

# Solutions et gels polymères

Marguerite Rinaudo

**Résumé** Cet article décrit les propriétés originales des polymères hydrosolubles dont celles des polyélectrolytes, en prenant pour exemples les polysaccharides naturels ou modifiés, ainsi que les principales techniques de caractérisation de ces polymères qui sont souvent utilisés comme épaississants. Certains de ces polymères conduisent à des gels physiques, dont les mécanismes de formation sont brièvement abordés.

**Mots-clés** **Polymère hydrosoluble, polyélectrolyte, gel physique, épaississant, gélifiant.**

**Abstract** **Polymeric solutions and gels**

The original properties of water soluble polymers and especially of polyelectrolytes with some examples chosen among natural or chemically modified polysaccharides, and the main techniques applied to characterize these polymers often used as thickeners are described in this paper. Some of these polymers give physical gels for which the mechanism of formation is briefly described.

**Keywords** **Water-soluble polymer, polyelectrolyte, physical gel, thickener, gel forming polymer.**

Les polymères en solution ont très généralement des propriétés physiques originales par rapport aux petites molécules ; nous nous limitons ici à l'étude du comportement en solution des polymères hydrosolubles, à leur caractérisation, en choisissant comme exemple de comportement celui des polymères naturels (comme les carraghénanes ou les alginates extraits des algues marines), des polysaccharides de biosynthèse (xanthane ou gellane, produits par des bactéries) ou des polysaccharides modifiés (alkylchitosane, méthylcellulose). Parmi ces polymères, et en fonction des conditions thermodynamiques, certains conduisent à la formation de gels physiques stabilisés par des liaisons coopératives interchaînes.

## Comportement des polymères en solution

### Les différentes classes de polymères hydrosolubles

- Les polymères hydrosolubles sont obtenus :
- soit par synthèse à partir de monomères hydrophiles (par exemple, le polyacrylamide), soit par modification chimique (par exemple par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) conduisant à l'alcool polyvinylique) ;
  - soit par extraction à partir d'une substance végétale (plantes, algues) ou animale (crustacés, crête de coq...) : il s'agit de polymères de biosynthèse mais dont les caractéristiques dépendent des conditions climatiques, de l'âge, etc. ;
  - soit par biosynthèse à l'aide de micro-organismes (bactéries ou champignons) : il est plus facile de contrôler les conditions de fermentation, d'isolement et de purification de ces polysaccharides [1-2].

Ces polymères sont neutres ou portent des sites ionisables distribués le long de la chaîne ; dans ce dernier cas, ils sont appelés polyélectrolytes et sont ionisés dans un solvant polaire de constante diélectrique élevée (souvent l'eau).

### Les polyélectrolytes

Un exemple simple de polyélectrolyte serait celui du poly(acide acrylique). Ce polyacide a un degré d'ionisation ( $\alpha$ ) qui dépend du pH ; à pH = 7,5, par addition de NaOH, on obtient le polyacrylate de sodium ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-$ ) qui est totalement dissocié en solution dans l'eau. Ces systèmes acquièrent des propriétés originales associées à l'établissement d'un potentiel électrostatique élevé qui contrôle la distribution des ions compensateurs (ici  $\text{Na}^+$ ) autour du polyanion. Le potentiel élevé distingue les polyélectrolytes des électrolytes simples ; de plus, une symétrie cylindrique indépendante du degré de polymérisation<sup>(1)</sup> (dès que DP est supérieur à ~15) permet de décrire ce potentiel, l'activité des ions compensateurs et les interactions électrostatiques à courte et moyenne portées (de l'ordre de la longueur de Debye).

Les propriétés électrostatiques sont caractérisées par le paramètre de charge  $\lambda$  avec :

$$\lambda = v e^2 / D h k T = (\alpha / b) l_B \quad (1)$$

avec  $v$  le nombre de sites ionisés sur une longueur  $h$  du polymère,  $(v/h) = (\alpha/b)$  pour un homopolymère dont  $b$  est la longueur de l'unité de répétition (par exemple  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-$  pour le poly(acide acrylique)) et  $\alpha$  le degré de neutralisation du polyacide,  $e$  la charge de l'électron et  $kT$  le terme de Boltzmann,  $l_B$  la longueur de Bjerrum, égale à 0,72 nm à 25 °C dans l'eau.  $\lambda$  est très faible pour la forme acide (en raison de l'autodissociation du polyacide) et maximum pour la forme de sel de sodium. Dans le cas du poly(acrylate de sodium),  $b = 0,25$  nm et  $\lambda = 2,8$ . Le coefficient d'activité des ions compensateurs est prédit égal à  $\gamma = 1/(2 z \lambda)$ , avec  $z$  la valence de l'ion compensateur. On a donc un coefficient d'activité de 0,18 et 0,09 pour le sodium et le calcium dans une solution de polyacrylate de sodium et de calcium, respectivement. Le potentiel électrostatique augmente avec le taux d'ionisation et dépend donc également du pH ; il en découle une influence sur le pK, qui serait déterminé à partir des valeurs de pH prises sur la courbe de

neutralisation. Le seul pK significatif pour un polyélectrolyte est le pK<sub>0</sub> ou pK intrinsèque, qui doit être obtenu par extrapolation à densité de charge nulle pour le polyion [3].

Le potentiel de Coulomb est à l'origine des répulsions électrostatiques interchaînes en absence d'électrolyte simple conduisant à un réseau électrostatique mis en évidence par la présence d'un pic de corrélation en diffusion du rayonnement (rayon X, neutrons ou diffusion de lumière selon la concentration en polymère) [4]. Il justifie également le comportement original lorsqu'on représente la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère (figure 1) [5].

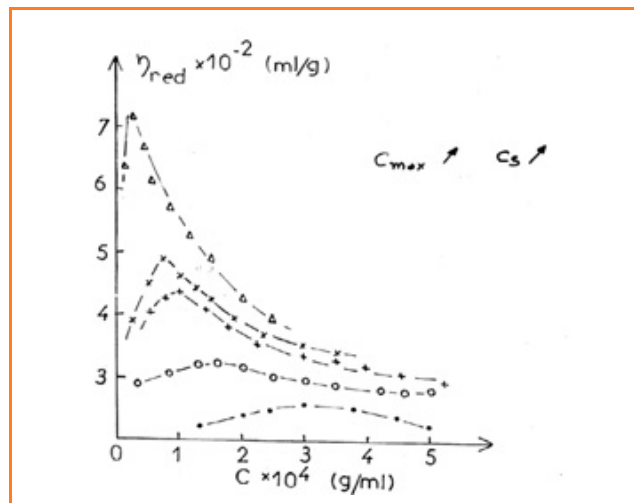


Figure 1 - Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polygalacturonate de sodium (Cp) en solution aqueuse et en présence de différentes concentrations en NaCl. Cs =  $\Delta$   $10^{-5}$  M,  $\times$   $5 \times 10^{-5}$  M,  $+$   $10^{-4}$  M,  $\circ$   $2 \times 10^{-4}$  M,  $\bullet$   $5 \times 10^{-4}$  M [5].

La portée des interactions électrostatiques peut être assimilée à la longueur de Debye ; l'ajout de sels joue donc un rôle sur l'écrantage des charges ioniques portées par le polymère puisqu'il réduit la portée des interactions. Dès lors, le potentiel électrostatique se limite à des répulsions intra-chaînes qui conduisent à une diminution des dimensions de la chaîne à concentration faible en polymère lorsque la concentration ionique augmente. Cette évolution est caractérisée par le coefficient de volume exclu électrostatique et par la contribution électrostatique à la longueur de persistance (Le). Les dimensions des chaînes, de même que la viscosité intrinsèque, sont bien décrites en prenant en compte ces deux facteurs [6].

En excès d'électrolyte ajouté à une solution de polyélectrolyte (0,1 M en électrolyte 1-1), le polymère chargé a un comportement qui se rapproche de celui d'un polymère neutre et peut être caractérisé en utilisant les techniques classiques de la physico-chimie macromoléculaire (viscosimétrie, diffusion de la lumière, chromatographie d'exclusion stérique (SEC)). Une propriété complémentaire est l'apparition d'une sélectivité ionique lorsque le paramètre de charge  $\lambda$  est supérieur à 1 ; il a clairement été montré que cette limite correspond à la formation de paires d'ions avec perturbation des couches d'hydratation [7].

### Viscosité des solutions et relation avec les caractéristiques moléculaires

Une technique très utilisée par les polyméristes est la viscosimétrie, c'est-à-dire la détermination de la viscosité d'une

solution de polymères qui est reliée à la masse molaire et à la conformation des chaînes en solution [8]. On prépare des solutions à concentration variable en polymère et on reporte graphiquement la variation (qui est linéaire en régime dilué) de la viscosité réduite  $[(\eta - \eta_0)/(\eta_0 C)]$  en fonction de la concentration en polymère (C en g/mL) selon la relation de Huggins :

$$\eta_{sp}/C = (\eta - \eta_0)/(\eta_0 C) = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (2)$$

avec  $\eta$  la viscosité de la solution de polymère,  $\eta_0$  la viscosité du solvant,  $k'$  la constante de Huggins, égale à 0,4 en bon solvant.  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque du polymère (en mL/g) représentant le volume spécifique hydrodynamique du polymère ; elle est obtenue par extrapolation à dilution infinie de la viscosité réduite. Ce paramètre permet, en une première approximation, une estimation de la concentration critique de recouvrement  $C^{*(2)}$  ( $C^* \sim [\eta]^{-1}$ ). La relation (2), valable en régime dilué, peut être développée pour l'ensemble du domaine de concentration [9] ; cette relation permet de relier la viscosité d'une solution de polymère obtenue à gradient de vitesse nulle au paramètre de recouvrement  $C[\eta]$  :

$$\eta_{sp} = [\eta]C [1 + k_1 [\eta]C + k_2 ([\eta]C)^2 + k_3 ([\eta]C)^3] \quad (3)$$

avec  $k_1 = 0,4$ ,  $k_2 = k_1^2/2$  !,  $k_3 = k_1^3/3$  !

Généralement, on utilise une technique d'écoulement à travers un viscosimètre capillaire ; cependant, cette méthode ne permet pas de contrôler le gradient de vitesse, qui joue un rôle important sur la viscosité mesurée pour un fluide non newtonien (ce qui est souvent le cas pour les polymères semi-rigides de masse molaire élevée, soit  $M > 500\,000$  g/mol). La viscosité intrinsèque est reliée à la masse molaire par une relation empirique, la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] \text{ (mL/g)} = KM^a \quad (4)$$

K et a sont des paramètres caractéristiques du polymère étudié, du solvant utilisé et de la température ; K est relié aux dimensions de la chaîne et « a » à sa conformation (a = 0,5 pour une chaîne flexible en solvant  $\theta$  et augmente en bon solvant ; a = 0 pour une sphère rigide et tend vers 2 pour une macromolécule rigide ; a ~ 1 pour un polymère semi-rigide tel que le polysaccharide xanthane).

### Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Il s'agit d'une chromatographie liquide sur un support poreux constitué par un polymère réticulé dont les pores sont calibrés ; cette technique, qui a vu le jour en 1966, permet d'établir la courbe de distribution en masse molaire des polymères. L'éluion d'un polymère en solution diluée conduit à un partage entre la phase liquide et le volume poreux sur la base du volume hydrodynamique ( $V_H$ ) du polymère ( $V_H \sim [\eta]M = KM^{a+1}$ ). Les molécules ayant le volume le plus faible sont éluées en dernier. Pour l'analyse chromatographique, le détecteur de base est généralement un réfractomètre différentiel (donnant la concentration en polymère), auquel on peut ajouter un détecteur de diffusion de la lumière multi-angle (donnant la masse molaire et le rayon de giration) et un viscosimètre capillaire. Un étalonnage permet de relier le volume hydrodynamique du polymère au volume d'éluion pour un solvant donné et à une température donnée ; il est utilisé lorsque l'on n'utilise qu'un détecteur réfractométrique. Si les paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink sont

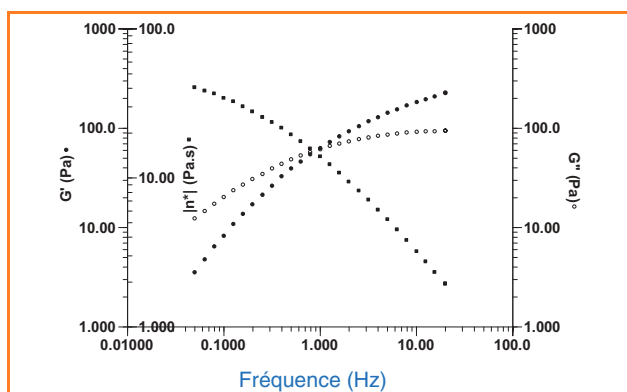


Figure 2 - Comportement rhéologique en régime linéaire pour une solution de hyaluronane à 20 g/L en solution de NaCl 0,15 M à 37 °C.

connus pour le polymère élué, on obtient la courbe de distribution en masse molaire du polymère et il est ainsi possible de calculer les masses molaires moyennes (en nombre  $M_n$  et en masse  $M_w$ , en particulier). L'utilisation d'un détecteur de diffusion de la lumière évite d'avoir recours à un étalonnage préalable.

### Rhéologie des solutions de polymère

L'analyse rhéologique des solutions de polymère caractérise le comportement viscoélastique du système, très utilisé dans les applications des polymères. Ce comportement peut être étudié en mode écoulement, en fonction du gradient de vitesse de cisaillement ( $\dot{\eta}(\dot{\gamma})$  déjà mentionné) et en mode dynamique. Dans ce cas, les modules  $G'$  (module de conservation en relation avec le caractère élastique de la solution) et  $G''$  (module de perte reflétant le caractère visqueux de la solution) sont étudiés dans le régime linéaire en fonction de la fréquence de déformation imposée ( $\omega$  en rad/s ou en Hz). La dynamique du système est caractérisée par des courbes telles que représentées *figure 2*.

Pour une solution de polymères enchevêtrés,  $G' < G''$  à basse fréquence et  $G' > G''$  à haute fréquence au-dessus d'une fréquence caractéristique ( $\omega_0$ ),  $\omega_0$  diminue et les modules augmentent quand la concentration en polymère augmente. Ce type de courbe caractérise le comportement dynamique d'une solution de polymère bien mis en évidence dans le cas de la viscosupplémentation<sup>(3)</sup> avec des solutions de hyaluronane dans le cas d'arthrose.

### Gels physiques de polysaccharides

De nombreux polysaccharides naturels forment des gels en relation directe avec les conditions thermodynamiques. Ils ont un comportement original par rapport aux gels chimiques (*figure 3a*) qui ont une élasticité entropique associée à l'existence de chaînons flexibles entre points de réticulation covalents [10]. Ce sont en effet des gels physiques (*figure 3b*) dont les nœuds de réticulation sont des zones de jonction plus ou moins longues, résultant d'interactions secondaires, qui sont réversibles par nature. Quelques-uns de ces systèmes sont décrits ci-après [11-12].

#### Pontage ionique : alginates, pectines

Deux systèmes sont bien décrits dans le domaine des polysaccharides : les pectines, extraites des pulpes d'agrumes, qui sont des polymères dont la structure est constituée

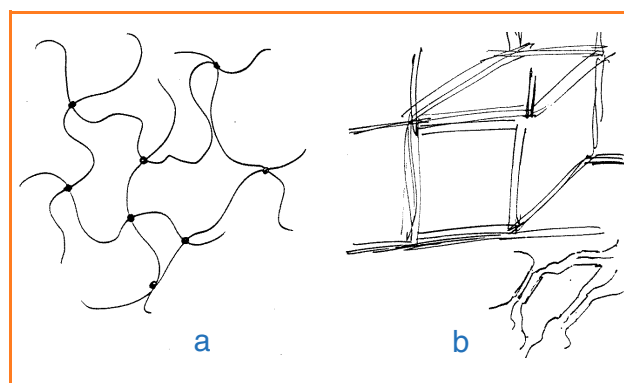


Figure 3 - Représentation schématique d'un gel chimique (a) et d'un gel physique rigide (b).

de blocs d'acide D-galacturonique partiellement méthoxylé (estérifié). Les pectines à faible degré d'estérification forment des gels en présence d'ions calcium de même que les alginate, extraits d'algues marines, qui sont des copolymères à blocs dont l'un des blocs est constitué d'acide L-guluronique [13]. La configuration de ces acides uroniques (groupe  $\text{COOH}$  en position C-6) conduit à la formation d'un complexe spécifique avec des cations bivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  en particulier). La formation du gel est bien mise en évidence par rhéologie comme le montre la *figure 4* ; les modules sont alors indépendants de la fréquence de déformation.

La zone de jonction nécessite 4 à 5 cations pour être stable ; ce mécanisme a été appelé « modèle de la boîte à œufs » (*figure 5*). Le mécanisme procède en deux étapes : formation de dimères d'hélices  $2_1$ , puis association de dimères. L'ion  $\text{Mg}^{+2}$ , plus petit, ne forme pas de dimère ni de gel. La stabilité des gels dépend de la longueur des blocs carboxyliques, de la distribution des sites carboxyliques le long des chaînes polymères, de la configuration des acides uroniques, de la nature des cations et de la présence de sels extérieurs. La réticulation est un mécanisme réversible ; on déplace les ions bivalents par un excès d'ions monovalents. Les gels d'alginate ou de pectines sous forme de leur sel de calcium peuvent être mis en œuvre sous forme de billes, de fibres ou de films. Les fibres sont utilisées dans des pansements hémostatiques par exemple, les billes servent à encapsuler des bactéries ou des levures et deviennent des réacteurs produisant différents types de métabolites [14-17].

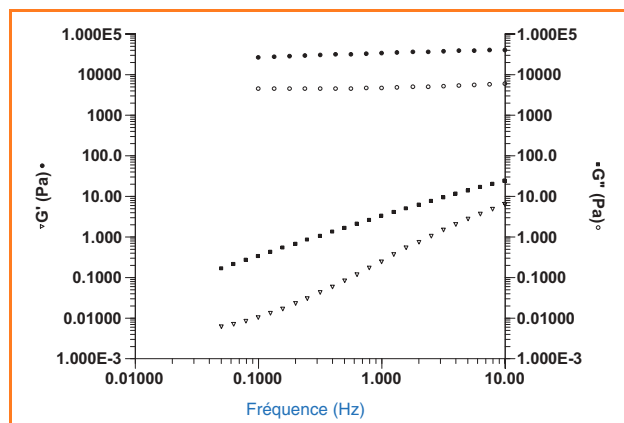


Figure 4 - Module de conservation  $G'(\omega)$  et module de perte  $G''(\omega)$  pour un alginate à 20g/L dans l'eau à 25 °C sous forme sel de sodium ( $\nabla$ ,  $\blacksquare$ ) et en présence d'ions calcium ( $\bullet$ ,  $\circ$ ).

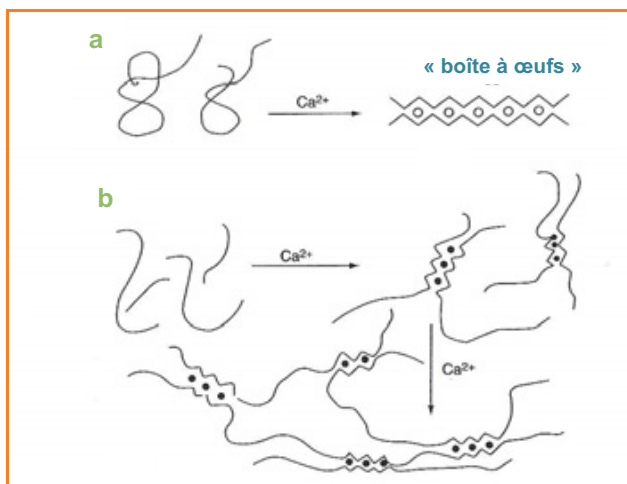
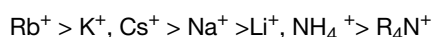


Figure 5 - Mécanisme de réticulation des alginate.

(a) Formation de la boîte à œufs : les œufs (les ions calcium) pontent deux segments hélicoïdaux d'acides guluroniques avec formation d'un réseau de liaisons de coordination. Le même mécanisme s'appliquerait à la formation de gels de pectines déméthylées en présence de calcium ; (b) Formation d'un réseau 3D.

### Gels thermoréversibles : carraghénane, gellane, mélanges de polysaccharides

Les carraghénanes sont des polysaccharides extraits d'algues marines ; les  $\kappa$ -carraghénanes, et à un degré moindre les  $\iota$ -carraghénanes, sont des gélifiants souvent utilisés dans le domaine alimentaire (figure 6). Il s'agit de polysaccharides sulfatés de type copolymère alterné (constitués d'anhydrogalactose et de galactose sulfate). Nous avons établi le mécanisme de gélification des  $\kappa$ -carraghénanes (avec un groupe sulfate par disaccharide), qui est un processus en deux étapes dépendant de la concentration ionique de la solution et de la nature des cations, en particulier monovalents. En augmentant la concentration ionique, on réduit les répulsions électrostatiques interchaînes permettant la formation de doubles hélices qui s'associent pour former un réseau 3D. Ces gels, qui sont connus pour être préférentiellement stabilisés en présence d'ions potassium, suivent la sélectivité ionique [18] :



Les différentes phases du système (pelote-hélice, sol-gel) sont bien décrites par le diagramme de phases que nous avons établi [18]. Le  $\iota$ -carraghénane contient deux sulfates et conduit à des gels beaucoup moins rigides que les  $\kappa$ -carraghénanes. Ces polymères sont surtout utilisés comme

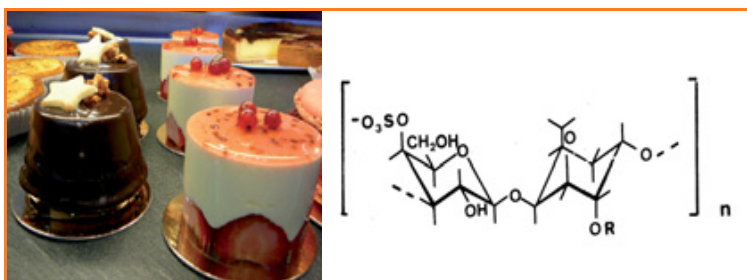


Figure 6 - Le  $\kappa$ -carraghénane (gélifiant E407) est un additif utilisé dans de nombreuses applications alimentaires comme gélifiant et/ou stabilisant (lait chocolaté, crème glacée...) [14].

gélifiants dans le domaine des produits alimentaires lactés. Les gels sont stabilisés par un ensemble de liaisons hydrogène, détruites par augmentation de température ; on observe une transition gel-sol qui est associée à une transition hélice-pelote.

Le gellane est un polysaccharide bactérien qui, après désacylation, conduit à un gel rigide concurrençant l'agarose comme support de cultures bactériologiques ; il forme un gel par un mécanisme analogue à celui des  $\kappa$ -carraghénanes [19]. Cette gélification résulte d'un équilibre entre les répulsions électrostatiques interchaînes et les attractions par liaisons hydrogène coopératives. La stabilité des gels dépend donc de la structure moléculaire, de la température, de la concentration ionique, de la nature des cations et des anions (en particulier, l'iode stabilise la double hélice et inhibe la formation du gel).

Le mélange de polymères de structures différentes conduit généralement à une séparation de phases ; cependant, certains mélanges de polysaccharides hydrosolubles conduisent à la formation d'un gel physique lié à une interaction coopérative (par ponts hydrogène) entre les deux polymères. L'exemple le plus étudié est le mélange de xanthane et de galactomannane [20].

### Gels thermo-inductibles (auto-associatifs) : alkylchitosane, méthylcellulose

Par modification chimique, on peut obtenir des polysaccharides amphiphiles qui sont susceptibles de former un gel thermosensible par attraction entre les parties hydrophobes des molécules. Les alkylchitosanes greffés avec des chaînes de longueur C12 sont des polycations et les gels se forment en présence de sels, à pH acide [21]. Les méthylcelluloses, obtenues par réaction en phase hétérogène avec un degré de substitution<sup>(4)</sup> de l'ordre de 1,7, se comportent comme des copolymères à blocs (constitués de blocs hydrophobes de triméthylglucoses et de segments hydrophiles à taux de substitution plus faibles). Il a été démontré que la gélification est un mécanisme en deux étapes : lorsque la température augmente entre 35 et 50 °C, il se forme un gel clair et mou suivi par la formation d'un gel beaucoup plus rigide et turbide à  $T > 50$  °C [22]. Ces polymères sont utilisés également dans le domaine alimentaire.

### Complexes polyélectrolytes

Le mélange de polycations et de polyanions en solution diluée conduit généralement à une séparation de phases. Ces complexes ont été étudiés en particulier par le groupe de V. Kabanov à Moscou [23]. Actuellement, les interactions électrostatiques fortes sont mises à profit dans la formation de complexes multicouches permettant l'encapsulation d'enzymes ou de médicaments et le contrôle des cinétiques de relargage [24].

### Reconnaissance spécifique AD/CD

Des assemblages supramoléculaires ont été élaborés par modification chimique du chitosane à faible taux de substitution ; le chitosane a été greffé avec des cyclodextrines (Chit-CD) d'une part et de l'adamantane (Chit-AD) d'autre part. Le choix des substituants est basé sur la possibilité de faire un complexe spécifique par reconnaissance AD/CD (les  $\beta$ -cyclodextrines ont une cavité thorique hydrophobe

donnant le complexe le plus stable avec les molécules hydrophobes AD). Ces deux types de polymères sont hydro-solubles et forment un gel physique quand on les mélange. Ces réseaux ont été étudiés en fonction du degré de substitution, de la température et de la concentration en sel [25].

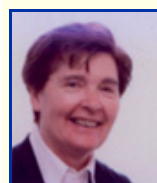
## Conclusion

Nous avons fait une synthèse sur les propriétés essentielles et les méthodes de caractérisation des polysaccharides et, par extension des polymères hydrosolubles. Nous avons présenté les propriétés originales des polyélectrolytes, en montrant le rôle des interactions électrostatiques intra- et interchaînes ainsi que le rôle de l'effet d'écrantage des sels ajoutés au polyélectrolyte en solution aqueuse. Ces polymères sont souvent utilisés comme épaississant dans différents domaines comme la cosmétique, le biomédical ou l'alimentaire.

Certains de ces polymères naturels ou modifiés chimiquement forment des gels physiques en relation avec la composition de la solution et les conditions thermodynamiques. Ces gels se forment en relation avec le caractère semi-rigide des chaînes et leur structure moléculaire dont leur stéréorégularité, permettant la formation de liaisons secondaires coopératives. Les différents systèmes rencontrés dans le domaine des polysaccharides ont été brièvement décrits.

## Notes et références

- (1) Le *degré de polymérisation* (DP) est le nombre de motifs de répétition d'une chaîne de polymère.
  - (2) La *concentration de recouvrement*  $C^*$  indique la concentration minimale en polymère au delà de laquelle les chaînes de polymère commencent à s'enchevêtrer.
  - (3) La *viscosupplémentation* consiste à remplacer une partie au moins du liquide synovial déficient (liquide dans lequel baigne le cartilage des os du genou et de la hanche), en injectant dans l'articulation une solution ou un gel de hyaluronane (ou d'acide hyaluronique) possédant des propriétés proche du liquide synovial d'un sujet sain.
  - (4) Le *degré de substitution* (DS) est le nombre moyen de substituants sur les groupes hydroxyle par motif sucre dans la chaîne de polymère modifiée.
- [1] Rinaudo M., Auzely R., Mazeau K., Polysaccharides and carbohydrate polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, **2004**, 11, p. 200.
  - [2] Rinaudo M., Advances in characterisation of polysaccharides in aqueous solution and gel state, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, S. Dimitriu (ed), M. Dekker, **2004**, 8, p. 237.
  - [3] Milas M., Rinaudo M., On the electrostatic interactions of ionic polysaccharides in solution, *Curr. Trends Polym. Sci.*, **1997**, 2, p. 47.
  - [4] Morfin I., Reed W.F., Rinaudo M., Borsali R., Further evidence of liquid-like correlations in polyelectrolyte solutions, *J. Phys. II*, **1994**, 4, p. 1001.
  - [5] Malovikova A., Milas M., Rinaudo M., Borsali R., Viscometric behavior of Na-polygalacturonate in the presence of low salt content, *Macro-ion characterization from dilute solutions to complex fluids*, ACS symposium series n° 548, K. Schmitz (ed), **1994**, p. 315.
  - [6] Reed W., Light-scattering results on polyelectrolyte conformations, diffusion and interparticle interactions and correlations, *Macro-ion characterization from dilute solutions to complex fluids*, ACS symposium series n° 548, K. Schmitz (ed), **1994**, p. 315.
  - [7] Zana R., Tondre C., Rinaudo M., Milas M., Étude ultrasonore de la fixation sur site des ions alcalins de densités de charge variable, *J. Chim. Phys.*, **1971**, 68, p. 1258.
  - [8] *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire*, GFP, Strasbourg, vol. 1 et 8.
  - [9] Matsuoka S., Cowman M.K., Viscosity of polymer solutions revisited, *Hyaluronan, vol. 1: Chemical, Biochemical and Biological Aspects*, J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams, V.C. Hascall (eds), Woodhead Pub., **2002**, p. 37.
  - [10] Hourdet D., Maîtrise des propriétés de gonflement des hydrogels, *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire*, GFP, Strasbourg, **2000**, vol. 12, p. 205.
  - [11] Rinaudo M., Gelation of polysaccharides, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **1993**, 4, p. 210.
  - [12] Rinaudo M., Non-covalent interactions in polysaccharide systems, *Macromolecular Bioscience*, **2006**, 6, p. 590.
  - [13] Rinaudo M., Les alginates et les carraghénanes, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**, p. 35.
  - [14] Rinaudo M., Seaweed polysaccharides, *Comprehensive Glycoscience. 2.2: Polysaccharide Functional Properties*, J.P. Kamerling (ed), Elsevier, **2007**, p. 691.
  - [15] Malovikova A., Rinaudo M., Milas M., Comparative interactions of magnesium and calcium counterions with polygalacturonic acid, *Biopolymers*, **1994**, 34, p. 1059.
  - [16] Fundueanu G., Esposito E., Mihai D., Carpov A., Desbrieres J., Rinaudo M., Nastruzzi C., Preparation and characterization of Ca-alginate microspheres by a new emulsification method, *Int. J. Pharm.*, **1998**, 170, p. 11.
  - [17] Thibault J.-F., Rinaudo M., Gelation of pectinic acids in the presence of calcium counterions, *Br. Polym. J.*, **1985**, 17, p. 181.
  - [18] Rochas C., Rinaudo M., Activity coefficients of counterions and conformation in kappa-carrageenan systems, *Biopolymers*, **1980**, 19, p. 1675.
  - [19] Milas M., Shi X., Rinaudo M., On the physicochemical properties of gellan gum, *Biopolymers*, **1990**, 30, p. 451.
  - [20] Goycoolea F.M., Milas M., Rinaudo M., Associative phenomena in galactomannan-deacetylated xanthan system, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2001**, 29, p. 181.
  - [21] Rinaudo M., Auzely R., Vallin C., Mullagaliev I., Specific interactions in modified chitosan systems, *Biomacromolecules*, **2005**, 6, p. 2396.
  - [22] Hirrien M., Chevillard C., Desbrieres J., Axelos M.A., Rinaudo M., Thermogelation of methylcelluloses: new evidence for understanding the gelation mechanism, *Polymer*, **1998**, 39, p. 6251.
  - [23] Zezin A.B., Izumrudov V.A., Kabanov V.A., Interpolyelectrolyte complexes as a new family of enzyme carriers, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1989**, 26, p. 249.
  - [24] Rusu-Balaita L., Desbrieres J., Rinaudo M., Formation of a biocompatible polyelectrolyte complex: chitosan-hyaluronan complex stability, *Polym. Bull.*, **2003**, 50, p. 91.
  - [25] Charlot A., Auzely-Velty R., Rinaudo M., Specific interactions in model charged polysaccharide systems, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, p. 8248.



### Marguerite Rinaudo

est professeur émérite à l'Université Joseph Fourier de Grenoble\*, spécialiste des études sur la physico-chimie des polysaccharides et de la relation structure moléculaire-propriétés des polysaccharides en solution et en gel.

\* CERMAV-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.  
Courriel : marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

# STREM Chemicals, Inc.

Since 1964

**15-5710**  
non-pyro,  
water soluble  
PMe<sub>3</sub> analog

**79-0200**  
Au-NHC

**46-0274**  
Pd-NHC

**15-1135**  
water soluble  
Buchwald  
Ligand

15, rue de l'Atome, Zone Industrielle  
67800 BISCHHEIM, France

Tel.: (33) 03 88 62 52 60 • Fax: (33) 03 88 62 26 81  
email: strem.europe@wanadoo.fr • www.strem.com