.9.   | Application de l'équation de Vogel.                                                                                          | 65  |
| 3.10.  | Formule d'Arrhenius Généralisée.                                                                                             | 67  |
| 4.     | <i>Etude du système ternaire ( hydroxypropyl cellulose / Polyéthylène glycol / eau)</i>                                      | 70  |
| 4.1.   | Etude du ternaire HPC/PEG/eau à température ambiante.                                                                        | 70  |
| 4.2.   | Considérations théoriques de la miscibilité du mélange ternaire HPC / PEG / EAU par Viscométrie.                             | 74  |
| 4.2.1. | Approche de Krigbaum - Wall.                                                                                                 | 74  |
| 4.2.2. | Approche de Cragg - Bigelow.                                                                                                 | 78  |
| 4.2.3. | Approche de Catsiff - Hewett.                                                                                                | 82  |
| 4.2.4. | Approche de Dondos.                                                                                                          | 85  |
| 4.2.5. | Approche de K.K.Chee.                                                                                                        | 88  |
| 4.2.6. | Approche d'Opalicki et Mencer.                                                                                               | 90  |
| 4.2.7. | Approche de Sun.                                                                                                             | 92  |
| 4.2.8. | Approche de Zhu Pingping.                                                                                                    | 96  |
| 4.2.9. | Approche de Campos.                                                                                                          | 98  |
| 4.3.   | Effet de la température.                                                                                                     | 101 |
| 4.4.   | Effet de la variation de la composition.                                                                                     | 106 |
| 4.5.   | Variation de la concentration critique C**.                                                                                  | 109 |
| 4.5.1. | Détermination de C**.                                                                                                        | 109 |
| 4.5.2. | Influence de la vitesse de déformation sur C**.                                                                              | 109 |
| 4.5.3. | Influence de la température sur C**.                                                                                         | 111 |
| 4.6.   | Effet de la température sur la nature du système ternaire HPC / PEG / eau.                                                   | 113 |
| 4.7.   | Méthode Polymère - Solvant.                                                                                                  | 128 |
| 4.7.1. | Système PEG / (HPC+eau).                                                                                                     | 129 |
| 4.7.2. | Système HPC / (PEG +eau).                                                                                                    | 137 |
| 5.     | <i>Etude du système polyéthylène glycol / hydroxypropyl Cellulose par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.</i> | 142 |
| 5.1.   | Identification des bandes caractéristiques.                                                                                  | 143 |
| 5.1.1. | Bandes caractéristiques de HPC.                                                                                              | 143 |
| 5.1.2. | Bandes caractéristiques du PEG.                                                                                              | 145 |
| 5.2.   | Etude du système HPC / PEG.                                                                                                  | 148 |
|        | <i>Conclusion</i>                                                                                                            | 154 |
|        | <i>Bibliographie</i>                                                                                                         | 156 |

|       |                                                                                                                    |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.7.  | concentration d'une solution polymérique                                                                           |    |
| 3.1.  | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PEG, dans l'eau.                              | 14 |
| 3.2.  | Variation de la viscosité réduite du PEG, en fonction de la concentration, avant et après correction.              | 18 |
| 3.3.  | Représentation de l'équation de <i>Huggins</i> , pour le PEG, à 25°C.                                              | 19 |
| 3.4.  | Représentation de l'équation de <i>Fuoss</i> , pour le PEG, à 25°C.                                                | 21 |
| 3.5.  | Représentation de l'équation de <i>Fedors</i> , pour le PEG, à 25°C.                                               | 22 |
| 3.6.  | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du HPC, dans l'eau.                              | 24 |
| 3.7.  | Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 25°C. | 27 |
| 3.8.  | Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 25°C. | 28 |
| 3.9.  | Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du HPC, dans l'eau.                               | 32 |
| 3.10. | Variation du paramètre d'interaction viscométrique du HPC en fonction de la température.                           | 34 |
| 3.11. | Variation de la température critique du HPC, en fonction de la fraction molaire en HPC.                            | 35 |

|              |                                                                                                                      |           |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.15.</b> | Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 40°C    | <b>41</b> |
| <b>3.16.</b> | Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 45°C.   | <b>42</b> |
| <b>3.17.</b> | Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 50°C.   | <b>43</b> |
| <b>3.18.</b> | Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 30°C.   | <b>44</b> |
| <b>3.19.</b> | Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 35°C.   | <b>45</b> |
| <b>3.20.</b> | Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 40°C.   | <b>46</b> |
| <b>3.21.</b> | Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 45°C.   | <b>47</b> |
| <b>3.22.</b> | Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, aux températures 50°C.   | <b>48</b> |
| <b>3.23.</b> | Variation de la constante de Huggins du HPC et du PEG, en fonction de la température.                                | <b>52</b> |
| <b>3.24.</b> | Variation de la viscosité du HPC, selon l'équation de Maron.                                                         | <b>56</b> |
| <b>3.25.</b> | Variation de la viscosité du PEG, selon l'équation de Maron.                                                         | <b>56</b> |
| <b>3.26.</b> | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PEG, dans l'eau et dans le chloroforme, à 25°C. | <b>59</b> |

|       |                                                                                                                                                            |    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.30. | Variation de la viscosité du PEG, en fonction de l'inverse de la température, selon l'équation d'Arrhenius.                                                | 67 |
| 3.31. | Variation de la viscosité du HPC, en fonction de l'inverse de la température, selon l'équation d'Arrhenius.                                                | 64 |
| 3.32. | Variation de la viscosité du PEG, en fonction de $1/(T-T_0)$ , selon Vogel.                                                                                | 66 |
| 3.33. | Variation de la viscosité du HPC, en fonction de $1/(T-T_0)$ , selon Vogel.                                                                                | 66 |
| 3.34. | Variation de la viscosité du PEG en fonction de la température, selon la formule d'Arrhenius Généralisée.                                                  | 69 |
| 3.35. | Variation de la viscosité du HPC en fonction de la température, selon la formule d'Arrhenius Généralisée.                                                  | 69 |
| 4.1.  | Variation de la viscosité réduite, expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.                                | 71 |
| 4.2.  | Variation de la viscosité intrinsèque théorique et expérimentale, du système HPC/PEG, en fonction de la fraction en poids du HPC, dans le mélange, à 25°C. | 73 |
| 4.3.  | Variation de la viscosité réduite, expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.                                | 77 |
| 4.4.  | Variation du paramètre d'interaction $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.                              | 79 |
| 4.5.  | Variation du paramètre $\Delta K_M$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose à 25°C                                              | 81 |

|              |                                                                                                                                   |            |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|              | d'un système ternaire de polymère.                                                                                                | 86         |
| <b>4.9.</b>  | Variation de la viscosité réduite du système HPC/PEG, dans différents rapports, en fonction de la concentration, à 25°C.          | <b>87</b>  |
| <b>4.10.</b> | Variation du paramètre d'interaction $\Delta B$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.       | <b>91</b>  |
| <b>4.11.</b> | Variation du paramètre d'interaction $\mu$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.            | <b>91</b>  |
| <b>4.12.</b> | Variation du paramètre $\Delta K_{AB}$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.                | <b>93</b>  |
| <b>4.13.</b> | Variation du paramètre d'interaction $\alpha$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.         | <b>95</b>  |
| <b>4.14.</b> | Variation du paramètre d'interaction $\Delta b$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.       | <b>97</b>  |
| <b>4.15.</b> | Variation du paramètre d'interaction $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.     | <b>100</b> |
| <b>4.16.</b> | Variation du paramètre d'interaction $\Delta[\eta]_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C. | <b>100</b> |
| <b>4.17.</b> | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (2/1), dans l'intervalle 25°C-50°C.          | <b>102</b> |
| <b>4.18.</b> | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (1/1), dans l'intervalle 25°C-50°C.          | <b>102</b> |

|              |                                                                                              |            |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.22.</b> | Normalisation de la viscosité intrinsèque du système HPC/PEG (1/2).                          | <b>107</b> |
| <b>4.23.</b> | Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG (2/1).   | <b>105</b> |
| <b>4.24.</b> | Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG (1/1).   | <b>105</b> |
| <b>4.25.</b> | Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG (1/2).   | <b>105</b> |
| <b>4.26.</b> | Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 25°C. | <b>107</b> |
| <b>4.27.</b> | Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 30°C. | <b>107</b> |
| <b>4.28.</b> | Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 35°C. | <b>107</b> |
| <b>4.29.</b> | Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 40°C. | <b>108</b> |
| <b>4.30.</b> | Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 45°C. | <b>108</b> |
| <b>4.31.</b> | Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 50°C. | <b>108</b> |
| <b>4.32.</b> | Variation de la concentration $C^{**}$ en fonction du temps d'écoulement du solvant.         | <b>110</b> |

|       |                                                                                                                                          |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.36. | fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.                                                                                  | 125 |
| 4.37. | Variation du paramètre d'interaction $\Delta[\eta]_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.        | 125 |
| 4.38. | Variation de la viscosité intrinsèque théorique et expérimentale, du système HPC/PEG, à 50°C.                                            | 127 |
| 4.39. | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PEG/C <sub>HPC</sub> , à T=25°C.                            | 131 |
| 4.40. | Variation de la viscosité intrinsèque du PEG en fonction de la concentration du solvant (HPC+eau), à 25°C.                               | 133 |
| 4.41. | Variation du paramètre $\Delta B_{AB}$ en fonction de la concentration du solvant binaire dans le système PEG/C <sub>HPC</sub> , à 25°C. | 133 |
| 4.42. | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système PEG/C <sub>HPC</sub> , à T= 45°C.                          | 135 |
| 4.43. | Variation de la viscosité intrinsèque du PEG en fonction de la concentration du solvant (HPC+eau), à 45°C                                | 136 |
| 4.44. | Variation du paramètre $\Delta B_{AB}$ en fonction de la concentration du solvant binaire dans le système PEG/C <sub>HPC</sub> , à 45°C. | 136 |
| 4.45. | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système HPC/C <sub>PEG</sub> , à T=25°C.                           | 138 |
| 4.46. | Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système HPC/C <sub>PEG</sub> , à T=45°C.                           | 139 |

|            |                                                                                                                                              |            |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5-2</b> | Spectre FTIR global de l'hydroxypropyl cellulose, dans la région 800-400cm <sup>-1</sup> .                                                   | <b>147</b> |
| <b>5-3</b> | Spectre FTIR global du polyéthylène glycol, dans la région 3800-400cm <sup>-1</sup> .                                                        | <b>146</b> |
| <b>5-4</b> | Spectre FTIR du PEG (0/1),du HPC (1/0) et de leurs mélanges de différents rapports (2/1,1/1,1/2), dans la région 3800-3040cm <sup>-1</sup> . | <b>150</b> |
| <b>5-5</b> | Spectre FTIR théorique et expérimental, du mélange HPC/PEG, dans la région 3700cm <sup>-1</sup> -3040cm <sup>-1</sup> .                      | <b>153</b> |

|             |                                                                                                                                               |           |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3-3</b>  | Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes $K$ , selon les approches de Huggins et Kraemer, selon le lissage polynomial, à 25°C.   | <b>29</b> |
| <b>3-4</b>  | Valeurs des paramètres d'interactions viscosimétriques et des constante de Huggins du HPC et du PEG, à 25°C.                                  | <b>30</b> |
| <b>3-5</b>  | Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction $b_{ii}$ , du HPC et du PEG à différentes températures.                   | <b>36</b> |
| <b>3-6</b>  | Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes de Huggins et Kraemer du HPC, dans l'intervalle de température 30°C-50°C.               | <b>49</b> |
| <b>3-7</b>  | Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes de Huggins et Kraemer du PEG, dans l'intervalle de température 30°C-50°C.               | <b>50</b> |
| <b>3-8</b>  | Valeurs des équations 14,15,16,17 selon les lissages linéaire et polynomial du HPC, dans l'intervalle de température 25°C-50°C.               | <b>54</b> |
| <b>3-9</b>  | Valeurs des équations 14,15,16,17 selon les lissages linéaire et polynomial du PEG, dans l'intervalle de température 25°C-50°C.               | <b>54</b> |
| <b>3-10</b> | Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes $K_1$ , de l'hydroxypropyl cellulose et polyéthylène glycol, dans l'intervalle 25-50°C. | <b>57</b> |
| <b>3-11</b> | Valeurs des viscosités intrinsèques, des paramètres d'interactions viscosimétriques et des constantes de Huggins du PEG et du HPC, à 25°C.    | <b>60</b> |

|             |                                                                                                                                          |            |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4-3</b>  | Variation des paramètres d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25° C, selon KRIGBAUM-WALL.                                       | <b>78</b>  |
| <b>4-4</b>  | Variation du paramètre d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon CRAGG-BIGELOW.                                          | <b>82</b>  |
| <b>4-5</b>  | Variation du paramètre d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon CATSIFF-HEWETT.                                         | <b>85</b>  |
| <b>4-6</b>  | Variation des paramètres d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon K.K.CHEE.                                             | <b>89</b>  |
| <b>4-7</b>  | Variation du paramètre d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon OPALICKI- MENCER.                                       | <b>92</b>  |
| <b>4-8</b>  | Variation du paramètre d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon SUN.                                                    | <b>94</b>  |
| <b>4-9</b>  | Variation du paramètre d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon ZHU PINGPING.                                           | <b>98</b>  |
| <b>4-10</b> | Variation du paramètre d'interaction du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon CAMPOS.                                                 | <b>101</b> |
| <b>4-11</b> | Valeurs des paramètres d'interactions globaux et des viscosités intrinsèques expérimentales.                                             | <b>106</b> |
| <b>4-12</b> | Valeurs de la concentration critique C**, du système HPC/PEG dans l'eau, à différents rapports dans l'intervalle de température 25-50°C. | <b>109</b> |

|             |                                                                                                                                                       |            |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4-16</b> | Variation du paramètre $\Delta K_M$ du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon CRAGG-BIGELOW.                                  | <b>116</b> |
| <b>4-17</b> | Variation du paramètre d'interaction $\Delta b'_m$ du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon CATSIFF-HEWETT.                  | <b>117</b> |
| <b>4-18</b> | Variation du critère de miscibilité du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon DONDOS.                                         | <b>118</b> |
| <b>4-19</b> | Variation des paramètres $\Delta B$ et $\mu_{eff}$ du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon K.K.CHEE.                        | <b>119</b> |
| <b>4-20</b> | Variation du paramètre $\Delta K_{AB}$ du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon OPALICKI- MENCER.                            | <b>120</b> |
| <b>4-21</b> | Variation du paramètre $\alpha$ du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon SUN.                                                | <b>121</b> |
| <b>4-22</b> | Variation du paramètre d'interaction $\Delta b_{AB}$ du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon ZHU PINGPING.                  | <b>122</b> |
| <b>4-23</b> | Variation des paramètres $\Delta b_m$ et $\Delta[\eta]_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon CAMPOS.                 | <b>123</b> |
| <b>4-24</b> | Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système PEG / (HPC+eau), à 25°C. | <b>130</b> |
| <b>4-25</b> | Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système PEG / (HPC+eau), à 45°C. | <b>134</b> |

|            |                                                                                              |            |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5-1</b> | Bandes de vibrations caractéristiques de l'hydroxypropyl cellulose.                          | <b>145</b> |
| <b>5-2</b> | Bandes de vibrations caractéristiques du polyéthylène glycol.                                | <b>147</b> |
| <b>5-3</b> | Résultats de la déconvolution du système HPC/PEG dans le domaine 3700-3040cm <sup>-1</sup> . | <b>152</b> |

que celles des constituants initiaux<sup>[1]</sup>.

La réactivité et la structure unique de la cellulose, ont ouvert plusieurs possibilités pour l'élaboration de matériaux polymériques. Ces derniers sont basés sur des macromolécules d'intérêt biologique, appelées "la biomacromolécule"<sup>[2]</sup>. On les désigne sous ce nom, car ce sont des espèces chimiques, de hauts poids moléculaires telle que la cellulose<sup>[3-5]</sup>, et ses dérivés<sup>[6-14]</sup>.

Les propriétés physico-chimiques de ces polymères comme la gélification<sup>[14,15]</sup> et la biodégradabilité<sup>[16-19]</sup> justifient l'intérêt apporté à ce type de composés. Leurs champs d'application<sup>[20]</sup> sont très larges; ils sont utilisés notamment en chimie dans l'industrie pharmaceutique, en biochimie, et en agro-alimentaire comme épaississants et stabilisants, et depuis peu, comme additifs pour réduire le pouvoir calorifique des aliments<sup>[21]</sup>.

La combinaison des polymères synthétiques avec les dérivés cellulosiques, a fait l'objet d'études récentes<sup>[22-27]</sup> en raison de la polyfonctionnalité de ces derniers, et de la réactivité de leurs groupements hydroxyls et autres. Ils peuvent éventuellement, s'engager dans d'importantes interactions moléculaires telle que la liaison hydrogène, comme ce fut le cas du complexe formé à partir du mélange poly (acide acrylique) / méthyle cellulose<sup>[28]</sup>.

Nous nous sommes intéressés à l'étude viscosimétrique d'un système, constitué d'un polymère synthétique, le polyéthylène glycol, PEG, et d'un dérivé cellulosique, l'hydroxypropyl cellulose, HPC, en solution aqueuse, à différents rapports.

L'estimation de la compatibilité ou la non compatibilité dans ce mélange ternaire, sera déterminée en mettant à profit les diverses approches théoriques, appliquées aux résultats de mesures viscosimétriques.

L'étude viscosimétrique sera effectuée selon deux méthodes:

- Méthode classique : (polymère A + polymère B) / solvant.
- Méthode polymère-solvant : polymère A / (polymère B + solvant) et  
polymère B / (polymère A + solvant).

Nous nous sommes, également, proposés d'étudier l'influence de la température<sup>[47-51]</sup> sur le comportement des macromolécules, afin de relever l'effet de la variation de ce facteur, sur le changement conformationnel des chaînes polymériques.

Les interactions susceptibles d'exister au sein du système considéré, seront mises en évidence par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

un polyanhydro-1,4-β-D-glucopyrannoside, figure 1-1:

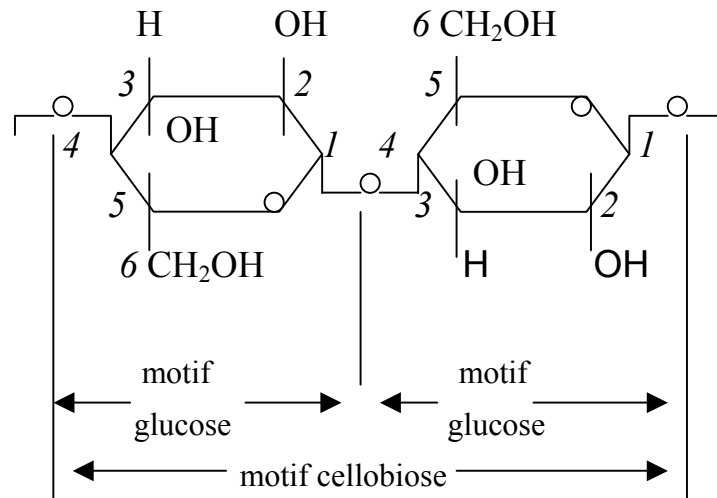


Figure 1-1 : Motif de la cellulose.

La tacticité et la distribution uniforme des groupements hydroxyles en C-2, C-3, C-6, induisent l'ordre dans ce type de polymères qui donne lieu à des structures semi-cristallines. Cette propriété rend la cellulose pratiquement insoluble en milieu aqueux.

Les ponts hydrogènes intramoléculaires, figure 1-2, dans les unités anhydroglucoses, restreignent la liberté de mouvement au niveau de la liaison hémiacétal. Ils lui confèrent, ainsi, une certaine rigidité.

Les substituants hydroxyles dans la cellulose peuvent subir des réactions d'estérifications ou d'éthérifications, formant des dérivés cellulosiques<sup>[7,13,52,53]</sup>, telles que la cellulose triacétate et la méthyle cellulose.

Dans le cas de l'hydroxypropyl cellulose<sup>[54-58]</sup>, l'introduction de groupements hydroxypropyl dans la cellulose, provoque la rupture de la cristallinité de ces molécules. Ce qui entraîne la solubilité du HPC dans l'eau, grâce aux groupements hydroxyles résiduels et à l'oxygène étherique<sup>[59]</sup>.

La description géométrique d'une molécule est souvent complexe, à cause des mouvements de rotations perpétuelles des liaisons, contenues dans l'enchaînement du polymère.

Cependant, les cycles à six cotés adoptent, selon leur niveau d'énergie, soit la conformation chaise, figure 1-3, ou bien la conformation bateau, figure 1-4.

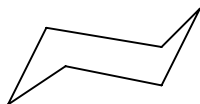


Figure 1-3: Forme chaise

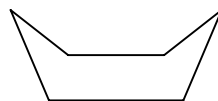


Figure 1-4: Forme bateau

En considérant les interactions répulsives entre atomes non liés, et la tension interne dans la forme bateau, les cycles pyraniques acquièrent, de

pyrannique, la position sera inversée entre les substituants et les atomes d'hydrogène, figure 1-6.

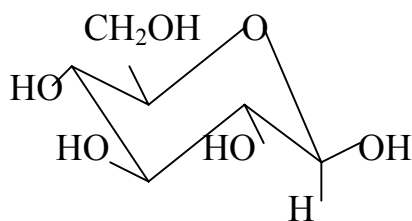


Figure 1-5

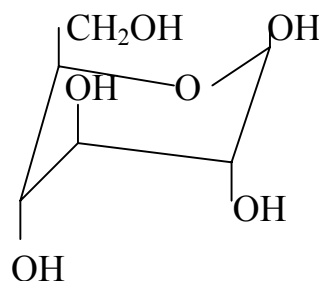


Figure 1-6

Le D-glucopyranoside existe et réagit sous la conformation chaise. Cependant, la transition à la forme bateau, se produit sous l'influence de l'énergie d'activation et de la tension de déformation<sup>[60]</sup>.

## 1.2. VISCOSITE DES SOLUTIONS POLYMERIQUES :

La viscosité constitue une grandeur importante en Chimie Macromoléculaire, dans la caractérisation des polymères en solution. Elle apparaît pendant l'écoulement de la chaîne polymérique. C'est une mesure de sa résistance à l'écoulement.

La relation empirique proposée par Staudinger, pour relier la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire est la suivante<sup>[61]</sup>:

empirique, plus générale, a été proposée par Mark-Houwink<sup>[62,63]</sup> pour les chaînes macromoléculaires douées d'une bonne flexibilité :

$$[\eta] = K' M^a \quad (2)$$

$K'$  : Constante pour un système polymère-solvant-température.

$a$  : Exposant de Mark-Houwink.

### 1.2.1. Effet de la concentration:

Les comportements adoptés par les chaînes en solution dépendent de leurs concentration, figure 1-7. Nous discuterons ultérieurement des différents développements associés à la caractérisation par viscométrie, des polymères en solution.

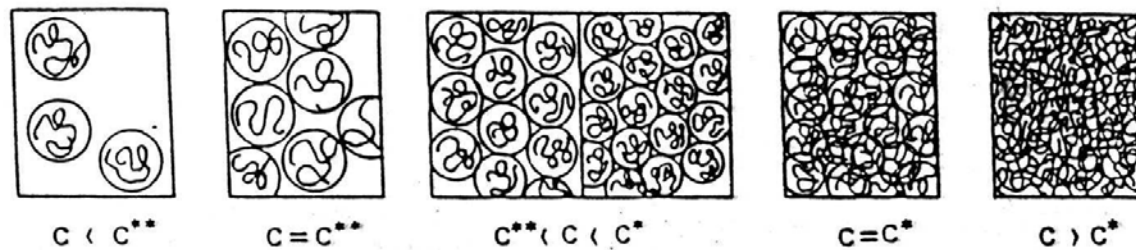


Figure 1-7: Représentation schématique des différents domaines de concentration d'une solution polymérique

de concentration, les chaînes macromoléculaires commencent leurs premiers contacts.

Dans la région des solutions diluées,  $C^{**} < C < C^*$ , il est supposé une occupation totale du volume de la solution par les chaînes macromoléculaires. Cependant, pour Dondos et collaborateurs<sup>[67]</sup>, la diminution de  $\eta_{sp}/C$  au dessus de  $C^{**}$ , ne peut être attribuée aux recouvrements des chaînes, par manque de volume libre dans la solution, mais plutôt à la présence d'interactions répulsives entre les chaînes. Ces interactions induisent l'abaissement de leur volume hydrodynamique et n'apparaissent que pendant l'écoulement de la solution.

Cette difficulté d'interpénétration entre les chaînes, est accentuée dans le cas de mélanges de polymères différents, où la zone de raccordement  $C^{**}$  est plus prononcée<sup>[68-70]</sup>. Cependant, les chaînes macromoléculaires compressées conservent leurs individualités jusqu'à la concentration critique  $C^*$ . Au dessus de laquelle, on a un phénomène d'interpénétration des chaînes macromoléculaires, qui induit l'augmentation des valeurs de  $\eta_{sp}/C$ .

C'est pourquoi, la plupart des mesures en solution se font entre les deux régions  $C^*$  et  $C^{**}$ .

La concentration  $C^{**}$  a été liée à la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et au poids moléculaire du polymère par les lois d'échelles suivantes<sup>[66]</sup>:

$$C^{**} \propto [\eta]^{-1} \quad (3)$$

marque que le phénomène de raccourcissement est un phénomène dynamique.

Pendant l'écoulement de la solution, la forme de la chaîne macromoléculaire se modifie, puisque l'augmentation de la vitesse de déformation qui est inversement proportionnelle au temps d'écoulement, provoque une importante élongation des chaînes polymériques durant le mouvement. Par conséquent, le volume exclu par les chaînes serait plus grand, donc, le nombre de contacts par chaîne augmente, on aura ainsi une diminution des valeurs de  $C^{**}$ .

### 1.2.2. Effet de la température:

Les propriétés d'écoulement des mélanges de polymères sont d'une importance capitale dans leurs caractérisations. L'expérience a montré que la viscosité intrinsèque varie en fonction de la température, selon le couple polymère-solvant utilisé.

Cependant, si le polymère est lié au solvant, l'élévation de la température, rompt le plus souvent les liaisons formées. On assiste alors, soit à la formation d'un *gel* par chauffage<sup>[13]</sup>, cas de la méthyle cellulose dans l'eau, et de la nitrocellulose dans l'éthanol, soit à la formation d'un *précipité*, cas de l'hydroxypropyl cellulose dans l'eau<sup>[55]</sup>.

Actuellement, aucun modèle théorique ne permet de décrire convenablement la dépendance "température - viscosité" dans un large domaine. Les différentes équations théoriques, et semi-empiriques existantes,

$$\eta = Z e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (5)$$

$\eta$  : Viscosité de la solution.

$Z$  : Constante.

$\Delta E$  : Energie d'activation de l'écoulement visqueux.

$R$  : Constante universelle des gaz.

$T$  : Température absolue.

Seulement, l'équation d'*Arrhenius* n'est pas vérifiée au voisinage de la température de transition vitreuse  $T_g$ , puisque en général, les tracés de  $\ln \eta$  en fonction de  $1/T$ , ne sont pas linéaires dans la région de  $T_g$  à  $T_g +$  approximativement 200K.

C'est pourquoi, dans la région de température proche de  $T_g$ ,  $T < T_g +$  approximativement 100K, la dépendance "viscosité - température" peut être représentée par la relation de Vogel <sup>[71]</sup>:

$$\log \eta = \log A + B / (T - T_0) \quad (6)$$

$A, B$  et  $T_0$  : sont des constantes.

A des températures élevées,  $T \gg T_0$ , l'équation de Vogel se rapproche de celle d'*Arrhenius*, ce qui implique que le paramètre de Vogel,  $B$ , peut être assimilé à l'énergie d'activation  $E$  de l'écoulement visqueux.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Polymères, et solvants :

- Hydroxypropyl cellulose (100.000) (Aldrich), Polyéthylène glycol (35000) (Aldrich).
- Acétone (99.5%), Ether de pétrole, Chloroforme (99%), Heptane (99.5%).

### 2.2. Purification des polymères:

Les homopolymères ont été purifiés par opération de dissolution / précipitation dans des solvants / non solvants adéquats, isolés par filtration, et séchés sous vide jusqu'à poids constant.

|                         | <i>Solvant</i> | <i>Précipitant</i> |
|-------------------------|----------------|--------------------|
| Hydroxypropyl cellulose | Acétone        | Heptane            |
| Polyéthylène glycol     | Chloroforme    | Ether de pétrole   |

### 2.3. ETUDE VISCOSIMETRIQUE:

L'étude viscosimétrique des systèmes binaires et ternaires de polymères en solution, a été effectuée à différentes concentrations dans les rapports 2/1, 1/1 et 1/2 en HPC/PEG et dans l'intervalle de température allant de 25°C à 50°C avec un pas de 5°C.

Les mesures viscosimétriques des solutions polymériques dans l'eau bidistillée et déminéralisée, de concentration initiale 0.5g/dl, ont été réalisées au moyen d'un viscosimètre automatique, de type Schott Geräte, constitué essentiellement des parties suivantes:

- ✓ Un appareil de mesure de viscosité, AVS 360, qui exécute automatiquement les mesures du temps d'écoulement dans le viscosimètre avec une précision de

0.01% , et ceci grâce aux barrières lumineuses proche Infrarouge, qui se trouvent au niveau du statif de mesure à l'intérieur duquel on introduit le tube capillaire.

- ✓ Une burette à piston Visco-Doser, AVS 20, qui offre la possibilité d'exécuter pratiquement toutes les tâches de dosage avec une précision de 0.01%.
- ✓ Une cuve munie d'un système de chauffage et d'un cryostat permettant une régulation de la température à  $\pm 0.01\%$ .
- ✓ Un viscosimètre Ubbelohde pour série de dilutions, doté d'un réservoir de capacité de 75 ml, qui permet d'effectuer plusieurs dilutions et évite, ainsi, les prélèvements répétés.

## **2.4. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR):**

### **2.4.1. Description de l'appareil :**

Les polymères ont été caractérisés qualitativement par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. L'étude a été réalisée sur un appareil de marque *NICOLET 560*, muni d'un système optique constitué d'une source, d'un détecteur et d'un amplificateur. Ce système est équipé d'une station de données et d'une table traçante.

L'étude est effectuée avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$  et un nombre de balayage égal à 64.

### **2.4.2. Préparation des échantillons :**

Les échantillons ont été préparés sous forme de films à partir d'étalement de la solution polymérique, à la concentration de 0.05g de polymère dans 4.5 ml de solvant, sur des plaques en Téflon.

Les traces d'humidité et de solvant sur les films sont éliminées par séchage à  $40^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs jours.

même solvant.

Cette technique s'avère être la plus simple d'utilisation. Elle fournit de nombreuses informations sur le comportement des polymères et leurs mélanges<sup>[73-78]</sup> en solution, notamment, l'accès à différentes grandeurs comme la détermination des masses moléculaires, donc la connaissance des dimensions macromoléculaires à savoir:

- ✓ Le rayon de giration ( $R_G$ ).
- ✓ La distance quadratique moyenne entre deux extrémités de la chaîne ( $\bar{L}^2$ ).
- ✓ La mise en évidence de l'existence d'interactions en solution, dans les systèmes binaires et ternaires de polymères.

### **3. *ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES:***

Les interactions polymère-solvant, jouent un rôle clé dans la caractérisation de la miscibilité dans les systèmes ternaires. Ainsi, on a procédé à l'étude des interactions polymère-solvant, au sein des systèmes: polyéthylène glycol/eau et hydroxypropyl cellulose/eau.

de la viscosité avec la dilution, un comportement classique d'une solution polymérique, puis des déviations positives par rapport aux droites obtenues, aux concentrations inférieures à 0.05g/dl.

Ces déviations sont attribuées, soit au phénomène d'adsorption sur le capillaire, qui se produit aux très faibles concentrations, ou bien, à la présence de fortes interactions polymère-solvant qui induisent l'expansion de la chaîne polymérique, entraînant ainsi, l'augmentation du volume hydrodynamique des macromolécules en solution. Ainsi, dans la région extrêmement diluée, les associations inter-chaînes, au sein de la solution polymérique seront rompues à cause de la polarité du solvant, en faveur de la formation d'interactions polymère-solvant. Ceci permettra la diffusion de l'eau entre les chaînes. En conséquence, on assistera au gonflement des chaînes polymériques dans la région très diluée.

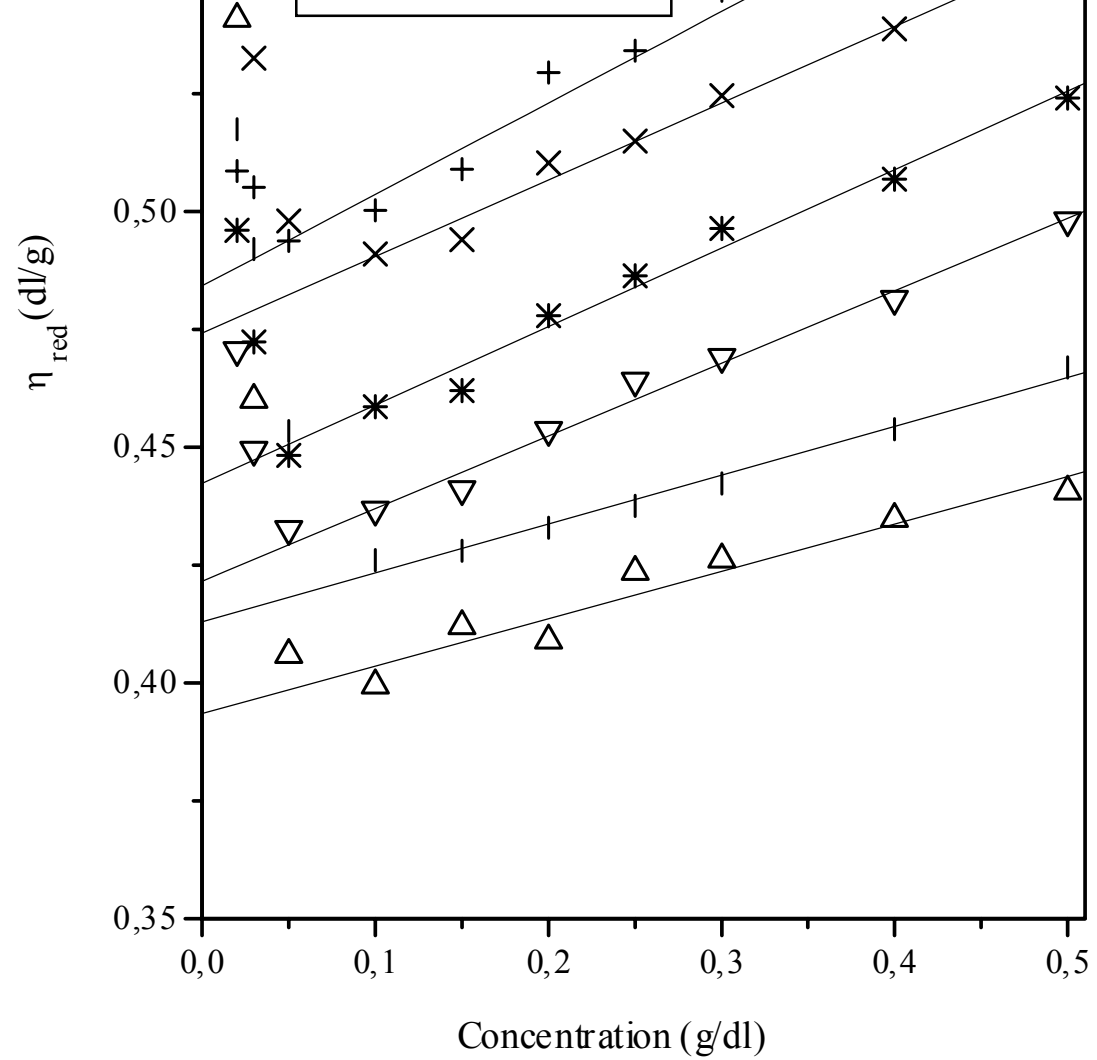


Figure 3-1:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PEG, dans l'eau.

$V$  : Volume du capillaire.

$r$  : Rayon du capillaire.

$\eta$  : Viscosité absolue.

$\Delta P$  : Différence de pression hydrostatique entre les deux extrémités du capillaire avec

$$\Delta p = h \rho g.$$

$\rho$  : Densité de la solution.

$h$  : Valeur moyenne de la hauteur du liquide en surpression hydrostatique.

$g$  : Constante de la pesanteur.

Cependant, cette équation est obtenue, après considération des approximations ci dessous<sup>[80]</sup>:

- ✓ On suppose que l'énergie potentielle du liquide pendant l'écoulement, se transforme en chaleur. Ceci n'est pas totalement vérifié, puisqu'une partie de l'énergie potentielle, est nécessaire pour induire l'accélération du liquide dans le capillaire. L'introduction du terme correctif donnera lieu, alors, à cette expression :

$$\eta = \frac{\pi r^4 h g \rho t}{8 V l} - \frac{\rho V}{8 \pi l t} \quad (2)$$

- ✓ On suppose également, que les parois du capillaire n'ont pas d'effet sur la vitesse d'écoulement de la solution.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

$t$  Temps d'écoulement de la solution.

$t_0$  Temps d'écoulement du solvant.

$\eta$  Viscosité absolue de la solution.

$\eta_0$  Viscosité absolue du solvant.

L'expression (4), définira la viscosité relative « sans correction ».

Si on considère l'équation (2) sous la forme,  $\eta = At - B/t$ , la viscosité relative « avec correction », sera donnée par:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left( \frac{t_0}{t} \right) \left( \frac{At^2 - B}{At_0^2 - B} \right) \quad (5)$$

En conclusion le calcul de la viscosité réduite, devrait se faire selon l'expression (6)

$$\eta_{red} = \frac{1}{C} \left( \left( \frac{t_0}{t} \right) \left( \frac{At^2 - B}{At_0^2 - B} \right) - 1 \right) \quad (6)$$

au lieu de

$$\eta_{red} = \frac{1}{C} \left( \frac{t}{t_0} - 1 \right) \quad (7)$$

relève une très légère différence dans les valeurs de la viscosité intrinsèque.

### 3.1.2. Détermination de la viscosité intrinsèque du PEG, par les approches de *Fuoss* et *Fedors*:

Le polyéthylène glycol présente une déviation positive aux concentrations inférieures à 0.05g/dl, figure 3-3. Ainsi, l'équation de *Huggins* n'a pu être appliquée que dans la région supérieure à 0.05 g/dl. On s'est proposé, alors, d'appliquer les équations de *Fuoss*<sup>[81]</sup>, et *Fedors*<sup>[82]</sup>, afin de linéariser les données viscosimétriques du PEG, à 25°C.

#### ➤ Approche de *Fuoss*

Dans les tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration de solutions polymériques chargées, l'équation de *Fuoss* permet l'accès à la viscosité intrinsèque, par linéarisation des courbes obtenues, moyennant l'équation suivante :

$$\left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right)^{-1} = \frac{1}{A_i} + \frac{B_i}{A_i} C_i^{1/2} \quad (8)$$

$A_i \equiv$  viscosité intrinsèque.

$B_i$  : Constante propre au polyelectrolyte, représente le paramètre d'interaction au sein du polymère chargé.

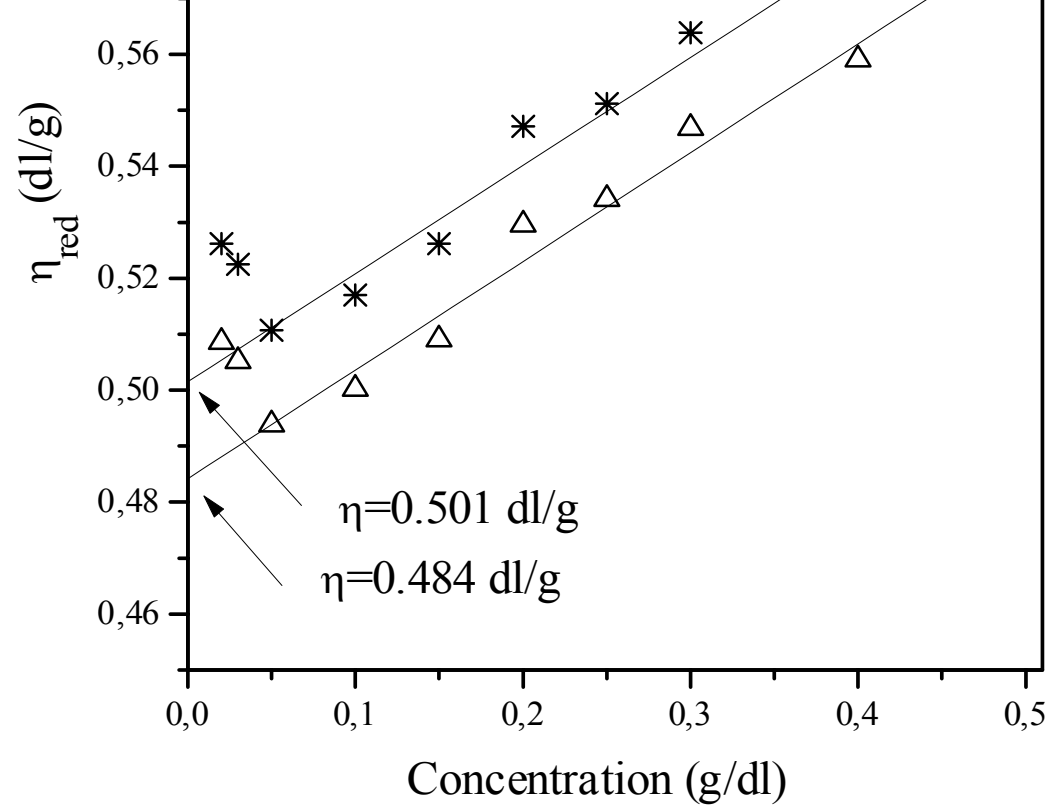


Figure 3-2 :

Variation de la viscosité réduite du PEG, en fonction de la concentration, avant et après correction, à 25°C.

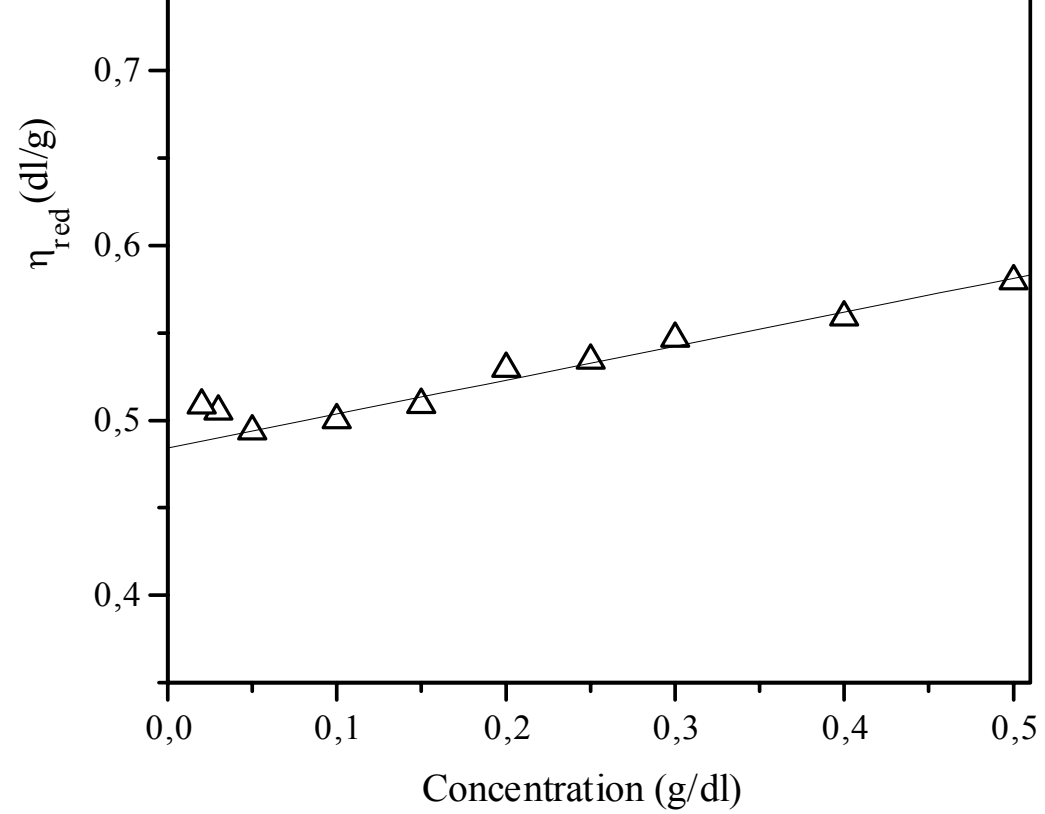


Figure 3-3 :  
Représentation de l'équation de *Huggins*, pour le PEG, à 25°C.

$[\eta]$  : Viscosité intrinsèque.

$C_m$  : Paramètre de concentration polymérique.

Le tracé de  $(\eta_{sp}/C)^{-1}$  en fonction de  $C_i^{1/2}$ , figure 3-4, ne permet pas de linéariser les données du PEG aux faibles concentrations. Cependant, l'application de l'équation de *Fedors*, par tracé  $1/[2(\eta_r^{1/2} - 1)]$  en fonction de  $1/C$ , figure 3-5, permet d'obtenir un lissage linéaire, dans tout le domaine de concentration du PEG, affecté d'un coefficient de corrélation très satisfaisant. En conclusion, comme l'équation de Huggins est une approche empirique, elle ne peut être valable que dans un domaine de concentration bien déterminé. Cependant, les valeurs des viscosités intrinsèques, calculées par ces trois méthodes, se rapprochent entre elles.

Cependant, nous n'avons considéré pour l'exploitation des données viscosimétriques du PEG, que la zone de concentration supérieure à 0,05g/dl.

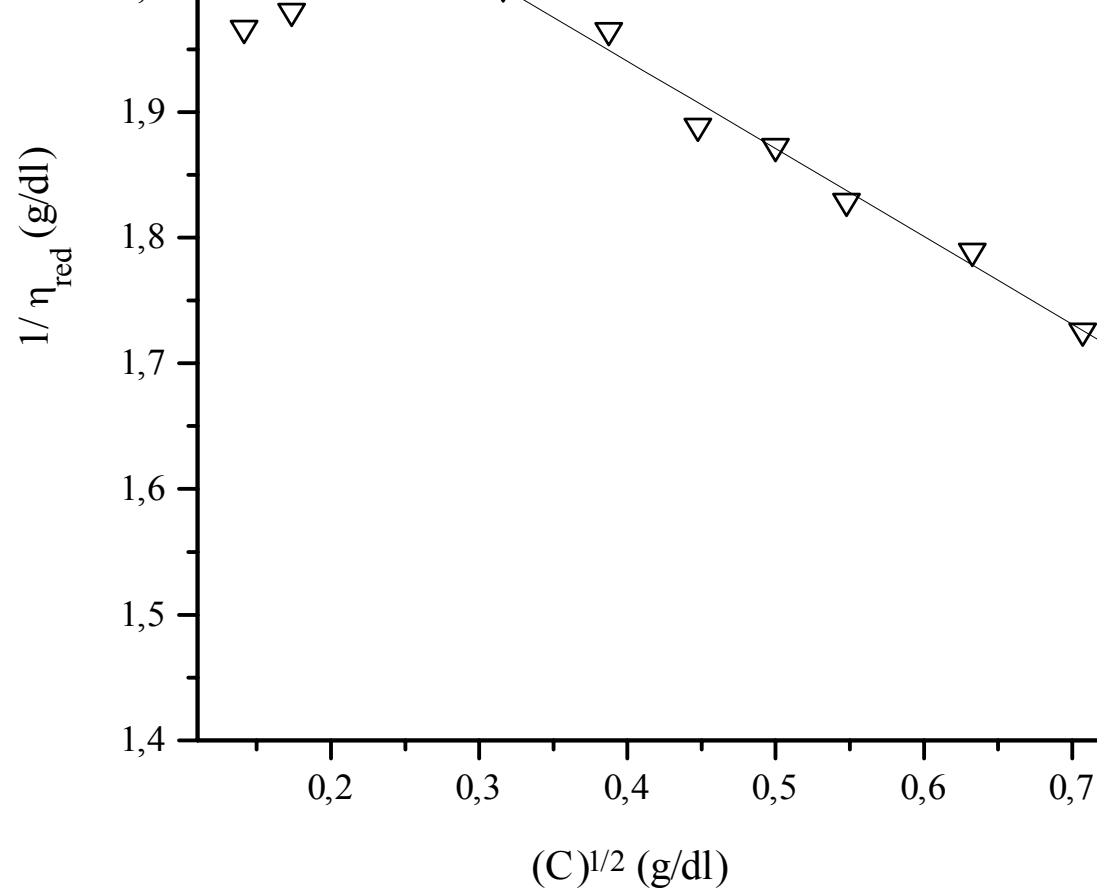


Figure 3-4 :  
Représentation de l'équation de *Fuoss*, pour le PEG, à 25°C.

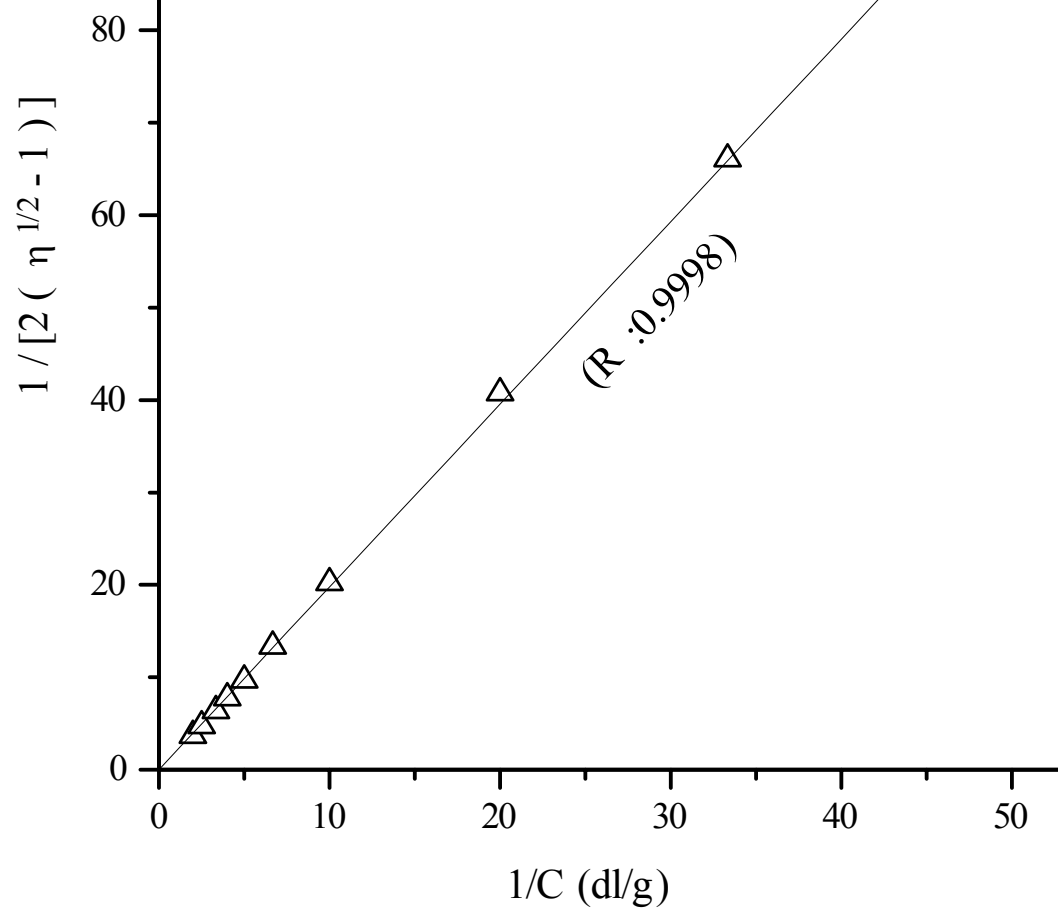


Figure 3-5 :  
Représentation de l'équation de *Fedors*, pour le PEG, à 25°C.

Dans le tableau 3-1, on a regroupé les valeurs des paramètres d'interaction viscosimétrique, ainsi que celles des viscosités intrinsèques du PEG et du HPC, à 25°C, obtenues respectivement:

- Par extrapolation des droites aux dilutions infinies.
- Par calcul des pentes.

| $[\eta]_{\text{HPC}}$<br>(dl/g) | $[\eta]_{\text{PEG}}$<br>(dl/g) | $b_{ii\text{-HPC}}$<br>(dl/g) <sup>2</sup> | $b_{ii\text{-PEG}}$<br>(dl/g) <sup>2</sup> |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1.105                           | 0.484                           | 0,6848                                     | 0,1941                                     |

Tableau 3-1: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction viscosimétriques, du HPC et du PEG, à 25°C.

Les fractions de polymères à masses moléculaires élevées en solution, possèdent un rayon de giration plus élevé que les fractions à faibles masses moléculaires<sup>[83]</sup>. En conséquence, l'élévation de la valeur de la viscosité intrinsèque, tableau 3-1, de l'hydroxypropyl cellulose dans l'eau, à 25°C, était prévisible.

On constate également que le paramètre d'interaction viscosimétrique,  $b_{ii}$ , du HPC est plus élevé que celui du PEG. Ceci signifie, d'un point de vue thermodynamique, que l'eau est meilleur solvant pour le HPC, à température ambiante.

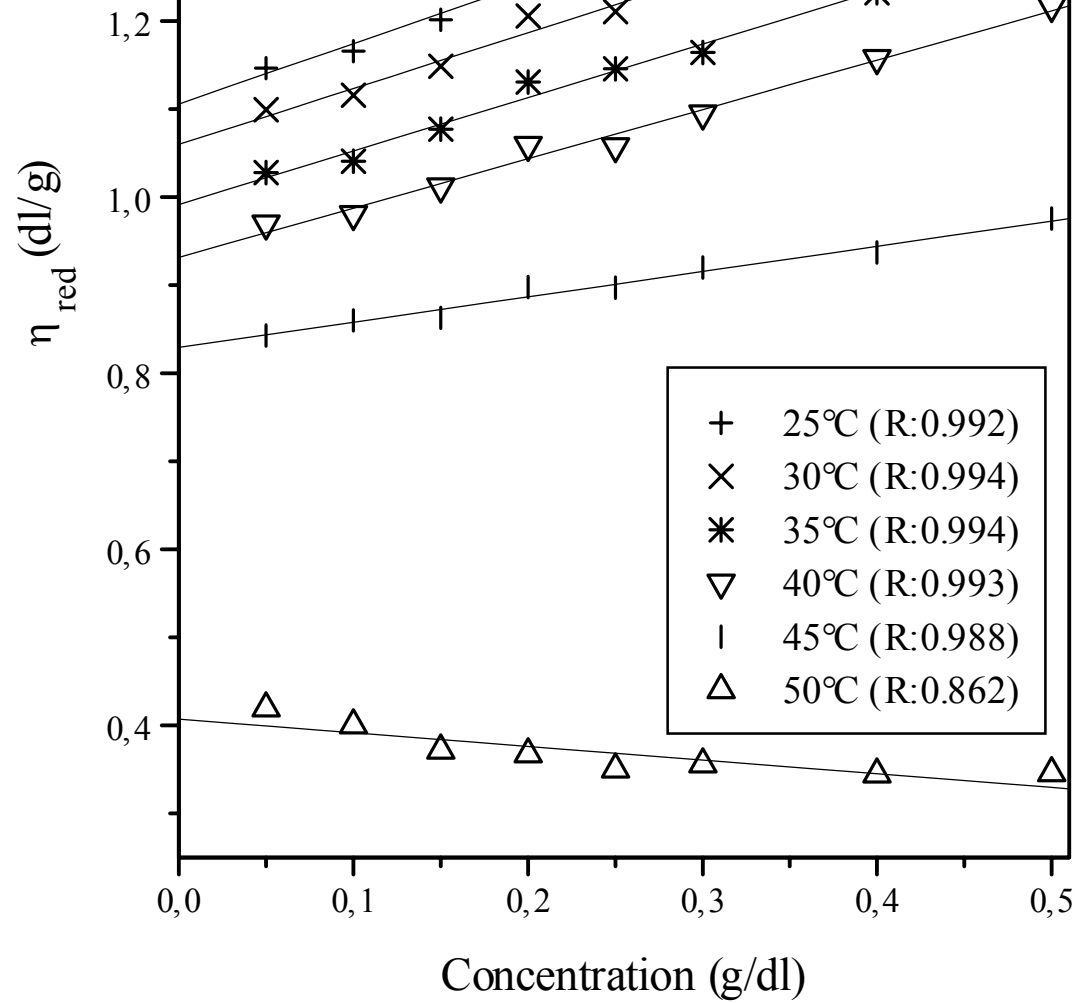


Figure 3-6:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du HPC, dans l'eau.

par la formule de *Huggins*<sup>[84]</sup>:

$$\eta_{sp}/C = [\eta]_h + K_1[\eta]_h^2 C + K_2[\eta]_h^3 C^2 + \dots \quad (10)$$

$\eta_{sp}/C$  : Viscosité réduite.

$\eta_{sp}$  : Viscosité spécifique.

$K_i$  : Constante de *Huggins*.

$[\eta]_h$  : Viscosité intrinsèque.

$C$  : Concentration de la solution polymérique.

D'une façon générale, l'approche de *Huggins* nécessite l'application, en parallèle, de l'approche de *Kraemer*<sup>[85]</sup>, à travers l'équation suivante:

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{L \eta_{rel}}{C} = [\eta]_K - K'_1 [\eta]_K^2 C - K'_2 [\eta]_K^3 C^2 - \dots \quad (11)$$

$\eta, \eta_0$  : Viscosités absolues du solvant pur et de la solution polymérique, respectivement.

$\eta_{rel}$  : Viscosité relative.

$L \eta_{rel}/C$  : Viscosité inhérente.

$K'_i$  : Constante de *Kraemer*.

$[\eta]_K$  : Viscosité intrinsèque.

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K_1[\eta]^2 C \quad (12)$$

$$\frac{Lm\eta_{rel}}{C} = [\eta] - K'_1[\eta]^2 C \quad (13)$$

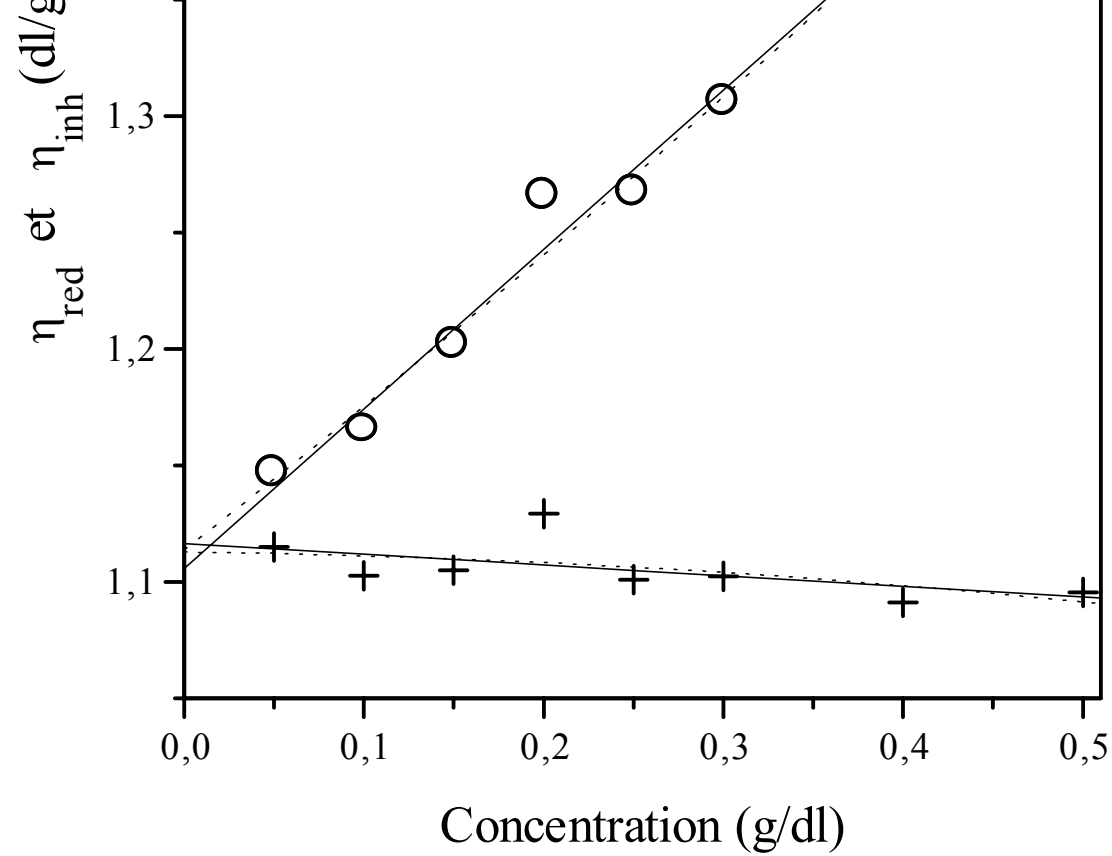
$K_1, K'_1$  : Coefficients de Huggins et Kraemer, pour un système polymère-solvant-température.

$[\eta]$  : Viscosité intrinsèque.

Nous nous sommes proposé d'appliquer ces deux approches aux résultats des mesures viscosimétriques des homopolymères HPC, PEG, à 25°C.

Le tracé simultané<sup>[86]</sup> des valeurs des viscosités réduites,  $\eta_{sp}/C$ , et inhérentes,  $Lm\eta_{rel}/C$ , en fonction de la concentration, permet d'avoir un meilleur contrôle de l'ordonnée à l'origine, qui représente par identification aux équations de Huggins et Kraemer, la viscosité intrinsèque. Cette dernière doit être commune aux deux courbes.

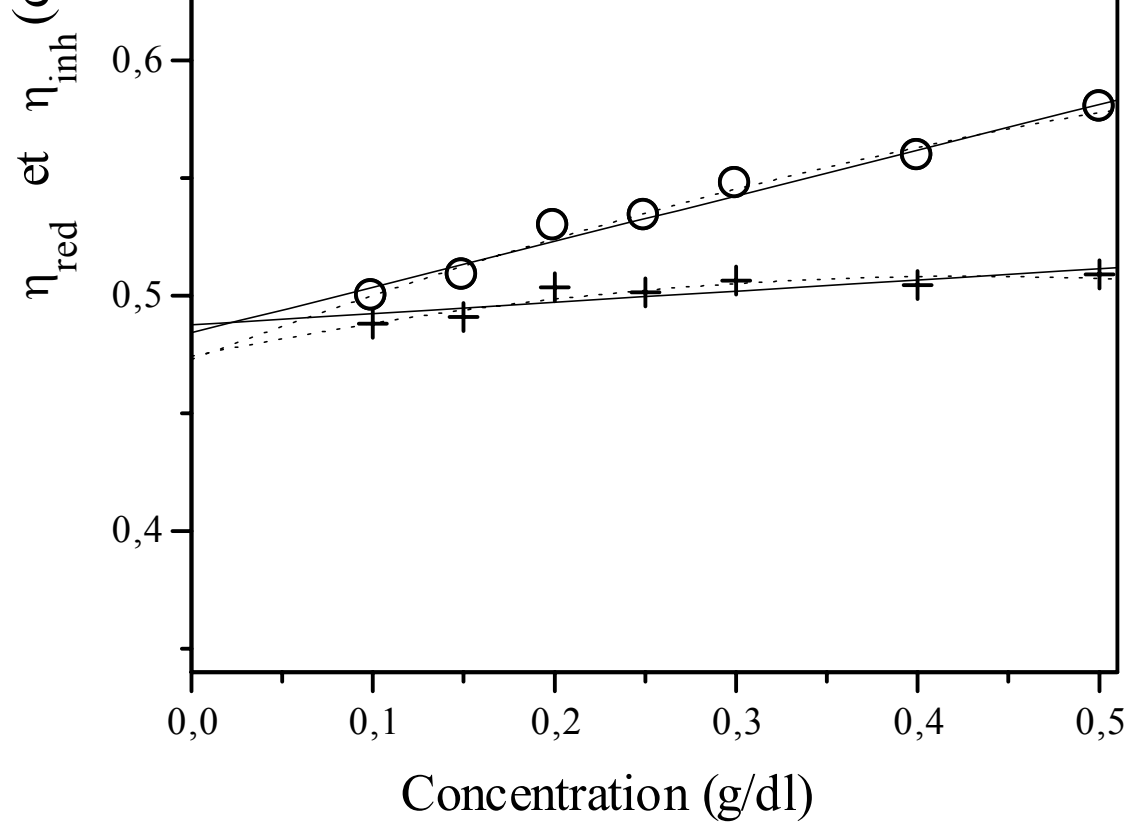
On a également, procédé à un lissage linéaire et polynomial des courbes obtenues, figures 3-7 et 3-8.



O Tracé selon la formule de Huggins :    — Lissage linéaire    (R: 0.9928)  
                                                       ---- Lissage Polynomial    (R: 0.9865)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer :    — Lissage linéaire    (R: 0.5843)  
                                                       ---- Lissage Polynomial    (R: 0.3547)

Figure 3-7:

Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 25°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9886)  
 ----- Lissage Polynomial (R: 0.9861)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.8438)  
 ----- Lissage Polynomial (R: 0.8620)

Figure 3-8:

Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 25°C.

Tableau 3-2: Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes  $K$ , selon les approches de Huggins et Kraemer, selon le lissage linéaire, à 25°C.

| <i>Lissage Polynomial</i>  | $[\eta]_{\text{HPC}}$<br>(dl/g) | $[\eta]_{\text{PEG}}$<br>(dl/g) | $K_{\text{-HPC}}$ |       | $K_{\text{-PEG}}$ |        |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------|-------------------|--------|
|                            |                                 |                                 | $K_1$             | $K_2$ | $K_1$             | $K_2$  |
| <i>Approche de Huggins</i> | 1.113                           | 0.473                           | 0.487             | 0.106 | 1.282             | -1.461 |
| <i>Approche de Kraemer</i> | 1.112                           | 0.474                           | 0.007             | 0.048 | -0.703            | 1.727  |

Tableau 3-3: Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes  $K$ , selon les approches de Huggins et Kraemer, selon le lissage polynomial, à 25°C.

On constate à partir des tableaux 3-2 et 3-3, que les valeurs de la viscosité intrinsèque du HPC et du PEG, à 25°C, ne sont pas affectées pas la nature de la formule empirique utilisée. Ainsi, les valeurs des points d'intersection des deux courbes obtenues, à partir des approches de Huggins et Kraemer, convergent vers les mêmes valeurs de  $[\eta]$ .

Cependant, les coefficients de corrélation donnés par l'approche de Huggins, sont meilleurs que ceux calculés avec l'équation de Kraemer. Ainsi, d'un point de vu mathématique, la relation de Huggins est plus représentative des résultats obtenus.

de 0.7, la dépendance de  $\eta_{sp}/c$  à la concentration, est plus ou moins courbée. Aussi, il est très probable que la négligence du troisième terme dans les équations (10) et (11), affecte la précision des résultats obtenus même si,  $\eta_{sp} < 0.7$ . D'ailleurs l'application du lissage polynomial aux points expérimentaux, présente des coefficients de corrélation proches de 1.

On s'est proposé de calculer les paramètres d'interaction viscosimétrique,  $b_{ii}$ , du HPC et du PEG, moyennant la constante de Huggins, déduite de la relation qui lie le coefficient de HUGGINS,  $K_H$ , à celui de KRAEMER,  $K_K$ , donnée par :

$$K_H + K_K = 1/2$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3-4

| HPC   |                           | PEG   |                           |
|-------|---------------------------|-------|---------------------------|
| $K_H$ | $b_{ii} \text{ (dl/g)}^2$ | $K_H$ | $b_{ii} \text{ (dl/g)}^2$ |
| 0.464 | 0.566                     | 0.700 | 0.163                     |

Tableau 3-4 : Valeurs des paramètres d'interactions viscosimétriques et des constantes de Huggins du HPC et du PEG, à 25°C.

### 3.4.1. Sur l'hydroxypropyl cellulose:

L'étude de l'effet de la température sur la variation de la viscosité réduite, en fonction de la concentration, a révélé un changement de comportement de l'hydroxypropyl cellulose au dessus de 40°C, figure 3-6.

Ce changement de comportement a été observé expérimentalement, par l'apparition d'un trouble blanc, visible à l'œil nu, et qui s'accroît avec l'élévation de la température.

Une étude plus poussée, faisant varier cette température en montée et en descente, avec un pas de  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ , a permis de situer avec exactitude le point de trouble, '*cloud point*', à  $42.2^\circ\text{C}$ . Par conséquent, l'eau est relativement un solvant pauvre pour le HPC à cette température.

Ceci n'est valable que dans l'eau, puisque dans le propanol<sup>[88]</sup> à  $50^\circ\text{C}$ , l'hydroxypropyl cellulose n'exhibe pas de '*cloud point*'.

La viscosité réduite du HPC, figure 3-9, est inversement proportionnelle à la température, et varie régulièrement pour chaque concentration. Le point de trouble relevé expérimentalement, peut être déduit graphiquement, à partir de cette même figure, par intersection des droites représentant les températures inférieures et supérieures à  $45^\circ\text{C}$ . Il est donc localisé approximativement à  $43^\circ\text{C}$ .

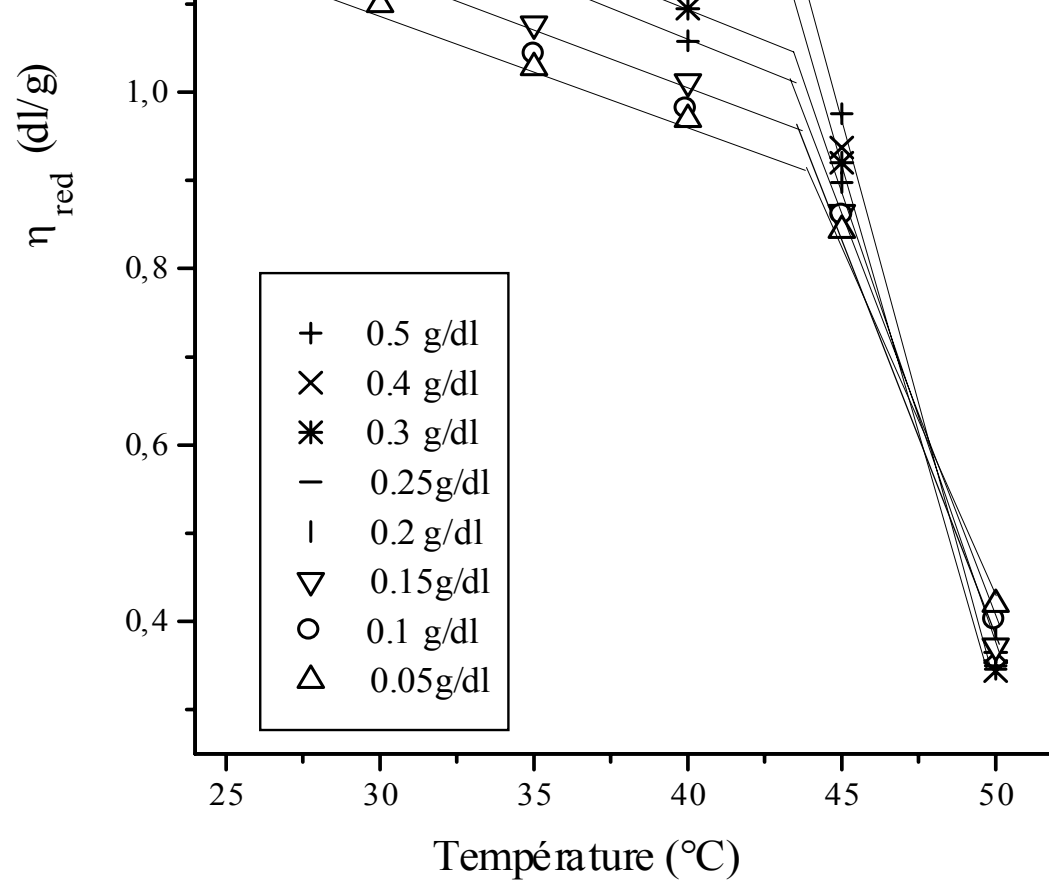


Figure 3-9:  
Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du HPC, dans l'eau.

#### 3.4.1.1. Séparation de phase dans le système binaire HPC/eau :

La variation de la température altère la nature thermodynamique du solvant et la médiocrité de ce dernier correspond à la température à laquelle le polymère et le solvant ne sont plus miscibles en toutes proportions. Ils se séparent, alors, en deux phases distinctes.

La figure 3-10, indique que le paramètre d'interaction du HPC dans l'eau, diminue à mesure que la température augmente jusqu'à 40°C. Au-delà de cette température, cette variation s'accroît. Expérimentalement, il y a apparition d'un trouble, en raison de la prédominance des interactions segment-segment.

Pour chaque concentration en solution de HPC/eau, on note les températures d'apparition du trouble,  $T_c$ . Le tracé des températures critiques en fonction de la fraction molaire, de l'hydroxypropyl cellulose, figure 3-11, nous permettra de connaître la température la plus faible à laquelle a lieu la démixtion située alors, à  $T = 43.44^\circ\text{C}$ . Au voisinage du point critique, la concentration du polymère dans la phase diluée est extrêmement petite.

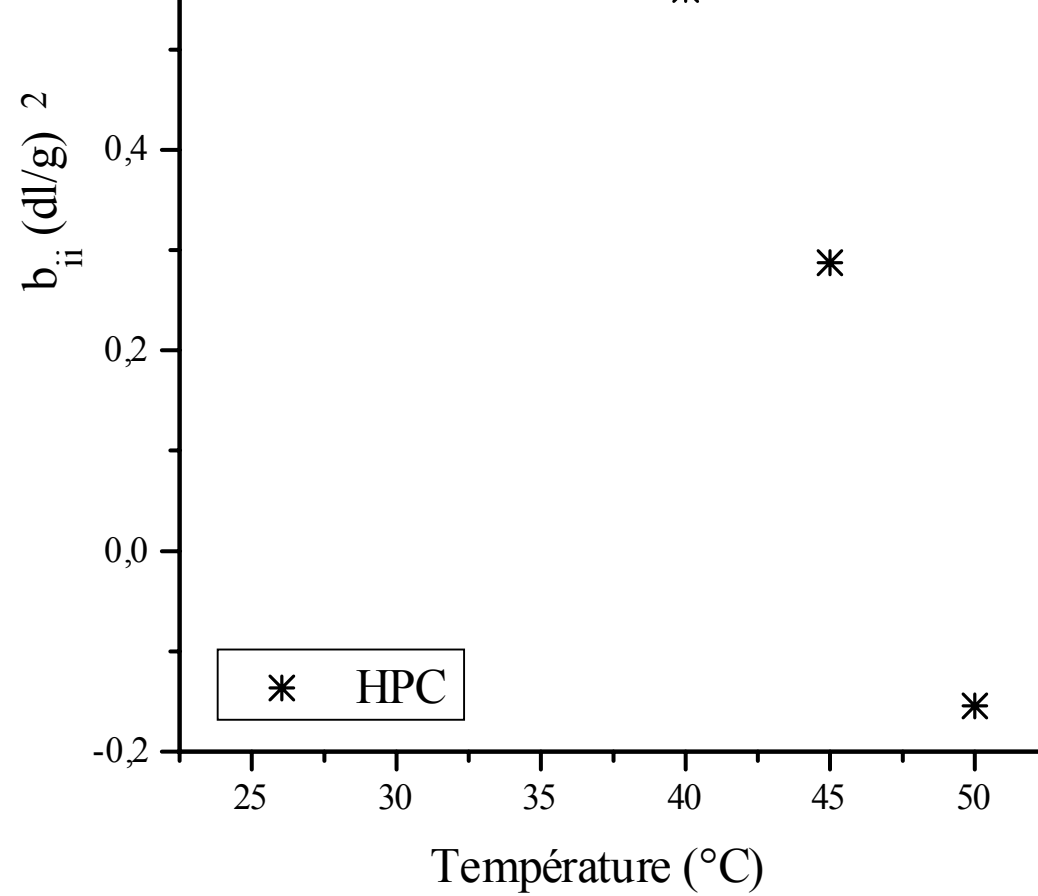


Figure 3-10:

Variation du paramètre d'interaction viscosimétrique du HPC en fonction de la température.

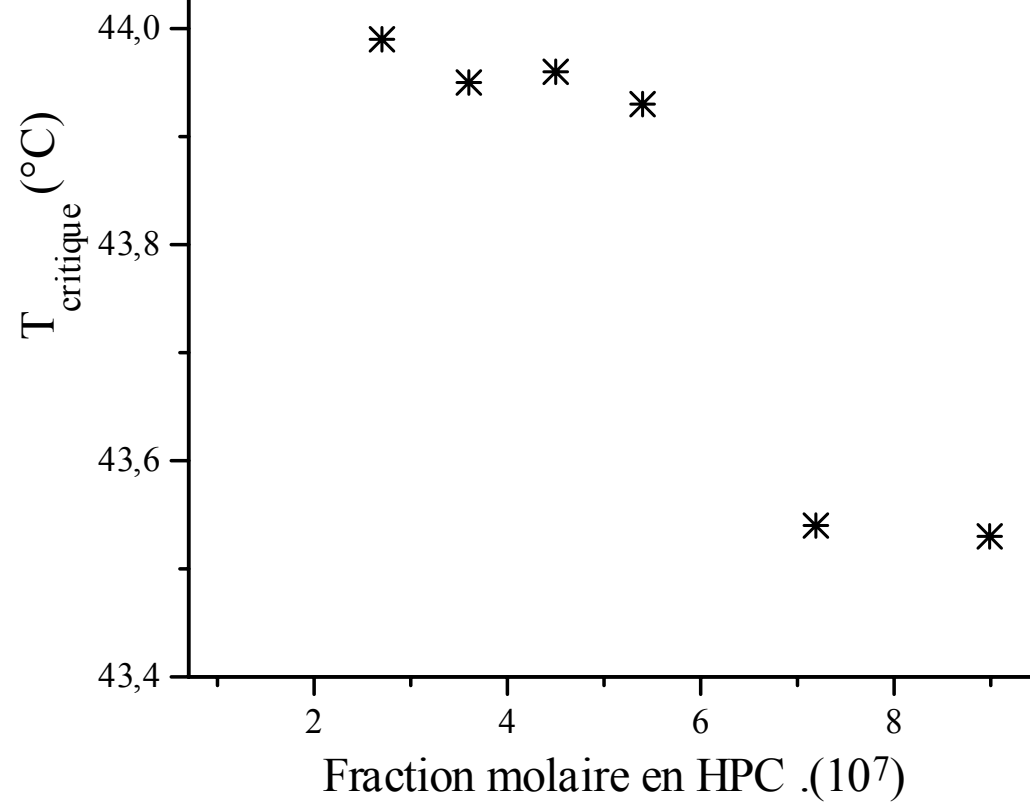


Figure 3-11:

Variation de la température critique du HPC, en fonction de la fraction molaire en HPC.

particulièrement à 50°C. Ceci est dû à l'élévation de l'effet de l'agitation thermique sur les molécules du PEG, pendant l'écoulement de la solution.

Les valeurs des viscosités intrinsèques  $[\eta]$  des polymères, ainsi que leurs paramètres d'interactions viscosimétriques,  $b_{ii}$ , à chaque température, sont regroupés dans le tableau suivant:

|         | $[\eta]_{\text{HPC}}$<br>(dl/g) | $[\eta]_{\text{PEG}}$<br>(dl/g) | $b_{ii}^{\text{-HPC}}$<br>(dl/g) <sup>2</sup> | $b_{ii}^{\text{-PEG}}$<br>(dl/g) <sup>2</sup> |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| T= 25°C | 1.105                           | 0.484                           | 0,6848                                        | 0,1941                                        |
| T= 30°C | 1.059                           | 0.474                           | 0,6347                                        | 0,1629                                        |
| T= 35°C | 0.991                           | 0.442                           | 0,6060                                        | 0,1665                                        |
| T= 40°C | 0.931                           | 0.421                           | 0,5597                                        | 0,1540                                        |
| T= 45°C | 0.829                           | 0.412                           | 0,2872                                        | 0,1037                                        |
| T= 50°C | 0.406                           | 0.393                           | -0,1545                                       | 0,1005                                        |

Tableau 3-5: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{ii}$ , du HPC et du PEG à différentes températures.

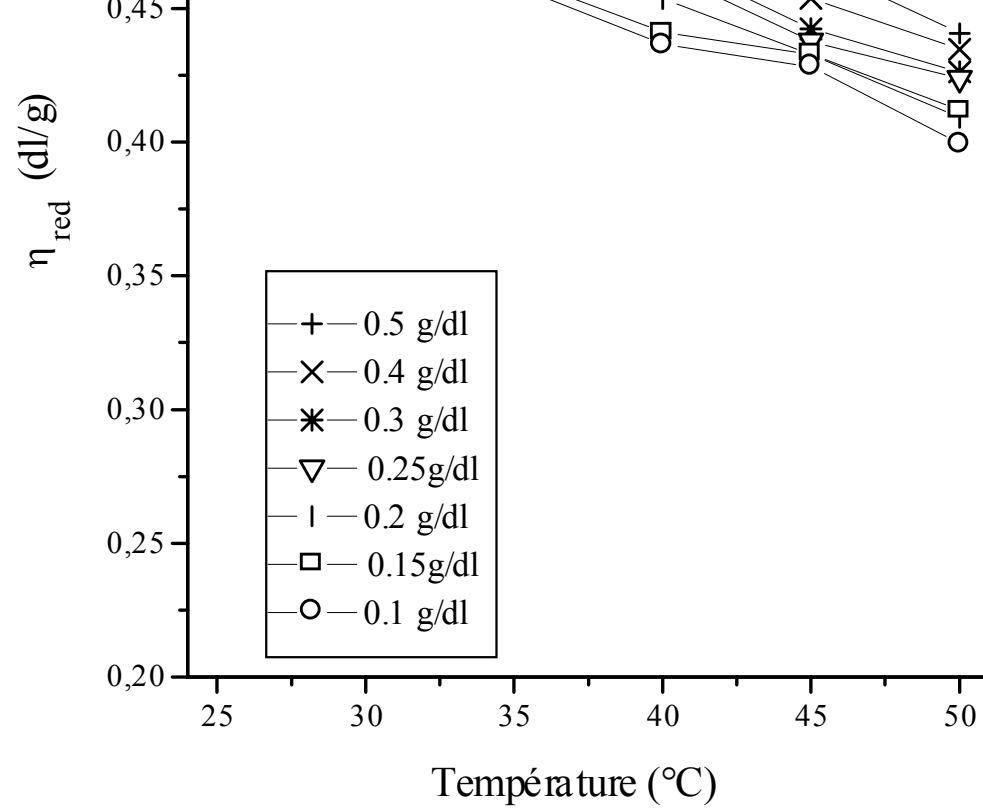


Figure 3-12:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la température du PEG, dans l'eau.

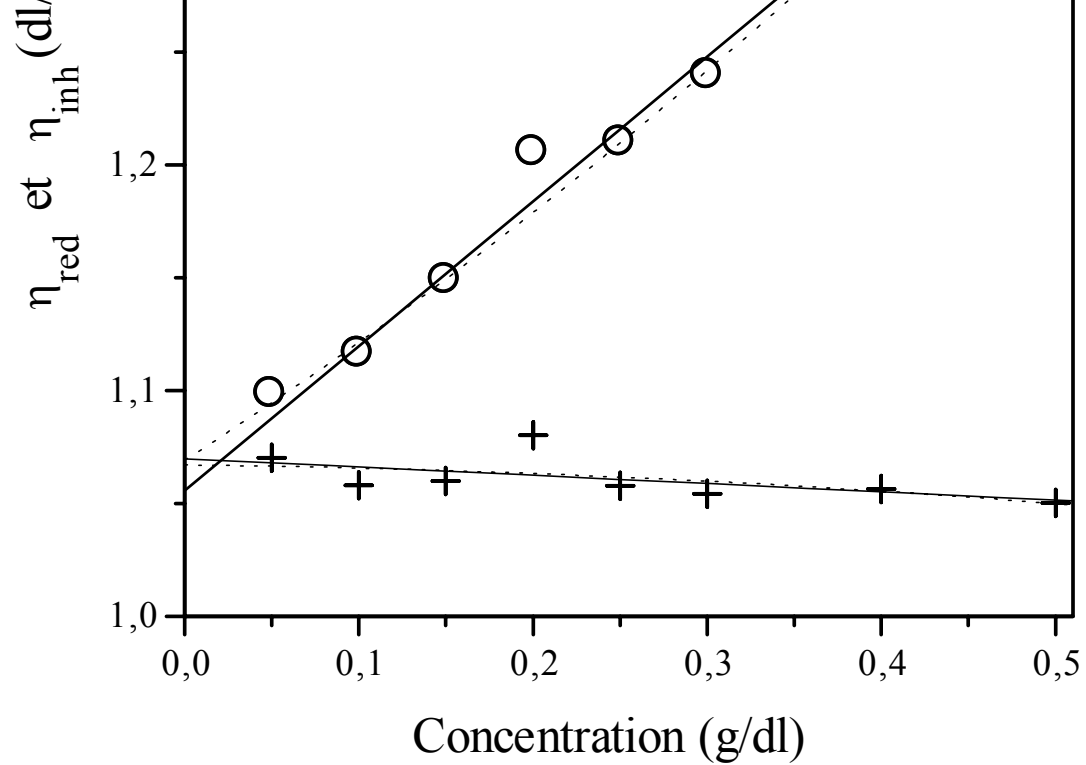
diminuent, et par conséquent la viscosité décroît.

Une variation similaire, par rapport à la température, a été relevée pour les paramètres d'interaction des deux polymères. Cette diminution dans le cas de l'hydroxypropyl cellulose, est plus prononcée, à partir de la température 45°C, température à laquelle le HPC précipite, donc les interactions polymère - solvant seront défavorisées.

### **3.5. VARIATION DE LA CONSTANTE DE HUGGINS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE:**

L'application des approches de Huggins et Kraemer, ainsi que les lissages linéaires et polynomiaux des courbes obtenues, pour le HPC et le PEG, ont été également effectués, dans l'intervalle de température 30°C-50°C, figures (3-13)-(3-22). Les valeurs des viscosités intrinsèques, ainsi que celles des constantes  $K$ , sont reportées dans les tableaux 3-6 et 3-7.

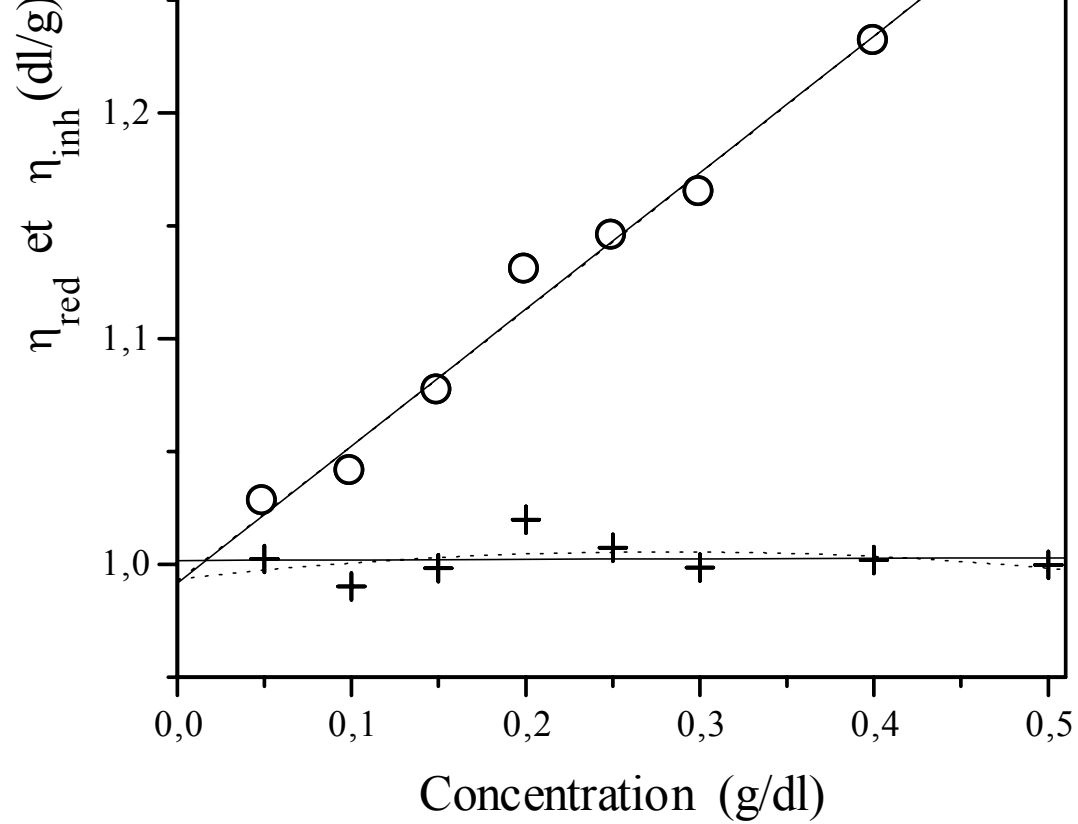
On constate que les valeurs des viscosités intrinsèques des deux polymères, selon les deux approches de *Huggins* et *Kraemer*, dans l'intervalle 30°C-50°C, sont presque communes.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9948)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9903)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.5771)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.3447)

Figure 3-13 :

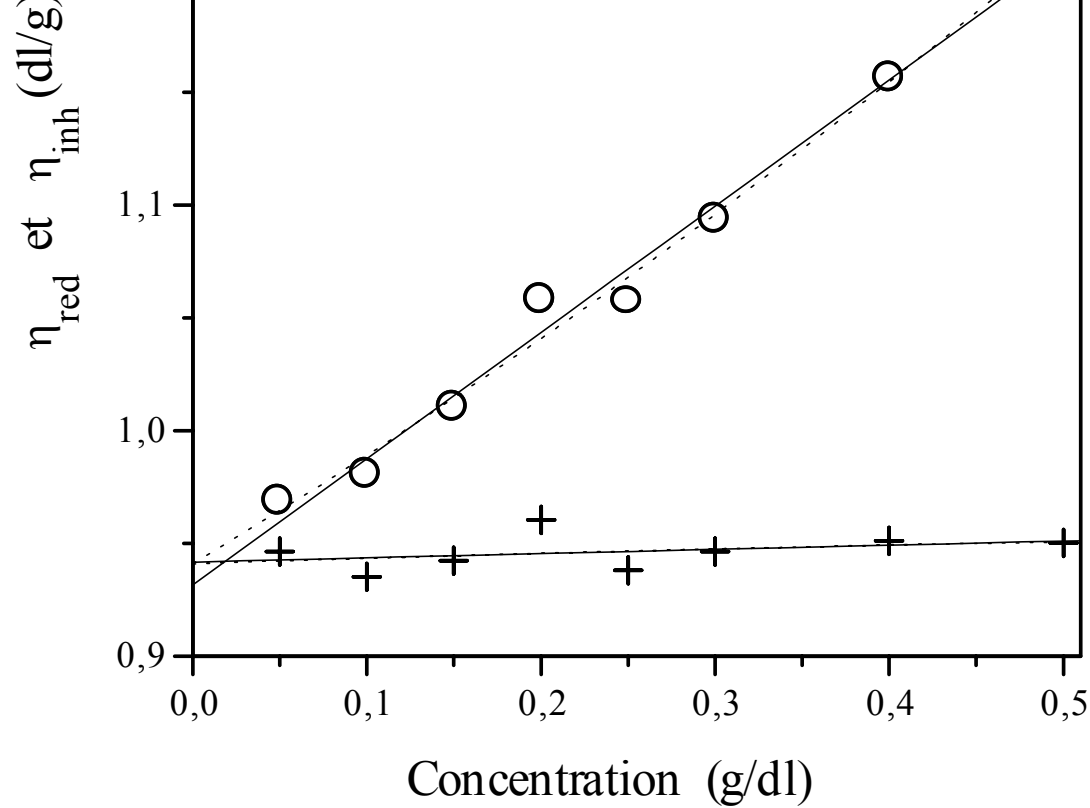
Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 30°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9948)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9897)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.0429)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.1375)

Figure 3-14 :

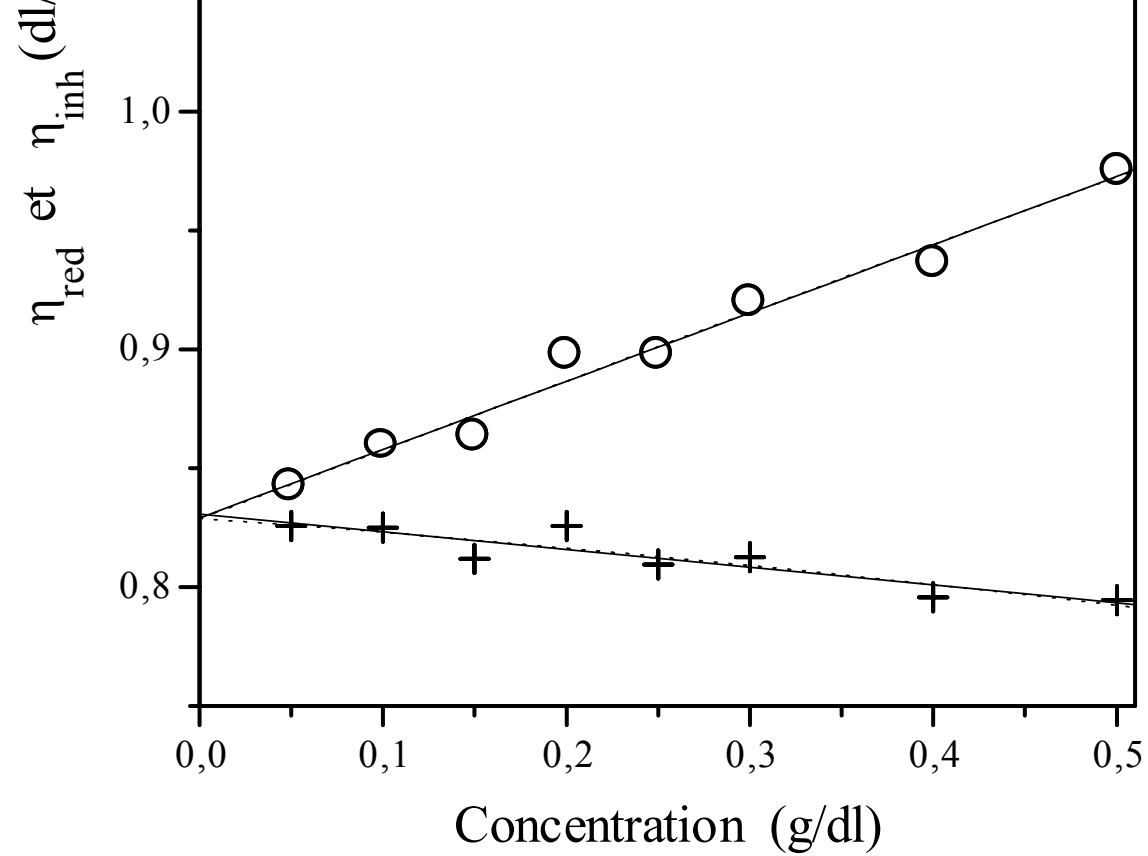
Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 35°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9938)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9894)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.3579)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.1294)

Figure 3-15:

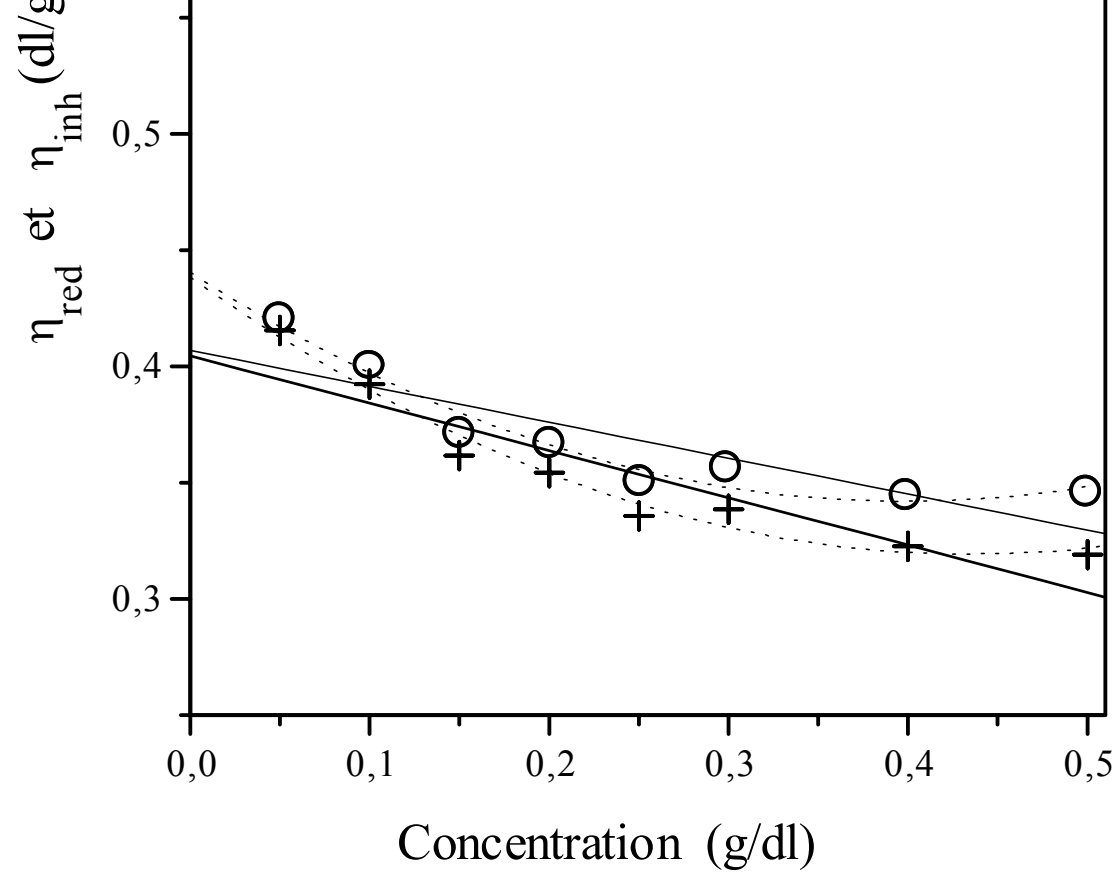
Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 40°C



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9885)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9773)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.8993)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.8123)

Figure 3-16 :

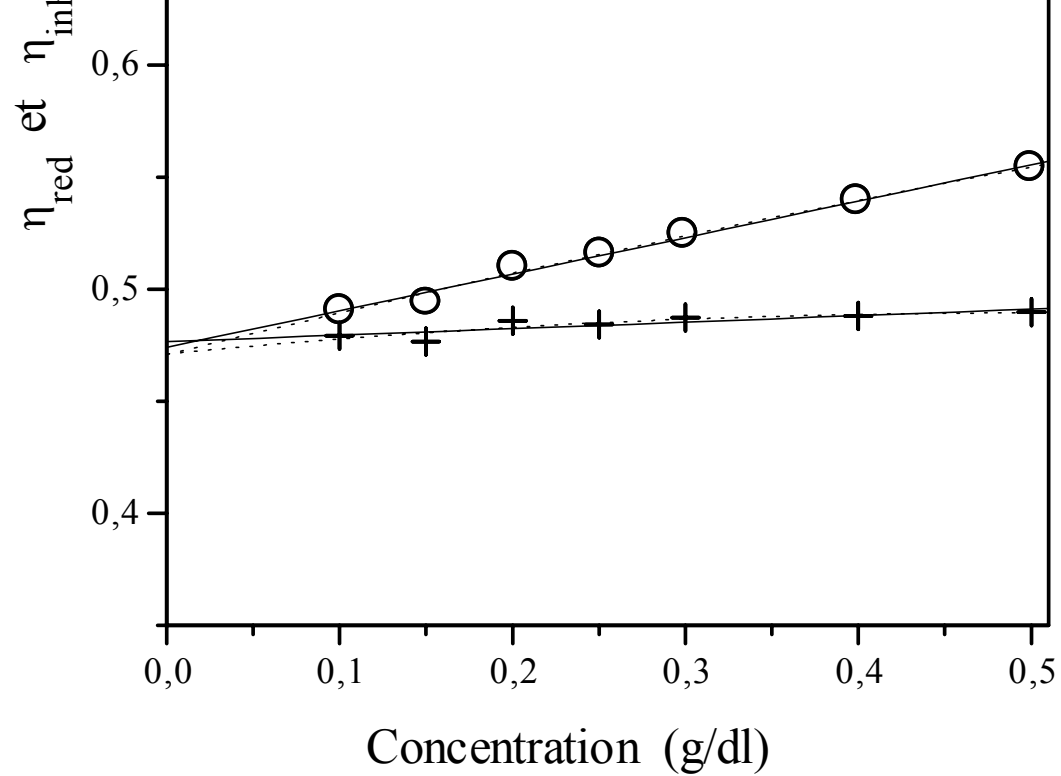
Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 45°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.8622)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9623)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.9114)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9761)

Figure 3-17:

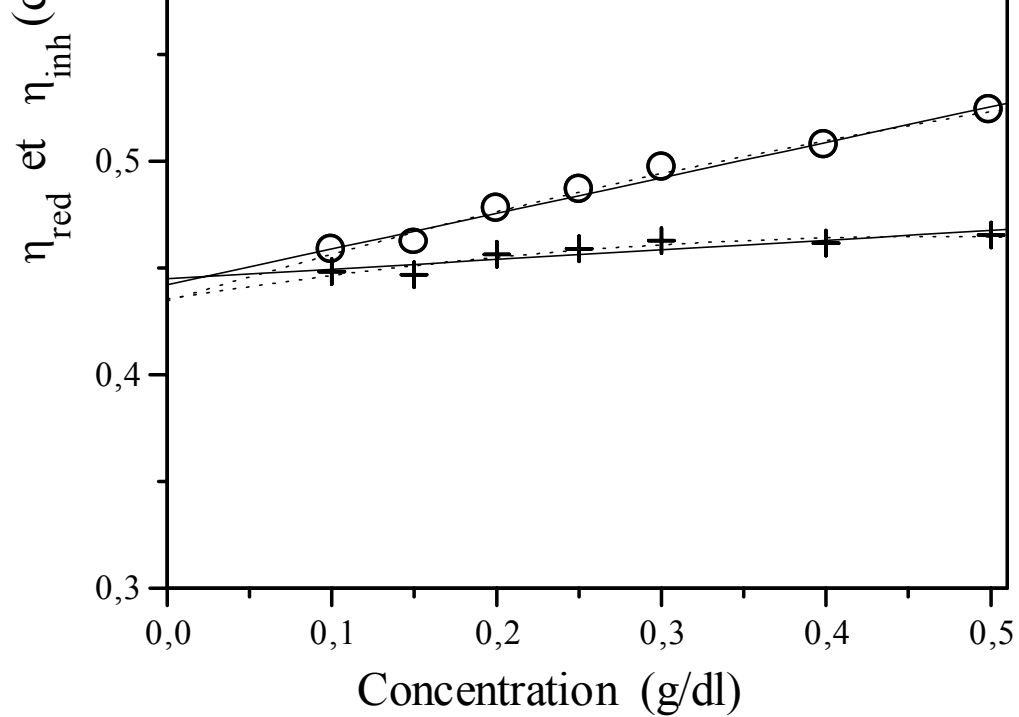
Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 50°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9942)  
                                                       ---- Lissage Polynomial (R: 0.9896)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.8531)  
                                                       ---- Lissage Polynomial (R: 0.7966)

Figure 3-18:

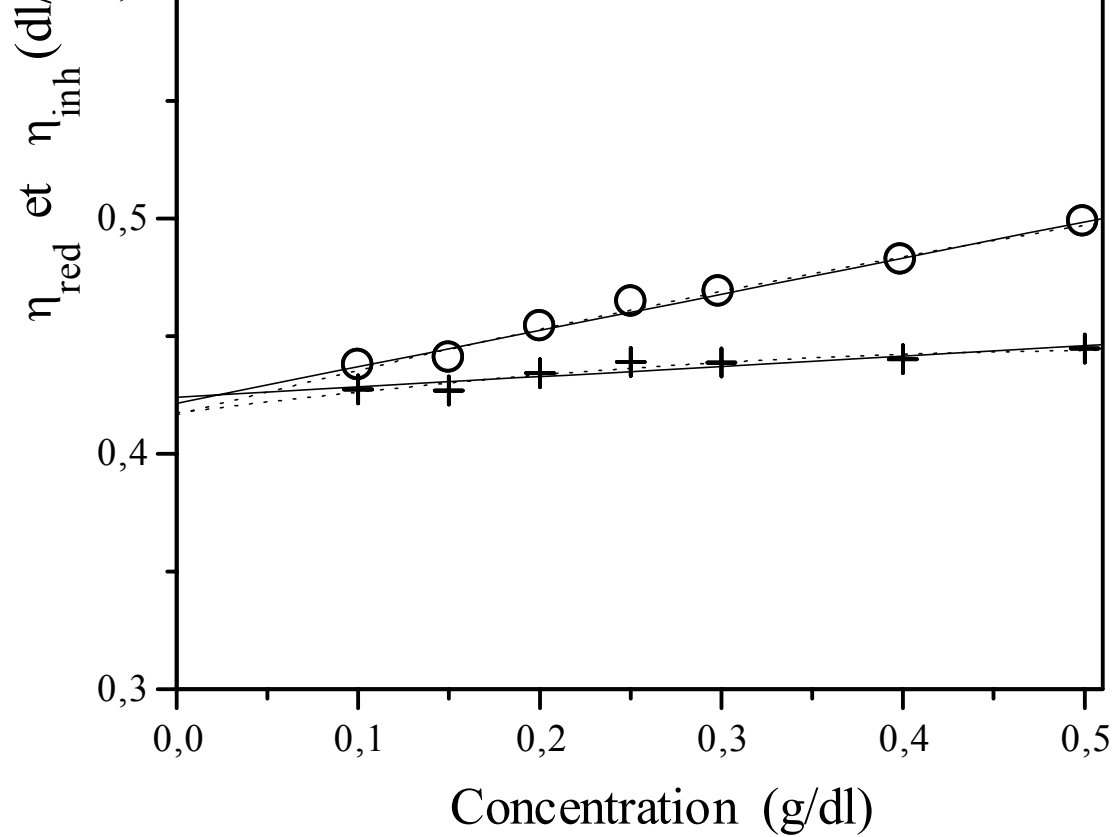
Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 30°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9906)  
 ----- Lissage Polynomial (R: 0.9870)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.8896)  
 ----- Lissage Polynomial (R: 0.8852)

Figure 3-19:

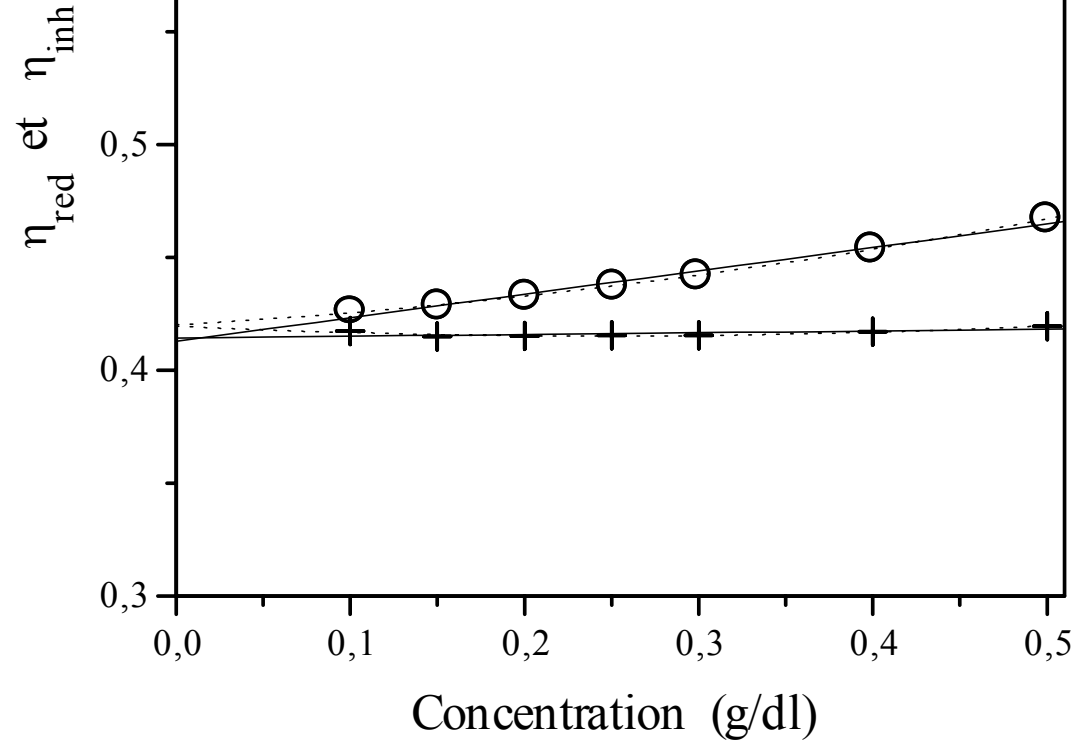
Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 35°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9937)  
                                                       ----- Lissage Polynomial (R: 0.9902)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.9256)  
                                                       ----- Lissage Polynomial (R: 0.9118)

Figure 3-20:

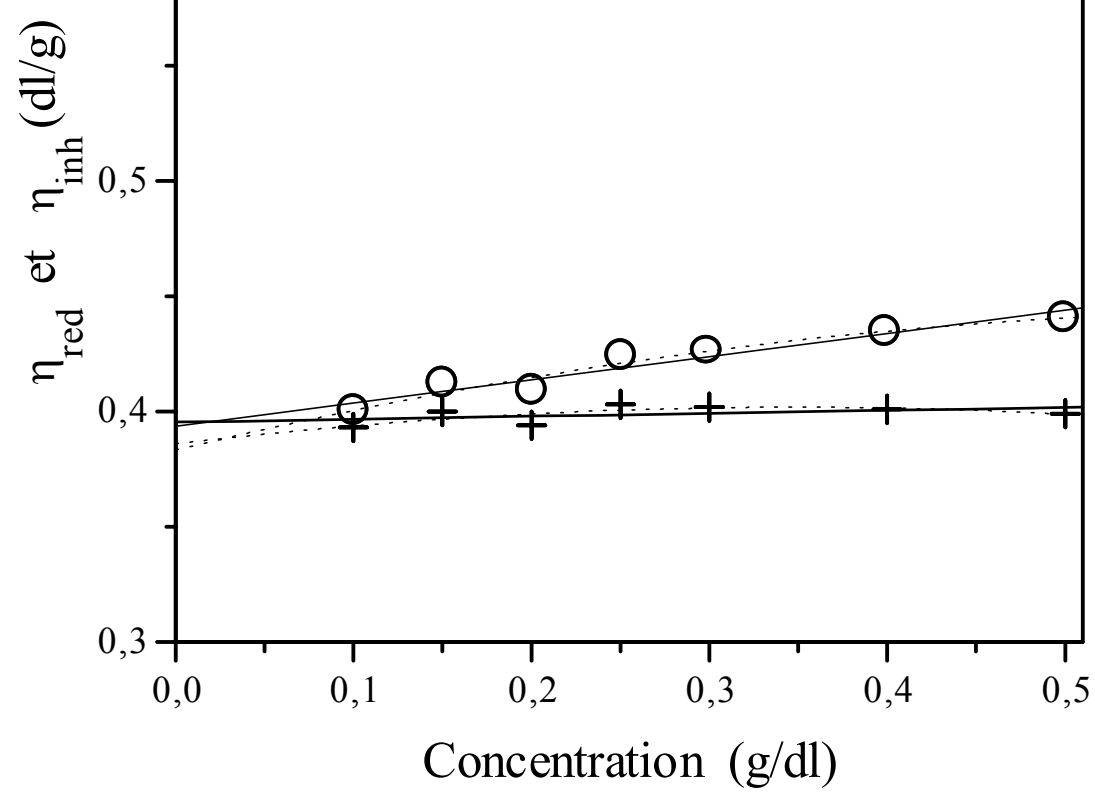
Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 40°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9930)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9990)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.6442)  
 ---- Lissage Polynomial (R: 0.9286)

Figure 3-21:

Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 45°C.



O Tracé selon la formule de Huggins : — Lissage linéaire (R: 0.9641)  
                                                   ---- Lissage Polynomial (R: 0.9953)  
 + Tracé selon la formule de Kraemer : — Lissage linéaire (R: 0.4621)  
                                                   ---- Lissage Polynomial (R: 0.5322)

Figure 3-22:

Variation de la viscosité du PEG en fonction de la concentration, selon Huggins et Kraemer, à la température 50°C.

|                      |                   |        |                   |        |        |
|----------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|--------|
| $45^{\circ}\text{C}$ | 0.829             | 0.417  | 0.828             | 0.425  | -0.015 |
| $50^{\circ}\text{C}$ | 0.406             | -0.937 | 0.440             | -2.549 | 7.263  |
| <b>Selon Kraemer</b> | $[\eta]_k$ (dl/g) | $K_1'$ | $[\eta]_k$ (dl/g) | $K_1'$ | $K_2'$ |
| $30^{\circ}\text{C}$ | 1.069             | 0.032  | 1.067             | 0.007  | 0.041  |
| $35^{\circ}\text{C}$ | 1.001             | -0.002 | 0.993             | -0.087 | 0.155  |
| $40^{\circ}\text{C}$ | 0.941             | -0.021 | 0.940             | -0.029 | 0.016  |
| $45^{\circ}\text{C}$ | 0.830             | 0.108  | 0.828             | 0.080  | 0.063  |
| $50^{\circ}\text{C}$ | 0.404             | 1.244  | 0.438             | 2.851  | -7.479 |

Tableau 3-6: Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes de Huggins et Kraemer du HPC, dans l'intervalle de température 30°C-50°C.

|                      |                   |        |                   |        |        |
|----------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|--------|
| $50^{\circ}\text{C}$ | 0.393             | 0.650  | 0.383             | 1.262  | -2.507 |
| <b>Selon Kraemer</b> | $[\eta]_k$ (dl/g) | $K_1'$ | $[\eta]_k$ (dl/g) | $K_1'$ | $K_2'$ |
| $30^{\circ}\text{C}$ | 0.476             | -0.127 | 0.471             | -0.333 | 0.717  |
| $35^{\circ}\text{C}$ | 0.444             | -0.229 | 0.435             | -0.656 | 1.596  |
| $40^{\circ}\text{C}$ | 0.424             | -0.243 | 0.417             | -0.575 | 1.289  |
| $45^{\circ}\text{C}$ | 0.414             | -0.044 | 0.419             | 0.202  | -0.977 |
| $50^{\circ}\text{C}$ | 0.395             | -0.081 | 0.385             | 0.617  | 2.299  |

Tableau 3-7: Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes de Huggins et Kraemer du PEG, dans l'intervalle de température 30°C-50°C.

de 0.5, alors qu'elle affiche une valeur négative à 50°C. Il est à savoir que la constante  $K$ , est une fonction de la compressibilité des chaînes<sup>[91]</sup>, qui à son tour dépend de deux paramètres à savoir:

- La flexibilité intrinsèque des molécules du polymère.
- La densité des chaînes polymériques en solution, dans laquelle les chaînes macromoléculaires, ont une forme particulière dans un solvant donné, à une température donnée. Ce facteur va dépendre des attractions intramoléculaires et de la densité de ramification.

Comme l'eau à 50°C, est considérée comme un solvant pauvre pour le HPC, les chaînes polymériques se replieront sur elles mêmes, sous l'effet de la flexibilité et des interactions attractives segment-segment. Ceci peut expliquer l'affectation de la constante de Huggins d'un signe négatif, tableau 3-6.

Les constantes de Huggins relevées dans la littérature<sup>[92]</sup>, relatives à l'hydroxyethyl cellulose, HEC, dérivé cellulosique presque similaire à HPC, présentent une légère diminution à mesure que la température augmente, ainsi à  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $K_h=0.3$ , à  $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $K_h=0.22$ . Contrairement, à l'hydroxypropyl cellulose, qui présente une légère augmentation des valeurs de la constante suivant la température, jusqu'à 40°C. Au-delà, ces valeurs diminuent à nouveau.

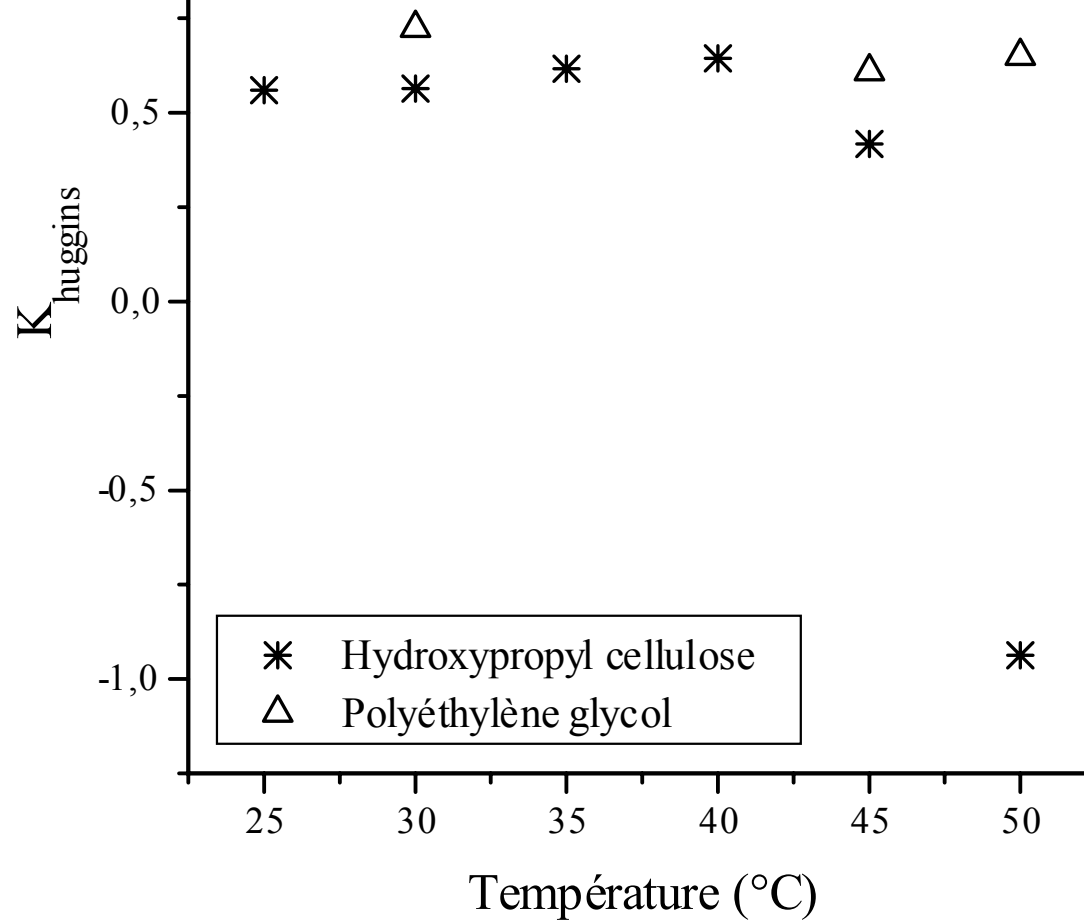


Figure 3-23:

Variation de la constante de Huggins du HPC et du PEG, en fonction de la température.

auteurs pour certains couples polymère-solvant<sup>[92]</sup>.

Les résultats, de l'application de l'équation (15) aux constantes  $K$ , regroupés dans ces mêmes tableaux, montrent que notre système ne vérifie pas cette équation.

Additivement aux deux équations précédentes, on s'est proposé de vérifier les égalités suivantes:  $K_2/K_1^2 = 1$  (16), ainsi que:  $K_2 = K_1^2 - 0.09$  (17), afin d'évaluer la contribution du terme  $C^2$  dans les équations (10) et (11). Les résultats de nos calculs, regroupés dans ces mêmes tableaux, montrent alors, que le premier rapport diffère de 1, et que les valeurs de la constante  $K_2$ , données par la relation (17) diffèrent de celles calculées expérimentalement.

On conclue dans ce cas, que le traitement linéaire des données, n'est pas justifié dans tous les cas.

|      |       |       |        |        |        |       |
|------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| 30°C | 0,597 | 0,503 | 0,146  | 0,162  | 0,426  | 0,156 |
| 35°C | 0,614 | 0,519 | 0,171  | 0,272  | 0,043  | 0,277 |
| 40°C | 0,623 | 0,493 | 0,228  | 0,188  | 0,778  | 0,182 |
| 45°C | 0,525 | 0,505 | 0,048  | 0,091  | -0,083 | 0,090 |
| 50°C | 0,307 | 0,302 | -0,216 | -2,882 | 1,117  | 6,407 |

Tableau 3-9 : Valeurs des équations 14,15,16,17 selon les lissages linéaire et polynomial du PEG, dans l'intervalle de température 25°C-50°C.

|      | <i>Lissage<br/>Linéaire</i> | <i>Lissage Polynomial</i> |              |             |               |                |
|------|-----------------------------|---------------------------|--------------|-------------|---------------|----------------|
| PEG  | $K_1 + K_1'$                | $K_1 + K_1'$              | $K_2 + K_2'$ | $K_1 - 1/3$ | $K_2 / K_1^2$ | $K_1^2 - 0.09$ |
| 25°C | 0,628                       | 0,579                     | 0,266        | 0,948       | -0,889        | 1,553          |
| 30°C | 0,598                       | 0,526                     | 0,283        | 0,525       | -0,588        | 0,647          |
| 35°C | 0,623                       | 0,567                     | 0,294        | 0,889       | -0,870        | 1,405          |
| 40°C | 0,625                       | 0,552                     | 0,337        | 0,793       | -0,749        | 1,180          |
| 45°C | 0,566                       | 0,448                     | 0,374        | -0,087      | 22,324        | -0,029         |
| 50°C | 0,569                       | 1,879                     | -0,208       | 0,928       | -1,574        | 1,502          |

$$\Delta = (1/2)[\eta]^2 + (K_1 - 1/3)[\eta]^3 C + \dots \quad (18)$$

$$\Delta \equiv (1/c^2)(\eta_{sp} - \ln \eta_r)$$

Ainsi, nous nous sommes proposé de calculer les valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes  $K_1$ , des systèmes binaires HPC/eau et PEG/eau, moyennant l'équation de Maron, en traçant  $\Delta$  en fonction de la concentration, figures 3-24 et 3-25.

Du tableau 3-10, il ressort que les valeurs des viscosités intrinsèques se rapprochent de très près de celles calculées à partir des équations de Huggins et Kraemer. Cependant les valeurs des constantes  $K_1$  déterminées à partir des pentes des droites de l'équation (18), sont intermédiaires à celles calculées par les deux approches précédentes.

On conclue que la détermination de la constante  $K$ , ne peut se limiter à une seule approche, car si cette dernière est valide pour un système, elle peut ne pas l'être pour un autre.

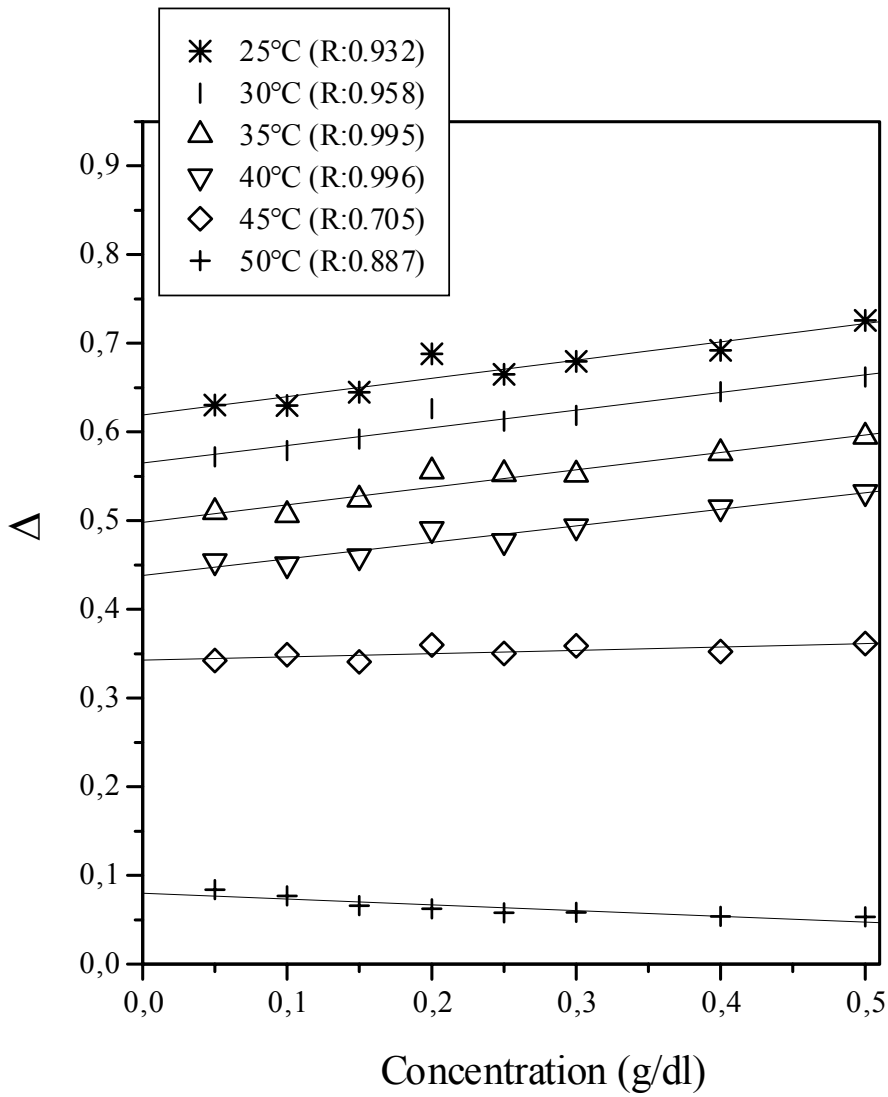


Fig. 3-24: Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon l'équation de Maron.

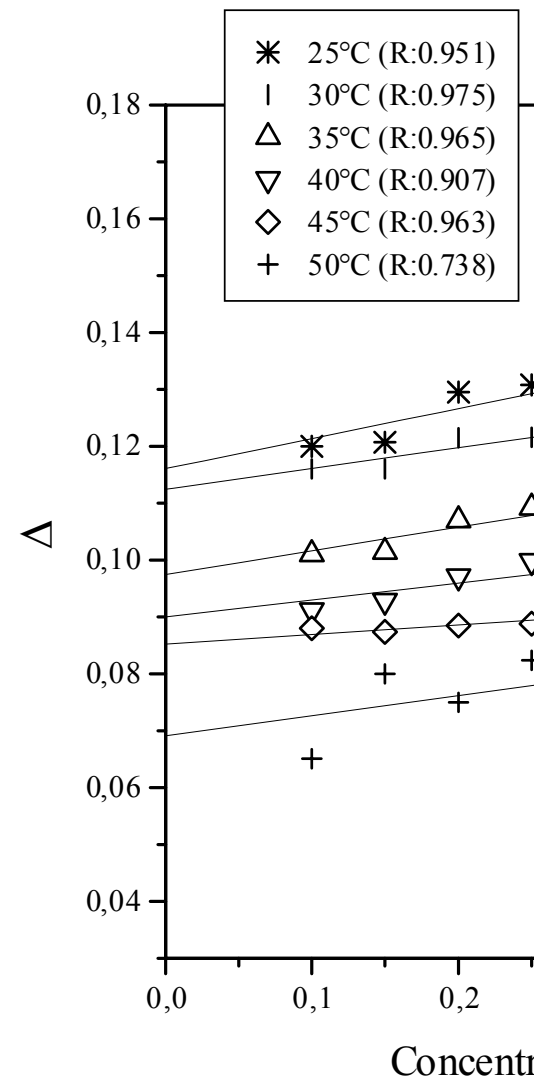


Fig. 3-25 : Variation de la viscosité du HPC en fonction de la concentration, selon l'équation de Maron.

|      |       |         |       |        |
|------|-------|---------|-------|--------|
|      |       |         |       |        |
| 50°C | 0,399 | -0,6815 | 0,371 | 1,0202 |

Tableau 3-10: Valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes  $K_1$ , de l'hydroxypropyl cellulose et polyéthylène glycol, dans l'intervalle 25-50°C.

### 3.7. EFFET DE LA VARIATION DU SOLVANT :

Il est à savoir<sup>[94]</sup> que la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ , ainsi que la constante de *Huggins*,  $K_H$ , indiquent la capacité d'un solvant à solvater un polymère. En particulier, la valeur de  $[\eta]$  qui reflète les interactions hydrodynamiques entre le polymère et le solvant, indiquant ainsi l'habilité d'un solvant à interférer avec un polymère.

La constante  $K_H$  décrit les interactions résultant seulement des différences dans la structure chimique du polymère et/ou la nature du solvant. Ainsi, elle serait idéale pour la sélection du solvant.

Dans le cas de systèmes où les chaînes polymériques sont solvatées au plus haut degré, et les interactions polymères-solvant sont prédominantes, les valeurs de la constante de Huggins se situeraient entre 0.3 et 0.4. Dans certains cas, ces valeurs peuvent être même plus faibles.

l'eau et dans le chloroforme, à 25°C.

### 3.7.1. Effet du solvant sur le polyéthylène glycol :

Les valeurs, des viscosités intrinsèques, et des paramètres d'interaction viscosimétrique du PEG, tableau 3-11, relevées dans le chloroforme, sont plus élevées que celles enregistrées dans l'eau. Donc, les interactions polymère-solvant sont plus importantes dans le chloroforme.

Il se produira, ainsi, un gonflement des chaînes en solution, induisant l'élévation du volume hydrodynamique et de la viscosité intrinsèque. A partir des valeurs des constantes de *Huggins*, on conclue que le chloroforme est meilleur solvant pour le PEG, que l'eau.

### 3.7.2. Effet du solvant sur l'hydroxypropyl cellulose:

Bien que la valeur du paramètre d'interaction viscosimétrique du HPC dans le chloroforme, soit plus élevée que celle dans l'eau, tableau 3-11, exprimant ainsi la prédominance des interactions polymère - chloroforme par rapport aux interactions polymère - eau. La dépendance du paramètre  $b_{ii}$  de la concentration de la solution, au poids moléculaire du polymère et en particulier aux interactions spécifiques au sein de la solution, rend son utilisation moins

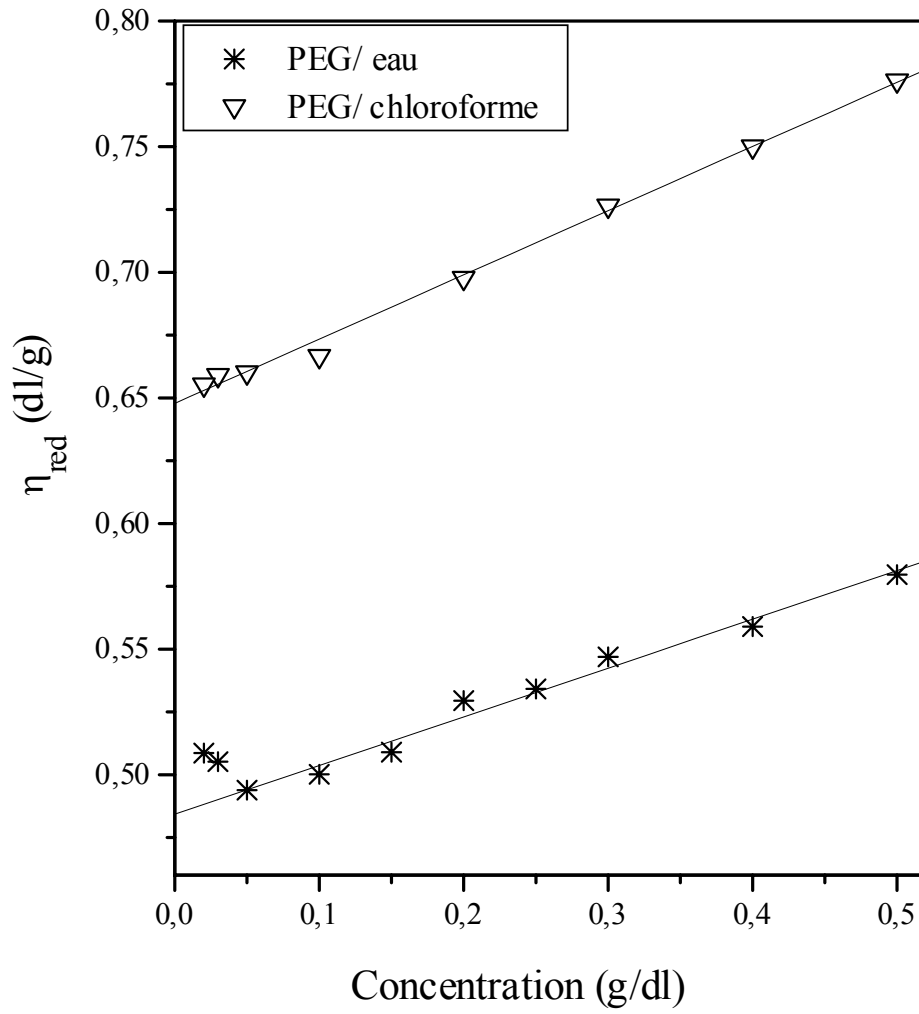


Fig. 3-26: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PEG, à 25°C.

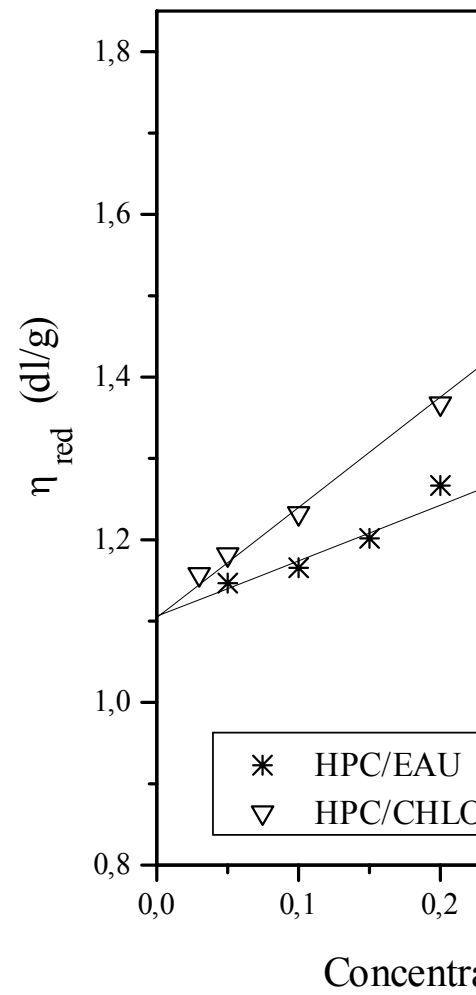


Fig. 3-27 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du HPC, à 25°C.

dernières dans l'eau et dans le chloroforme demeurent presque inchangées.

| Solvant     | <i>PEG</i>         |                                 |       | <i>HPC</i>         |                                 |       |
|-------------|--------------------|---------------------------------|-------|--------------------|---------------------------------|-------|
|             | $[\eta]$<br>(dl/g) | $b_{ii}$<br>(dl/g) <sup>2</sup> | $K_H$ | $[\eta]$<br>(dl/g) | $b_{ii}$<br>(dl/g) <sup>2</sup> | $K_H$ |
| Eau         | 0.484              | 0.194                           | 0.828 | 1.105              | 0.684                           | 0.560 |
| Chloroforme | 0.646              | 0.258                           | 0.618 | 1.104              | 1.356                           | 1.112 |

Tableau 3-11: Valeurs des viscosités intrinsèques, des paramètres d'interactions viscosimétriques et des constantes de Huggins du PEG et du HPC, à 25°C.

### 3.7.3. Effet de la variation du solvant sur différentes masses du PEG:

Nous avons examiné le comportement du PEG de différentes masses 35000, 20000, 15000, dans l'eau , figure 3-28, et dans le chloroforme, figure 3-29.

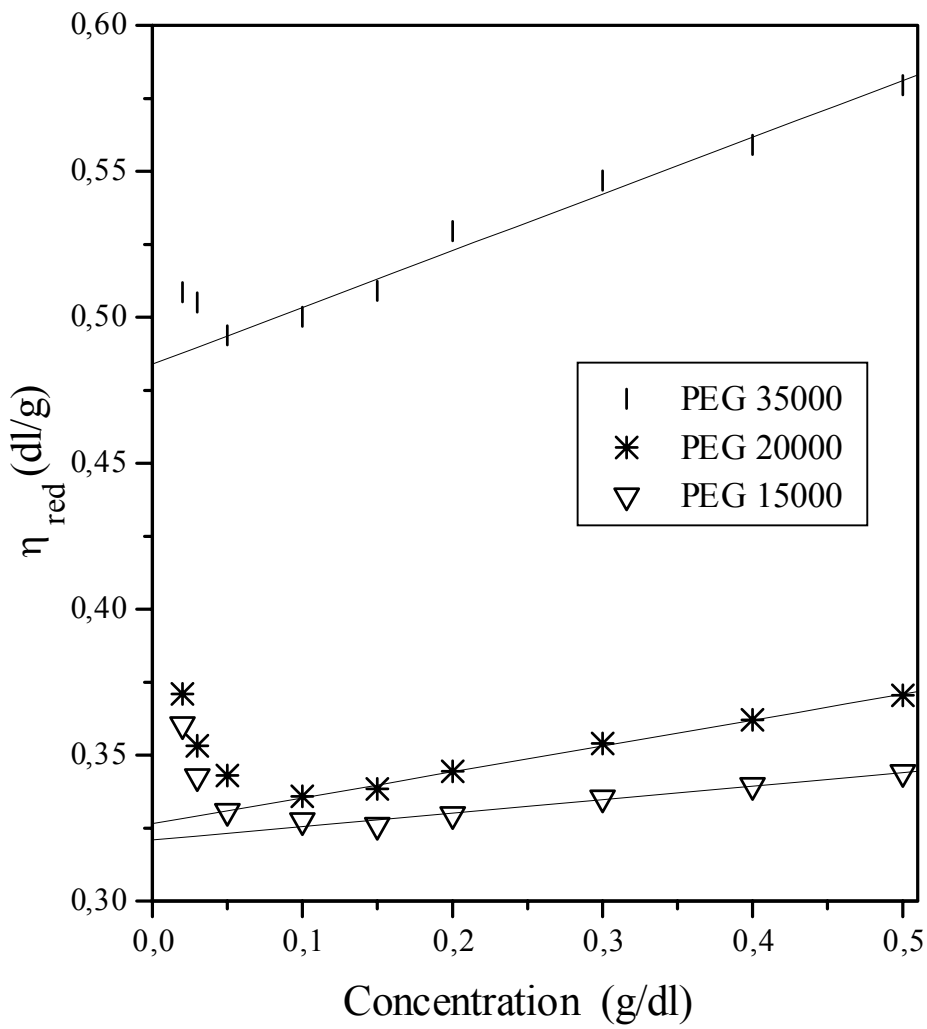


Figure 3-28:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de trois fractions de PEG dans l'eau, à 25°C.

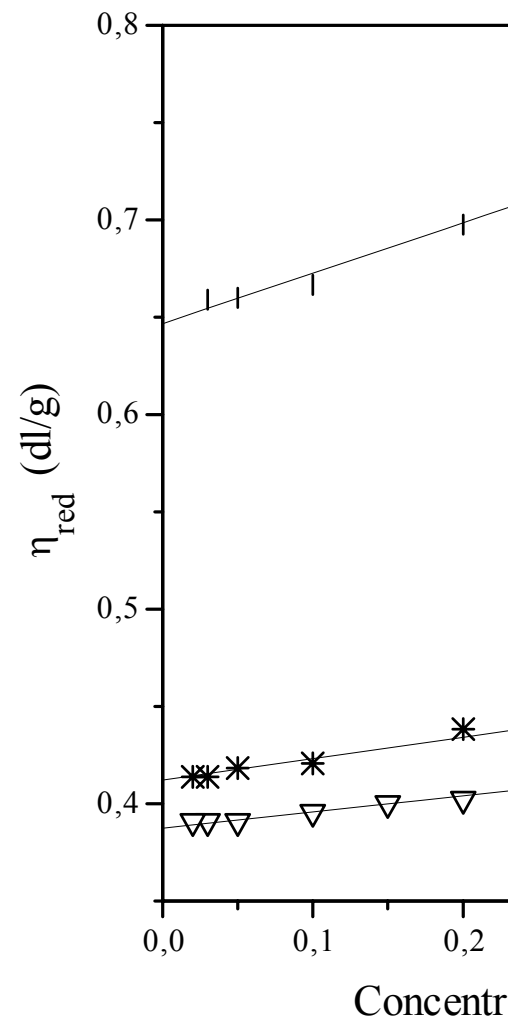


Figure 3-29:

Variation de la viscosité en fonction de la concentration de trois fractions du PEG dans l'eau, à 25°C.

|             |                         |        |        |        |
|-------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| CHLOROFORME | $[\eta](\text{dl/g})$   | 0.646  | 0.412  | 0.387  |
|             | $b_{ii}(\text{dl/g})^2$ | 0.2585 | 0.1096 | 0.0832 |

Tableau 3-12: Variation des paramètres viscosimétriques du PEG 35000,20000 et 15000 dans l'eau et le chloroforme, à 25°C.

A partir du calcul des pentes, des droites obtenues dans les figures 3-28,3-29, les constantes de Huggins, du PEG, à différentes masses, dans l'eau et dans le chloroforme, tableau 3-12, varient légèrement avec la variation du poids moléculaire du polymère, en particulier pour le PEG 15000 dans l'eau.

Actuellement, la constante  $K_h$  est considérée comme étant indépendante du poids moléculaires, comme l'a préalablement suggéré Huggins<sup>[95]</sup>. Elle serait seulement influencée par la qualité du solvant.

Cependant, certaines investigations infirment cette constatation et considèrent que la constante de Huggins peu dépendre du poids moléculaire du polymère, si ce dernier développe des interactions spécifiques de types liaisons hydrogènes en solution<sup>[96]</sup>. Dans quelques cas, la faible dépendance de  $K_h$  au poids moléculaire à été attribuée aux erreurs expérimentales<sup>[97]</sup>.

Les valeurs des paramètres d'interaction ainsi que celles des viscosités intrinsèques,  $[\eta]_{\text{int}}$ , du PEG, obtenues dans le chloroforme sont plus élevées que

### 3.8. APPLICATION DE L'EQUATION D'ARRHENIUS:

$$\eta = Z \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (19)$$

Les résultats des mesures viscosimétriques de l'hydroxypropyl cellulose et du polyéthylène glycol dans l'eau, exploités sur la base de l'équation d'Arrhenius, indiquent que le tracé de  $\ln[\eta]$  du PEG, en fonction de  $T^{-1}$ , figure 3-30, est linéaire pour le PEG dans l'intervalle de température considéré.

Pour le HPC, la linéarité est respectée dans deux intervalles de température, figure 3-31, mettant ainsi, en évidence le changement de comportement observé pendant la prise de mesure.

On conclue que l'équation d'Arrhenius régit les deux systèmes binaires HPC / eau et PEG / eau.

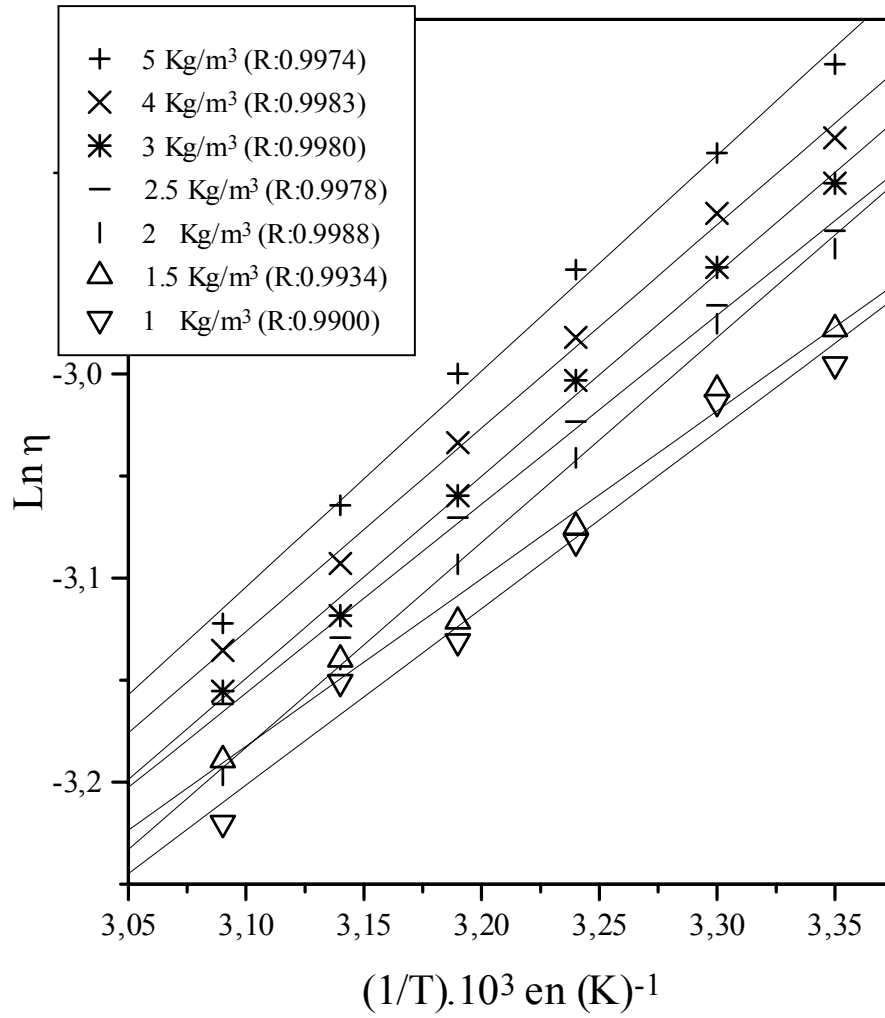


Figure 3-30: Variation de la viscosité du PEG, en fonction de l'inverse de la température, selon l'équation d'Arrhenius.

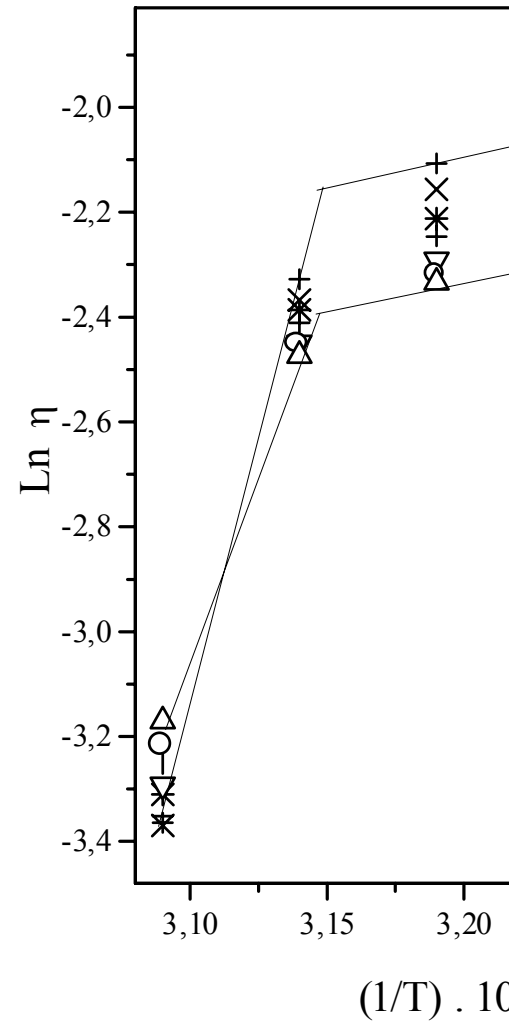


Figure 3-31 : Variation de la viscosité du PEG, en fonction de l'inverse de la température, selon l'équation d'Arrhenius.

$A, B$  et  $T_0$  : sont des constantes.

Il est à savoir que la valeur observée pour  $T_0$ , est prise, habituellement, à moins de 50K, par rapport à la température de transition vitreuse du polymère.

$$T_g \text{ PEG} = 232 \text{ K.}$$

$$T_g \text{ HPC} = 478 \text{ K.}$$

Miller<sup>[98]</sup> considère,  $T_0$ , comme étant la température à laquelle l'entropie conformationnelle devient égale à zéro;  $B$ , correspond à la barrière énergétique de rotation des liaisons intramoléculaires<sup>[99]</sup>;  $A$ , paramètre de Vogel dépendant du poids moléculaire du polymère<sup>[100]</sup>.

Le sens de la variation des valeurs de la viscosité en fonction de la température selon l'équation de Vogel, figures 3-32 et 3-33, est similaire à celui observé dans le cas de l'équation d'Arrhenius.

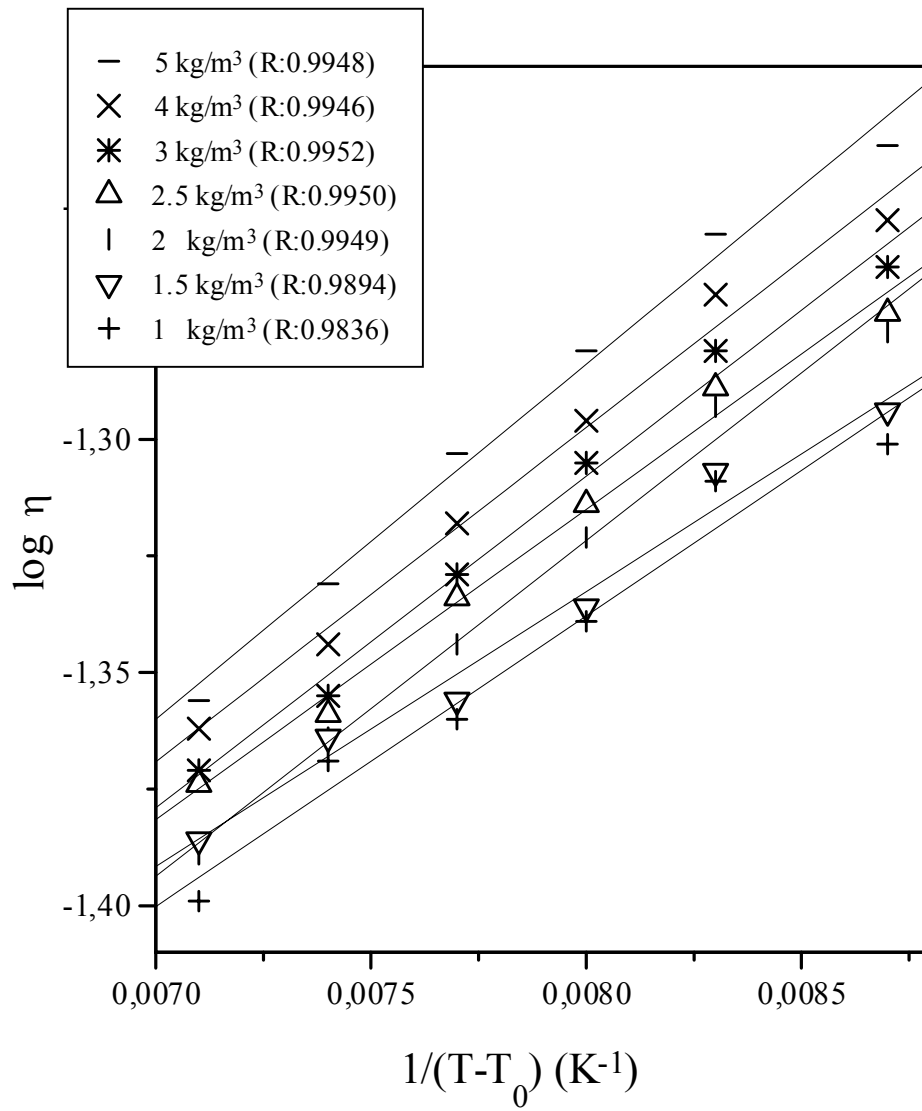


Figure 3-32: Variation de la viscosité du PEG, en fonction de  $1/(T-T_0)$ , selon Vogel.

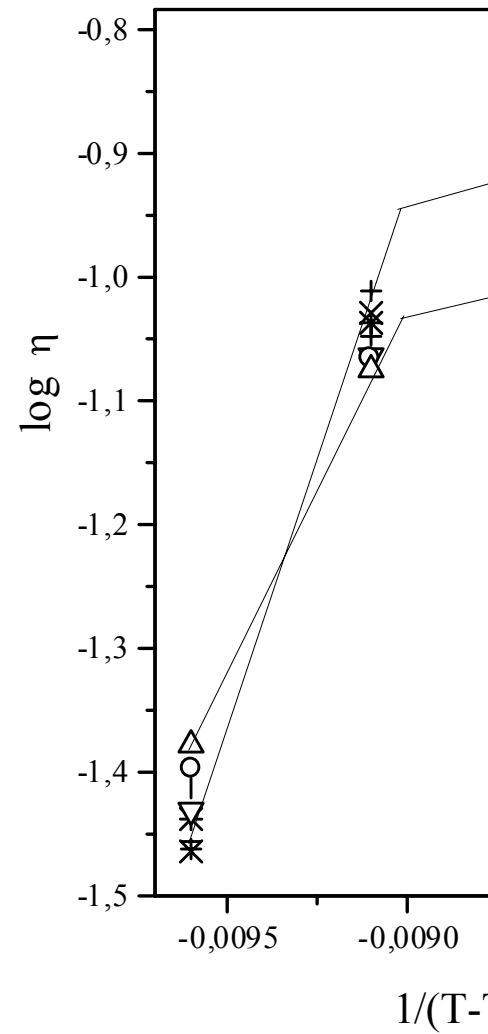


Figure 3-33: Variation de la viscosité du PEG, en fonction de  $1/(T-T_0)$ .

### 3.10. FORMULE D'ARRHENIUS GENERALISEE :

Récemment, il a été prouvé par *MONKOS* <sup>[101-103]</sup>, sur la base de mesures viscosimétriques effectuées sur des solutions aqueuses d'ovalbumine, que la formule d'*Arrhenius* modifiée, équation (21), est la relation la plus précise, et la plus adéquate, pouvant relier la viscosité à la température :

$$\eta = \exp\left(-B + DT + \frac{E_s}{RT}\right) \quad (21)$$

B, D sont des paramètres.

E<sub>s</sub>: Energie d'activation de l'écoulement visqueux de la solution.

On s'est proposé de vérifier l'applicabilité de cette formule pour le polyéthylène glycol, l'hydroxypropyl cellulose, en solution aqueuse.

Les valeurs numériques des coefficients B, D et E<sub>solution</sub>, dans la formule (21), seront calculées, pour chaque concentration, par application des équations (22), (23) et (24).

Les résultats obtenus sont représentés par les figures 3-34 et 3-35. On constate que les résultats obtenus, à partir de la formule d'Arrhenius modifiée, ne concordent pas avec les points expérimentaux reportés dans les figures 3-9 et 3-12, particulièrement pour le HPC, puisque le trouble n'est pas identifié, dans le domaine d'étude.

Les coefficients B, D, et  $\Delta E_s$  dans l'équation (21), pour une concentration donnée, seront calculés selon les équations (22), (23), et (24), sachant que  $Z_i = Ln \eta_i$  :

$$\frac{\Delta E_s}{R} = \left\{ \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \sum_{i=1}^n z_i - n \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{T_i} \right) \left[ \left( \sum_{i=1}^n T_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n T_i^2 \right] - \left( \sum_{i=1}^n T_i \sum_{i=1}^n z_i - n \sum_{i=1}^n Z_i T_i \right) \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \sum_{i=1}^n T_i - n^2 \right) \right\} /$$

$$\left\{ \left[ \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right)^2 - n \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i^2} \right] \left[ \left( \sum_{i=1}^n T_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n T_i^2 \right] - \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \sum_{i=1}^n T_i - n^2 \right)^2 \right\} \quad (22)$$

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n T_i \sum_{i=1}^n Z_i - n \sum_{i=1}^n Z_i T_i - \frac{\Delta E_s}{R} \left( \sum_{i=1}^n T_i \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} - n^2 \right)}{\left( \sum_{i=1}^n T_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n T_i^2} \quad (23)$$

$$B = \left( \frac{\Delta E}{R} \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} + D \sum_{i=1}^n T_i - \sum_{i=1}^n Z_i \right) / n \quad (24)$$

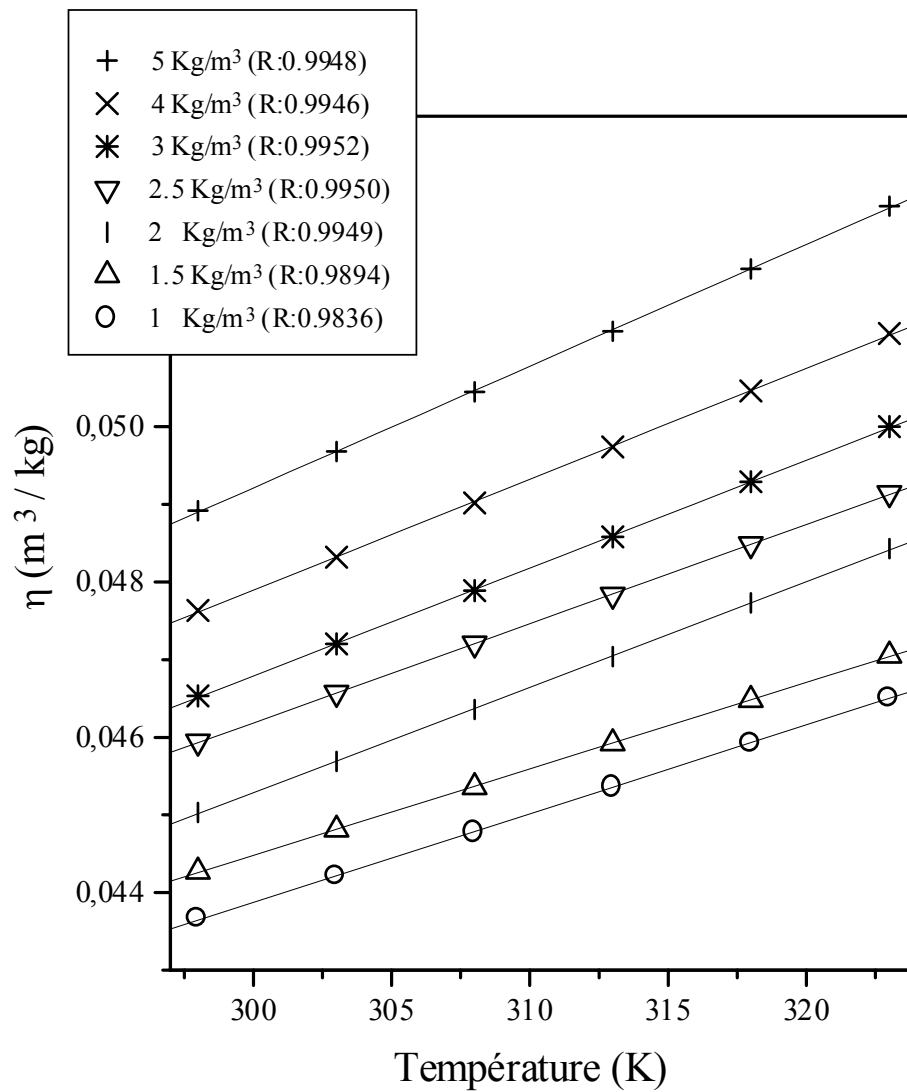


Fig. 3-34: Variation de la viscosité du PEG en fonction de la température, selon la formule d'Arrhenius Généralisée.

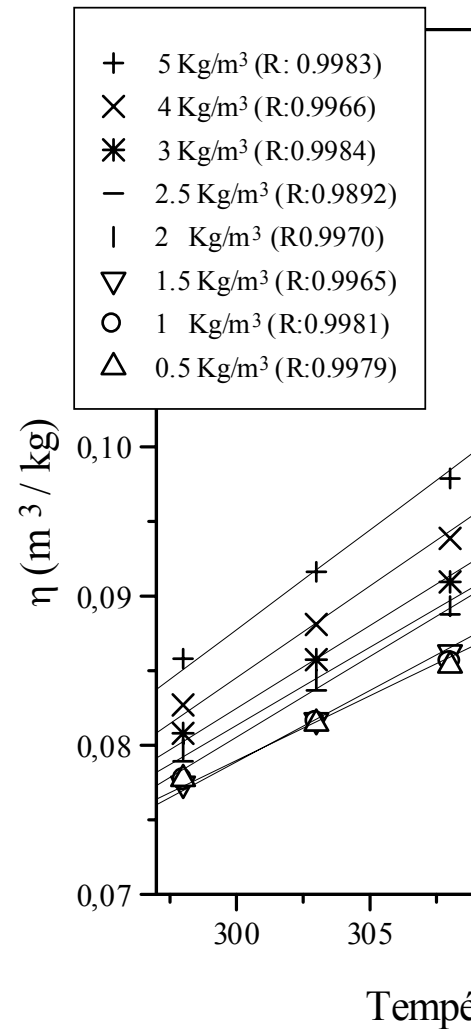


Fig. 3-35: Variation de la viscosité du PEG en fonction de la température, selon la formule d'Arrhenius Généralisée.



## 5.1. Identification des bandes caractéristiques:

Une des structures possibles du HPC, est schématisée en figure 5-1. Les figures 5-2 et 5-3, représentent respectivement, les spectres FTIR de l'hydroxypropyl cellulose, HPC, et du polyéthylène glycol, PEG.

Le dépouillement de ces spectres FTIR, nous a permis d'identifier les bandes caractéristiques<sup>[143,144]</sup>, tableaux 5-1 et 5-2, de chacun de ces polymères.

### 5.1.1. Bandes caractéristiques de HPC:

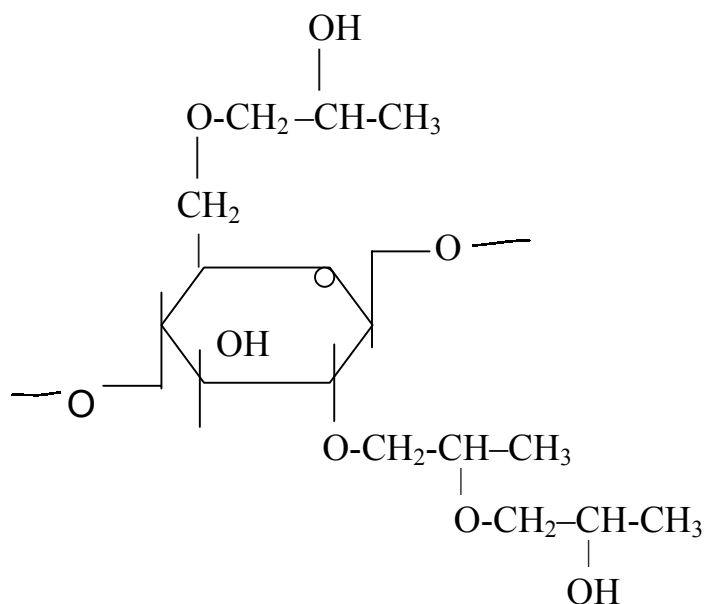


Figure 5-1 : structure possible de l'hydroxypropyl cellulose<sup>[54]</sup>.

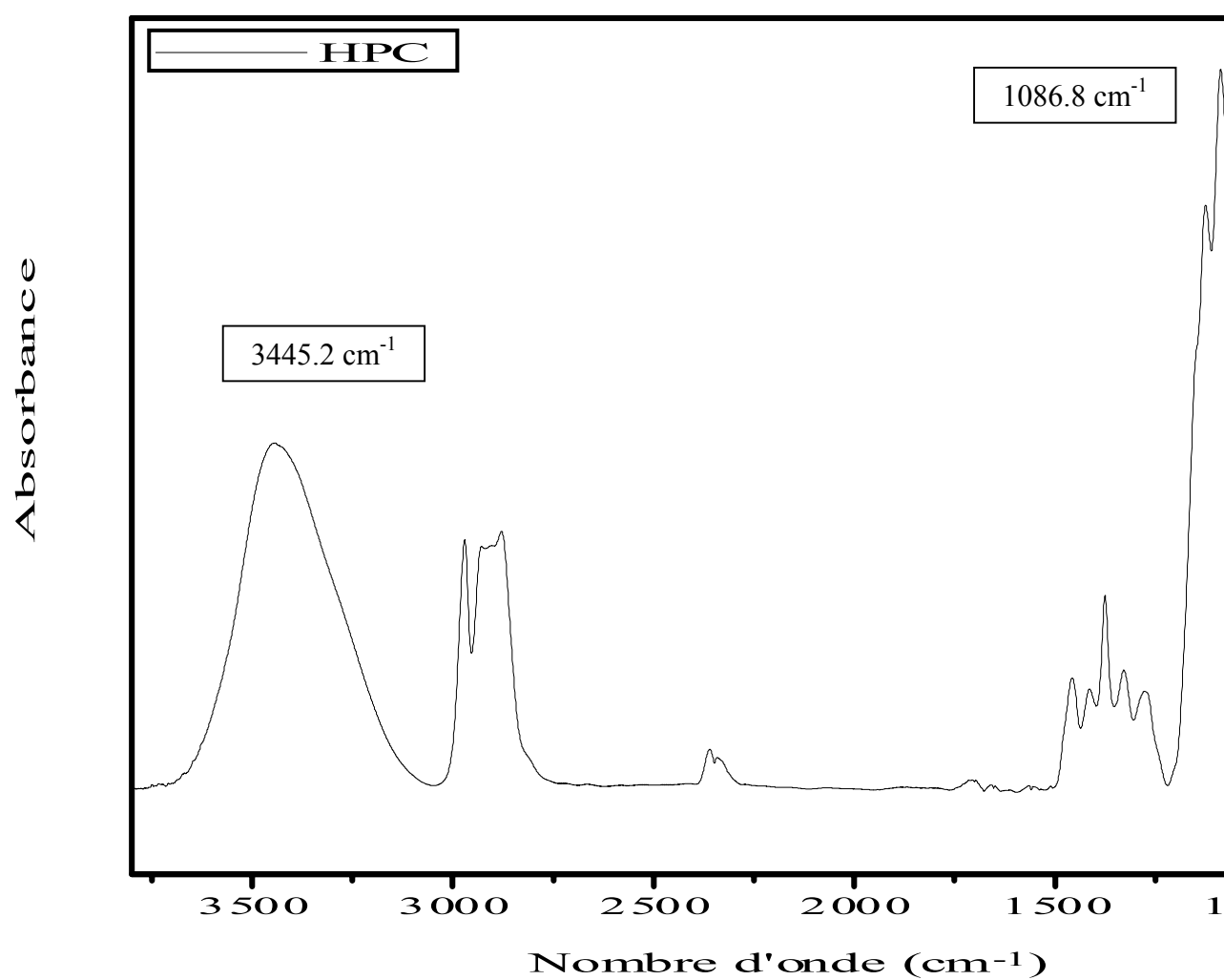
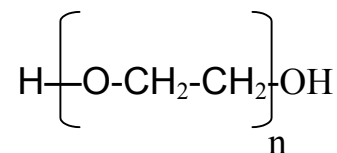


Figure 2: Spectre FTIR global de l'hydroxypropyl cellulose, dans la région 38

|                            |                                                                                                              |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1456.8                     | Vibration de déformation asymétrique des CH des méthyles.                                                    |
| 1413.9                     | Vibration de déformation des OH dans le plan.                                                                |
| 1374.6                     | Vibration de déformation symétrique des CH des méthyles.                                                     |
| 1327.2<br>1273.8           | Vibration de torsion et d'oscillation des méthylènes.                                                        |
| 1148-1122.3<br>1086-1053.2 | Vibration d'élongation sym. et asym. des C-O étheriques et cycliques.                                        |
| 984.21<br>943.24           | Vibration d'élongation asymétrique du cycle pyranose dans lequel C-C s'allonge durant la contraction de C-O. |
| 850.82<br>840.6            | Vibration d'élongation des C-C.                                                                              |
| 770-400                    | Vibration de déformation des C-C. (bande large)                                                              |

Tableau 5-1 : Bandes de vibrations caractéristiques de l'hydroxypropyl cellulose.

### 5.1.2. Bandes caractéristiques du PEG:



Polyéthylène glycol

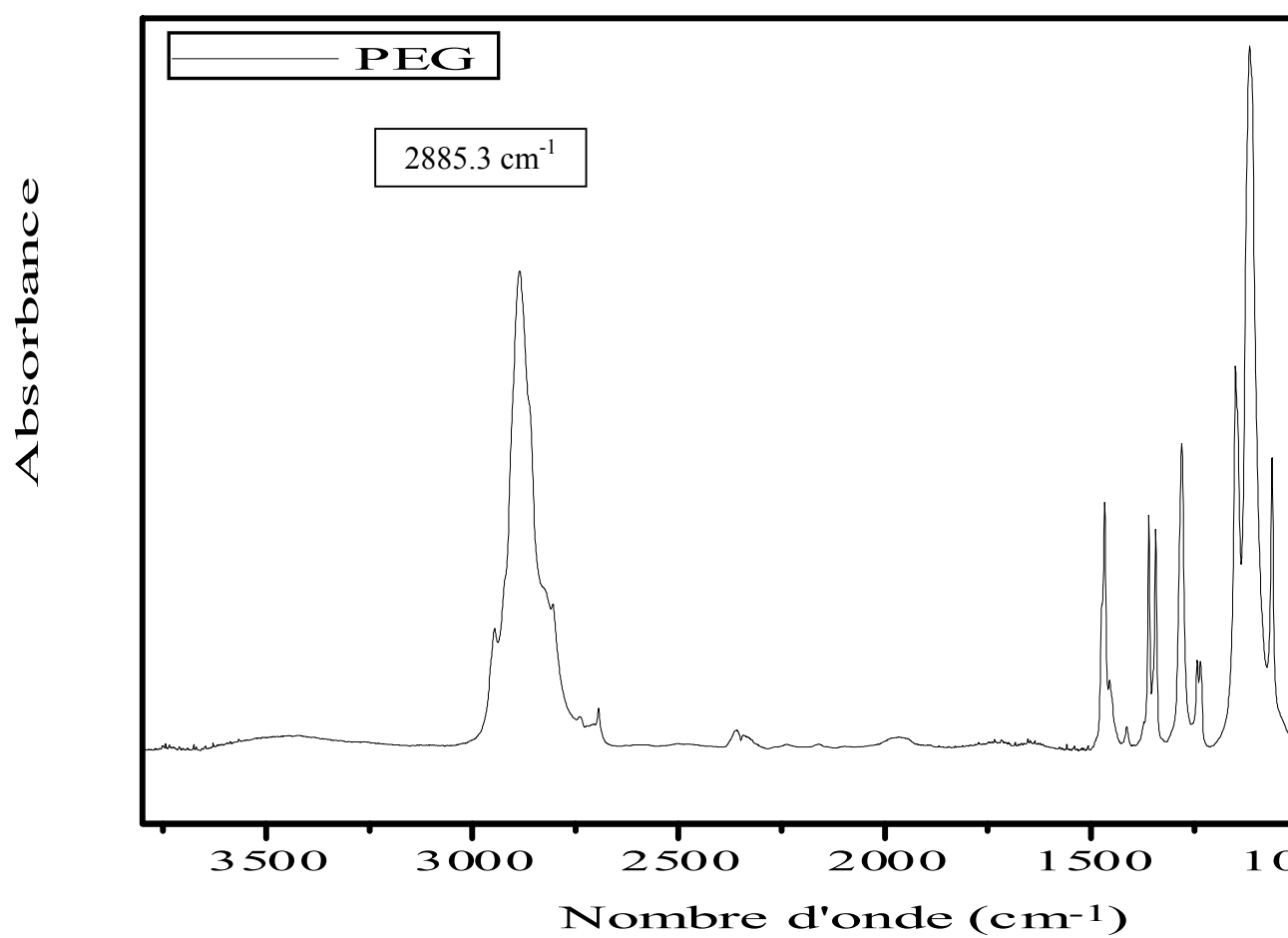


Figure 5-3: Spectre FTIR global du polyéthylène glycol, dans la région 3

|                                                |                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1473.5<br>1467<br>1455.3                       | Vibration de cisaillement des $\text{-CH}_2\text{-}$ .                                                                                                       |
| 1412.8<br>1371.7<br>1359.7                     | Vibration de déformation des OH dans le plan.                                                                                                                |
| 1343.3<br>1280.2                               | Vibration de torsion et d'oscillation des $\text{CH}_2$ .                                                                                                    |
| 1241.9<br>1234.7<br>1149.5<br>1114.3<br>1062.1 | Vibration d'élongation asymétrique des C-O-C (1270-1060 $\text{cm}^{-1}$ ).<br><br>Vibration d'élongation des C-O des alcools (1200-1000 $\text{cm}^{-1}$ ). |
| 964.12<br>947.41                               | Vibration d'élongation symétrique des C-O.                                                                                                                   |
| 842.52                                         | Vibration d'élongation des C-C.                                                                                                                              |

Tableau 5-2 : Bandes de vibrations caractéristiques du polyéthylène glycol.

homopolymères, ceci peut être dû aux conditions de mesure, à savoir la température de travail et échantillons sous formes de films, qui favorisent les formes associatives des hydroxyles<sup>[145]</sup>.

## **5.2. Etude du système HPC/PEG:**

Dans le mélange HPC/PEG, deux types d'associations sont susceptibles de se former à savoir :

- Hydroxyle-hydroxyle.
- Hydroxyle-éther.

Ainsi nous avons défini le domaine d'étude  $3700\text{cm}^{-1}$ - $3040\text{cm}^{-1}$ , relatif aux vibrations d'élongation des hydroxyles,  $\nu_e$  (O-H), du HPC et du PEG.

### **5.2.1. Région $3700\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ :**

Les homopolymères HPC et PEG contiennent dans leur structure chimique des groupements hydroxyles et éthers capables de développer des liaisons hydrogènes.

Dans le cas du système HPC/PEG, les interactions intermoléculaires, susceptibles de se former entre les différents segments de chaînes, sous forme de liaisons hydrogènes, peuvent être détectées dans la zone caractéristique des vibrations d'élongation des hydroxyles  $\nu_e$  (O-H).

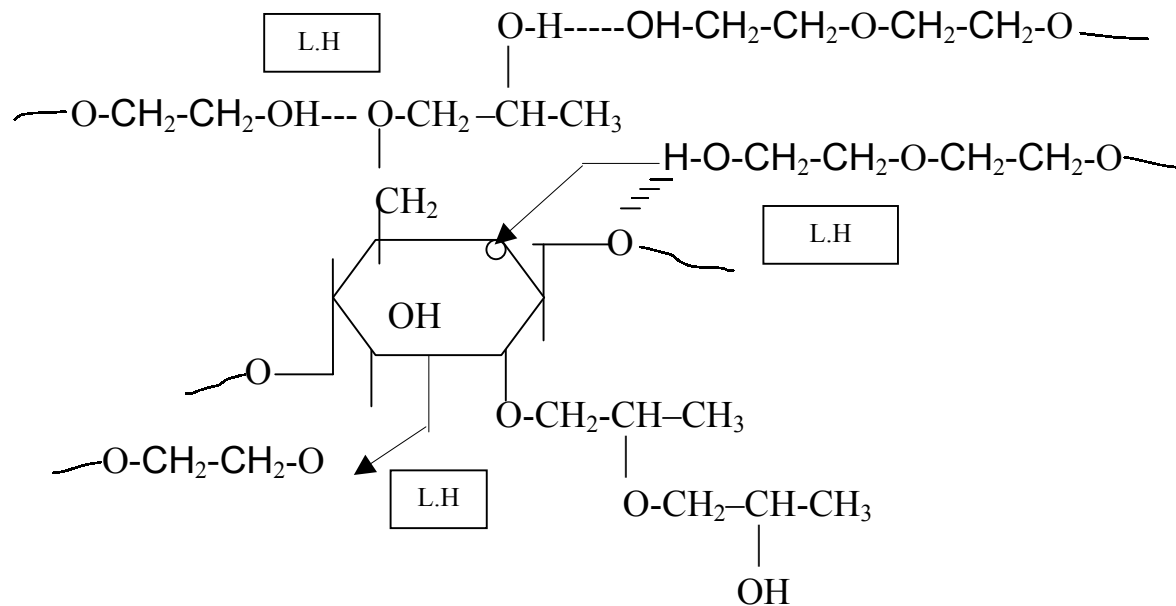


Diagramme I)

Associations intermoléculaires : hydroxyle-hydroxyle  
et hydroxyle-éther

Le domaine de vibration  $\nu_e(\text{O-H})$ , dans le cas de l'hydroxypropyl cellulose se présente dans la figure 5-4, sous forme d'une bande large 3700-3040 $\text{cm}^{-1}$ , centrée autour de 3445.2  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande s'élargit à mesure qu'on se déplace vers les nombres d'ondes les plus faibles.

A partir de cette même figure, on constate que la bande attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles, dans l'hydroxypropyl cellulose, diminue en intensité dans les trois rapports, (2/1,1/1,1/2), à mesure que la fraction en

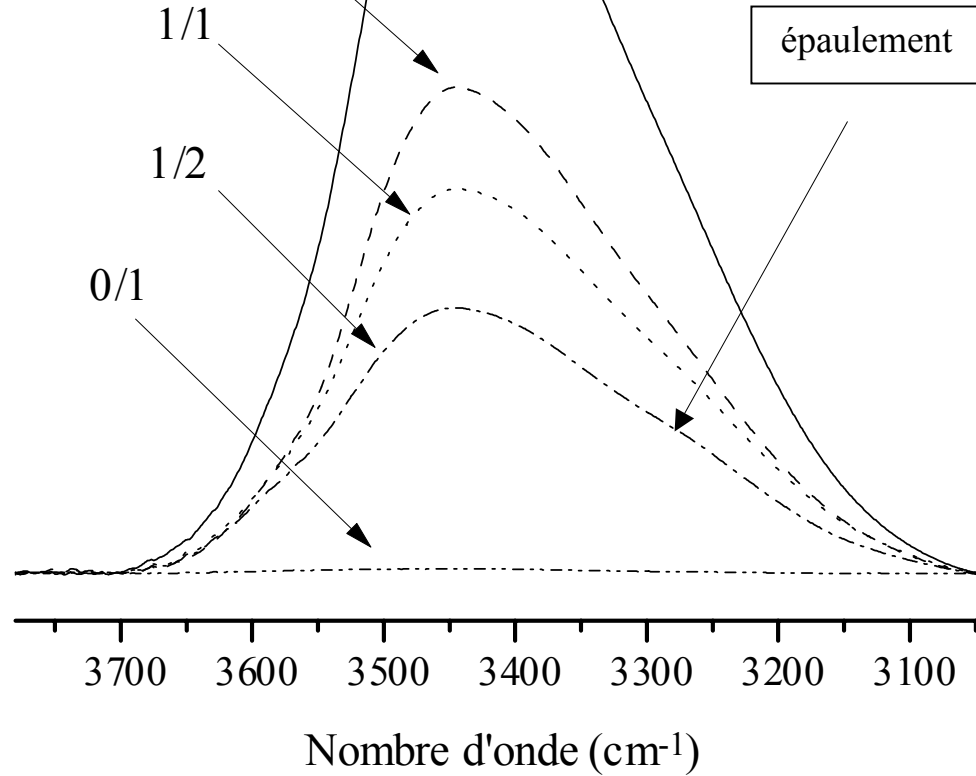


Figure 5-4 :

Spectre FTIR du PEG (0/1), du HPC (1/0) et de leurs mélanges de différents rapports (2/1,1/1,1/2), dans la région 3800-3040 $\text{cm}^{-1}$ .

On a procédé d'abord à une évaluation théorique du nombre de pics élémentaires composant le spectre de l'homopolymère, hydroxypropyl cellulose dans cette région. Ainsi, après déconvolution du domaine  $3700\text{-}3040\text{cm}^{-1}$  dans le HPC, on relève la présence de trois bandes: la première à  $3601.8\text{cm}^{-1}$  attribuée aux hydroxyles libres, la seconde à  $3467.8\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux interactions hydroxyle-hydroxyle, et la dernière à  $3367.0\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux interactions hydroxyle-éther<sup>[146]</sup>.

On constate à partir du calcul des surfaces relatives, tableau 5-3, que les associations hydroxyle-éther dans le HPC, sont prépondérantes par rapport aux deux autres types d'interaction, en particulier la bande des hydroxyles libres qui présente un très faible pourcentage.

On observe, également, une diminution progressive de la surface du pic, attribuée aux interactions hydroxyle-éther dans le HPC, à mesure que la fraction en PEG, augmente dans le mélange. Cette diminution caractérise la rupture de ce type d'autoassociation, au profit de la formation d'interactions de type hydroxyle-hydroxyle et hydroxyles libres, ceci dans les trois rapports. Cependant, cette variation est plus prononcée à 75% en PEG dans le mélange.

|            |        |        |       |
|------------|--------|--------|-------|
| <i>1/1</i> | 3600.7 | 57.57  | 0.83  |
|            | 3469.0 | 160.53 | 31.80 |
|            | 3354.4 | 276.12 | 67.37 |
| <i>1/2</i> | 3598.1 | 64.54  | 1.47  |
|            | 3471.5 | 176.82 | 43.62 |
|            | 3334.9 | 256.66 | 54.89 |

Tableau 5-3: Résultats de la déconvolution du système HPC/PEG dans le domaine 3700-3040cm<sup>-1</sup>.

Un spectre de mélange peut être étudié qualitativement, par simple comparaison entre le spectre d'addition des constituants purs et celui du mélange.

- ✓ Dans le cas d'un système sans interactions, le spectre théorique d'addition, des constituants purs, sera identique à celui du mélange, on aura ainsi, deux spectres superposables.
- ✓ Dans le cas d'un système avec développement d'interactions, le spectre théorique d'addition et celui du mélange seront différents, à cause des liaisons qui s'établissent entre les deux constituants du mélange. Ces différences seraient soit, des déplacements, soit des atténuations ou des élargissements de bandes, ou de nouvelles bandes qui apparaîtraient éventuellement dans le spectre de mélange.

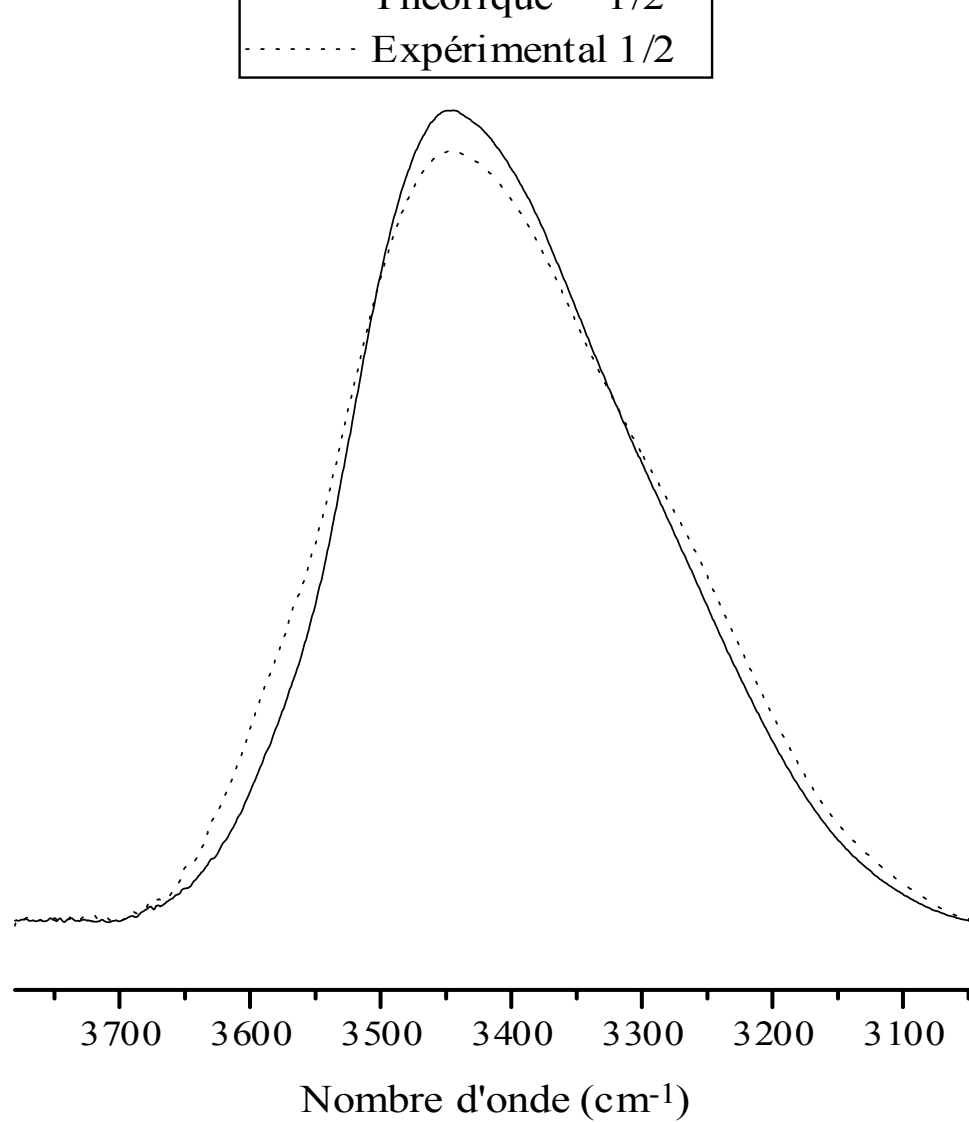


Figure 5-5:  
Spectre FTIR théorique et expérimental, du mélange HPC/PEG, dans la  
région 3700cm<sup>-1</sup>-3040cm<sup>-1</sup>

expérimentales, en fonction de la concentration du système HPC/PEG, dans les trois rapports (2/1,1/1,1/2), à 25°C, selon l'équation de *Huggins*:

$$(\eta_{red})_m = [\eta]_m + b_m C_m \quad (1)$$

Sachant que les valeurs des paramètres d'interaction globaux théoriques, et des viscosités intrinsèques, sont données respectivement, par les équations (2) et (3) suivantes:

$$b_m^{the} = b_{AA} w_A^2 + b_{BB} w_B^2 + 2b_{AA}^{1/2} b_{BB}^{1/2} w_A w_B \quad (2)$$

$$[\eta]_m = [\eta]_A w_A + [\eta]_B w_B \quad (3)$$

Nous observons qu'hormis les déviations négatives relevées aux faibles concentrations, les tracés expérimentaux suivent le comportement linéaire prédit par *Huggins* pour les polymères apolaires. D'autre part, les viscosités des mélanges se placent entre les tracés des constituants purs.

Nous avons effectués la comparaison des tracés expérimentaux et théoriques. Les valeurs théoriques ont été calculées par application des paramètres des constituants isolés en équation (1). Les paramètres viscosimétriques déduits de ces tracés sont regroupés en tableau 4-1 et 4-2.

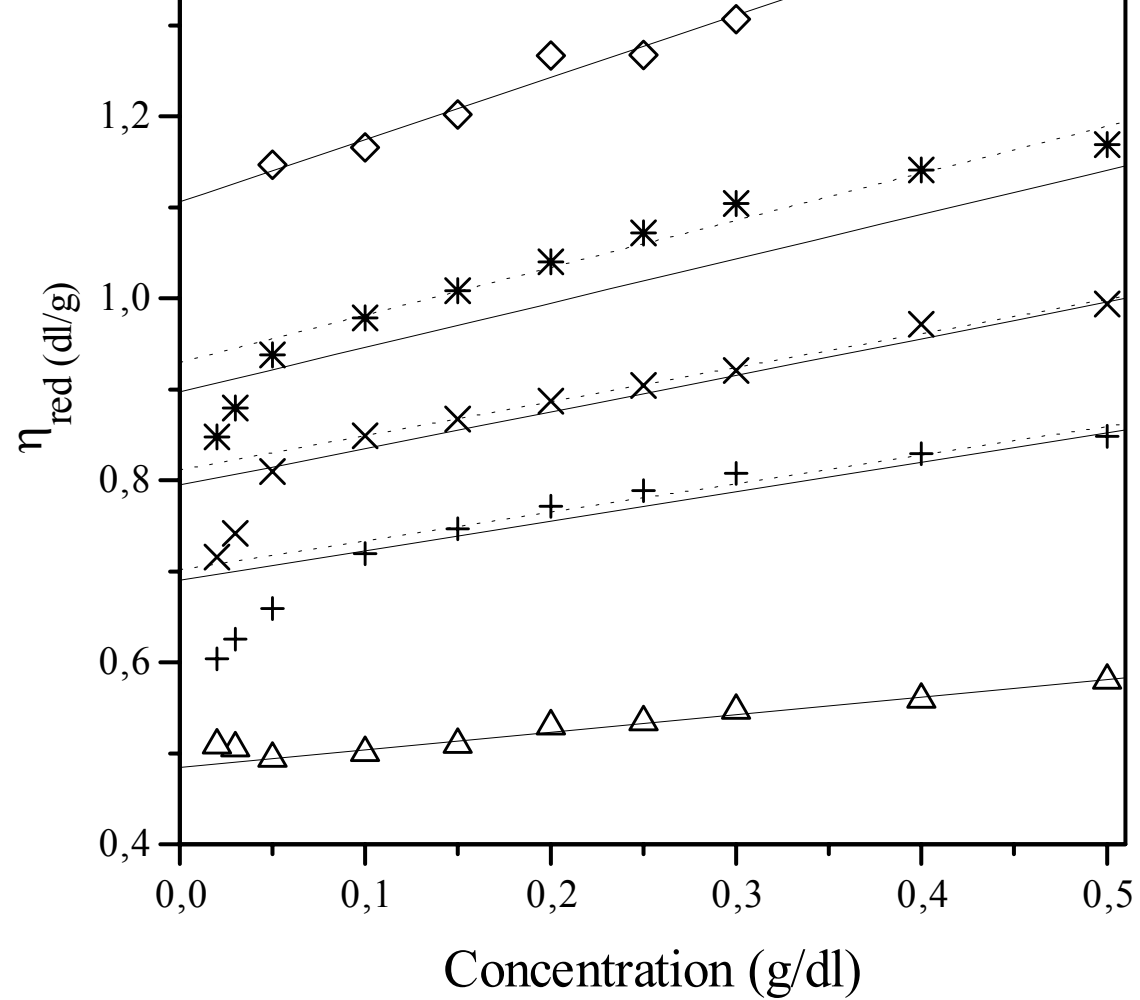


Figure 4-1

Variation de la viscosité réduite, expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.  
Calcul théorique effectué selon l'équation (1).

Ceci implique une élévation du volume hydrodynamique des chaînes polymériques en solution, pendant l'écoulement, provoqué par la présence d'interactions entre les deux macromolécules, faisant ainsi dévier le tracé positivement par rapport à la linéarité.

La détermination des critères de compatibilité, selon les approches théoriques, par exploitation des données viscosimétriques, nous permettra de définir la nature compatible ou incompatible du mélange ternaire HPC/PEG/eau, dans différentes compositions.

| $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(2/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><i>HPC/PEG</i><br>(2/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><i>HPC/PEG</i><br>(1/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/2) | $[\eta] (dl/g)$<br><i>HPC/PEG</i><br>(1/2) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 0,4867                                    | 0.9410                                     | 0,3744                                    | 0.8115                                     | 0,3150                                    | 0.7018                                     |

Tableau 4-1: Valeurs des paramètres d'interaction globaux et des viscosités intrinsèques *expérimentales* du mélange HPC/PEG, à 25°C.

| $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(2/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><i>HPC/PEG</i><br>(2/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><i>HPC/PEG</i><br>(1/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/2) | $[\eta] (dl/g)$<br><i>HPC/PEG</i><br>(1/2) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 0,4870                                    | 0,8971                                     | 0,4020                                    | 0,7945                                     | 0,3237                                    | 0,6903                                     |

Tableau 4-2 : Valeurs des paramètres d'interaction globaux et des viscosités intrinsèques *théoriques*, du mélange HPC/PEG, à 25°C.

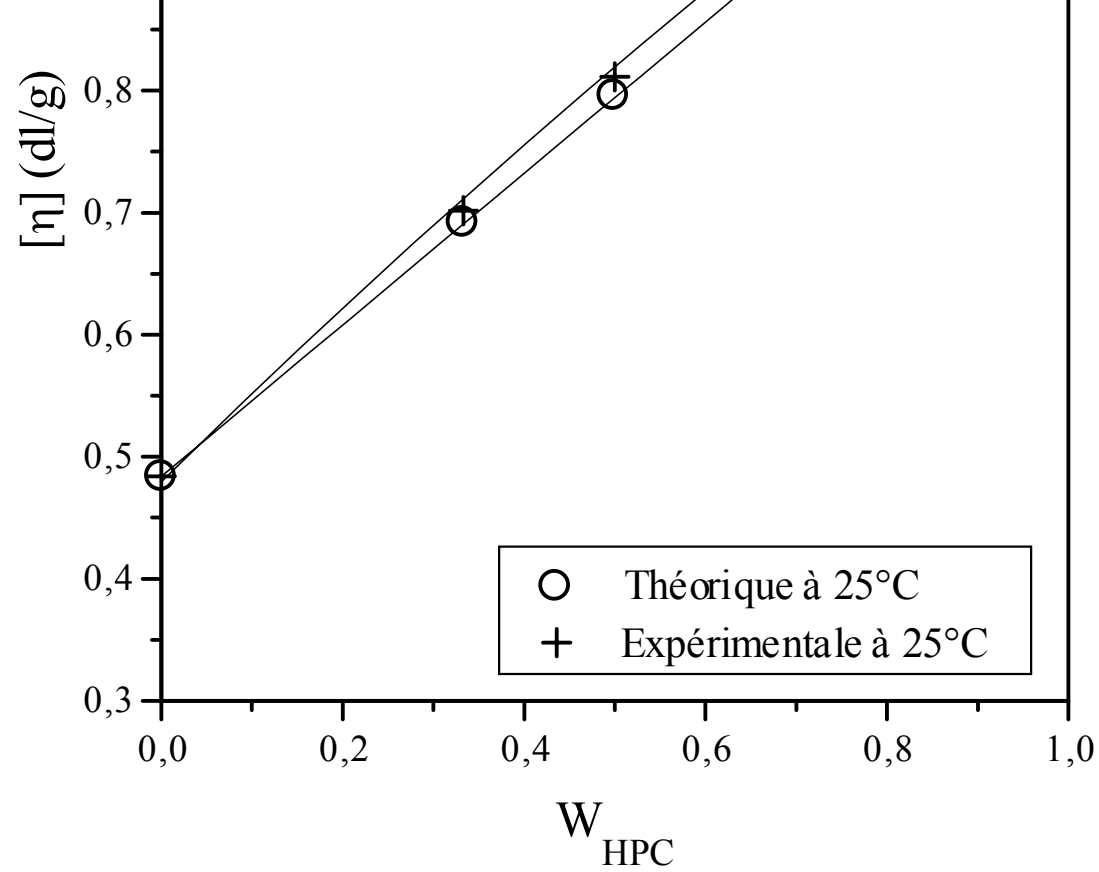


Figure 4-2 :

Variation de la viscosité intrinsèque théorique et expérimentale du système HPC/PEG, en fonction de la fraction en poids du HPC, à 25°C.

#### 4.2.1 Approche de KRIGBAUM - WALL:

Dans le travail développé par **Krigbaum-Wall**<sup>[104]</sup>, la viscosité réduite d'un polymère i, en solution, est définie par l'équation de **Huggins**<sup>[84]</sup>:

$$(\eta_{red})_i = \frac{(\eta_{sp})_i}{c_i} = [\eta]_i + b_{ii} C_i \quad (4)$$

$$b_{ii} = k_H [\eta]_i^2$$

$$[\eta]_i = \lim_{c_i \rightarrow 0} \left( \frac{(\eta_{sp})_i}{C_i} \right)$$

$(\eta_{sp})$  : Viscosité spécifique .

$[\eta]_i$  : Viscosité intrinsèque.

$C_i$  : Concentration de la solution polymérique.

$b_{ii}$  : Paramètre d'interaction viscosimétrique polymère-solvant.

$K_H$  : Constante de *HUGGINS*.

L'équation (4), comme cité précédemment, a été étendue aux cas de mélanges de polymères non polaires, dans un solvant pur **(A+B)/solvant**:

$$(\eta_{red})_m = [\eta]_m + C_m b_m = [\eta]_m + K_m [\eta]_m^2 C_m \quad (5)$$

$$b_m = b_{AA}w_A^2 + b_{BB}w_B^2 + 2b_{AB}^{\text{exp}} w_A w_B \quad (6)$$

$b_{AB}^{\text{exp}}$  : Paramètre d'interaction expérimental entre les deux polymères.

$w_i$  : Fraction en poids du constituant i dans le mélange ( $i = A, B$ ).

Selon **Philippoff**<sup>[105]</sup>, l'équation de la viscosité réduite d'une solution polymérique à plusieurs constituants, peut être donnée par:

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{c_m} = \sum_i \frac{(\eta_{sp})_i}{c_i} w_i \quad (7)$$

$w_i = \frac{c_i}{c_m}$  : Fraction en poids du polymère i ( $i = A, B$ ).

En combinant l'équation (4) et (7) on aura :

$$\begin{aligned} \frac{(\eta_{sp})_m}{c_m} &= \sum_i \left( [\eta]_i + K_H [\eta]_i^2 C_i \right) w_i = \sum_i [\eta]_i w_i + \sum_i K_H [\eta]_i^2 w_i^2 C_m \\ &= \sum_i [\eta]_i w_i + C_m \sum_i b_{ii} w_i^2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$= \sum_i [\eta]_i w_i + c_m \left( \sum_i b_{ii}^{1/2} w_i \right)^2 \quad (9)$$

En identifiant l'équation (9) à (5) on trouve que :

Le critère de compatibilité est basé sur la comparaison des paramètres d'interaction expérimentaux et théoriques. Ainsi, les interactions moléculaires *attractives* seront favorisées si  $b_m^{\text{exp}} > b_m^{\text{thé}}$ . Dans le cas contraire ou  $b_m^{\text{exp}} < b_m^{\text{thé}}$ , les interactions moléculaires répulsives vont prédominer.

En d'autres termes, le système serait:

|              |    |                                           |
|--------------|----|-------------------------------------------|
| Compatible   | si | $b_m^{\text{exp}} > b_m^{\text{thé}}$     |
| Incompatible | si | $b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{thé}} < 0$ |

Dans le cas hypothétique ou  $b_m^{\text{exp}} = b_m^{\text{thé}}$ , cela signifierait que les chaînes ne subissent ni les interactions attractives, ni les interactions répulsives.

Nous nous sommes proposés d'appliquer cette approche aux résultats des mesures viscosimétriques du système HPC/PEG, en solution aqueuse.

A partir de la figure 4-3, on constate que les valeurs des viscosités réduites expérimentales sont légèrement supérieures aux valeurs calculées par application de l'équation de Huggins. On attribue ceci à l'élévation du volume hydrodynamique des deux chaînes en solution.

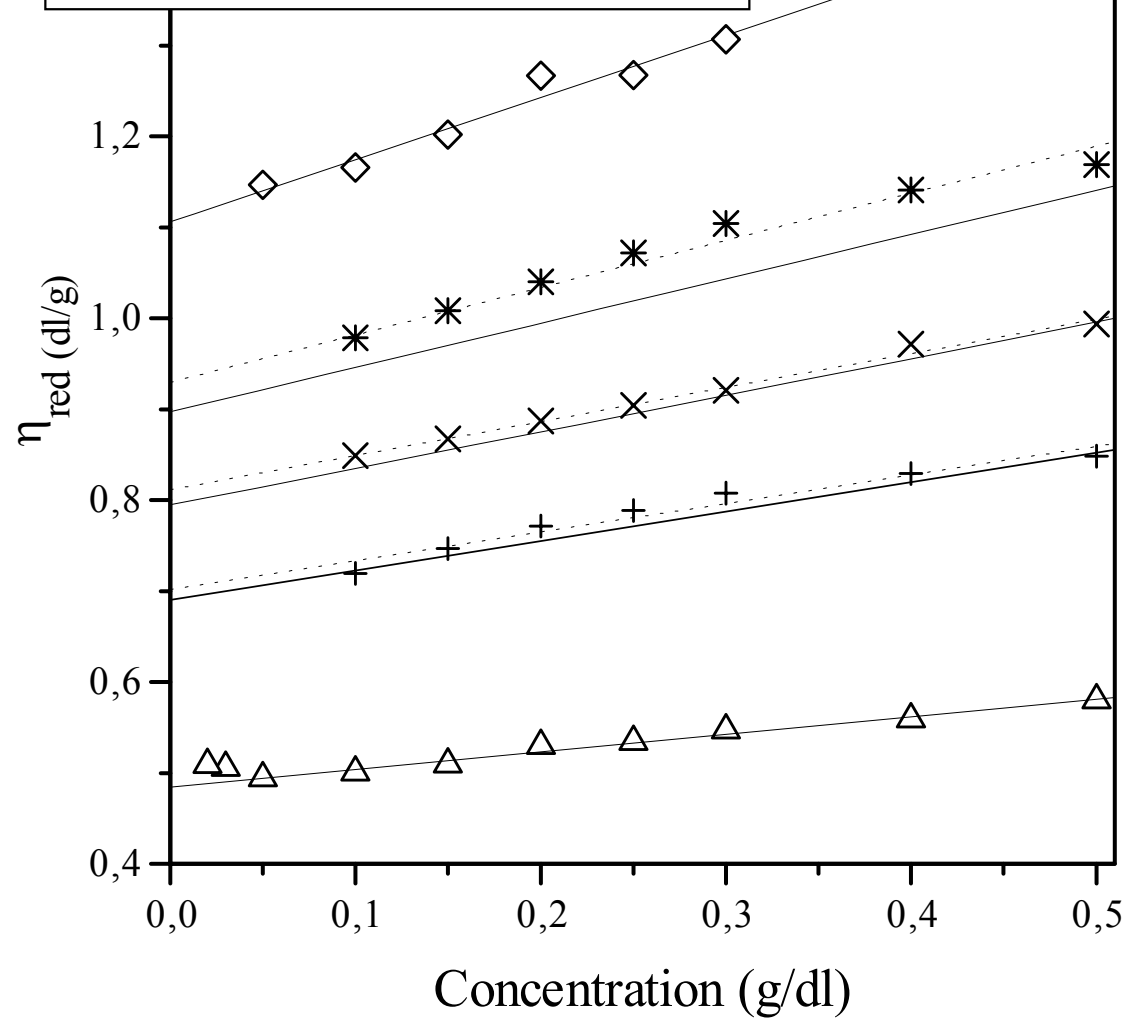


Figure 4-3:

Variation de la viscosité réduite, expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.

Calcul du paramètre  $b_{AB}^{the}$  est effectué selon l'équation (12).

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta b_m$ | <i>Observation</i> |
|------------------|--------------|--------------------|
| (2/1)            | -0,0002      | $\cong$ COMPATIBLE |
| (1/1)            | -0,0276      |                    |
| (1/2)            | -0,0087      |                    |

Tableau 4-3: Variation des paramètres d'interaction  $\Delta b_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau à 25° C, selon **KRIGBAUM-WALL**.

#### 4.2.2 Approche de CRAGG-BIGELOW :

D'autres auteurs, pour déterminer la nature compatible ou non compatible, d'un système ternaire de polymère, se basent sur la comparaison entre les constantes de Huggins expérimentales et théoriques. La valeur de la constante de *Huggins* «  $K$  » peut être une source d'informations sur les interactions, dans un système ternaire, polymère (A)+polymère (B)+solvant. La différence  $\Delta K_m$  dans l'approche de Cragg-Bigelow<sup>[106]</sup> est définie comme suit:

$$\Delta K_m = K_{m,\text{exp}} - K_{m,\text{thé}} \quad (13)$$

$K_{m,\text{exp}}$  : Constante de Huggins, obtenue à partir des données expérimentales, équation (5).

$K_{m,\text{thé}}$  : Constante de Huggins théorique, qui considère l'absence d'interactions

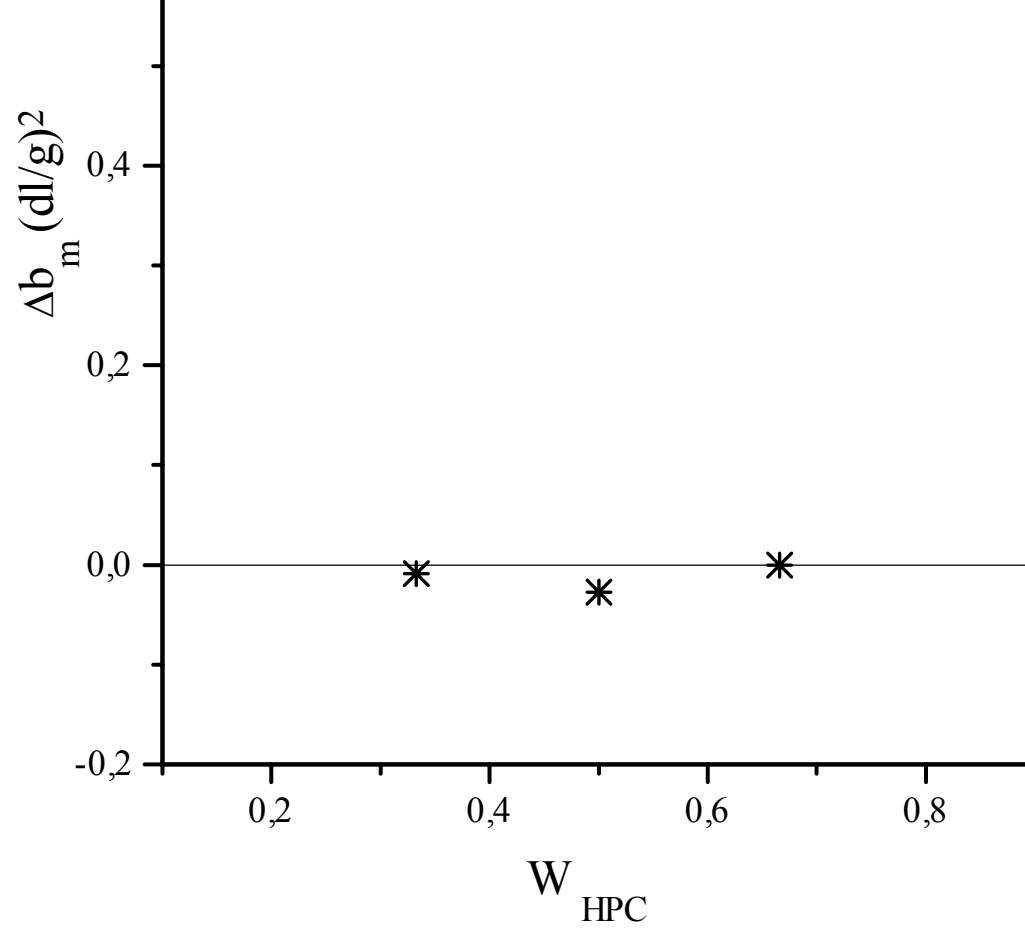


Figure 4-4:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

$K_A, K_B$  : Constantes de Huggins des polymères A et B.

$[\eta]_A, [\eta]_B$  : Viscosités intrinsèques des polymères A et B.

$W_A, W_B$  : Fraction en poids des polymères A et B.

Ainsi, si :

- $\Delta K_m = 0$  , on conclue qu'hormis les interactions hydrodynamiques, il y a absence ou peu d'interactions attractives ou répulsives au sein du système ternaire.
- $\Delta K_m \neq 0$ , on déduira qu'il y a présence d'interactions spécifiques, cependant, le signe de ces valeurs peut nous renseigner sur le type de ces interactions:
  - ✓  $\Delta K_m < 0$  dans le cas d'interactions répulsives entre les deux types de macromolécules.
  - ✓  $\Delta K_m > 0$  dans le cas d'interactions attractives entre les deux types de macromolécules.

Dans la variation de la constante de Huggins du mélange en fonction de la fraction en poids du HPC, figure 4-5, selon Cragg-Bigelow, les valeurs de  $\Delta K_M$  du système HPC/PEG en solution, tout en étant voisine de zéro, sont de signe négatif, tableau 4-4. Ceci indique la présence de faibles interactions entre les constituants dans le mélange. Ainsi, cette approche s'accorde avec les résultats obtenus dans celle de Krigbaum-Wall.

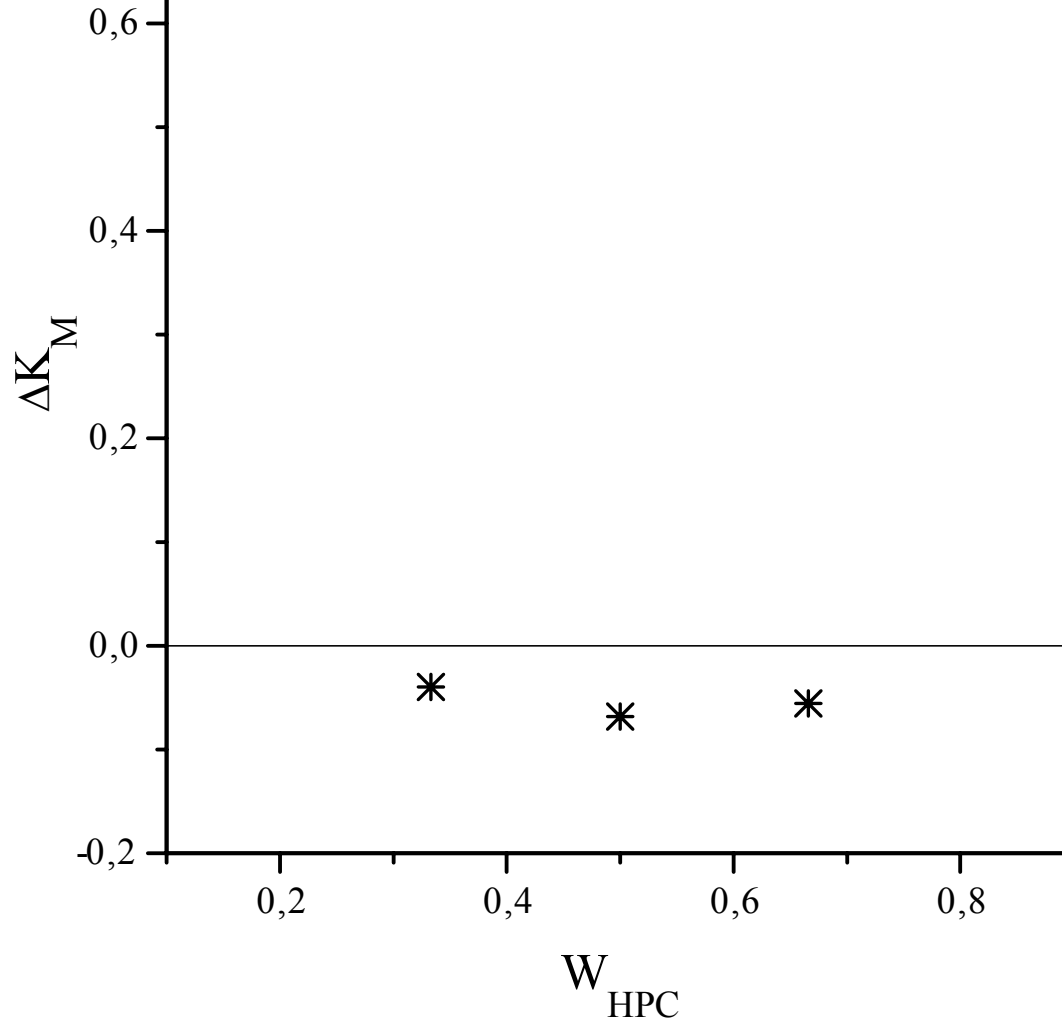


Figure 4-5:  
Variation du paramètre  $\Delta K_M$ , en fonction de la fraction en poids de  
l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

#### 4.2.3. Approche de CATSIFF-HEWETT :

Dans l'étude menée par **CATSIFF et HEWETT**<sup>[107]</sup>, relative aux solutions polymériques, le terme  $b_{AB}^{the}$  est défini par une moyenne arithmétique, équation (15), au lieu de l'équation (12), selon K-W.

$$b_{AB}^{the} = \frac{(b_{AA} + b_{BB})}{2} \quad (15)$$

Ceci particulièrement pour les systèmes ayant des paramètres  $b_{AA}$  et  $b_{BB}$  négatifs. La validité de cette équation a été vérifiée par la suite par Williamson et Wright<sup>[108]</sup>.

Nous nous sommes, alors, proposés d'appliquer cette approche au système HPC/PEG, à 25°C. Le tracé de la viscosité réduite en fonction de la concentration, figure 4-6, indique que les valeurs des viscosités réduites expérimentales, sont également supérieures aux valeurs calculées à partir des prédictions théoriques. Cette augmentation est attribuée au développement d'interactions entre les deux types de macromolécules, induisant ainsi, l'augmentation du volume hydrodynamique des chaînes. Ces interactions sont de faibles intensités, puisque, les valeurs des paramètres d'interaction  $\Delta b'_m$ , figure 4-7, sont voisines de zéro.

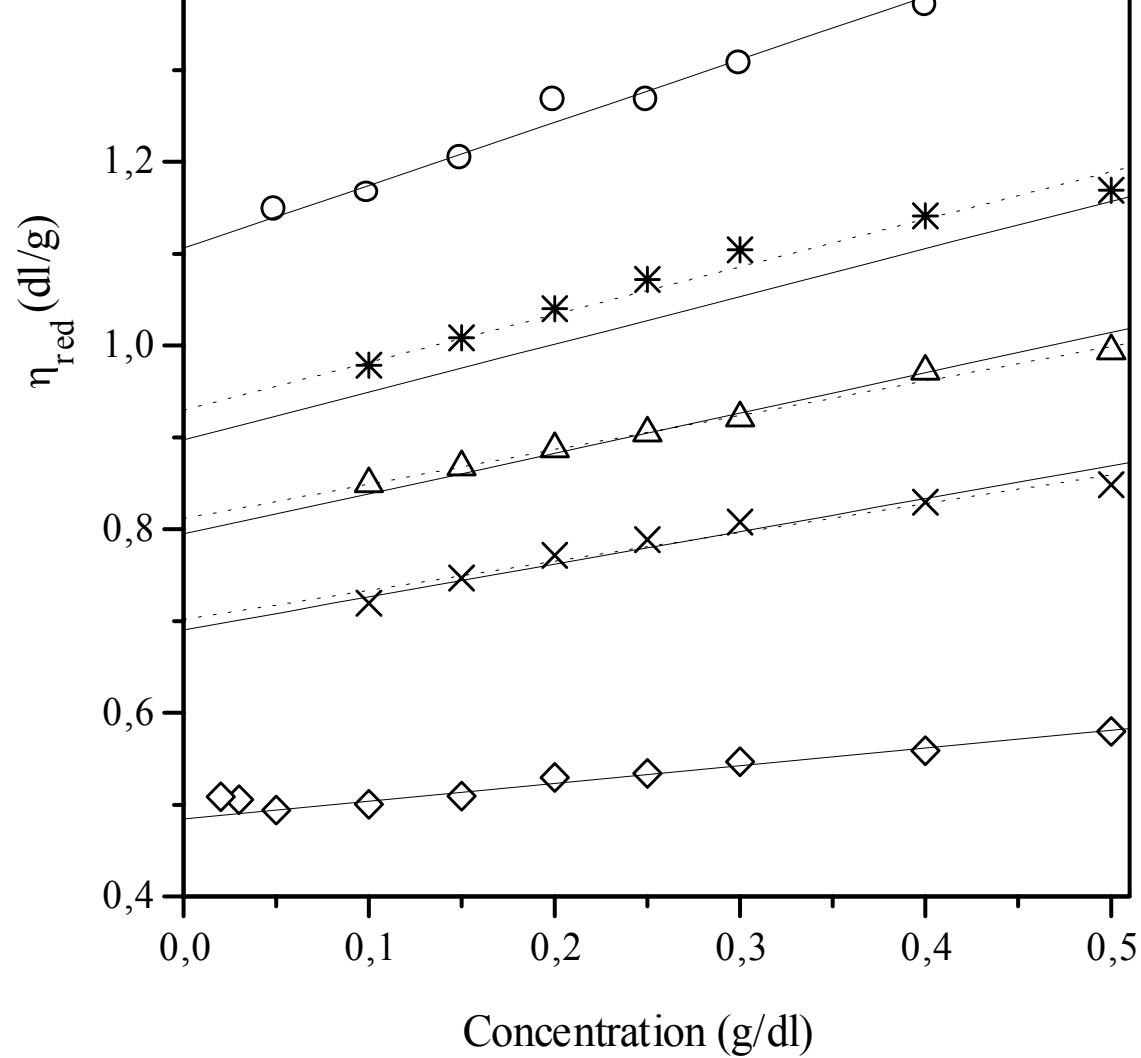


Figure 4-6:

Variation de la viscosité réduite expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.

Calcul du paramètre  $b_{AB}^{the}$  est effectué selon l'équation (15).

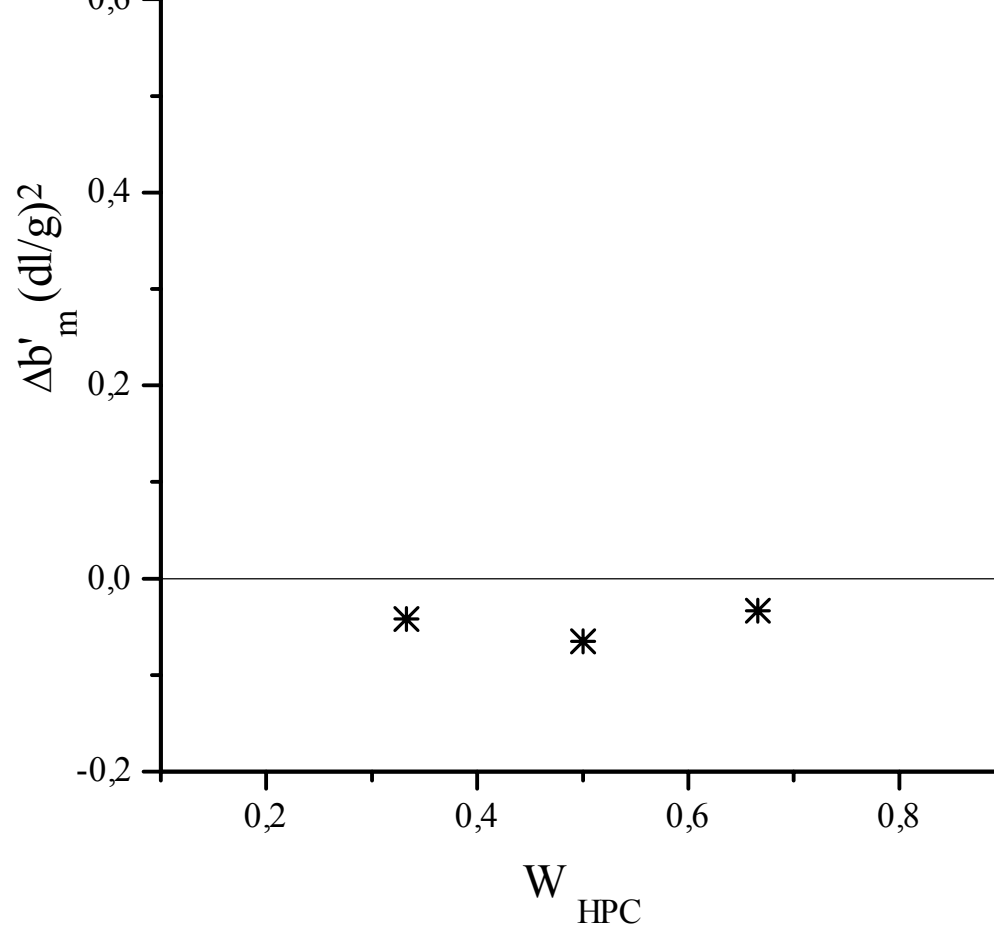


Figure 4-7:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b'_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta b'_m$ | <i>Observation</i> |
|------------------|---------------|--------------------|
| (2/1)            | -0,0334       | $\cong$ COMPATIBLE |
| (1/1)            | -0,0650       |                    |
| (1/2)            | -0,0419       |                    |

Tableau 4-5: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b'_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **CATSIFF-HEWETT**.

#### 4.2.4. Approche de DONDOS:

Cette approche<sup>[109]</sup> repose sur des déductions graphiques. Ainsi, dans les tracés représentant la viscosité réduite en fonction de la concentration des systèmes ternaires, figure 4-8, la déviation de la pente de la droite, au voisinage de la concentration critique  $C^{**}$ , dans la région  $C > C^{**}$ , peut indiquer la nature compatible ou non compatible des systèmes considérés.

Cette approche a été appliquée par **YANG**<sup>[110]</sup> et collaborateurs pour le système poly (chlorure de vinyl) (PVC) /poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL).

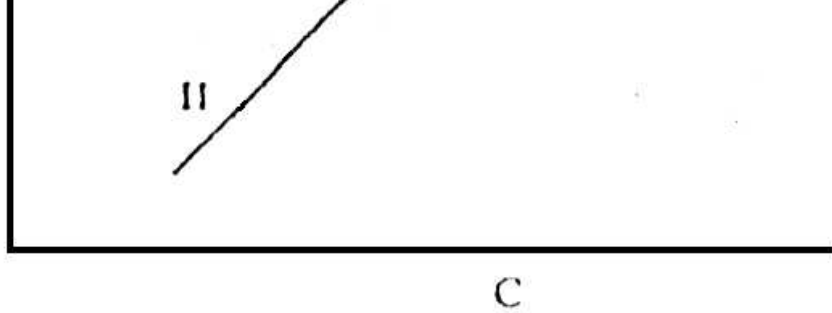


Figure 4-8: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, d'un système ternaire de polymère.

Déviaton positive (I)  $\Rightarrow$  compatible.  
 Déviaton négative (II)  $\Rightarrow$  incompatible

L'étude viscosimétrique, du système HPC/PEG en solution aqueuse, dans les rapports (2/1,1/1,1/2), à 25°C, présente des déviations négatives, au voisinage de la concentration 0.05g/dl, figure 4-9. Ce changement de pente, similaire à celui observé par Dondos dans les tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration, en utilisant un mélange de deux polymères<sup>[110]</sup>, ou un polymère dissout dans un solvant<sup>[111-113]</sup>, a été attribué à l'apparition de la concentration doublement critique  $C^{**}$ . Elle est définie comme étant la concentration à laquelle les chaînes polymériques commencent leurs premiers contacts permanents.

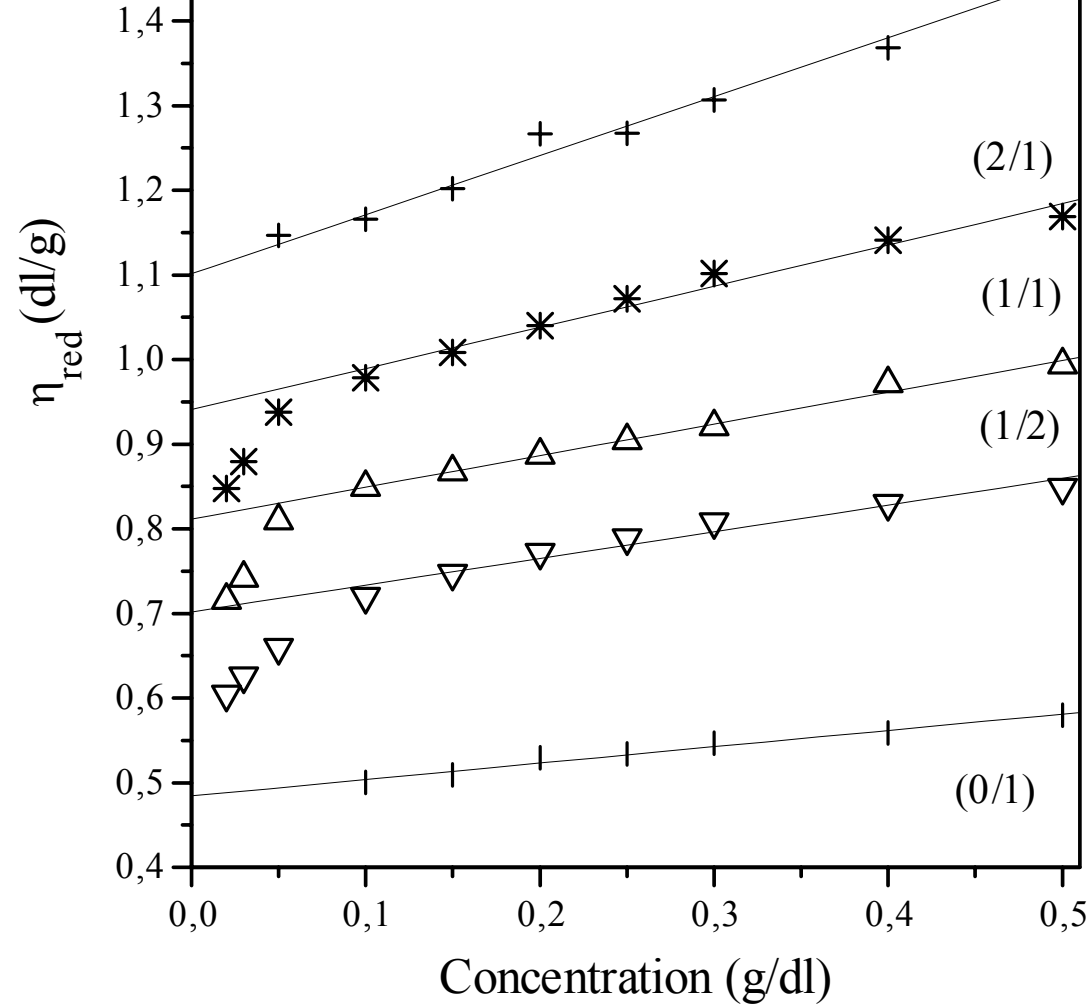


Figure 4-9:

Variation de la viscosité réduite du système HPC/PEG, dans différents rapports, en fonction de la concentration, à 25°C.

responsables de ces résultats<sup>[114]</sup>. Donc, les interactions polymère-solvant, sont dominantes par rapport aux interactions polymère-polymère.

A de hautes concentrations ( $C > C^{**}$ ), les deux types de macromolécules ne se recouvrent pas. Leurs tailles et leurs volumes hydrodynamiques sont alors réduits, ce qui provoque la diminution des valeurs de la viscosité<sup>[109]</sup>.

L'exploitation, des mesures viscosimétriques effectuées pour le système HPC/PEG en solution aqueuse selon l'approche de **DONDOS**, révèle que le système, HPC/PEG, est incompatible. Cependant, cette approche est basée sur des considérations purement graphiques.

#### 4.2.5. Approche DE K.K.CHEE :

**K.K.CHEE**<sup>[115]</sup> a proposé un critère afin de prédire la compatibilité polymère – polymère, ainsi que l'intensité des interactions intermoléculaires qui peuvent être évaluées, à partir du paramètre d'interaction défini par la variation:

$$\Delta B = \frac{b_m - \bar{b}}{2 W_A W_B} \quad (16)$$

$b_m$  : Paramètre d'interaction viscosimétrique global .

$\bar{b}$  : Paramètre d'interaction moyen défini par :  $\bar{b} = W_A b_{AA} + W_B b_{BB}$ .

$w_i$  : Fraction en poids du constituant, i, dans le mélange (i= A,B).

$$\mu = \left[ \frac{b_m - b_{AA}}{\eta - \eta_A} - \frac{b_{BB} - b_{AA}}{\eta_B - \eta_A} \right] / (2(\eta_B - \eta)) \quad (17)$$

$b_m$  : Paramètre d'interaction viscosimétrique global .

$b_{ii}$  : Paramètre d'interaction entre les segments du constituant « i » dans le mélange (i=A,B).

$\mu > 0 \Rightarrow$  système compatible.

$\mu < 0 \Rightarrow$  système incompatible

L'application de cette approche à notre système, révèle que les deux paramètres penchent pour l'incompatibilité des deux constituants hydroxypropyl cellulose / polyéthylène glycol, exprimée par le signe négatif des paramètres  $\Delta B$  et  $\mu$ , tableau 4-6. Ainsi, ces deux constituants développeraient des interactions répulsives en solution.

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta B$ | <i>Observation</i> | $\mu_{eff}$ | <i>Observation</i> |
|------------------|------------|--------------------|-------------|--------------------|
| (2/1)            | -0,0766    | INCOMPATIBLE       | -0,4570     | INCOMPATIBLE       |
| (1/1)            | -0,1301    |                    | -0,4084     |                    |
| (1/2)            | -0,0953    |                    | -0,2915     |                    |

Tableau 4-6: Variation des paramètres  $\Delta B$  et  $\mu_{eff}$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **K.K.CHEE**.

PVC/PMMA, pour lequel la valeur,  $\Delta B < 0$ , implique théoriquement que le système est incompatible pour certaines compositions. Ceci est en contradiction avec sa nature compatible, préalablement définie par d'autres techniques.

#### 4.2.6. Approche d'OPALICKI et MENCER:

Ces auteurs<sup>[118]</sup> suggèrent comme critère de compatibilité, la différence entre les valeurs des constantes de Huggins, expérimentales et théoriques:

$$\Delta K_{HAB} = K_{HAB}^{\text{exp}} - K_{HAB}^{\text{the}} \quad (18)$$

Les valeurs expérimentales de  $K_{HAB}$  sont obtenues à partir de l'équation (5) et la valeur théorique est calculée à partir des données viscosimétriques des solutions binaires, suivant les considérations de K-W(12).

$$\Delta K_{HAB} \Rightarrow$$

$$\Delta K_{HAB}$$

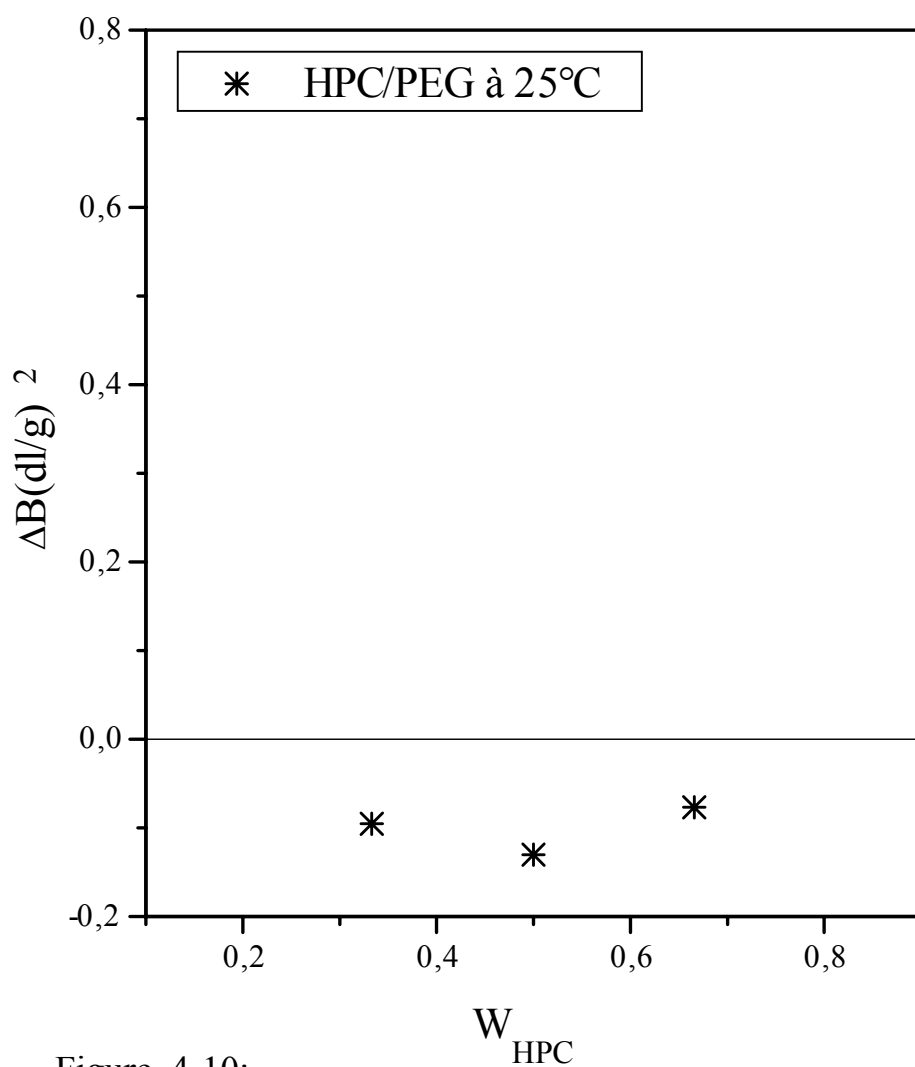


Figure 4-10:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta B$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

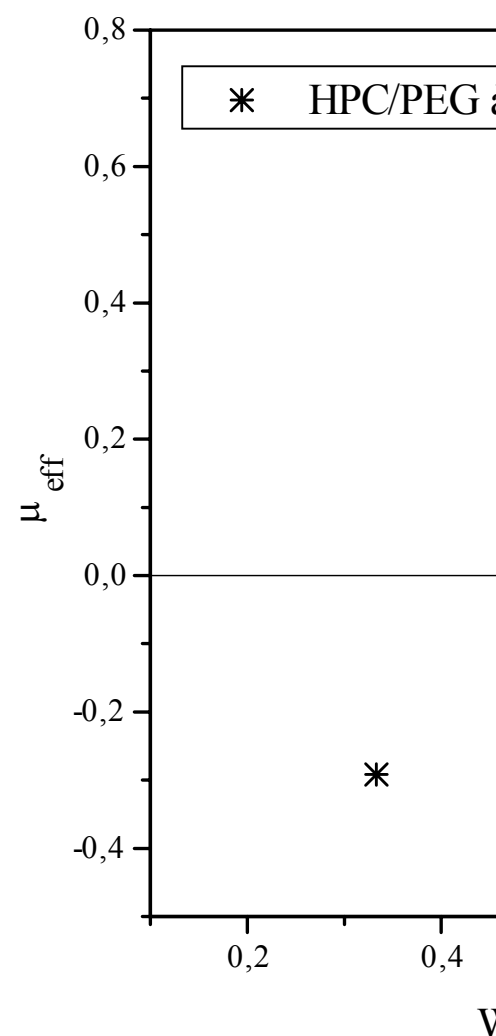


Figure 4-11:

Variation du paramètre  $\mu$  en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

|       |         |              |
|-------|---------|--------------|
| (1/1) | -0,1132 | INCOMPATIBLE |
| (1/2) | -0,0421 |              |

Tableau 4-7: Variation du paramètre  $\Delta K_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **OPALICKI- MENCER**.

Cependant, contrairement aux prédictions de Cragg-Bigelow, qui présente des valeurs du paramètre  $\Delta K_M$ , presque du même ordre aux différentes compositions en HPC/PEG, Opalicki-Mencer, indique que l'incompatibilité augmente à mesure que la fraction en poids du HPC augmente dans le mélange, étant donné la diminution des valeurs de  $\Delta K_{AB}$ , figure 4-12.

#### 4.2.7. Approche de SUN:

Utilisant l'approche de Cragg et Bigelow, Sun<sup>[119]</sup> et collaborateurs proposent d'utiliser le paramètre  $\alpha$  qui est un paramètre indicatif de la nature et de la force des interactions moléculaires, ainsi pour:

- $\alpha < 0$  : les interactions entre les deux types de chaînes seraient de nature répulsive.
- $\alpha = 0$  : le système serait dépourvu d'interactions.
- $\alpha > 0$  : les interactions seraient de type attractif.

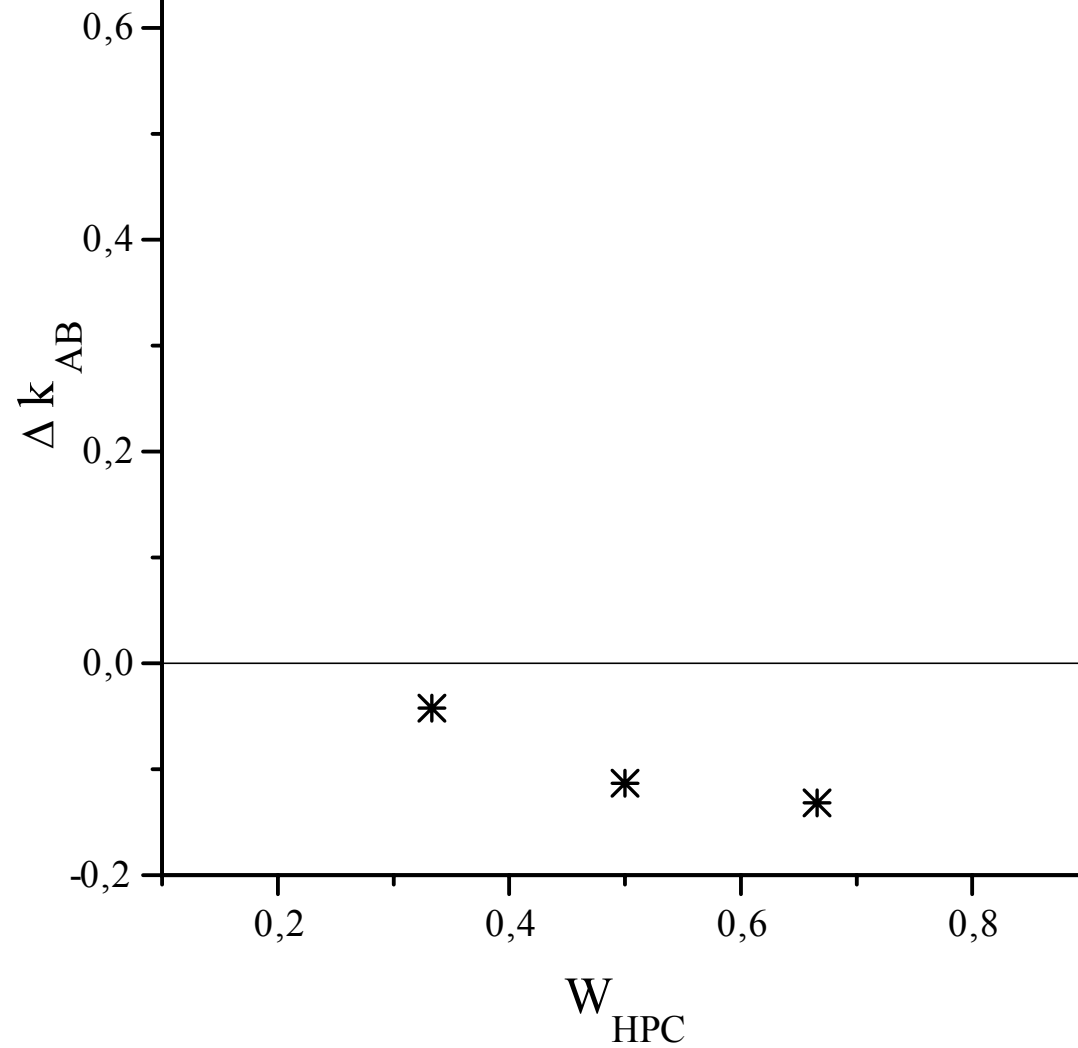


Figure 4-12:  
Variation du paramètre  $\Delta K_{AB}$ , en fonction de la fraction en poids de  
l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

$K_1$  : Calculé à partir de l'équation (20).

$$K_1 = \frac{K_A[\eta]_A^2 W_A^2 + K_B[\eta]_B^2 W_B^2 + 2 \sqrt{K_A K_B} W_A [\eta]_A W_B [\eta]_B}{(W_A [\eta]_A + W_B [\eta]_B)^2} \quad (20)$$

$K_i$  est la constante de HUGGINS et  $[\eta]_i$  est la viscosité intrinsèque du constituant polymérique pur en solution.

ainsi:

$\alpha > 0$  indique la compatibilité.  
 $\alpha < 0$  indique l'incompatibilité

Dans la figure 4-13, les valeurs du paramètre  $\alpha$ , bien que négatives, sont voisines de zéro, ceci pour les trois compositions en HPC/PEG. Ainsi, les interactions entre les deux types de macromolécules seraient de faibles intensités, traduisant ainsi, un comportement à la limite de la compatibilité.

| <i>HPC / PEG</i> | $\alpha$ | <i>Observation</i> |
|------------------|----------|--------------------|
| <i>(2/1)</i>     | -0,0555  | $\cong$ COMPATIBLE |
| <i>(1/1)</i>     | -0,0684  |                    |
| <i>(1/2)</i>     | -0,0398  |                    |

Tableau 4-8 : Variation du paramètre  $\alpha$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **SUN**.

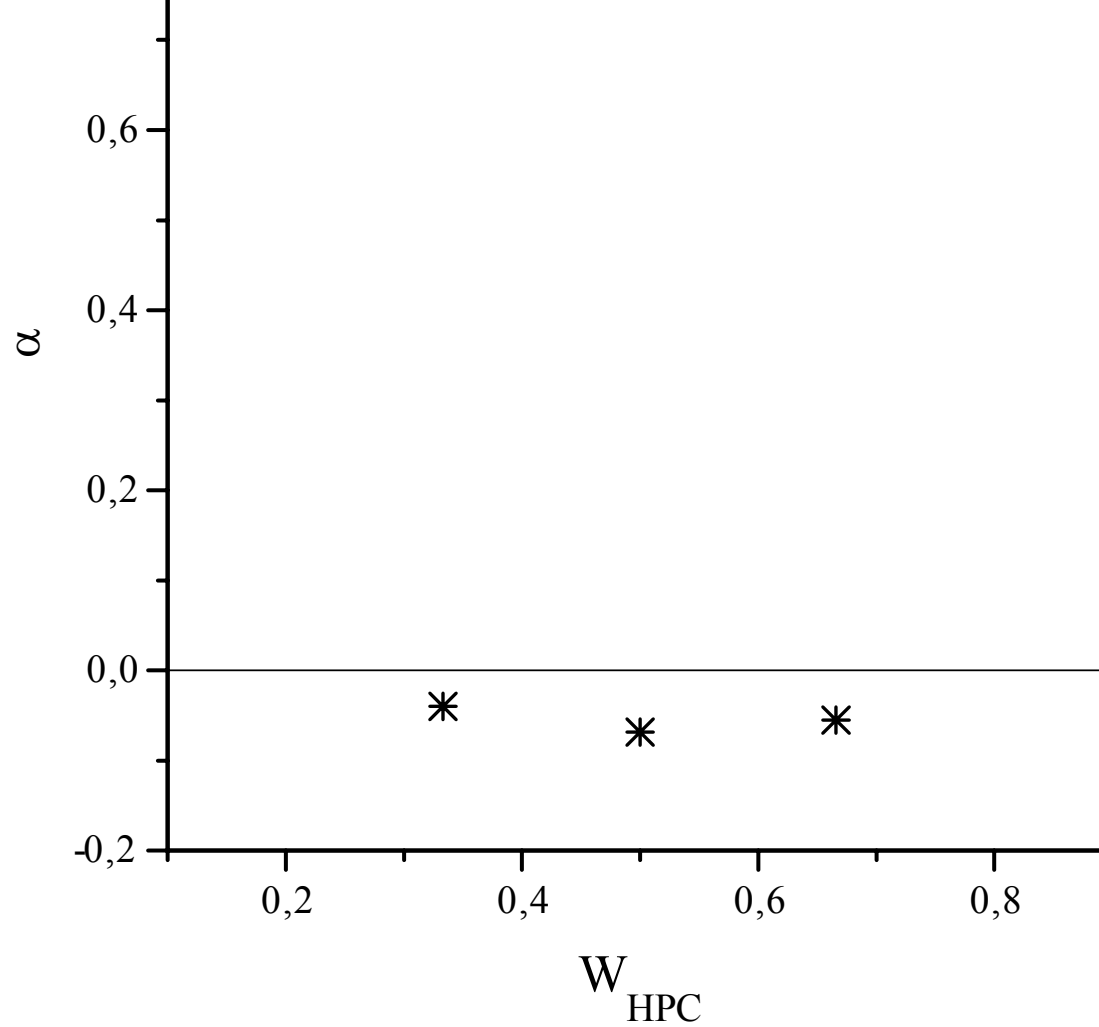


Figure 4-13:  
Variation du paramètre  $\alpha$  , en fonction de la fraction en poids de  
l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

$$\Delta b = b_{AB} - \sqrt{b_{AA}b_{BB}} \quad (21)$$

$b_{AB}$  : Paramètre d'interaction expérimental entre les deux polymères, calculé à partir de l'équation :

$$b_m = \left( b_{AA}C_A^2 + b_{BB}C_B^2 + 2 b_{AB} C_A C_B \right) / C^2$$

$\Delta b > 0$  indique la compatibilité.  
 $\Delta b < 0$  indique l'incompatibilité

La validité de ce critère a été vérifiée pour certains systèmes tels que Polystyrène (PS) / Polybutadiène (PBU), Polystyrène (PS) / Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), Polybutadiène (PBU) / Poly(méthacrylate de méthyle) PMMA. Les résultats obtenus concordent avec ceux de la littérature<sup>[121]</sup>.

il est à noter que ce critère n'est pas valable pour les solutions polyelectrolytes, où  $b_{AA}$  et  $b_{BB}$  peuvent être négatifs, comme c'est le cas pour le poly(acide méthacrylique) dans l'eau.

L'application de cette approche, figure 4-14, indique que les interactions présentes au sein du mélange, bien que faibles, sont de type répulsif, étant donné

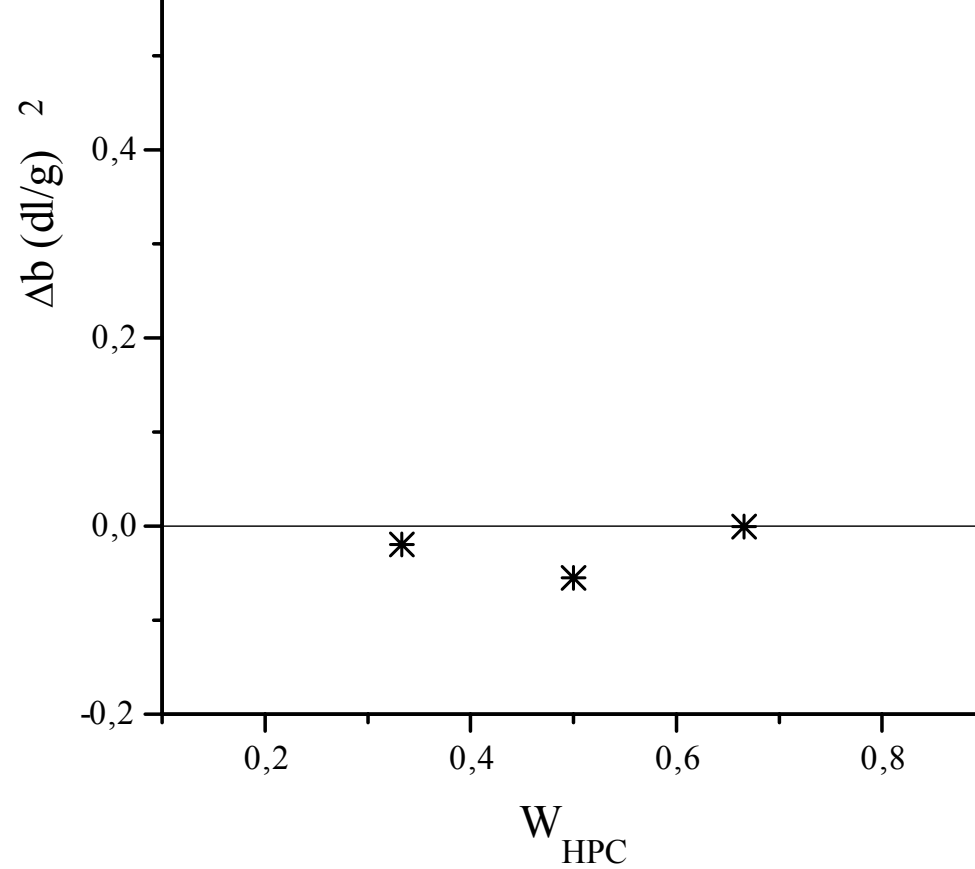


Figure 4-14:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b$  , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

|       |         |
|-------|---------|
| (1/2) | -0,0196 |
|-------|---------|

Tableau 4-9: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **ZHU PINGPING**.

#### 4.2.9. Approche de CAMPOS:

Certains auteurs, admettent que la somme  $\sum_i b_{ii} w_i^2$ , du second terme de l'équation (9) est égale à  $\left( \sum_i b_{ii}^{1/2} w_i \right)^2$ , ce qui est du point de vue mathématique erroné. Ainsi, **CAMPOS**<sup>[122]</sup> et collaborateurs ont été amenés à définir le paramètre d'interaction viscosimétrique théorique,  $b_m^{the}$ , par l'équation (22):

$$b_m^{the} = b_{AA} w_A^2 + b_{BB} w_B^2 \quad (22)$$

Cette équation, comparée à l'équation (11), élimine l'incertitude dans la définition du paramètre  $b_m$ .

Le nouveau critère de compatibilité proposé dans ce cas est :

|              |    |   |                         |
|--------------|----|---|-------------------------|
| Compatible   | si | : | $b_m^{exp} > b_m^{the}$ |
| Incompatible | si | : | $b_m^{exp} < b_m^{the}$ |

$[\eta]_m^{\text{exp}}$  : Déterminée à partir de l'intersection, des tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration, avec l'axe des viscosités réduites.

$[\eta]_m^{\text{the}}$  : Calculée à partir de l'équation (10).

Après application de l'approche de **Campos**, on constate que le système étudié est de nature compatible, vu le signe positif du paramètre  $\Delta b_m$ , figure 4-15.

Ce qui pourrait provenir de la définition du paramètre d'interaction théorique globale, dans lequel Campos ne prend pas en compte les interactions thermodynamiques susceptibles de se former entre les deux polymères. En effet, il n'utilise dans sa définition de  $\Delta b_m^{\text{thé}}$ , équation (16), que les données se rapportant aux systèmes binaires.

De l'étude de la variation de la viscosité intrinsèque,  $\Delta[\eta]_m$ , et selon cette même approche, figure 4-16, on constate que le système HPC/PEG présente des valeurs voisines de zéro. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par le calcul du paramètre  $\Delta b_m$ .

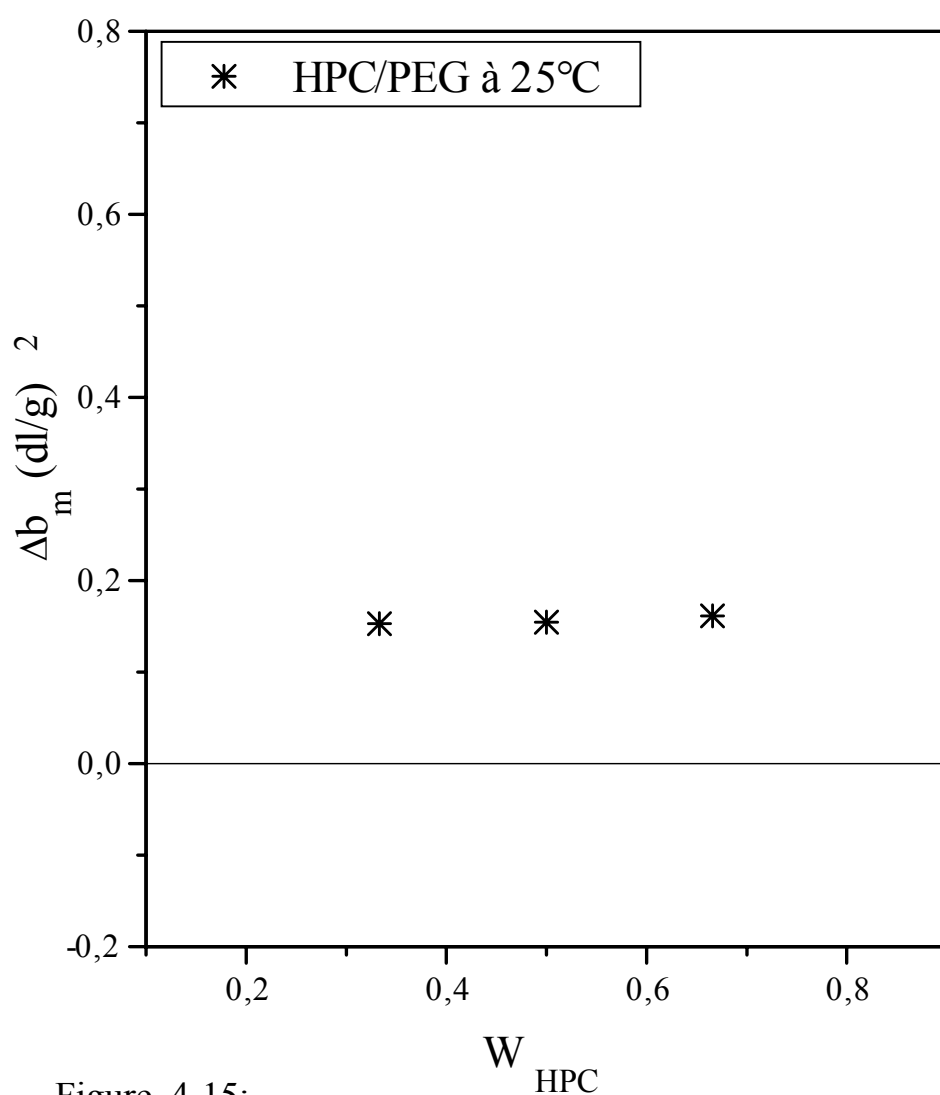


Figure 4-15:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

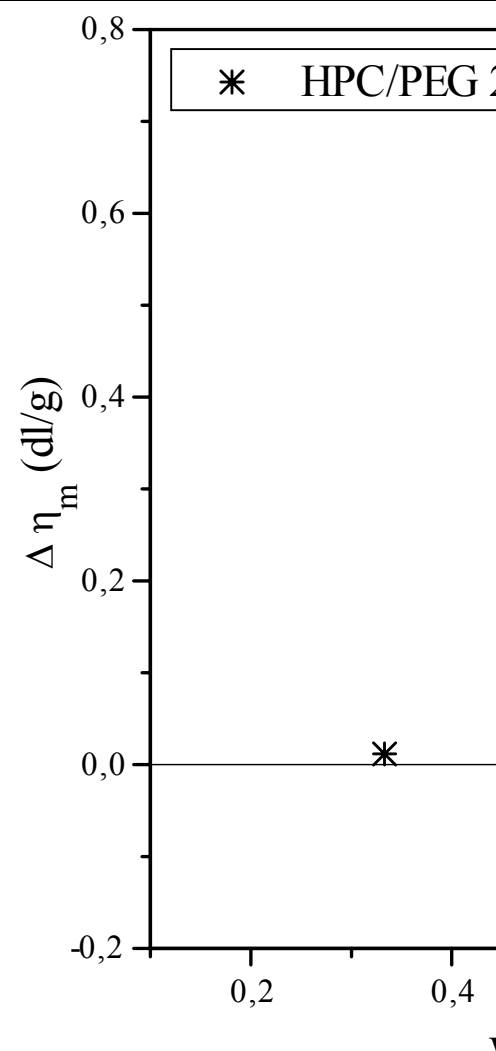


Figure 4-16:

Variation du paramètre  $\Delta[\eta]_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta b_m$ | <i>Observation</i> | $\Delta[\eta]_m$ | <i>Observation</i> |
|------------------|--------------|--------------------|------------------|--------------------|
| (2/1)            | 0,1614       | $\cong$ COMPATIBLE | 0,0439           | $\cong$ COMPATIBLE |
| (1/1)            | 0,1547       |                    | 0,0170           |                    |
| (1/2)            | 0,1530       |                    | 0,0115           |                    |

Tableau 4-10: Variation des paramètres  $\Delta b_m$  et  $\Delta[\eta]_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon CAMPOS.

### 4.3. EFFET DE LA TEMPERATURE:

L'étude du système ternaire HPC/PEG a été effectuée, dans les rapports (2/1,1/1,1/2), dans un intervalle de température allant de 25°C à 50°C, figures 4-17, 4-18 et 4-19.

On constate que la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration est pratiquement linéaire. Les valeurs de la viscosité diminuent à mesure que la température augmente, dans les trois rapports. Les déviations observées aux faibles concentrations, à 25°C, apparaissent également, aux autres températures.

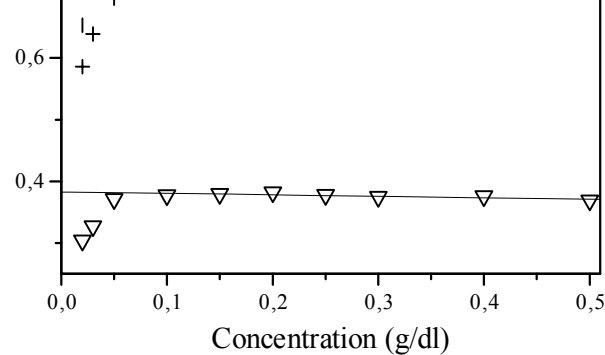


Fig. 4-17: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (2/1), l'intervalle 25°C-50°C.

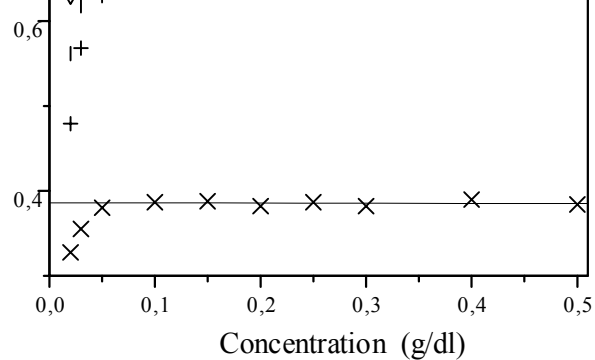


Fig. 4-18: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (1/1), dans l'intervalle 25°C-50°C

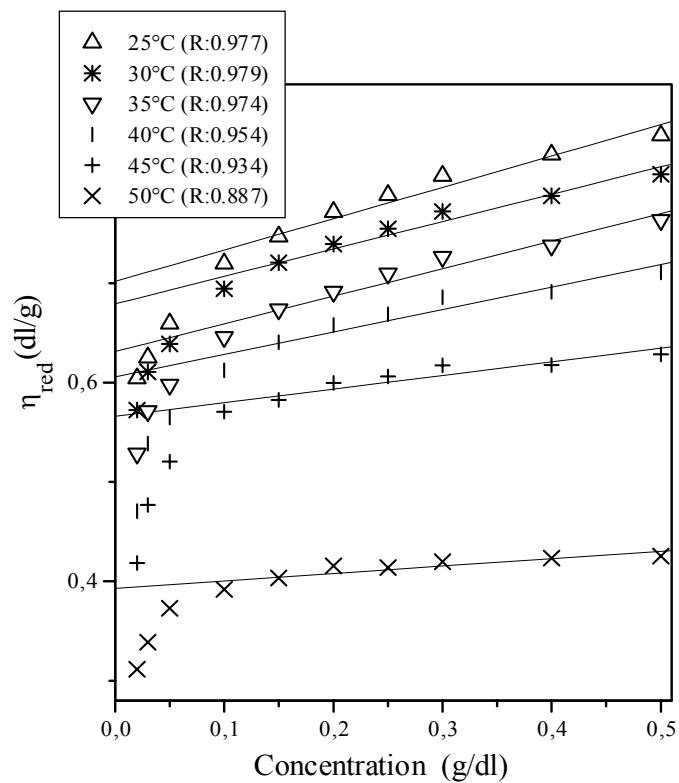


Fig. 4-19: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (1/2), dans l'intervalle 25°C-50°C.

seconde région présente une diminution régulière du rapport, en fonction de la température et l'apparition du point de trouble n'y est pas localisé. C'est pour cette raison que la plupart des mesures en solution s'effectuent dans la première région, qui refléterait mieux le comportement des chaînes en solution.

L'étude de l'effet de la température sur la viscosité du mélange HPC/PEG, dans les trois rapports, est illustrée dans les figures 4-23, 4-24 et 4-25. Il en ressort un même comportement à chaque concentration, et une diminution régulière en fonction de la température dans les trois mélanges, ceci jusqu'à 45°C. A partir de cette température, la variation s'accroît, ce qui se manifeste expérimentalement, par l'apparition d'un trouble blanc visible à l'œil nu.

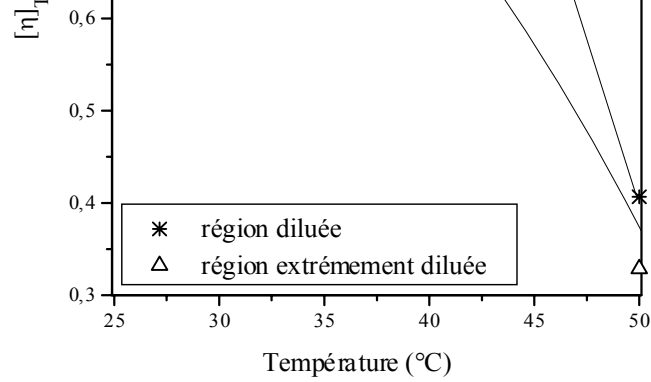


Figure 4-20: Normalisation de la viscosité intrinsèque du système HPC/PEG (2/1).

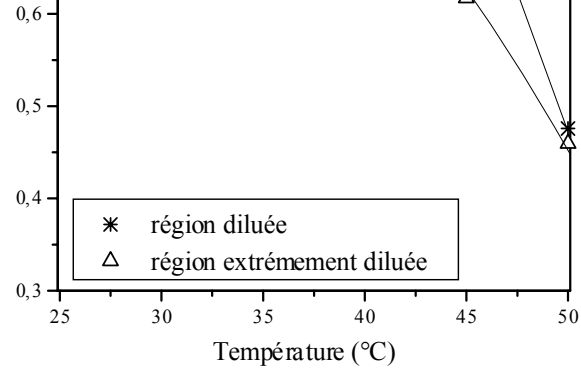


Figure 4-21: Normalisation de la viscosité intrinsèque du système HPC/PEG (1/1).

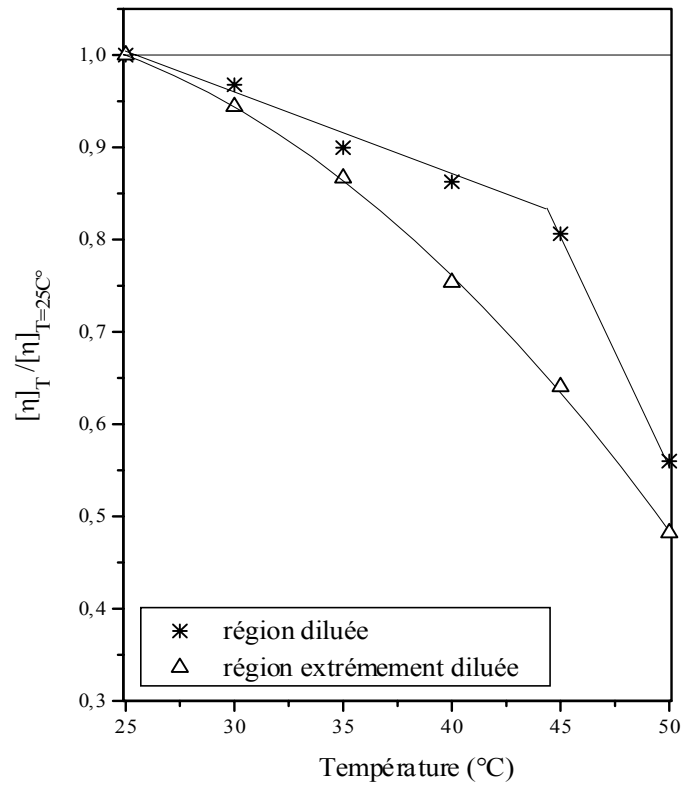


Figure 4-22: Normalisation de la viscosité intrinsèque du système HPC/PEG (1/2).

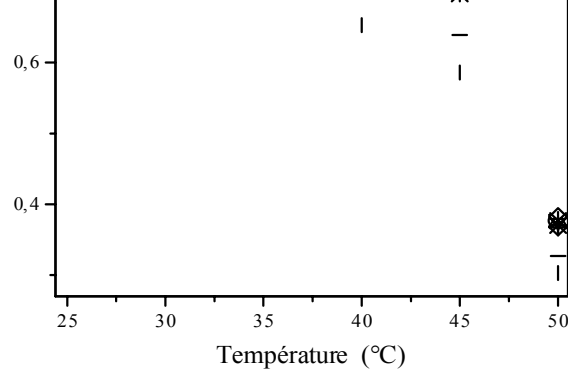


Figure 4-23:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG(2/1).

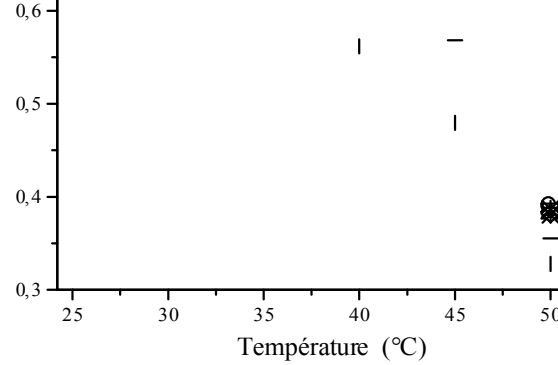


Figure 4-24:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG(1/1).

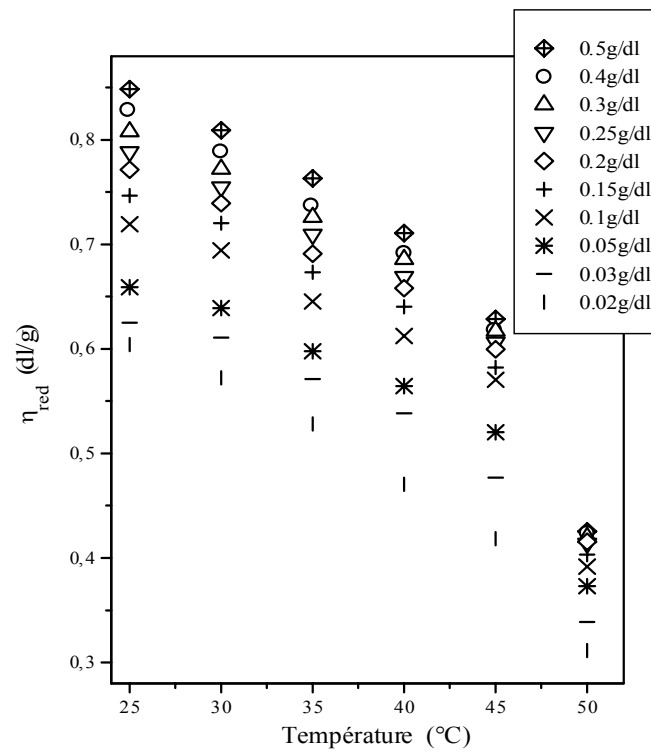


Figure 4-25:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG (1/2).

les droites obtenues, tendent à dilution infinie, vers les mêmes valeurs de viscosité intrinsèque. Ceci est probablement dû à l'hydroxypropyl cellulose, qui présente un trouble en solution, dans ce domaine de température.

Ces variations, reflètent les changements dans les dimensions des deux polymères HPC et PEG, provoqués par des interactions susceptibles de se former entre les différents segments, après leur mise en solution.

On remarque également à partir du tableau 4-11, un changement dans les valeurs des pentes des droites obtenues. Ces pentes, représentent les valeurs de  $b_m^{\text{exp}}$  selon l'équation de HUGGINS. Elles diminuent à mesure que le PEG augmente dans le mélange.

|                 | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> |
|-----------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $T= 25^\circ C$ | 0,4867                                           | 0.9410                                            | 0,3744                                           | 0.8115                                            | 0,3150                                           | 0.7018                                            |
| $T= 30^\circ C$ | 0,4141                                           | 0.9098                                            | 0,3278                                           | 0.7837                                            | 0,2756                                           | 0.6791                                            |
| $T= 35^\circ C$ | 0,3973                                           | 0.8485                                            | 0,3173                                           | 0.7331                                            | 0,2771                                           | 0.6313                                            |
| $T= 40^\circ C$ | 0,3802                                           | 0.7958                                            | 0,2876                                           | 0.6923                                            | 0,2255                                           | 0.6055                                            |
| $T= 45^\circ C$ | 0,1893                                           | 0.7146                                            | 0,1478                                           | 0.6325                                            | 0,1370                                           | 0.5659                                            |
| $T= 50^\circ C$ | -0,0236                                          | 0.3827                                            | -0,0017                                          | 0.3860                                            | 0,0750                                           | 0.3928                                            |

Tableau 4-11: Valeurs des paramètres d'interactions globaux et des viscosités intrinsèques *expérimentales*.

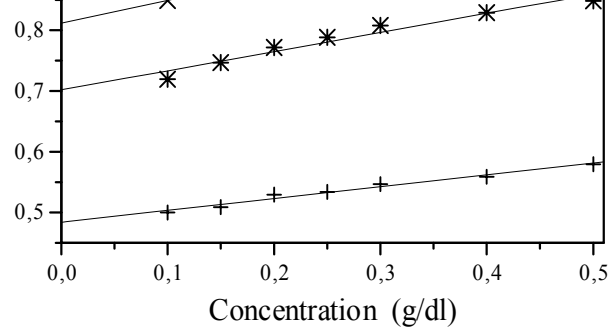


Figure 4-26:

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 25°C.

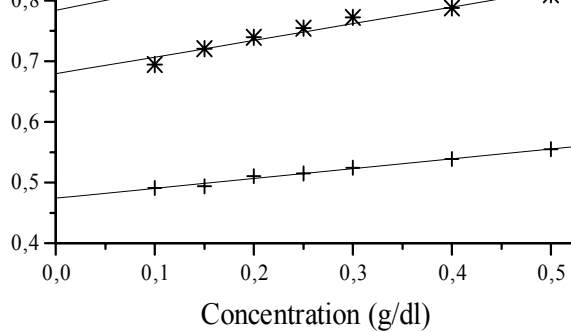


Figure 4-27 :

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 30°C.

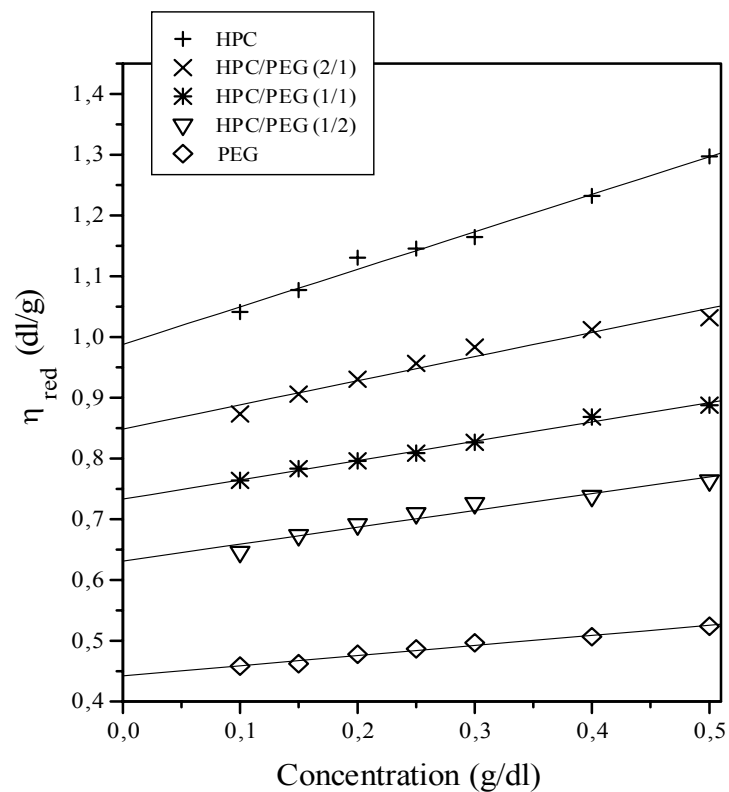


Figure 4-28: Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 35°C.

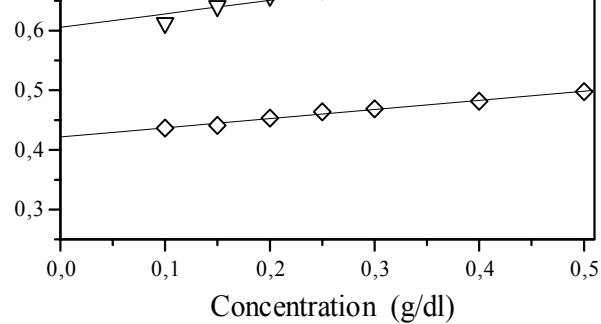


Figure 4-29:

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 40°C.

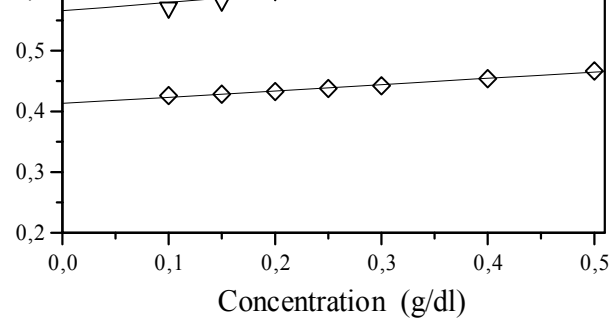


Figure 4-30 :

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 45°C.

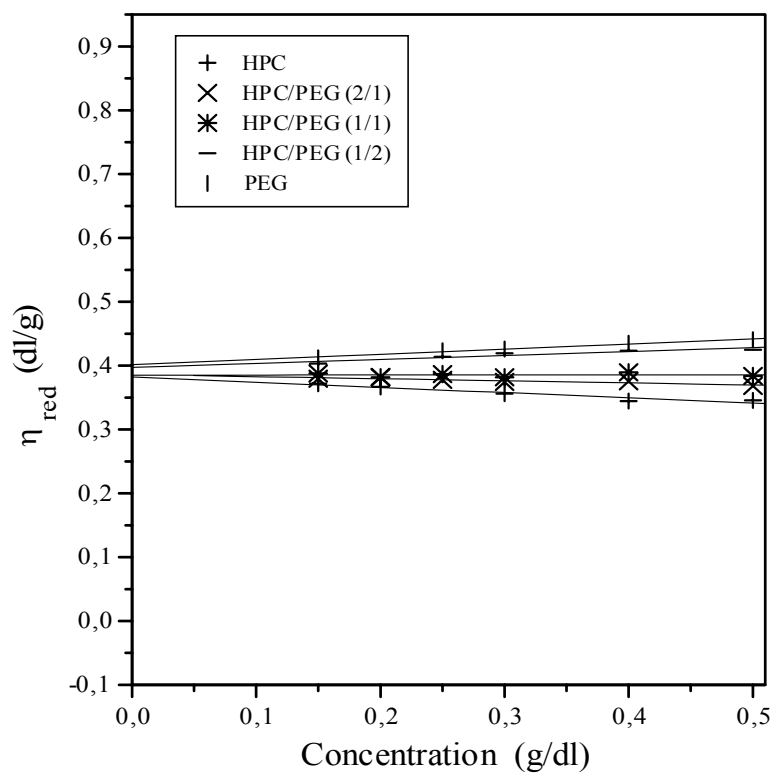


Figure 4-31: Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 50°C.

viscosité réduite, en fonction de la concentration, dans les régions des solutions diluées et extrêmement diluées, figures 4-17, 4-18 et 4-19.

|         | HPC/PEG (1/2)<br>(g/dl) | HPC/PEG (1/1)<br>(g/dl) | HPC/PEG (2/1)<br>(g/dl) |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T= 25°C | 0.088                   | 0.057                   | 0.056                   |
| T= 30°C | 0.077                   | 0.056                   | 0.054                   |
| T= 35°C | 0.072                   | 0.060                   | 0.051                   |
| T= 40°C | 0.066                   | 0.058                   | 0.051                   |
| T= 45°C | 0.065                   | 0.050                   | 0.054                   |
| T= 50°C | 0.061                   | 0.052                   | 0.054                   |

Tableau 4-12 : Valeurs de la concentration critique  $C^{**}$ , du système HPC/PEG dans l'eau, à différents rapports dans l'intervalle de température 25-50°C.

#### 4.5.2. Influence de la vitesse de déformation sur $C^{**}$ :

La figure 4-32 présente la variation de  $C^{**}$  en fonction du temps d'écoulement de l'eau, pour le système HPC/PEG. On constate qu'à de faibles temps d'écoulement du solvant, qui correspondent à de grandes vitesses de

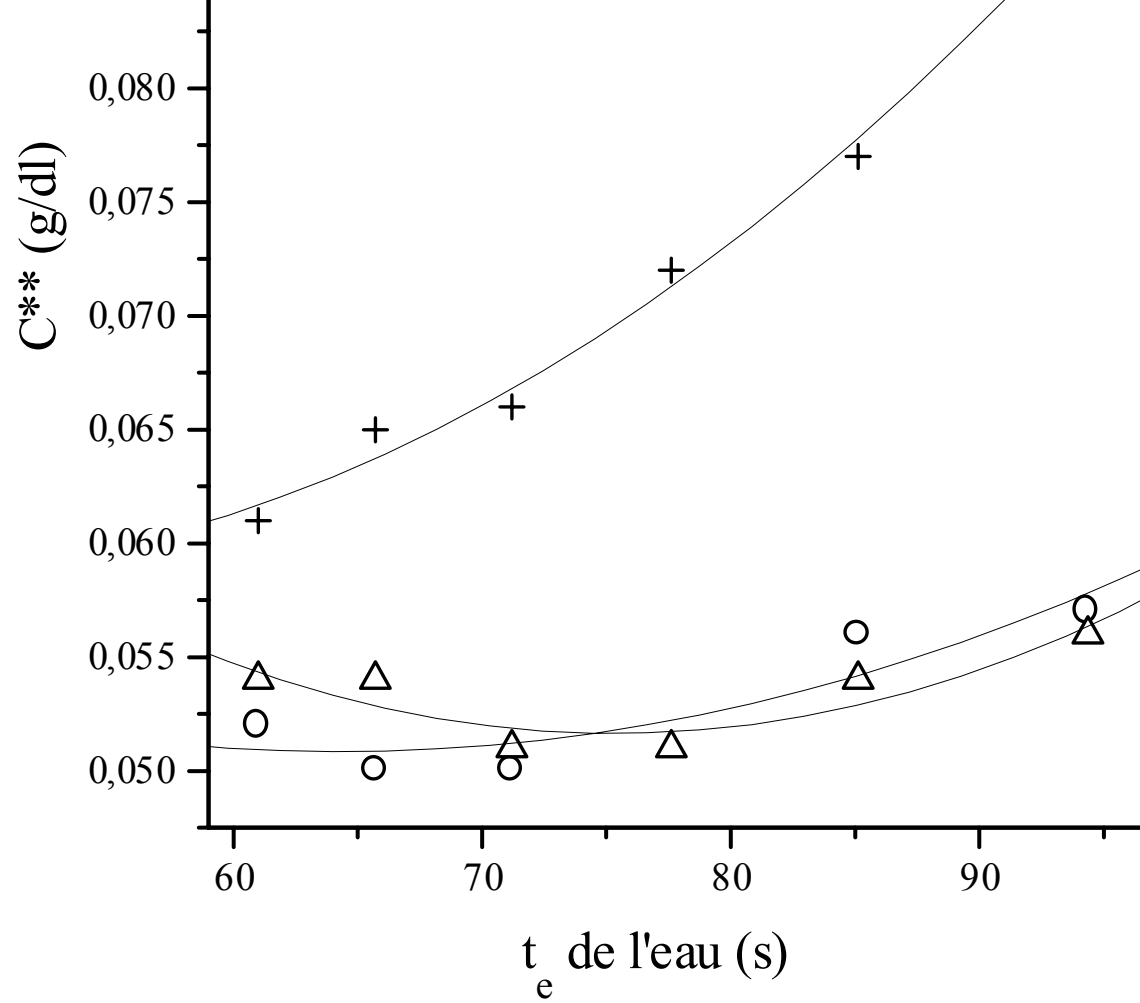


Figure 4-32 :  
Variation de la concentration  $C^{**}$  en fonction du temps d'écoulement du solvant.

glycol, en proportion égale ou supérieure dans le mélange, présente une densité de segment importante de part sa structure résistante à la déformation, pendant l'écoulement. L'influence de la vitesse de déformation sur la concentration critique sera alors très faible.

#### **4.5.3. Influence de la température sur $C^{**}$ :**

La figure 4-33, présente la variation de la concentration critique  $C^{**}$  du système HPC/PEG dans les rapports (2/1,1/1,1/2), en fonction de la température.

Comme l'élévation de la température, provoque la diminution du temps d'écoulement de la solution<sup>[124]</sup>, il se produit alors, une augmentation de la vitesse de déformation qui induit la diminution de la concentration critique  $C^{**}$ . Elle est plus importante dans le cas du rapport (1/2), pour les mêmes raisons que celles relevées précédemment.

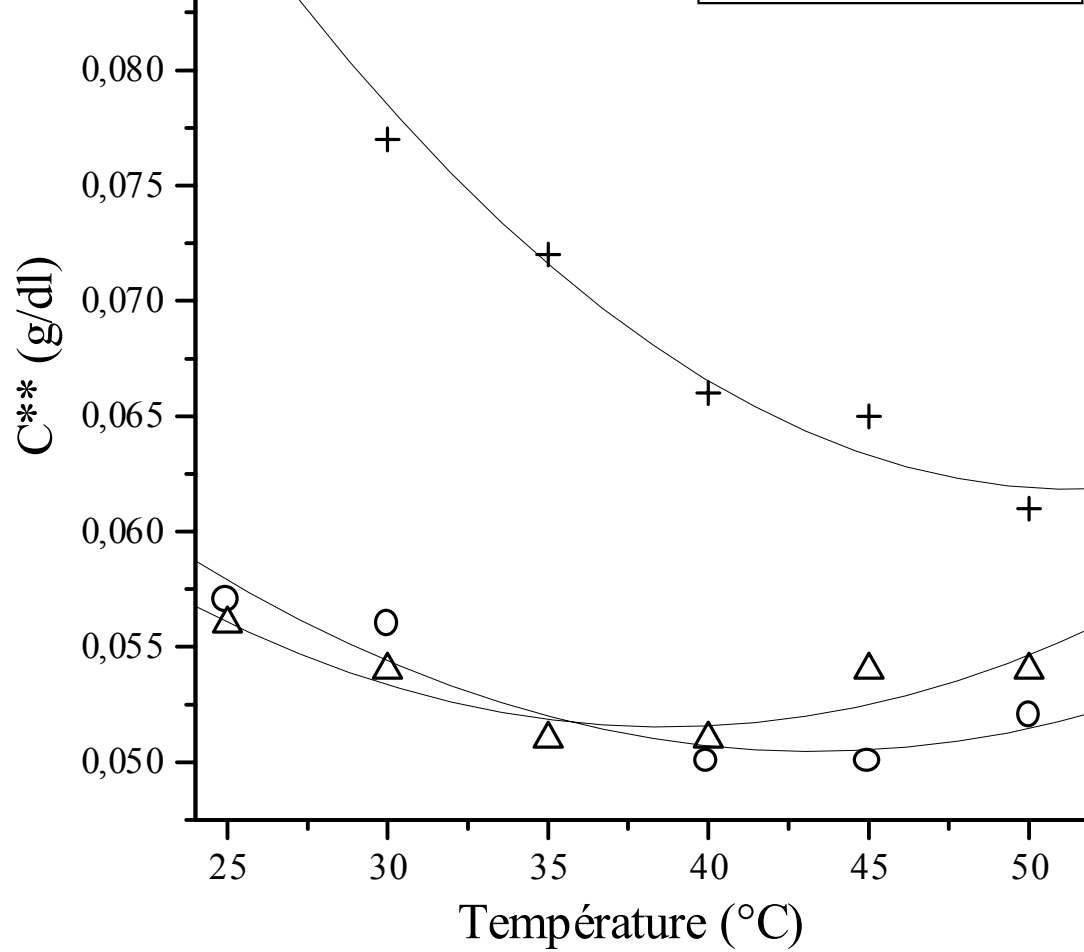


Figure 4-33:  
Variation de la concentration  $C^{**}$  en fonction de la température.

solution aqueuse.

Les paramètres d'interaction viscosimétriques,  $b_m$ , ainsi que les viscosités intrinsèques,  $[\eta]$ , théoriques et expérimentales du mélange HPC/PEG, dans différents rapports, sont regroupés dans les tableaux 4-13 et 4-14.

Dans l'intervalle 30°C-45°C, et selon les mêmes approches que précédemment, on constate que la variation, des paramètres d'interaction, des constantes de Huggins et des viscosités intrinsèques, est similaire à celle observée à 25°C. Ainsi, le système HPC/PEG en solution aqueuse, demeure à la limite de la compatibilité pour la plupart des approches, dans l'intervalle de température considéré.

Les résultats obtenus par applications des différentes approches théoriques, sont mentionnés dans les tableaux : 4-15,4-16,4-17,4-18,4-19,4-20,4-21,4-22,4-23.

|                         |         |        |         |        |        |        |
|-------------------------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
| $T= 45^{\circ}\text{C}$ | 0,1893  | 0.7146 | 0,1478  | 0.6325 | 0,1370 | 0.5659 |
| $T= 50^{\circ}\text{C}$ | -0,0236 | 0.3827 | -0,0017 | 0.3860 | 0,0750 | 0.3928 |

Tableau 4-13: Valeurs des paramètres d'interactions globaux et des viscosités intrinsèques *expérimentales*.

|                         | $b_m \text{ (dl/g)}^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $[\eta] \text{ (dl/g)}$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $b_m \text{ (dl/g)}^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $[\eta] \text{ (dl/g)}$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $b_m \text{ (dl/g)}^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> | $[\eta] \text{ (dl/g)}$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> |
|-------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $T= 30^{\circ}\text{C}$ | 0,4422                                                   | 0,8631                                                    | 0,3602                                                   | 0,7665                                                    | 0,2853                                                   | 0,6683                                                    |
| $T= 35^{\circ}\text{C}$ | 0,4282                                                   | 0,8072                                                    | 0,3519                                                   | 0,7165                                                    | 0,2819                                                   | 0,6244                                                    |
| $T= 40^{\circ}\text{C}$ | 0,3956                                                   | 0,7602                                                    | 0,3252                                                   | 0,6760                                                    | 0,2606                                                   | 0,5904                                                    |
| $T= 45^{\circ}\text{C}$ | 0,2154                                                   | 0,6893                                                    | 0,1840                                                   | 0,6205                                                    | 0,1544                                                   | 0,5504                                                    |
| $T= 50^{\circ}\text{C}$ | -                                                        | -                                                         | -                                                        | -                                                         | -                                                        | -                                                         |

Tableau 4-14: Valeurs des paramètres d'interactions globaux et des viscosités intrinsèques *théoriques*.

|                                |                                                                                        |                                                                     |                                                                                           |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| (2/1)                          | <i>T: 40°C</i><br><i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i>                                     | -0,0155<br>-0,0261<br><i>point de trouble</i>                       | $\cong$ COMPATIBLE<br>$\cong$ COMPATIBLE<br>-                                             |
| <b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i><br><i>T: 35°C</i><br><i>T: 40°C</i><br><i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i> | -0,0323<br>-0,0346<br>-0,0376<br>-0,0362<br><i>point de trouble</i> | $\cong$ COMPATIBLE<br>$\cong$ COMPATIBLE<br>$\cong$ COMPATIBLE<br>$\cong$ COMPATIBLE<br>- |
| <b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i><br><i>T: 35°C</i><br><i>T: 40°C</i><br><i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i> | -0,0096<br>-0,0048<br>-0,0350<br>-0,0173<br><i>point de trouble</i> | $\cong$ COMPATIBLE<br>$\cong$ COMPATIBLE<br>$\cong$ COMPATIBLE<br>$\cong$ COMPATIBLE<br>- |

Tableau 4-15: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_m$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **KRIGBAUM-WALL**.

|                          |                |                  |              |
|--------------------------|----------------|------------------|--------------|
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0794          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0952          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1117          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,1085          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0412          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0280          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1327          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0818          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -            |

Tableau 4-16: Variation du paramètre  $\Delta K_M$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **Cragg-Bigelow**.

|                          |                |         |             |
|--------------------------|----------------|---------|-------------|
|                          |                |         | ≅COMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0710 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0689 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,0692 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0476 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,02530 | ≅COMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0439 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0352 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,0631 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0275 | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,0595  | ≅COMPATIBLE |

Tableau 4-17: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b'_m$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **CATSIFF-HEWETT**.

|                          |                |          |              |
|--------------------------|----------------|----------|--------------|
|                          | <i>T: 30°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 35°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          |                |          |              |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |

Tableau 4-18: Variation du critère de compatibilité du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **DONDOS**.

|                          |                |         |              |          |              |
|--------------------------|----------------|---------|--------------|----------|--------------|
|                          |                |         |              |          |              |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,142  | INCOMPATIBLE | -0,4979  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,1379 | INCOMPATIBLE | -0,5478  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1385 | INCOMPATIBLE | -0,6353  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0953 | INCOMPATIBLE | -0,6110  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,0506  | COMPATIBLE   | 859,200  | COMPATIBLE   |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0997 | INCOMPATIBLE | -0,3386  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0802 | INCOMPATIBLE | -0,3008  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1430 | INCOMPATIBLE | -0,6270  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0624 | INCOMPATIBLE | -0,42511 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,13422 | COMPATIBLE   | 6795,797 | COMPATIBLE   |

Tableau 4-19: Variation des paramètres  $\Delta B$  et  $\mu_{eff}$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **K.K.CHEE**.

|                          |         |                         |              |
|--------------------------|---------|-------------------------|--------------|
| (2/1)                    | T: 40°C | -0,1488                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 45°C | -0,1314                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 50°C | <i>point de trouble</i> | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | T: 30°C | -0,1069                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 35°C | -0,1348                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 40°C | -0,1490                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 45°C | -0,1359                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 50°C | <i>point de trouble</i> | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | T: 30°C | -0,0431                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 35°C | -0,0299                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 40°C | -0,1340                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 45°C | -0,0775                 | INCOMPATIBLE |
|                          | T: 50°C | <i>point de trouble</i> | -            |

Tableau 4-20: Variation du paramètre  $\Delta K_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **OPALICKI- MENCER**.

|                          |                |                  |             |
|--------------------------|----------------|------------------|-------------|
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0795          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | point de trouble | -           |
|                          | <i>T: 30°C</i> | -0,0794          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0952          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1117          | ≅COMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 45°C</i> | -0,1085          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -           |
|                          | <i>T: 30°C</i> | -0,0412          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0280          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1327          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0818          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -           |

Tableau 4-21: Variation du paramètre  $\alpha$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon SUN.

|                          |                                                                                        |                                                              |                                                               |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                          | <i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i>                                                       | -0,0588<br>point de trouble                                  | ≅COMPATIBLE<br>-                                              |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i><br><i>T: 35°C</i><br><i>T: 40°C</i><br><i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i> | -0,0648<br>-0,0693<br>-0,0753<br>-0,0724<br>point de trouble | ≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>- |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i><br><i>T: 35°C</i><br><i>T: 40°C</i><br><i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i> | -0,0218<br>-0,011<br>-0,0792<br>-0,0391<br>point de trouble  | ≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>- |

Tableau 4-22: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **ZHU PINGPING**.

|                          |                         |        |                          |         |                          |
|--------------------------|-------------------------|--------|--------------------------|---------|--------------------------|
|                          | $T: 45^{\circ}\text{C}$ | 0,0504 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0222  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 50^{\circ}\text{C}$ | 0,0338 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | -0,0186 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | $T: 30^{\circ}\text{C}$ | 0,1284 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0172  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 35^{\circ}\text{C}$ | 0,1242 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0166  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 40^{\circ}\text{C}$ | 0,1092 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0163  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 45^{\circ}\text{C}$ | 0,0501 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0120  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 50^{\circ}\text{C}$ | 0,0118 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | -0,0134 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | $T: 30^{\circ}\text{C}$ | 0,1330 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0108  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 35^{\circ}\text{C}$ | 0,1360 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,007   | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 40^{\circ}\text{C}$ | 0,0951 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0152  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 45^{\circ}\text{C}$ | 0,0592 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0155  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 50^{\circ}\text{C}$ | 0,0476 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | -0,0041 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |

Tableau 4-23: Variation des paramètres  $\Delta b_m$  et  $\Delta[\eta]_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **CAMPOS**.

Catsiff, est possible, car le paramètre d'interaction théorique polymère-polymère est défini à partir d'une moyenne arithmétique et non géométrique.

Les résultats obtenus par calcul des paramètres  $\Delta b'_m$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta b_m$  correspondant respectivement, aux approches de Catsiff, Chee et Campos, figures 4-34, 4-35 et 4-36, indiquent que le système HPC/PEG à 50°C, se situe à la limite de la compatibilité, le signe des critères étant positif.

Cependant, comme il a été vu précédemment, l'eau devient un solvant pauvre pour le HPC à 50°C. Les associations segment-segment au sein de ce même polymère, seront alors prédominantes. Ainsi, la probabilité pour qu'il y ait des interactions thermodynamiques au sein du mélange demeure très réduite.

Bien que le signe des  $\Delta[\eta]_m$  soit négatif selon l'approche de Campos, figure 4-37, la probabilité pour qu'il y ait interactions de type attractif, entre les deux constituants, reste très faible, car les valeurs de ce critère se rapprochent de très près de zéro, caractérisant ainsi, un système dépourvu d'interactions.

Les tracés de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, figures 4-17, 4-18 et 4-19, présentent des déviations négatives des valeurs de la viscosité réduite dans la région de concentration supérieure à  $C^{**}$ , par rapport aux valeurs prédites théoriquement par extrapolation de la région extrêmement diluée, située au dessous de  $C^{**}$ . En application à l'approche de

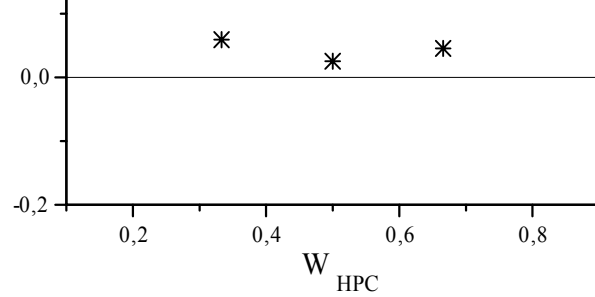


Figure 4-34:  
Variation du paramètre  $\Delta b'_m$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon Catsiff-Hewett.

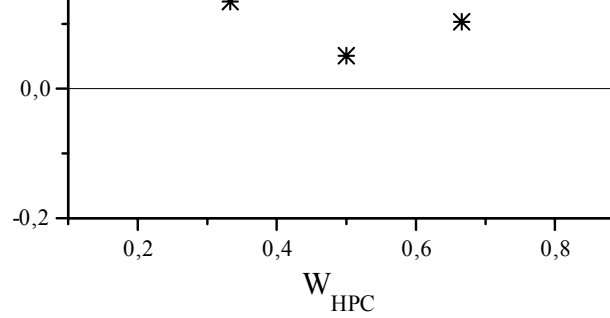


Figure 4-35:  
Variation du paramètre  $\Delta B$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon K.K.Chee.

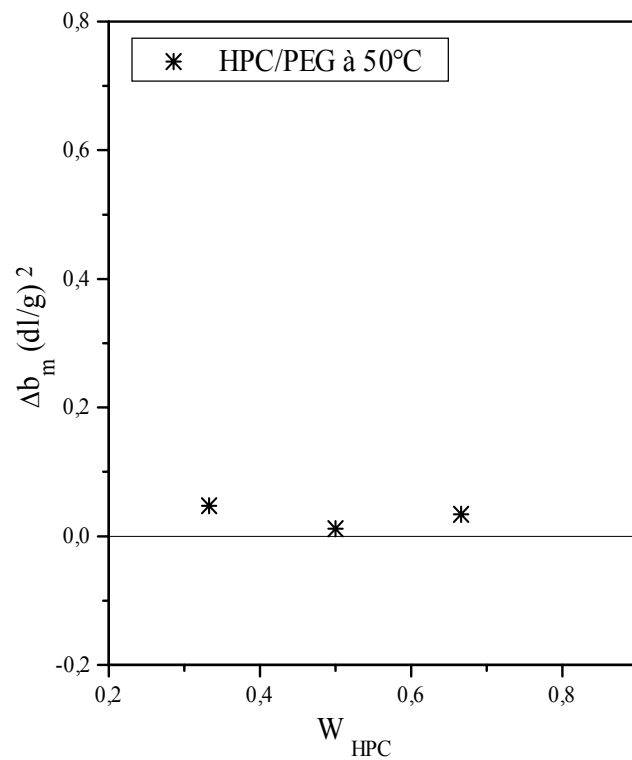


Figure 4-36:  
Variation du paramètre  $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon Campos.

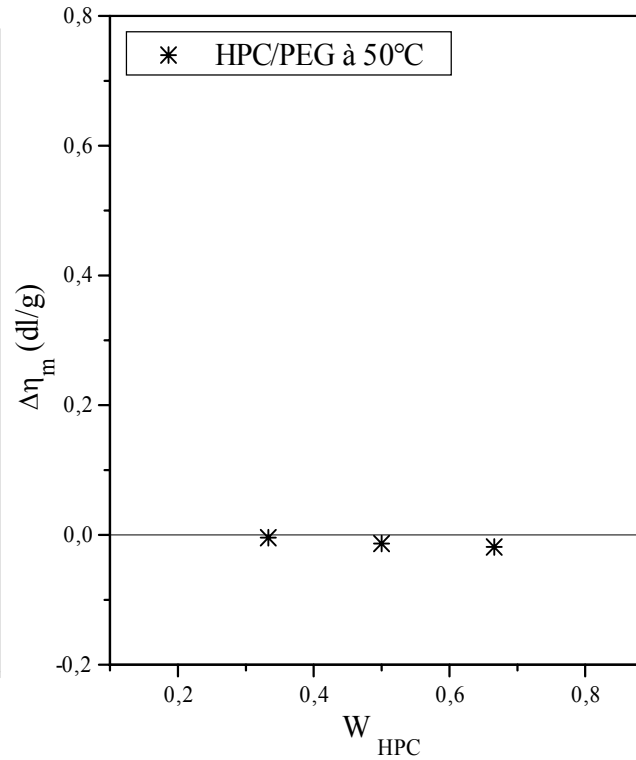


Figure 4-37:  
Variation du paramètre  $\Delta[\eta]_m$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon Campos.

pendant l'écoulement. L'apparition du trouble ainsi que les répulsions entre les constituants au sein du mélange, peuvent expliquer cette déviation négative des valeurs de la viscosité intrinsèque expérimentale, par rapport aux valeurs théoriques.

En conclusion, la plupart des approches s'accordent sur le fait que le système ternaire étudié HPC/PEG/EAU se situe à la limite de la compatibilité, pour des températures allant de 25°C à 45°C.

A 50°C, certaines approches ne peuvent être appliquées pour des raisons mathématiques, alors que d'autres prédisent la compatibilité des deux constituants en solution, bien que le HPC présente un trouble à cette température.

Cependant, il a été constaté, que les critères utilisées dans certaines approches ne concordent pas totalement, et n'indiquent pas la nature réelles d'un système. Les approximations et les simplifications mathématiques effectuées pour l'établissement de ces différentes approches, tel que<sup>[125]</sup> l'emploi des paramètres d'interaction des systèmes binaires,  $b_{ij}$ , dans le calcul des paramètres du système ternaire qui ne devrait se faire que dans le cas des mélanges idéaux, pourraient éventuellement, expliquer leurs limites d'application. Cet état de fait, est exprimé par la contradiction entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques.

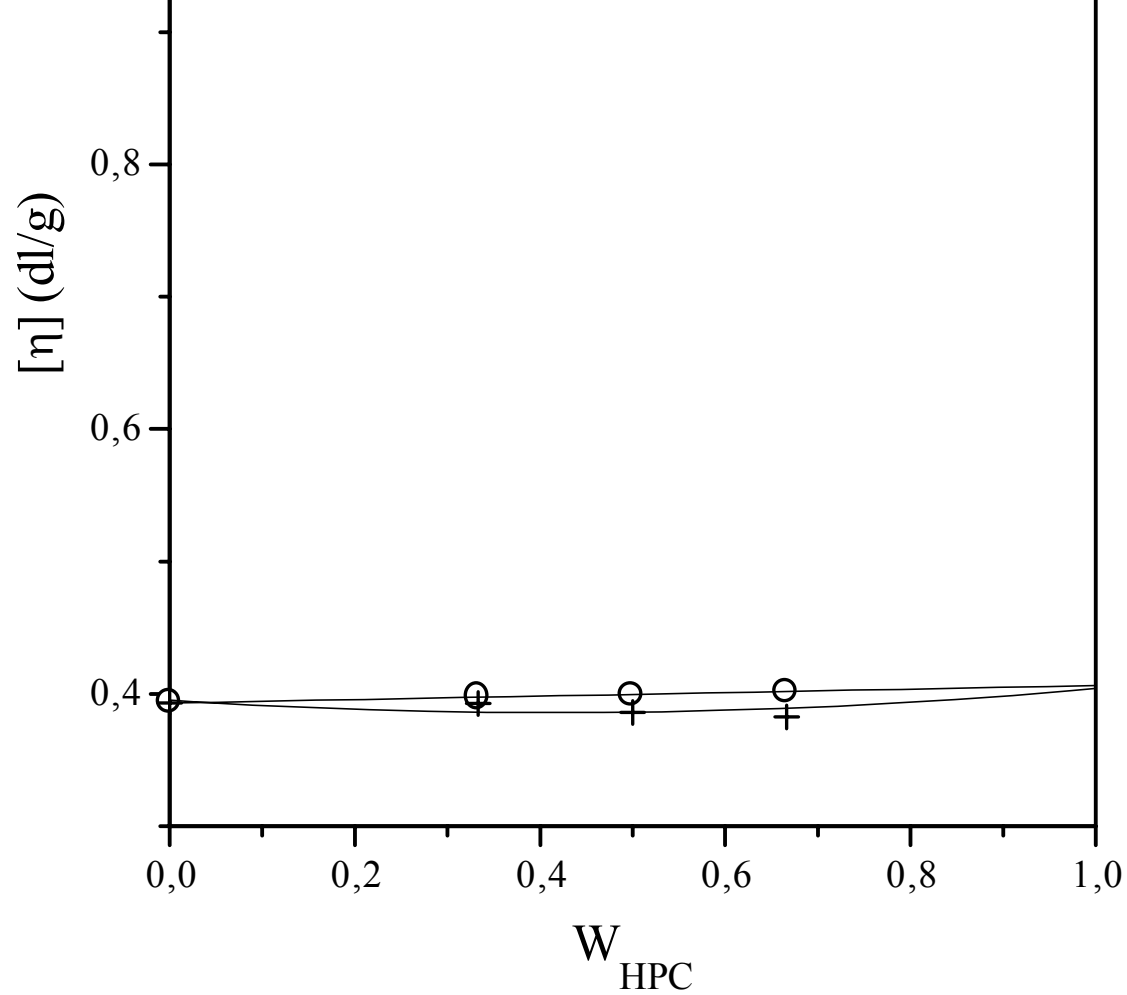


Figure 4-38:

Variation de la viscosité intrinsèque théorique et expérimentale du système HPC/PEG, à 50°C.

“Polymère - Solvant” qui consiste à étudier la variation de la viscosité réduite d’un polymère (A), dans un solvant contenant un polymère (B).

- La méthode "*polymère-solvant*" : polymère A / (polymère B + solvant) ou polymère B / (polymère A + solvant).

Si on considère un système, selon la méthode "polymère - solvant" <sup>[117,129,130]</sup>, dans lequel le polymère B, est dissout dans un solvant pur (solvant binaire), à la concentration  $C_B$ , la viscosité du polymère A (le soluté), dans ce solvant particulier, se définira alors comme suit <sup>[131,132]</sup>.

$$\frac{(\eta_{sp})_{A, c_B}}{C_A} = \frac{t_{(c_A + c_B)} - t_{c_B}}{t_{c_B} C_A} = \frac{[\eta]_A + 2b_{AB}C_B}{1 + [\eta]_B C_B + b_{BB}C_B^2} + \frac{b_{AA}}{1 + [\eta]_B C_B + b_{BB}C_B^2} C_A \quad (23)$$

$t_{c_B}$  : Temps d'écoulement du solvant binaire .

Cette équation prédit théoriquement, une variation linéaire de la viscosité réduite  $\frac{(\eta_{sp})_{A, C_B}}{C_A}$  en fonction de  $C_A$ . Elle est obtenue, essentiellement à partir de la contribution individuelle des deux constituants.

Le paramètre expérimental  $b_{AB}$ , caractérise les interactions hydrodynamiques et thermodynamiques des deux polymères en solution. Ainsi, la comparaison de ce paramètre avec la valeur théorique, calculée selon les considérations de Krigbaum-Wall, permet de mettre en évidence la présence d'interactions thermodynamiques, en faveur ou en défaveur de la compatibilité.

En application à cette méthode, on s'est proposé d'étudier le comportement viscosimétrique du polyéthylène glycol et de l'hydroxypropyl cellulose en solution aqueuse.

L'étude de la variation de la viscosité réduite du PEG, soluté, dans (HPC+eau), solvant polymérique, ainsi que celle du même système, en inversant les rôles des deux polymères, ont été effectuées à différentes concentrations en solvant, aux températures 25°C et 45°C.

#### **4.7.1. Système PEG/(HPC+eau)**

Les tracés obtenus sont représentés dans le cas du système PEG / (HPC+eau), dans les figures 4-39 et 4-42.

dimensions macromoléculaires du polyéthylène glycol, apportés par la présence de l'hydroxypropyl cellulose dans le solvant.

Une observation similaire a été faite dans le cas de l'étude du système polyvinylpyrrolidone (PVP) / Polystyrène sulfonate (PSS)<sup>[130]</sup>, ou encore le mélange poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) / (polystyrène (PS) + éthyle acétate) et PS / (PMMA + éthyle acétate)<sup>[117]</sup>.

Ces changements diffèrent de ceux relevés dans la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange des deux polymères, dans l'eau pur. Dans le tableau 4-24, sont regroupées les valeurs des viscosités intrinsèques ainsi que celles des paramètres d'interaction, obtenues à partir de l'équation (20).

|                              | PEG(A) / HPC(B) + eau |       |       |       |       |
|------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{HPC}$ (g/dl)             | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05  | 0.03  |
| $[\eta]_{A,CB}$ (dl/g)       | 0.495                 | 0.505 | 0.515 | 0.521 | 0.530 |
| $b_{AB}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,355                 | 0,364 | 0,430 | 0,666 | 1,065 |

Tableau 4-24: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système PEG / (HPC+eau), à 25°C.

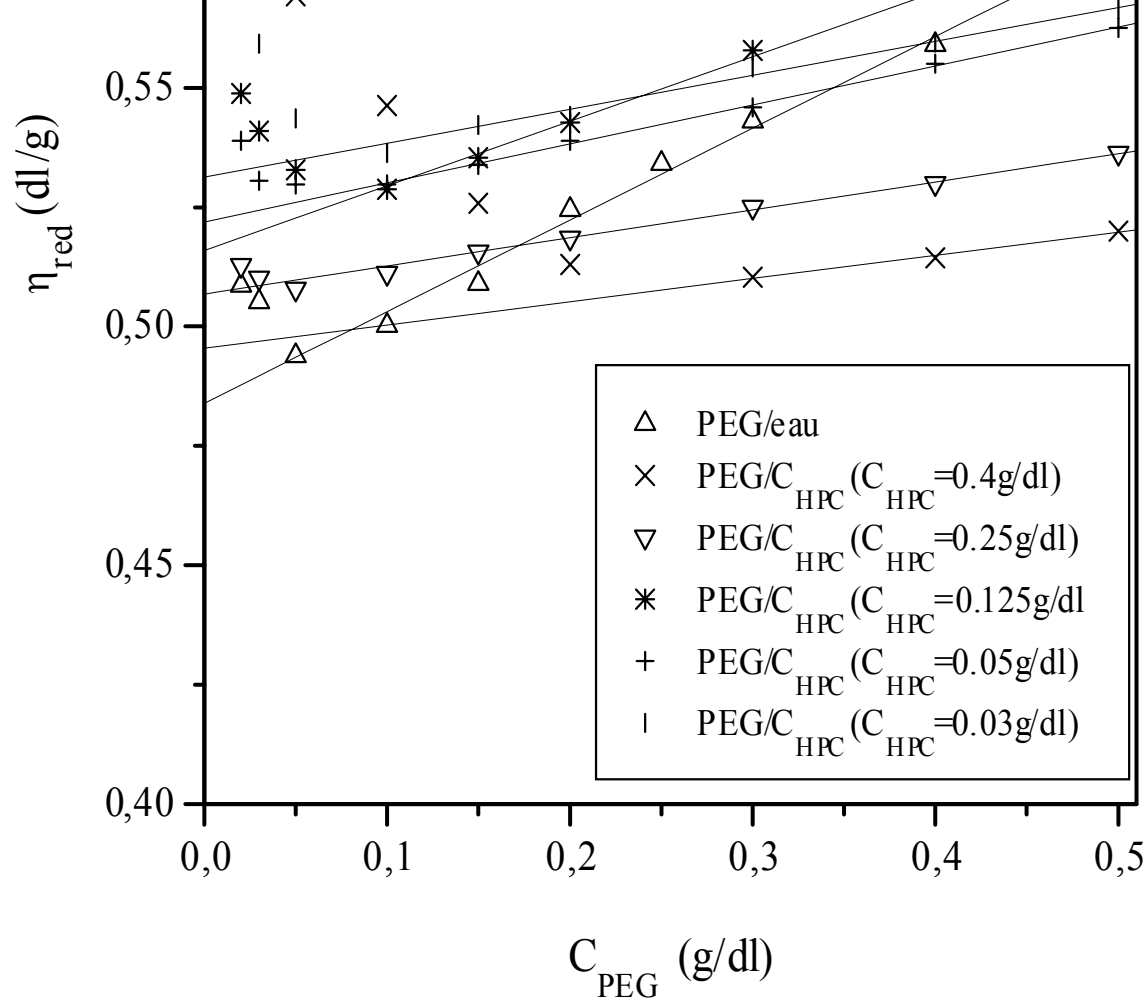


Figure 4-39:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PEG/ $C_{HPC}$ , à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

des valeurs positives, et ces dernières augmentent à mesure que la concentration en solvant binaire diminue. Dans ce cas, on considère que le mélange HPC + eau très dilué, se comporte comme un bon solvant pour le PEG, il y aurait compatibilité entre les deux polymères.

A des concentrations élevées en solvant binaire, le nombre de molécules de HPC en solution est élevé. Ceci provoque la compression des chaînes polymériques pendant l'écoulement. De ce fait, leurs volumes hydrodynamiques et leurs viscosités intrinsèques diminuent, par rapport à celle du HPC seul dans l'eau. La déviation positive, observée dans le tracé de la viscosité réduite en fonction de la concentration, à  $C_{\text{HPC}} = 0.4\text{g/dl}$ , ne peut être due uniquement aux interactions polymère - polymère, puisque le paramètre  $\Delta B_{AB}$  correspondant est presque nul, elle peut aussi être due au fait que la dilution induit une interaction plus grande avec le solvant compte tenu de la diminution relative du nombre de chaînes polymériques en solution.

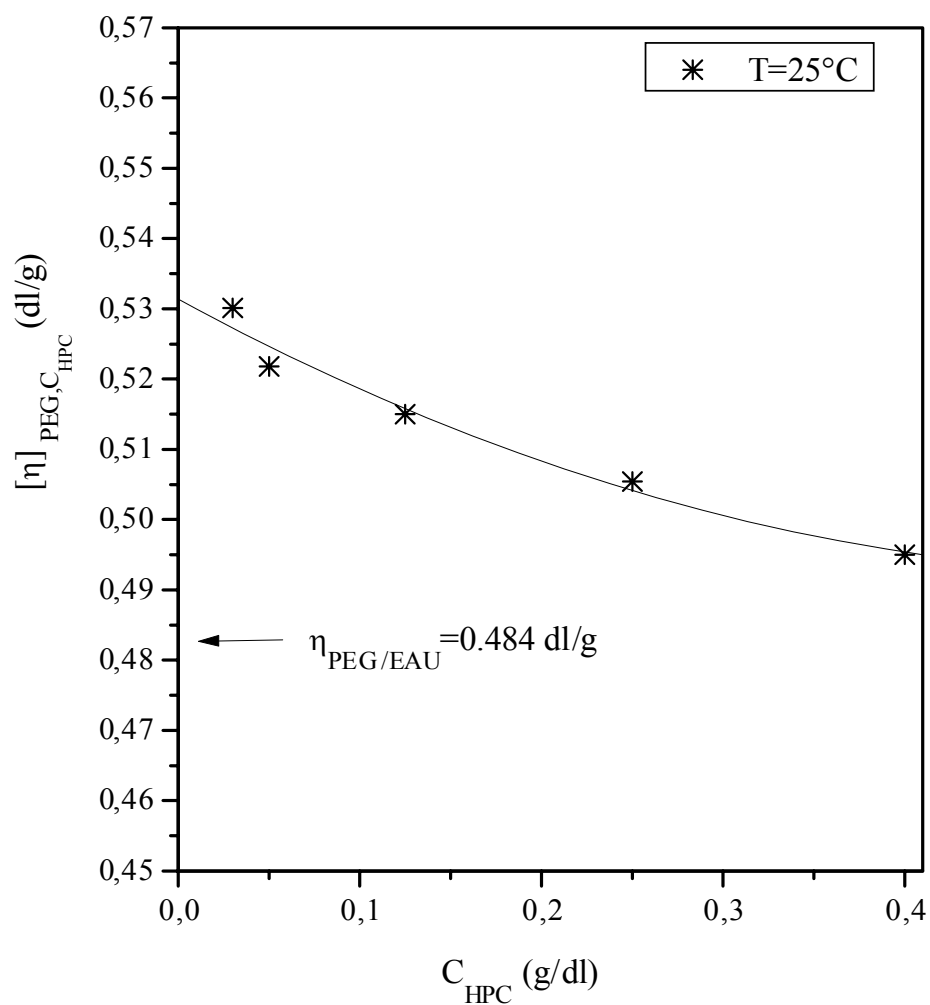
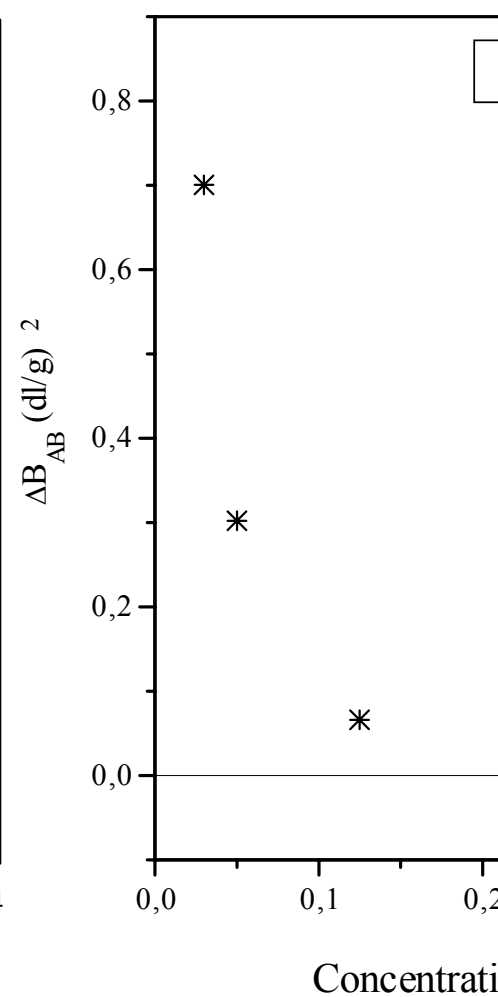


Figure 4-40:

Variation de la viscosité intrinsèque du PEG en fonction de la concentration du solvant (HPC+eau), à  $25^\circ\text{C}$ .



Figure

Variation du paramètre  $\Delta B_{AB}$  en fonction de la concentration du solvant binaire dans le système ternaire.

43, sont peu sensibles à la variation de la concentration du solvant binaire (HPC + eau), compte tenu du fait que le HPC se trouve au dessus de son point de trouble .

Cependant, le signe des valeurs du paramètre d'interaction  $\Delta B_{AB}$ , figure 4-44, est positif, ce qui indique la présence d'interactions attractives entre les deux constituants en solution.

Comparativement aux valeurs des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , calculées à 25°C, celles obtenues à 45°C sont plus faibles, tableau 4-25. Ceci est dû à la précipitation du HPC, qui limite les possibilités d'associations interpolymères, à cette température.

|                              | PEG(A) / HPC(B) + eau |       |       |       |       |
|------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{HPC}$ (g/dl)             | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05  | 0.03  |
| $[\eta]_{A,CB}$ (dl/g)       | 0.439                 | 0.436 | 0.430 | 0.419 | 0.422 |
| $b_{AB}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,241                 | 0,244 | 0,258 | 0,246 | 0,343 |

Tableau 4-25: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système PEG / (HPC+eau), à 45°C.

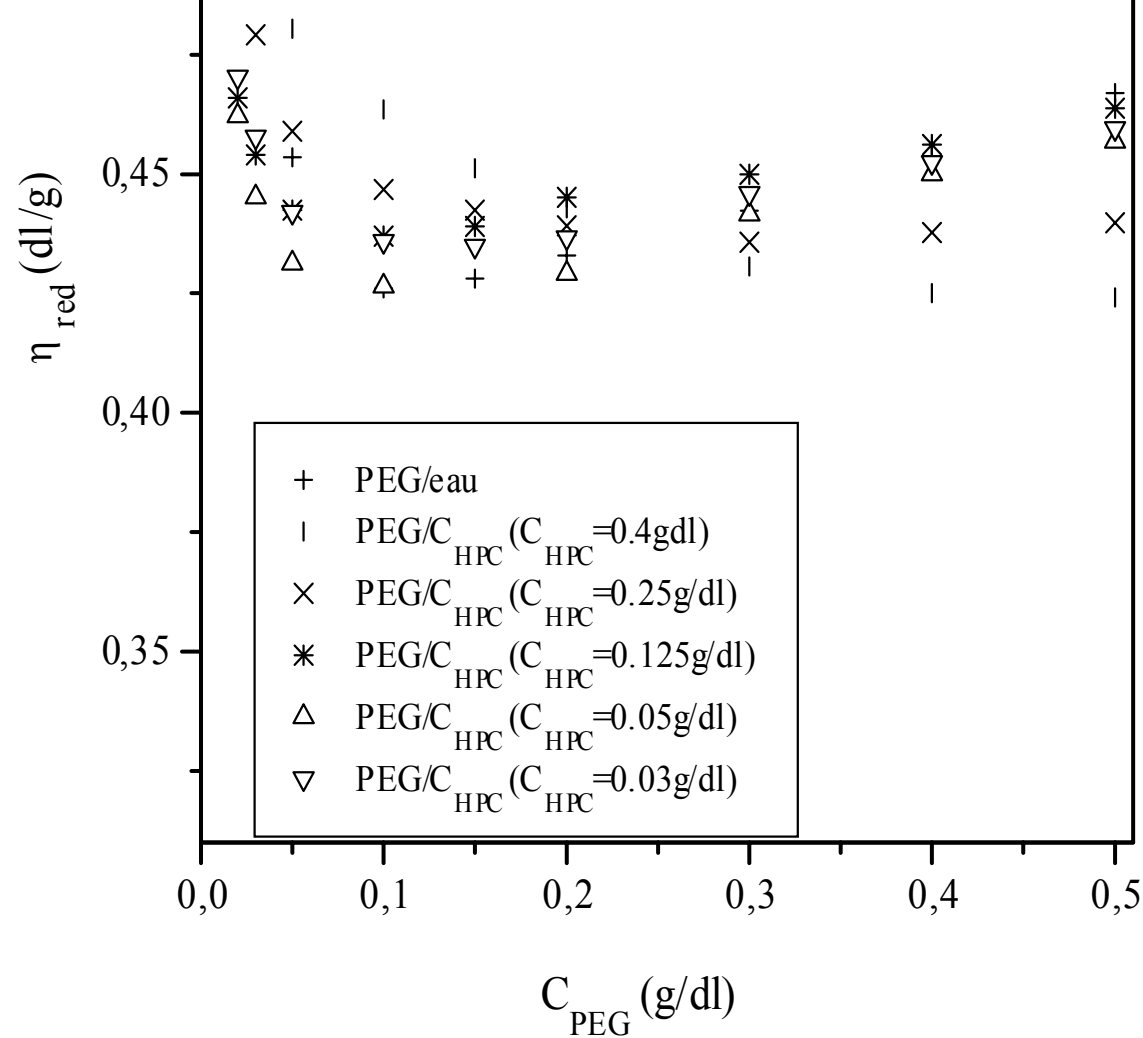


Figure 4-42:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système PEG/C<sub>HPC</sub>, à T= 45°C.

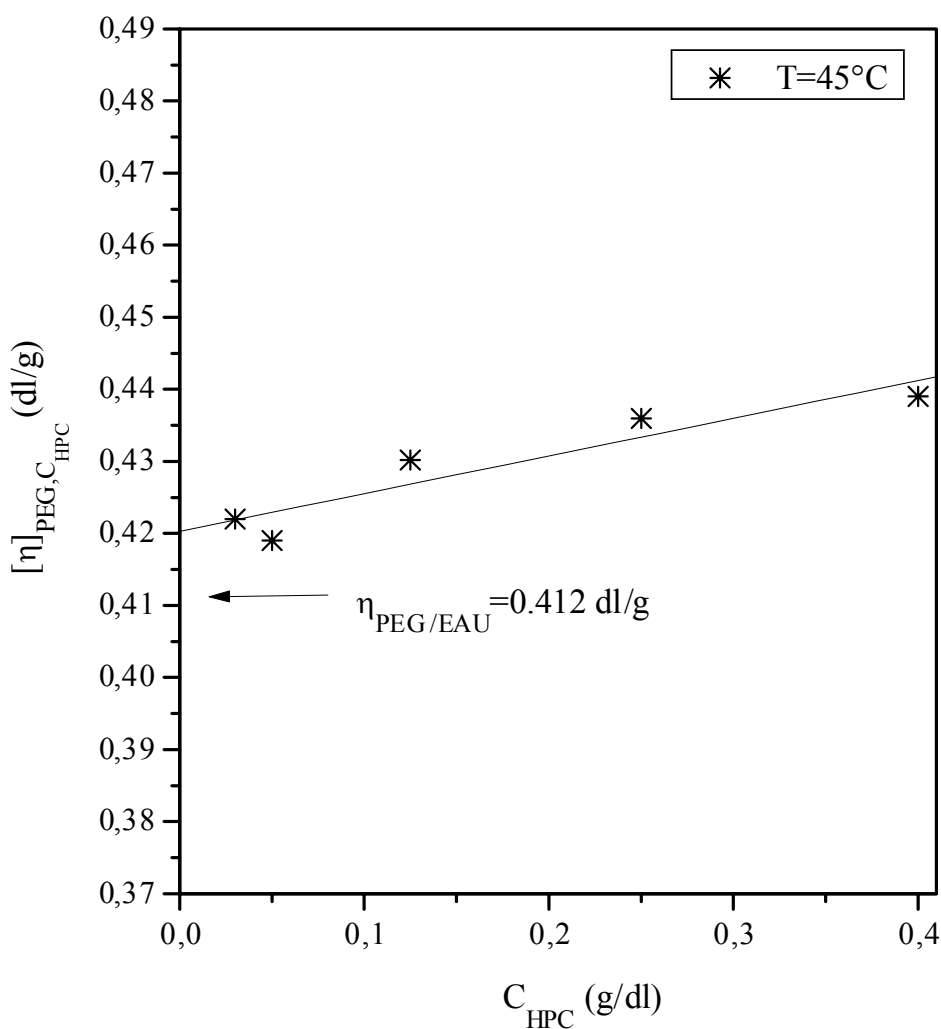


Figure 4-43:  
Variation de la viscosité intrinsèque du PEG en fonction  
de la concentration du solvant (HPC+eau), à 45°C.

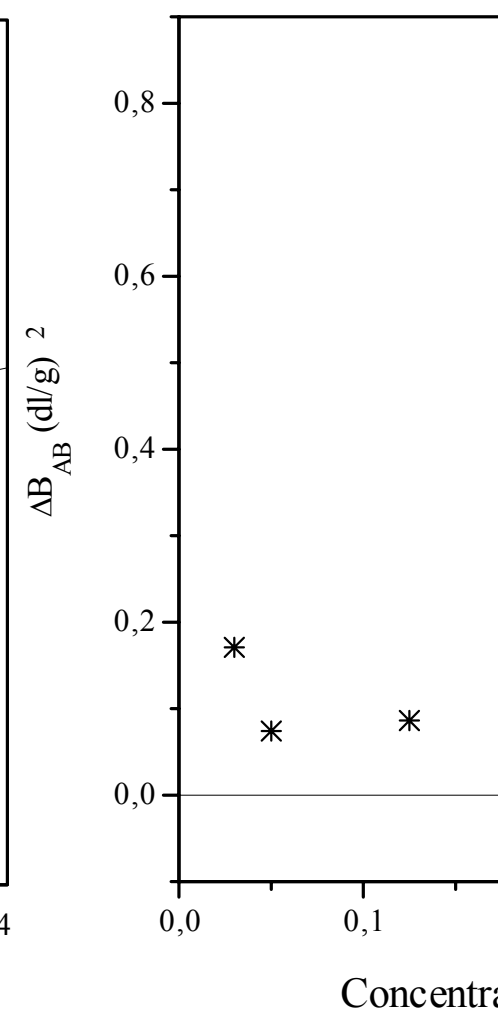


Figure 4-44:  
Variation du paramètre  $\Delta B_{AB}$  en fonction  
de la concentration du solvant binaire dans le système ternaire.

Les tableaux 4-26 et 4-27, regroupent les valeurs des viscosités intrinsèques calculées à partir de l'extrapolation des tracés dans les figures 4-45 et 4-46, à dilution infinie. Les paramètres d'interaction  $b_{AB}$  seront déduits par la suite à partir des valeurs de  $[\eta]$ .

**A  $T=25^{\circ}\text{C}$**

|                              | HPC(A) / PEG(B) + eau |       |       |       |       |
|------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{\text{PEG}}$ (g/dl)      | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05  | 0.03  |
| $[\eta]_{A,CB}$ (dl/g)       | 1.026                 | 1.057 | 1.188 | 1.111 | 1.091 |
| $b_{AB}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,189                 | 0,185 | 0,634 | 0,334 | 0,040 |

Tableau 4-26: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système HPC / (PEG+eau), à  $25^{\circ}\text{C}$ .

**A  $T=45^{\circ}\text{C}$**

|                              | HPC(A) / PEG(B) + eau |       |       |        |        |
|------------------------------|-----------------------|-------|-------|--------|--------|
| $C_{\text{PEG}}$ (g/dl)      | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05   | 0.03   |
| $[\eta]_{A,CB}$ (dl/g)       | 0.751                 | 0.770 | 0.846 | 0.782  | 0.765  |
| $b_{AB}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,072                 | 0,050 | 0,247 | -0,306 | -0,907 |

Tableau 4-27: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système HPC / (PEG+eau), à  $45^{\circ}\text{C}$ .

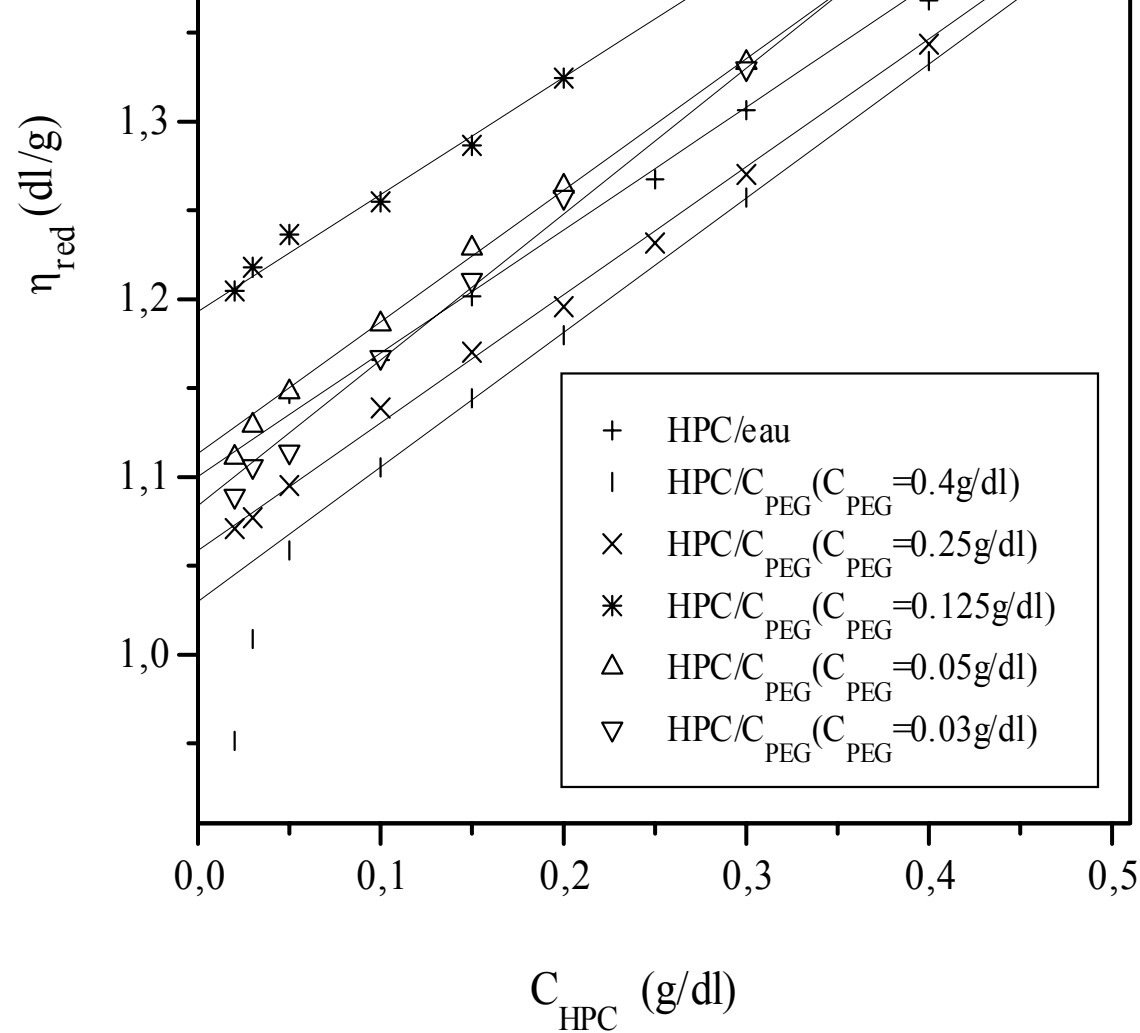


Figure 4-45:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système HPC/ $C_{PEG}$ , à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

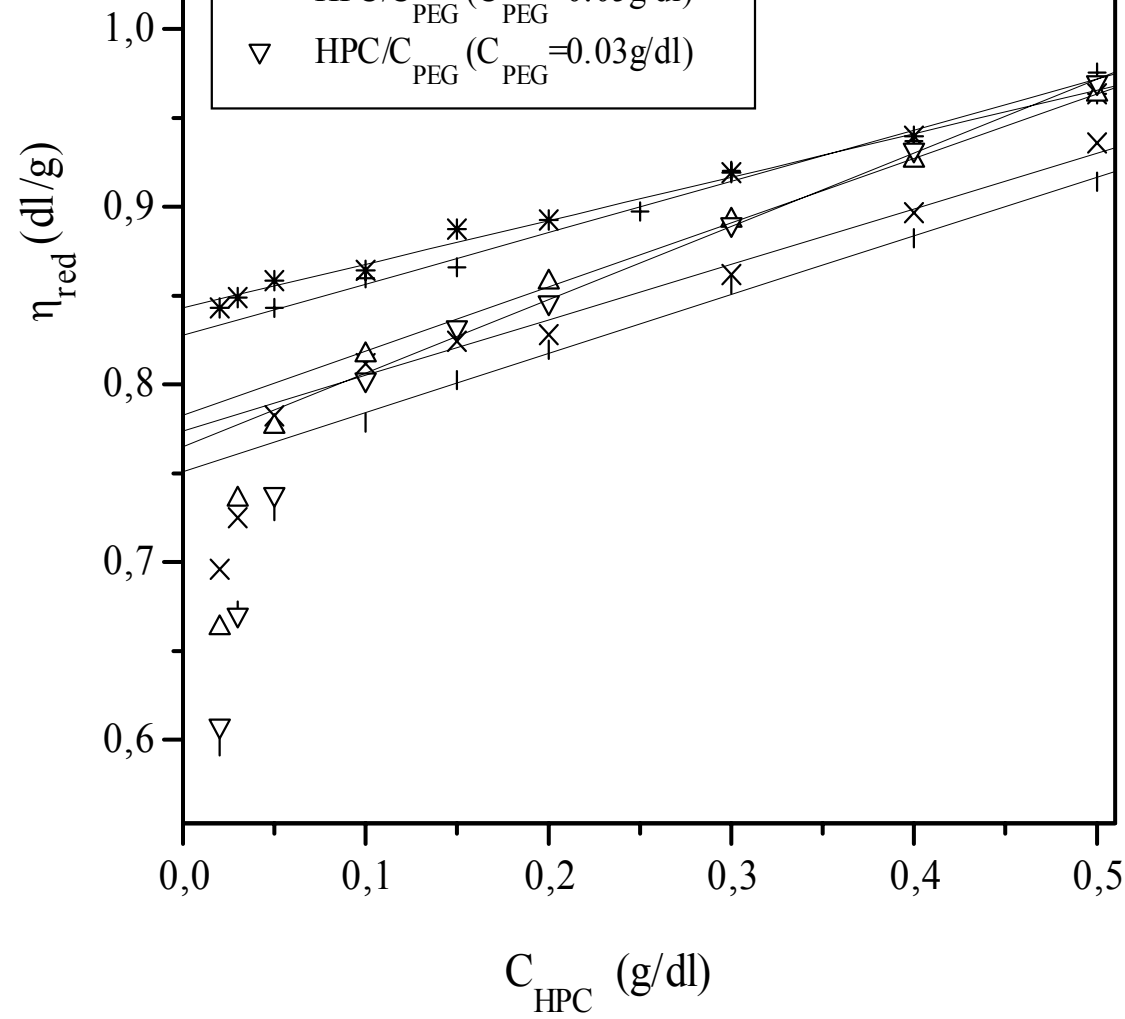


Figure 4-46:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système HPC/ $C_{PEG}$ , à  $T=45^{\circ}\text{C}$ .

en particulier à 25°C. La présence d'interactions attractives entre les deux types de macromolécules, est confirmée par le signe positive des valeurs de  $\Delta B_{AB}$ , Figure 4-48, ceci aux températures 25°C et 45°C.

La variation de la viscosité intrinsèque de l'hydroxypropyl cellulose, en fonction de la concentration  $C_{PEG}$ , à 25 et 45°C, Figure 4-47, indique que les valeurs de  $[\eta]_{HPC, C_{PEG}}$  augmentent avec la concentration du solvant, et passent par un maximum à  $C_{PEG}=0.125\text{g/dl}$ . Au-delà de cette concentration, les valeurs de la viscosité intrinsèque du HPC, diminuent à nouveau.

La diminution des dimensions, du polymère (A), soluté, en présence du polymère (B) du solvant binaire, renseigne sur l'incompatibilité des deux polymères. Elle est liée à la nature de ces derniers et à celle du solvant<sup>[133,134]</sup>. D'ailleurs le signe négatif des paramètres d'interaction  $\Delta B_{AB}$ , et les déviations négatives observées dans les tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration, appuient ces résultats.

En Conclusion, selon la méthode polymère-solvant, les systèmes : hydroxypropyl cellulose / (polyéthylène glycol + eau) et polyéthylène glycol / (hydroxypropyl cellulose + eau), affichent des comportements complètement différents, ceci, aux deux températures 25°C et 45°C.

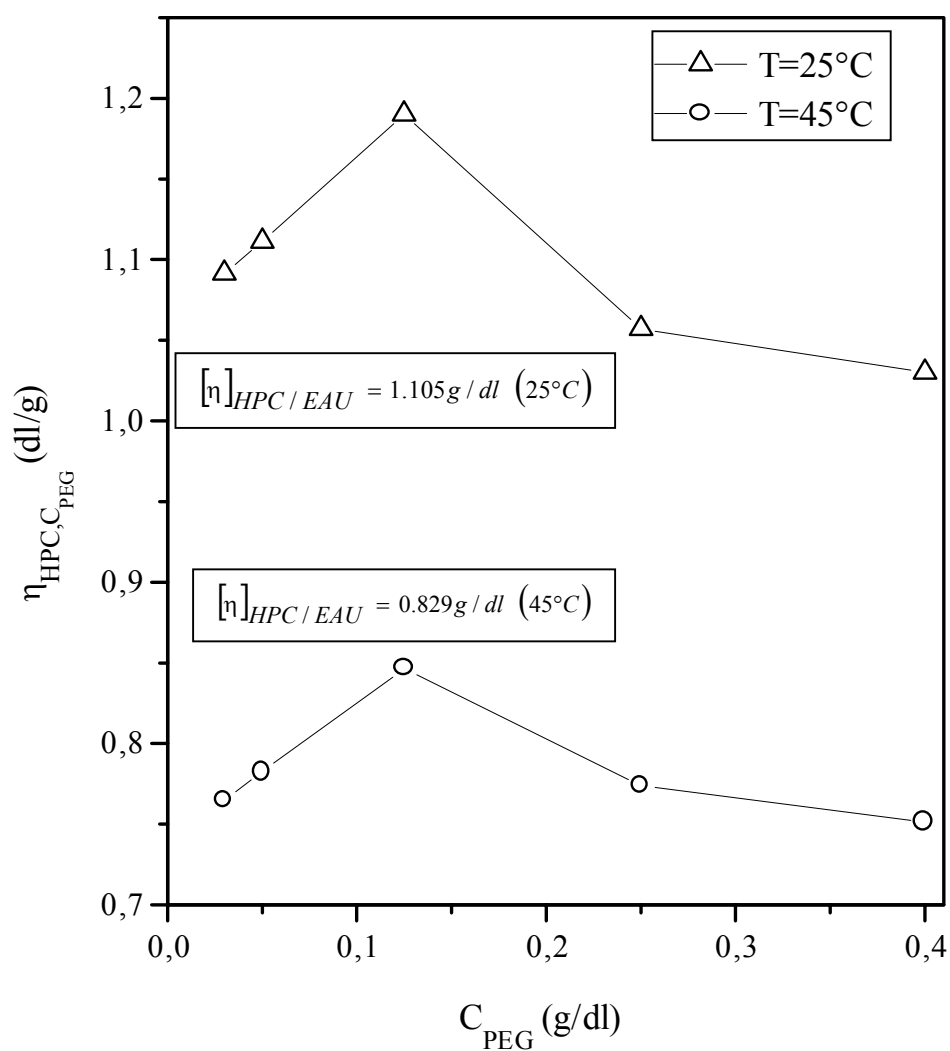


Figure 4-47:

Variation de la viscosité intrinsèque du HPC, en fonction de la concentration solvant, PEG+eau.

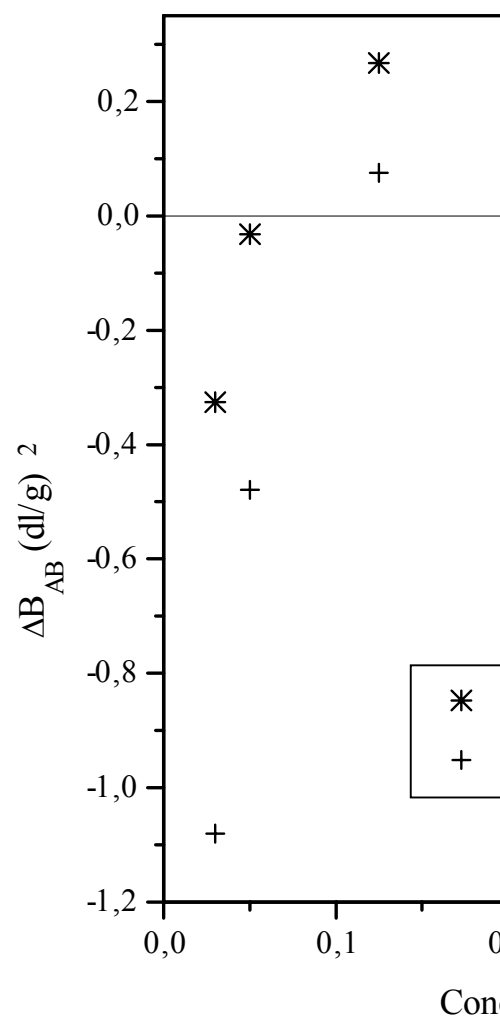


Figure 4-48:

Variation du paramètre  $\Delta B_{AB}$  en fonction de la concentration du solvant polymère.

met en évidence la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange des deux polymères, dans un solvant commun.

L'application des approches théoriques aux résultats des mesures viscosimétriques du système HPC/PEG dans l'eau, dans différents rapports et dans l'intervalle de température 25°C-45°C, a révélé que le système considéré se situe à la limite de la compatibilité, ceci pour la plupart des approches.

✓ L'étude effectuée selon la méthode polymère-solvant, pour les systèmes : hydroxypropyl cellulose / (polyéthylène glycol + eau), polyéthylène glycol / (hydroxypropyl cellulose + eau), aux températures 25°C et 45°C, et à différentes concentrations en solvant, nous renseigne sur la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère soluté, en présence des molécules du polymère, dans le solvant binaire:

- Dans le cas du système PEG / HPC+eau, à 25°C, on constate que l'hydroxypropyl cellulose dans l'eau, aux concentrations inférieures à 0.25g/dl, se comporte comme un bon solvant pour le PEG. Ainsi, les deux chaînes se recouvrent mutuellement, il y aurait donc, compatibilité entre les deux polymères en solution.

- A partir de la variation du paramètre d'interaction  $\Delta B_{AB}$ , et de la viscosité intrinsèque du système PEG / (HPC+eau) en fonction de la concentration du solvant binaire à 45°C, on conclue que l'apparition du trouble affecte les

le solvant, à la concentration  $C_{\text{PEG}} = 0.125\text{g/dl}$ , particulièrement à  $25^{\circ}\text{C}$ . Alors qu'aux autres concentrations, le volume hydrodynamique des molécules du HPC diminue, comparativement à celui noté dans l'eau pure. Cette diminution de dimensions, renseigne sur l'incompatibilité des deux polymères en solution.

En résumé, la capacité de deux polymères à former des interactions attractives ou répulsives, dépend étroitement:

- Du rapport des concentrations des deux constituants dans le mélange.
- De la qualité du solvant.
- De la concentration totale du mélange.
- De la température.

expérimentales, en fonction de la concentration du système HPC/PEG, dans les trois rapports (2/1,1/1,1/2), à 25°C, selon l'équation de *Huggins*:

$$(\eta_{red})_m = [\eta]_m + b_m C_m \quad (1)$$

Sachant que les valeurs des paramètres d'interaction globaux théoriques, et des viscosités intrinsèques, sont données respectivement, par les équations (2) et (3) suivantes:

$$b_m^{the} = b_{AA} w_A^2 + b_{BB} w_B^2 + 2b_{AA}^{1/2} b_{BB}^{1/2} w_A w_B \quad (2)$$

$$[\eta]_m = [\eta]_A w_A + [\eta]_B w_B \quad (3)$$

Nous observons qu'hormis les déviations négatives relevées aux faibles concentrations, les tracés expérimentaux suivent le comportement linéaire prédit par *Huggins* pour les polymères apolaires. D'autre part, les viscosités des mélanges se placent entre les tracés des constituants purs.

Nous avons effectués la comparaison des tracés expérimentaux et théoriques. Les valeurs théoriques ont été calculées par application des paramètres des constituants isolés en équation (1). Les paramètres viscosimétriques déduits de ces tracés sont regroupés en tableau 4-1 et 4-2.

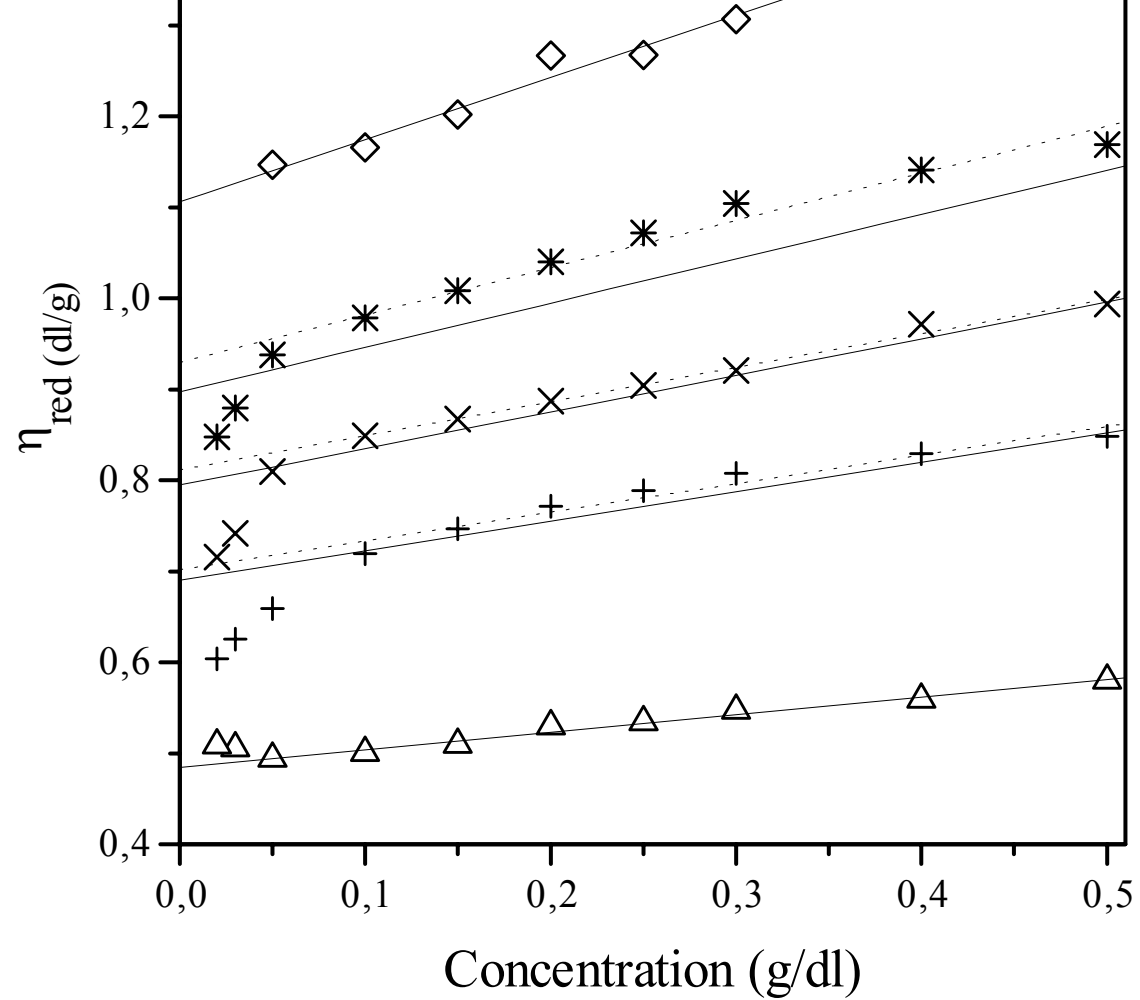


Figure 4-1

Variation de la viscosité réduite, expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.  
Calcul théorique effectué selon l'équation (1).

Ceci implique une élévation du volume hydrodynamique des chaînes polymériques en solution, pendant l'écoulement, provoqué par la présence d'interactions entre les deux macromolécules, faisant ainsi dévier le tracé positivement par rapport à la linéarité.

La détermination des critères de compatibilité, selon les approches théoriques, par exploitation des données viscosimétriques, nous permettra de définir la nature compatible ou incompatible du mélange ternaire HPC/PEG/eau, dans différentes compositions.

| $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(2/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br>(2/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/2) | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/2) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 0,4867                                    | 0.9410                                     | 0,3744                                    | 0.8115                                     | 0,3150                                    | 0.7018                                     |

Tableau 4-1: Valeurs des paramètres d'interaction globaux et des viscosités intrinsèques *expérimentales* du mélange HPC/PEG, à 25°C.

| $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(2/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br>(2/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/1) | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/1) | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/2) | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br>(1/2) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 0,4870                                    | 0,8971                                     | 0,4020                                    | 0,7945                                     | 0,3237                                    | 0,6903                                     |

Tableau 4-2 : Valeurs des paramètres d'interaction globaux et des viscosités intrinsèques *théoriques*, du mélange HPC/PEG, à 25°C.

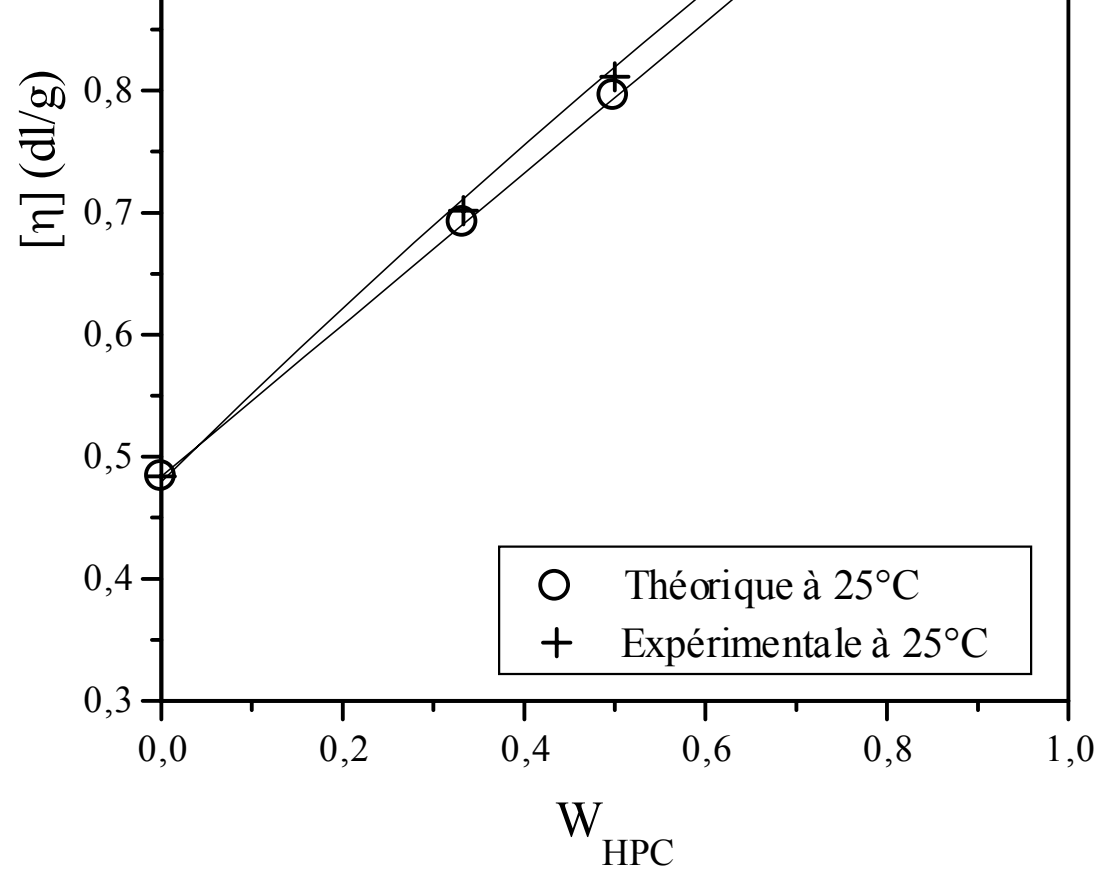


Figure 4-2 :

Variation de la viscosité intrinsèque théorique et expérimentale du système HPC/PEG, en fonction de la fraction en poids du HPC, à 25°C.

#### 4.2.1 Approche de KRIGBAUM - WALL:

Dans le travail développé par **Krigbaum-Wall**<sup>[104]</sup>, la viscosité réduite d'un polymère i, en solution, est définie par l'équation de **Huggins**<sup>[84]</sup>:

$$(\eta_{red})_i = \frac{(\eta_{sp})_i}{C_i} = [\eta]_i + b_{ii} C_i \quad (4)$$

$$b_{ii} = k_H [\eta]_i^2$$

$$[\eta]_i = \lim_{C_i \rightarrow 0} \left( \frac{(\eta_{sp})_i}{C_i} \right)$$

$(\eta_{sp})$  : Viscosité spécifique .

$[\eta]_i$  : Viscosité intrinsèque.

$C_i$  : Concentration de la solution polymérique.

$b_{ii}$  : Paramètre d'interaction viscosimétrique polymère-solvant.

$K_H$  : Constante de *HUGGINS*.

L'équation (4), comme cité précédemment, a été étendue aux cas de mélanges de polymères non polaires, dans un solvant pur **(A+B)/solvant**:

$$(\eta_{red})_m = [\eta]_m + C_m b_m = [\eta]_m + K_m [\eta]_m^2 C_m \quad (5)$$

$$b_m = b_{AA}w_A^2 + b_{BB}w_B^2 + 2b_{AB}^{\text{exp}} w_A w_B \quad (6)$$

$b_{AB}^{\text{exp}}$  : Paramètre d'interaction expérimental entre les deux polymères.

$w_i$  : Fraction en poids du constituant i dans le mélange ( $i = A, B$ ).

Selon **Philippoff**<sup>[105]</sup>, l'équation de la viscosité réduite d'une solution polymérique à plusieurs constituants, peut être donnée par:

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{c_m} = \sum_i \frac{(\eta_{sp})_i}{c_i} w_i \quad (7)$$

$w_i = \frac{c_i}{c_m}$  : Fraction en poids du polymère i ( $i = A, B$ ).

En combinant l'équation (4) et (7) on aura :

$$\begin{aligned} \frac{(\eta_{sp})_m}{c_m} &= \sum_i \left( [\eta]_i + K_H [\eta]_i^2 C_i \right) w_i = \sum_i [\eta]_i w_i + \sum_i K_H [\eta]_i^2 w_i^2 C_m \\ &= \sum_i [\eta]_i w_i + C_m \sum_i b_{ii} w_i^2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$= \sum_i [\eta]_i w_i + c_m \left( \sum_i b_{ii}^{1/2} w_i \right)^2 \quad (9)$$

En identifiant l'équation (9) à (5) on trouve que :

Le critère de compatibilité est basé sur la comparaison des paramètres d'interaction expérimentaux et théoriques. Ainsi, les interactions moléculaires *attractives* seront favorisées si  $b_m^{\text{exp}} > b_m^{\text{thé}}$ . Dans le cas contraire ou  $b_m^{\text{exp}} < b_m^{\text{thé}}$ , les interactions moléculaires répulsives vont prédominer.

En d'autres termes, le système serait:

|              |    |                                           |
|--------------|----|-------------------------------------------|
| Compatible   | si | $b_m^{\text{exp}} > b_m^{\text{thé}}$     |
| Incompatible | si | $b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{thé}} < 0$ |

Dans le cas hypothétique ou  $b_m^{\text{exp}} = b_m^{\text{thé}}$ , cela signifierait que les chaînes ne subissent ni les interactions attractives, ni les interactions répulsives.

Nous nous sommes proposés d'appliquer cette approche aux résultats des mesures viscosimétriques du système HPC/PEG, en solution aqueuse.

A partir de la figure 4-3, on constate que les valeurs des viscosités réduites expérimentales sont légèrement supérieures aux valeurs calculées par application de l'équation de Huggins. On attribue ceci à l'élévation du volume hydrodynamique des deux chaînes en solution.

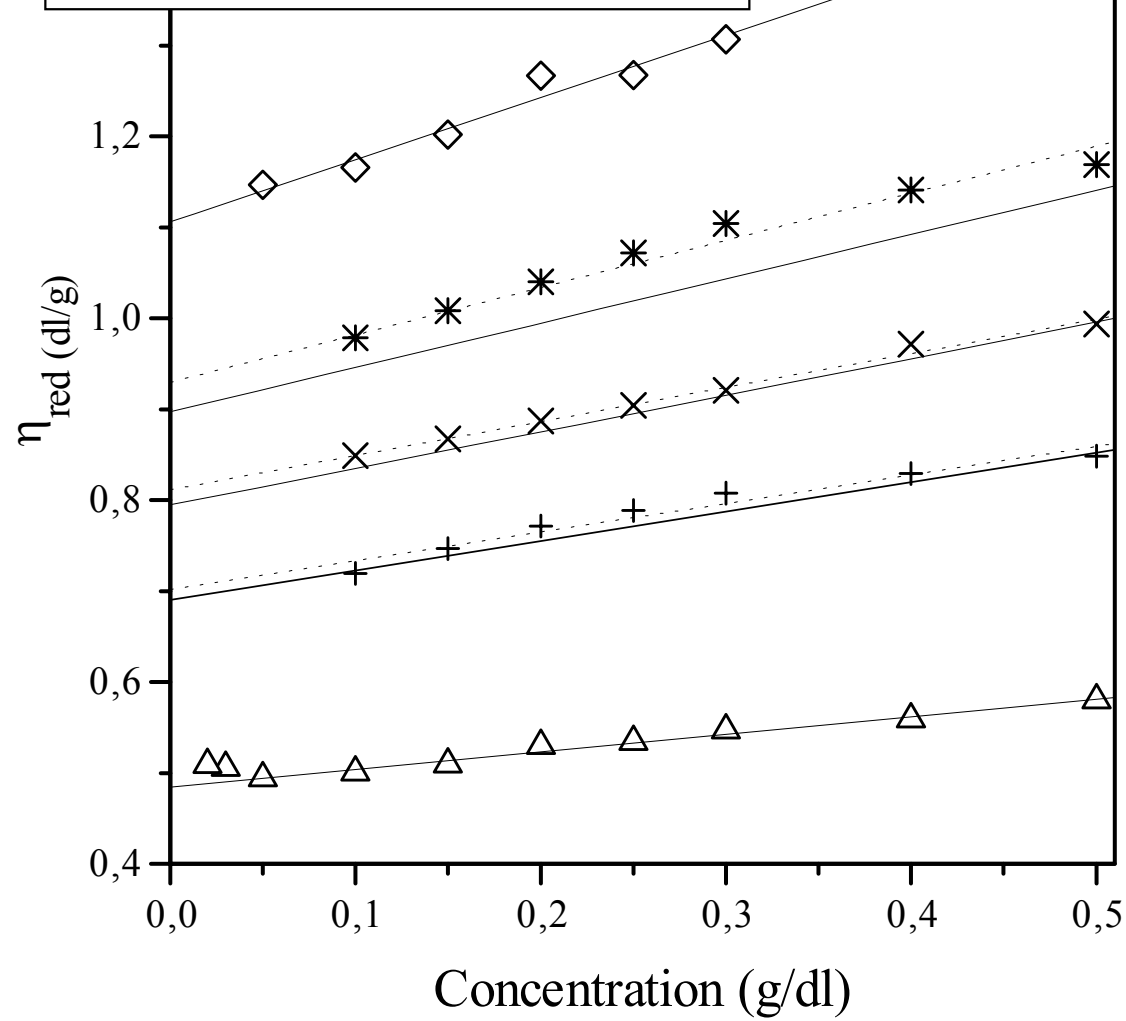


Figure 4-3:

Variation de la viscosité réduite, expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.

Calcul du paramètre  $b_{AB}^{the}$  est effectué selon l'équation (12).

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta b_m$ | <i>Observation</i> |
|------------------|--------------|--------------------|
| (2/1)            | -0,0002      | $\cong$ COMPATIBLE |
| (1/1)            | -0,0276      |                    |
| (1/2)            | -0,0087      |                    |

Tableau 4-3: Variation des paramètres d'interaction  $\Delta b_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau à 25° C, selon **KRIGBAUM-WALL**.

#### 4.2.2 Approche de CRAGG-BIGELOW :

D'autres auteurs, pour déterminer la nature compatible ou non compatible, d'un système ternaire de polymère, se basent sur la comparaison entre les constantes de Huggins expérimentales et théoriques. La valeur de la constante de *Huggins* «  $K$  » peut être une source d'informations sur les interactions, dans un système ternaire, polymère (A)+polymère (B)+solvant. La différence  $\Delta K_m$  dans l'approche de Cragg-Bigelow<sup>[106]</sup> est définie comme suit:

$$\Delta K_m = K_{m,\text{exp}} - K_{m,\text{thé}} \quad (13)$$

$K_{m,\text{exp}}$  : Constante de Huggins, obtenue à partir des données expérimentales, équation (5).

$K_{m,\text{thé}}$  : Constante de Huggins théorique, qui considère l'absence d'interactions

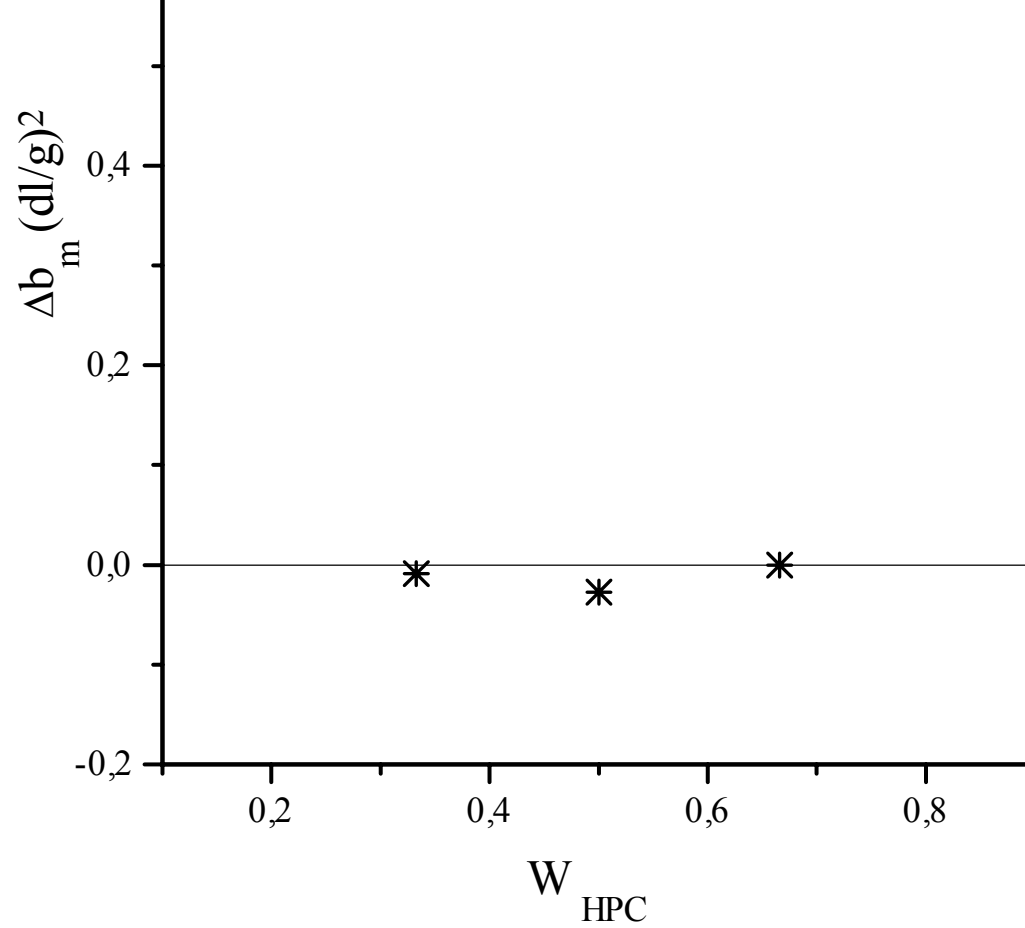


Figure 4-4:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

$K_A, K_B$  : Constantes de Huggins des polymères A et B.

$[\eta]_A, [\eta]_B$  : Viscosités intrinsèques des polymères A et B.

$w_A, w_B$  : Fraction en poids des polymères A et B.

Ainsi, si :

- $\Delta K_m = 0$  , on conclue qu'hormis les interactions hydrodynamiques, il y a absence ou peu d'interactions attractives ou répulsives au sein du système ternaire.
- $\Delta K_m \neq 0$ , on déduira qu'il y a présence d'interactions spécifiques, cependant, le signe de ces valeurs peut nous renseigner sur le type de ces interactions:
  - ✓  $\Delta K_m < 0$  dans le cas d'interactions répulsives entre les deux types de macromolécules.
  - ✓  $\Delta K_m > 0$  dans le cas d'interactions attractives entre les deux types de macromolécules.

Dans la variation de la constante de Huggins du mélange en fonction de la fraction en poids du HPC, figure 4-5, selon Cragg-Bigelow, les valeurs de  $\Delta K_M$  du système HPC/PEG en solution, tout en étant voisine de zéro, sont de signe négatif, tableau 4-4. Ceci indique la présence de faibles interactions entre les constituants dans le mélange. Ainsi, cette approche s'accorde avec les résultats obtenus dans celle de Krigbaum-Wall.

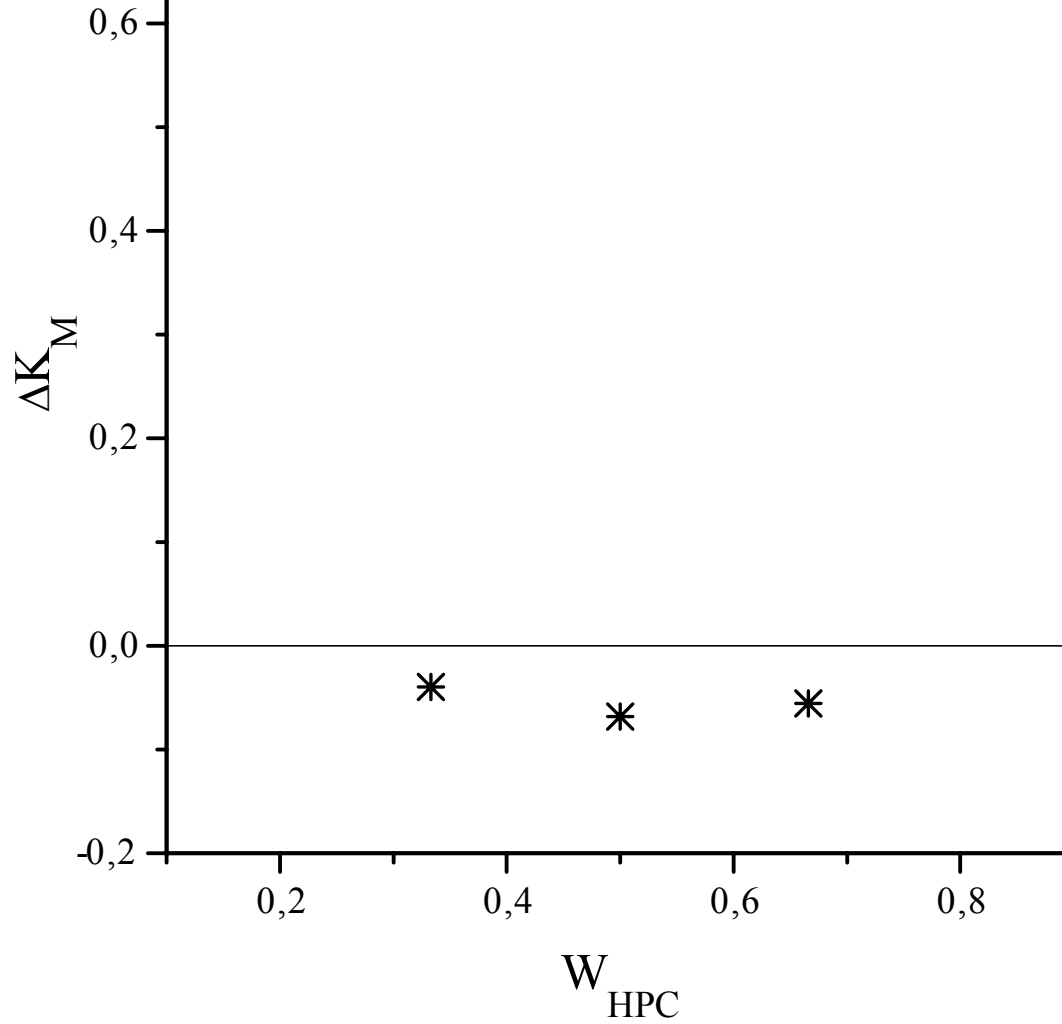


Figure 4-5:  
Variation du paramètre  $\Delta K_M$ , en fonction de la fraction en poids de  
l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

#### 4.2.3. Approche de CATSIFF-HEWETT :

Dans l'étude menée par **CATSIFF et HEWETT**<sup>[107]</sup>, relative aux solutions polymériques, le terme  $b_{AB}^{the}$  est défini par une moyenne arithmétique, équation (15), au lieu de l'équation (12), selon K-W.

$$b_{AB}^{the} = \frac{(b_{AA} + b_{BB})}{2} \quad (15)$$

Ceci particulièrement pour les systèmes ayant des paramètres  $b_{AA}$  et  $b_{BB}$  négatifs. La validité de cette équation a été vérifiée par la suite par Williamson et Wright<sup>[108]</sup>.

Nous nous sommes, alors, proposés d'appliquer cette approche au système HPC/PEG, à 25°C. Le tracé de la viscosité réduite en fonction de la concentration, figure 4-6, indique que les valeurs des viscosités réduites expérimentales, sont également supérieures aux valeurs calculées à partir des prédictions théoriques. Cette augmentation est attribuée au développement d'interactions entre les deux types de macromolécules, induisant ainsi, l'augmentation du volume hydrodynamique des chaînes. Ces interactions sont de faibles intensités, puisque, les valeurs des paramètres d'interaction  $\Delta b'_m$ , figure 4-7, sont voisines de zéro.

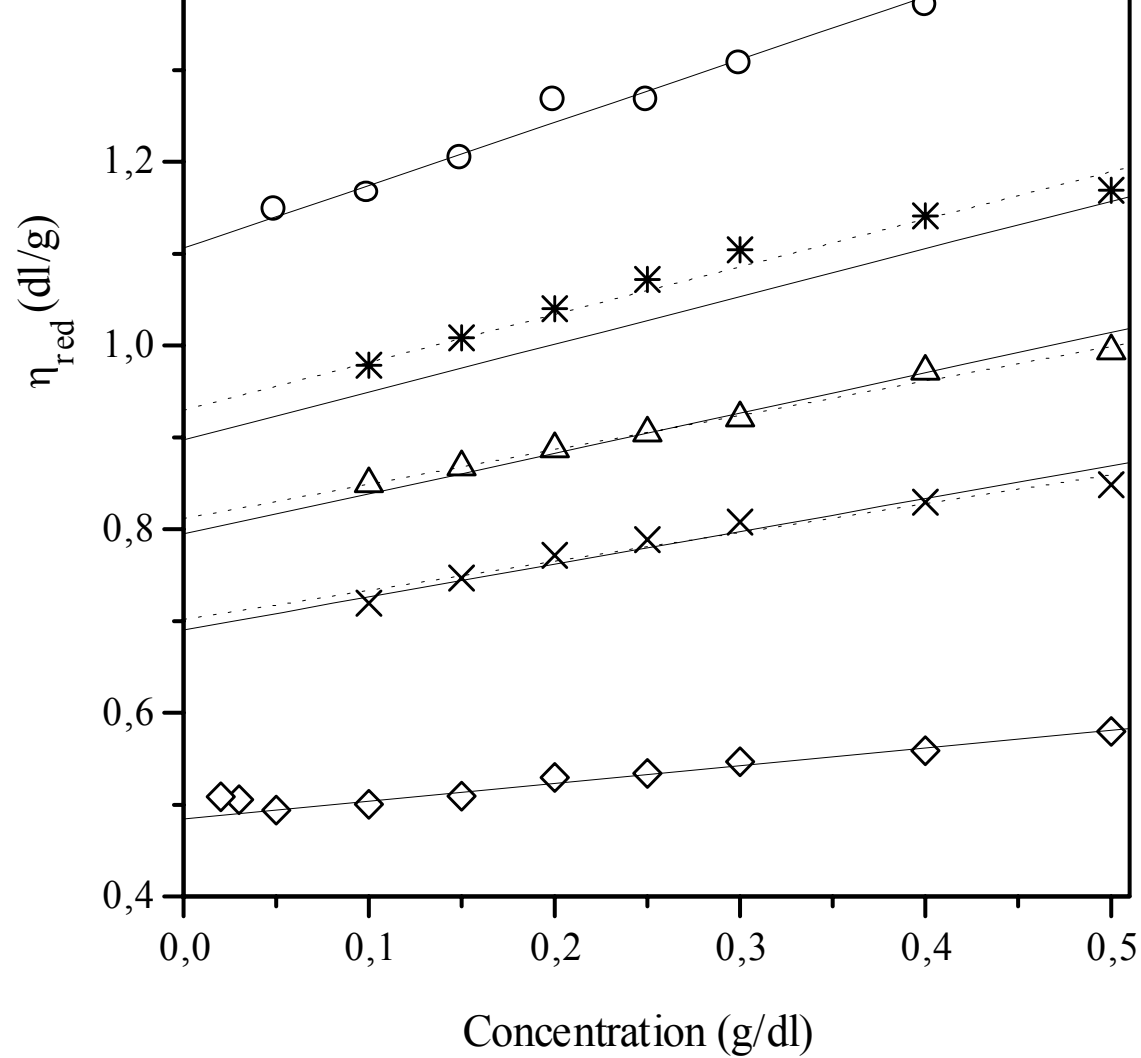


Figure 4-6:

Variation de la viscosité réduite expérimentale et théorique, du système HPC/PEG, en fonction de la concentration, à 25°C.

Calcul du paramètre  $b_{AB}^{the}$  est effectué selon l'équation (15).

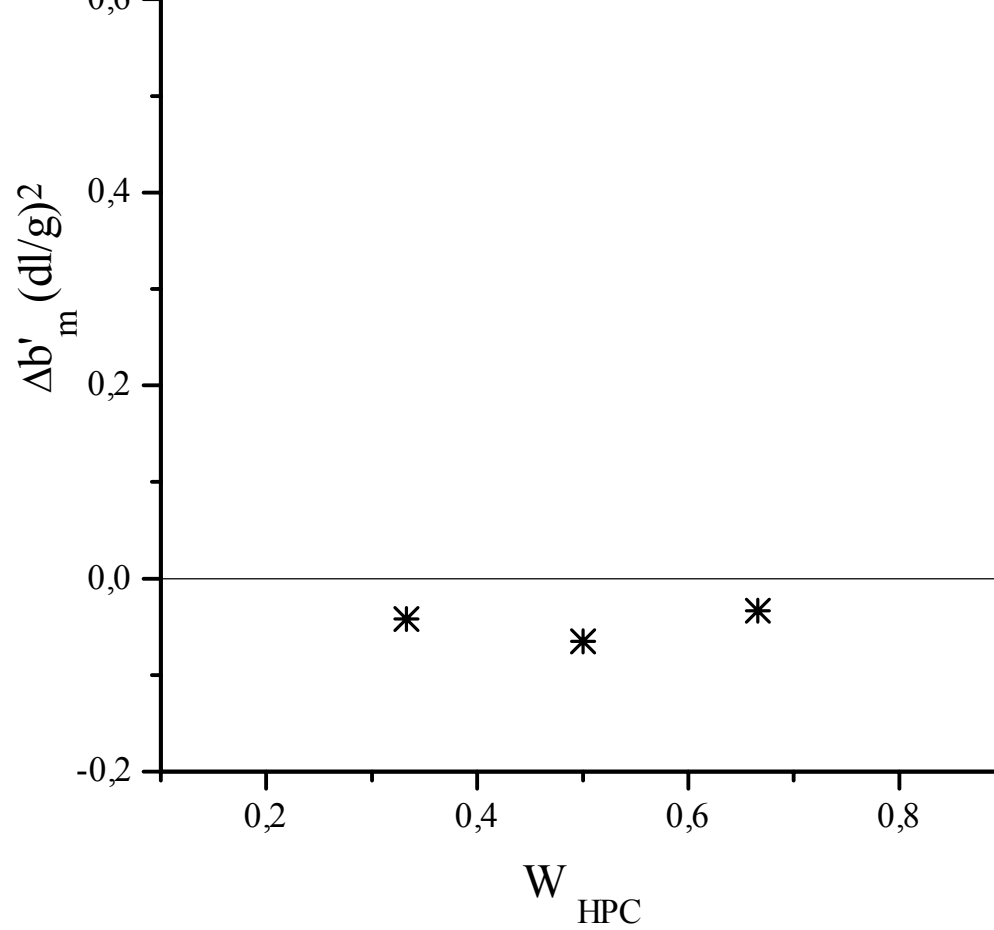


Figure 4-7:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b'_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta b'_m$ | <i>Observation</i> |
|------------------|---------------|--------------------|
| (2/1)            | -0,0334       | $\cong$ COMPATIBLE |
| (1/1)            | -0,0650       |                    |
| (1/2)            | -0,0419       |                    |

Tableau 4-5: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b'_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **CATSIFF-HEWETT**.

#### 4.2.4. Approche de DONDOS:

Cette approche<sup>[109]</sup> repose sur des déductions graphiques. Ainsi, dans les tracés représentant la viscosité réduite en fonction de la concentration des systèmes ternaires, figure 4-8, la déviation de la pente de la droite, au voisinage de la concentration critique  $C^{**}$ , dans la région  $C > C^{**}$ , peut indiquer la nature compatible ou non compatible des systèmes considérés.

Cette approche a été appliquée par **YANG**<sup>[110]</sup> et collaborateurs pour le système poly (chlorure de vinyl) (PVC) /poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL).

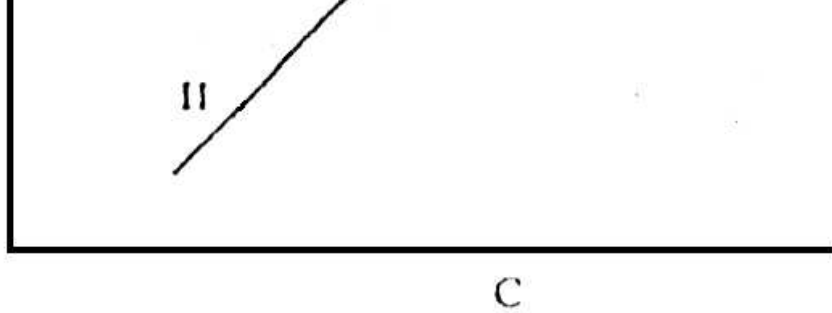


Figure 4-8: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, d'un système ternaire de polymère.

Déviaton positive (I)  $\Rightarrow$  compatible.  
 Déviaton négative (II)  $\Rightarrow$  incompatible

L'étude viscosimétrique, du système HPC/PEG en solution aqueuse, dans les rapports (2/1,1/1,1/2), à 25°C, présente des déviations négatives, au voisinage de la concentration 0.05g/dl, figure 4-9. Ce changement de pente, similaire à celui observé par Dondos dans les tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration, en utilisant un mélange de deux polymères<sup>[110]</sup>, ou un polymère dissout dans un solvant<sup>[111-113]</sup>, a été attribué à l'apparition de la concentration doublement critique  $C^{**}$ . Elle est définie comme étant la concentration à laquelle les chaînes polymériques commencent leurs premiers contacts permanents.

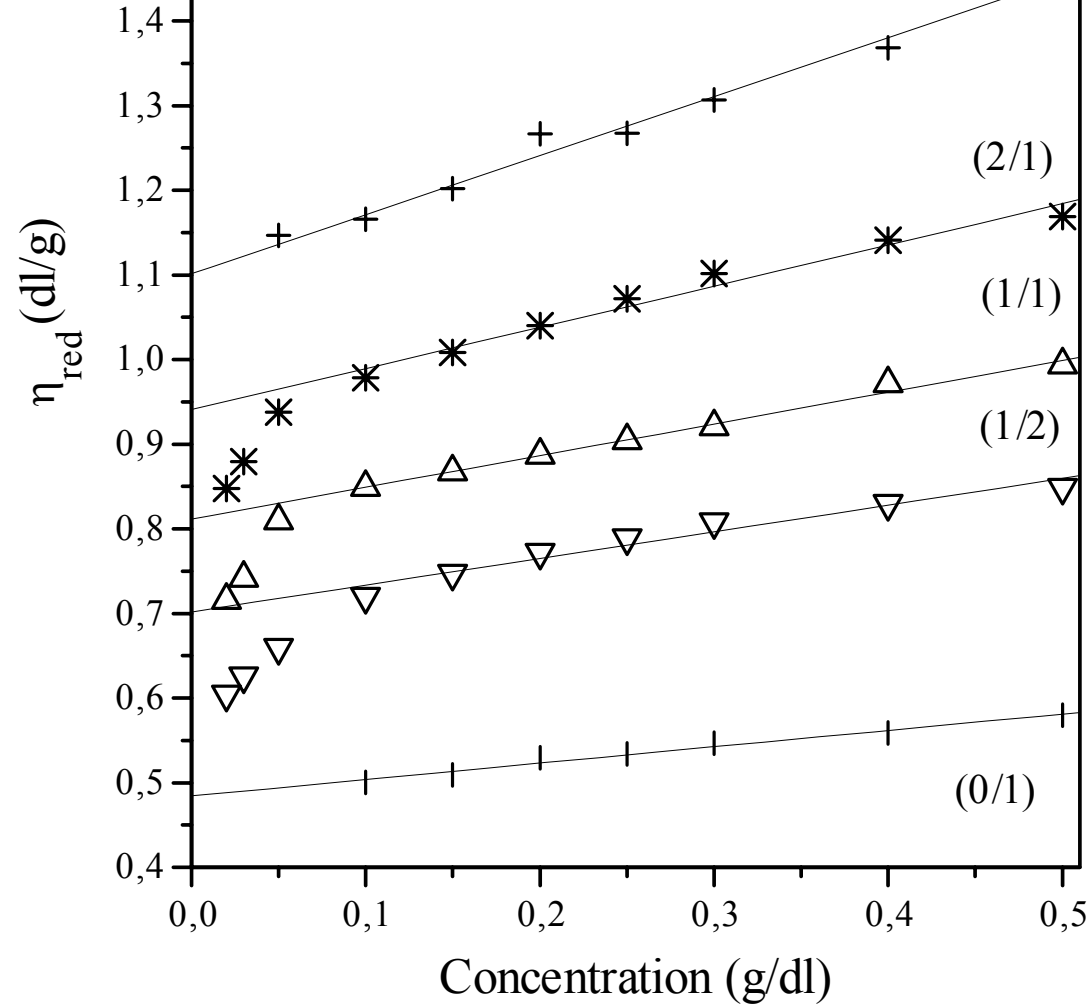


Figure 4-9:

Variation de la viscosité réduite du système HPC/PEG, dans différents rapports, en fonction de la concentration, à 25°C.

responsables de ces résultats<sup>[114]</sup>. Donc, les interactions polymère-solvant, sont dominantes par rapport aux interactions polymère-polymère.

A de hautes concentrations ( $C > C^{**}$ ), les deux types de macromolécules ne se recouvrent pas. Leurs tailles et leurs volumes hydrodynamiques sont alors réduits, ce qui provoque la diminution des valeurs de la viscosité<sup>[109]</sup>.

L'exploitation, des mesures viscosimétriques effectuées pour le système HPC/PEG en solution aqueuse selon l'approche de **DONDOS**, révèle que le système, HPC/PEG, est incompatible. Cependant, cette approche est basée sur des considérations purement graphiques.

#### 4.2.5. Approche DE K.K.CHEE :

**K.K.CHEE**<sup>[115]</sup> a proposé un critère afin de prédire la compatibilité polymère – polymère, ainsi que l'intensité des interactions intermoléculaires qui peuvent être évaluées, à partir du paramètre d'interaction défini par la variation:

$$\Delta B = \frac{b_m - \bar{b}}{2 W_A W_B} \quad (16)$$

$b_m$  : Paramètre d'interaction viscosimétrique global .

$\bar{b}$  : Paramètre d'interaction moyen défini par :  $\bar{b} = W_A b_{AA} + W_B b_{BB}$ .

$w_i$  : Fraction en poids du constituant, i, dans le mélange (i= A,B).

$$\mu = \left[ \frac{b_m - b_{AA}}{\eta - \eta_A} - \frac{b_{BB} - b_{AA}}{\eta_B - \eta_A} \right] / (2(\eta_B - \eta)) \quad (17)$$

$b_m$  : Paramètre d'interaction viscosimétrique global .

$b_{ii}$  : Paramètre d'interaction entre les segments du constituant « i » dans le mélange (i=A,B).

$\mu > 0 \Rightarrow$  système compatible.

$\mu < 0 \Rightarrow$  système incompatible

L'application de cette approche à notre système, révèle que les deux paramètres penchent pour l'incompatibilité des deux constituants hydroxypropyl cellulose / polyéthylène glycol, exprimée par le signe négatif des paramètres  $\Delta B$  et  $\mu$ , tableau 4-6. Ainsi, ces deux constituants développeraient des interactions répulsives en solution.

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta B$ | <i>Observation</i> | $\mu_{eff}$ | <i>Observation</i> |
|------------------|------------|--------------------|-------------|--------------------|
| (2/1)            | -0,0766    | INCOMPATIBLE       | -0,4570     | INCOMPATIBLE       |
| (1/1)            | -0,1301    |                    | -0,4084     |                    |
| (1/2)            | -0,0953    |                    | -0,2915     |                    |

Tableau 4-6: Variation des paramètres  $\Delta B$  et  $\mu_{eff}$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **K.K.CHEE**.

PVC/PMMA, pour lequel la valeur,  $\Delta B < 0$ , implique théoriquement que le système est incompatible pour certaines compositions. Ceci est en contradiction avec sa nature compatible, préalablement définie par d'autres techniques.

#### 4.2.6. Approche d'OPALICKI et MENCER:

Ces auteurs<sup>[118]</sup> suggèrent comme critère de compatibilité, la différence entre les valeurs des constantes de Huggins, expérimentales et théoriques:

$$\Delta K_{HAB} = K_{HAB}^{\text{exp}} - K_{HAB}^{\text{the}} \quad (18)$$

Les valeurs expérimentales de  $K_{HAB}$  sont obtenues à partir de l'équation (5) et la valeur théorique est calculée à partir des données viscosimétriques des solutions binaires, suivant les considérations de K-W(12).

$$\Delta K_{HAB} \Rightarrow$$

$$\Delta K_{HAB}$$

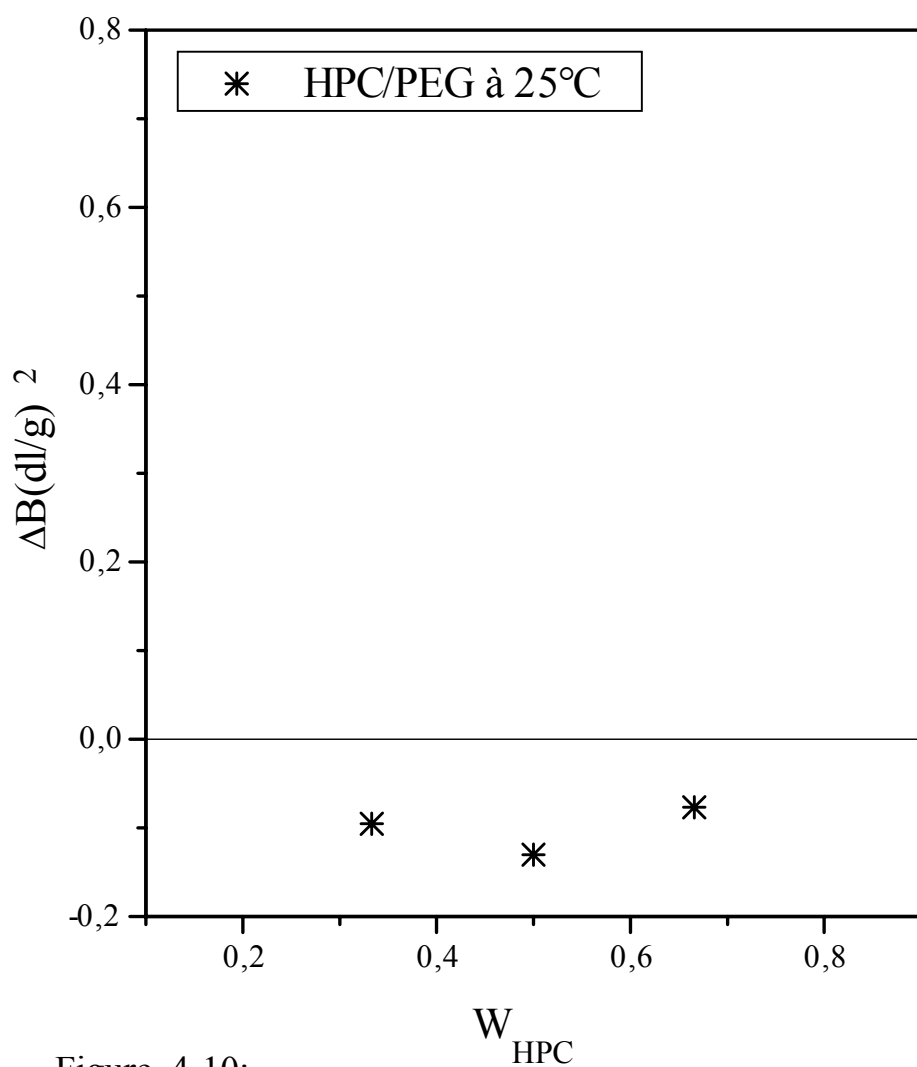


Figure 4-10:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta B$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

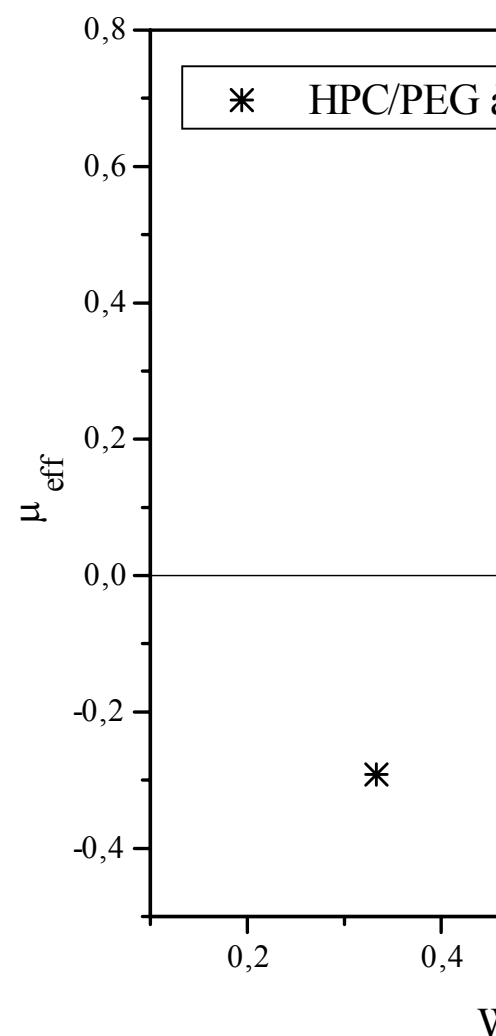


Figure 4-11:

Variation du paramètre  $\mu$  en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

|       |         |              |
|-------|---------|--------------|
| (1/1) | -0,1132 | INCOMPATIBLE |
| (1/2) | -0,0421 |              |

Tableau 4-7: Variation du paramètre  $\Delta K_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **OPALICKI- MENCER**.

Cependant, contrairement aux prédictions de Cragg-Bigelow, qui présente des valeurs du paramètre  $\Delta K_M$ , presque du même ordre aux différentes compositions en HPC/PEG, Opalicki-Mencer, indique que l'incompatibilité augmente à mesure que la fraction en poids du HPC augmente dans le mélange, étant donné la diminution des valeurs de  $\Delta K_{AB}$ , figure 4-12.

#### 4.2.7. Approche de SUN:

Utilisant l'approche de Cragg et Bigelow, Sun<sup>[119]</sup> et collaborateurs proposent d'utiliser le paramètre  $\alpha$  qui est un paramètre indicatif de la nature et de la force des interactions moléculaires, ainsi pour:

- $\alpha < 0$  : les interactions entre les deux types de chaînes seraient de nature répulsive.
- $\alpha = 0$  : le système serait dépourvu d'interactions.
- $\alpha > 0$  : les interactions seraient de type attractif.

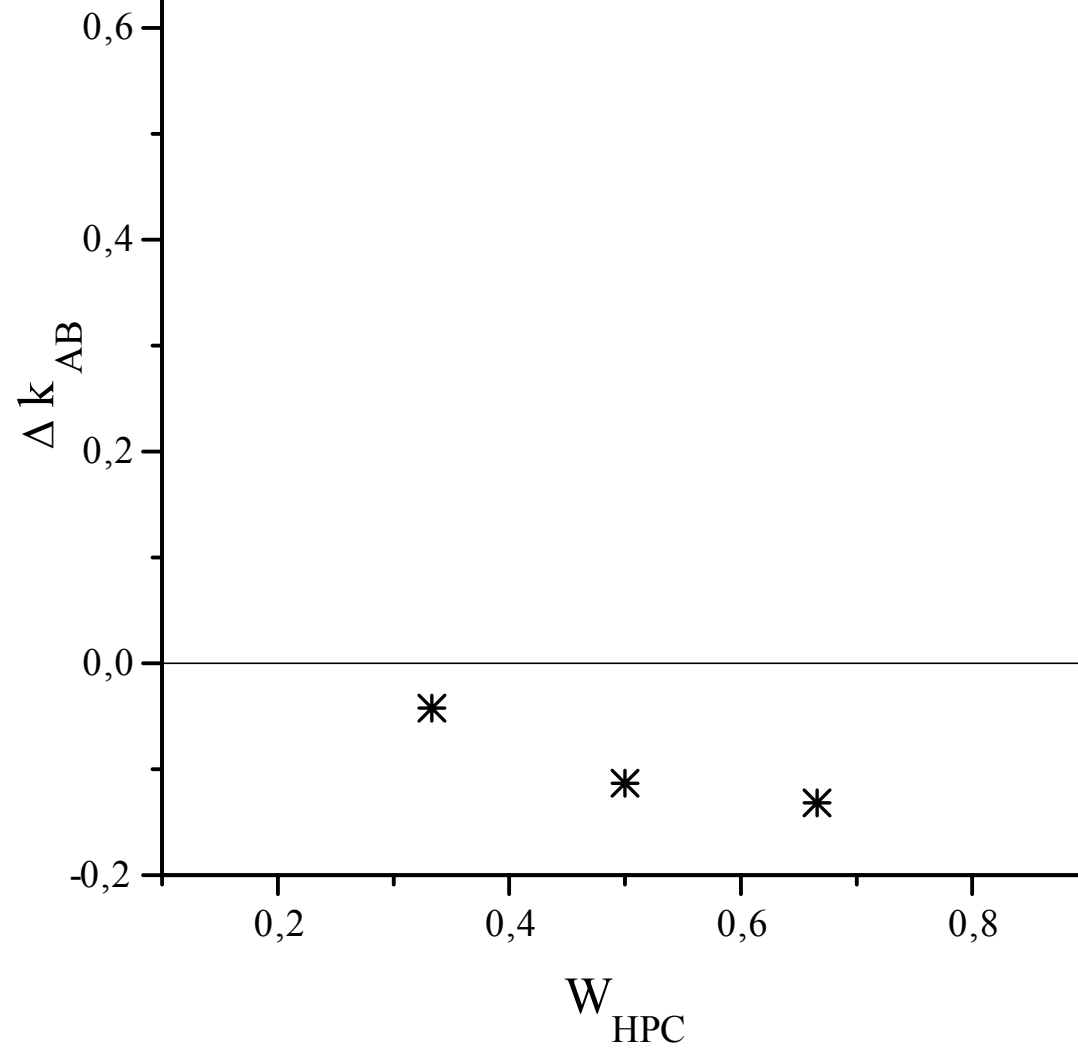


Figure 4-12:  
Variation du paramètre  $\Delta K_{AB}$ , en fonction de la fraction en poids de  
l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

$K_1$  : Calculé à partir de l'équation (20).

$$K_1 = \frac{K_A[\eta]_A^2 W_A^2 + K_B[\eta]_B^2 W_B^2 + 2 \sqrt{K_A K_B} W_A [\eta]_A W_B [\eta]_B}{(W_A [\eta]_A + W_B [\eta]_B)^2} \quad (20)$$

$K_i$  est la constante de HUGGINS et  $[\eta]_i$  est la viscosité intrinsèque du constituant polymérique pur en solution.

ainsi:

$\alpha > 0$  indique la compatibilité.  
 $\alpha < 0$  indique l'incompatibilité

Dans la figure 4-13, les valeurs du paramètre  $\alpha$ , bien que négatives, sont voisines de zéro, ceci pour les trois compositions en HPC/PEG. Ainsi, les interactions entre les deux types de macromolécules seraient de faibles intensités, traduisant ainsi, un comportement à la limite de la compatibilité.

| <i>HPC / PEG</i> | $\alpha$ | <i>Observation</i> |
|------------------|----------|--------------------|
| <i>(2/1)</i>     | -0,0555  | $\cong$ COMPATIBLE |
| <i>(1/1)</i>     | -0,0684  |                    |
| <i>(1/2)</i>     | -0,0398  |                    |

Tableau 4-8 : Variation du paramètre  $\alpha$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **SUN**.

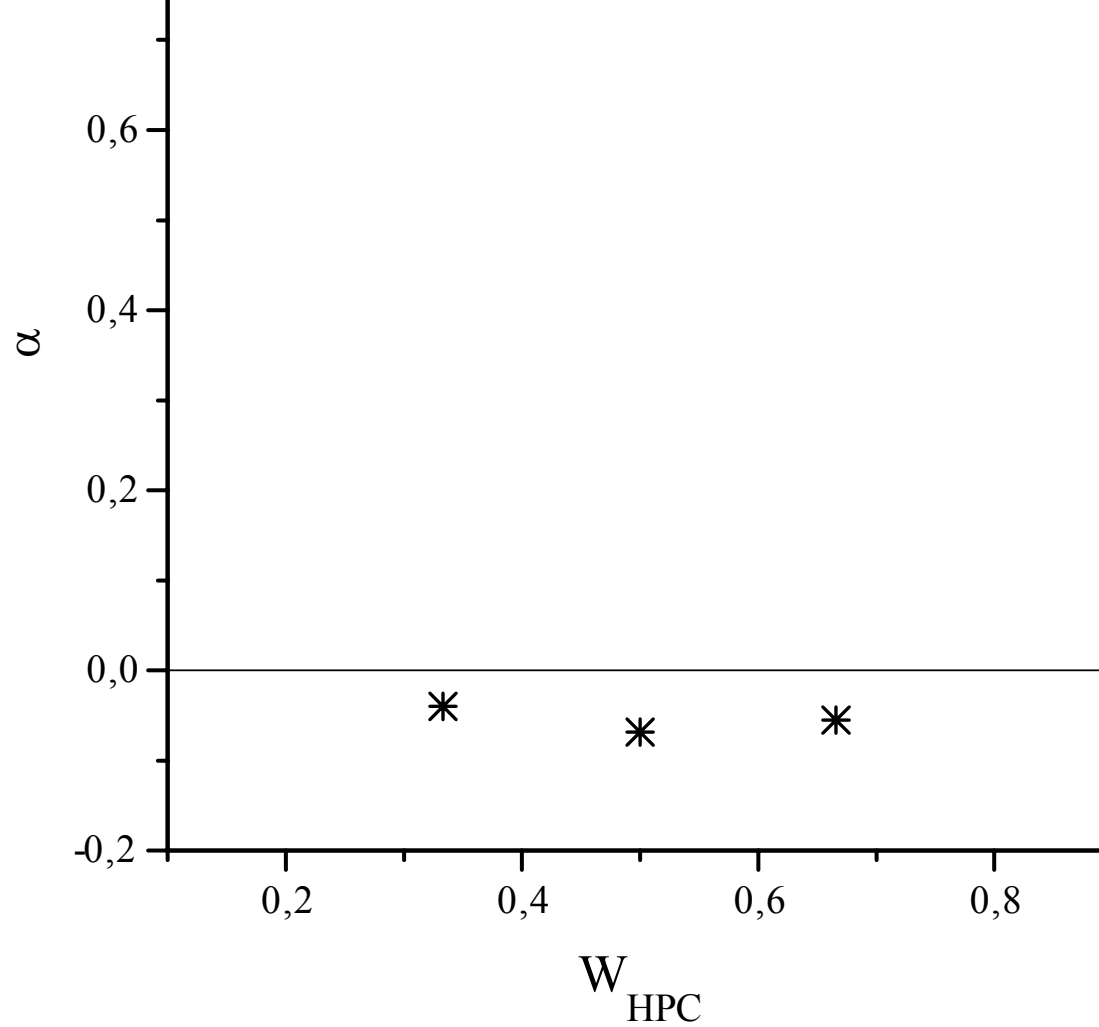


Figure 4-13:  
Variation du paramètre  $\alpha$  , en fonction de la fraction en poids de  
l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

$$\Delta b = b_{AB} - \sqrt{b_{AA}b_{BB}} \quad (21)$$

$b_{AB}$  : Paramètre d'interaction expérimental entre les deux polymères, calculé à partir de l'équation :

$$b_m = \left( b_{AA}C_A^2 + b_{BB}C_B^2 + 2 b_{AB} C_A C_B \right) / C^2$$

$\Delta b > 0$  indique la compatibilité.  
 $\Delta b < 0$  indique l'incompatibilité

La validité de ce critère a été vérifiée pour certains systèmes tels que Polystyrène (PS) / Polybutadiène (PBU), Polystyrène (PS) / Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), Polybutadiène (PBU) / Poly(méthacrylate de méthyle) PMMA. Les résultats obtenus concordent avec ceux de la littérature<sup>[121]</sup>.

il est à noter que ce critère n'est pas valable pour les solutions polyelectrolytes, où  $b_{AA}$  et  $b_{BB}$  peuvent être négatifs, comme c'est le cas pour le poly(acide méthacrylique) dans l'eau.

L'application de cette approche, figure 4-14, indique que les interactions présentes au sein du mélange, bien que faibles, sont de type répulsif, étant donné

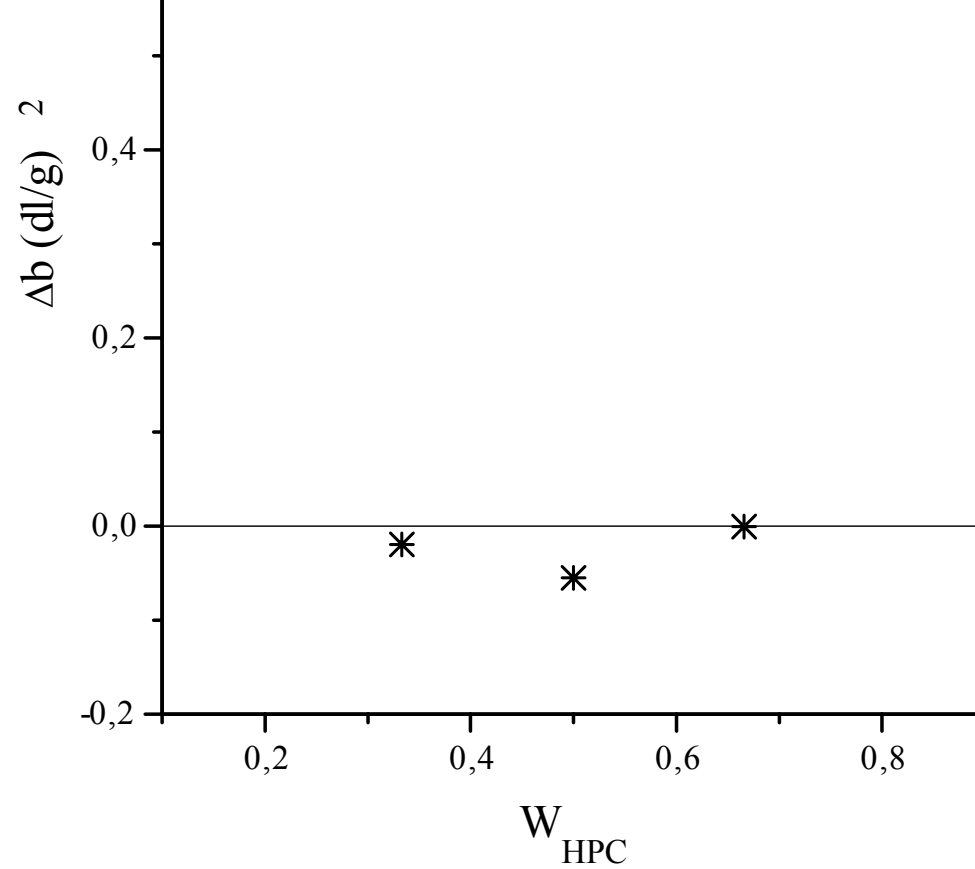


Figure 4-14:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b$  , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

|       |         |
|-------|---------|
| (1/2) | -0,0196 |
|-------|---------|

Tableau 4-9: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon **ZHU PINGPING**.

#### 4.2.9. Approche de CAMPOS:

Certains auteurs, admettent que la somme  $\sum_i b_{ii} w_i^2$ , du second terme de l'équation (9) est égale à  $\left( \sum_i b_{ii}^{1/2} w_i \right)^2$ , ce qui est du point de vue mathématique erroné. Ainsi, **CAMPOS**<sup>[122]</sup> et collaborateurs ont été amenés à définir le paramètre d'interaction viscosimétrique théorique,  $b_m^{the}$ , par l'équation (22):

$$b_m^{the} = b_{AA} w_A^2 + b_{BB} w_B^2 \quad (22)$$

Cette équation, comparée à l'équation (11), élimine l'incertitude dans la définition du paramètre  $b_m$ .

Le nouveau critère de compatibilité proposé dans ce cas est :

|              |    |   |                         |
|--------------|----|---|-------------------------|
| Compatible   | si | : | $b_m^{exp} > b_m^{the}$ |
| Incompatible | si | : | $b_m^{exp} < b_m^{the}$ |

$[\eta]_m^{\text{exp}}$  : Déterminée à partir de l'intersection, des tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration, avec l'axe des viscosités réduites.

$[\eta]_m^{\text{the}}$  : Calculée à partir de l'équation (10).

Après application de l'approche de **Campos**, on constate que le système étudié est de nature compatible, vu le signe positif du paramètre  $\Delta b_m$ , figure 4-15.

Ce qui pourrait provenir de la définition du paramètre d'interaction théorique globale, dans lequel Campos ne prend pas en compte les interactions thermodynamiques susceptibles de se former entre les deux polymères. En effet, il n'utilise dans sa définition de  $\Delta b_m^{\text{thé}}$ , équation (16), que les données se rapportant aux systèmes binaires.

De l'étude de la variation de la viscosité intrinsèque,  $\Delta[\eta]_m$ , et selon cette même approche, figure 4-16, on constate que le système HPC/PEG présente des valeurs voisines de zéro. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par le calcul du paramètre  $\Delta b_m$ .

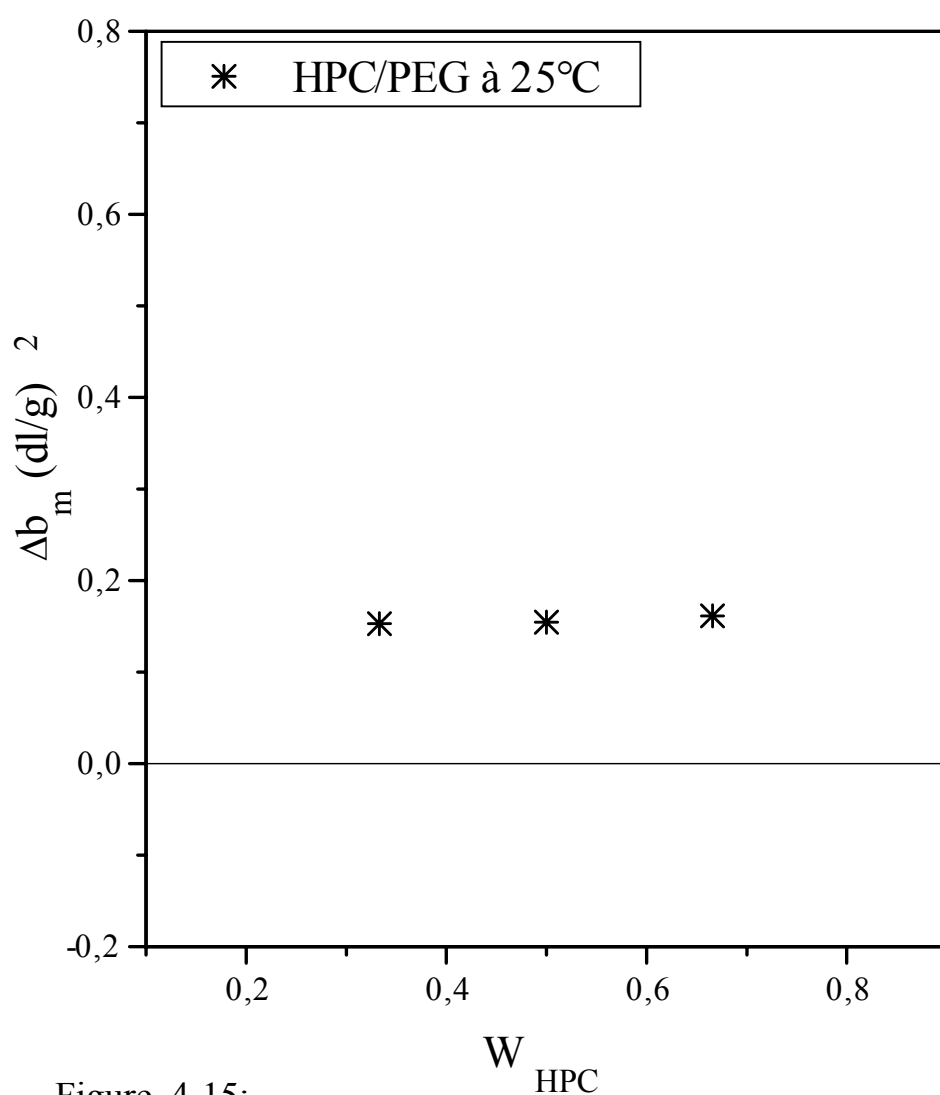


Figure 4-15:

Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

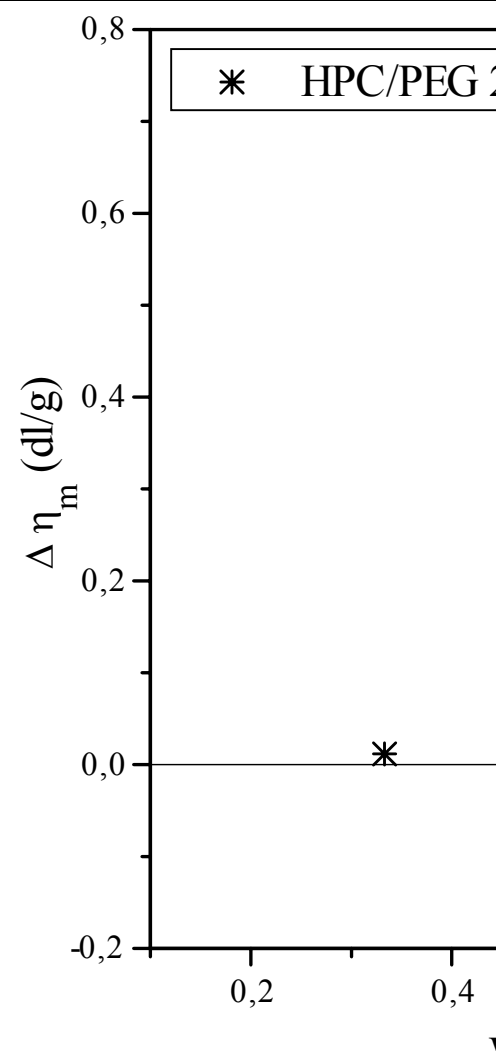


Figure 4-16:

Variation du paramètre  $\Delta[\eta]_m$ , en fonction de la fraction en poids de l'hydroxypropyl cellulose, à 25°C.

| <i>HPC / PEG</i> | $\Delta b_m$ | <i>Observation</i> | $\Delta[\eta]_m$ | <i>Observation</i> |
|------------------|--------------|--------------------|------------------|--------------------|
| (2/1)            | 0,1614       | $\cong$ COMPATIBLE | 0,0439           | $\cong$ COMPATIBLE |
| (1/1)            | 0,1547       |                    | 0,0170           |                    |
| (1/2)            | 0,1530       |                    | 0,0115           |                    |

Tableau 4-10: Variation des paramètres  $\Delta b_m$  et  $\Delta[\eta]_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau à 25°C, selon CAMPOS.

### 4.3. EFFET DE LA TEMPERATURE:

L'étude du système ternaire HPC/PEG a été effectuée, dans les rapports (2/1,1/1,1/2), dans un intervalle de température allant de 25°C à 50°C, figures 4-17, 4-18 et 4-19.

On constate que la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration est pratiquement linéaire. Les valeurs de la viscosité diminuent à mesure que la température augmente, dans les trois rapports. Les déviations observées aux faibles concentrations, à 25°C, apparaissent également, aux autres températures.

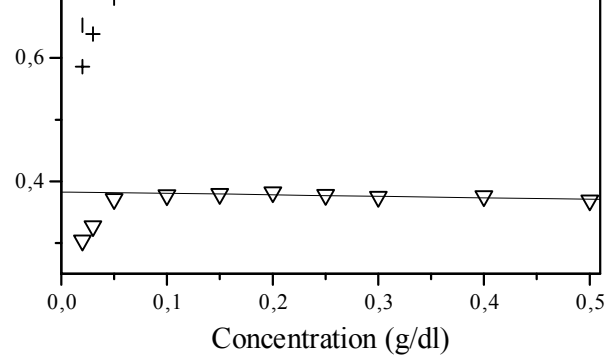


Fig. 4-17: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (2/1), l'intervalle 25°C-50°C.

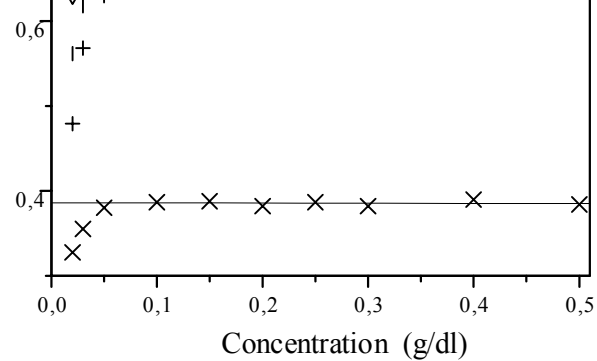


Fig. 4-18: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (1/1), dans l'intervalle 25°C-50°C

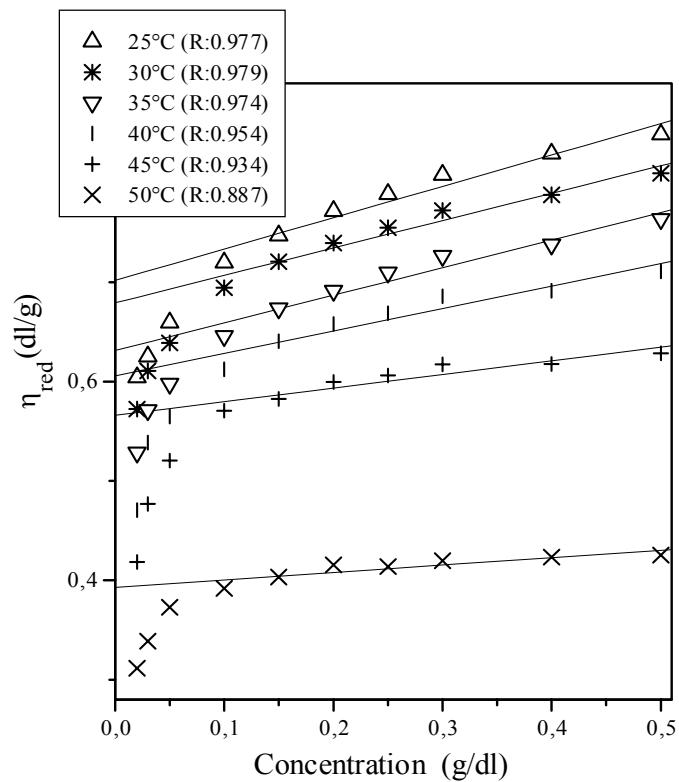


Fig. 4-19: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG (1/2), dans l'intervalle 25°C-50°C.

seconde région présente une diminution régulière du rapport, en fonction de la température et l'apparition du point de trouble n'y est pas localisé. C'est pour cette raison que la plupart des mesures en solution s'effectuent dans la première région, qui refléterait mieux le comportement des chaînes en solution.

L'étude de l'effet de la température sur la viscosité du mélange HPC/PEG, dans les trois rapports, est illustrée dans les figures 4-23, 4-24 et 4-25. Il en ressort un même comportement à chaque concentration, et une diminution régulière en fonction de la température dans les trois mélanges, ceci jusqu'à 45°C. A partir de cette température, la variation s'accroît, ce qui se manifeste expérimentalement, par l'apparition d'un trouble blanc visible à l'œil nu.

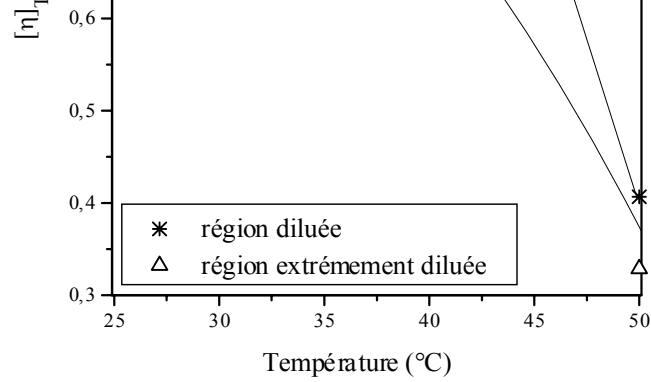


Figure 4-20: Normalisation de la viscosité intrinsèque du système HPC/PEG (2/1).

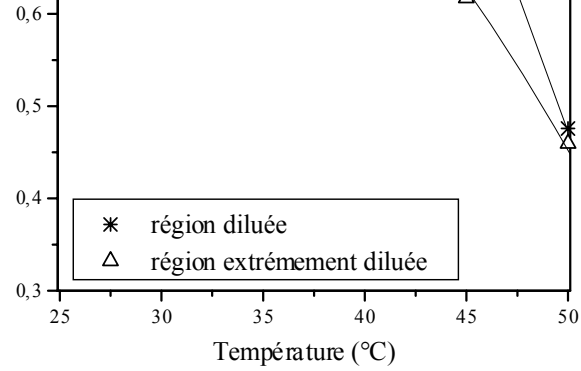


Figure 4-21: Normalisation de la viscosité intrinsèque du système HPC/PEG (1/1).

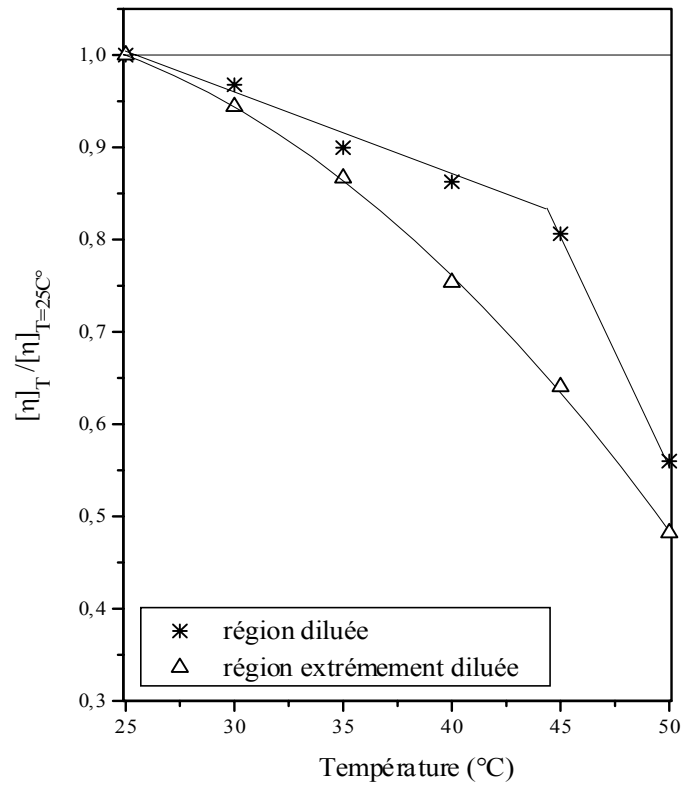


Figure 4-22: Normalisation de la viscosité intrinsèque du système HPC/PEG (1/2).

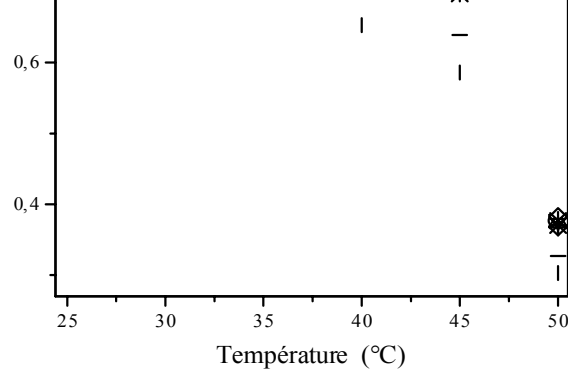


Figure 4-23:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG(2/1).

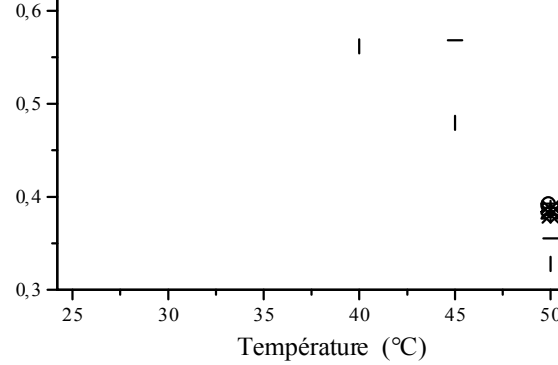


Figure 4-24:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG(1/1).

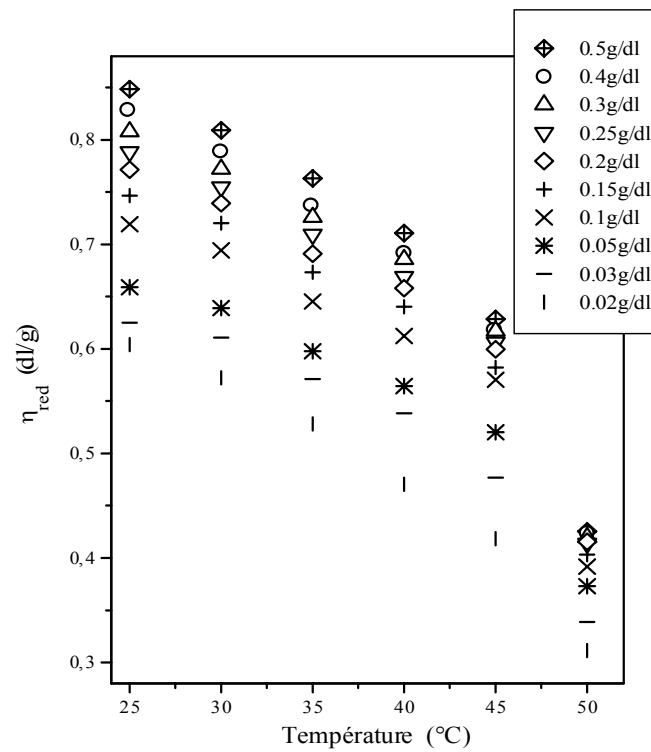


Figure 4-25:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la température, du système HPC/PEG (1/2).

les droites obtenues, tendent à dilution infinie, vers les mêmes valeurs de viscosité intrinsèque. Ceci est probablement dû à l'hydroxypropyl cellulose, qui présente un trouble en solution, dans ce domaine de température.

Ces variations, reflètent les changements dans les dimensions des deux polymères HPC et PEG, provoqués par des interactions susceptibles de se former entre les différents segments, après leur mise en solution.

On remarque également à partir du tableau 4-11, un changement dans les valeurs des pentes des droites obtenues. Ces pentes, représentent les valeurs de  $b_m^{\text{exp}}$  selon l'équation de HUGGINS. Elles diminuent à mesure que le PEG augmente dans le mélange.

|                  | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $b_m (dl/g)^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> | $[\eta] (dl/g)$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> |
|------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $T= 25^{\circ}C$ | 0,4867                                           | 0.9410                                            | 0,3744                                           | 0.8115                                            | 0,3150                                           | 0.7018                                            |
| $T= 30^{\circ}C$ | 0,4141                                           | 0.9098                                            | 0,3278                                           | 0.7837                                            | 0,2756                                           | 0.6791                                            |
| $T= 35^{\circ}C$ | 0,3973                                           | 0.8485                                            | 0,3173                                           | 0.7331                                            | 0,2771                                           | 0.6313                                            |
| $T= 40^{\circ}C$ | 0,3802                                           | 0.7958                                            | 0,2876                                           | 0.6923                                            | 0,2255                                           | 0.6055                                            |
| $T= 45^{\circ}C$ | 0,1893                                           | 0.7146                                            | 0,1478                                           | 0.6325                                            | 0,1370                                           | 0.5659                                            |
| $T= 50^{\circ}C$ | -0,0236                                          | 0.3827                                            | -0,0017                                          | 0.3860                                            | 0,0750                                           | 0.3928                                            |

Tableau 4-11: Valeurs des paramètres d'interactions globaux et des viscosités intrinsèques *expérimentales*.

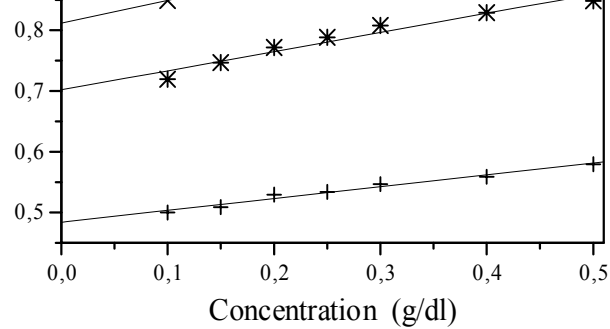


Figure 4-26:

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 25°C.

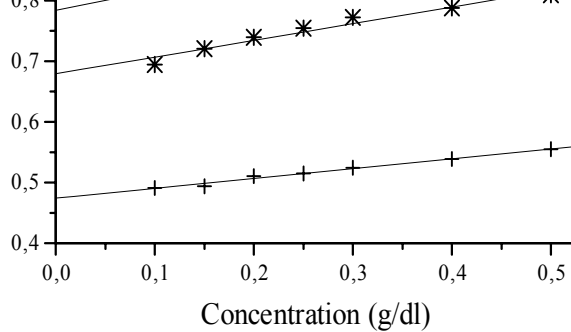


Figure 4-27 :

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 30°C.

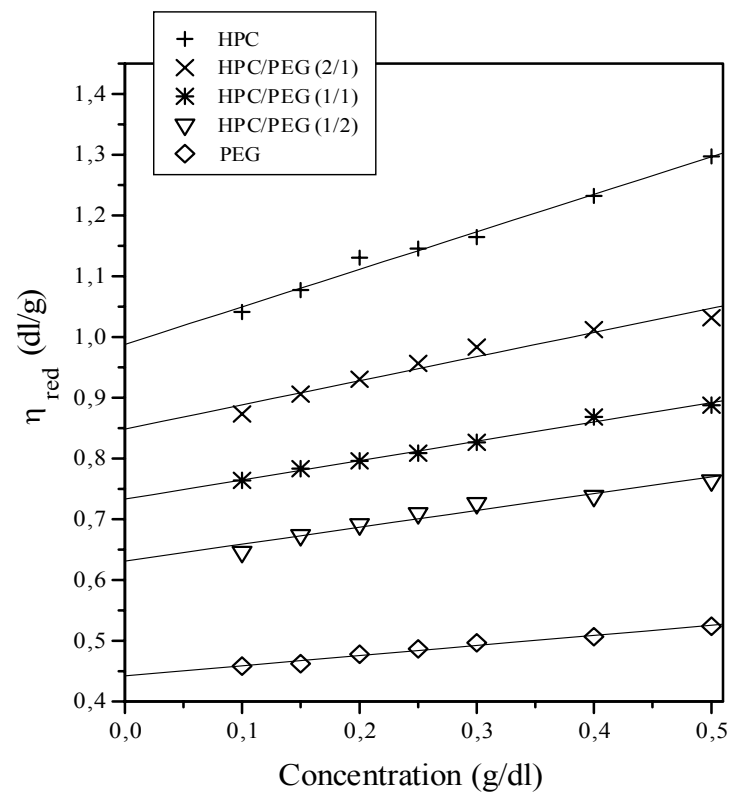


Figure 4-28: Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 35°C.

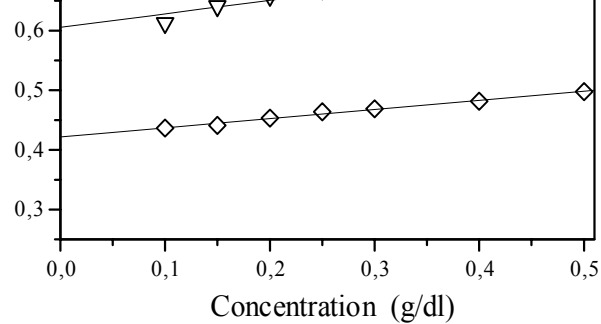


Figure 4-29:

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 40°C.

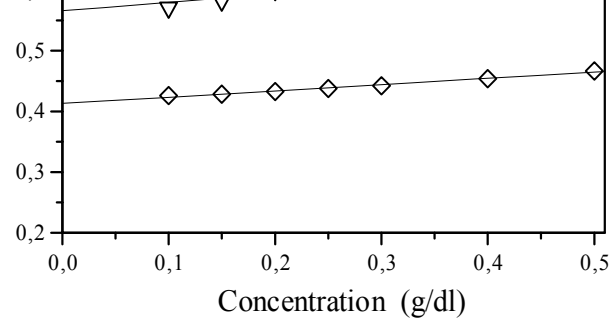


Figure 4-30 :

Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 45°C.

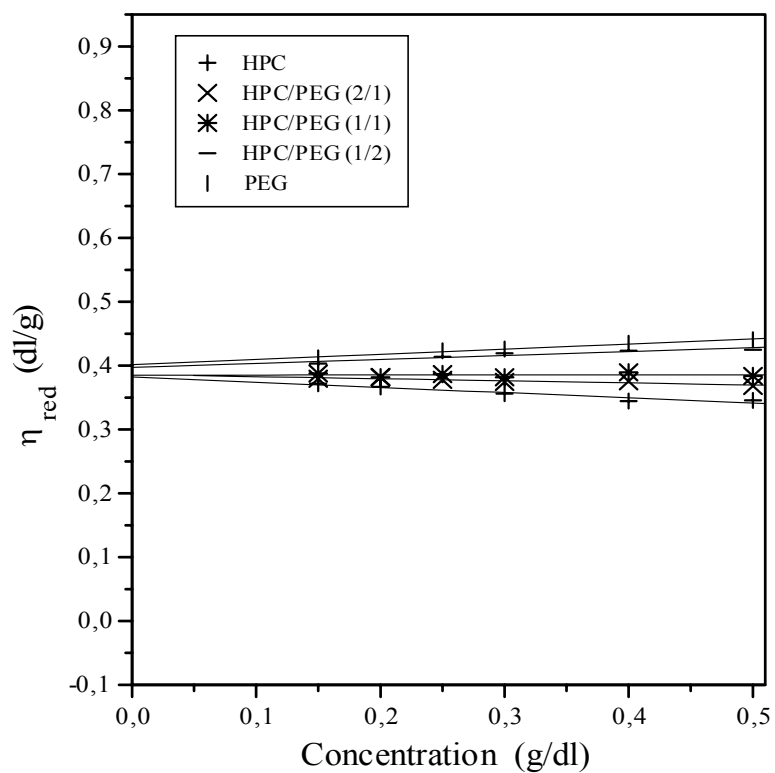


Figure 4-31: Viscosité réduite en fonction de la concentration du système HPC/PEG, à la température 50°C.

viscosité réduite, en fonction de la concentration, dans les régions des solutions diluées et extrêmement diluées, figures 4-17, 4-18 et 4-19.

|         | HPC/PEG (1/2)<br>(g/dl) | HPC/PEG (1/1)<br>(g/dl) | HPC/PEG (2/1)<br>(g/dl) |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T= 25°C | 0.088                   | 0.057                   | 0.056                   |
| T= 30°C | 0.077                   | 0.056                   | 0.054                   |
| T= 35°C | 0.072                   | 0.060                   | 0.051                   |
| T= 40°C | 0.066                   | 0.058                   | 0.051                   |
| T= 45°C | 0.065                   | 0.050                   | 0.054                   |
| T= 50°C | 0.061                   | 0.052                   | 0.054                   |

Tableau 4-12 : Valeurs de la concentration critique  $C^{**}$ , du système HPC/PEG dans l'eau, à différents rapports dans l'intervalle de température 25-50°C.

#### 4.5.2. Influence de la vitesse de déformation sur $C^{**}$ :

La figure 4-32 présente la variation de  $C^{**}$  en fonction du temps d'écoulement de l'eau, pour le système HPC/PEG. On constate qu'à de faibles temps d'écoulement du solvant, qui correspondent à de grandes vitesses de

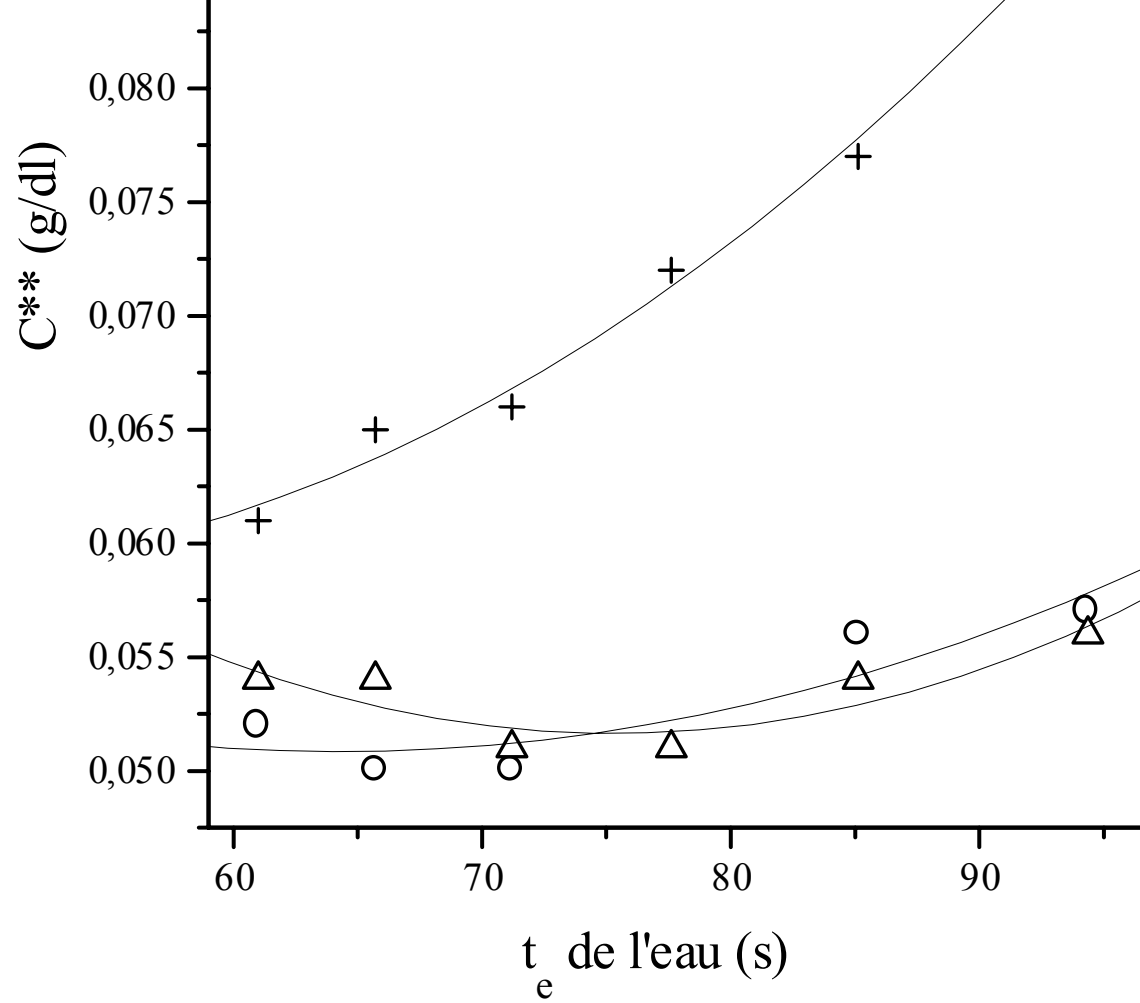


Figure 4-32 :  
Variation de la concentration  $C^{**}$  en fonction du temps d'écoulement du solvant.

glycol, en proportion égale ou supérieure dans le mélange, présente une densité de segment importante de part sa structure résistante à la déformation, pendant l'écoulement. L'influence de la vitesse de déformation sur la concentration critique sera alors très faible.

#### **4.5.3. Influence de la température sur $C^{**}$ :**

La figure 4-33, présente la variation de la concentration critique  $C^{**}$  du système HPC/PEG dans les rapports (2/1,1/1,1/2), en fonction de la température.

Comme l'élévation de la température, provoque la diminution du temps d'écoulement de la solution<sup>[124]</sup>, il se produit alors, une augmentation de la vitesse de déformation qui induit la diminution de la concentration critique  $C^{**}$ . Elle est plus importante dans le cas du rapport (1/2), pour les mêmes raisons que celles relevées précédemment.

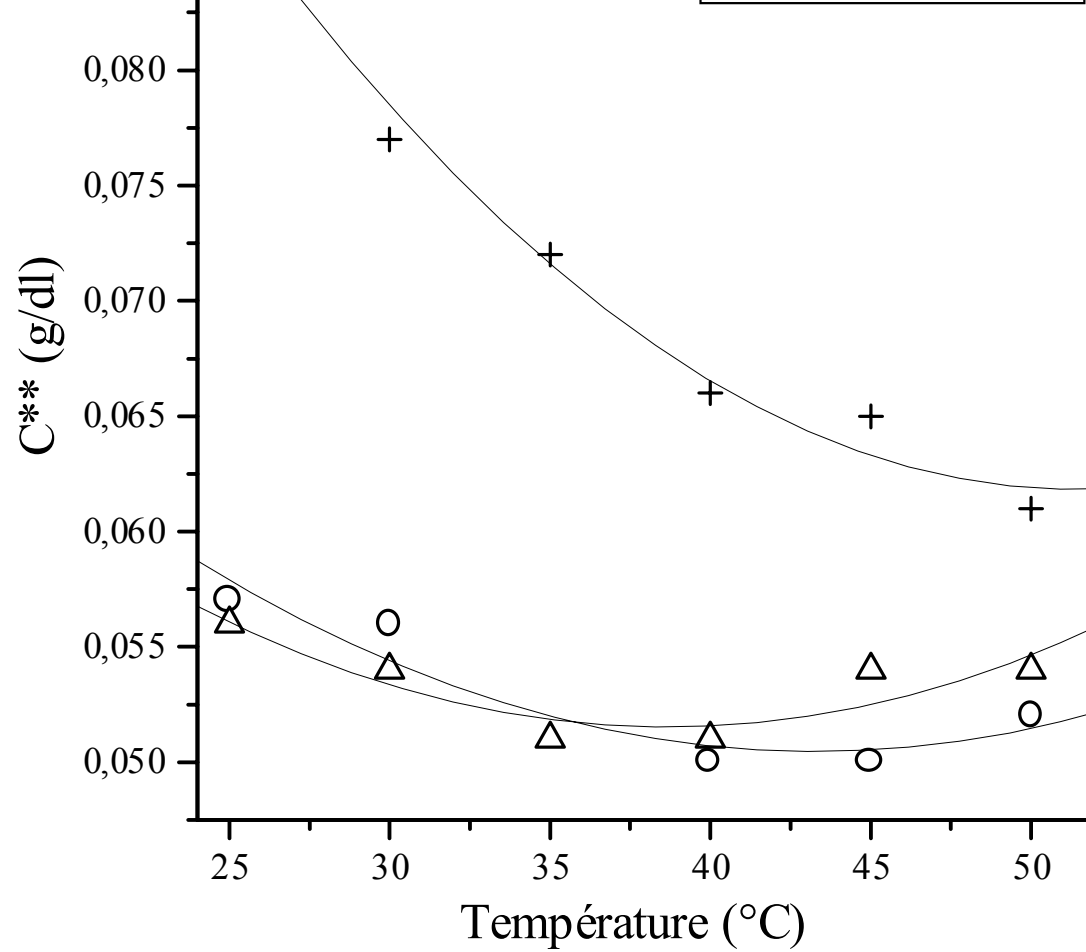


Figure 4-33:

Variation de la concentration  $C^{**}$  en fonction de la température.

solution aqueuse.

Les paramètres d'interaction viscosimétriques,  $b_m$ , ainsi que les viscosités intrinsèques,  $[\eta]$ , théoriques et expérimentales du mélange HPC/PEG, dans différents rapports, sont regroupés dans les tableaux 4-13 et 4-14.

Dans l'intervalle 30°C-45°C, et selon les mêmes approches que précédemment, on constate que la variation, des paramètres d'interaction, des constantes de Huggins et des viscosités intrinsèques, est similaire à celle observée à 25°C. Ainsi, le système HPC/PEG en solution aqueuse, demeure à la limite de la compatibilité pour la plupart des approches, dans l'intervalle de température considéré.

Les résultats obtenus par applications des différentes approches théoriques, sont mentionnés dans les tableaux : 4-15,4-16,4-17,4-18,4-19,4-20,4-21,4-22,4-23.

|                         |         |        |         |        |        |        |
|-------------------------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
| $T= 45^{\circ}\text{C}$ | 0,1893  | 0.7146 | 0,1478  | 0.6325 | 0,1370 | 0.5659 |
| $T= 50^{\circ}\text{C}$ | -0,0236 | 0.3827 | -0,0017 | 0.3860 | 0,0750 | 0.3928 |

Tableau 4-13: Valeurs des paramètres d'interactions globaux et des viscosités intrinsèques *expérimentales*.

|                         | $b_m \text{ (dl/g)}^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $[\eta] \text{ (dl/g)}$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(2/1)</b> | $b_m \text{ (dl/g)}^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $[\eta] \text{ (dl/g)}$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/1)</b> | $b_m \text{ (dl/g)}^2$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> | $[\eta] \text{ (dl/g)}$<br><b>HPC/PEG</b><br><b>(1/2)</b> |
|-------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $T= 30^{\circ}\text{C}$ | 0,4422                                                   | 0,8631                                                    | 0,3602                                                   | 0,7665                                                    | 0,2853                                                   | 0,6683                                                    |
| $T= 35^{\circ}\text{C}$ | 0,4282                                                   | 0,8072                                                    | 0,3519                                                   | 0,7165                                                    | 0,2819                                                   | 0,6244                                                    |
| $T= 40^{\circ}\text{C}$ | 0,3956                                                   | 0,7602                                                    | 0,3252                                                   | 0,6760                                                    | 0,2606                                                   | 0,5904                                                    |
| $T= 45^{\circ}\text{C}$ | 0,2154                                                   | 0,6893                                                    | 0,1840                                                   | 0,6205                                                    | 0,1544                                                   | 0,5504                                                    |
| $T= 50^{\circ}\text{C}$ | -                                                        | -                                                         | -                                                        | -                                                         | -                                                        | -                                                         |

Tableau 4-14: Valeurs des paramètres d'interactions globaux et des viscosités intrinsèques *théoriques*.

|                          |                |                         |              |
|--------------------------|----------------|-------------------------|--------------|
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0323                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0346                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,0376                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0362                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | <i>point de trouble</i> | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0096                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0048                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,0350                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0173                 | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | <i>point de trouble</i> | -            |

Tableau 4-15: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_m$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **KRIGBAUM-WALL**.

|                          |                |                  |              |
|--------------------------|----------------|------------------|--------------|
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0794          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0952          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1117          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,1085          | ≅ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0412          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0280          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1327          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0818          | ≅COMPATIBLE  |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -            |

Tableau 4-16: Variation du paramètre  $\Delta K_M$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **Cragg-Bigelow**.

|                          |                |         |                    |
|--------------------------|----------------|---------|--------------------|
|                          |                |         | $\cong$ COMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0710 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0689 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,0692 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0476 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,02530 | $\cong$ COMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0439 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0352 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,0631 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0275 | $\cong$ COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,0595  | $\cong$ COMPATIBLE |

Tableau 4-17: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b'_m$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **CATSIFF-HEWETT**.

|                          |                |          |              |
|--------------------------|----------------|----------|--------------|
|                          | <i>T: 30°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 35°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          |                |          |              |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | Négative | INCOMPATIBLE |

Tableau 4-18: Variation du critère de compatibilité du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **DONDOS**.

|                          |                |         |              |          |              |
|--------------------------|----------------|---------|--------------|----------|--------------|
|                          |                |         |              |          |              |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,142  | INCOMPATIBLE | -0,4979  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,1379 | INCOMPATIBLE | -0,5478  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1385 | INCOMPATIBLE | -0,6353  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0953 | INCOMPATIBLE | -0,6110  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,0506  | COMPATIBLE   | 859,200  | COMPATIBLE   |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0997 | INCOMPATIBLE | -0,3386  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0802 | INCOMPATIBLE | -0,3008  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1430 | INCOMPATIBLE | -0,6270  | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0624 | INCOMPATIBLE | -0,42511 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | 0,13422 | COMPATIBLE   | 6795,797 | COMPATIBLE   |

Tableau 4-19: Variation des paramètres  $\Delta B$  et  $\mu_{eff}$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **K.K.CHEE**.

|                          |                |                         |              |
|--------------------------|----------------|-------------------------|--------------|
| (2/1)                    | <i>T: 40°C</i> | -0,1488                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,1314                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | <i>point de trouble</i> | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,1069                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,1348                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1490                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,1359                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | <i>point de trouble</i> | -            |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0431                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0299                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1340                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0775                 | INCOMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | <i>point de trouble</i> | -            |

Tableau 4-20: Variation du paramètre  $\Delta K_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **OPALICKI- MENCER**.

|                          |                |                  |             |
|--------------------------|----------------|------------------|-------------|
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i> | -0,0795          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | point de trouble | -           |
|                          | <i>T: 30°C</i> | -0,0794          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0952          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1117          | ≅COMPATIBLE |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 45°C</i> | -0,1085          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -           |
|                          | <i>T: 30°C</i> | -0,0412          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 35°C</i> | -0,0280          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 40°C</i> | -0,1327          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 45°C</i> | -0,0818          | ≅COMPATIBLE |
|                          | <i>T: 50°C</i> | point de trouble | -           |

Tableau 4-21: Variation du paramètre  $\alpha$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon SUN.

|                          |                                                                                        |                                                              |                                                               |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                          | <i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i>                                                       | -0,0588<br>point de trouble                                  | ≅COMPATIBLE<br>-                                              |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | <i>T: 30°C</i><br><i>T: 35°C</i><br><i>T: 40°C</i><br><i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i> | -0,0648<br>-0,0693<br>-0,0753<br>-0,0724<br>point de trouble | ≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>- |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | <i>T: 30°C</i><br><i>T: 35°C</i><br><i>T: 40°C</i><br><i>T: 45°C</i><br><i>T: 50°C</i> | -0,0218<br>-0,011<br>-0,0792<br>-0,0391<br>point de trouble  | ≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>≅COMPATIBLE<br>- |

Tableau 4-22: Variation du paramètre d'interaction  $\Delta b_{AB}$  du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **ZHU PINGPING**.

|                          |                         |        |                          |         |                          |
|--------------------------|-------------------------|--------|--------------------------|---------|--------------------------|
|                          | $T: 45^{\circ}\text{C}$ | 0,0504 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0222  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 50^{\circ}\text{C}$ | 0,0338 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | -0,0186 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/1)</b> | $T: 30^{\circ}\text{C}$ | 0,1284 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0172  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 35^{\circ}\text{C}$ | 0,1242 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0166  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 40^{\circ}\text{C}$ | 0,1092 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0163  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 45^{\circ}\text{C}$ | 0,0501 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0120  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 50^{\circ}\text{C}$ | 0,0118 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | -0,0134 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
| <b>HPC/PEG<br/>(1/2)</b> | $T: 30^{\circ}\text{C}$ | 0,1330 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0108  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 35^{\circ}\text{C}$ | 0,1360 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,007   | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 40^{\circ}\text{C}$ | 0,0951 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0152  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 45^{\circ}\text{C}$ | 0,0592 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | 0,0155  | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |
|                          | $T: 50^{\circ}\text{C}$ | 0,0476 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ | -0,0041 | $\cong\text{COMPATIBLE}$ |

Tableau 4-23: Variation des paramètres  $\Delta b_m$  et  $\Delta[\eta]_m$ , du système HPC/PEG dans l'eau, dans l'intervalle 30°C-50°C, selon **CAMPOS**.

Catsiff, est possible, car le paramètre d'interaction théorique polymère-polymère est défini à partir d'une moyenne arithmétique et non géométrique.

Les résultats obtenus par calcul des paramètres  $\Delta b'_m$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta b_m$  correspondant respectivement, aux approches de Catsiff, Chee et Campos, figures 4-34, 4-35 et 4-36, indiquent que le système HPC/PEG à 50°C, se situe à la limite de la compatibilité, le signe des critères étant positif.

Cependant, comme il a été vu précédemment, l'eau devient un solvant pauvre pour le HPC à 50°C. Les associations segment-segment au sein de ce même polymère, seront alors prédominantes. Ainsi, la probabilité pour qu'il y ait des interactions thermodynamiques au sein du mélange demeure très réduite.

Bien que le signe des  $\Delta[\eta]_m$  soit négatif selon l'approche de Campos, figure 4-37, la probabilité pour qu'il y ait interactions de type attractif, entre les deux constituants, reste très faible, car les valeurs de ce critère se rapprochent de très près de zéro, caractérisant ainsi, un système dépourvu d'interactions.

Les tracés de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, figures 4-17, 4-18 et 4-19, présentent des déviations négatives des valeurs de la viscosité réduite dans la région de concentration supérieure à  $C^{**}$ , par rapport aux valeurs prédites théoriquement par extrapolation de la région extrêmement diluée, située au dessous de  $C^{**}$ . En application à l'approche de

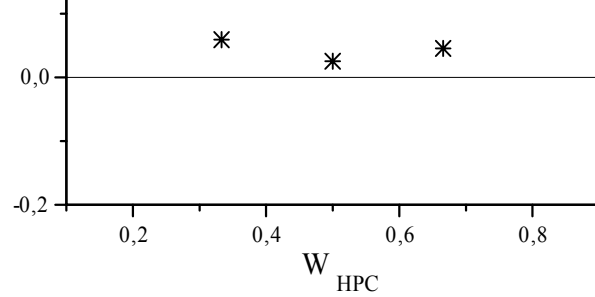


Figure 4-34:  
Variation du paramètre  $\Delta b'_m$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon Catsiff-Hewett.

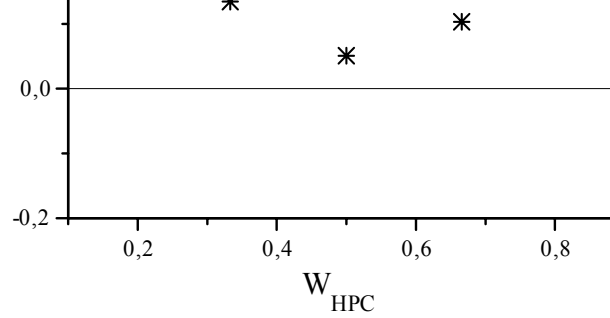


Figure 4-35:  
Variation du paramètre  $\Delta B$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon K.K.Chee.

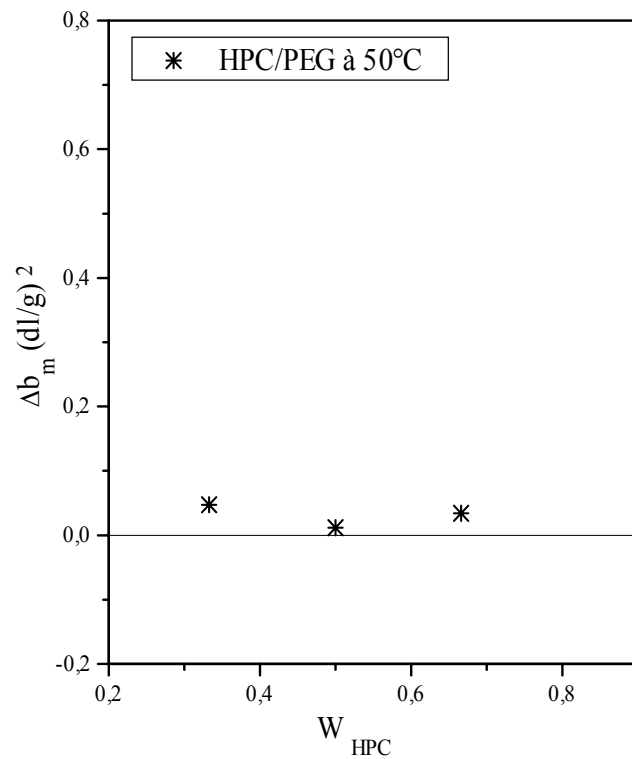


Figure 4-36:  
Variation du paramètre  $\Delta b_m$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon Campos.

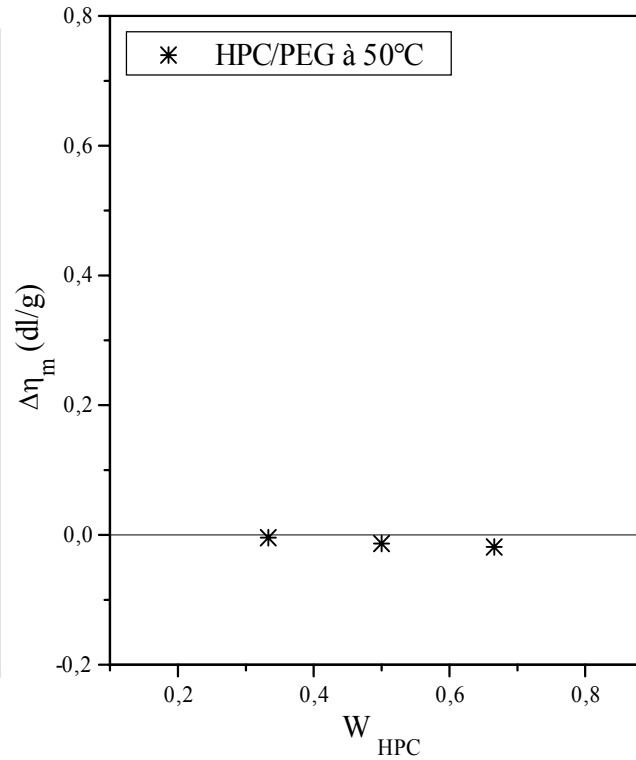


Figure 4-37:  
Variation du paramètre  $\Delta[\eta]_m$ , en fonction de la fraction en poids du HPC, selon Campos.

pendant l'écoulement. L'apparition du trouble ainsi que les répulsions entre les constituants au sein du mélange, peuvent expliquer cette déviation négative des valeurs de la viscosité intrinsèque expérimentale, par rapport aux valeurs théoriques.

En conclusion, la plupart des approches s'accordent sur le fait que le système ternaire étudié HPC/PEG/EAU se situe à la limite de la compatibilité, pour des températures allant de 25°C à 45°C.

A 50°C, certaines approches ne peuvent être appliquées pour des raisons mathématiques, alors que d'autres prédisent la compatibilité des deux constituants en solution, bien que le HPC présente un trouble à cette température.

Cependant, il a été constaté, que les critères utilisées dans certaines approches ne concordent pas totalement, et n'indiquent pas la nature réelles d'un système. Les approximations et les simplifications mathématiques effectuées pour l'établissement de ces différentes approches, tel que<sup>[125]</sup> l'emploi des paramètres d'interaction des systèmes binaires,  $b_{ij}$ , dans le calcul des paramètres du système ternaire qui ne devrait se faire que dans le cas des mélanges idéaux, pourraient éventuellement, expliquer leurs limites d'application. Cet état de fait, est exprimé par la contradiction entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques.

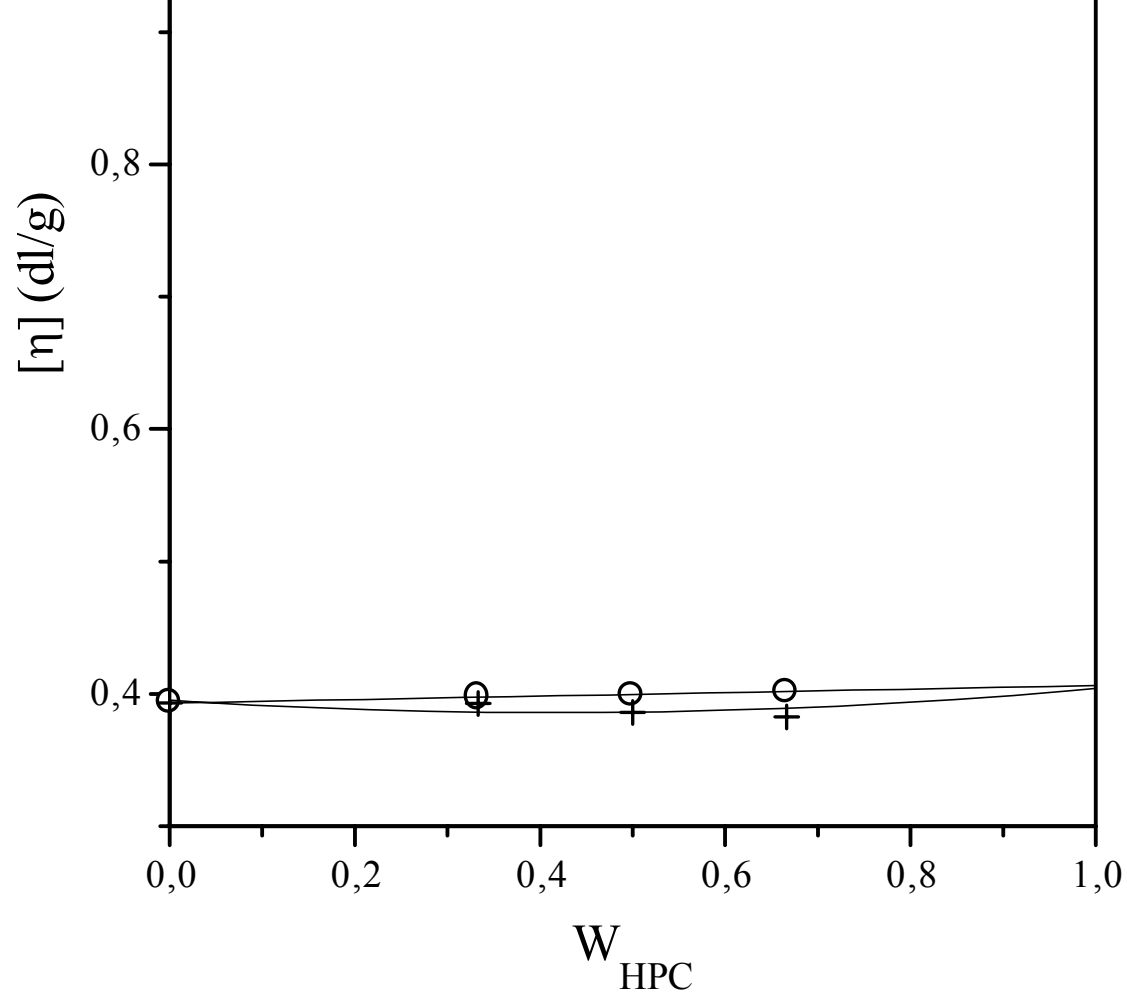


Figure 4-38:

Variation de la viscosité intrinsèque théorique et expérimentale du système HPC/PEG, à 50°C.

“Polymère - Solvant” qui consiste à étudier la variation de la viscosité réduite d’un polymère (A), dans un solvant contenant un polymère (B).

- La méthode "*polymère-solvant*" : polymère A / (polymère B + solvant) ou polymère B / (polymère A + solvant).

Si on considère un système, selon la méthode "polymère - solvant" <sup>[117,129,130]</sup>, dans lequel le polymère B, est dissout dans un solvant pur (solvant binaire), à la concentration  $C_B$ , la viscosité du polymère A (le soluté), dans ce solvant particulier, se définira alors comme suit <sup>[131,132]</sup>.

$$\frac{(\eta_{sp})_{A, c_B}}{C_A} = \frac{t_{(c_A + c_B)} - t_{c_B}}{t_{c_B} C_A} = \frac{[\eta]_A + 2b_{AB}C_B}{1 + [\eta]_B C_B + b_{BB}C_B^2} + \frac{b_{AA}}{1 + [\eta]_B C_B + b_{BB}C_B^2} C_A \quad (23)$$

$t_{c_B}$  : Temps d'écoulement du solvant binaire .

Cette équation prédit théoriquement, une variation linéaire de la viscosité réduite  $\frac{(\eta_{sp})_{A, C_B}}{C_A}$  en fonction de  $C_A$ . Elle est obtenue, essentiellement à partir de la contribution individuelle des deux constituants.

Le paramètre expérimental  $b_{AB}$ , caractérise les interactions hydrodynamiques et thermodynamiques des deux polymères en solution. Ainsi, la comparaison de ce paramètre avec la valeur théorique, calculée selon les considérations de Krigbaum-Wall, permet de mettre en évidence la présence d'interactions thermodynamiques, en faveur ou en défaveur de la compatibilité.

En application à cette méthode, on s'est proposé d'étudier le comportement viscosimétrique du polyéthylène glycol et de l'hydroxypropyl cellulose en solution aqueuse.

L'étude de la variation de la viscosité réduite du PEG, soluté, dans (HPC+eau), solvant polymérique, ainsi que celle du même système, en inversant les rôles des deux polymères, ont été effectuées à différentes concentrations en solvant, aux températures 25°C et 45°C.

#### **4.7.1. Système PEG/(HPC+eau)**

Les tracés obtenus sont représentés dans le cas du système PEG / (HPC+eau), dans les figures 4-39 et 4-42.

dimensions macromoléculaires du polyéthylène glycol, apportés par la présence de l'hydroxypropyl cellulose dans le solvant.

Une observation similaire a été faite dans le cas de l'étude du système polyvinylpyrrolidone (PVP) / Polystyrène sulfonate (PSS)<sup>[130]</sup>, ou encore le mélange poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) / (polystyrène (PS) + éthyle acétate) et PS / (PMMA + éthyle acétate)<sup>[117]</sup>.

Ces changements diffèrent de ceux relevés dans la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange des deux polymères, dans l'eau pur. Dans le tableau 4-24, sont regroupées les valeurs des viscosités intrinsèques ainsi que celles des paramètres d'interaction, obtenues à partir de l'équation (20).

|                                     | PEG(A) / HPC(B) + eau |       |       |       |       |
|-------------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{\text{HPC}}$ (g/dl)             | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05  | 0.03  |
| $[\eta]_{\text{A,CB}}$ (dl/g)       | 0.495                 | 0.505 | 0.515 | 0.521 | 0.530 |
| $b_{\text{AB}}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,355                 | 0,364 | 0,430 | 0,666 | 1,065 |

Tableau 4-24: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{\text{AB}}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système PEG / (HPC+eau), à 25°C.

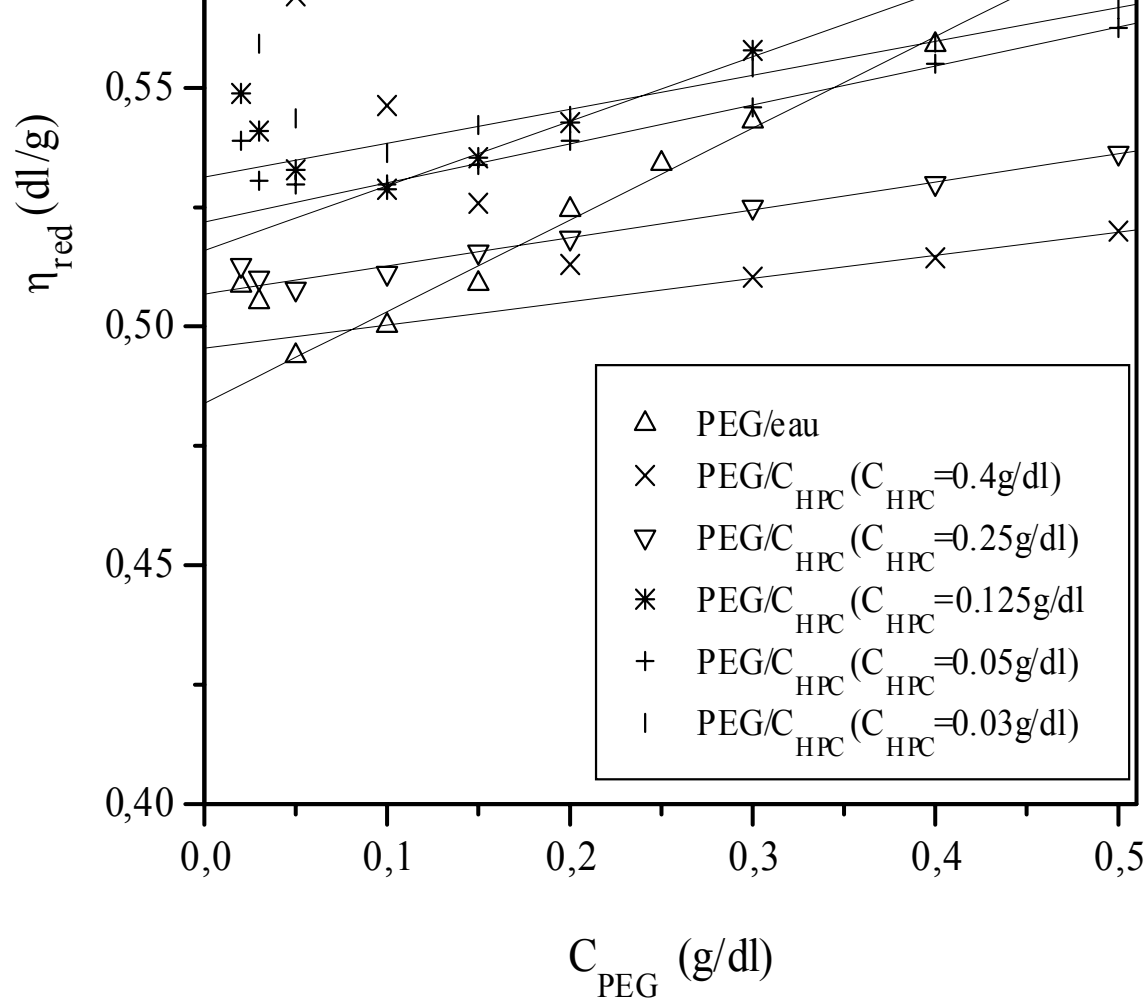


Figure 4-39:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PEG/ $C_{HPC}$ , à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

des valeurs positives, et ces dernières augmentent à mesure que la concentration en solvant binaire diminue. Dans ce cas, on considère que le mélange HPC + eau très dilué, se comporte comme un bon solvant pour le PEG, il y aurait compatibilité entre les deux polymères.

A des concentrations élevées en solvant binaire, le nombre de molécules de HPC en solution est élevé. Ceci provoque la compression des chaînes polymériques pendant l'écoulement. De ce fait, leurs volumes hydrodynamiques et leurs viscosités intrinsèques diminuent, par rapport à celle du HPC seul dans l'eau. La déviation positive, observée dans le tracé de la viscosité réduite en fonction de la concentration, à  $C_{\text{HPC}} = 0.4\text{g/dl}$ , ne peut être due uniquement aux interactions polymère - polymère, puisque le paramètre  $\Delta B_{AB}$  correspondant est presque nul, elle peut aussi être due au fait que la dilution induit une interaction plus grande avec le solvant compte tenu de la diminution relative du nombre de chaînes polymériques en solution.

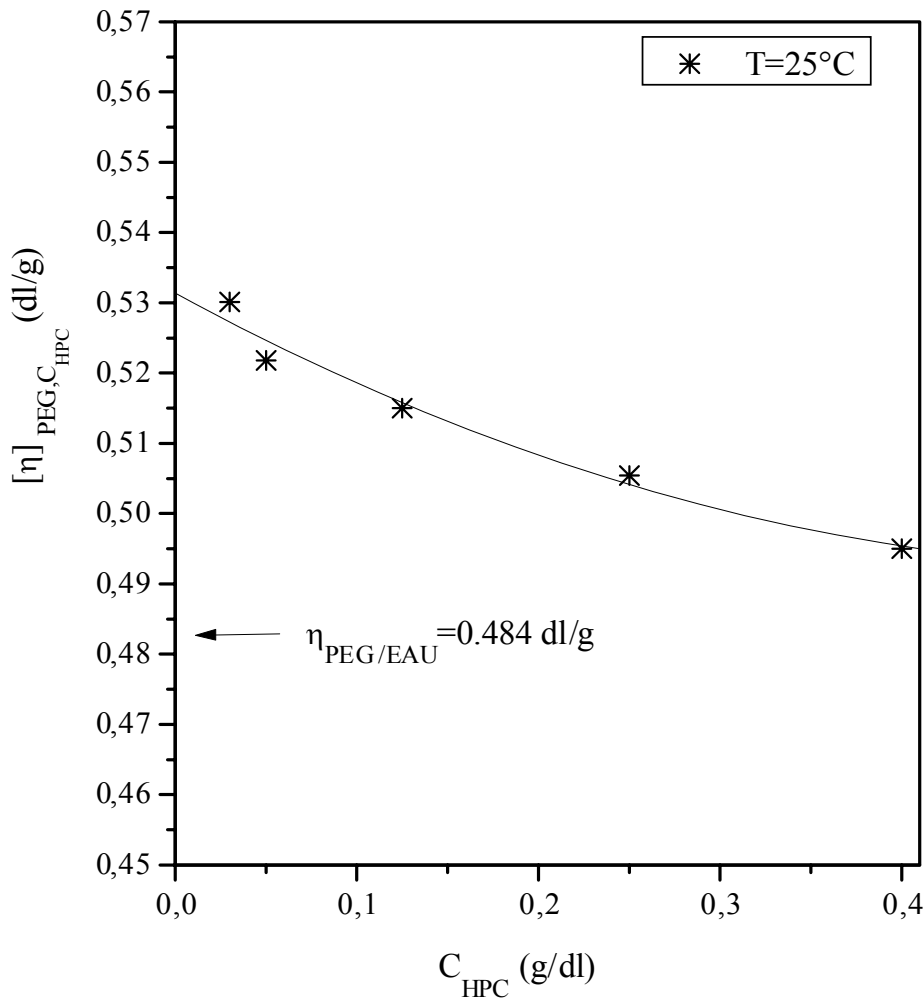


Figure 4-40:

Variation de la viscosité intrinsèque du PEG en fonction de la concentration du solvant (HPC+eau), à  $25^\circ\text{C}$ .

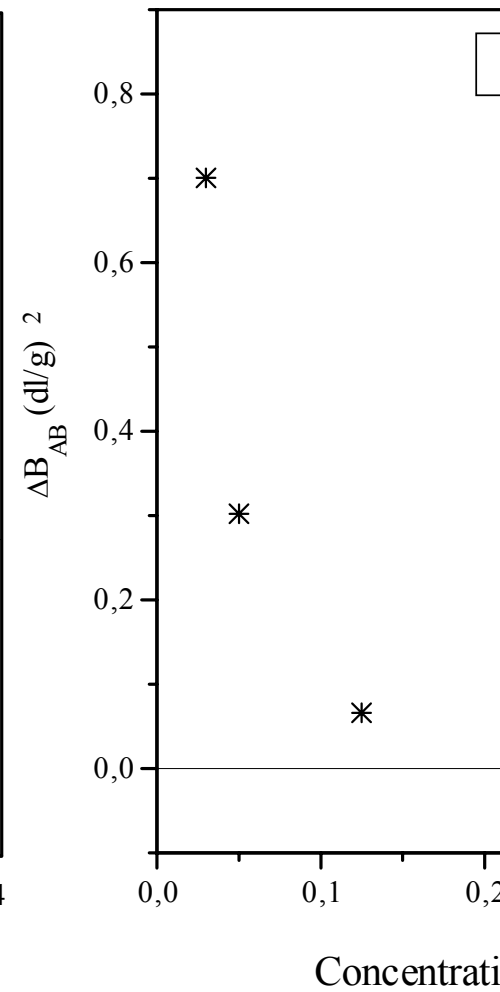


Figure 4-41:

Variation du paramètre  $\Delta B_{AB}$  en fonction de la concentration du solvant binaire dans le système ternaire.

43, sont peu sensibles à la variation de la concentration du solvant binaire (HPC + eau), compte tenu du fait que le HPC se trouve au dessus de son point de trouble .

Cependant, le signe des valeurs du paramètre d'interaction  $\Delta B_{AB}$ , figure 4-44, est positif, ce qui indique la présence d'interactions attractives entre les deux constituants en solution.

Comparativement aux valeurs des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , calculées à 25°C, celles obtenues à 45°C sont plus faibles, tableau 4-25. Ceci est dû à la précipitation du HPC, qui limite les possibilités d'associations interpolymères, à cette température.

|                              | PEG(A) / HPC(B) + eau |       |       |       |       |
|------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{HPC}$ (g/dl)             | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05  | 0.03  |
| $[\eta]_{A,CB}$ (dl/g)       | 0.439                 | 0.436 | 0.430 | 0.419 | 0.422 |
| $b_{AB}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,241                 | 0,244 | 0,258 | 0,246 | 0,343 |

Tableau 4-25: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système PEG / (HPC+eau), à 45°C.

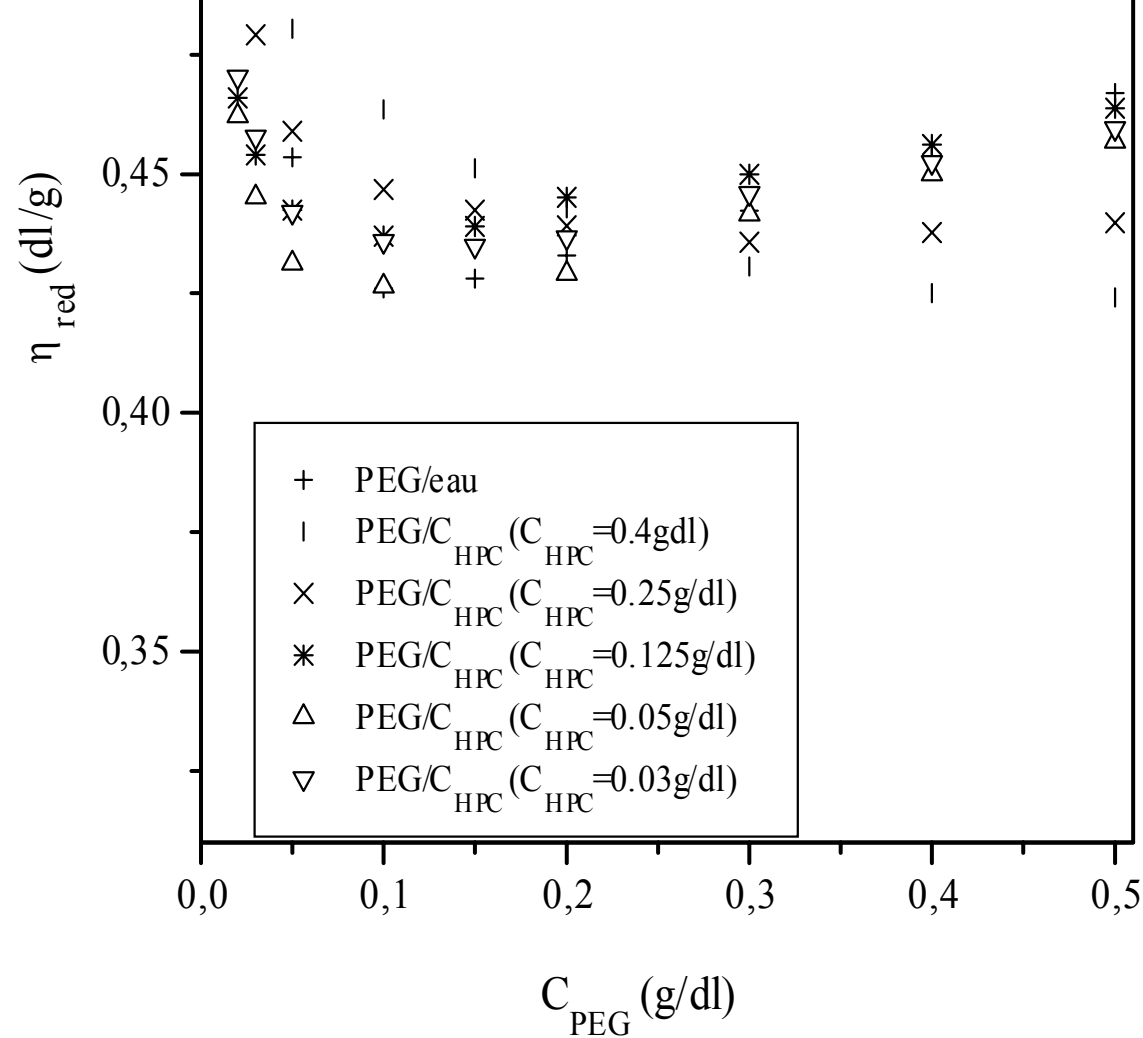


Figure 4-42:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système PEG/C<sub>HPC</sub>, à T= 45°C.

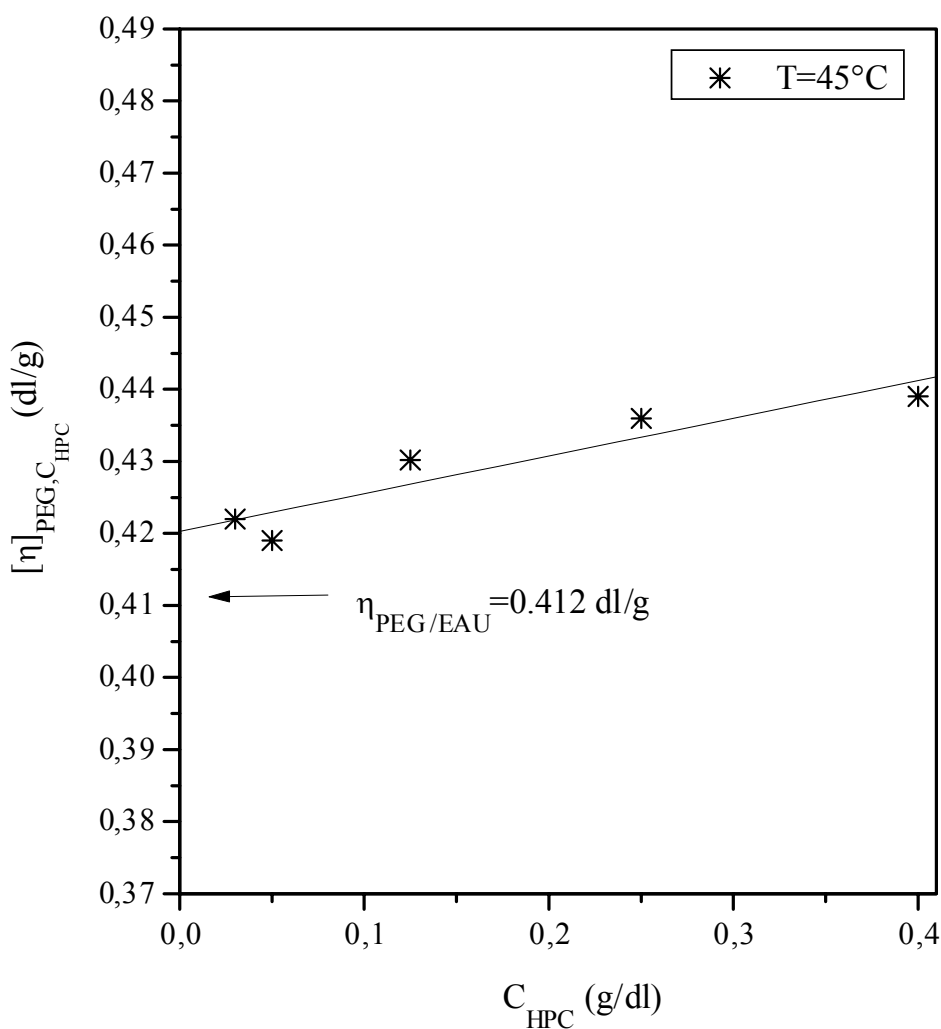


Figure 4-43:  
Variation de la viscosité intrinsèque du PEG en fonction  
de la concentration du solvant (HPC+eau), à 45°C.

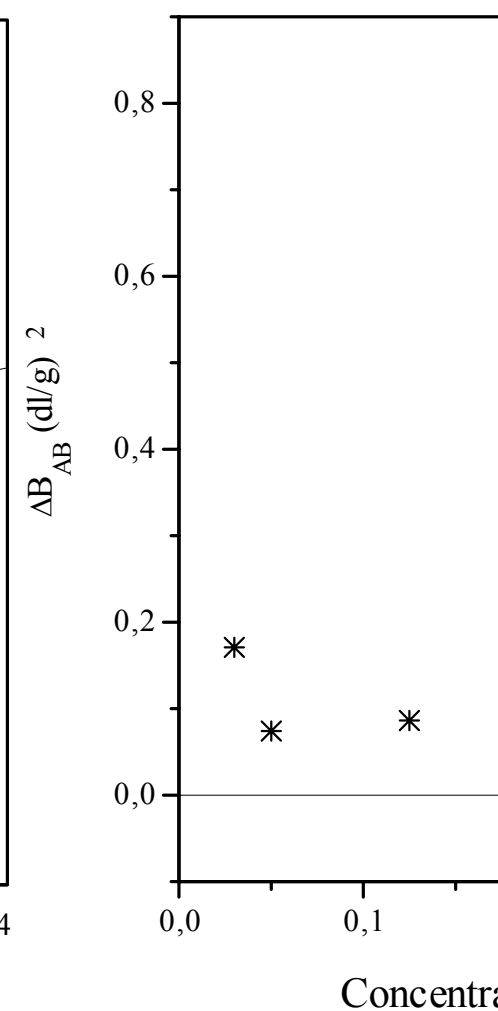


Figure 4-44:  
Variation du paramètre  $\Delta B_{AB}$  en fonction  
de la concentration du solvant binaire dans le système ternaire.

Les tableaux 4-26 et 4-27, regroupent les valeurs des viscosités intrinsèques calculées à partir de l'extrapolation des tracés dans les figures 4-45 et 4-46, à dilution infinie. Les paramètres d'interaction  $b_{AB}$  seront déduits par la suite à partir des valeurs de  $[\eta]$ .

**A  $T=25^{\circ}\text{C}$**

|                              | HPC(A) / PEG(B) + eau |       |       |       |       |
|------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{\text{PEG}}$ (g/dl)      | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05  | 0.03  |
| $[\eta]_{A,CB}$ (dl/g)       | 1.026                 | 1.057 | 1.188 | 1.111 | 1.091 |
| $b_{AB}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,189                 | 0,185 | 0,634 | 0,334 | 0,040 |

Tableau 4-26: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système HPC / (PEG+eau), à  $25^{\circ}\text{C}$ .

**A  $T=45^{\circ}\text{C}$**

|                              | HPC(A) / PEG(B) + eau |       |       |        |        |
|------------------------------|-----------------------|-------|-------|--------|--------|
| $C_{\text{PEG}}$ (g/dl)      | 0.4                   | 0.25  | 0.125 | 0.05   | 0.03   |
| $[\eta]_{A,CB}$ (dl/g)       | 0.751                 | 0.770 | 0.846 | 0.782  | 0.765  |
| $b_{AB}$ (dl/g) <sup>2</sup> | 0,072                 | 0,050 | 0,247 | -0,306 | -0,907 |

Tableau 4-27: Valeurs des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction  $b_{AB}$ , selon la méthode polymère-solvant, du système HPC / (PEG+eau), à  $45^{\circ}\text{C}$ .

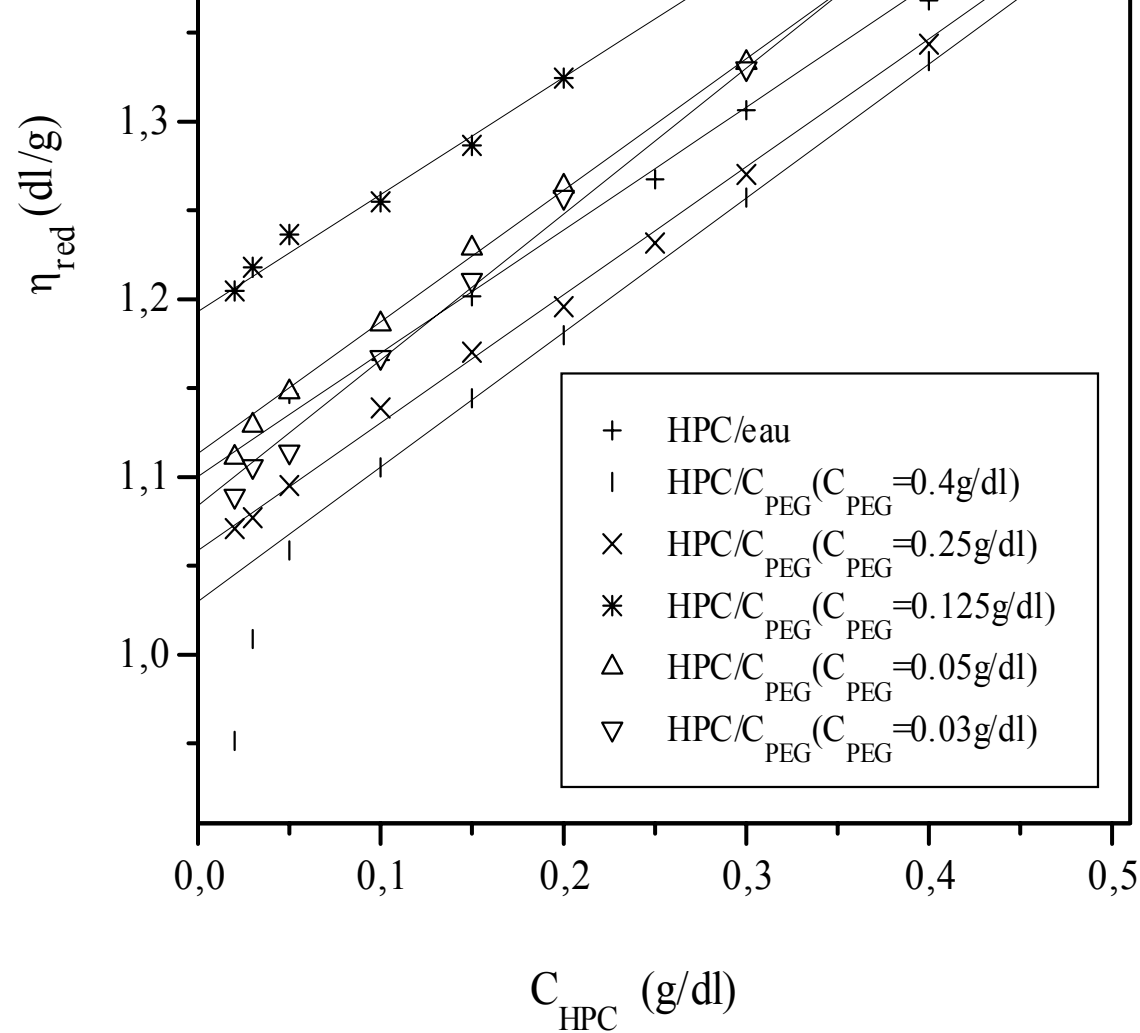


Figure 4-45:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système HPC/ $C_{PEG}$ , à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

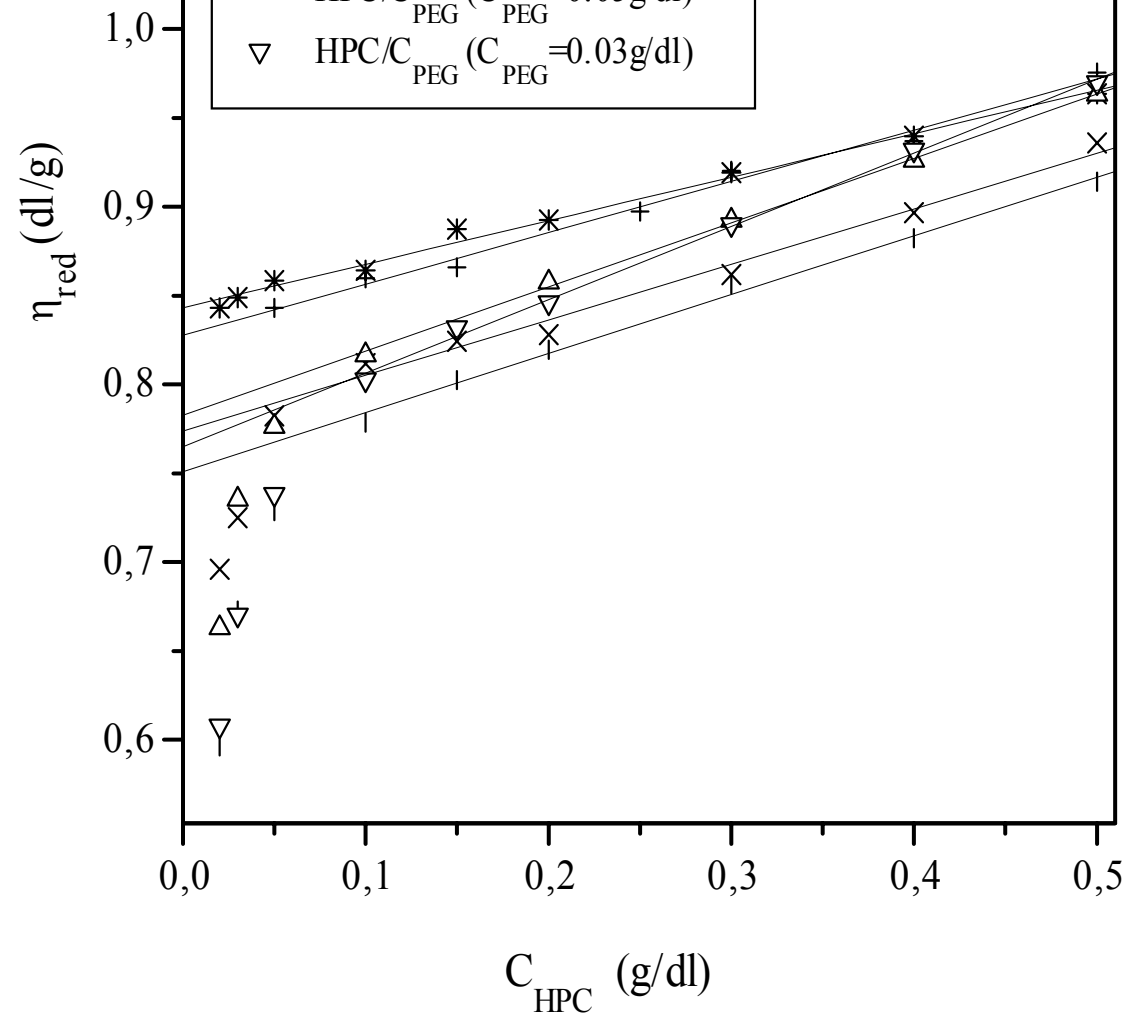


Figure 4-46:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, du système HPC/ $C_{PEG}$ , à  $T=45^{\circ}\text{C}$ .

en particulier à 25°C. La présence d'interactions attractives entre les deux types de macromolécules, est confirmée par le signe positive des valeurs de  $\Delta B_{AB}$ , Figure 4-48, ceci aux températures 25°C et 45°C.

La variation de la viscosité intrinsèque de l'hydroxypropyl cellulose, en fonction de la concentration  $C_{PEG}$ , à 25 et 45°C, Figure 4-47, indique que les valeurs de  $[\eta]_{HPC,C_{PEG}}$  augmentent avec la concentration du solvant, et passent par un maximum à  $C_{PEG}=0.125\text{g/dl}$ . Au-delà de cette concentration, les valeurs de la viscosité intrinsèque du HPC, diminuent à nouveau.

La diminution des dimensions, du polymère (A), soluté, en présence du polymère (B) du solvant binaire, renseigne sur l'incompatibilité des deux polymères. Elle est liée à la nature de ces derniers et à celle du solvant<sup>[133,134]</sup>. D'ailleurs le signe négatif des paramètres d'interaction  $\Delta B_{AB}$ , et les déviations négatives observées dans les tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration, appuient ces résultats.

En Conclusion, selon la méthode polymère-solvant, les systèmes : hydroxypropyl cellulose / (polyéthylène glycol + eau) et polyéthylène glycol / (hydroxypropyl cellulose + eau), affichent des comportements complètement différents, ceci, aux deux températures 25°C et 45°C.

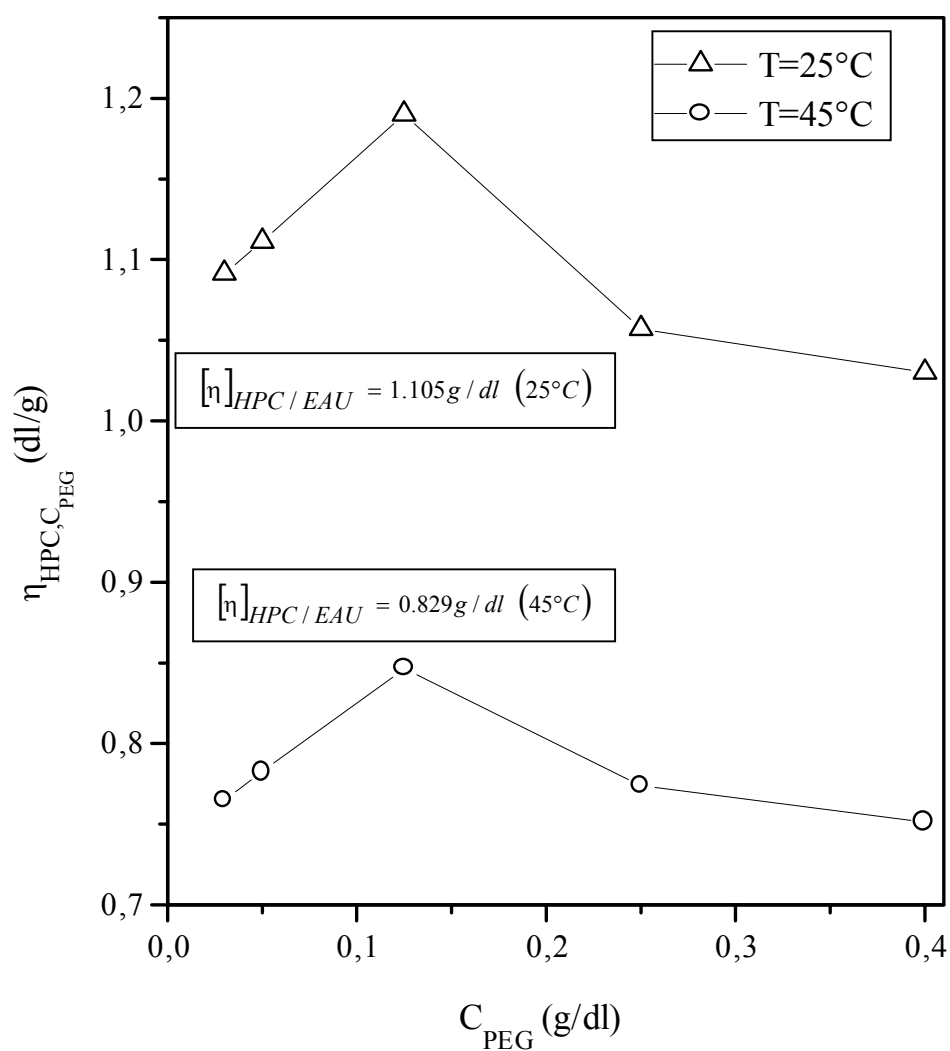


Figure 4-47:

Variation de la viscosité intrinsèque du HPC, en fonction de la concentration solvant, PEG+eau.

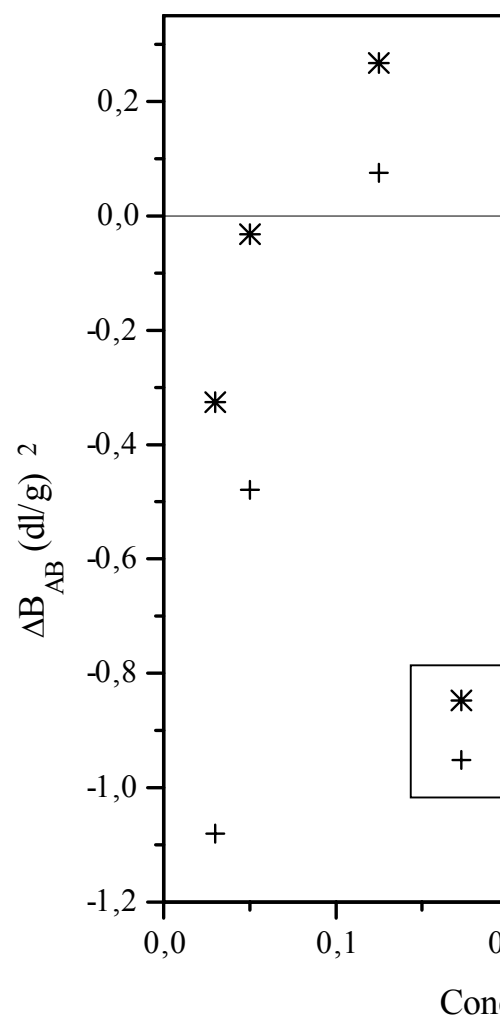


Figure 4-48:

Variation du paramètre  $\Delta B_{AB}$  en fonction de la concentration du solvant polymère.

met en évidence la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange des deux polymères, dans un solvant commun.

L'application des approches théoriques aux résultats des mesures viscosimétriques du système HPC/PEG dans l'eau, dans différents rapports et dans l'intervalle de température 25°C-45°C, a révélé que le système considéré se situe à la limite de la compatibilité, ceci pour la plupart des approches.

✓ L'étude effectuée selon la méthode polymère-solvant, pour les systèmes : hydroxypropyl cellulose / (polyéthylène glycol + eau), polyéthylène glycol / (hydroxypropyl cellulose + eau), aux températures 25°C et 45°C, et à différentes concentrations en solvant, nous renseigne sur la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère soluté, en présence des molécules du polymère, dans le solvant binaire:

- Dans le cas du système PEG / HPC+eau, à 25°C, on constate que l'hydroxypropyl cellulose dans l'eau, aux concentrations inférieures à 0.25g/dl, se comporte comme un bon solvant pour le PEG. Ainsi, les deux chaînes se recouvrent mutuellement, il y aurait donc, compatibilité entre les deux polymères en solution.

- A partir de la variation du paramètre d'interaction  $\Delta B_{AB}$ , et de la viscosité intrinsèque du système PEG / (HPC+eau) en fonction de la concentration du solvant binaire à 45°C, on conclue que l'apparition du trouble affecte les

le solvant, à la concentration  $C_{\text{PEG}} = 0.125\text{g/dl}$ , particulièrement à  $25^{\circ}\text{C}$ . Alors qu'aux autres concentrations, le volume hydrodynamique des molécules du HPC diminue, comparativement à celui noté dans l'eau pure. Cette diminution de dimensions, renseigne sur l'incompatibilité des deux polymères en solution.

En résumé, la capacité de deux polymères à former des interactions attractives ou répulsives, dépend étroitement:

- Du rapport des concentrations des deux constituants dans le mélange.
- De la qualité du solvant.
- De la concentration totale du mélange.
- De la température.

La Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier est sans aucun doute, la technique la plus utilisée dans l'identification et l'analyse des polymères.

Il est bien connu que la majorité des systèmes binaires de polymères forment des mélanges incompatibles, à cause des répulsions entre les chaînes polymériques de natures différentes. Ceci s'explique du point de vue thermodynamique<sup>[135,136]</sup>, par une variation positive de l'énergie libre de mélange ( $\Delta G^M > 0$ ), exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

$\Delta H_M$  : Enthalpie de mélange.

$\Delta S_M$  : Entropie de mélange.

T : Température absolue.

Comme la contribution entropique, dans de tels mélanges, est faible, la miscibilité est alors conditionnée essentiellement par le signe, et l'intensité de la contribution enthalpique de mélange  $\Delta H_M$ .

Par contre dans le cas des petites molécules organiques, bien que  $\Delta H_m$  soit positif, le terme entropique, dû au désordre des composés à faible masse moléculaire, augmente considérablement, et la variation de l'enthalpie libre de mélange ( $\Delta G^M < 0$ ) serait en faveur de la miscibilité du système.

Pour palier à cet inconvénient, et induire la miscibilité d'un système polymérique, quelques auteurs ont proposé l'introduction de groupements

## 5.1. Identification des bandes caractéristiques:

Une des structures possibles du HPC, est schématisée en figure 5-1. Les figures 5-2 et 5-3, représentent respectivement, les spectres FTIR de l'hydroxypropyl cellulose, HPC, et du polyéthylène glycol, PEG.

Le dépouillement de ces spectres FTIR, nous a permis d'identifier les bandes caractéristiques<sup>[143,144]</sup>, tableaux 5-1 et 5-2, de chacun de ces polymères.

### 5.1.1. Bandes caractéristiques de HPC:

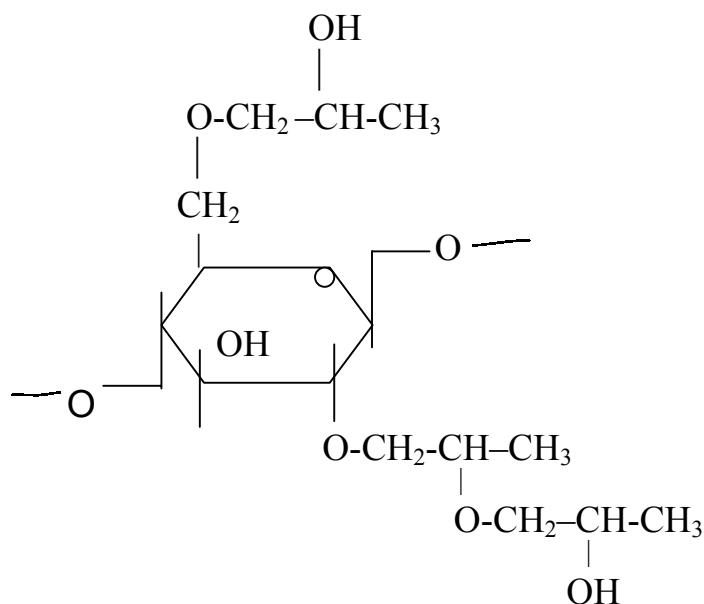


Figure 5-1 : structure possible de l'hydroxypropyl cellulose<sup>[54]</sup>.

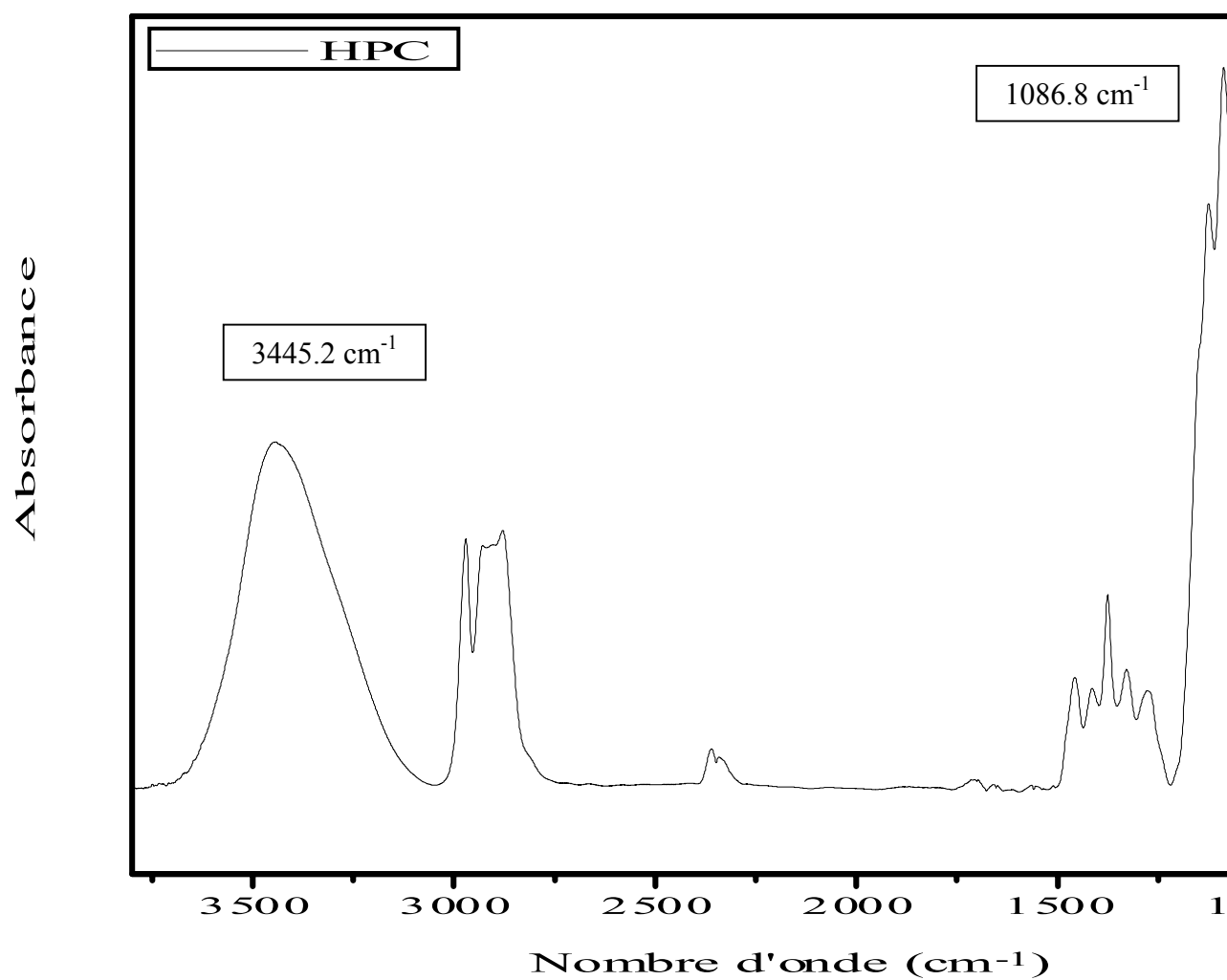
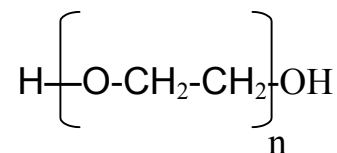


Figure 2: Spectre FTIR global de l'hydroxypropyl cellulose, dans la région 38

|                            |                                                                                                              |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1456.8                     | Vibration de déformation asymétrique des CH des méthyles.                                                    |
| 1413.9                     | Vibration de déformation des OH dans le plan.                                                                |
| 1374.6                     | Vibration de déformation symétrique des CH des méthyles.                                                     |
| 1327.2<br>1273.8           | Vibration de torsion et d'oscillation des méthylènes.                                                        |
| 1148-1122.3<br>1086-1053.2 | Vibration d'élongation sym. et asym. des C-O étheriques et cycliques.                                        |
| 984.21<br>943.24           | Vibration d'élongation asymétrique du cycle pyranose dans lequel C-C s'allonge durant la contraction de C-O. |
| 850.82<br>840.6            | Vibration d'élongation des C-C.                                                                              |
| 770-400                    | Vibration de déformation des C-C. (bande large)                                                              |

Tableau 5-1 : Bandes de vibrations caractéristiques de l'hydroxypropyl cellulose.

### 5.1.2. Bandes caractéristiques du PEG:



Polyéthylène glycol

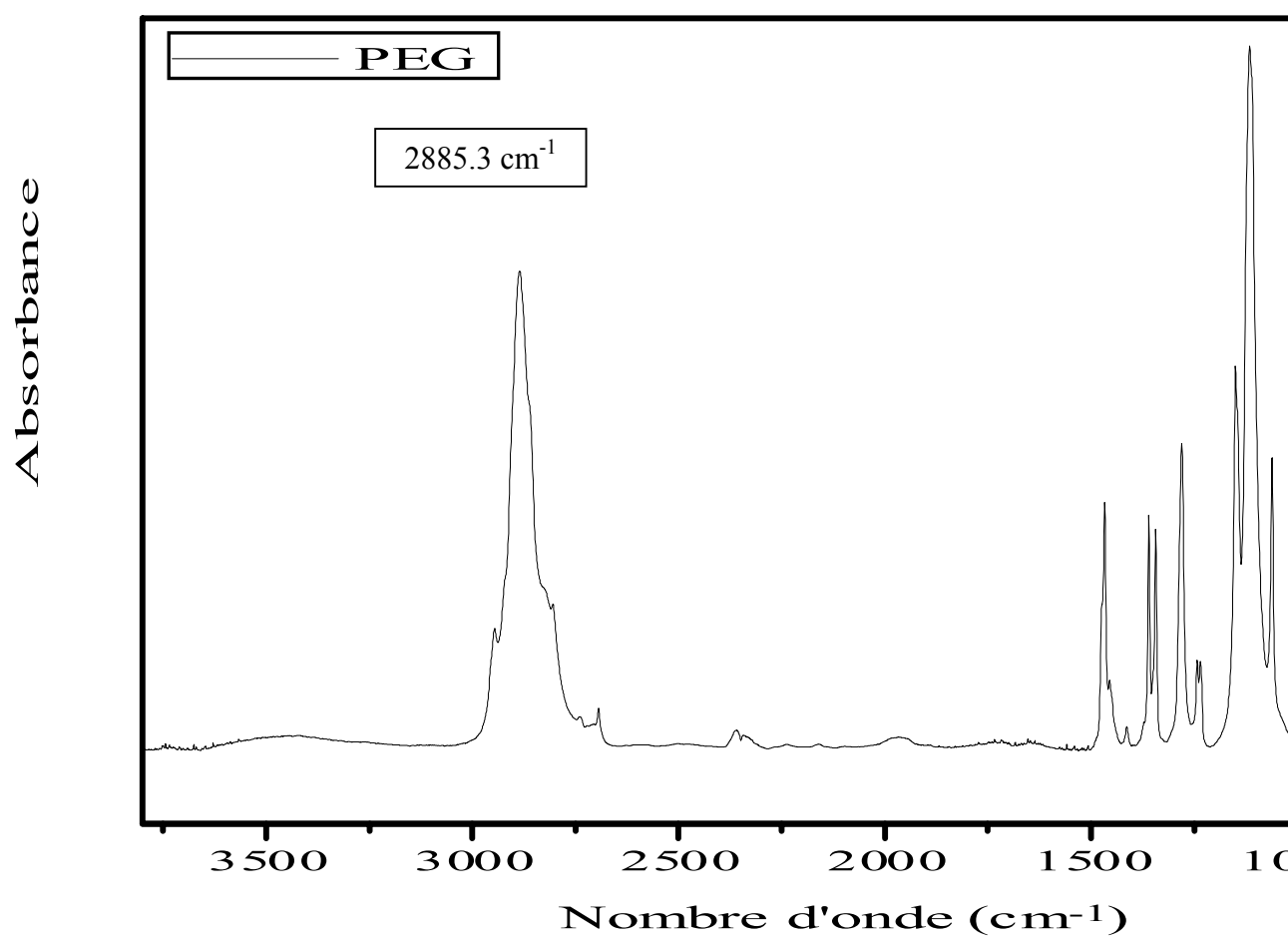


Figure 5-3: Spectre FTIR global du polyéthylène glycol, dans la région 3

|                                                |                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1473.5<br>1467<br>1455.3                       | Vibration de cisaillement des $\text{-CH}_2\text{-}$ .                                                                                                       |
| 1412.8<br>1371.7<br>1359.7                     | Vibration de déformation des OH dans le plan.                                                                                                                |
| 1343.3<br>1280.2                               | Vibration de torsion et d'oscillation des $\text{CH}_2$ .                                                                                                    |
| 1241.9<br>1234.7<br>1149.5<br>1114.3<br>1062.1 | Vibration d'élongation asymétrique des C-O-C (1270-1060 $\text{cm}^{-1}$ ).<br><br>Vibration d'élongation des C-O des alcools (1200-1000 $\text{cm}^{-1}$ ). |
| 964.12<br>947.41                               | Vibration d'élongation symétrique des C-O.                                                                                                                   |
| 842.52                                         | Vibration d'élongation des C-C.                                                                                                                              |

Tableau 5-2 : Bandes de vibrations caractéristiques du polyéthylène glycol.

homopolymères, ceci peut être dû aux conditions de mesure, à savoir la température de travail et échantillons sous formes de films, qui favorisent les formes associatives des hydroxyles<sup>[145]</sup>.

## **5.2. Etude du système HPC/PEG:**

Dans le mélange HPC/PEG, deux types d'associations sont susceptibles de se former à savoir :

- Hydroxyle-hydroxyle.
- Hydroxyle-éther.

Ainsi nous avons défini le domaine d'étude  $3700\text{cm}^{-1}$ - $3040\text{cm}^{-1}$ , relatif aux vibrations d'élongation des hydroxyles,  $\nu_e$  (O-H), du HPC et du PEG.

### **5.2.1. Région $3700\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ :**

Les homopolymères HPC et PEG contiennent dans leur structure chimique des groupements hydroxyles et éthers capables de développer des liaisons hydrogènes.

Dans le cas du système HPC/PEG, les interactions intermoléculaires, susceptibles de se former entre les différents segments de chaînes, sous forme de liaisons hydrogènes, peuvent être détectées dans la zone caractéristique des vibrations d'élongation des hydroxyles  $\nu_e$  (O-H).

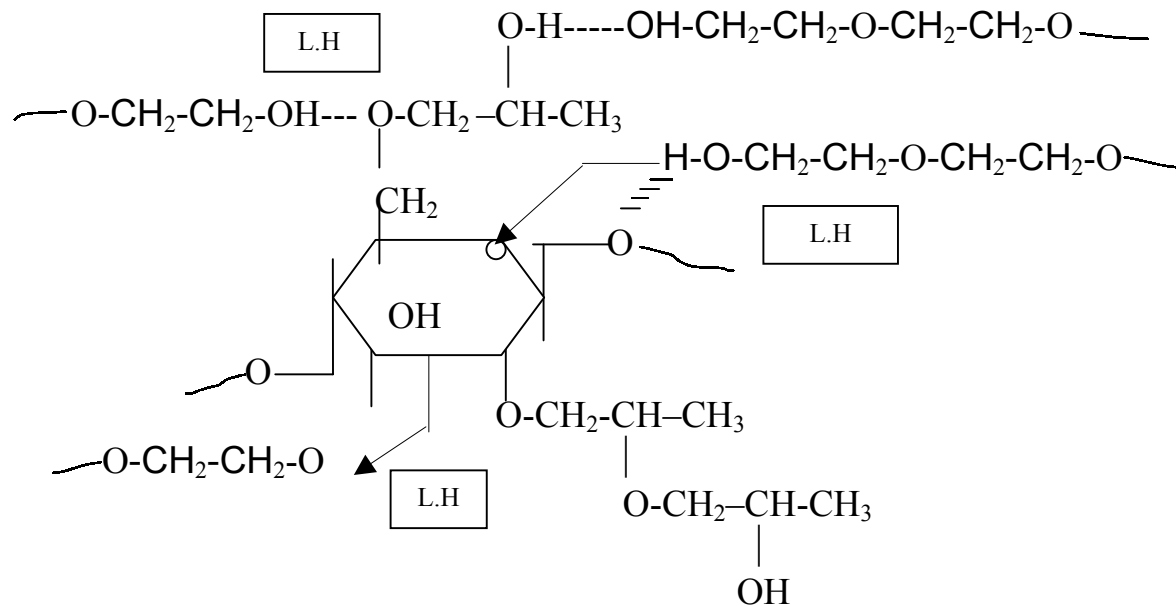


Diagramme I)

Associations intermoléculaires : hydroxyle-hydroxyle  
et hydroxyle-éther

Le domaine de vibration  $\nu_e(\text{O-H})$ , dans le cas de l'hydroxypropyl cellulose se présente dans la figure 5-4, sous forme d'une bande large 3700-3040 $\text{cm}^{-1}$ , centrée autour de 3445.2  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande s'élargit à mesure qu'on se déplace vers les nombres d'ondes les plus faibles.

A partir de cette même figure, on constate que la bande attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles, dans l'hydroxypropyl cellulose, diminue en intensité dans les trois rapports, (2/1,1/1,1/2), à mesure que la fraction en

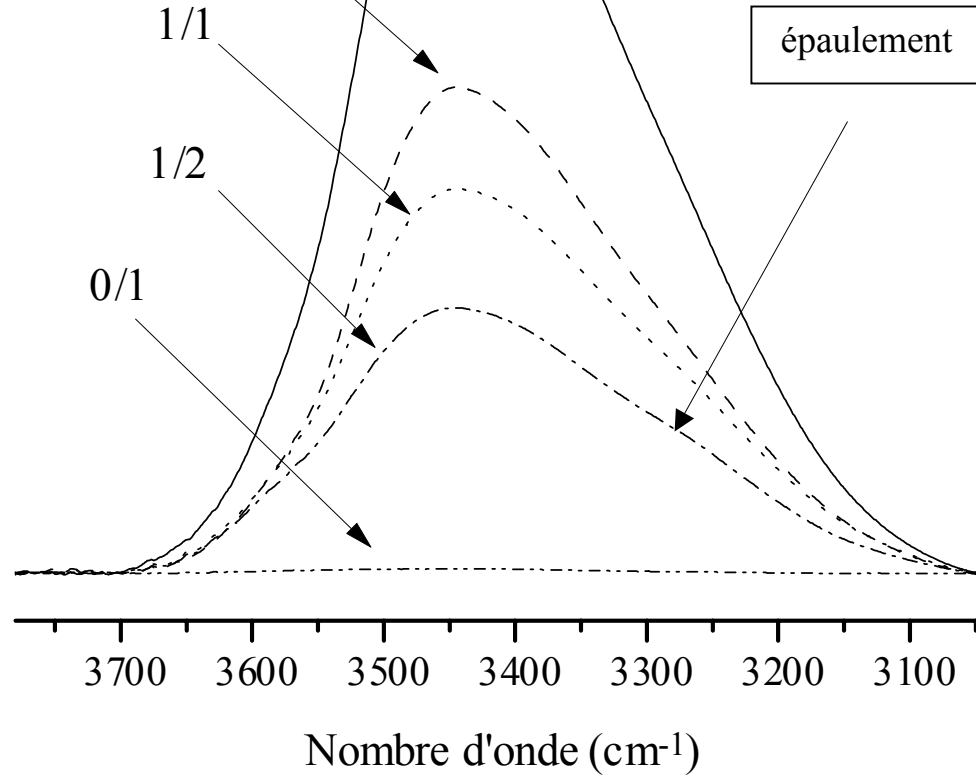


Figure 5-4 :

Spectre FTIR du PEG (0/1), du HPC (1/0) et de leurs mélanges de différents rapports (2/1,1/1,1/2), dans la région 3800-3040cm<sup>-1</sup>.

On a procédé d'abord à une évaluation théorique du nombre de pics élémentaires composant le spectre de l'homopolymère, hydroxypropyl cellulose dans cette région. Ainsi, après déconvolution du domaine  $3700\text{-}3040\text{cm}^{-1}$  dans le HPC, on relève la présence de trois bandes: la première à  $3601.8\text{cm}^{-1}$  attribuée aux hydroxyles libres, la seconde à  $3467.8\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux interactions hydroxyle-hydroxyle, et la dernière à  $3367.0\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux interactions hydroxyle-éther<sup>[146]</sup>.

On constate à partir du calcul des surfaces relatives, tableau 5-3, que les associations hydroxyle-éther dans le HPC, sont prépondérantes par rapport aux deux autres types d'interaction, en particulier la bande des hydroxyles libres qui présente un très faible pourcentage.

On observe, également, une diminution progressive de la surface du pic, attribuée aux interactions hydroxyle-éther dans le HPC, à mesure que la fraction en PEG, augmente dans le mélange. Cette diminution caractérise la rupture de ce type d'autoassociation, au profit de la formation d'interactions de type hydroxyle-hydroxyle et hydroxyles libres, ceci dans les trois rapports. Cependant, cette variation est plus prononcée à 75% en PEG dans le mélange.

|            |        |        |       |
|------------|--------|--------|-------|
| <i>1/1</i> | 3600.7 | 57.57  | 0.83  |
|            | 3469.0 | 160.53 | 31.80 |
|            | 3354.4 | 276.12 | 67.37 |
| <i>1/2</i> | 3598.1 | 64.54  | 1.47  |
|            | 3471.5 | 176.82 | 43.62 |
|            | 3334.9 | 256.66 | 54.89 |

Tableau 5-3: Résultats de la déconvolution du système HPC/PEG dans le domaine 3700-3040cm<sup>-1</sup>.

Un spectre de mélange peut être étudié qualitativement, par simple comparaison entre le spectre d'addition des constituants purs et celui du mélange.

- ✓ Dans le cas d'un système sans interactions, le spectre théorique d'addition, des constituants purs, sera identique à celui du mélange, on aura ainsi, deux spectres superposables.
- ✓ Dans le cas d'un système avec développement d'interactions, le spectre théorique d'addition et celui du mélange seront différents, à cause des liaisons qui s'établissent entre les deux constituants du mélange. Ces différences seraient soit, des déplacements, soit des atténuations ou des élargissements de bandes, ou de nouvelles bandes qui apparaîtraient éventuellement dans le spectre de mélange.

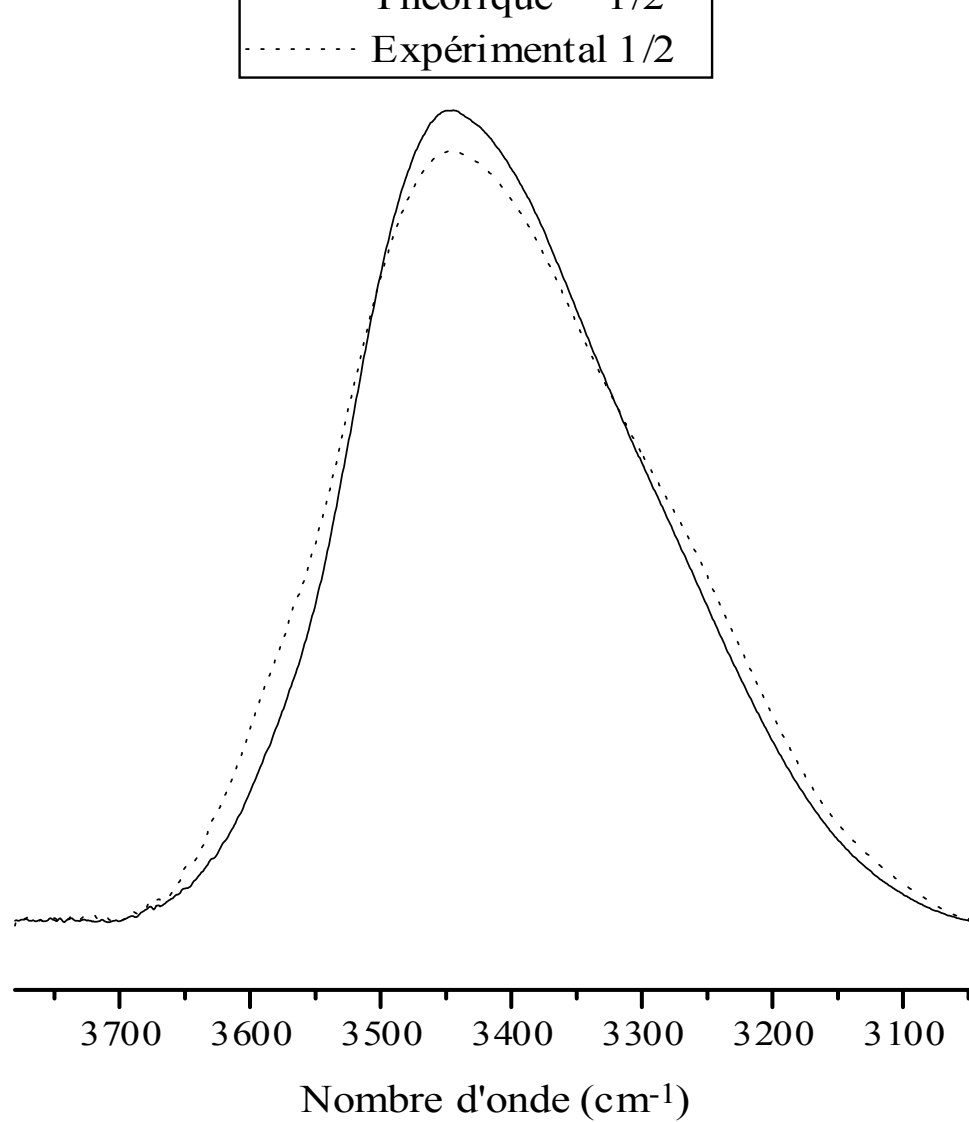


Figure 5-5:  
Spectre FTIR théorique et expérimental, du mélange HPC/PEG, dans la  
région 3700cm<sup>-1</sup>-3040cm<sup>-1</sup>

87 (1999).

- [6]. J. Chen, Y. Hang, H. Wang, J. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1285 (1998).
- [7]. T. Heinze, W.G. Glasser, *Am. Chemical. Society.*, 688, 1 (1996).
- [8]. M.E.R. Shanahan, Y. Auriac, *Polym.*, 39, 1155 (1998).
- [9]. P. Jandura, B. Riedl, B.V. Kokta, *Polym. Degrad. Stab.*, 70, 387 (2000).
- [10]. A. Dondos, *Macromolecules*, 26, 3966 (1993).
- [11]. G. Samaranayake, W.G. Glasser, *Carbohydr. Polym.*, 22, 1 (1993).
- [12]. W.D.Oliveira, W.G.Glasser, *J.Appl.Polym.*, 49, 1671 (1994).
- [13]. M.Hirrien, J.Desbrieres, M.Rinaudo, *Carbohydr.Polym.*, 31, 243 (1996).
- [14]. D. Charpentier, G. Mocanu, A. Carpov, S. Chapelle, L. Merle, G. Muller, *Carbohydr. Polym.*, 33 , 177 (1997).
- [15]. L. Yan, F. Qian, Q. Zhu, *Polym. Int.*, 50, 1370 (2001).
- [16]. J. Simon, H.P. Müller, R. Koch, V. Müller, *Polym. Degrad. Stab.*, 59,107 (1998).
- [17]. L. Jiang, G. Hinrichsen, *Die Angewandte Makromol.Chem.*, 253,193 (1997).
- [18]. L.L. Zhang, X.M. Deng, S.J. Zhao, Z.T. Huang, *Polym.*, 38, 6001 (1997).
- [19]. M. Nosiri, T. Kondo, *Macromolecules*, 29, 2392 (1996).
- [20]. J. Puls, *Macromolecules Symposia*, 120, 183 (1997).
- [21]. J. Kaloustian, A.M. Pauli, J. Pastor, *J. Therm. Anal.*, 48, 791 (1997).
- [22]. J.F. Masson, R.St.J. Manley, *Macromolecules*, 24, 6670 (1991).
- [23]. G.V. Reddy, M. Bohdaneckey, D. Staszewska, L. Huppenthal, *Polym.*, 29, 1894 (1988).
- [24]. J.H. Elliott, K.H. Horowitz, T. Hoodock, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2917 (1970).
- [25]. G. Yang, L. Zhang, H. Feng, *J. Memb. Sci.*, 161, 31 (1999)

- [32]. M.M. Coleman, P.C. Painter, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1307 (1997).
- [33]. L.G. Parada, L.C. Cesteros, E. Meaurio, I. Katime, *Polym.*, 39, 1019 (1998).
- [34]. N. Bouslah, R. Hammachin, F. Amrani, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 678 (1999).
- [35]. C.B. McCrystal, J.L. Ford, A.R. Rajabi-Siahboomi, *Thermochimica acta*, 294, 91 (1997).
- [36]. S.X. Zheng, J.Y. Huang, Y.C. Li, Q.P. Guo, *J. Polym. Sci. Part (A), Polym. Phys.*, 35, 1383 (1997).
- [37]. W.B.Wu, W.Y.Chui, W.B.Ziau, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 411 (1997).
- [38]. T.S.Ellis, *Macromolecules*, 28, 1882 (1995).
- [39]. J.C.Lee, H.Tazawr, T.Ikehara, T.Nishi, *J. Polym.*, 30, 327 (1998).
- [40]. I.Kaya, *Macromolecular reports*, 32, 377 (1995).
- [41]. E.G.fLezcano, D.R.Dearellano, M.G.Prolongo, *Polym.*, 39, 1583 (1998).
- [42]. F.Amrani, J.M.Hung, H.Morawetz, *Macromolecules*, 13, 649 (1980).
- [43]. D.Papanagopoulos, A.Dondos, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 439 (1994).
- [44]. F.Abe, Y.Einaga, H.Yamakawa, *Macromolecules*, 24, 4423 (1991).
- [45]. A.Dondos, H.Benoit, *Macromol. Chem.*, 176, 3441 (1975).
- [46]. J.A.Moore, P.G.Mehta, *Macromolecules*, 28, 444 (1995).
- [47]. N.Nishioka, Y.Nakano, T.Hirota, N.Fujiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1203 (1996).
- [48]. S.Y.Wu, R.Varadaraj, C.A.Steiner, *J. Phys. Chem.*, 100, 17316 (1996).
- [49]. N.Nishioka, M.Tabata, M.Saito, N.Kishigami, M.Iwamoto, M.Uno, *Polym. J.*, 29, 508 (1997).
- [50]. J.E.Sealey, C.E.Frazier, G.Samaranayake, W.G.Glasser, *J. Polym. Sci. part (B), Polym. Phys.*, 38, 486 (2000).
- [51]. W.G.Glasser, G.Samaranayake, M.Dumay, V.Dave, *J. Polym. Sci. part (B), Polym. Phys.*, 33, 2045 (1995).

- [59]. N.Sarkar, *Polym*, 25, 481 (1984).
- [60]. R.E.Reeves, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 6, 107 (1951), *J. Am. Chem.Soc.*, 71, 215 (1949).
- [61]. H.Staudinger, *Hochmolekulare Substanzen*, Springer, Berlin (1930).
- [62]. H.Mark, *Der Feste Korper*, Hirzel, Leipzig, 103 (1938).
- [63]. R.Houwink, *S.Prakt.Chem.*, 15,157 (1940).
- [64]. M.Daoud, J.P.Cotton, B.Farnoux, G.Jannink, G.Sarma, H.Benoît, R.Duplessix, C.Picot, P.G.de Gennes, *Macromolecules*, 8, 804 (1975).
- [65]. P.G.de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N Y (1985).
- [66]. A.Dondos, C.Tsitsilianis, *Polym. Inter.*, 28, 151 (1992).
- [67]. A.Dondos, D.Papanagopoulos, *Polym.*, 36, 365 (1995).
- [68]. A.Dondos, P.Skondras, E.Pierri, H.Benoit, *Makromol. Chem.*, 184, 2153 (1983).
- [69]. E.Pierri, A.Dondos, *Eur. Polym. J.*, 23, 347 (1987).
- [70]. A.Dondos, E.Pierri, I.Skartsis, Ch.Economou, *Makromol. Chem.*, 189, 1685 (1988).
- [71]. A.Ghijssels, N.Groesbee, J.Raadsen, *Polym.*, 25, 463 (1984).
- [72]. H.Eyring, *J.Chem.Phys*, 4, 283 (1936).
- [73]. A.K.Kundu, S.S.Ray, B.Adhikari, S.Maiti, *Eur. Polym. J.*, 22, 369 (1986).
- [74]. G.Staikos, G.Bokias, *Makromol. Chem.*, 192, 2649, (1991).
- [75]. T.Petrova, I.Rashkov, V.Yu.Baranovsky, G.Borisov, *Eur. Polym. J.*, 27, 189 (1991).
- [76]. I.Iliopoulos, R.Aubert, *Macromolecules*, 24, 2566 (1991).
- [77]. I.Iliopoulos, R.Aubert, *Polym. Bull.*, 13, 171 (1985).
- [78]. J.Cohen, Z.Priel, Y.Robin, *J. Chem. Phys.*, 88, 7111 (1988).
- [79]. W.J. Moore, *Physical Chemistry* 4<sup>th</sup> eds., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1972).

- [87]. M.Bohdanecky, J.Kovar, *Viscosity of polymer solutions*, A.D.Jenkins eds (1982).
- [88]. E.D.Klug, *J. Polym. Sci.*, 36, 491 (1971).
- [89]. A.Immaneni, A.L.Kuba, A.J.MchHugh, *Macromolecules*, 30, 4613 (1997).
- [90]. H.Yang, P.Zhu, S.Wang, Q.Guo, *Eur. Polym. J.*, 34, 463 (1998).
- [91]. F.Eirich, J.Riseman, *J. Polym. Sci.*, 4, 417 (1949).
- [92]. *Polymer Handbook* 2<sup>nd</sup> Ed. J.Brandrup, E.H.Immergut eds (1975).
- [93]. S.H.Maron, R.B.Reznik, *J. Polym. Sci.*, 7, 309 (1969).
- [94]. F.Cilurzo, P.Minghetti, A.Casiraghai, L.Montanari, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 1662 (2000).
- [95]. I.Dort, *Polym.*, 29, 490 (1988).
- [96]. B.Lanska, M.Bohdanecky, J.Sebeda, Z.Tuzar, *Eur. Polym. J.*, 14, 807 (1978).
- [97]. N.Howard, M.B.Huglin, R.W.Richards, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1525 (1972).
- [98]. A.A.Miller, *Macromolecules*, 11, 859 (1978).
- [99]. A.A.Miller, *J. Polym. Sci.*, 6, 249 (1968).
- [100]. A.A.Miller, *J. Polym. Sci.*, 1095 (1964).
- [101]. K.Monkos, *Biochimica Biophysica Acta*, 1339, 304 (1997) .
- [102]. K.Monkos, B.Turezynski, *Inter. J. Bio. Macromolecules*, 26, 155 (1999).
- [103]. K.Monkos, *Biophysical Chemistry*, 85, 7 (2000).
- [104]. W.R.Krigbaum, F.T.Wall, *J. Polym. Sci.*, 5, 505 (1950).
- [105]. W.Philippoff, *J. Polym. Sci.*, 70, 827 (1937).
- [106]. L.H.Cragg, C.C.Bigelow, *J. Polym. Sci.*, 16, 177 (1955).
- [107]. E.H.Catsiff, W.A.Hewett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 30 (1962).
- [108]. G.R.Williamson, B.Wright, *J. Polym. Sci.*, 3, 3885 (1965).

- [115]. K.K.chee, *Eur. Polym. J.*, 26, 423 (1990).
- [116]. D.J.Walsh, G.L.Cheng, *Polym.*, 25, 495 (1984).
- [117]. M.Bosma, G.ten Brinke, T.S.Ellis, *Macromolecules*, 21, 1465 (1988).
- [118]. M.Opalicki, H.J.Mencer, *Eur. Polym. J.*, 28, 5 (1992).
- [119]. Z.Sun, W.Wang, Z.Feng, *Eur. Polym. J.*, 28, 1259 (1992).
- [120]. P.Zhu., *Eur. Polym. J.*, 33, 411 (1997).
- [121]. M.He, W.Chen, X.Tong, *Polym. Phys.*, Fudan University Press, (1990).
- [122]. R.Garcia, O.Melad, C.M.Gomez, J.E.Figueruelo, A.Campos, *Eur. Polym. J.*, 35, 47 (1999).
- [123]. A.Lassoued, *Thèse de Magister*, USTHB (1983).
- [124]. E.Pierri, D.Papanagopoulos, A.Dondos, *Coll. Polym. Sci.*, 275,709 (1997).
- [125]. H.Yang, P.Zhu, S.Wang, Q.Guo, *Eur. Polym. J.*, 34, 463 (1998).
- [126]. A.A.Abdel-Azim, W.Y.Boutros, E.M.Abdel-Bary, *Polym.*, 39, 2543 (1998).
- [127]. Z.Benabdelghani, R.Belkhiri, S.Djadoun, *Polym. Bull.*, 35, 329 (1995).
- [128]. E.G.Crispim, A.F.Rubira, E.C.Muniz, *Polym.*, 40, 5129 (1999).
- [129]. A.Dondos, H.Benoit, *Makromol. Chem.*, 176, 3441 (1975).
- [130]. R.Garcia, C.M.Gomez, I.Porcar, J.E.Figueruelo, A.Campos, *Eur. Polym. J.*, 33, 1723 (1997).
- [131]. R.Tejero, V.Soria, A.Campos, J.E.Figueruelo, C.bad, *J. liq. Chromatogr.*, 9, 711 (1986).
- [132]. V.Soria, A.Campos, R.Tejero, J.E.Figueruelo, C.Abad, *J. liq. Chromatogr.*, 9, 1105 (1986).
- [133]. P.C.Hugelin, A.Dondos, *Makromol. Chem.*, 126, 206 (1969).
- [134]. A.Dondos, E.Pierri, *Polym. Bull.*, 16, 567 (1986).
- [135]. P.J.flory, “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca, N Y (1953).

- [143].G.Socrates, ‘*Infrared Characteristic Group Frequencies*’, John Wiley and Sons, (1980).
- [144].R.M.Silverstein,G.C.Bassler,T.C.Morrill, ‘*Spectroscopic Identification of Organic Compounds*’, 5<sup>th</sup> Ed.Wiley Inc.(1991).
- [145].J.Y.Lee, P.C.Painter, M.M.Coleman, *Macromolecules*, 21, 346 (1988).
- [146].C.J.Serman, Y.Xu, P.C.Painter, M.M.Coleman, *Polym.*, 32, 3 (1991).