



**HAL**  
open science

# Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs

Philippe Mongondry

► **To cite this version:**

Philippe Mongondry. Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université du Maine, 2003. Français. NNT : . tel-00003359v2

**HAL Id: tel-00003359**

**<https://theses.hal.science/tel-00003359v2>**

Submitted on 5 Jan 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Structure et comportement rhéologique  
des suspensions aqueuses de Laponite  
en présence de plusieurs additifs.

THÈSE

présentée le 17/06/2003

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université du Maine – Le Mans

(Spécialité Chimie et Physico-chimie des polymères)

par

Philippe MONGONDRY

Composition du jury

M. Albert MAGNIN : Université de Grenoble.	: <i>Rapporteur</i>
M. Henri VAN DAMME : ESPCI Paris.	: <i>Rapporteur</i>
M. Thierry AUBRY : Université de Bretagne Occidentale.	: <i>Examineur</i>
M. Guy MULLER : Université de Rouen.	: <i>Président du Jury</i>
M. Jean-François TASSIN : Université du Maine.	: <i>Directeur de thèse</i>
M. Taco NICOLAI : Université du Maine.	: <i>CoDirecteur de thèse</i>



*Je dédie cette thèse*

*à la Science,*

*et à ma Véro.*

*Les devises Shadok*



LA PLUS GRAVE MALADIE  
DU CERVEAU C'EST DE  
RÉFLÉCHIR.



# Remerciements

Le 20 Juillet 2003,

Je tiens à remercier tout d'abord le Président de Jury, M. Muller, d'avoir participé à la reconnaissance de mon travail et pour sa sensibilité vis-à-vis de mes tours de cartes en fin de repas de thèse. Je remercie également les autres membres du Jury (Henri Van Damme, Albert Magnin et Thierry Aubry) pour leur implication dans mon travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté avec le regret toutefois de ne pas avoir eu le temps de leur faire quelques tours de cartes après la soutenance.

Je dois également remercier Jean François pour ses grandes capacités scientifiques et pédagogiques que j'apprécie depuis 7 ans déjà. Je le remercie également de m'avoir beaucoup appris sur l'autonomie et sur le plan des relations humaines. J'ajouterai, par ailleurs, une mention spéciale à Taco pour son efficacité dans le domaine scientifique et sa capacité à dénicher instantanément les côtés sombres et vaseux des résultats pour ne laisser que des résultats impeccables.

Dans le laboratoire, je remercie Jean Pierre de m'avoir accueilli dans le sanctuaire de son bureau pendant la phase d'écriture du manuscrit qui réclamait une certaine tranquillité. La cohabitation fut excellente et très joyeuse. Je remercie notre directeur de labo, Dominique, pour sa bonne humeur que ce soit pendant une dérive informatique ou non. Je ne souhaite à Chantal que de conserver sa bonne humeur et son entrain et à Lazhar son bouc de mousquetaire. Je remercie aussi les autres permanents du laboratoire (Jean Christophe, Gérard et ses célèbres excès d'humeurs, Danielle, Gwen, Jean Luc, Fabienne et Dominique)

Dans le labo, je remercie aussi la tribu des thésards, anciens, actuels et futur en commençant par R1 qui fût présent à mes débuts puis à ma fin de thèse (en tant que Post Doc) avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments. Je n'oublie pas l'affreux Fab qui m'a tiré quelques fois sur les pentes de la décadence, ni Manu plein de vie et de divX et

encore moins Fanch qui s'en fout d'être remercié. Je n'oublierai pas les anciens thésards (Jef, bientôt Maître de conf' et Nico, bientôt directeur d'une grosse boîte nanoscopique) ni les actuels et futurs thésards (Anne, Anthony, Souad, Freedo, etc...)

En ce qui concerne l'extra labo, Yohann, Yoann, Michael, Steph et les autres ont leurs parts dans l'aboutissement de ce travail, je les en remercie également. Je terminerai par celle qui me fût indispensable et un éternel réconfort pour continuer et terminer ce travail pendant tout ce temps et même en dehors, ma femme, Véro.

Philippe.

# Table des matières

---



**Chapitre I**

**La matière molle :**

**Les suspensions colloïdales aqueuses.**

I.1	Les différents constituants . . . . .	6
I.1.1	Le milieu dispersant . . . . .	6
I.1.2	Les colloïdes . . . . .	6
I.2	Les forces qui régissent les suspensions aqueuses colloïdales . . . . .	7
I.2.1	Le mouvement brownien des colloïdes . . . . .	7
I.2.2	Interactions entre particules . . . . .	8
I.2.3	Stabilisation colloïdale . . . . .	11
I.2.4	Forces hydrodynamiques . . . . .	12
I.3	Organisation des suspensions colloïdales. . . . .	13
I.3.1	Gels et percolation . . . . .	13
I.3.2	Verres colloïdaux, transition vitreuse et vieillissement . . . . .	15
I.4	Mécanismes d'adsorption . . . . .	16
I.4.1	L'isotherme d'adsorption . . . . .	16
I.5	La Laponite . . . . .	20
I.5.1	Structure cristallographique . . . . .	20
I.5.1.1	Effet du pH et précautions . . . . .	22
I.5.2	Aspects structurels . . . . .	23
I.5.3	Diagramme de phase . . . . .	24
I.5.4	Laponite : Gel agrégé ou verre répulsif ? . . . . .	25
I.5.4.1	Gel et agrégation . . . . .	26
I.5.4.2	Les verres colloïdaux . . . . .	28
I.5.5	Le comportement thixotrope . . . . .	30
I.6	Conclusion . . . . .	31

**Chapitre II**

**Préparations des échantillons et techniques expérimentales**

II.1	Préparation des solutions de Laponite . . . . .	34
II.2	La rhéométrie optique . . . . .	35
II.2.1	Spécificités de la rhéométrie optique . . . . .	36
II.2.2	Principe et fonctionnement . . . . .	36
II.2.2.1	Idée générale . . . . .	36

II.2.2.2	Origines de la biréfringence . . . . .	38
II.2.2.3	Origines du dichroïsme . . . . .	38
II.2.3	La loi tensio-optique . . . . .	39
II.2.4	Appareillage . . . . .	41
II.2.4.1	Appareil utilisé, caractéristiques . . . . .	41
II.2.4.2	La chaîne de mesure optique . . . . .	41
II.2.4.3	Cellules de mesure . . . . .	43
II.2.4.4	Possibilités et limitations de l'appareil . . . . .	44
II.3	Rhéométrie classique . . . . .	46
II.3.1	Etude en régime permanent . . . . .	46
II.3.2	Etude en régime dynamique . . . . .	46
II.3.3	Les rhéomètres utilisés . . . . .	47
II.3.3.1	Le rhéomètre AR1000 (TA Instruments) . . . . .	47
II.4	La diffusion de la lumière . . . . .	48
II.4.1	Diffusion statique de la lumière (SLS) . . . . .	49
II.4.2	Diffusion dynamique de la lumière (DLS) . . . . .	52
II.4.3	Appareillage expérimental . . . . .	55
II.4.4	Traitement des données de dynamique (DLS) . . . . .	57
II.4.4.1	Le programme REPES . . . . .	57
II.4.4.2	Le programme GEX . . . . .	57
II.5	Techniques d'analyses de l'adsorption . . . . .	59
II.5.1	SEC : La chromatographie d'exclusion stérique . . . . .	59
II.5.2	Analyse élémentaire du Carbone . . . . .	60

**Chapitre III**

**Suspensions aqueuses de Laponite :**

**Caractérisation et Structure.**

III.1	Présentation . . . . .	64
III.2	Etude par diffusion de lumière des suspensions de Laponite . . . . .	64
III.2.1	La dispersion des particules . . . . .	64
III.2.2	L'agrégation des particules . . . . .	66
III.2.2.1	Influence de la concentration . . . . .	67
III.2.2.2	Influence de la force ionique . . . . .	68
III.2.3	Structure des suspensions de Laponite . . . . .	70
III.2.4	Dynamique rapide des gels de Laponite . . . . .	74

III.3	Diagramme de phase . . . . .	77
III.4	Etude rhéologique des suspensions de Laponite . . . . .	81
III.4.1	Introduction et rappels . . . . .	81
III.4.2	Cinétique de gélification . . . . .	82
III.4.2.1	Protocole de mesure . . . . .	82
III.4.2.2	Influence de la concentration . . . . .	84
III.4.2.3	Influence de la force ionique . . . . .	85
III.4.3	Force du gel et dépendance en fréquence . . . . .	86
III.4.3.1	Déformation et Ecoulement des gels . . . . .	86
III.4.3.2	Dépendance en fréquence du gel et relaxation lente . . . . .	87
III.5	Vieillessement et rajeunissement . . . . .	88
III.5.1	Vieillessement des suspensions . . . . .	88
III.5.2	Rajeunissement des suspensions . . . . .	90
III.5.2.1	Rajeunissement des systèmes dilués . . . . .	90
III.5.2.2	Rajeunissement des gels et thixotropie . . . . .	92
III.6	Conclusions . . . . .	95

<p><b>Chapitre IV</b></p> <p><b>Protection électrostatique des suspensions par le Pyrophosphate.</b></p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------

IV.1	Présentation . . . . .	98
IV.2	Agrégation, stabilisation et désagrégation . . . . .	99
IV.2.1	Agrégation en présence de Pyrophosphate . . . . .	99
IV.2.1.1	Mécanisme et Protocole . . . . .	99
IV.2.1.2	Cinétique d'agrégation . . . . .	99
IV.2.2	Désagrégation . . . . .	103
IV.2.3	Structure des suspensions de Laponite avec du PPI . . . . .	105
IV.3	Comportement optique des suspensions sous cisaillement . . . . .	107
IV.3.1	Suspensions de Laponite seule . . . . .	107
IV.3.2	Suspensions de Laponite avec du PPI . . . . .	109
IV.3.3	Systèmes non agrégés . . . . .	110
IV.3.4	Loi tensio optique . . . . .	112
IV.3.5	Influence de la concentration . . . . .	114
IV.3.6	Vieillessement des suspensions . . . . .	116
IV.3.7	Discussion et interprétations . . . . .	119
IV.4	Conclusions et perspectives . . . . .	124

---

<b>Chapitre V</b> <b>Protection stérique</b> <b>des suspensions par le POE.</b>
---------------------------------------------------------------------------------------

V.1	Présentation . . . . .	128
V.2	Isothermes d'adsorption . . . . .	129
V.2.1	Préparation des échantillons . . . . .	129
V.2.2	Résultats des isothermes d'adsorption . . . . .	129
V.2.3	Interprétations . . . . .	131
V.3	Cinétiques d'agrégation en présence de POE . . . . .	134
V.3.1	Influence de la masse molaire du POE . . . . .	134
V.3.2	Influence de la concentration en POE . . . . .	141
V.4	Structure des suspensions . . . . .	143
V.4.1	Influence de la concentration en POE sur la structure . . . . .	143
V.4.2	Influence de la masse molaire du POE sur la structure . . . . .	144
V.4.3	Interprétations . . . . .	146
V.5	Mécaniques des gels de Laponite - POE . . . . .	148
V.5.1	Influence de la masse molaire . . . . .	148
V.5.2	Résistance à la rupture du gel Laponite - POE . . . . .	149
V.6	Propriétés optiques sous écoulement en présence de POE . . . . .	151
V.6.1	Préparation des échantillons . . . . .	151
V.6.2	Influence de la concentration en POE . . . . .	151
V.6.3	Influence de la masse molaire du POE. . . . .	156
V.6.4	Loi tensio optique . . . . .	157
V.6.5	Interprétations . . . . .	159
V.7	Conclusion . . . . .	161

<b>Chapitre VI</b> <b>Discussion générale - Conclusion :</b> <b>Structure des suspensions de Laponite</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------

VI.1	Suspensions de Laponite : Verre ou gel? . . . . .	164
VI.1.1	Rappels bibliographiques . . . . .	164
VI.1.2	Arguments en faveur du verre répulsif . . . . .	164
VI.1.3	Arguments en faveur de l'agrégation des particules . . . . .	165
VI.2	Discussion . . . . .	166

VI.2.1 Suspensions diluées . . . . .	166
VI.2.2 Suspensions concentrées et gels de Laponite. . . . .	168
VI.3 Rôle des additifs - Comportement rhéo-optique . . . . .	172
VI.4 Conclusion générale . . . . .	174

**Annexe 1 :**

**Les PEG fonctionnalisés.**

1	Présentation . . . . .	177
2	Résultats . . . . .	179
	2.1 Caractérisation de la synthèse . . . . .	179
	2.2 Isothermes d'adsorption . . . . .	180
3	Partie expérimentale . . . . .	184
	3.1 Produits et méthodes d'analyses . . . . .	184
	3.2 Mode Opérateur . . . . .	185
	3.3 Préparation des échantillons pour l'adsorption . . . . .	186
4	Conclusion et perspectives . . . . .	186

**Annexe 2 :**

**Laponite-tensioactifs non ioniques.**

1	Présentation . . . . .	187
2	Conditions expérimentales . . . . .	187
3	Observations et Discussions . . . . .	188
4	Conclusion et perspectives . . . . .	190

**Annexe 3 :**

**Dispersion des particules  
de Laponite dans un fondu de POE.**

1	Présentation . . . . .	191
2	Préparation et protocole expérimental . . . . .	192
3	Rhéologie des fondus de POE chargés . . . . .	193
4	Conclusions et Perspectives . . . . .	195

<b>Bibliographie</b>	<b>197</b>
----------------------	------------

# Introduction générale

Les gels, les latex, le caoutchouc, l'encre, les cristaux liquides, ou encore certains produits alimentaires (tels que la mayonnaise, le miel, les yaourts, la maïzena...) sont quelques exemples de la vie courante caractérisant la matière molle, avec des propriétés bien différentes les unes des autres et parfois étonnantes. Parmi ces exemples, les suspensions colloïdales se distinguent également par leurs diversités structurales et leurs propriétés rhéologiques. Ces systèmes interviennent dans de nombreuses formulations industrielles (peintures, encres, cosmétiques...) dans lesquelles les propriétés rhéologiques jouent un rôle important.

On appelle suspension colloïdale, une dispersion stable de particules, le plus couramment solides, dans un liquide. Ces particules solides ont une taille comprise entre quelques angströms et  $1\ \mu\text{m}$  environ dénotant un grand rapport surface / volume. Les lois physiques traditionnelles s'appliquant aux systèmes microscopiques ne s'appliquent plus aux systèmes colloïdaux. Ces suspensions restent stables et peu sensibles à la gravitation car le rapport entre les forces macroscopiques ( pesanteur...) et les forces interparticulaires (Van der Waals, électrostatiques...) devient équivalent. Ces particules en suspension confèrent au milieu dispersant de nouvelles propriétés intéressantes (augmentation de la viscosité, gélification, thixotropie...) et sont utilisées comme agents texturants dans l'industrie.

Parmi ces exemples de dispersion de particules colloïdales, nous nous sommes intéressés à un système modèle (dans la mesure où la taille des particules est relativement bien contrôlée), la Laponite. Ces particules discotiques nanométriques et chargées quand elles sont dispersées dans l'eau, génèrent des propriétés remarquables (gélification dès de très

faibles fractions volumiques, thixotropie...). Les suspensions de Laponite ont fait l'objet tout récemment d'un nombre croissant d'études qui permettent de présenter plusieurs vues (complémentaires ou parfois contradictoires) sur les modes d'organisation des particules et les propriétés.

Mon travail de thèse a pour objectif de contribuer à la connaissance de la structure de ces systèmes au travers de l'investigation de l'influence de différents paramètres (concentration, force ionique, temps) mais également de la modulation des interactions entre particules par l'introduction de deux additifs : un sel de pyrophosphate et un polymère hydrosoluble, le POE.

Les études sont principalement réalisées à l'aide de deux techniques expérimentales : la diffusion de lumière statique et dynamique et la rhéométrie classique et optique. Nous montrons comment ces techniques peuvent se compléter sur nos systèmes.

Le manuscrit est divisé en six chapitres :

- Le premier chapitre présente la bibliographie concernant les suspensions colloïdales, les phénomènes rencontrés dans ces systèmes (structure, rhéologie, stabilisation, agrégation...) et plus spécifiquement concernant la Laponite et l'état actuel des connaissances sur cette argile. Ce chapitre se veut pédagogique.
- Le second chapitre présente les considérations expérimentales concernant la préparation (primordiale) des échantillons pour de bonnes conditions d'observation. Ensuite, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées, à savoir la rhéologie optique, la rhéologie classique avec ses protocoles de mesures et la diffusion de la lumière. Cette partie comprend également quelques mots sur les techniques de mesures d'adsorption du polymère sur la Laponite.
- Le troisième chapitre traite de l'étude de la Laponite en solution en fonction de la force ionique (sel monovalent), de la concentration et aussi du temps. Il comprend en plus des aspects de cinétiques, de structure et de comportement rhéologique, des aspects de relaxations dans les gels, de restructuration après un cisaillement et de vieillissement de ces suspensions.

- 
- Le quatrième chapitre concerne la stabilisation électrostatique des suspensions par le pyrophosphate de sodium, son influence sur la cinétique d'agrégation des particules et le comportement optique et mécanique des suspensions de Laponite seule ou en présence de ce sel.
  - Le cinquième chapitre concerne la stabilisation stérique des suspensions par le POE. Nous verrons que cette protection dépend beaucoup de la concentration et de la masse molaire du POE.
  - Le sixième chapitre est construit sous la forme d'une discussion générale sur la structure des suspensions. Cette discussion regroupe nos différentes études réalisées sur les suspensions et les connaissances acquises les concernant grâce notamment à l'ajout des différents additifs utilisés. Cette partie conclura également ce manuscrit.
  - Enfin, trois annexes présentent quelques travaux préliminaires réalisées sur les suspensions en présence d'autres additifs ou bien d'un milieu suspendant qui est majoritairement constitué d'une matrice de POE.





# I

## La matière molle : Les suspensions colloïdales aqueuses.

### Sommaire

---

<b>I.1</b>	<b>Les différents constituants</b> . . . . .	<b>6</b>
I.1.1	Le milieu dispersant . . . . .	6
I.1.2	Les colloïdes . . . . .	6
<b>I.2</b>	<b>Les forces qui régissent les suspensions aqueuses colloïdales</b> .	<b>7</b>
I.2.1	Le mouvement brownien des colloïdes . . . . .	7
I.2.2	Interactions entre particules . . . . .	8
I.2.3	Stabilisation colloïdale . . . . .	11
I.2.4	Forces hydrodynamiques . . . . .	12
<b>I.3</b>	<b>Organisation des suspensions colloïdales.</b> . . . . .	<b>13</b>
I.3.1	Gels et percolation . . . . .	13
I.3.2	Verres colloïdaux, transition vitreuse et vieillissement . . . . .	15
<b>I.4</b>	<b>Mécanismes d'adsorption</b> . . . . .	<b>16</b>
I.4.1	L'isotherme d'adsorption . . . . .	16
<b>I.5</b>	<b>La Laponite</b> . . . . .	<b>20</b>
I.5.1	Structure cristallographique . . . . .	20

---

I.5.2	Aspects structurels . . . . .	23
I.5.3	Diagramme de phase . . . . .	24
I.5.4	Laponite : Gel agrégé ou verre répulsif? . . . . .	25
I.5.5	Le comportement thixotrope . . . . .	30
<b>I.6</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>31</b>

---

Nous rappelons de façon générale dans ce chapitre les principales caractéristiques des suspensions colloïdales aqueuses ainsi que les résultats qui nous semblent les plus marquants sur l'étude des suspensions de Laponite.

## I.1 Les différents constituants

### I.1.1 Le milieu dispersant

Lorsque l'on parle d'une suspension colloïdale, on pense d'abord aux particules mais le milieu interstitiel possède également une structure propre et des propriétés d'écoulement particulières. Il est généralement composé d'une phase dense sans ordre à grande distance. Dans le cas le plus simple, c'est un fluide newtonien (l'eau par exemple) mais il possède également des propriétés plus complexes (viscoélasticité, rhéofluidification) en présence de polymères par exemple. Il s'agit d'en tenir compte, le cas échéant, dans le comportement des suspensions colloïdales.

### I.1.2 Les colloïdes

Les suspensions de petites particules sont souvent appelées *colloïdes*, terme qui provient du mot grec  $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$  voulant dire *colle*. Ce nom a été introduit par Thomas Graham (1805-1869) pour définir des substances qui ne diffusaient pas au travers d'une membrane. Les colloïdes sont des particules dont les dimensions sont de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Cependant, ils étaient connus bien avant cette date, notamment aux travers de l'encre de Chine plusieurs siècles avant J.C., des suspen-

sions colloïdales d'or au 17<sup>ème</sup> siècle et plus récemment au 19<sup>ème</sup> siècle, avec les latex de certaines plantes et extraits d'arbres. Les colloïdes se divisent en trois catégories :

1. Particules solides dans un liquide
2. Petites gouttes liquides dans un autre liquide ou aussi appelées *émulsion*
3. Gaz dans un liquide ou *mousse*

Un point important dans les suspensions colloïdales est le facteur de forme des objets dispersés (rapport longueur/largeur). En ce qui concerne les émulsions ou les mousses, la forme des colloïdes est sphérique ou d'une forme très proche (polyhédrique) s'ils sont déformés par leurs voisins en contact avec eux. Pour les particules solides, il existe une grande variété de formes. La structure de la suspension et donc la rhéologie vont être affectées par l'anisotropie des particules [1], [2]. La Laponite par exemple, peut être assimilée à un sphéroïde aplati comme le montre la figure I.1 :

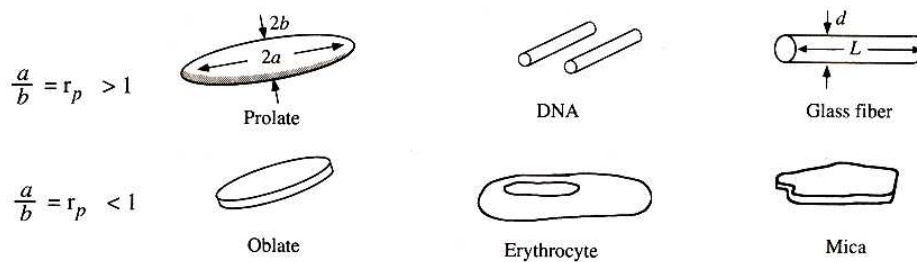


FIG. I.1: Principales géométries de particules anisotropes d'après [1].

## I.2 Les forces qui régissent les suspensions aqueuses colloïdales

### I.2.1 Le mouvement brownien des colloïdes

Sous l'effet de l'agitation thermique, les particules colloïdales en suspension subissent des chocs importants de la part des molécules qui les entourent et sont animées d'un mou-

vement aléatoire appelé *mouvement brownien* [3]. Le *coefficient de diffusion brownienne*  $D$  est le rapport entre cette agitation et les forces de friction  $f$  qui agissent sur l'objet.  $f$  tient compte de la viscosité du milieu  $\eta$  et de la taille des particules  $r$  et s'écrit :

$$f = 6\pi\eta r \quad D \text{ s'écrit alors :} \quad D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (\text{I.1})$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzman.

Si leur taille est suffisamment petite, le mouvement brownien maintient les particules en suspension. Les particules vont alors se déplacer avec un mouvement erratique et parfois quand la situation le permet, elles peuvent s'agréger entre elles pour former des objets plus gros. Dans le cas où la taille des objets ainsi formés est assez grande pour que le mouvement brownien devienne négligeable, la différence de densité entre les particules et le milieu dispersant conduira éventuellement à la sédimentation ( $\rho_{part.} > \rho_{m.disp.}$ ), ou au crémage ( $\rho_{part.} < \rho_{m.disp.}$ ) de l'objet. Les interactions entre particules qui régissent leur tendance à s'agréger ou non sont donc déterminantes pour la stabilité des suspensions.

## I.2.2 Interactions entre particules

On peut ranger les forces d'interactions  $F$  entre particules en deux catégories : les forces *répulsives* et les forces *attractives*. Par convention on considère :

- $F(r) > 0$  si force répulsive
- $F(r) < 0$  si force attractive

où  $r$  est la distance entre les objets. Il est utile de repérer l'énergie potentielle (ou potentiel)  $dU$  du système formé par les deux objets, c'est-à-dire  $dU = -F(r).dr$  ou :

$$U(r) - U(\infty) = - \int_{\infty}^r F(r) dr \quad (\text{I.2})$$

Par convention :  $U(\infty) = 0$ .  $U(r)$  est le travail reçu par le système si on fait varier la distance de l'infini à  $r$ . Si  $dU > 0$ , le système accumule de l'énergie : il devient de moins en moins stable (exemple : on fait se rapprocher deux charges électriques de même

signe alors  $dr < 0$  et  $F > 0$ ). Si  $dU < 0$ , alors le système perd de l'énergie : il se stabilise. Dans les systèmes réels,  $U$  est la somme de plusieurs contributions les unes attractives, les autres répulsives. Souvent les contributions du comportement peuvent être représentées par une "loi de puissance" :

$$U_i \sim 1/r^{n_i} \quad (\text{I.3})$$

Regardons, dans un premier temps, les différentes forces qui interviennent à l'échelle colloïdale :

(i) D'une part, *les forces de volume exclu* traduisent le fait que les particules ne peuvent pas s'interpénétrer en raison du principe d'exclusion de Pauli. Lorsque la fraction volumique devient importante dans les suspensions colloïdales, des interactions stériques répulsives liées à la non interpénétrabilité des particules apparaissent. Les interactions décrites ici sont des interactions de coeur dur et sont donc répulsives.

(ii) D'autre part, *les forces de Van Der Waals* (interactions dipolaires entre particules polaires ou non) sont de nature attractive. Elles croissent (en valeur absolue) rapidement en fonction de la distance  $r$  à la surface de la particule (loi puissance en  $1/r^6$ ).

(iii) Enfin, *les forces électrostatiques* peuvent être de nature coulombiennes, charge-dipôle ou dipôle-dipôle. Un grand nombre de particules en suspension sont chargées électriquement. Les particules chargées, en suspension dans le milieu aqueux, modifient la répartition des ions de ce milieu. Les contre ions, de charge opposée à celle de la surface solide, se localisent de préférence à proximité de cette surface. Parmi ces ions, certains s'adsorbent sur la surface chargée par attraction électrostatique. Le volume compris entre cette surface et le plan défini par les centres des ions adsorbés est appelé *la couche de Stern*. Dans cette couche compacte, le potentiel électrique évolue linéairement entre  $\Psi_0$  (potentiel à la surface) et  $\Psi_s$  (potentiel sur le plan de Stern).  $\Psi_s$  détermine l'importance des interactions électrostatiques de la suspension colloïdale. Au delà de la couche de Stern, les contre-ions forment une couche diffuse dont le potentiel  $\Psi_{d_p}$  est une fonction exponen-

tielle décroissante de la distance interparticulaire  $d_p$ .

$$\Psi(d_p) = \Psi_s e^{-(d_p/\kappa^{-1})} \quad (\text{I.4})$$

La longueur caractéristique  $\kappa^{-1}$  de ce potentiel, appelée *longueur de Debye*, quantifie l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche diffuse :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{8\pi n_0 e^2 Z^2}} \quad (\text{I.5})$$

avec  $\varepsilon$  la constante diélectrique du milieu liquide,  $e$  la charge électrique de l'électron,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $n_0$  la concentration en ions du milieu,  $T$  la température en Kelvin et  $Z$  la valence du contre ion. Il est couramment admis que la longueur de Debye représente la portée des interactions électrostatiques. Notons cependant qu'à cette distance, le potentiel répulsif n'est divisé que par 2.7 et peut donc être encore important au delà de  $\kappa^{-1}$ . C'est la raison pour laquelle les interactions électrostatiques sont qualifiées d'interactions à longues portées.

Le tableau I.1 donne les valeurs de la longueur de Debye calculées dans l'eau pour différentes concentrations en sel monovalent (NaCl) ajouté.

$[NaCl] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$\kappa^{-1} \text{ (nm)}$	$\sim 100$	$\sim 30$	$\sim 10$	$\sim 3$	$\sim 1$

TAB. I.1: Valeurs de la longueur de Debye dans l'eau pour différentes concentrations en sel monovalent.

La figure I.2 représente l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance à la surface d'une particule chargée. On note la décroissance de la répulsion électrostatique lorsque dans le milieu la force ionique diminue. Si le système est modifié par une intervention extérieure (changement de pH, de force ionique...), l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux particules présente un deuxième minimum (cf. la courbe obtenue pour

une force ionique  $I = 10^{-2}$  M FIG.I.2). A ce second minimum correspond une formation d'agrégats (communément appelés flocs) redispersables par une simple agitation.

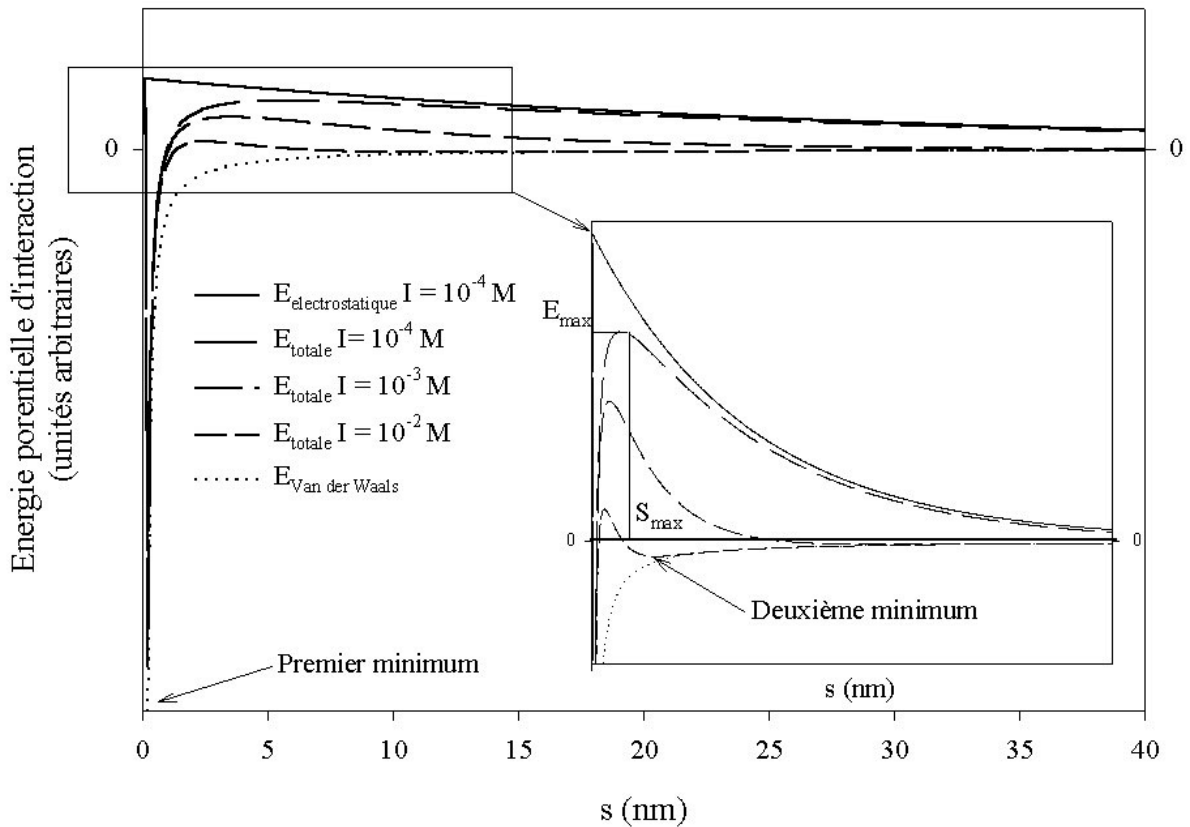


FIG. I.2: Energie potentielle d'interaction entre deux particules de rayon 100 nm et de potentiel de surface  $\xi_0 = 100$  mV, selon la théorie D.L.V.O. de stabilité des dispersions colloïdales. Les différentes courbes sont obtenues lors de conditions spécifiques de force ionique et de pH.

### I.2.3 Stabilisation colloïdale

Il y a deux grandes familles de stabilisation des colloïdes en suspension : la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique.

1. *Stabilisation électrostatique* : Avec de nombreuses charges négatives à sa surface, un colloïde dans un milieu de faible force ionique possède une répulsion électrostatique à longue portée. Ainsi, les particules vont se repousser mutuellement car la barrière



d'énergie à franchir pour s'agréger sera grande. Les particules se repoussent et on évite ainsi la floculation.

2. *Stabilisation stérique* : On peut également stabiliser une suspension par protection stérique. Cela consiste très souvent à rajouter dans la solution un polymère à la fois en bon solvant dans le milieu dispersant et ayant une bonne affinité avec la particule (par exemple grâce à des liaisons de type hydrogène). Le polymère adsorbé sur la surface crée du volume exclu par encombrement stérique. Une particule se rapprochant d'une autre doit alors "chasser" le polymère pour atteindre la surface de la particule adsorbée. Elle est également confrontée à la pression osmotique entre les chaînes de polymères lorsque deux particules protégées stériquement se rapprochent. En effet, lors du rapprochement, la concentration augmente localement par rapport au reste du système. L'affinité entre le polymère et la particule doit être supérieure à l'affinité entre la particule et le solvant, sinon le polymère ne s'adsorbe pas et favorise même le rapprochement entre les particules : c'est la floculation par déplétion.

## I.2.4 Forces hydrodynamiques

Lors d'un écoulement, une suspension est non seulement soumise au mouvement brownien mais aussi à des forces hydrodynamiques. celles ci proviennent d'un cisaillement parallèle à l'écoulement entre des plans qui glissent les uns par rapport aux autres. Afin de déterminer l'influence du cisaillement sur un objet, on définit alors le nombre de Peclet ( $Pe$ ) représentant le rapport entre les forces hydrodynamiques et le coefficient de diffusion brownienne :

$$Pe = \frac{U.r}{D} \tag{I.6}$$

avec  $U$  la vitesse d'écoulement (fonction de la taille de l'objet),  $r$  le rayon de la particule et  $D$  le coefficient de diffusion brownienne.

Pour un disque, le nombre de Peclet s'écrit [2] :

$$Pe = \frac{32\eta\dot{\gamma}r^3}{3k_B T} \quad (\text{I.7})$$

Si  $Pe \ll 1$ , alors le cisaillement n'affecte pas le mouvement de l'objet. Si le nombre  $Pe > 1$ , l'objet voit son déplacement modifié par le cisaillement. Prenons le cas d'une particule de Laponite seule dans l'eau et choisissons un cisaillement moyen de  $1 \text{ s}^{-1}$  :

$$r = 15 \text{ nm}, \eta_{eau} = 10^{-3} \text{ Pa.s}, k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, T = 298 \text{ K}.$$

Cela nous donne alors un nombre de Peclet  $Pe \approx 10^{-6} \ll 1$ . Par conséquent, le cisaillement n'influence pas les particules isolées de Laponite en suspension dans l'eau. Par contre, si les particules s'agrègent entre elles pour former des objets de plus en plus gros, le nombre de Peclet augmente jusqu'à devenir très supérieur à 1, le cisaillement agira ainsi sur les agrégats de particules.

## I.3 Organisation des suspensions colloïdales.

Il existe deux modèles expliquant l'organisation des suspensions colloïdales. Dans le premier, basé sur l'agrégation des particules, ces dernières forment un gel si la quantité de matière le permet. Le deuxième modèle est basé sur la répulsion entre les particules pour former un verre colloïdal.

### I.3.1 Gels et percolation

On peut définir un gel comme un solide de très faible densité (quelques % voire quelques dixièmes de %) dans un solvant. Il suffit donc de très peu de matière aussi bien théoriquement qu'en pratique pour avoir un gel. Un gel suppose de la part des particules élémentaires un caractère **attractif** pour qu'elles puissent s'agréger. Ce gel est caractérisé par des pores dont la taille s'étend du nanomètre au micromètre. Au cours du processus d'agrégation, la taille des agrégats augmente. Lorsque la quantité de matière est suffisante,

après un certain temps  $t_{gel}$ , il se forme un agrégat suffisamment gros pour qu'il réussisse à toucher deux parois opposées du récipient : on dit que cet agrégat *percole* et forme un gel. Le système se fige alors macroscopiquement même si des connections entre agrégats dans le gel peuvent encore se produire pour atteindre une configuration plus stable ; cela se traduit par des temps de relaxation qui divergent. Ces longs temps de relaxation correspondent à ces réarrangements sur de grandes échelles spatiales. Les temps de relaxation rapide (mouvements locaux des particules élémentaires autour de leur position) sont quant à eux toujours présents. Ces réarrangements montrent que le système continue d'évoluer pendant parfois des temps très longs avant d'atteindre éventuellement un état d'équilibre.

Il existe plusieurs processus d'agrégation conduisant à différentes dimensions fractales du gel dont les valeurs en 2 et 3 dimensions sont données dans le tableau I.2. On distingue plusieurs types d'agrégation. Soit on considère un amas fixe et des particules en mouvement qui viennent grossir cet amas à leur contact (agrégation particule-amas), soit les particules bougent et forment des amas qui peuvent également bouger et s'agréger entre eux (agrégation amas-amas) [4]. L'agrégation particule-amas est présente dans les systèmes concentrés où la matière est rapidement figée (gros amas qui percole) et où les particules de petites tailles viennent s'agréger sur le ou les amas fixes ( $D_f = 2.5$  en 3D). L'agrégation amas-amas se produit plutôt en milieu faiblement concentré où les amas peuvent bouger et s'agréger entre eux ( $D_f=1.8$  en 3D). Ces dimensions fractales sont le résultat d'une agrégation limitée par la diffusion des particules (DLA). En pratique, on atteint en fonction de la concentration des  $D_f$  allant de 1.8 à 2.5. Il existe d'autres modes d'agrégation dont l'agrégation limitée par la réaction (RLA) qui suppose en plus du contact, une réaction ou non entre les particules. Ce modèle conduit ainsi à la formation d'objets plus denses (3 en 3D contre 2.5 pour l'agrégation particule-amas) car une particule pourra pénétrer l'intérieur de l'amas avant de s'y accrocher.

D'un point de vue pratique, le gel formé reste collé au récipient et ne coule plus sur les parois. En rhéologie, cela signifie que le gel possède une viscosité infinie et une réponse élastique à la déformation en dessous de sa contrainte de rupture. Par ailleurs,

Dimension de l'espace	agrégation particule-amas	agrégation amas-amas
Limitée par la diffusion ou DLA		
<b>2</b>	1.71	1.45
<b>3</b>	2.50	1.80
Limitée par la réaction ou RLA		
<b>2</b>	2.0	1.61
<b>3</b>	3.0	2.09

TAB. I.2: *Dimensions fractales générées par différents processus d'agrégation.*

si la quantité de matière n'est pas suffisante pour percoler, et si les agrégats formés sont suffisamment gros, ils sédimentent. En théorie, on percole avec très peu de matière, mais le gel formé est soumis à la gravité terrestre et s'il n'est pas assez fort, il s'effondrera sous son propre poids.

### I.3.2 Verres colloïdaux, transition vitreuse et vieillissement

On appelle verre colloïdal (ou verre répulsif) un système figé dans un état sans ordre à grande distance et composé de colloïdes qui se repoussent les uns les autres par des interactions répulsives de nature électrostatique [5]. Les silices nanométriques fortement déionisé en suspensions dans un milieu aqueux [6], [7] ou les latex de PMMA ou autres [8][9][10] sont des exemples de verres colloïdaux. Lorsque la taille des particules est monodisperse à forte fraction volumique, il est possible d'obtenir un ordre à grande distance entre les particules et donc des cristaux colloïdaux [11]. Un point important regroupe tous ces exemples. A température ambiante, l'état vitreux s'observe à des fractions volumiques effectives proches de l'empilement compact aléatoire (Random Close Packing ou RCP égale à 0.64 pour des sphères dures). Cela signifie que toutes les particules n'ont plus la possibilité de bouger dans une direction car elles se repoussent les unes des autres jusque sur les bords du récipient. Autrement dit, il existe une concentration où on passe d'un

système liquide à un système figé ou vitreux. On verra en ce qui concerne précisément la Laponite que la concentration critique de transition vitreuse n'est pas simple à déterminer car on doit aussi tenir compte, dans le calcul, de la fraction volumique de la contribution apportée par la répulsion électrostatique qui est elle-même dépendante d'un grand nombre de facteurs.

Pour définir l'état vitreux d'une suspension colloïdale, en dehors de son aspect solide, on peut observer ses temps de relaxation. Ceux-ci ainsi figés augmentent considérablement par rapport à un état liquide ou moins concentré. On admet arbitrairement être dans un état vitreux si ce temps de relaxation est supérieur à 100 s. Autrement dit, si on réalise une expérience pendant un certain temps  $\tau_{exp}$  et que cette expérience dure plus longtemps que le temps de relaxation, le système paraîtra liquide. En revanche, si  $\tau_{exp} < \tau_{relax}$  alors le système apparaît vitreux. Dans ces conditions, l'état vitreux est un état où le système met plus de temps que la patience de l'expérimentateur pour atteindre son équilibre.

Il en résulte que le verre est considéré comme hors de son état d'équilibre thermodynamique ; on dit alors qu'il vieillit. Par rapport aux verres minéraux, les verres colloïdaux vieillissent plus vite car les colloïdes en solution sont plus libres de leurs mouvements. On observe ainsi des réarrangements sur des temps raisonnablement accessibles. Lorsque l'on observe un verre colloïdal, il est en train d'évoluer à l'instar du gel qui est lui aussi, très lent à atteindre son état d'équilibre.

## I.4 Mécanismes d'adsorption

### I.4.1 L'isotherme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide. Dans le cas de l'adsorption de polymère, les macromolécules s'adsorbent généralement sur une surface solide par segments de chaînes appelés "trains". Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une "boucle". Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé "queue"

(cf. FIG.I.3).

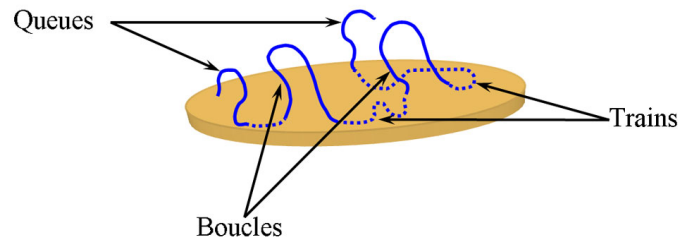


FIG. I.3: Représentation d'une macromolécule adsorbée sur une surface solide.

Une chaîne adsorbée subit une diminution de l'entropie de configuration, liée à la perte de degrés de liberté de configuration. Cette perte entropique est compensée par le gain d'énergie libre provenant de l'adsorption de segments de chaîne sur la surface. Ce mécanisme thermodynamique favorise donc l'adsorption d'un grand nombre de segments et limite l'extension des boucles dans le milieu dispersant. Il est communément admis que les chaînes adsorbées forment une couche d'épaisseur de l'ordre de grandeur du rayon de giration d'une chaîne libre en solution [12], [13], [14], [15], [16].

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [3]. Dans le cas de l'adsorption de macromolécules neutres sur des argiles, leur fixation à la surface serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxyl quand il y en a et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées [17].

L'adsorption est quantifiée en mesurant la masse de polymère adsorbé par rapport à la masse de particules ou à leur surface. L'isotherme d'adsorption est obtenu en reportant cette quantité en fonction de la concentration en polymère libre dans le milieu dispersant, appelée concentration en polymère à l'équilibre  $C_{equ}$ . Parmi les principaux modèles d'adsorption, citons le modèle de Langmuir [18], développé pour décrire l'adsorption de

molécules de gaz sur une surface solide. Ce modèle est construit à l'aide des hypothèses suivantes :

- Chaque site d'adsorption n'est capable d'interagir qu'avec une seule molécule,
- L'adsorption est monocouche,
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents,
- La surface adsorbante est uniforme,
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Lors de l'adsorption, un équilibre entre le taux de molécules adsorbées à la surface et le taux de molécules se désorbant de la surface apparaît.

Si  $\Sigma$  représente la fraction de surface recouverte de molécules,  $\sigma$  le taux de molécules venant en contact avec la surface, et  $\alpha$  la fraction de molécules venant s'adsorber à la surface, le taux d'adsorption  $T_{ads}$  se calcule alors de la manière suivante :

$$T_{ads} = (1 - \Sigma) \cdot \alpha \cdot \sigma \quad (\text{I.8})$$

et le taux de désorption  $T_{des}$  comme suit :

$$T_{des} = k' \cdot \Sigma \quad (\text{I.9})$$

A l'équilibre,  $T_{ads} = T_{des}$ , d'où :

$$(1 - \Sigma) \cdot \alpha \cdot \sigma = k' \cdot \Sigma \quad \text{soit} \quad \Sigma = \frac{\alpha \sigma}{k'} / \left(1 + \frac{\alpha \sigma}{k'}\right) \quad (\text{I.10})$$

Or, le taux de molécules venant en contact avec la surface est proportionnel à la pression  $P$  du gaz

$$\sigma = k'' \cdot P \quad \text{soit} \quad \Sigma = \frac{\left(\frac{\alpha k''}{k'}\right) P}{\left(1 + \frac{\alpha k''}{k'} P\right)} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (\text{I.11})$$

où le coefficient  $K = \sigma k'' / k'$  rend compte de la répartition des molécules adsorbées et non adsorbées. Cette relation, bien qu'établie pour des petites molécules, permet très

souvent d'ajuster les résultats relatifs à l'adsorption de chaînes de polymère. Dans ce cas, l'équation prend classiquement la forme suivante :

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{KC_{\text{éq.}}}{1 + KC_{\text{éq.}}} \quad (\text{I.12})$$

avec  $\Gamma$  représentant la masse de polymères adsorbés à la concentration  $C_{\text{éq.}}$  et  $\Gamma_{\max}$  la masse de polymère adsorbé à la saturation de la surface. La figure I.4 représente schématiquement un tel isotherme : aux faibles concentrations en polymère, l'isotherme se réduit à une droite de pente  $\Gamma_{\max} \cdot K$ , caractérisant l'affinité du polymère pour la surface. Au delà de la concentration de saturation des surfaces solides, nous observons un plateau d'adsorption.

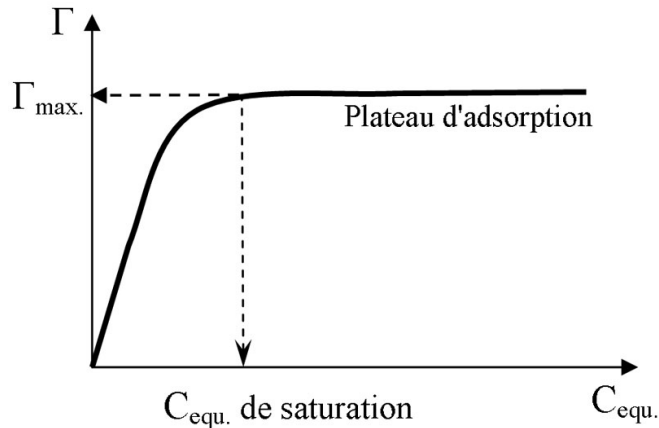


FIG. I.4: Représentation schématique d'un isotherme de Langmuir.

Les particules de Laponite en solution dans l'eau sont fortement chargées négativement. L'adsorption d'un polymère fonctionnalisé par une charge positive à une de ses extrémités sur une surface chargée négativement conduira à un taux de couverture plus important car l'adsorption est renforcée électrostatiquement par la charge du polymère. Ainsi, la quantité de polymère et l'épaisseur adsorbée sont dans ce cas plus importantes car le polymère s'adsorbe plutôt sous la forme d'une "brosse" sur la surface I.5. Le polymère s'adsorbe prioritairement par son extrémité fonctionnalisée. Le reste de la chaîne s'étend



sous la forme de brosse dans la solution :

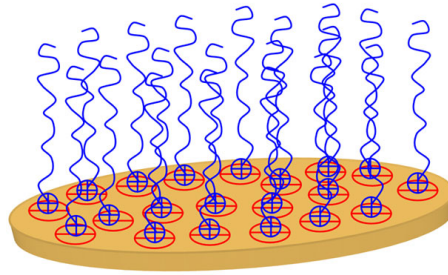


FIG. I.5: Représentation schématique d'un polymère adsorbé en "brosse" par liaisons électrostatiques d'une de ses extrémités sur une surface solide.

## I.5 La Laponite

### I.5.1 Structure cristallographique

La Laponite est une argile de synthèse du type Hectorite, appartenant à la famille des Smectites définies en cristallographie comme des argiles de type 2/1 (10 Å), ce qui signifie, comme le montre la figure I.6, qu'une couche octaédrique est entourée de deux couches tétraédriques.

La formule chimique de sa maille est :



Sur la figure I.6, on note que tous les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de Silicium. Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un atome de Magnésium. Le troisième site est occupé par un atome de Lithium ayant substitué le Magnésium lors de la synthèse. De cette substitution découle un déficit de charges positives. Pour rétablir l'électroneutralité, une compensation en charges est réalisée par l'intermédiaire de cations échangeables ( $Na^+$ ), extérieurs au feuillet, localisés dans l'espace interfoliaire et s'hydratant lors de la dispersion de la poudre dans l'eau. En raison de l'existence de ces cations

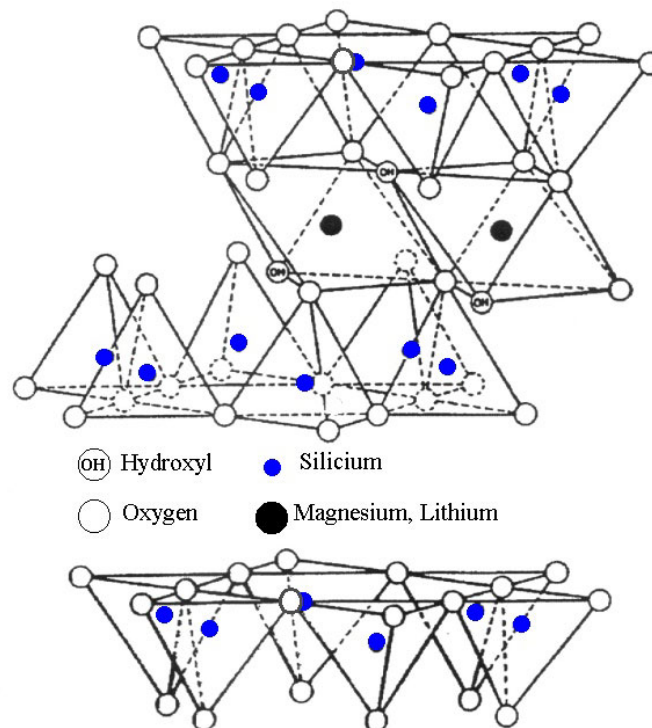
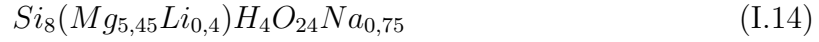


FIG. I.6: Structure cristallographique de la Laponite, dont les paramètres de maille sont :  $a = 5.25 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.09 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.6 \text{ \AA}$

échangeables, d'une part, chaque feuillet porte une charge négative et d'autre part, les particules possèdent une certaine capacité d'échange cationique (C. E. C.) D'après Laporte Industries, la C.E.C. est de 95 meq pour 100g, le diamètre du feuillet de la Laponite est de  $250 \pm 50 \text{ \AA}$ , son épaisseur de  $10 \text{ \AA}$ , et sa densité de charge surfacique est  $S=0.014 e^- / \text{\AA}^2$  (soit environ 700 charges élémentaires par face). Ainsi, les particules de Laponite sont des nanoparticules discotiques et chargées. La Laponite est classée en différentes catégories suivant son degré de pureté. Dans le cadre de ce travail, l'argile utilisée est celle possédant la pureté issue directement de la synthèse, elle est commercialisée sous le nom de "Laponite RD". Il existe une autre Laponite très proche proposée par les industries Laporte mais purifiée des éventuelles traces de métaux lourds présents dans la Laponite RD : Cette Laponite est appelée la "Laponite XLG". Nous avons utilisé le même type de Laponite (RD) que celle utilisée par Eric Lécolier [19]. D'après les analyses chimiques

qu'il a effectuées, sa formule chimique est :



et sa CEC, qui a été déterminée par adsorption d'un tensio actif cationique, le C14BDACI (Chlorure de Tétradecyl - Benzyl - Dimethyl - Ammonium), est de  $75 \pm 5$  me q/ 100g d'argile calcinée. Cette valeur est d'ailleurs en accord avec celles déterminées par Brahim et al. [20] et Thompson et al. [21].

### I.5.1.1 Effet du pH et précautions

Le pH des solutions est un facteur important. En effet, d'après la structure chimique de ces particules, les feuillets sont susceptibles de porter des charges supplémentaires sur leurs bords, via les atomes de Silicium et plus précisément les groupes silanols Si-OH. La coupure acide de ces groupes suivant la réaction  $Si-OH + OH^- \rightarrow Si-O^- + H_2O$  est d'autant plus importante que le pH augmente. En revanche la réaction  $Si-OH + H^+ \rightarrow Si^+ + H_2O$  n'apparaît que dans un milieu très acide. Par ailleurs, il est à noter qu'en ce qui concerne les atomes de Magnésium [19] :

(i) pour  $pH < 11$ , il y a ionisation des  $OH^-$  et les sites magnésium sont chargés positivement (on a formation de complexes  $Mg^{2+}/OH^-$ ).

(ii) pour  $pH > 11$ , les protons sont libérés, et la bordure est négative (on a formation de  $MgO_2^-$ ).

Enfin, il faut signaler que la stabilité chimique de la Laponite varie avec le pH. En effet, Thompson et al. [21] ont montré que pour des  $pH \leq 8.5$ , la Laponite se dissout et des ions sont relargués. Mourchid et al. [22] ont montré que le vieillissement sans précaution de conservation des suspensions de Laponite provenait d'une dissolution du  $CO_2$  de l'air dans la suspension acidifiant le milieu et entraînait alors une diminution du pH et une dissolution des particules. Ils ont également montré que cette dissolution s'accompagne d'un relargage d'ions  $Mg^{2+}$ , ce qui accroît considérablement la force ionique.

Dans ce travail, nous avons étudié des suspensions de Laponite préparées à un pH ajusté à 10 ou juste en dessous par addition de NaOH avant toute dissolution. Les suspensions aqueuses de Laponite se tamponnent elles-même aux alentours de  $\text{pH} = 10$  (à condition que la concentration soit suffisante car sans précaution le pH rediminue assez vite avec la dissolution du  $\text{CO}_2$ ). Par ailleurs, pour limiter la diffusion de  $\text{CO}_2$  et ses conséquences, les échantillons ont été conservés dans un dessiccateur sous atmosphère  $\text{N}_2$  pour l'étude sur les aspects structuraux et leurs comportements à temps longs.

### I.5.2 Aspects structurels

La Laponite, étant une argile de synthèse, a été considérée comme un matériau modèle, visant à expliquer les différents processus intervenant lors des changements d'état des argiles en solution. Cependant, la structure des suspensions reste encore controversée. Neumann et Samson [23] ont été les premiers à établir les propriétés rhéologiques de ces suspensions. Peu après, Perkins et al. [24], en étudiant la stabilité des suspensions par des expériences d'écoulement de type capillaire couplées à des analyses de turbidité de suspensions de Laponite CP, ont montré que ce matériau pouvait se trouver dans différents états lorsque l'on variait la concentration en particules ou le pH. Ensuite, il faut attendre l'intervention de Ramsay [25] et de Avery et Ramsay [26] pour disposer d'une étude plus complète sur ces suspensions, par des techniques rhéologiques et de diffusion de rayonnement. Ramsay suit, par rhéométrie, la cinétique de gélification des suspensions de Laponite de faibles forces ioniques et montre un effet de température sur la cinétique de gélification. Par ailleurs, avec Avery, ils montrent par diffusion de neutrons aux petits angles, en s'appuyant sur la thèse émise par Norrish [27] sur les suspensions de Montmorillonites, que les suspensions sont composées de particules isolées, ayant la forme d'un disque plat de  $300 \text{ \AA}$  de diamètre et de  $10 \text{ \AA}$  d'épaisseur, et qu'en suspension, la taille des particules est plutôt monodisperse. En 1990, puis 1993 [28], [29], Ramsay et al. poursuivent par des études de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) sur l'importance des interactions électrostatiques dans l'organisation du gel et l'existence de corrélations spatiales

et orientationnelles à courtes distances qu'ils expliquent par la connexion entre tactoïdes (amas de particules orientés). Les temps de formation sont longs pour ces structures et les auteurs montrent aussi un ordre à courtes distances. Morvan et al.[30] confirment leurs résultats et met en évidence une divergence de l'intensité diffusée suivant une loi en  $q^{-3.2}$  en ce qui concerne les faibles vecteurs d'onde. Cette divergence est interprétée comme la signature de fluctuations de densité particulaire sur des échelles de plusieurs centaines de nanomètres.

### I.5.3 Diagramme de phase

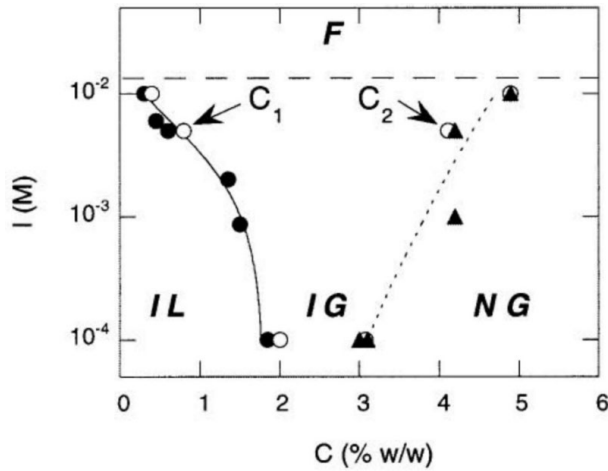


FIG. I.7: *Diagramme de phase de la Laponite avec ces transitions de phase : Liquide Isotrope IL / Gel Isotrope IG / Gel Nématique NG et floc F.*

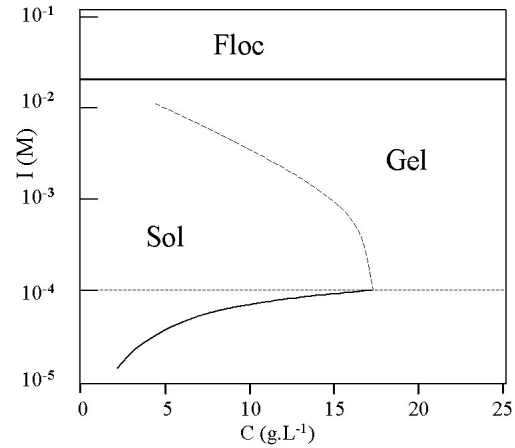


FIG. I.8: *Transition liquide/gel aux faibles forces ioniques [31].*

Il faut attendre 1995 pour voir apparaître le premier diagramme de phase de la Laponite en fonction de la concentration et de la force ionique. Mourchid et al. [32], [22] l'établissent en associant la rhéométrie à des mesures de pression osmotique. Ils observent une transition sol/gel (Liquide isotrope IL / gel isotrope IG) en augmentant la concentration et la force ionique. Par la suite, Gabriel et al. [33], [34] mettent en évidence une seconde transition gel isotrope / gel nématique entre 3% et 5% en poids de Laponite selon

la force ionique. Mourchid et al. [22] la confirment (cf. FIG.I.7). Levitz et al. [31] complètent le diagramme en explorant de très faibles forces ioniques ( $I < 10^{-4}$  M) par dialyse des suspensions. Ils observent une transition sol/gel pour des concentrations en argiles de plus en plus faibles à mesure que la force ionique diminue (cf. FIG.I.8). Ce comportement à très faibles forces ioniques est en accord avec un système purement répulsif où plus la force ionique diminue, plus la répulsion entre les particules est grande, augmentant ainsi la fraction volumique effective.

#### I.5.4 Laponite : Gel agrégé ou verre répulsif ?

Lorsqu'elles sont dispersées en milieux aqueux, les particules de Laponite possèdent des charges de signes différents à leurs surfaces. En effet, les bords des plaquettes seraient chargés positivement alors que les faces sont chargées négativement [35] [36] (cf. FIG.I.9).

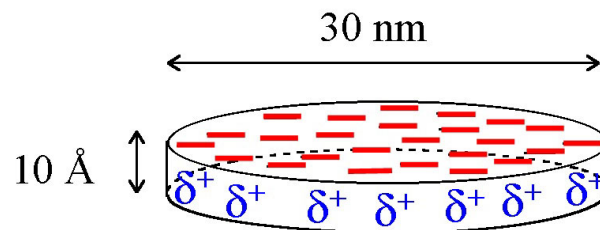


FIG. I.9: *Structure chargée d'une particule de Laponite.*

La charge nette, très largement négative, est compensée par la présence d'ions Sodium dans le milieu aqueux entourant la particule d'une double couche ionique. Les interactions entre les particules sont donc principalement des interactions dues à cette charge nette et en moindre mesure à la distribution spatiale des charges positives et négatives sur la surface. Dans la littérature, les mécanismes responsables de la gélification de la Laponite sont très largement débattus [23] [25] [26] [28] [29] [30] [32] [37] [22] [38] [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50].

Lors de la mise en solution des particules de Laponite, la combinaison de la répulsion électrostatique et d'éventuelles forces attractives entre les particules aura une importance primordiale sur leur organisation et donc sur les propriétés macroscopiques de la suspension. Les forces interparticulaires devraient expliquer la tendance à l'agrégation ou au contraire la bonne stabilisation des particules et donc la formation d'un gel par interactions répulsives.

#### I.5.4.1 Gel et agrégation

Il existe deux mécanismes prépondérants responsables de la formation des gels colloïdaux. Le premier est issu d'attractions et de liens entre les particules : c'est l'agrégation. Ce phénomène est principalement mis en évidence dans les gels de silice [51] [52] mais également dans les gels de protéines [53]. Si on admet ce mode de structure, en ce qui concerne la Laponite, il s'agit d'un processus d'agrégation de type particules - amas et/ou amas - amas limitée par la diffusion conduisant à une dimension fractale en 3 dimensions de 1.8 à 2.5. En étudiant les propriétés diélectriques de suspensions de Laponite RD, Lockhart [54] explique la conductivité des gels par la migration des ions dans un réseau de châteaux de cartes résultant de l'agrégation bord-faces entre particules. Cette structure avait été avancée par Van Olphen [55] qui affirme qu'elle provient des interactions électrostatiques entre les bords chargés positivement et les faces chargés négativement. Par simulations numériques sur des particules de type quadripôles de même propriétés géométriques que la Laponite, Dijkstra [56] démontre que la formation du gel provient de contacts bords/faces entre les particules sur des distances importantes (cf. FIG.I.10). Fripiat et al. [57] proposent un autre modèle d'agrégation en se basant sur des considérations thermodynamiques des suspensions observées par des techniques de relaxation spin-réseau en RMN. Ils trouvent des temps de relaxation de spin qu'ils attribuent à ceux de tactoïdes de 2 à 4 particules présents à toutes les concentrations (liquide ou gel). Ces tactoïdes seraient l'unité de base d'agrégation. La présence de tactoïdes est confirmée par Rosta et al.[58] qui trouvent par diffusion de lumière sur des suspensions diluées de Laponite RD

la présence de tactoïdes de masse moyenne en poids  $M_w = 3 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ . Nicolai et al.[59] réévaluent la masse moyenne apparente à  $M_w = 1.5 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  en tenant compte de la lente dissociation des particules et en éliminant ainsi les dimères et trimères dans la mesure. Quant à Pignon et al. montrent que les gels de Laponite sont dus à la connexion d'agrégats microniques possédant une certaine dimension fractale qui dépend de la fraction volumique des particules présentes (cf. FIG.I.11). Les structures sont observées à des échelles spatiales beaucoup plus grandes que les autres travaux. Ce modèle est donc complémentaire des autres modèles.

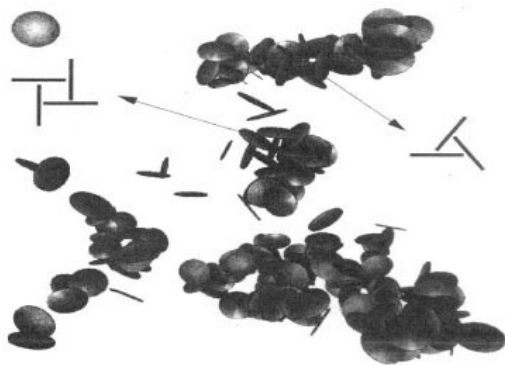


FIG. I.10: *Structure en chateau de cartes obtenue par simulation numérique*[56].

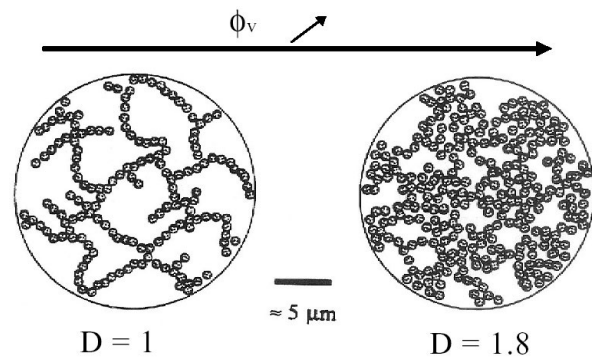


FIG. I.11: *Structure des suspensions de Laponite* [44].



FIG. I.12: *Structure en microdomaines orientés de particules isolées* [29].



### I.5.4.2 Les verres colloïdaux

Le deuxième mécanisme est issu de la répulsion entre les particules et le comportement solide est dû au manque de volume libre par remplissage de tout l'espace par les particules [42][43]. A faible force ionique ( $I = 10^{-4} \text{ Mol.L}^{-1}$ ), l'épaisseur de la couche ionique ou longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  est de l'ordre du diamètre d'une particule. Dans ces conditions, l'anisotropie de charges peut se négliger, et seule la répulsion électrostatique entre en jeu. C'est le modèle que propose Ramsay [29] (cf. FIG.I.12). Il existe alors une fraction volumique critique où les particules interagissent et se repoussent sans que leurs doubles couches ioniques se superposent en raison de l'encombrement stérique. Les particules dans cet état ne sont plus libres de bouger. Considérons d'abord la fraction à laquelle les particules ne bougent plus, soit à partir de  $\Phi_v=0.64$  (empilement compact aléatoire ou RCP), en tenant compte des longueurs de Debye calculées en fonction de la force ionique. Pour  $10^{-4} \text{ M}$ ,  $\kappa^{-1} = 30 \text{ nm}$ . Considérons un modèle simple de sphères :  $V_{\text{sphère}} = 4/3.\pi.r^3$  où  $r$  est le rayon de la sphère contenant la particule entourée d'une couche d'épaisseur égale à la longueur de Debye. Si la fraction volumique occupée est de 0.64, la fraction volumique critique de transition liquide/gel dans ces conditions est de 0.12%, soit  $3 \text{ g.L}^{-1}$  pour  $10^{-4} \text{ M}$ . Jogun et al. [60] ont établi une relation qui relie la fraction volumique critique caractérisant la transition liquide/gel pour des particules discotiques chargées de type kaolin en prenant les mêmes considérations d'encombrement stérique (0.64) et de non interpénétration des sphères répulsives (cf. EQ.I.15) [60] :

$$\phi_v = 0.64 \frac{3 H}{2 2r} \frac{1}{(1 + \kappa^{-1}/r)^3} \quad (\text{I.15})$$

où  $r$  et  $H$  sont respectivement le rayon (15 nm) et l'épaisseur (1 nm) d'une particule de Laponite. Pour une force ionique de  $10^{-4} \text{ Mol.L}^{-1}$ , on obtient une fraction volumique critique  $\Phi_{V_{crit}}$  de 0.12% soit 0.3% en poids ou  $3 \text{ g.L}^{-1}$ . Les  $\Phi_{V_{crit}}$  en fonction de la force ionique sont répertoriées dans le tableau I.3 pour le modèle simplifié (1) et le modèle (2) de Jogun et al. :

$I(\text{mol.L}^{-1})$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$\kappa^{-1}$ (nm)	$\sim 100$	$\sim 30$	$\sim 10$	$\sim 3$	$\sim 1$
1 $\phi_{V_{crit}}$ en %	0.0068	0.12	0.68	1.85	2.64
%poids	0.017	0.30	1.70	4.62	6.60
2 $\phi_{V_{crit}}$ en %	0.0071	0.12	0.69	1.85	2.60
%poids	0.018	0.30	1.73	4.68	6.50

TAB. I.3: fraction volumique critique de transition liquide/gel en fonction de la force ionique.

A  $10^{-4}$  M de force ionique soit  $\kappa^{-1} \simeq 30$  nm, on observe expérimentalement des gels d'un point de vue rhéologique (c'est-à-dire des agrégats remplissant tout l'espace disponible) dès  $3 \text{ g.L}^{-1}$  ou  $0.3\%_p$ , à condition d'attendre suffisamment longtemps pour qu'ils se forment. Les deux modèles très proches dans les valeurs traduisent bien les résultats expérimentaux.

Très récemment, Trizac et al. ont calculé la charge électronique efficace  $Z_{eff}$  véritablement responsable de la répulsion électrostatique présente autour d'une particule de Laponite en considérant qu'il n'y a pas de charges positives sur les bords. Ils ont ainsi déterminé par simulation la concentration critique de transition sol/gel [41]. De leurs calculs, ils conclut que la contribution des forces de Van Der Waals est négligeable dans la somme des forces présentes. Ils trouvent également et ceci est le plus important, que la couche d'ions qui véritablement interagit autour de la particule est plus petite que celle donnée par un modèle simple de DLVO ( $Z_{DLVO} \simeq 5$  à  $10 Z_{eff}$  suivant la densité de charge et son efficacité). Ils en concluent que la transition sol/gel se trouve vers des concentrations massiques en Laponite de l'ordre de  $8\%$  pour la même gamme de force ionique. Cette transition est peu affectée par le changement de force ionique suite à la compétition entre le nombre de charges efficaces (qui augmente avec  $I$ ) et leur efficacité (qui diminue avec  $I$ ). Cependant, cette transition sol/gel diverge dès que le produit  $d \cdot \kappa$  est inférieur à 3 (Force ionique élevée),  $\kappa$  étant l'inverse de la longueur de Debye recalculée selon son modèle et  $d$  le diamètre de la particule (cf. FIG.I.13).

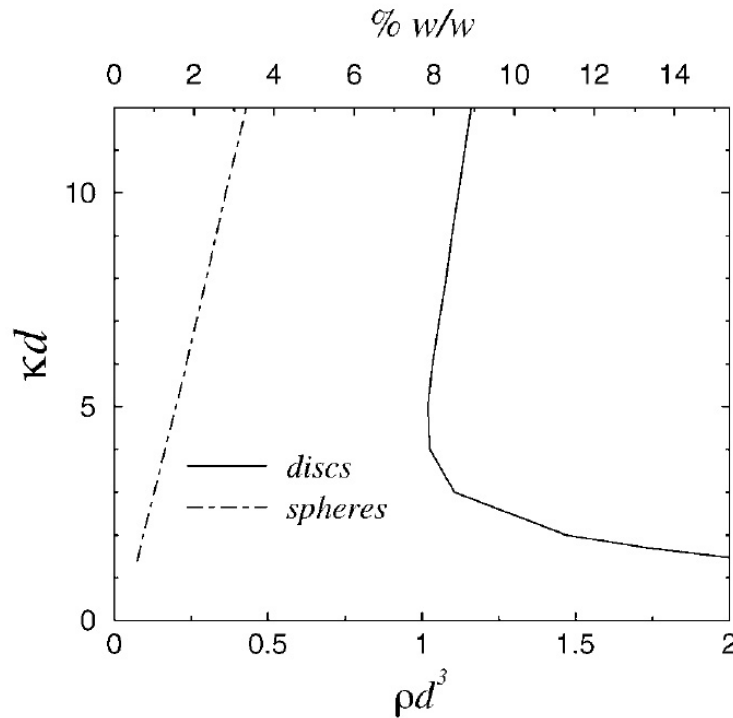


FIG. I.13: Transition sol/gel recalculée selon Trizac et al. [41].

### I.5.5 Le comportement thixotrope

La thixotropie est le terme qui décrit la diminution de la viscosité d'un fluide sous cisaillement et la reprise de la viscosité à l'arrêt de ce cisaillement [61], [62], [63], [64], [65]. Le terme de thixotropie a été initialement introduit par Schalek et Szegraný en 1923, alors qu'ils observaient des solutions d'oxydes de fer, pour caractériser les transitions solides-liquides induites par le cisaillement. Cette définition s'applique bien aux matériaux rhéofluidifiants [66] lorsque ce caractère est réversible. C'est une propriété très générale des dispersions concentrées [67]. Ce comportement s'explique par la rupture des liaisons entre les amas de particules lorsque les forces hydrodynamiques deviennent supérieures aux forces de cohésion des amas. Ces derniers, une fois rompus, "glissent" les uns contre les autres et induisent une baisse de viscosité. La compétition de ces différentes forces intervenant au sein du système soumis à un champ extérieur est caractérisée par l'intermédiaire du nombre de Peclet (cf. EQ.I.7). Ensuite à l'arrêt du cisaillement, les

forces de cohésion reprennent leurs droits.

Ramsay et al.[29] ont observé un comportement thixotrope sur des suspensions de Laponite et ont conclu qu'il devait être mis directement en relation avec la microstructure de leurs échantillons, caractérisée par l'existence de microdomaines orientés. Willenbacher [68] attribue la chute de viscosité d'une suspension à la déstructuration en microdomaines tridimensionnels de plusieurs particules et de l'autre la réversibilité du phénomène à la reconnection de ces domaines à l'arrêt du cisaillement. Il suit l'évolution des suspensions au cours du temps et met en évidence une variation en loi puissance de la viscosité complexe indépendante de la concentration et valable à des temps de vieillissement longs. Pignon [44] confirme cette idée par couplage de la rhéométrie et des techniques de diffusion et précise la nature de la restructuration en déterminant deux temps de relaxation : un court, dû à l'orientation des microdomaines et un long, lié au processus d'agrégation sur des échelles de l'ordre du micromètre.

## I.6 Conclusion

Les colloïdes sont depuis longtemps utilisés par l'homme et étudiés plus systématiquement depuis plusieurs dizaines d'années. La Laponite, argile de synthèse, est étudiée depuis plus de trente ans. On la considère comme un matériau modèle car sa synthèse et ses propriétés physiques sont bien contrôlées (dimensions, charges...). Toutefois, ce matériau bien contrôlé dans sa synthèse a pourtant généré depuis ces trentes dernières années plusieurs hypothèses concernant la structure de ses suspensions et sa gélification. Les deux grandes hypothèses sont l'agrégation et la répulsion électrostatique des particules.

La préparation des échantillons a longtemps été la raison des différences entre les résultats publiés par manque de précautions : filtrations des échantillons pour la diffusion de lumière, dispersions des particules dans une eau désionisée pour éviter la floculation et les inhomogénéités, conservation des échantillons à l'abri de l'air pour éviter l'acidification par le  $\text{CO}_2$ ,... Aujourd'hui, la plupart des travaux réalisés prennent en compte

ces précautions. Il subsiste toutefois une dimension qui n'est pas toujours considérée : Le *vieillissement* des échantillons. Il est certainement un des aspects les plus importants dans les différentes hypothèses publiées actuellement concernant la structure de ses systèmes.

Nous montrerons qu'en plus des différentes précautions à prendre, il est nécessaire de considérer la cinétique de structuration des suspensions. Nous montrerons qu'à faible force ionique, le temps pour observer le début de l'agrégation peut dépasser plusieurs semaines voire plusieurs mois pour une observation macroscopique.

Ainsi, nous allons dans un premier temps réétudier les suspensions de Laponite en terme de structure en mettant l'accent sur ce paramètre temps. Nous modifierons ensuite les interactions entre les particules en introduisant différents additifs : un sel de pyrophosphate qui modifie la distribution des charges et un polymère qui introduit un terme de répulsion stérique supplémentaire. Mais auparavant, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées pendant ce travail.

# II

## Préparations des échantillons et techniques expérimentales

### Sommaire

---

<b>II.1</b>	<b>Préparation des solutions de Laponite . . . . .</b>	<b>34</b>
<b>II.2</b>	<b>La rhéométrie optique . . . . .</b>	<b>35</b>
II.2.1	Spécificités de la rhéométrie optique . . . . .	36
II.2.2	Principe et fonctionnement . . . . .	36
II.2.3	La loi tensio-optique . . . . .	39
II.2.4	Appareillage . . . . .	41
<b>II.3</b>	<b>Rhéométrie classique . . . . .</b>	<b>46</b>
II.3.1	Etude en régime permanent . . . . .	46
II.3.2	Etude en régime dynamique . . . . .	46
II.3.3	Les rhéomètres utilisés . . . . .	47
<b>II.4</b>	<b>La diffusion de la lumière . . . . .</b>	<b>48</b>
II.4.1	Diffusion statique de la lumière (SLS) . . . . .	49
II.4.2	Diffusion dynamique de la lumière (DLS) . . . . .	52
II.4.3	Appareillage expérimental . . . . .	55
II.4.4	Traitement des données de dynamique (DLS) . . . . .	57
<b>II.5</b>	<b>Techniques d'analyses de l'adsorption . . . . .</b>	<b>59</b>

II.5.1	SEC : La chromatographie d'exclusion stérique . . . . .	59
II.5.2	Analyse élémentaire du Carbone . . . . .	60

---

Les principales caractérisations physico-chimiques de l'agrégation de ces systèmes sont fournies à travers les différentes techniques d'étude détaillées ci-après. Dans ce chapitre nous décrivons les techniques de mesures utilisées, à savoir la rhéométrie optique, la rhéométrie classique, la diffusion de lumière statique et dynamique ainsi que quelques mots sur la mesure d'isotherme d'adsorption par analyse élémentaire (TOC) et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Nous insisterons sur les notions de biréfringence et de dichroïsme, grandeurs physiques mesurées par la rhéométrie optique après avoir décrit dans un premier temps les précautions prises pour la préparation des échantillons.

## II.1 Préparation des solutions de Laponite

L'eau utilisée pour préparer tous les échantillons est une eau déionisée millipore 18M $\Omega$ . Son pH est ajusté à 9.5 - 10 au maximum par ajout de soude. La meilleure stabilité de la Laponite en terme de pH est comprise entre 9.5 - 10 [19]. Dans cette gamme, les dispersions de Laponite se tamponnent elles-même mais la précaution de fixer le pH à 10 est nécessaire pour les faibles concentrations car, d'une part, le tampon est plus difficile, et d'autre part elles seront beaucoup plus sensibles à la dissolution du  $CO_2$  qui diminue le pH [21]. Pour éviter cette variation de pH, les échantillons sont conservés dans des flacons étanches et dans un dessiccateur saturé en  $N_2$ .

Les échantillons sont préparés en ajoutant doucement la poudre dans l'eau millipore sans sel. La solution est agitée pendant la dispersion puis pendant au moins une heure à l'aide d'un agitateur magnétique; ensuite elle est laissée de côté pendant une nuit afin d'avoir une bonne dispersion des particules. Enfin, pour obtenir une solution à une concentration et une force ionique données, on mélange en volume équivalent des solutions de concentration double en argile (préparées la veille et servant de solutions mères) avec des solutions de force ionique double par rapport aux concentrations et aux forces ioniques

souhaitées. Ces précautions sont nécessaires car la dispersion directe de la poudre dans une solution de forte force ionique conduit à des systèmes hétérogènes où des particules se sont déjà agrégées entre elles alors que d'autres n'ont pas eu le temps de bien se dissocier. Cette méthode de dispersion ne permet pas d'obtenir des échantillons homogènes de fortes concentrations car au delà de  $30 \text{ g.L}^{-1}$ , l'agrégation des particules est plus rapide que la dispersion totale. De plus, la filtration des échantillons devient impossible car les particules sont soit mal dispersées ou déjà agrégées.

Cependant, la filtration est nécessaire pour les études en diffusion de lumière. En effet, l'intensité du signal en diffusion de lumière est dominé par les gros objets. Il a été montré en particulier la nécessité de filtrer les solutions de Laponite [38],[58]. Mais ces précautions sont valables pour n'importe quelles mesures en diffusion de lumière. Les échantillons sont donc filtrés sur un filtre Anotop avec un seuil de coupure à 450 nm. Les filtrations sont réalisées après plus d'une heure de dispersion afin de laisser le temps au grain de poudre de se dissocier en agrégats de taille inférieure à celle des pores du filtre.

## II.2 La rhéométrie optique

Dans la rhéologie classique, on mesure une force en fonction d'une vitesse de déformation soit une dissipation d'énergie.

En rhéo-optique, la mesure de la force est remplacée par la mesure d'une propriété optique de l'échantillon : la *biréfringence* ou le *dichroïsme*. Les mesures de biréfringence et de dichroïsme sont le reflet direct de l'orientation moléculaire et de la forme des objets. Les mesures optiques ont pour objectif de comprendre l'origine moléculaire ou mésoscopique des phénomènes responsables des comportements rhéologiques observés (propriétés macroscopiques : notamment le rhéoépaississement et la rhéofluidification). Les résultats obtenus de par ce principe et la pratique expérimentale complètent la rhéométrie classique.[69]



## II.2.1 Spécificités de la rhéométrie optique

Les spécificités sont multiples :

1. La grandeur mesurée reflète directement l'orientation et la géométrie de la molécule alors qu'en rhéologie on mesure la dissipation ou l'emmagasinement d'une énergie.
2. La rhéo-optique est une technique très sensible et très précise même si le signal est très faible. Elle permet également de sonder des échelles temporelles très courtes et donc d'établir les comportements hors équilibre.

La rhéométrie optique a cependant des limites :

- L'échantillon doit avoir de bonnes propriétés optiques en terme de transparence et doit être débarrassé des contaminants macroscopiques (bulles, poussières...)
- La rhéo-optique nécessite souvent des mesures complémentaires. Un module ou une viscosité sont directement exploitables, mais des mesures rhéologiques doivent souvent être faites en parallèle des mesures rhéo optiques pour établir une correspondance entre grandeurs optiques et mécaniques en s'assurant par exemple de la validité de la loi tensio-optique.

## II.2.2 Principe et fonctionnement

Une description détaillée du principe de la rhéo optique est disponible dans l'ouvrage de G. G. Fuller [70]. Cette technique est basée sur l'interaction rayonnement-matière. La lumière se propage dans l'échantillon sans variation de direction ou d'énergie mais avec un changement de son état de polarisation.

### II.2.2.1 Idée générale

Un matériau optiquement isotrope est une matière dont l'indice de réfraction est le même dans toutes les directions de l'espace. C'est le cas des cristaux de NaCl, étant donné leur symétrie cubique, ou des substances non cristallines telles que l'air ou l'eau. Néanmoins, certains matériaux sont anisotropes et possèdent des indices de réfraction dont

la valeur dépend de la direction observée. L'indice de réfraction de matériaux anisotropes se présente sous la forme d'un tenseur  $n$ , décomposé en une partie réelle  $n'$  et une partie imaginaire  $n''$ , dont les axes principaux ne sont pas nécessairement identiques (cf. EQ.II.1) :

$$n = n' - i.n'' \quad (\text{II.1})$$

Considérons maintenant un milieu isotrope caractérisé par une distribution aléatoire de l'orientation de particules ellipsoïdales, entités anisotropes qui le constituent ([71] [72]). Sous l'effet du cisaillement, ces entités s'orientent et le milieu devient anisotrope. Le matériau est alors caractérisé par un tenseur des indices qui se diagonalise par rapport à des axes principaux dont les directions peuvent être déterminées. Quand la lumière se propage suivant l'une de ces directions,  $\Delta n$  correspond à la différence des indices dans les deux directions perpendiculaires.

La biréfringence  $\Delta n'$  conduit à la variation de l'état de polarisation de la lumière et est liée à la partie réelle de l'indice ou vitesse de propagation. Le dichroïsme  $\Delta n''$  est causé par la variation de l'amplitude du champ électrique transmis et correspond à la partie imaginaire donc à l'atténuation ou à l'absorption de la lumière. Un milieu peut être uniquement biréfringent et présenter un dichroïsme négligeable. Cependant, en présence de dichroïsme, il existe toujours une contribution de biréfringence.

Une variation de l'indice entraîne une variation de la vitesse de propagation selon ces deux directions. Cette variation est corrélée à une différence de phase appelée retard optique  $\delta$  tel que (cf. EQ.II.2) :

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n \quad (\text{II.2})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière dans le vide et  $d$  l'épaisseur traversée dans l'échantillon.

### II.2.2.2 Origines de la biréfringence

La biréfringence peut avoir deux origines :

- La biréfringence **intrinsèque** rend compte de l'orientation des molécules dans le milieu. Son signe et son intensité sont directement liés à la nature chimique des objets présents et à leurs orientations dans le milieu.
- La biréfringence de **forme** est due à la différence de polarisabilité entre le solvant et les objets présents en solution. Elle dépend de la forme de l'objet : l'augmentation de sa taille entraîne celle de son anisotropie et donc une biréfringence plus forte. La biréfringence de forme est donc sensible au gradient de cisaillement, qui induit l'étirement et l'orientation des objets en solution. Par exemple, une suspension de sphères parfaitement isotropes possède une biréfringence de forme si les sphères sont arrangées de manière anisotrope [69]. La biréfringence de forme est toujours positive pour des systèmes de formes prolongues ( $L > l$ ) dans la direction observée et toujours négative pour des systèmes de formes oblongues ( $L < l$ ), mais son amplitude diminue lorsque la concentration augmente. Elle devient négligeable par exemple, dans des solutions de polymères semi-diluées à concentrées et lorsque la taille des objets reste très faible par rapport à la longueur d'onde.

### II.2.2.3 Origines du dichroïsme

Comme la biréfringence, le dichroïsme peut également avoir deux origines (intrinsèque et de forme).

- Le dichroïsme **intrinsèque** est dû à l'absorption du rayonnement par le matériau. Cette contribution est négligeable lorsque les milieux étudiés sont transparents à la longueur d'onde de travail. Pour en générer, on place des chromophores dans le système, ce qui permet d'observer spécifiquement ces espèces.
- Le dichroïsme de **forme** (ou conservatif) est lié à l'anisotropie de la lumière diffusée. Cette anisotropie est elle-même engendrée par l'étirement de l'objet en solution sous l'effet du cisaillement. L'existence d'un dichroïsme conservatif implique généralement

celle d'une biréfringence de forme. Cependant, des petits objets devant la longueur d'onde possèdent une biréfringence de forme mais un dichroïsme négligeable.

### II.2.3 La loi tensio-optique

La loi tensio-optique permet de relier les propriétés optiques d'un matériau à ses propriétés rhéologiques. Cette loi est liée à la photoélasticité du matériau étudié. Son établissement pour différents matériaux, en particulier pour les polymères, a fait l'objet de nombreuses mesures de biréfringence sous écoulement [69], [70].

On a considéré jusqu'à présent les propriétés optiques par rapport à un repère lié à l'échantillon (cf. FIG.II.1a). Toutefois, les propriétés rhéologiques (contraintes) sont déterminées dans un repère lié au laboratoire (cf. FIG.II.1b).

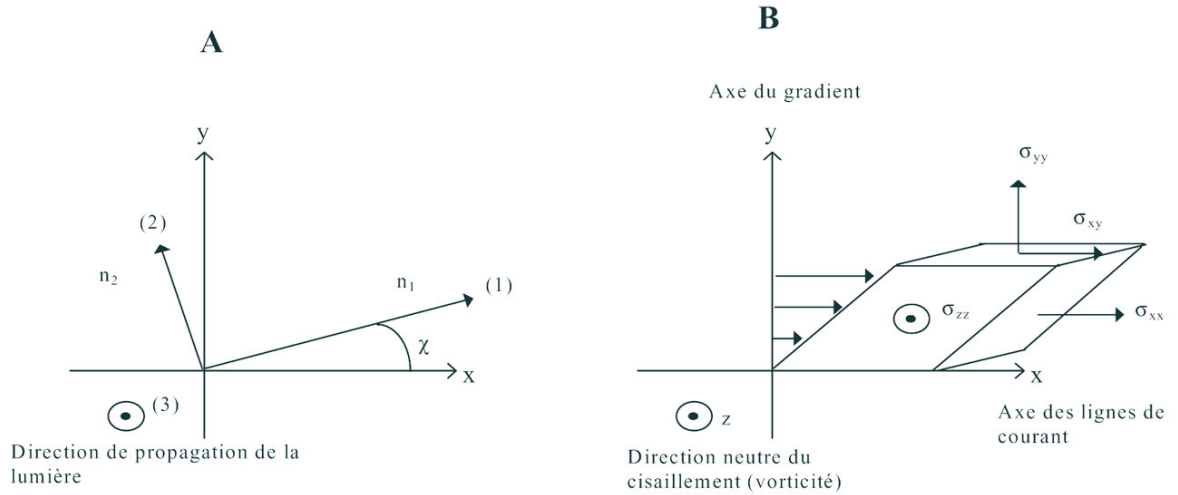


FIG. II.1: (a) Composantes principales du tenseur des indices (ellipsoïde) dans le repère lié à l'échantillon. (b) Composantes principales du tenseur des contraintes dans le repère lié au laboratoire.

On définit alors l'angle d'orientation (ou d'extinction)  $\chi$  qui décrit la rotation du repère lié à l'échantillon par rapport au repère lié au laboratoire [73]. Son écart à  $45^\circ$  traduit l'élasticité du fluide. Dans le cas particulier d'un cisaillement dans une cellule de Couette (cf. FIG.II.2), la lumière se propage suivant la direction neutre de l'écoulement qui est

aussi la direction 3 du tenseur des indices dans le repère (a). La loi tensio optique s'écrit alors :

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{2C} \Delta n \sin(2\chi) \quad (\text{II.3})$$

Cette loi relie la contrainte de cisaillement  $\sigma_{xy}$  à la biréfringence  $\Delta n$ , ainsi qu'à l'angle d'extinction  $\chi$ , via le coefficient tensio-optique  $C$ . Il existe une seconde relation qui relie de façon analogue la première différence des contraintes normales  $N_1$ , à la biréfringence et l'angle d'extinction ou d'orientation  $\chi$ , via le coefficient tensio-optique  $C$ .

$$N_1 = \frac{\Delta n}{C} \cos(2\chi) \quad (\text{II.4})$$

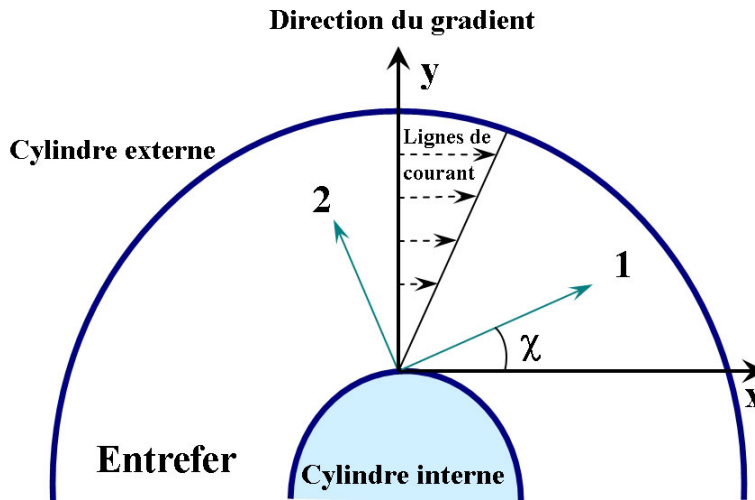


FIG. II.2: Schéma des axes principaux du tenseur des indices et de l'angle d'orientation dans une cellule de Couette.

La loi tensio optique se vérifie bien dans un grand nombre de cas. Mais, pour des systèmes possédant une biréfringence de forme significative, la biréfringence de forme n'étant pas liée aux propriétés intrinsèques de l'échantillon (polarisabilité), il devient très

difficile de trouver une proportionnalité directe (ou le coefficient tensio-optique) entre la biréfringence et la contrainte de cisaillement.

## II.2.4 Appareillage

### II.2.4.1 Appareil utilisé, caractéristiques

Le rhéomètre optique utilisé pour ce travail est un R.O.A. (Rheometric Optical Analyser), dont le schéma de principe est donné sur la figure II.3. Cet appareil se compose de trois parties importantes : La partie optique qui comprend une source (laser He-Ne,  $\lambda=632.8\text{nm}$ ), un dispositif de modulation de polarisation puis un système d'analyse de la polarisation placé en aval de la cellule de cisaillement. Le signal issu de la cellule photoélectrique est traité analogiquement avant d'être stocké dans un micro-ordinateur . Enfin, la cellule de cisaillement (géométrie de Couette ou plans parallèles) est pilotée via l'ordinateur par un moteur pas à pas.

### II.2.4.2 La chaîne de mesure optique

La figure II.4 présente un schéma très général de la chaîne de mesure utilisée en modulation de polarisation ; ce montage est utilisé sur l'appareil du laboratoire.

Le principe du dispositif est basé sur la modulation de la polarisation [70] et fait intervenir une lame demi onde tournant à une fréquence  $\Omega$  de 2kHz. La polarisation linéaire du faisceau tourne alors à une fréquence  $2\Omega$  et traverse le milieu en écoulement en se propageant (en géométrie de Couette) suivant la direction neutre de l'écoulement parallèle aux cylindres. L'écoulement provoque une anisotropie modifiant la polarisation de la lumière analysée par un polariseur circulaire (pour la biréfringence). L'intensité transmise est alors donnée par l'éq.II.5 :

$$I = \frac{I_0}{4}(1 + \sin \delta \cos 2\chi \sin 4\Omega t - \sin \delta \sin 2\chi \cos 4\Omega t) \quad (\text{II.5})$$

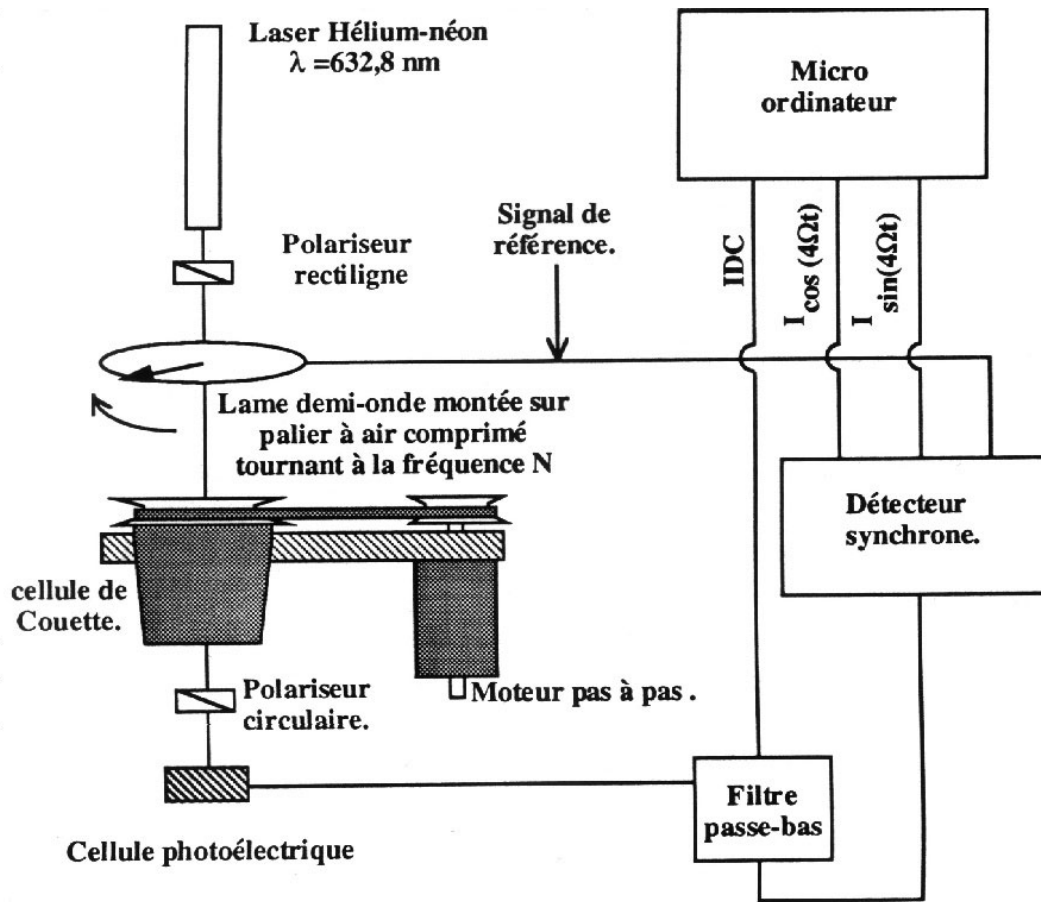


FIG. II.3: Le dispositif de mesure du R.O.A.

Le signal issu du polariseur est reçu sur une photodiode et analysé par un détecteur synchrone qui permet de séparer la composante en phase ( $I_{\sin 4\Omega t}$ ) et la composante en quadrature ( $I_{\cos 4\Omega t}$ ). On calcule alors l'angle  $\chi$  :

$$\tan \chi = \frac{I_{\cos 4\Omega t}}{I_{\sin 4\Omega t}}$$

On calcule aussi le retard optique  $\delta$  directement lié à la biréfringence grâce à l'équation II.2 :

$$\delta = \sin^{-1} \left( \sqrt{I_{\sin 4\Omega t}^2 + I_{\cos 4\Omega t}^2} \right) \quad (\text{II.6})$$

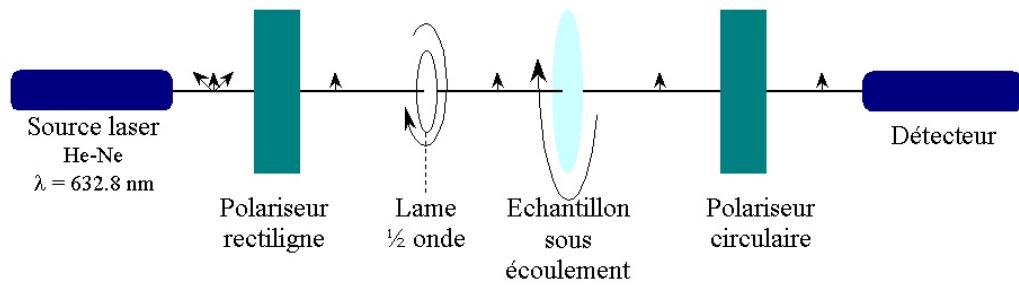


FIG. II.4: Schéma du dispositif de mesure du R.O.A. pour la biréfringence.

### II.2.4.3 Cellules de mesure

Nous avons utilisé une cellule de type Couette, où la lumière se propage suivant l'axe neutre du cisaillement (cf. FIG.II.5. :

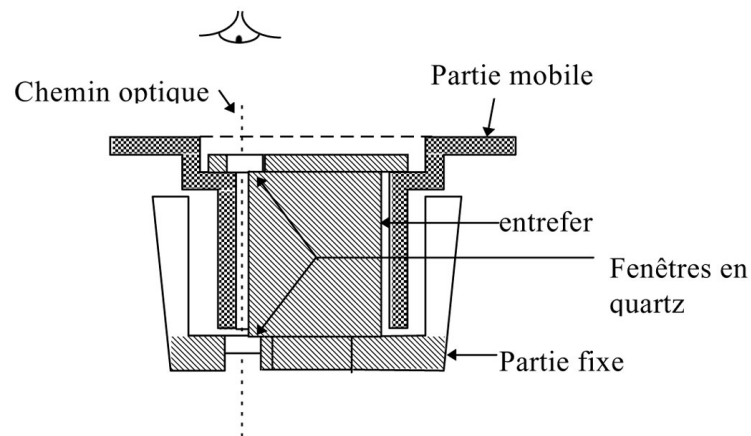


FIG. II.5: Cellule de Couette à double cylindre.

C'est une cellule de type Couette à double entrefer, ayant une hauteur utile de 1.2 cm, un entrefer de 0.1 cm et un rayon extérieur de 1.5 cm. On reste dans le domaine de validité de l'approximation d'un gradient de vitesse constant, pour un entrefer considéré comme petit ( $\Delta R/R < 0.1$ ).



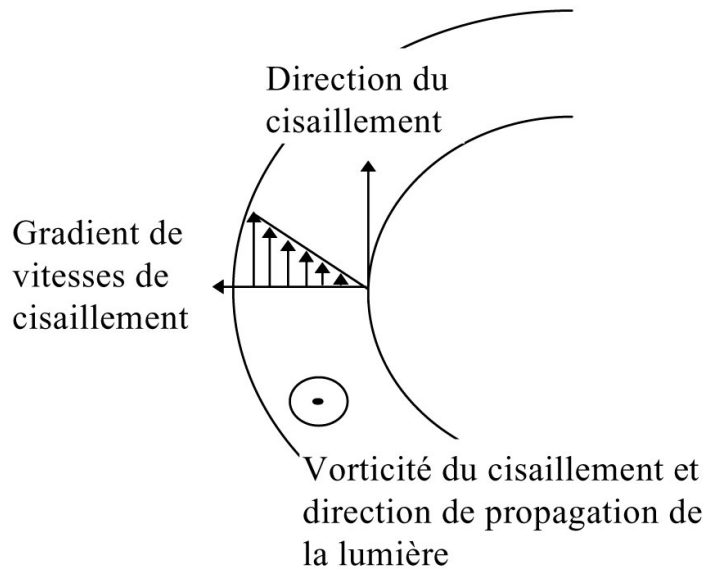


FIG. II.6: *Repère associé à cette cellule.*

#### II.2.4.4 Possibilités et limitations de l'appareil

– Les possibilités :

1. La constante de temps minimale du détecteur synchrone est de 1 ms. Si le détecteur est capable d'intégrer les mesures sur 1 ms, le programme d'acquisition est cependant limité à 500 points par seconde. Par conséquent, on ne détecte des phénomènes que de l'ordre du centième de seconde.
2. Ordre de grandeurs mesurables : avec la cellule utilisée, c'est-à-dire avec la longueur du trajet optique, on atteint pour la biréfringence ou le dichroïsme des valeurs minimales allant jusqu'à  $10^{-9}$ .

– Les limites :

1. Le retournement de biréfringence. La biréfringence étant mesurée via le sinus du retard optique  $\delta$ , si la valeur de  $\delta$  dépasse  $\pi/2$ , la biréfringence est faussée car l'ordinateur utilise la phase ayant le même sinus compris entre 0 et  $\pi/2$ . (cf. FIG.II.7). La biréfringence mesurée  $\Delta n_m$  est plus faible que la véritable biréfringence  $\Delta n_v$ . On dit qu'elle a subi un ou plusieurs (n) retournements.

On retrouve cependant la vraie valeur à l'aide de l'équation II.7 :

$$\Delta n_v = (n + 1) \frac{\lambda}{4d} - \Delta n_m \quad (\text{II.7})$$

avec  $d$  le trajet optique du faisceau dans la cellule et  $n$  le nombre de retournements. Dans notre cellule, la valeur maximale avant retournement est égale à  $1.32 \cdot 10^{-5}$ .

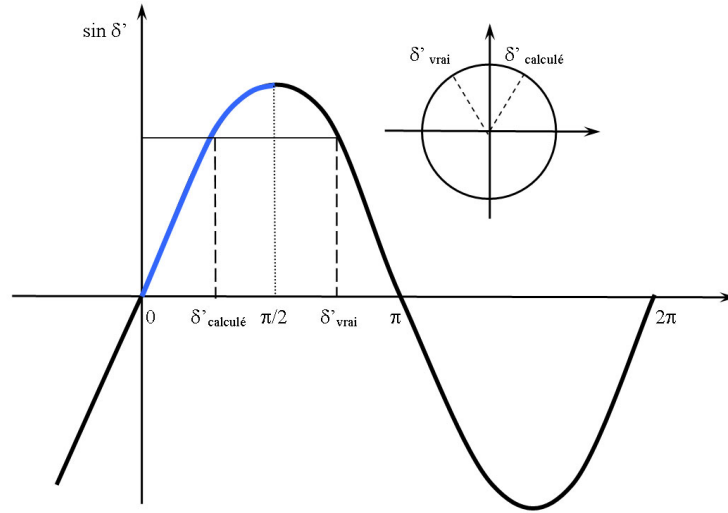


FIG. II.7: *Origine du retournement de biréfringence.*

2. L'ncertitude des mesures. Elle augmente lorsque  $\sin \delta$  s'approche de 1. Des déphasages voisins de  $\pi/2$  seront donc plus bruités que les autres mais les résultats restent bien reproductibles (incertitudes  $\sim 10\%$ ). Le placement du laser au centre de la cellule se faisant à l'oeil nu et le calcul de l'angle d'orientation  $\chi$  étant basé sur une position parfaitement centrée du faisceau, il convient d'admettre une incertitude absolue de  $\pm 3$  à  $4^\circ$  sur l'angle  $\chi$ .

## II.3 Rhéométrie classique

La caractérisation des propriétés rhéologiques des échantillons peut être réalisée selon deux types de régimes.

- Le régime permanent où l'on établit un rhéogramme (contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement) sur une échelle étendue de taux de cisaillement.

- Le régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

Pour un développement plus précis et complet, j'invite le lecteur à consulter l'ouvrage de C. W. Macosko[1] et pour une découverte plus pédagogique, l'ouvrage édité par le GFR [74].

### II.3.1 Etude en régime permanent

Lorsqu'on soumet un matériau à un ensemble de forces, il se déforme. L'intensité et la répartition des forces appliquées vont alors influencer son mouvement. Les rhéomètres permettent grâce aux outils utilisés d'appliquer aux échantillons des contraintes engendrant un mouvement laminaire de cisaillement simple. Au cours de ce mouvement, le matériau se présente comme une superposition de couches infiniment minces glissant les unes par rapport aux autres sans aucun transfert de matière. Il en résulte l'apparition d'une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Cette force s'exerçant sur une certaine surface, on obtient la contrainte de cisaillement  $\sigma$ . La variation de déplacement des couches de matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation  $\gamma$  dont la dérivée par rapport au temps notée  $\dot{\gamma}$  est égale au gradient de vitesse également appelé taux de cisaillement.

### II.3.2 Etude en régime dynamique

Elle permet de déterminer les propriétés viscoélastiques d'un produit en appliquant à l'échantillon une sollicitation sinusoïdale. Si la déformation varie sinusoïdalement dans le

temps, on l'écrit sous la forme :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{II.8})$$

avec  $\omega$  la fréquence de sollicitation. On mesure alors la contrainte qui s'applique à l'échantillon :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{II.9})$$

$\delta$  est l'angle de déphasage entre la déformation et la contrainte. Il a une valeur comprise entre  $0^\circ$  (cas d'un solide élastique) et  $90^\circ$  (cas d'un liquide visqueux). Cette expérience conduit à la détermination des modules dynamiques  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence de sollicitation.

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (\text{II.10})$$

$G'$  est le module de conservation, en phase avec la déformation. Il caractérise le comportement élastique du matériau.  $G''$  est le module de perte, en quadrature avec la déformation. Il représente la composante visqueuse.

### II.3.3 Les rhéomètres utilisés

#### II.3.3.1 Le rhéomètre AR1000 (TA Instruments)

Ce rhéomètre à contrainte imposée a été utilisé en géométrie cône plan pour les types de mesures décrites précédemment (cf. FIG.II.8). Les problèmes d'inertie sont diminués par l'utilisation de géométries légères en aluminium anodisé. Le rhéomètre possède un système de régulation de température à effet Peltier. Pour les problèmes d'évaporation (très sensible pour les échantillons comme les nôtres de suspensions aqueuses d'argiles et sur des durées de mesures dépassant souvent plusieurs heures), l'appareil possède une trappe

à solvant et un dispositif spécial avec une huile silicone comme protection contre l'évaporation utilisé systématiquement. Les caractéristiques du rhéomètre selon les géométries utilisées sont :

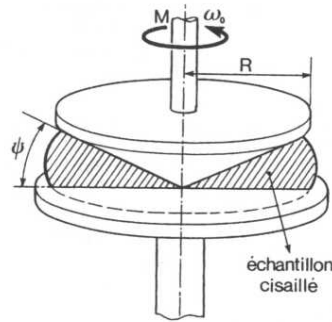


FIG. II.8: Représentation schématique de la géométrie cône-plan.

Cône	Diamètre (2R) (mm)	Angle $\phi$ ( $^\circ$ )	Gamme de contrainte (Pa)
40/0.58	40	0.58	$0.0059 < \sigma < 5960$
60/0.58	60	0.58	$0.00176 < \sigma < 1768$

TAB. II.1: Caractéristiques des géométries utilisées

## II.4 La diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière par un échantillon permet d'accéder à des informations quantitatives tant du point de vue statique que dynamique, telles que la masse molaire, la taille, la structure, les interactions entre les constituants mais également l'état d'agrégation des constituants en fonction de la concentration.

Ce chapitre n'a pas pour vocation d'exposer les principes théoriques de la diffusion de la lumière mais de présenter les principales équations nécessaires à la compréhension des phénomènes que nous avons observés par cette technique. Les lecteurs plus particulière-

ment intéressés par la théorie peuvent consulter quelques ouvrages de références : [75], [76],[77].

### II.4.1 Diffusion statique de la lumière (SLS)

Quand la lumière traverse un milieu continu possédant une propriété optique globale mais qui est localement hétérogène, une partie de celle-ci est diffusée. Lorsque le milieu est un liquide pur, les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée proviennent des fluctuations de densité et de température, ces dernières étant souvent négligeables. Quand on considère une solution, il faut y ajouter les fluctuations de concentration. Pour des concentrations suffisamment faibles, les fluctuations de densité de la solution sont équivalentes à celle du solvant pur. Donc, si on considère l'excès d'intensité diffusée par le soluté ( $I_t$ ) comparé au solvant  $I_{solvant}$ , on considère seulement les fluctuations de concentration. On obtient alors :

$$(I_{soluté}) = (I_t - I_{solvant}) = \frac{bK'CRTX(q)}{d\pi/dC} \quad (\text{II.11})$$

– b est caractéristique de l'appareillage :

$$b = \frac{I_i V}{R^2} \quad (\text{II.12})$$

avec  $I_i$  l'intensité du rayonnement incident ; V, le volume diffusant et R, la distance entre le volume diffusant et le détecteur.

– K' est le pouvoir de diffusion (cette constante regroupe tous les paramètres optiques du système). Dans le cas d'une lumière polarisée verticalement, on écrit :

$$K' = \frac{4\pi^2 n^2}{\mathcal{N} \lambda_0^4} \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \quad (\text{II.13})$$

avec n, l'indice de réfraction du milieu, proche du solvant dans le cas d'une solution diluée ;  $\lambda_0$  la longueur d'onde du rayonnement incident ;  $(\partial n / \partial C)$  l'incrément

d'indice de réfraction.

- R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.
- C est la concentration de soluté en masse par unité de volume :

$$C = \frac{N_p M}{\mathcal{N} V} \quad (\text{II.14})$$

avec M la masse molaire,  $N_p$  le nombre de particules de soluté comprises dans le volume de diffusion V et  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro.

- $(d\pi/dC)$  est l'inverse de la compressibilité osmotique.
- $X(q)$  est le facteur de structure du soluté, combinaison des facteurs de structure inter et intra moléculaire des molécules considérées.

$q$  est le vecteur de diffusion. Il est relié à l'angle  $\theta$  entre la lumière incidente et celle diffusée par la relation :

$$q = \frac{4n\pi}{\lambda_o} \sin(\theta/2) \quad (\text{II.15})$$

Expérimentalement, il est difficile de mesurer des intensités absolues, en raison de l'incertitude qui règne sur l'estimation de paramètres comme le volume diffusant ou la distance échantillon-détecteur. On mesure donc l'intensité relative ( $I_r$ ) du soluté comparée à celle d'une référence qui ne présente pas de dépendance angulaire (dans notre étude, le toluène). On obtient alors :

$$(I_r) = \frac{(I_t - I_{\text{solvant}})}{I_{\text{toluene}}} = KC \frac{RT}{d\pi/dC} X(q) \quad (\text{II.16})$$

avec

$$K = K' \left(\frac{n_s}{n}\right)^2 \frac{1}{R_s} = \frac{4\pi^2 n^2}{\mathcal{N} \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 \left(\frac{n_s}{n}\right)^2 \frac{1}{R_s} \quad (\text{II.17})$$

avec  $n_s$ , l'indice de réfraction de la référence et  $R_s$  son rapport de Rayleigh.

$$R_s = \frac{I_{solute}}{b} \quad (\text{II.18})$$

Pour  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , on a  $R_s = 2.79 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  pour le toluène mesuré à un angle de  $90^\circ$  [78]. L'expression analytique de  $X(q)$  est en général compliquée en raison du calcul du facteur de structure inter moléculaire, pour lequel il faut tenir compte de toutes les interactions entre toutes les unités diffusantes dans le volume sondé. Cependant, dans le cas d'une solution diluée ( $C$  tendant vers 0), on néglige les interactions entre les particules :  $X(q)$  est alors égal au facteur de structure intra moléculaire  $S(q)$ . Pour une sphère homogène :

$$S_q = \left[ \frac{3((\sin(qR)) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right]^2 \quad (\text{II.19})$$

Pour un disque fin de rayon  $R$  :

$$S_q = \frac{2}{(qR)^2} \left[ 1 - \frac{1}{qR} J_1(2qR) \right] \quad (\text{II.20})$$

où  $J_1(x)$  est la fonction de Bessel du premier ordre.

Le facteur de structure  $S(q)$  pour une solution diluée de particules de faible taille  $qRg \ll 1$  s'exprime selon le développement suivant :

$$S(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \quad (\text{II.21})$$

Pour une suspension de particules de grandes tailles ( $qRg \gg 1$ ) deux cas se présentent :

- Soit l'agrégat est homogène et possède une surface bien définie, alors le facteur de structure évolue suivant une loi de Porod ( $S(q) \sim q^{-4}$ ).



- Soit l'agrégat est fractal, alors le facteur de structure évolue suivant une loi de puissance :  $S(q) \sim q^{-df}$  et le rayon  $R$  de l'agrégat suit alors aussi une loi de puissance :  $R \sim M^{-df}$ .

En pratique, on mesure en SLS des tailles comprises entre 20 et 100 nm. Dans le cas des solutions diluées, l'inverse de la compressibilité osmotique s'écrit sous la forme d'un développement du viriel :

$$\frac{d\pi}{dC} = RT \frac{KC}{I_r} = RT \left( \frac{1}{M_w} + 2A_2C + \dots \right) = \frac{RT}{M_w} (1 + 2B_2C + \dots) \quad (\text{II.22})$$

où  $M_w$  est la masse molaire en poids et  $A_2$  le second coefficient du viriel et  $B_2 = A_2M_w$ , traduisant l'écart à l'idéalité de la solution dû aux interactions binaires entre les particules.

## II.4.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

L'intensité de la lumière diffusée par un échantillon fluctue dans le temps autour d'une valeur moyenne et possède une distribution en fréquence autour de la fréquence de l'onde incidente. En statique, on s'intéresse à la moyenne temporelle de l'intensité tandis qu'en dynamique, on s'intéresse à ces fluctuations de l'intensité qui sont également reliées aux fluctuations de densité et de concentration.

Expérimentalement, on s'intéresse à la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée mesurée à un angle donné,  $G_2(q,t)$ , qui correspond au produit de l'intensité à un instant 0 par l'intensité à un instant  $t$  moyenné sur une longue période.

$$G_2(q, t) = \langle I(0).I(t) \rangle \quad (\text{II.23})$$

Une renormalisation conduit à :

$$g_2(q, t) = \frac{G_2(q, t)}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (\text{II.24})$$

On ne relie pas les fluctuations de l'intensité directement à la diffusion des particules. Celles-ci sont liées aux fluctuations du champ électrique diffusé. Lorsque la distribution des fluctuations de l'intensité est gaussienne autour de sa valeur moyenne (ce qui nécessite un temps d'acquisition d'autant plus long que les relaxations sont lentes) la fonction d'auto-corrélation de l'intensité  $G_2(q, t)$ , est reliée à la fonction d'auto-corrélation du champ électrique,  $G_1(q, t)$ , par la relation de Siegert :

$$g_2(q, t) = 1 + a.(g_1(q, t))^2 \quad (\text{II.25})$$

où  $a$  ( $0 < a < 1$ ) rend compte des caractéristiques internes de l'appareillage utilisé.

De la même façon qu'en statique, différents types de fluctuations induisent des fluctuations du champ électrique. Il y a d'abord les fluctuations de densité, qui sont en général trop rapides pour être mesurées directement au moyen d'un corrélateur. Mais il y a surtout les fluctuations de concentration, qui ne sont généralement pas couplées aux fluctuations de densité.

La fonction  $g_1(q, t)$  est donc une mesure de la relaxation des fluctuations de concentration. On peut envisager plusieurs processus de relaxation (réaction chimique, relaxation viscoélastique à petite échelle, relaxation par rotation ou par mouvement interne de molécules, ...) mais on se limitera à la description de la relaxation des fluctuations de concentration par diffusion des molécules. Dans ce cas,  $g_1(q, t)$  prend une forme très simple :

$$g_1(q, t) = \exp - (\Gamma.t) \quad (\text{II.26})$$

La vitesse de relaxation ( $\Gamma$ ) qui caractérise la décroissance exponentielle de  $g_1(q, t)$  est directement reliée au coefficient de diffusion mutuelle ( $D_c$ ) par la relation  $\Gamma = D_c.q^2$ .

C'est la différence des potentiels chimiques qui est à l'origine de la relaxation des fluctuations de concentrations, à laquelle s'oppose la friction entre les molécules de soluté et de solvant. On écrit donc le coefficient de diffusion mutuelle comme une fonction de

l'inverse de la compressibilité osmotique ( $d\pi/dC$ ) et du coefficient de friction ( $f_r$ ) :

$$D_c = \frac{(1 - c/\rho)^2}{f_r} \frac{d\pi}{dC} \quad (\text{II.27})$$

où  $\rho$  est la densité du polymère ou de la particule.

De même qu'en diffusion statique de la lumière nous avons décrit, pour des solutions diluées, l'effet de la concentration par un développement du viriel, on fait de même avec le coefficient de friction, que l'on écrit alors :

$$f_r = f_{r0}(1 + k_f C + \dots) \quad (\text{II.28})$$

Dans le cas de solutions diluées,  $D_c$  s'écrit alors :

$$D_c = D_0(1 + k_d C + \dots) \quad (\text{II.29})$$

Le second coefficient du viriel dynamique ( $k_d$ ) rend compte aussi bien des interactions hydrodynamiques que des interactions thermodynamiques entre les particules :

$$k_d = 2A_2M - 2/\rho - k_f \quad (\text{II.30})$$

Pour une particule de géométrie quelconque, on définit le rayon hydrodynamique effectif ( $R_h$ ) comme étant le rayon d'une sphère de même  $D_0$ .  $D_0$  est reliée au rayon hydrodynamique ( $R_h$ ) par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_b T}{6\pi\eta_s R_h} \quad (\text{II.31})$$

avec  $\eta_s$  la viscosité du solvant.

### II.4.3 Appareillage expérimental

Les expériences ont été réalisées sur un système ALV couplé à un laser solide Millennia (Spectra Physics) polarisé verticalement et ayant une longueur d'onde fixe de 532 nm. Ce système est schématisé sur la figure II.9.

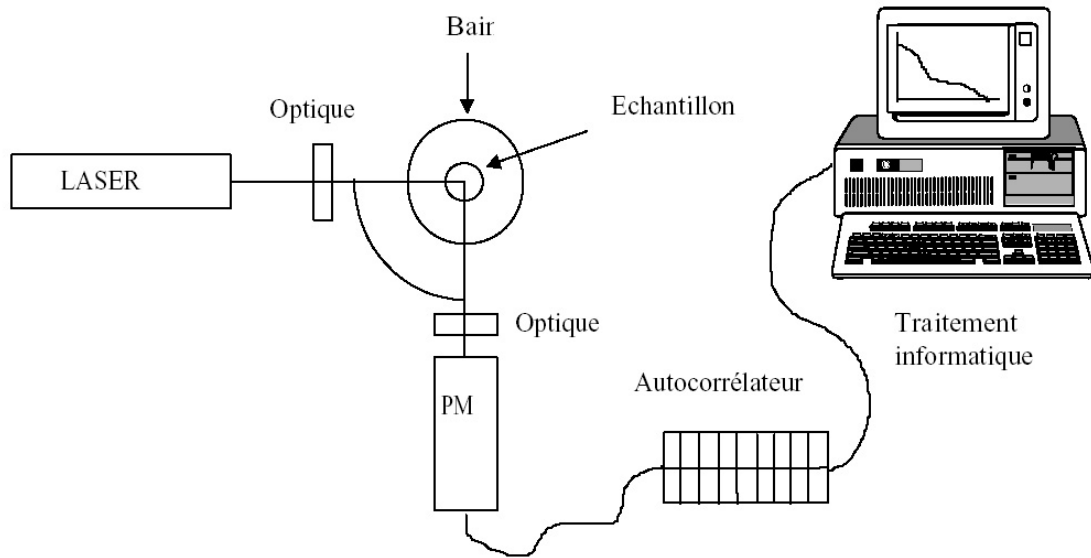


FIG. II.9: Schéma de l'appareillage de diffusion de lumière.

Le faisceau laser est focalisé sur le centre de la cellule de diffusion grâce à un système optique (lentille + pinhole). La cellule de diffusion cylindrique est placée au centre d'une cuve remplie de décaline qui est isoréfractive du verre, ce qui évite les problèmes de reflets du faisceau incident ; cette cuve est thermostatée par un bain externe au système. Lorsque l'on travaille à température élevée, la décaline est remplacée par de l'huile silicone.

Le faisceau diffusé éclaire directement une partie de la surface active de la photocathode du photomultiplicateur (PM). Cette surface peut être modifiée grâce à un système de diaphragmes selon les conditions dans lesquelles on travaille. La photocathode émet alors des photoélectrons qui sont dirigés grâce à une électrode de focalisation sur un pont de dynodes. Celui-ci multiplie le nombre d'électrons suivant le processus d'émission secondaire. Tous les électrons sont finalement captés par l'anode et transformés en signal

électrique. Ce signal étant trop faible pour être exploité directement, un amplificateur-discriminateur le transforme en impulsions d'amplitude et de durée directement utilisables par l'analyseur.

La corrélation de photons est assurée par un corrélateur digital ALV-5000/E multitaux. Les impulsions d'entrée, délivrées par le PM à des fréquences pouvant aller jusqu'à 125 MHz, sont analysées en temps réel par 288 canaux de corrélation travaillant en parallèle. Chacun de ces canaux correspond à des intervalles de temps  $\Delta t$ . Ceux-ci sont répartis de façon logarithmique dans une gamme allant de  $0.2\mu s$  à pratiquement 100 secondes. Le corrélateur compte le nombre de pulses délivrés par le PM au temps  $t$  pendant une période  $\Delta t$  et le multiplie par le nombre de pulses comptés sur la même période au temps  $t' = t - \Delta t$  qui correspond au temps de décalage. Ces produits sont ajoutés et mis dans le canal correspondant à ce  $\Delta t$ .

Avec ce type de matériel, nous ne travaillons qu'en mode homodyne et nous mesurons la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée  $G_2(t, q)$ . On en déduit ensuite, via la relation de Siegert, la fonction d'auto-corrélation normalisée du champ électrique  $g_1(t, q)$ .

Conditions expérimentales :

- Les mesures ont été effectuées sur une gamme d'angles s'étendant de  $10^\circ$  à  $150^\circ$ , ce qui, dans le cas de l'eau, correspond à une échelle spatiale comprise entre 30 nm et 360 nm.

- Le corrélateur permet de sonder une échelle temporelle comprise entre  $0.2\mu s$  et quelques dizaines de secondes.

- Avant d'effectuer des mesures, l'alignement de l'appareillage est vérifié en passant un étalon de toluène à différents angles. La situation est jugée acceptable quand la dépendance angulaire de l'intensité diffusée par le toluène est inférieure ou égale à 1%. Dans le cas des systèmes aqueux, un étalon d'eau fraîchement filtrée peut aussi être utilisé.

## II.4.4 Traitement des données de dynamique (DLS)

On peut écrire  $g_1$  sous la forme d'une somme pondérée d'exponentielles décroissantes en tenant compte de la contribution de chacune des espèces présentes dans la solution. Le traitement des données consiste à extraire de  $g_1$  ou  $g_2$  une distribution des temps de relaxation. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser une transformée de Laplace inverse.

### II.4.4.1 Le programme REPES

Le programme REPES effectue la transformée de Laplace inverse sur la fonction  $g_2$ . Le principe général de l'ajustement s'écrit :

$$g_2(q, t) - 1 = \beta \left[ \int A(\tau_r) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right]^2 \quad (\text{II.32})$$

Où  $A(\tau_r)$  est la distribution des temps de relaxation et  $\tau_r$  les différents temps de relaxation permettant de décrire la fonction de corrélation. La distribution obtenue possède souvent de nombreux pics discrets d'allure symétrique qui ne représentent pas distinctement la distribution des particules en solution. A l'aide d'une fonction de lissage (prob), il est possible de diminuer le nombre de pics pour retrouver une distribution plus cohérente tout en optimisant la symétrie de chaque pic. La figure II.10 illustre l'influence du lissage sur la distribution des pics et montre également une comparaison avec le traitement GEX décrit ci-après.

### II.4.4.2 Le programme GEX

Le programme GEX permet d'ajuster des distributions larges et continues de temps de relaxation que REPES a tendance à découper arbitrairement en plusieurs pics. Son expression est la suivante :

$$A(\tau_r) = \frac{|s| \tau_r^{p-1} \tau_a^{-p} \exp\left(-(\tau_r/\tau_a)^s\right)}{\Gamma(p/s)} \quad (\text{II.33})$$

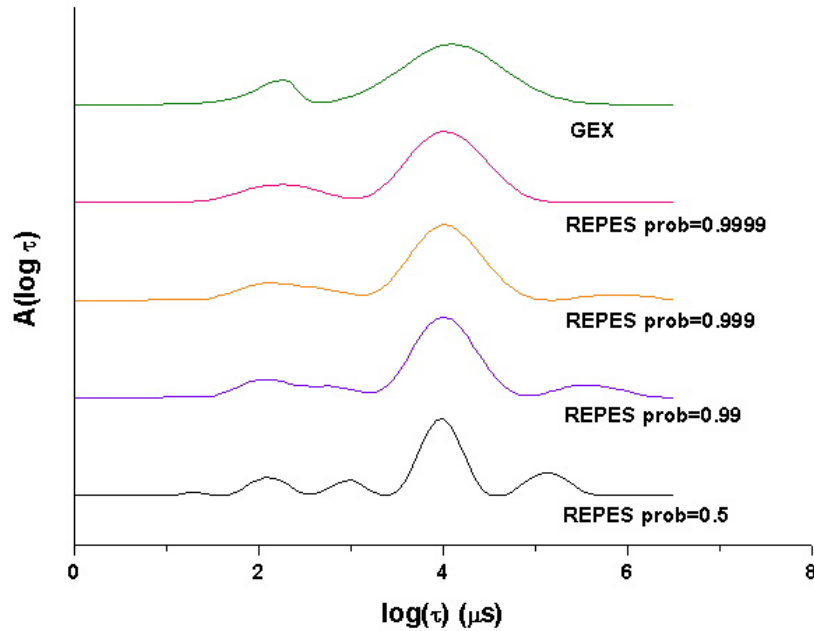


FIG. II.10: Représentation d'un exemple de distributions des temps de relaxations obtenus par les programmes REPES (pour plusieurs probabilités de rejection) et GEX sur un échantillon commun

Où  $p$ ,  $s$  et  $\tau_a$  sont des paramètres ajustables.  $p$  et  $s$  doivent être du même signe,  $\tau_a$  détermine la position de la distribution sur l'axe des temps de relaxation,  $p$  et  $s$  déterminent la largeur et l'asymétrie de la courbe. Pour  $s > 0$ , la courbe possède une traînée aux temps courts tandis que pour  $s < 0$ , la traînée concerne les temps longs.  $\Gamma$  représente la fonction gamma.

Il convient pour un traitement correct des données :

- de limiter la quantité d'informations à extraire, c'est-à-dire de réduire le plus possible le nombre de composantes de la distribution. Cela permet d'éviter l'apparition de résultats dénués de sens physique mais en contrepartie, le risque est de ne pas décrire correctement la forme réelle de la distribution ;
- d'avoir également une idée de la forme de la distribution recherchée : est-elle continue ou bien possède-t-elle plusieurs pics ?

- enfin, d'appliquer le principe de régularisation qui stipule que parmi toutes les solutions, la plus simple doit être retenue. Une telle solution ne contiendra pas nécessairement tous les détails de la distribution, mais le risque d'inclure des artefacts est réduit.

## II.5 Techniques d'analyses de l'adsorption

### II.5.1 SEC : La chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, Size Exclusion Chromatography) est une chromatographie en phase liquide à haute vitesse dont le but est de fractionner une population de molécules selon leur taille ou plus exactement selon leur volume hydrodynamique en solution.

Le principe de cette méthode est d'éluer une solution de macromolécules possédant une distribution des masses molaires dans une colonne contenant un matériau poreux, appelé phase stationnaire. Selon leur taille, les macromolécules vont pouvoir s'attarder plus ou moins longtemps dans les pores et sont donc éluées par volume hydrodynamique décroissant.

Le volume qu'une macromolécule peut visiter est le volume intergranulaire  $V_0$  auquel s'ajoute une fraction  $K$  du volume poreux total  $V_p$ , fraction qui dépend bien entendu du volume hydrodynamique de la macromolécule. Soit  $V_e$  le volume d'éluion d'une macromolécule de taille donnée. On a alors la relation :

$$V_e = V_0 + K.V_p \quad (\text{II.34})$$

$K$  varie entre 0 quand il y a exclusion totale, et 1 quand la macromolécule est suffisamment petite pour visiter tous les pores.

Les caractéristiques des colonnes utilisées en milieu aqueux sont indiquées dans le tableau II.2. Le détecteur utilisé est un réfractomètre différentiel (Réfractomètre : Shodex RI71) qui mesure en continu la différence d'indice de réfraction ( $\Delta(n_i) \propto C_i \propto N_i M_i$ )



entre la solution éluée et une solution de référence contenant le solvant d'éluion seul (couplé éventuellement à un détecteur UV : Shimadzu SPD.2A si l'échantillon absorbe en UV). Le seuil de détection est de 200 mg/L environ.

Type de colonne	Caractéristiques	Gamme de masse étudiée
HBF	Deux colonnes en série TSK G5000PW, 30cm + G6000PW, 60cm	< 20Kg/mol

TAB. II.2: Caractéristiques des colonnes utilisées en solvant aqueux

Le solvant utilisé est le suivant :  $H_2O + NaNO_3$  0.1 M + 200 ppm azidure de sodium. Un étalonnage avec des échantillons de masse parfaitement connues et relativement isomoléculaires est nécessaire pour connaître la masse précise associée à chaque volume d'éluion  $V_e$ . Les masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  et en poids  $M_w$  déterminent alors la distribution en masse de l'échantillon et l'indice de polymolécularité  $I_p$ , qui est égal au rapport  $M_w/M_n$ . L'étalonnage pour la colonne en solvant  $H_2O/NaNO_3$  est réalisé à partir d'échantillon de pullulanes.

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée en dehors de la caractérisation des POE comme moyen de dosage de l'adsorption des POE sur les particules de Laponite. Nous avons dosé le surnageant de suspensions de Laponite avec le polymère. Ce surnageant ne contenait que le polymère non adsorbé car les suspensions sont préalablement centrifugées. La quantification se fait à partir du dosage d'une solution de polymère parfaitement connue. La quantité adsorbée étant la différence entre le POE du surnageant et la quantité disponible au départ.

## II.5.2 Analyse élémentaire du Carbone

Nos colonnes de chromatographie en milieux aqueux n'étant pas adaptées aux polymères de faibles masses (sortie du polymère des colonnes au même moment que les pics négatifs dus au déficit de sel entre l'échantillon et le solvant), nous avons réalisé nos

mesures d'adsorption sur un appareil d'analyse élémentaire du Carbone au laboratoire Laboratoire Polymères, Biopolymères et Membranes (Dr Guy Muller) à l'Université de Rouen. Cet appareil (Shimadzu RID-6A) fonctionne en phase liquide. L'équipement prélève un volume précis de liquide (nos surnageants) qui est envoyé dans une chambre à combustion et entièrement brûlé. Le CO<sub>2</sub> dégagé par la combustion de la matière organique présente est détecté par un faisceau infrarouge. On utilise ensuite une courbe étalon du même polymère pour déterminer les concentrations auxquelles correspondent les volumes de CO<sub>2</sub> dégagés. La quantité adsorbée sur les particules est déduite par la différence entre le polymère du surnageant et celui disponible au départ dans chaque échantillon. Le seuil de détection est très bas et permet de détecter des quantités de matière organique très faible (quelques ppm). Pour les concentrations fortes, au delà de 2 g.L<sup>-1</sup>, nous avons dilué nos échantillons pour les retrouver dans la gamme de l'étalonnage.



# III

## Suspensions aqueuses de Laponite : Caractérisation et Structure.

### Sommaire

---

<b>III.1 Présentation</b> . . . . .	<b>64</b>
<b>III.2 Etude par diffusion de lumière des suspensions de Laponite</b> .	<b>64</b>
III.2.1 La dispersion des particules . . . . .	64
III.2.2 L'agrégation des particules . . . . .	66
III.2.3 Structure des suspensions de Laponite . . . . .	70
III.2.4 Dynamique rapide des gels de Laponite . . . . .	74
<b>III.3 Diagramme de phase</b> . . . . .	<b>77</b>
<b>III.4 Etude rhéologique des suspensions de Laponite</b> . . . . .	<b>81</b>
III.4.1 Introduction et rappels . . . . .	81
III.4.2 Cinétique de gélification . . . . .	82
III.4.3 Force du gel et dépendance en fréquence . . . . .	86
<b>III.5 Vieillissement et rajeunissement</b> . . . . .	<b>88</b>
III.5.1 Vieillissement des suspensions . . . . .	88
III.5.2 Rajeunissement des suspensions . . . . .	90
<b>III.6 Conclusions</b> . . . . .	<b>95</b>

---

## III.1 Présentation

Ce chapitre a pour objectif de mieux cerner la structure des suspensions de Laponite depuis des concentrations très diluées jusqu'aux concentrations conduisant à l'état de gel. La concentration en argile et la force ionique du milieu sont les deux paramètres clés du chapitre. Nous y montrons :

- La lente dispersion des particules dans l'eau,
- Les cinétiques de gélification puis la structure des agrégats ou du gel sur une large gamme de concentrations et de forces ioniques par diffusion de lumière,
- Un diagramme de phase établi visuellement sur les mêmes gammes de concentrations et de forces ioniques,
- Et enfin, une évolution de la structure en fonction du temps de vieillissement et après un rajeunissement provoqué par un écoulement.

## III.2 Etude par diffusion de lumière des suspensions de Laponite

Combien de temps faut-il pour assurer une bonne dispersion des particules ?

### III.2.1 La dispersion des particules

Lors de la mise en solution de la poudre d'argile, il convient de prendre quelques précautions afin d'obtenir une dispersion totale des particules. Prenons un exemple : observons simplement à l'oeil nu une suspension de concentration 10 g/L. Immédiatement après l'avoir dispersée, cette suspension se trouble car les grains de poudre sont relativement gros. Après 10 min, la solution s'éclaircit. Après 25-30 min, elle devient complètement transparente à l'exception de quelques agrégats indissociables. On a alors un sol (c'est-à-dire une solution aqueuse d'une viscosité proche de celle de l'eau composée d'objets dont la taille est inférieure à la plus petite longueur d'onde visible). Les grains de poudre se

sont dissociés en objets devenus invisibles. Mais est-on arrivé à la taille de la particule individuelle?

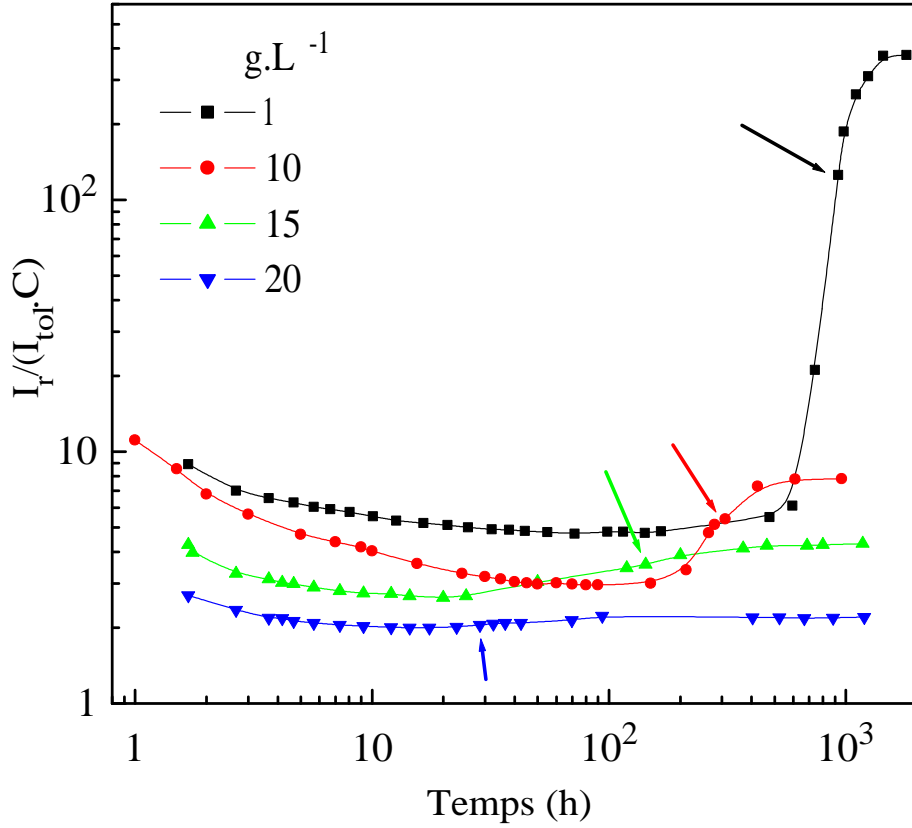


FIG. III.1: Evolution au cours du temps de l'intensité de la lumière diffusée par des suspensions de Laponite de différentes concentrations à  $q^{-1} = 183 \text{ nm}$  sans ajout de sel. Les flèches représentent le moment où les fluctuations apparaissent et où l'échantillon est mis en rotation pour une moyenne spatiale et temporelle de l'intensité diffusée.

Un moyen de s'assurer de la complète dissociation des particules est de suivre l'intensité de la lumière diffusée par une solution fraîchement dispersée au cours du temps. Les solutions sont filtrées 1h ou 1h30 après la dispersion. Ensuite, elles sont suivies en continu après la filtration puis ponctuellement sur une longue période. On observe que, quelle que soit la concentration, l'intensité diminue pendant un temps relativement long (de 10 à 100 h, cf. FIG.III.1). Cette diminution de l'intensité est due à la lente dissociation des dernières particules encore collées entre elles. Le gonflement et l'éclatement des paquets

de particules depuis la poudre jusqu'à la dispersion totale est donc un processus assez lent.

### III.2.2 L'agrégation des particules

Une fois bien dispersées, les particules se repoussent mutuellement les unes des autres et l'intensité lumineuse n'évolue plus pendant un certain temps (cf. FIG.III.1). Ensuite, on observe une augmentation de l'intensité due à l'agrégation des particules entre elles. L'agrégation qui suit la dissociation va dépendre, comme on l'a vu dans la partie bibliographique, de la concentration et de la force ionique. Cette agrégation est d'autant plus rapide que la concentration est élevée pour une force ionique donnée (cf. FIG.III.1). Au cours de cette augmentation de l'intensité diffusée, on observe de grandes fluctuations. Ces fluctuations traduisent la divergence des temps de relaxation mesurés et donc la présence de très gros objets ou la gélification du système. Cela oblige à tourner lentement l'échantillon pendant la mesure de l'intensité moyenne (moyenne spatiale) (cf. FIG.III.2(1)). Le moment où les échantillons sont moyennés spatialement est représenté par les flèches sur la figure III.1.

Lorsque la concentration en Laponite est faible, l'intensité reflète uniquement la taille des objets (c'est le cas de la solution à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ). En revanche, à plus fortes concentrations, les interactions entre particules interviennent (le terme  $2.\mathcal{A}_2.C$  (cf. EQ.II.22) devient dominant devant 1 où  $\mathcal{A}_2$  est le deuxième coefficient du Viriel) au point de dominer pratiquement tout le signal (à partir de  $20 \text{ g.L}^{-1}$ ). Cela se traduit par une intensité de la lumière diffusée normalisée par la concentration qui diminue quand la concentration augmente. Il en résulte que pour les fortes concentrations (à partir de  $20 \text{ g.L}^{-1}$ ) l'intensité moyenne diffusée ne nous renseigne plus sur l'agrégation ou non des particules puisque l'intensité ne varie quasiment plus (ce sont uniquement les fluctuations qui indiquent l'agrégation).

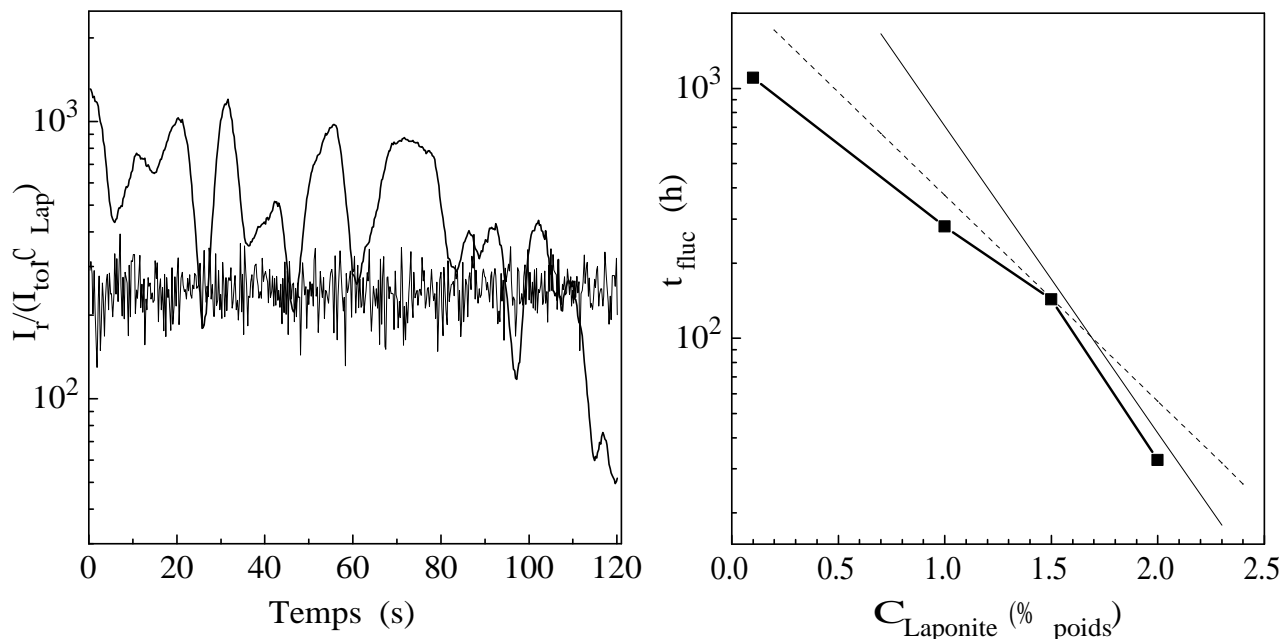


FIG. III.2: (1) Fluctuation d'un système gélifié sans ajout de sel à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite à  $q^{-1} = 183 \text{ nm}$  et moyenne de l'intensité avec la rotation de l'échantillon. (2) Temps d'apparition des fluctuations sur les suspensions sans sel à  $q^{-1} = 183 \text{ nm}$ . Ligne pointillée : loi établie par Cocard[38]; Ligne pleine : loi établie par Kroon[79].

### III.2.2.1 Influence de la concentration

Comme on peut très justement s'y attendre, au fur et à mesure que la concentration augmente, la gélification s'accélère et le temps d'apparition des fluctuations diminue exponentiellement avec la concentration (cf. position des flèches montrant le début des fluctuations sur FIG.III.1 et sur FIG.III.2(2)). Par contre, pour les concentrations très élevées (au delà de  $15 \text{ g.L}^{-1}$ ), la gélification s'accélère encore (cf. FIG.III.2(2)). Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la force ionique apportée par la Laponite elle-même (libération d'une partie des contre-ions  $\text{Na}^+$  dans la solution) qui, à fortes concentrations, vient s'ajouter à l'influence de la concentration. Cela conduit à des systèmes hétérogènes au delà de  $30 \text{ g.L}^{-1}$  où la gélification se fait en moins d'une heure. Les temps de gel en fonction de la concentration  $C$  ont déjà été décrits dans la littérature [80]. Kroon et al.



ont établi une loi de comportement ( $t_{fluc} \sim \exp(-A.C)$ ) où le temps de gel correspond à l'apparition des fluctuations en diffusion de lumière (cf. TAB.III.1). Kroon et al. calculent un coefficient A égale à 2.89. Cocard [38] a repris l'expérience et déterminé une valeur du coefficient plus faible ( $A = 1.9$ ). La différence entre leurs valeurs est due à la gamme de concentrations utilisée (0.3 à 2 % par Cocard) par rapport à celle de Kroon (de 2.2 à 3.5 %). Ces fluctuations en plus vont dépendre du choix du vecteur de diffusion et de la constante de temps de la mesure. Nos résultats recouvrent cependant bien ceux de Kroon dans la gamme de concentrations utilisée (même pente entre 1.5 et 2%). La pente entre 0.1 et 1.5 % est un peu plus faible que celle établie par Cocard mais nous avons commencé les mesures à des concentrations plus faibles (0.1% contre 0.3%). Il semble clair que la force ionique apportée par l'argile elle même n'est pas négligeable.

Références	A	$C_{Lap}$ en %	I en Mol.L <sup>-1</sup>	$q^{-1}$ en nm
Kroon[79]	2.83	de 2.2 à 3.5	$10^{-4}$	43
Cocard[38]	1.90	de 0.33 à 1.2	$7.5 \cdot 10^{-3}$	33
nos suspensions	1.50	de 0.1 à 1.5	$10^{-4}$	183
nos suspensions	2.95	de 1.5 à 2	$10^{-4}$	183

TAB. III.1: Coefficients de la loi d'évolution de la cinétique de gélification en fonction de la concentration déterminés par diffusion de lumière.

### III.2.2.2 Influence de la force ionique

Nous avons suivi la gélification des suspensions de Laponite à 1 g.L<sup>-1</sup> à différentes forces ioniques (cf. FIG.III.3). On observe à l'état de gel un niveau équivalent de l'intensité diffusée quelle que soit la force ionique. Bien que la structure soit plus dense à fortes forces ioniques (comme nous le verrons plus loin), la structure locale n'est pas très différente. Pour quantifier l'influence de la force ionique sur la cinétique d'agrégation, on se place sur la figure à un niveau de l'intensité lumineuse proche de l'apparition des fluctuations (niveau représenté par un trait sur la figure III.3) et on porte les temps correspondants à

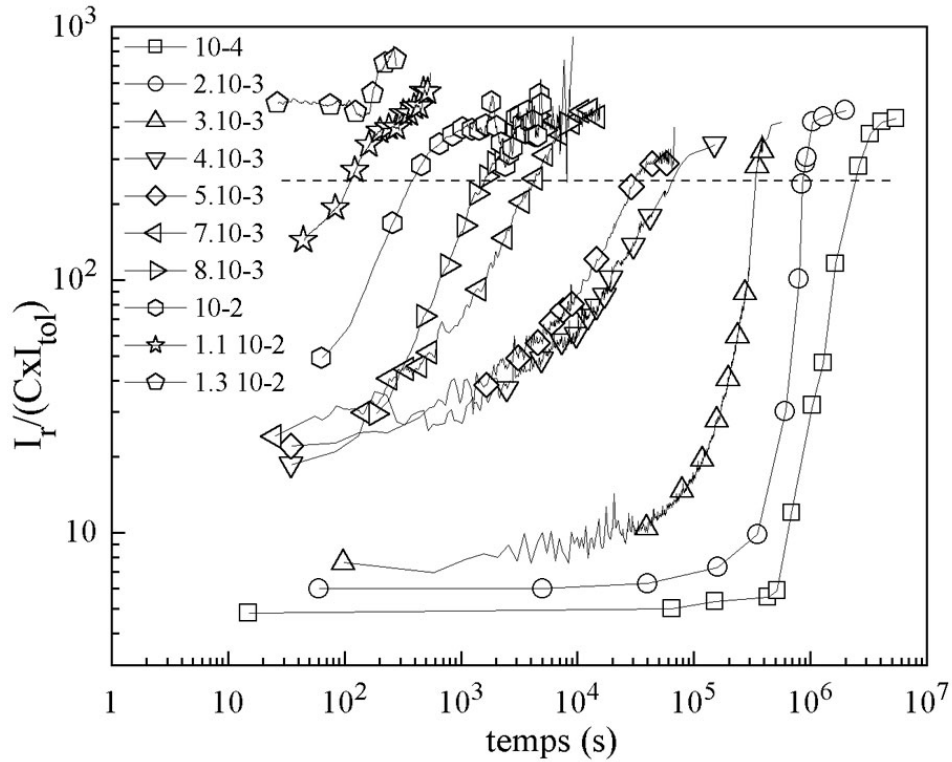


FIG. III.3: Evolution de l'intensité diffusée de suspensions de Laponite à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  pour différentes forces ioniques à  $q^{-1} = 183 \text{ nm}$ .

cette intensité en fonction de la force ionique (cf. FIG.III.4).

Références	A	$C_{Lap}$ en %	I en $\text{Mol.L}^{-1}$	$q^{-1}$ en nm
nos suspensions	0.95	0.1	de $10^{-4}$ à $1.2 \cdot 10^{-2}$	183
Cocard[38]	0.86	1	de $3 \cdot 10^{-3}$ à $10^{-2}$	33

TAB. III.2: Coefficients de la loi d'évolution de la cinétique de gélification en fonction de la force ionique déterminés par diffusion de lumière.

Le temps de gélification diminue de façon exponentielle avec la force ionique. Plus la couche de répulsion électrostatique diminue, plus l'agrégation des particules est rapide. Nos résultats concordent bien avec ceux obtenus par Cocard dans des conditions différentes (cf. FIG.III.4) (sur des suspensions à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et pour  $q^{-1} = 33 \text{ nm}$ ). Il a également établi une loi de type  $t_{fluc.} \sim \exp(-A.I)$  avec I la force ionique ( $\text{mmol.L}^{-1}$  de NaCl). Les coefficients A déterminés par Cocard ou mesurés sur nos suspensions sont très proches

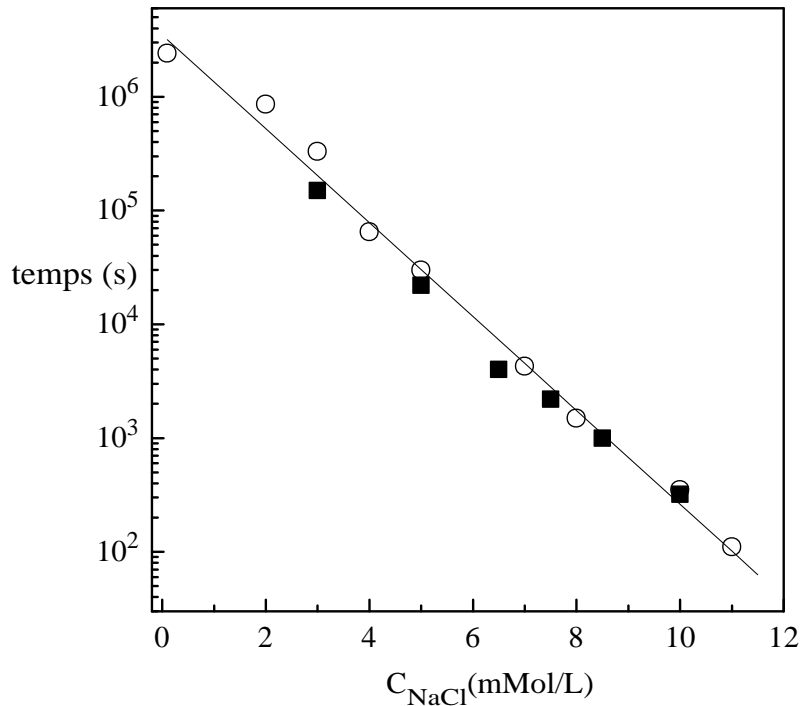


FIG. III.4: Temps de gel en fonction de la quantité de sel ajouté pour une suspension à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ; Les carrés noirs représentent les résultats obtenus par Cocard sur des suspensions à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et pour  $q^{-1} = 33 \text{ nm}$ .

(cf. TAB.III.2).

### III.2.3 Structure des suspensions de Laponite

La structure des suspensions a été étudiée par la dépendance angulaire de l'intensité diffusée. Les figures suivantes III.5, III.6 et III.7 donnent l'évolution de l'intensité relative en fonction du vecteur de diffusion  $q$  sur une gamme de forces ioniques et de concentrations allant de  $10^{-4}\text{M}$  à  $10^{-2}\text{M}$  et de  $0.5$  à  $15 \text{ g.L}^{-1}$ . L'étude s'est arrêtée à  $10^{-2}\text{M}$  car au delà, les échantillons sont trop turbides pour la diffusion simple de la lumière. Les différents échantillons utilisés ici pour définir la structure des suspensions en diffusion de lumière serviront également pour le diagramme de phase. Il faut noter que les échantillons de faibles concentrations ont été légèrement agités avant la mesure d'intensité afin de redisperser la couche de sédiment et d'obtenir ainsi une intensité qui correspond à la bonne

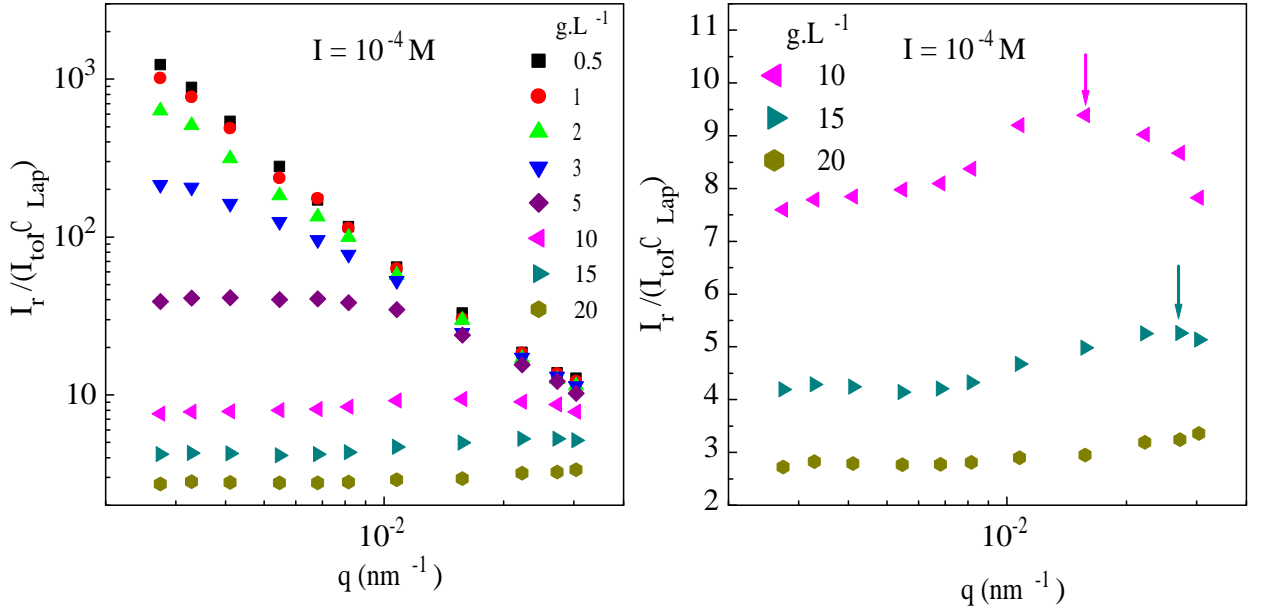


FIG. III.5: (1)  $I(q)$  de 0.5 à 15  $\text{g.L}^{-1}$  à  $10^{-4}\text{M}$ ; (2) Agrandissement en échelle linéaire du pic de corrélation  $\xi'$  (désigné par les flèches) sur les gels à 10, 15 et 20  $\text{g.L}^{-1}$  après 35 jours de dispersion.

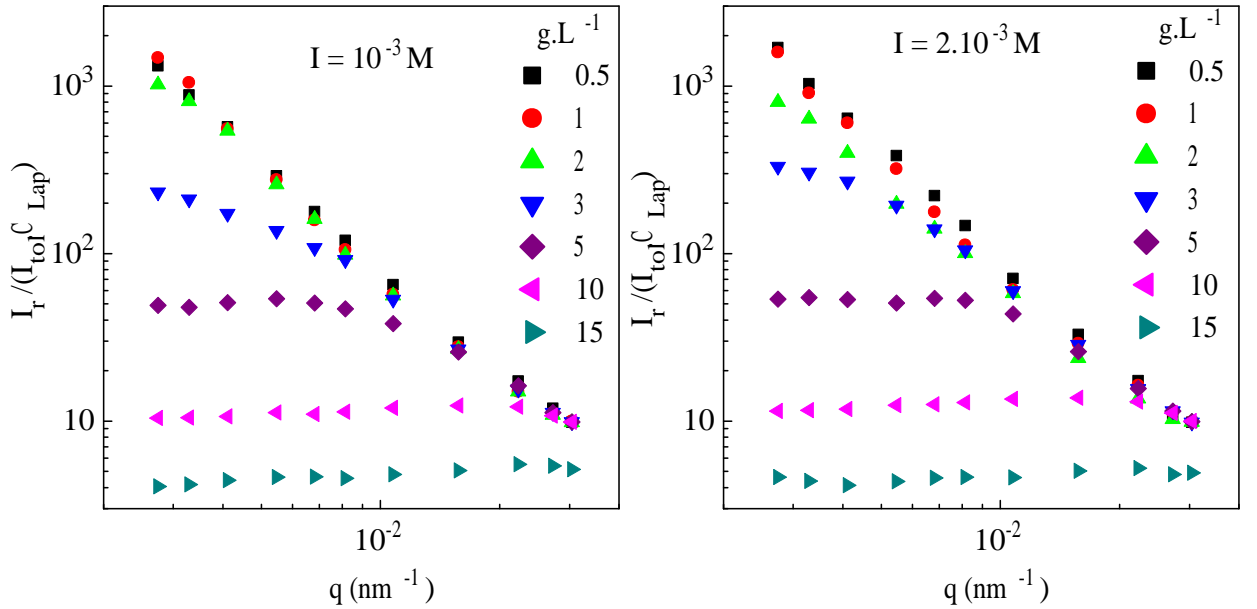


FIG. III.6:  $I(q)$  de 0.5 à 15  $\text{g.L}^{-1}$  (1) à  $10^{-3}\text{M}$  et (2) à  $2.10^{-3}\text{M}$  après 35 jours de dispersion.

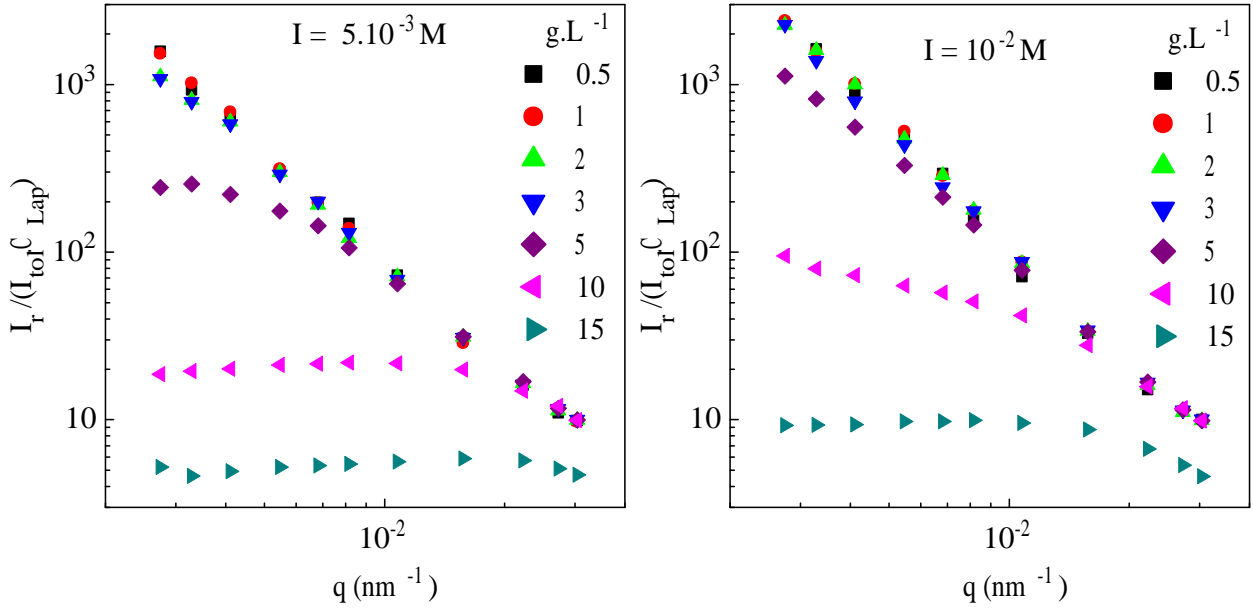


FIG. III.7: (1)  $I(q)$  de 0.5 à 15  $g.L^{-1}$  à  $5.10^{-3}M$  et (2) à  $10^{-2}M$  après 35 jours de dispersion.

concentration. La sédimentation qui suit l'agitation étant beaucoup plus longue que le temps de mesure, on considère être à la bonne concentration pendant toute la mesure. Le fait que cette opération donne des résultats constants valide la mesure effectuée. Les échantillons sont tournés sur eux mêmes pendant la mesure. Cette opération permet de réaliser une moyenne (spatiale et temporelle) de la valeur de l'intensité diffusée. Ces mesures ont été réalisées 35 jours après la préparation des échantillons. Nous admettons que, du point de vue de la structure locale, la plupart des échantillons sont dans un état d'équilibre.

Les échantillons de faibles concentrations, contenant des agrégats où  $qR_g \gg 1$ , présentent une dépendance en  $q$  avec une pente qui correspond à la dimension fractale des agrégats de l'échantillon [81], [82]. :

$$I_r/C \sim q^{-df} \quad (III.1)$$

Les pentes des suspensions diluées sur les figures III.5, III.6 et III.7 varient de 1.9 à 2.3.

La dimension fractale des agrégats est compatible avec une agrégation de type particule - amas et/ou de type amas - amas. D'autre part, au fur et à mesure que la concentration augmente une zone où l'intensité devient indépendante de  $q$  sur une partie de la gamme mesurée apparaît. On définit alors une longueur de corrélation  $\xi$  à l'intersection des deux régimes (de l'ordre de 35 à 120 nm selon les concentrations et les forces ioniques). Pour les faibles concentrations, il existe une zone à des valeurs de  $q$  plus basses que l'échelle de mesure où l'intensité devient indépendante de  $q$ . Cette longueur  $\xi$  définit l'échelle de distance où le système devient homogène.

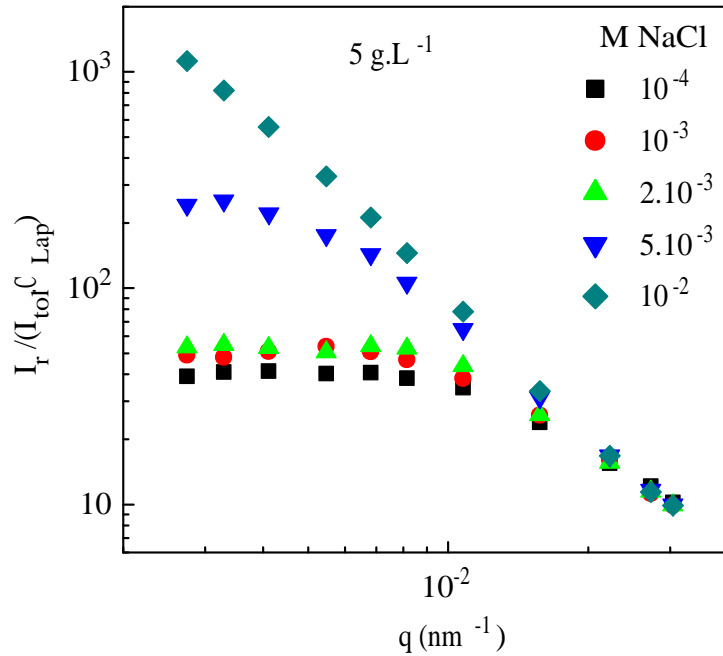


FIG. III.8:  $I(q)$  à  $5 \text{ g.L}^{-1}$  pour les forces ioniques allant de  $10^{-4} \text{ M}$  à  $10^{-2} \text{ M}$  après 35 jours de dispersion.

La force ionique agit de la même façon que la concentration sur la structure. En effet, à une concentration donnée (par exemple  $5 \text{ g.L}^{-1}$ ),  $\xi$  se déplace vers les petits  $q$  lorsque la force ionique augmente comme on le constate sur la figure III.8.  $\xi$  se situe même hors de la gamme de mesure à  $10^{-2} \text{ M}$  NaCl mais également pour les concentrations les plus faibles ( $0.5, 1$  pour toutes forces ioniques et  $2$  et  $3 \text{ g.L}^{-1}$  lorsque la force ionique est élevée).  $\xi$  est masquée par les interactions entre particules pour les plus fortes concentrations.

A faibles forces ioniques, lorsque l'on se situe dans le gel ( $C > 0.5\%$ ), il apparaît assez nettement un pic de corrélation  $\xi'$  (cf. FIG.III.5). Ce pic résulte de la combinaison du facteur de forme de la particule (qui montre une décroissance à grand  $q$  et serait plat en dessous de  $10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ) et du facteur de structure qui correspond à la formation d'agrégats qui donnent une intensité diffusée plate à la suite des interactions en régime concentré. Le pic de corrélation se déplace vers les grands  $q$  quand la concentration augmente, montrant qu'en moyenne la distance entre les particules diminue. Il se situe même hors de la gamme de mesure pour la suspension à  $20 \text{ g.L}^{-1}$ . Il correspond soit à un déficit de matière (espace entre particules agrégées) ou à un excès des centres diffusants (particules présentes à des distances caractéristiques de cette distance particulière). Ce pic est également très large montrant ainsi que la structure n'est pas très bien ordonnée.

### III.2.4 Dynamique rapide des gels de Laponite

Les particules de Laponite dans un gel sont figées dans leur position mais peuvent cependant relaxer. L'observation de ces relaxations ne nous renseigne pas sur le type de liaisons entre les particules (fluctuations autour d'une position fixée par la répulsion électrostatique : les verres répulsifs ; fluctuations de l'angle de contact entre deux particules agrégées : agrégation) mais elle nous indique si ces fluctuations rapides sont dues à des mouvements coopératifs ou à autre chose. La dynamique des gels de Laponite a été étudiée récemment en parallèle avec le vieillissement des verres colloïdaux. [83], [84], [85]. Knaebel et al. ont observé, par diffusion de lumière multispeckle à l'aide de traceurs (particules de Latex), (ou DWS : Diffusing Wave Spectroscopy), les temps de relaxation présents dans des gels de Laponite à 0.92 et 1.4%. Ils ont ainsi suivi la relaxation sur  $10^5$  secondes. Les auteurs observent un temps de relaxation qui dépend exponentiellement du temps de vieillissement et qui est caractéristique d'un mécanisme de vieillissement universel dans les systèmes désordonnés. Ils en concluent que le gel tend à s'homogénéiser au cours du temps. Ces observations sont compatibles avec les relaxations lentes mesurées mécaniquement en rhéologie (voir § sur la dépendance en fréquence des gels) et s'interprètent par la

réversibilité des liaisons entre les particules.

Bellour [84] souligne toutefois le caractère "surdiffusif" des temps de relaxation rapide lorsque l'on s'approche de l'échelle spatiale de la particule. Il entend par "surdiffusif" une distribution large des temps courts de relaxations ( $10^{-3}$ ms). Ces mesures de vieillissement sont effectuées sur des échelles temporelles de  $10^2$  à  $10^5$  s sur une suspension à  $14 \text{ g.L}^{-1}$ .

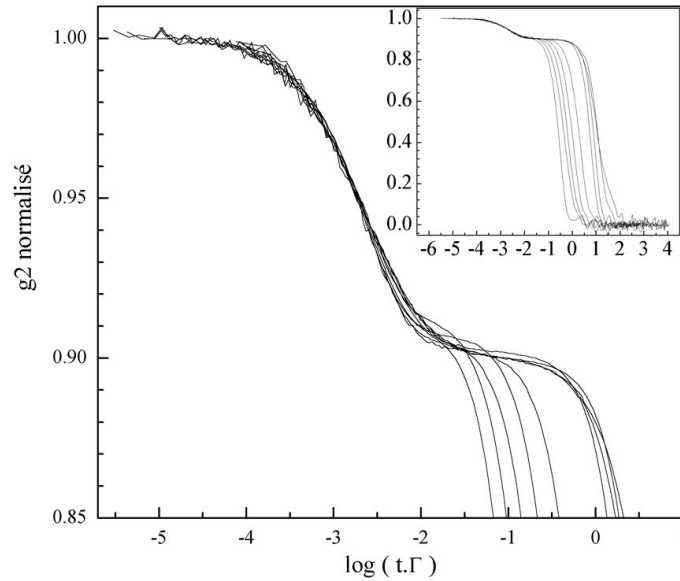


FIG. III.9: *Fonctions d'autocorrélation normalisée par  $q^2$  + un décalage supplémentaire (surdiffusif) des temps de relaxation d'une suspension filtrée à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  dispersé depuis 20 jours (en encart, fonctions d'autocorrélation globales : relaxations rapide + rotation de l'échantillon.)*

Nous avons effectué des mesures de diffusion dynamique de la lumière sur un gel de Laponite à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  dispersé depuis 20 jours ( $1.8 \cdot 10^6$  s). Pour cela, on place l'échantillon sur notre dispositif tournant qui permet d'avoir une bonne moyenne (spatiale et temporelle) des relaxations rapides présentes dans le gel car la rotation de l'échantillon est suffisamment lente pour ne pas interférer avec la relaxation rapide sur la gamme de vecteurs d'onde accessible avec notre appareil (cf. FIG.III.9). La rotation de l'échantillon introduit alors un temps de coupure dans la fonction de corrélation temporelle ( $g_2$ ) de l'intensité diffusée. A l'aide du programme REPES, on calcule le coefficient de diffusion



$D_0$  du gel en fonction de  $q$  ne correspondant qu'aux fluctuations rapides. Le programme nous permet de le calculer de deux façons possibles. Soit on le calcule classiquement en  $\langle \frac{1}{\tau} \rangle$  ou  $\Gamma$ , soit on le calcule en  $\langle \tau \rangle$ . Si la distribution des temps de relaxation est étroite, le calcul doit arriver au même résultat par les deux méthodes. Ici, on remarque un écart aux deux types de moyenne dû à la distribution des temps de relaxation qui s'élargit aux grands  $q$ . (cf. FIG.III.10).

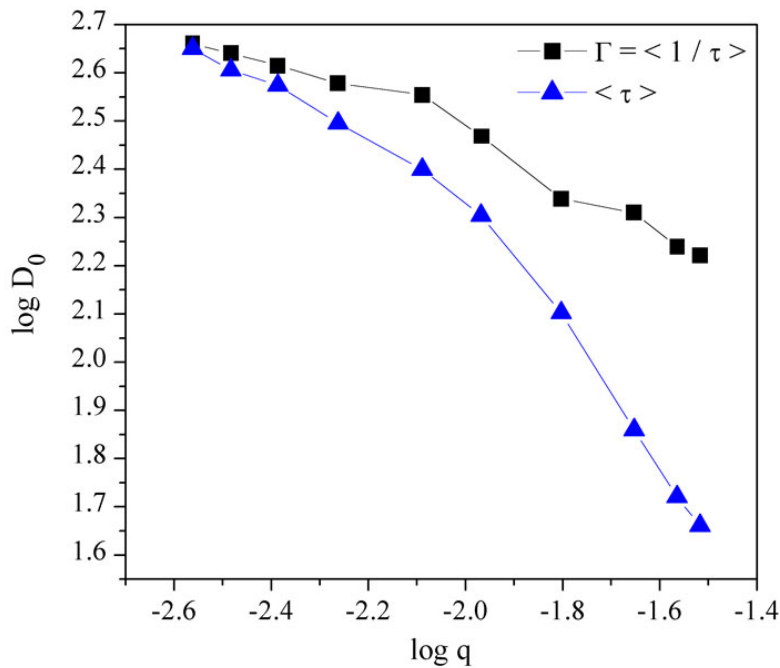


FIG. III.10: Coefficient de diffusion rapide d'un gel de Laponite à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  calculé selon  $\Gamma$  ou selon  $\langle \tau \rangle$ .

Si les relaxations étaient purement diffusives,  $D_0$  resterait indépendant de  $q$ . Le coefficient de diffusion  $D_0$  calculé avec  $\Gamma$  est plus sensible aux temps de relaxation courts alors que l'autre mode de calcul favorise les temps longs. La dépendance plus forte du coefficient de diffusion avec  $\langle \tau \rangle$  montre que l'élargissement des temps de relaxation se fait de préférence vers les temps longs. On en déduit que la dynamique des particules n'est plus purement diffusionnelle aux petites distances. Ceci revient à dire que lorsque l'on se rapproche de l'échelle de la particule, d'autres modes de relaxation apparaissent. La même

observation a été faite sur un gel à  $35 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces observations rejoignent la remarque de Bellour sur le caractère "surdiffusif" des temps de relaxation à l'approche de l'échelle de la particule. Cet élargissement des temps de relaxation est à relier avec la largeur du pic de corrélation et peut aussi être expliqué par une éventuelle polydispersité des tailles des particules.

### III.3 Diagramme de phase

Nous avons préparé des échantillons de concentrations allant de  $15 \text{ g.L}^{-1}$  à  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  et de force ionique allant de  $I = 10^{-4} \text{ M}$  (force ionique naturelle) à  $I = 5.10^{-2} \text{ M}$  en NaCl. Ensuite, nous avons suivi visuellement les échantillons. Au bout d'environ 1 mois (6 mois pour les suspensions à  $10^{-4} \text{ M}$ ), nous avons pris des photos des échantillons. (cf. photos de concentrations décroissantes : 15, 10, 5, 3, 2, 1 et  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$ ) de FIGS.III.13 à III.17

La structure des agrégats de tous les échantillons pour  $I = 10^{-4} \text{ M}$  et  $I = 10^{-3} \text{ M}$  est si peu dense qu'ils ne sont pratiquement pas visibles à l'oeil nu. Le niveau de sédimentation est néanmoins facilement mis en évidence en faisant passer un laser au travers de l'échantillon (cf. FIG.III.11 et FIG.III.12).

Pour une concentration donnée, les agrégats sont de plus en plus denses quand la force ionique augmente (opacité croissantes des échantillons quand la force ionique augmente sur les photos). On constate également que les échantillons sédimentent lorsque la concentration est insuffisante. Mais au delà d'une concentration critique, les agrégats remplissent tout l'espace. A partir de ces échantillons, nous avons établi un diagramme de phase de l'état des suspension de Laponite en fonction de la quantité de NaCl ajouté et de la concentration (cf. FIG.III.18). Sur ce diagramme, nous avons défini une limite arbitraire entre les agrégats qui sédimentent et ceux qui remplissent tout le volume. Cette limite est représentée par le passage des symboles creux aux symboles pleins. Les carrés pleins (■) sont des échantillons qui sédimentent s'ils sont dispersés directement dans la solution à la force ionique donnée mais qui remplissent tout l'espace selon la méthode

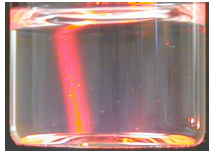


FIG. III.11:  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $I= 10^{-4} M$

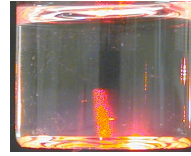


FIG. III.12:  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $I= 10^{-3} M$



FIG. III.13:  $15, 10, 5, 3, 2, 1$  et  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  de Laponite et  $I= 2.10^{-3} M \text{ NaCl}$

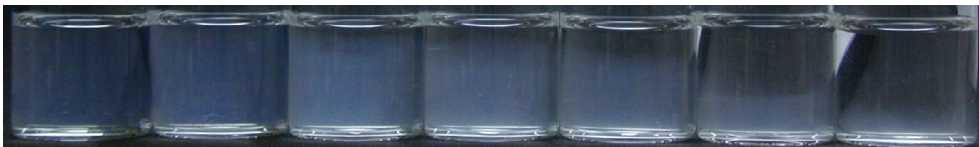


FIG. III.14: de  $15$  à  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  et  $I= 5.10^{-3} M$



FIG. III.15: de  $15$  à  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  et  $I= 10^{-2} M$



FIG. III.16: de  $15$  à  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  et  $I= 2.10^{-2} M$



FIG. III.17: de  $15$  à  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  et  $I= 5.10^{-2} M$

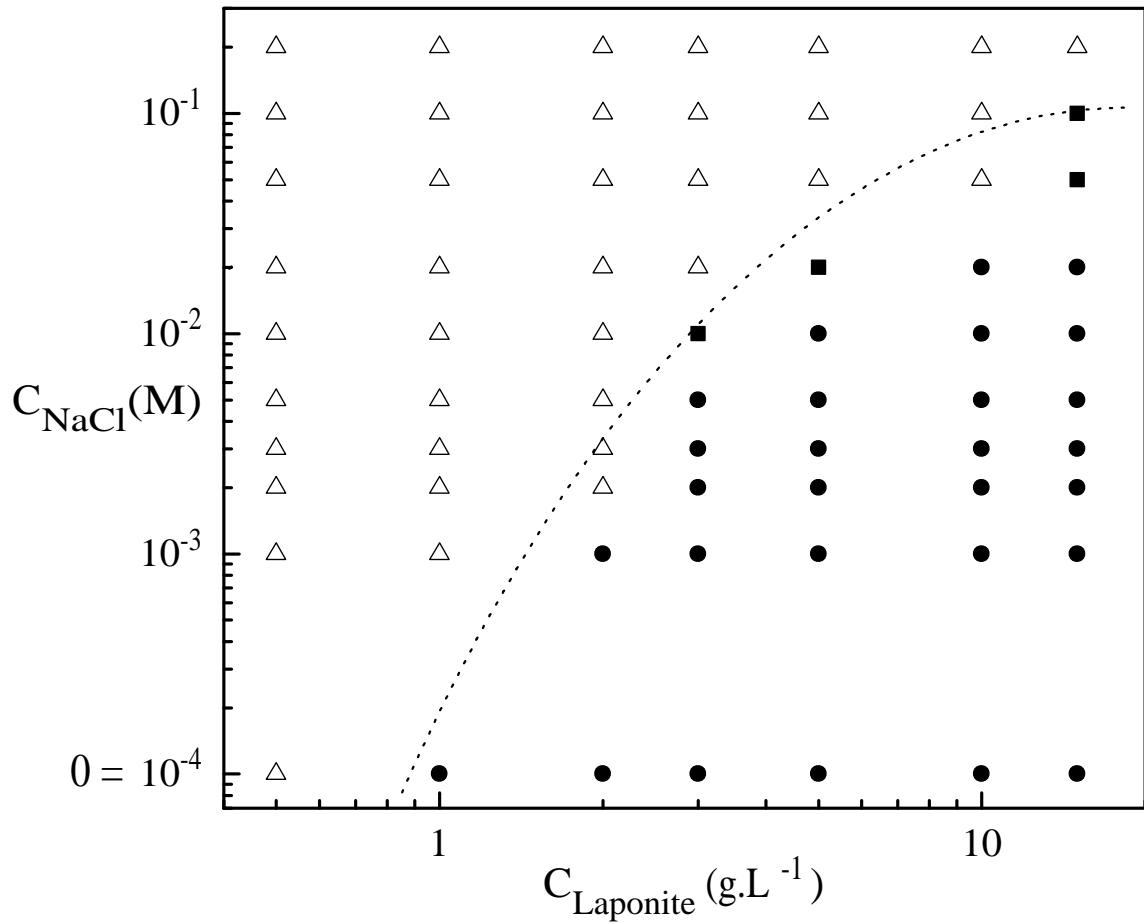


FIG. III.18: Diagramme de phase des suspensions de Laponite en fonction de la concentration et de la quantité de NaCl ajouté. (symboles creux : suspensions sédimentées ; symboles pleins : Suspensions occupant tout l'espace disponible)

de mélange que l'on a utilisée (dispersion préalable puis ajustement de la force ionique). Enfin, les échantillons associés aux ronds noirs (●) possèdent une phase gel qui remplit tout l'espace quel que soit le mode de mélange. Il faut noter, d'une part, que cette limite dépend de la forme du flacon et d'autre part, que les systèmes de faible concentration et de faible force ionique sont très longs à s'équilibrer (plusieurs mois pour  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $I=10^{-4}\text{M}$ ). Nous avons vérifié, en mesurant au bout d'un an le pH des solutions qui reste supérieur à 9, que ce phénomène ne peut être attribué à une dégradation des particules. Le diagramme III.18 est établi en fonction de la quantité de sel ajouté  $C_{NaCl}$  et non en fonction de  $I$  car nous ne pouvons pas déterminer la proportion exacte de force ionique apportée par la Laponite elle-même. Il faut donc lire  $0\text{M}$  de  $\text{NaCl}$  à la place de  $10^{-4}\text{M}$   $\text{NaCl}$ .

Les précédents diagrammes [22], [31] définissent une transition sol-gel (qui se déplace vers les faibles concentrations quand la force ionique augmente) et une floculation au delà de  $2.10^{-2}\text{M}$  quelle que soit la concentration. Notre diagramme montre qu'il n'existe pas, à proprement parler, de transition sol-gel. Il existe un processus d'agrégation pour toutes les conditions explorées. Ce dernier conduit à la formation d'un gel macroscopique lorsque la concentration est suffisante. On notera que, contrairement aux précédents travaux, la limite d'apparition du gel se déplace vers les concentrations plus fortes quand la force ionique augmente.

Pour les concentrations plus faibles, les agrégats s'effondrent sous leur propre poids au cours de leur croissance. Dans ce cas, un gel occupant la totalité du volume du récipient ne peut être obtenu et au contraire une sédimentation est observée. Par ailleurs, nos travaux montrent que la floculation peut être évitée au delà de  $2.10^{-2}\text{M}$  si la dispersion des particules est assurée préalablement à l'introduction du sel.

La difficulté d'établir ce type de diagramme réside dans la lenteur des phénomènes d'agrégation et de gélification, en particulier aux faibles forces ioniques et faibles concentrations. Ainsi, un temps de quelques  $10^5\text{s}$  est nécessaire pour former un gel à  $10\text{g}$  et  $10^{-3}\text{M}$  et sa détection rhéométrique est très délicate, compte tenu de la fragilité de la

structure.

Nous pensons que ces difficultés expérimentales sont à l'origine des différences entre ce diagramme de phase et ceux de la littérature [22] et [31], qui apparaissent plutôt comme des diagrammes d'état. Le cas des suspensions sans ajout de sel ( $10^{-4}\text{M}$ ), doit être traité avec prudence. La barrière énergétique à franchir est importante. Lorsque les suspensions sont concentrées ( $\geq 10 \text{ g.L}^{-1}$ ), la probabilité de rencontres entre les particules augmente et la force ionique apportée par la Laponite intervient également. Tout cela finit par conduire les échantillons à des structures agrégées au bout de quelques jours. A concentration plus faible ( $<10 \text{ g.L}^{-1}$ ), il faut attendre très longtemps avant de voir évoluer l'échantillon. Dans ce cas, soit la répulsion est trop forte et les particules ne se connectent jamais entre elles (on considère alors l'échantillon comme un sol) et l'échantillon n'évolue pas en dehors d'un vieillissement chimique, soit il s'agrège effectivement et forme la même structure que les autres échantillons mais après un temps très long. Il n'est donc pas totalement exclu que le vieillissement chimique engendre une augmentation de force ionique et favorise finalement l'agrégation dans ces systèmes. Nous resterons donc prudents sur la nature agrégée ou non des échantillons sans sel et à faible concentration ( $C < 10 \text{ g.L}^{-1}$ ).

## III.4 Etude rhéologique des suspensions de Laponite

### III.4.1 Introduction et rappels

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons caractérisé la structure des suspensions par diffusion de lumière sur une large gamme de concentrations et de forces ioniques. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés rhéologiques de ces suspensions. Pour cette étude, nous avons suivi les cinétiques de gélification par rhéométrie dynamique. Nous montrerons, comme par diffusion de lumière, l'influence de la concentration et de la force ionique sur la gélification. Nous avons également mesuré la résistance à la rupture du gel ainsi que sa restructuration après un fort cisaillement. Nous verrons alors l'influence du cisaillement sur la restructuration du gel. Nous terminerons cette partie par une mesure

de la dépendance en fréquence des modules et l'observation des relaxations lentes du gel.

Le point de gel est idéalement déterminé en s'appuyant sur la théorie de la percolation selon la méthode de Winter et Chambon [86] [87] comme étant le moment où  $\tan(\delta)$  est indépendant de la fréquence. Cette procédure a été appliquée à l'étude de la gélification des suspensions de Laponite dans un précédent travail [38] (cf. FIG.III.19). Par souci de simplicité de mesure des modules, on considérera ici le point de gel comme étant le moment où les modules se croisent à notre fréquence de mesure. Il faut noter que définir une relation précise entre la concentration ou la force ionique et le temps pour atteindre le point de gel n'est pas trivial. En effet, en travaillant le plus rigoureusement possible et en respectant au mieux les protocoles que l'on a définis, le temps de gel peut varier, d'une expérience à l'autre, d'un facteur 2. Les valeurs absolues des modules sont par contre plus reproductibles. En ce qui concerne les paramètres influençant la gélification, Cocard a montré précédemment que les valeurs des modules étaient indépendantes de la force ionique [38], [40] après normalisation par le temps de gel.

## III.4.2 Cinétique de gélification

### III.4.2.1 Protocole de mesure

Les échantillons sont préparés selon le même protocole que pour les mesures de diffusion de lumière (dispersion préalable et ajustement de la force ionique). Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée (AR1000) en géométrie Cône-Plan qui s'avère être capable de mesurer de façon fiable des modules inférieurs à  $10^{-1}$  Pa, c'est-à-dire précisément l'ordre de grandeur pour lequel les modules  $G'$  et  $G''$  se croisent. Nous avons cherché à suivre l'augmentation des modules au cours du temps sans que la mesure perturbe le système (pas de rupture du gel naissant et maintien du système dans le domaine viscoélastique linéaire).

Nous suivons les modules au cours du temps à 1 rad/s ou 1 Hz selon les cas sur le plus grand cône disponible (6 cm). Nous appliquons alors la contrainte minimale du rhéomètre

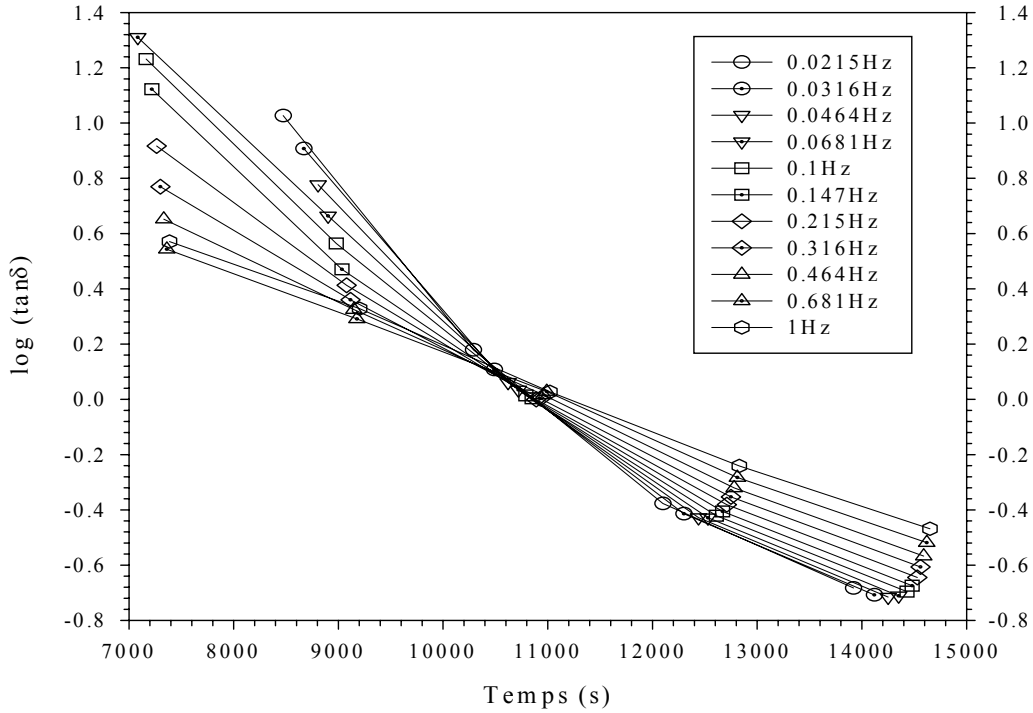


FIG. III.19: Détermination du point de gel par la méthode de Winter et Chambon sur une suspension de Laponite à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  pour  $I = 5 \cdot 10^{-3} M$  selon Cocard [40].

hors bruit de fond (la plus faible applicable pour la rotation minimale détectable) pendant un temps très long avec un critère d'arrêt lorsque la rotation de la géométrie descend en dessous du seuil de détection. Lorsque le système gélifie, la déformation diminue et le critère d'arrêt est atteint.

La suite de la gélification est alors suivie avec un petit incrément de la contrainte appliquée, et ainsi de suite, jusqu'à avoir atteint un état proche de l'équilibre dans l'état de gel de la suspension. La déformation résultant de ce protocole est d'environ 100% lorsque la viscosité est proche de celle de l'eau et quand le système est encore un sol. Puis, elle descend très vite lorsque  $G''$  et  $G'$  augmentent, pour arriver en dessous de 5% au croisement des deux courbes  $G'$  et  $G''$ . Lorsque la contrainte est trop élevée pendant une cinétique de gélification, on observe des fluctuations dans les modules (notamment sur le module de perte). L'absence de ces fluctuations lors d'une mesure de la cinétique permet de dire que le système n'est pas trop perturbé par cette procédure.



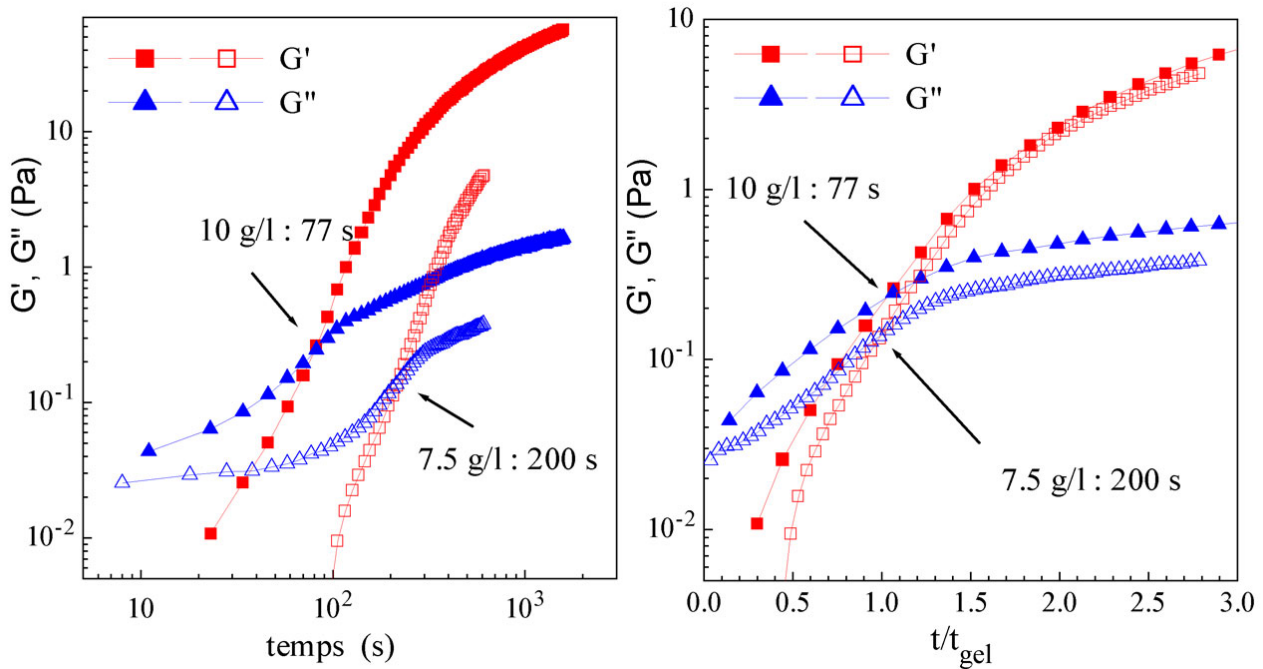


FIG. III.20: (1) Cinétiques de gélification à  $I=10^{-2}M$  et à 7.5 et 10  $g.L^{-1}$  et (2) la renormalisation par  $t_{gel}$ .

### III.4.2.2 Influence de la concentration

Nous avons d'abord regardé l'influence de la concentration sur les cinétiques de gélification. Pour cela, nous avons procédé à des mesures selon le protocole décrit ci-dessus pour deux concentrations (7.5  $g.L^{-1}$  et 10  $g.L^{-1}$  et pour une force ionique donnée  $I=10^{-2}M$ ).

L'évolution temporelle des modules  $G'$  et  $G''$  pour ces deux concentrations est représentée sur la figure III.20 (1). On constate que le système le plus dilué gélifie le moins vite. Ces données ont été renormalisées sur la figure III.20 (2) par le temps de gel déterminé pour chaque concentration sur la figure III.20 (1). Il est intéressant de constater qu'une fois renormalisés, les modules sont très peu dépendants de la concentration en particules, en particulier  $G'$  au delà du point de gel. Dans cette phase de formation des gels, c'est donc davantage la cinétique d'agrégation des particules qui détermine les modules que la concentration.

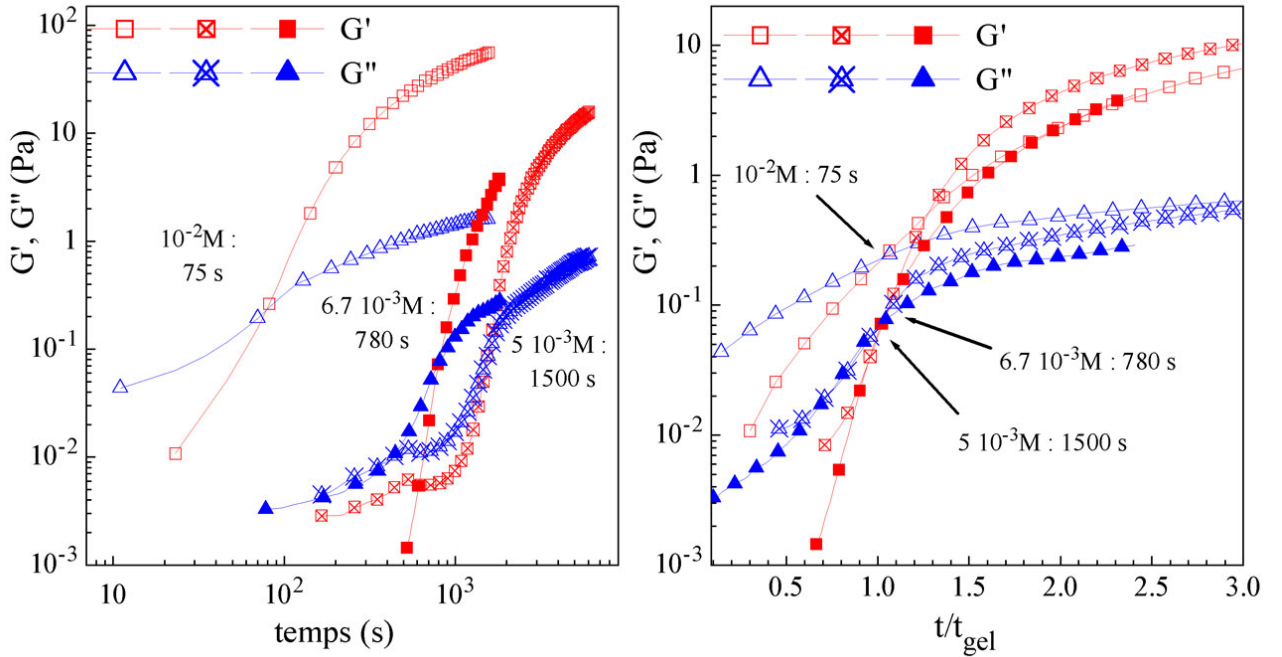


FIG. III.21: (1) Cinétique de gélification pour une suspension à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et différentes forces ioniques et (2) la renormalisation par  $t_{gel}$ .

### III.4.2.3 Influence de la force ionique

Nous avons également mesuré des temps de gel sur une même concentration ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) à différentes forces ioniques (cf. FIG.III.21(1)). Afin de comparer les modules entre eux, nous avons également renormalisé le temps par le temps de gel déterminé par le croisement des modules  $G'$  et  $G''$  (cf. FIG.III.21(2)).

L'influence de la force ionique est également très importante. On voit sur la figure III.21(1) qu'une variation faible de force ionique modifie considérablement les temps de gélification. Sur la figure III.21(2) où les cinétiques sont renormalisées par le temps de gel, les valeurs du module  $G'$  sont également indépendantes de la force ionique. Ici aussi, la force ionique n'influence donc pas les modules du gel.

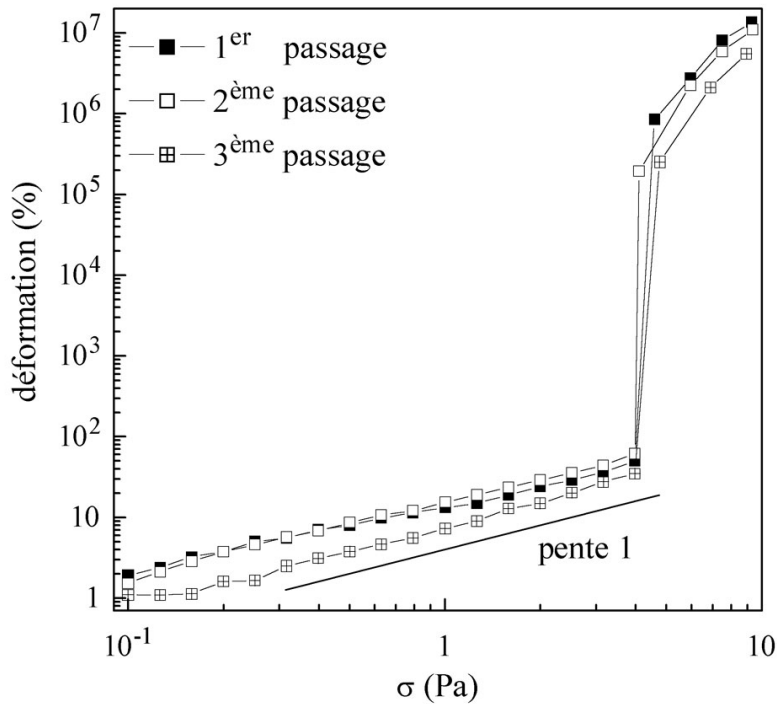


FIG. III.22: Déformation élastique et écoulement d'un gel de Laponite à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $5.10^{-3} \text{ M NaCl}$ .

### III.4.3 Force du gel et dépendance en fréquence

#### III.4.3.1 Déformation et Ecoulement des gels

Une fois le gel formé sur le rhéomètre, nous avons testé sa résistance à la rupture (gel de Laponite à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $5.10^{-3} \text{ M NaCl}$ ) en appliquant des paliers de contraintes avec une acquisition de la valeur de la déformation au bout d'une minute. La figure III.22 est relative à un gel de module  $G'$  de 6 Pa au début de la mesure, soit environ 2500 s après le mélange de Laponite et de NaCl.

Lorsque la contrainte est inférieure à une valeur critique ( $\sigma < 4 \text{ Pa}$ ), le gel a un comportement de solide élastique puisque la déformation croît linéairement avec la contrainte appliquée. Puis, une rupture brutale du gel apparaît. D'après Pignon [44], cette rupture est localisée dans un plan de fracturation où le cisaillement est fort, d'où la brusque augmentation de déformation. Ensuite, la zone cisillée s'élargit et se propage, avec la contrainte appliquée, dans l'ensemble de l'échantillon. On retrouve alors le comportement

d'un liquide visqueux.

Si on laisse ensuite le gel se reconstruire sur le rhéomètre jusqu'à la même valeur de module  $G'$  que précédemment et que la même expérience est menée, à nouveau on constate que le gel retrouve exactement le même comportement. Un 3<sup>ème</sup> passage confirme cette tendance. Le gel formé a donc une structure et une résistance à la rupture similaires les trois fois. La mémoire du cisaillement (fort) a été perdue durant la phase de restructuration entre les trois mesures.

### III.4.3.2 Dépendance en fréquence du gel et relaxation lente

Pour faire une mesure correcte de dépendance en fréquence des modules, il est nécessaire que, pendant le temps de mesure, le gel soit stable ou n'évolue pas. Un produit élastique en régime linéaire donne un module élastique indépendant de la fréquence. Aussi, l'indépendance du module de conservation  $G'$  lors d'un balayage en fréquence d'un gel de Laponite est donc une preuve que la mesure est correcte (c'est-à-dire que la restructuration et le vieillissement du gel sont plus lents que la mesure). Les mesures des modules du gel ont été réalisées sur un cône plan pour une déformation de 1% sur une suspension à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $7.10^{-3}\text{M}$  après 1h30 de mélange en commençant par les hautes fréquences.

Sur la figure III.23, le module de conservation  $G'$  est indépendant de la fréquence alors que le module de perte  $G''$  augmente à hautes et à basses fréquences. Ce comportement se retrouve sur de nombreux systèmes agrégés qui percolent. A hautes fréquences, l'augmentation du module  $G''$  est due aux modes internes du gel, c'est-à-dire à des relaxations rapides des particules ( $G''$  est le premier module à être sensible à la fréquence). A basses fréquences, par contre, on observe des réorganisations internes du gel possédant des temps de relaxation très lents. Ces réorganisations correspondent à des ruptures puis des reformations des liaisons faibles entre particules et n'affectent pas l'élasticité du gel. Ces réorganisations dissipent également de l'énergie. La dépendance en fréquence d'un gel de Laponite permet d'observer les réarrangements des liaisons du réseau percolé des particules de Laponite. La diffusion de lumière avec rotation de l'échantillon donne accès

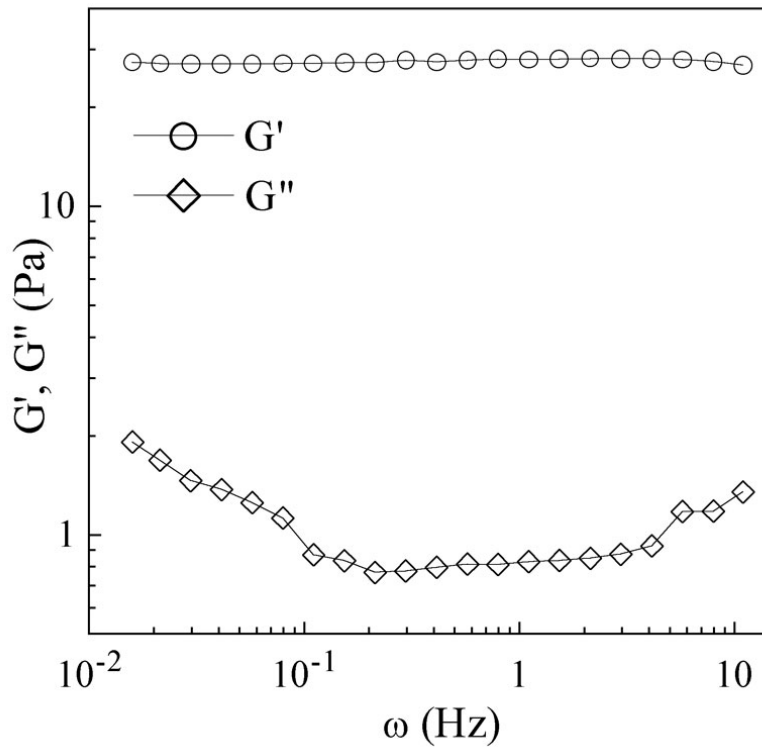


FIG. III.23: Dépendance en fréquence d'une suspension à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $7.10^{-3} \text{ M}$  après 1h30 de mélange.

aux relaxations rapides et la rhéométrie dynamique aux relaxations lentes des gels de Laponite.

## III.5 Vieillessement et rajeunissement

### III.5.1 Vieillessement des suspensions

Les modules  $G'$  et  $G''$  au cours du temps n'atteignent pas un plateau sur l'échelle d'observation de l'expérimentateur. Le gel continue toujours d'évoluer au cours du temps [68]. La durée de gélification est extrêmement longue, surtout sur les échantillons de faibles forces ioniques et de faibles concentrations. Une mesure de gélification sur plusieurs semaines par un rhéomètre n'est pas envisageable. Mais une simple observation visuelle d'un

gel vieux de plusieurs mois montre qu'il est beaucoup plus fragile qu'après quelques jours. En effet, après quelques jours de gélification, un gel à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  ne coule pas lorsque l'on renverse le flacon. Après plusieurs mois, ce même gel casse facilement en morceaux pour la même opération. De plus, sans le manipuler, il a naturellement évacué une partie de l'eau qu'il contenait (synérèse), il est donc plus compact. Ces observations sont qualitatives et il est difficile de déterminer l'origine exacte de ces phénomènes (un vieillissement chimique dû à la dégradation des particules ou bien un vieillissement physique dû à la restructuration du gel qui conduirait naturellement le gel vers un état stable plus fragile et plus compact comme on l'observe). Il est nécessaire de préciser que les échantillons sont conservés sous  $\text{N}_2$  dans des flacons étanches et que ces phénomènes sont systématiquement observés, quelle que soit la concentration, d'autant plus rapidement que la force ionique est élevée. Aussi, un vieillissement physique et une réorganisation du gel vers un état plus fragile et plus compact semblent très probables.

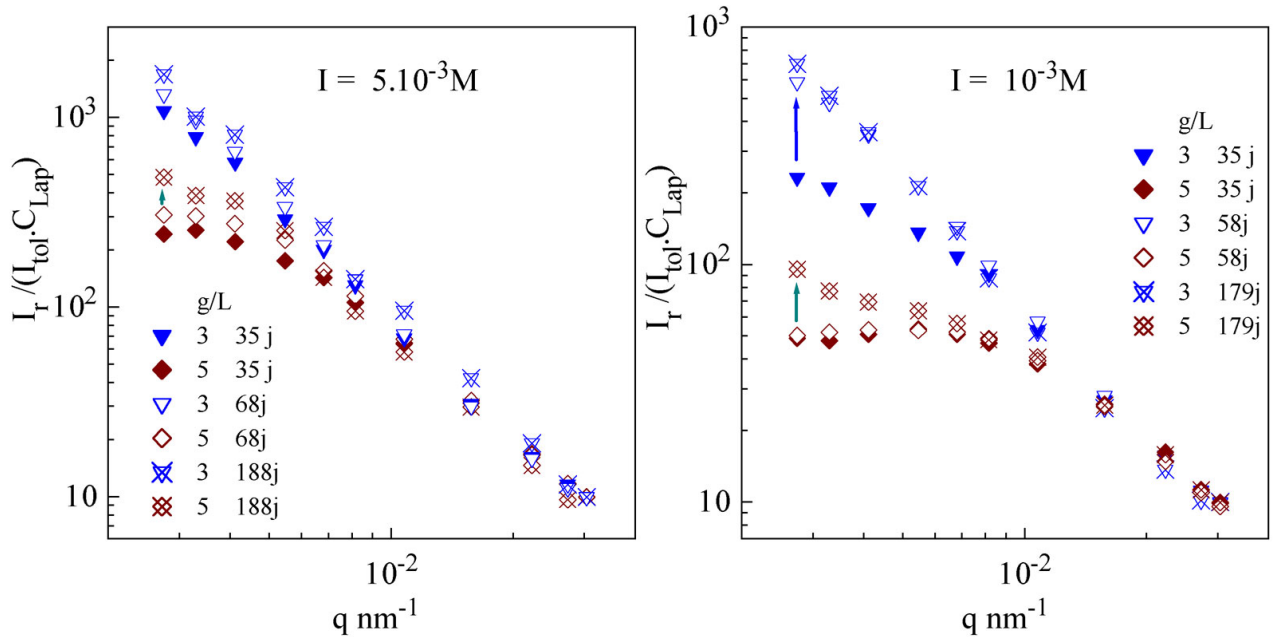


FIG. III.24: Structure des suspensions de Laponite de 3 et 5  $\text{g.L}^{-1}$  après plusieurs semaines à  $I = 10^{-3} \text{ M}$  et  $I = 5.10^{-3} \text{ M}$ .

Pour suivre le vieillissement plus quantitativement, nous avons réétudié les suspensions

utilisées pour l'étude en diffusion de lumière et examiné la structure des gels après 70 et 190 jours environ. La structure des échantillons n'a pas beaucoup évolué dans l'ensemble. Toutefois, deux concentrations (3 et surtout 5 g.L<sup>-1</sup>) montrent des évolutions notables (cf. FIG.III.24). Nous avons donc décidé de limiter les figures de vieillissement à ces deux concentrations, uniquement pour deux forces ioniques. Pour les suspensions diluées (0.5 à 2 g.L<sup>-1</sup>), l'intensité des échantillons a un peu augmenté aux petits q donc la pente de I(q) est simplement un peu plus forte (passage de 1.9 à 2.1 environ pour les suspensions de 10<sup>-4</sup>M à 2.10<sup>-3</sup>M). Si les échantillons concentrés évoluent en terme de structure, les interactions dominant l'intensité et masquent d'éventuels changements.

Sur la figure III.8, on remarque que la suspension à 5 g.L<sup>-1</sup> a sa longueur de corrélation  $\xi$  (la distance où l'échantillon devient homogène en terme d'intensité diffusée) dans notre gamme de mesure. On remarque sur cette figure que plus la force ionique augmente, plus  $\xi$  se déplace vers les petits q. La force ionique favorise l'agrégation et donc la structuration des agrégats. Au cours du temps,  $\xi$  se déplace également vers les petits q (cf. FIG.III.24), cela veut dire que les suspensions ont tendance à étendre leurs connectivités des agrégats vers de grandes échelles spatiales avec le temps, comme avec la force ionique ou autrement dit que la force ionique accélère le vieillissement.

## III.5.2 Rajeunissement des suspensions

### III.5.2.1 Rajeunissement des systèmes dilués

Nous venons de discuter du vieillissement des gels de Laponite. Maintenant, nous allons étudier l'effet de l'agitation sur une suspension thixotrope. Dans un premier temps, nous avons "cisailé" des suspensions de faibles concentrations avec une agitation vigoureuse puis examiné leur structure par diffusion de lumière (cf. FIG.III.25 et FIG.III.26). La mesure d'intensité diffusée est nettement plus rapide que le temps de restructuration (30 min après le cisaillement pour le dernier point); ainsi, on peut négliger l'évolution des suspensions pendant la mesure.

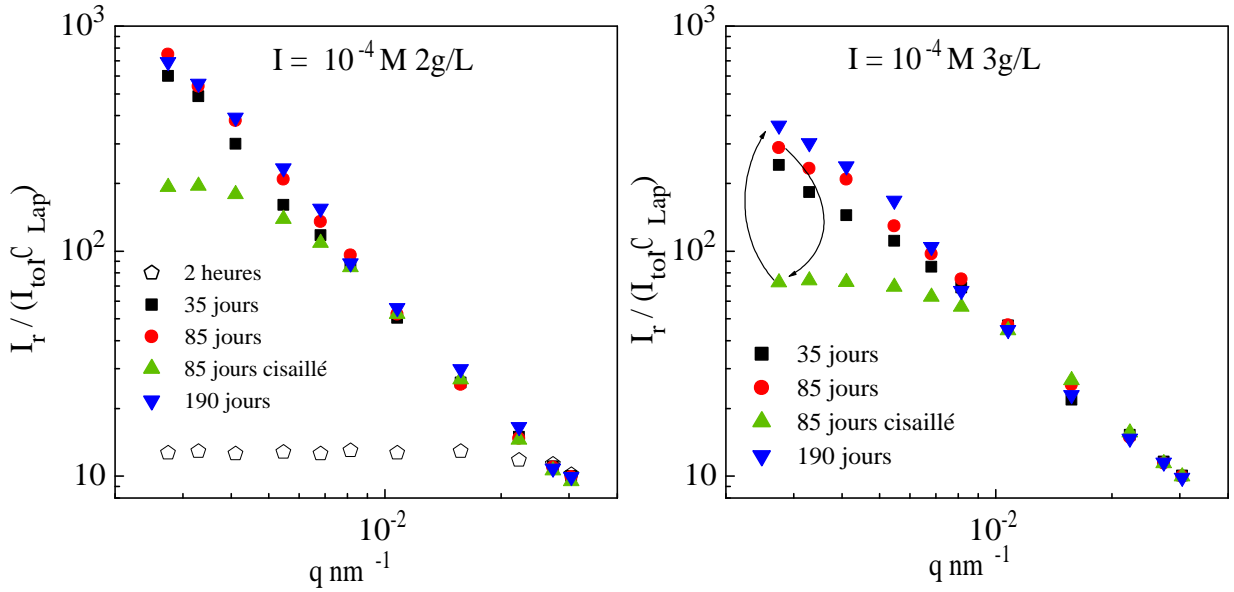


FIG. III.25:  $I(q)$  avant et après cisaillement sur une suspension à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  (1) et  $3 \text{ g.L}^{-1}$  (2).

Une suspension fraîchement dispersée a une intensité diffusée indépendante du vecteur d'onde car les particules ne sont pas encore agrégées (cf.  $2 \text{ g.L}^{-1}$  au bout de 2 heures). En s'agrégeant, les particules contribuent à une augmentation de l'intensité diffusée au point de former une structure fractale de dimension proche de 2 (niveau à 35 jours). Un cisaillement appliqué à une suspension agrégée diminue l'intensité diffusée aux petits  $q$ . Le cisaillement casse donc les agrégats jusqu'à une certaine échelle spatiale qu'on peut estimer en mesurant la longueur de corrélation (environ  $180 \text{ nm}$  pour  $2 \text{ g.L}^{-1}$  et  $130 \text{ nm}$  pour  $3 \text{ g.L}^{-1}$ ) (cf. FIG.III.25). Un cisaillement plus fort permettrait de les casser à des échelles plus petites. Pour atteindre éventuellement la taille de la particule, un passage aux ultrasons est certainement indispensable.

Plus la concentration augmente, plus les interactions entre particules interviennent et dominant l'intensité diffusée. A  $5 \text{ g.L}^{-1}$ , l'intensité diffusée devient homogène à partir  $\xi^{-1} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  (cf. FIG.III.26). Le cisaillement n'atteint pas ces échelles spatiales ( $92 \text{ nm}$ ) et la longueur de corrélation n'est pas déplacée. On observe toutefois une homogénéisation et un niveau plus bas de l'intensité diffusée après le cisaillement. A partir



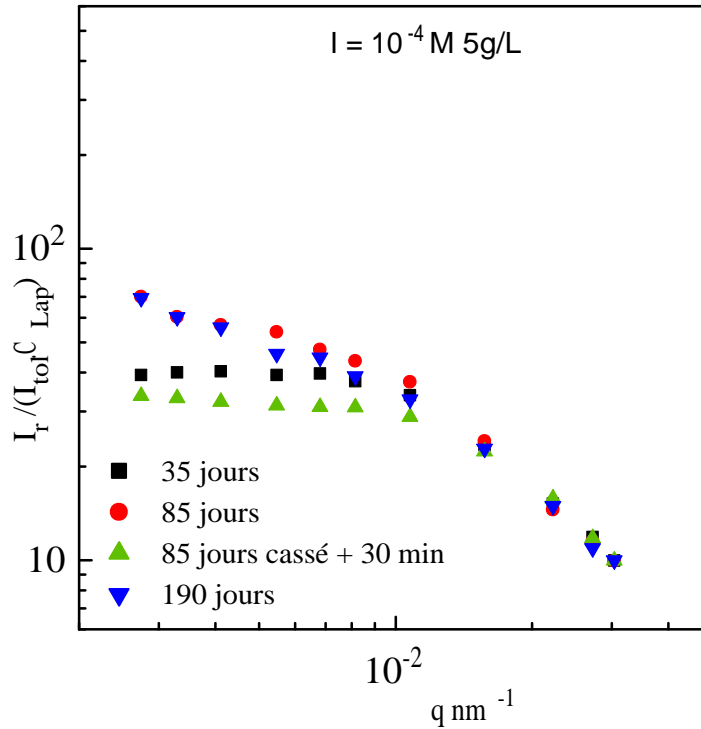


FIG. III.26:  $I(q)$  avant et après cisaillement sur une suspension à  $5 \text{ g.L}^{-1}$ .

de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , on ne voit plus l'effet du cisaillement en diffusion de lumière. Par contre en rhéologie, on peut mesurer les effets d'un cisaillement sur un gel.

### III.5.2.2 Rajeunissement des gels et thixotropie

Précédemment, nous avons étudié la résistance à la rupture des gels de Laponite de concentration  $10 \text{ g.L}^{-1}$  (cf. FIG.III.22). A la suite de ces mesures, nous avons suivi les cinétiques de restructuration des gels après un fort cisaillement. Les mesures sont faites à  $20^\circ\text{C}$  en prenant bien soin d'éviter l'évaporation à l'aide d'un piège à solvant. La procédure exacte concernant ces mesures est la suivante :

1. Suivi de la cinétique de gélification avec notre protocole habituel jusqu'à une valeur de  $G'$  choisie arbitrairement mais relativement grande pour avoir un gel suffisamment fort.

2. Incrémentation de contrainte par paliers pour évaluer la résistance à la rupture (cf. FIG.III.22).
3. Fort cisaillement à  $500 \text{ s}^{-1}$  pendant 60 s afin d'amener les suspensions dans un état liquide homogène et reproductible.
4. Suivi d'une nouvelle cinétique de gélification selon le même protocole que la première étape et ainsi douze fois de suite (cf. FIG.III.27 et FIG.III.28).

Les figures III.27 et III.28 reproduisent quelques cinétiques pour deux valeurs du module  $G'$  final (respectivement 6 et 15 Pa) avant l'application du cisaillement fort.

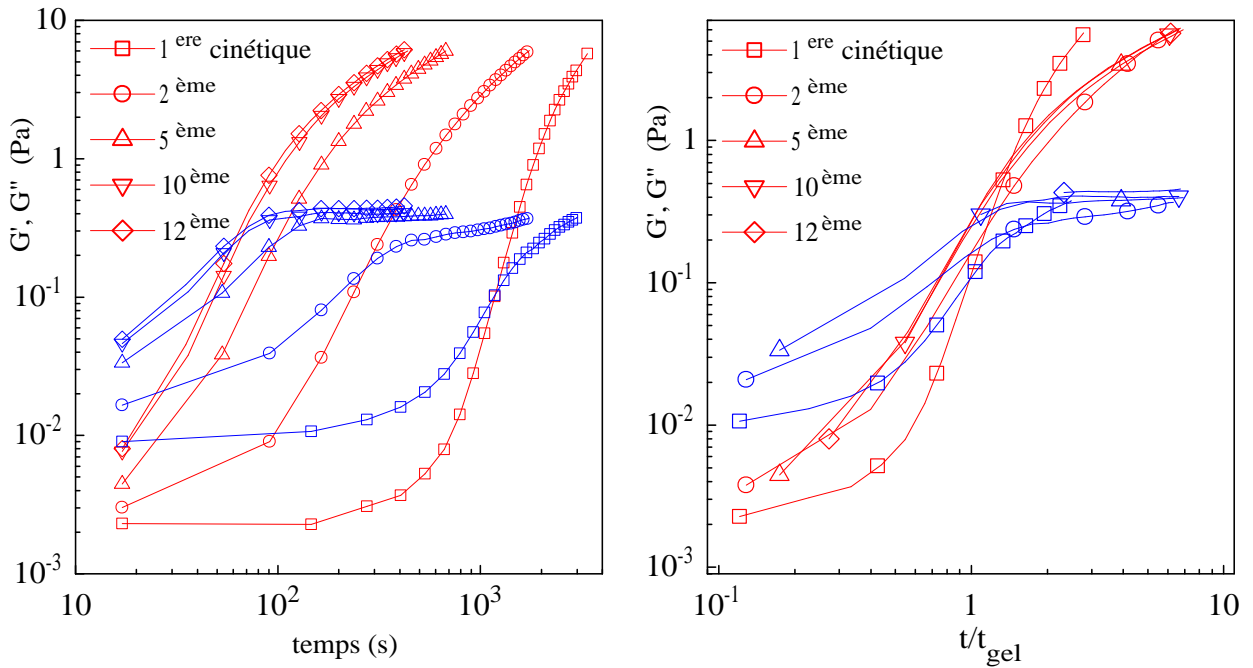


FIG. III.27: (1) Cinétiques de gélification après un fort cisaillement avec un arrêt à  $G'=6 \text{ Pa}$  et (2) la renormalisation par le temps de gel. ( $G'$  en rouge et  $G''$  en bleu)

Sur la figure III.27, la 2<sup>ème</sup> cinétique de gélification est plus rapide que la première car le cisaillement ne casse pas les agrégats jusqu'à la taille des particules comme on l'a vu avec les suspensions diluées. Les agrégats formés après le cisaillement sont donc plus gros qu'une particule individuelle et se reconnectent entre eux et forment un nouveau gel plus rapidement. Lorsque l'on répète cette opération plusieurs fois, on remarque que la

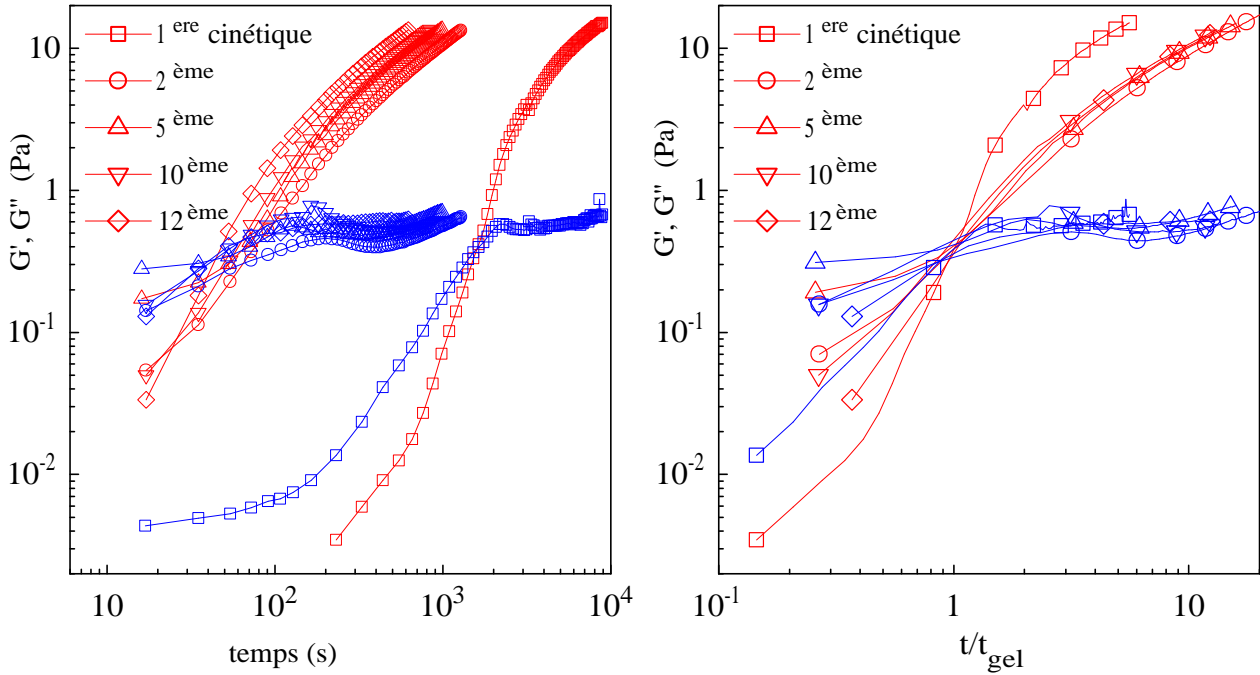


FIG. III.28: (1) Cinétiques de gélification après un fort cisaillement avec un arrêt à  $G'=15$  Pa et (2) la renormalisation par le temps de gel.

cinétique est plus rapide à chaque nouvelle restructuration (cf. FIG.III.27). Cependant, à partir d'un  $n^{i\grave{e}me}$  passage, le cisaillement n'a plus d'influence sur la cinétique de gélification.

La même expérience a été réalisée mais en laissant le gel évoluer jusqu'à un module  $G'$  égal à 15 Pa contre 6 Pa auparavant (cf. FIG.III.28). La différence entre la première cinétique et la cinétique "limite" reste inchangée (à peu près une décade). Cependant, dans la deuxième expérience, la deuxième cinétique est beaucoup plus proche de "l'équilibre" (cf. FIG.III.28).

Dans les deux cas, le cisaillement fort génère des agrégats non connectés qui se reconnectent plus rapidement que les particules isolées initiales. Cependant, la structure des agrégats générés n'est pas identique entre la 2<sup>ème</sup> déstructuration et les suivantes, particulièrement si le gel est cisailé lorsque son module est encore "faible". Les valeurs de  $G''$  au début de la phase de restructuration augmentent après les premiers cisaillements, ce qui traduit une augmentation de la viscosité des suspensions, donc de leur fraction volumique effective. On peut donc en déduire que des agrégats plus gros sont formés ; on

explique cela par des liaisons interparticulaires entre sous-agrégats plus fortes. Lorsque la gélification a été poussée plus avant (15 Pa), cet effet est nettement moins marqué.

Les représentations normalisées en  $t/t_{gel}$  montrent systématiquement la même tendance. Après un cisaillement, l'augmentation du module est (relativement) plus rapide avant le point de gel et plus lente au delà comparativement à la cinétique de croissance à partir des particules isolées. Ceci peut s'expliquer par un mécanisme d'agrégation amas-amas privilégié après une première cassure. Il accélère initialement la formation de gros amas. Par contre, à temps plus long, "l'accrochage" d'amas est d'autant plus lent qu'ils sont gros.

## III.6 Conclusions

Une étude des suspensions de Laponite sur une large gamme de concentration et de force ionique a été menée au cours de ce travail. La diffusion de lumière nous a permis d'étudier les suspensions diluées sans les perturber. Par ailleurs, la rhéométrie nous a permis d'étudier les suspensions concentrées de Laponite, là où la diffusion de lumière ne nous donne plus beaucoup d'informations à cause des interactions qui dominent. Il s'avère donc que ces deux techniques se complètent bien.

L'agrégation des particules a été observée de multiples façons, au travers de la dimension fractale des suspensions diluées en diffusion de lumière ou de la mesure des modules  $G'$  et  $G''$  par rhéométrie. Les cinétiques d'agrégation suivies par ces deux techniques présentent une bonne "cohérence" non seulement entre elles mais aussi avec les travaux précédemment publiés [79], [38]. On retiendra que la cinétique d'agrégation s'accélère avec la concentration et la force ionique. Qui plus est, des cinétiques d'agrégation des suspensions concentrées s'accélèrent en raison de la force ionique apportée par la Laponite elle-même dans le milieu.

Nous avons établi un diagramme de phase dont la ligne de transition sol/gel varie avec la force ionique de façon opposée à celle de Mourchid (cf. FIG.I.8). Nous avons

montré que toutes les suspensions s'agrègent avec le temps mais ne remplissent entièrement tout l'espace que lorsque la concentration est suffisante. Avec une dispersion correcte des particules, il y a même possibilité de remplir tout l'espace au delà d'une force ionique de  $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$  (ligne de floculation précédemment établie [32]).

Le temps de vieillissement est très important dans ces systèmes. Nous avons souligné qu'il fallait attendre suffisamment de temps pour établir correctement le diagramme de phase. Nous avons également observé l'influence du temps sur la structure des agrégats. En effet, la structure fractale s'étend sur des échelles spatiales de plus en plus grandes avec le temps de la même façon que la force ionique agit sur les agrégats. Macroscopiquement, cela se traduit, dans les suspensions concentrées, par un gel plus fragile avec le temps et une synérèse du gel.

Il existe néanmoins un moyen de "rajeunir" les suspensions par le cisaillement. Le cisaillement provoque une rupture des agrégats formés en agrégats plus petits. Ces ruptures d'agrégats provoquées par le cisaillement ramènent le système, qu'il soit dilué ou concentré, dans un état dans lequel il était auparavant. Cet état après cisaillement n'est toutefois pas équivalent à l'état d'origine (particules isolées), ce qui provoque, à la suite du cisaillement, un vieillissement des suspensions plus rapide qu'au début.

Le comportement des suspensions en présence de Pyrophosphate de sodium est très différent de celui en présence d'un sel monovalent comme le chlorure de sodium. L'influence de la force ionique par exemple est entièrement inhibée par la présence de ce sel. Nous allons maintenant découvrir dans le prochain chapitre, l'effet remarquable du pyrophosphate tétrasodique sur le comportement des suspensions de Laponite.

# IV

## Protection électrostatique des suspensions par le Pyrophosphate.

### Sommaire

---

<b>IV.1</b>	<b>Présentation</b>	<b>98</b>
<b>IV.2</b>	<b>Agrégation, stabilisation et désagrégation</b>	<b>99</b>
IV.2.1	Agrégation en présence de Pyrophosphate	99
IV.2.2	Désagrégation	103
IV.2.3	Structure des suspensions de Laponite avec du PPI	105
<b>IV.3</b>	<b>Comportement optique des suspensions sous cisaillement</b>	<b>107</b>
IV.3.1	Suspensions de Laponite seule	107
IV.3.2	Suspensions de Laponite avec du PPI	109
IV.3.3	Systèmes non agrégés	110
IV.3.4	Loi tensio optique	112
IV.3.5	Influence de la concentration	114
IV.3.6	Vieillessement des suspensions	116
IV.3.7	Discussion et interprétations	119
<b>IV.4</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>124</b>

---

## **IV.1 Présentation**

On a vu d'une part, que la dispersion des particules est un processus long. D'autre part, les particules de Laponite s'agrègent entre elles et la cinétique d'agrégation est très sensible à la force ionique et à la concentration. La stabilisation des suspensions à l'état dispersé est donc un enjeu si on veut obtenir des solutions stables de Laponite. Les premiers à avoir étudié la stabilisation des suspensions de Laponite sont les fabricants : Laporte ind. Sur leur site web[36], ils donnent un certain nombre d'informations sur la protection des particules par le pyrophosphate. Ils commercialisent même plusieurs types de Laponites protégées par le pyrophosphate qu'ils désignent par le grade S comme Sol. Ce sel a aussi la particularité d'être non toxique et est très utilisé dans l'industrie agroalimentaire.

L'effet du pyrophosphate sur la sorption de métaux sur des montmorillonites [88], l'hydrolyse du pyrophosphate en présence de divers types de particules (Goethite, Kaolinite, et Montmorillonite)[89] ou l'orientation des particules de mica sous écoulement en présence de pyrophosphate[90] sont quelques uns des rares travaux qui associent le pyrophosphate avec des argiles. Les seuls travaux publiés actuellement sur la Laponite avec du PPI sont ceux de Martin et al. [91] [92] en dehors des informations disponibles sur le site du fabricant[36]. Les auteurs ont utilisé le pyrophosphate de sodium contre l'agrégation des particules de Laponite XLG dans le but de préparer par la suite des gels de très fortes fractions volumiques (38%) par centrifugation.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à des systèmes obtenus par simple dispersion et nous allons essayer de comprendre l'effet du sel de pyrophosphate sur les particules d'argiles et sur leur agrégation.

## IV.2 Agrégation, stabilisation et désagrégation

### IV.2.1 Agrégation en présence de Pyrophosphate

#### IV.2.1.1 Mécanisme et Protocole

Le sel que l'on a utilisé est le diphosphate tetrasodique ou pyrophosphate de sodium de formule chimique :  $P_2O_7Na_4$ , 10 H<sub>2</sub>O de masse molaire 446 g.mol<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich). Nous l'appellerons par la suite par commodité *PPi* (*PyroPhosphate inorganique*). Selon la concentration en PPi, le pH d'une solution varie entre 9 et 10.5 . Nous avons réajusté le pH à 10 avec de la soude ou de l'acide chlorydrique quand il a été nécessaire de le faire. Dissout dans l'eau et en présence de Laponite, le PPi modifie les charges en surface et réduit sensiblement les interactions attractives en s'associant aux sites Mg-OH<sup>2+</sup> présents sur les bords[35] (cf. FIG.IV.1). L'agrégation est alors ralentie, voire très fortement ralentie. Le pyrophosphate présente cependant quelques inconvénients. Il s'hydrolyse selon le mécanisme IV.1 pour donner un phosphate inefficace contre l'agrégation des particules.

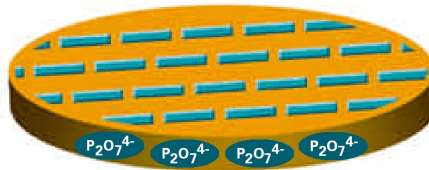
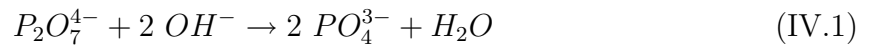


FIG. IV.1: *Particules de Laponite en présence de PPi selon Laponite.com*

L'hydrolyse du pyrophosphate est également sensible à la température ; il est préférable de préparer la solution de PPi au dernier moment, et de la conserver au frais si besoin.

#### IV.2.1.2 Cinétique d'agrégation

Nous avons étudié l'influence de la concentration en PPi sur l'agrégation des suspensions à 1 g.L<sup>-1</sup>. Les cinétiques d'agrégation ont été suivies par diffusion de lumière à



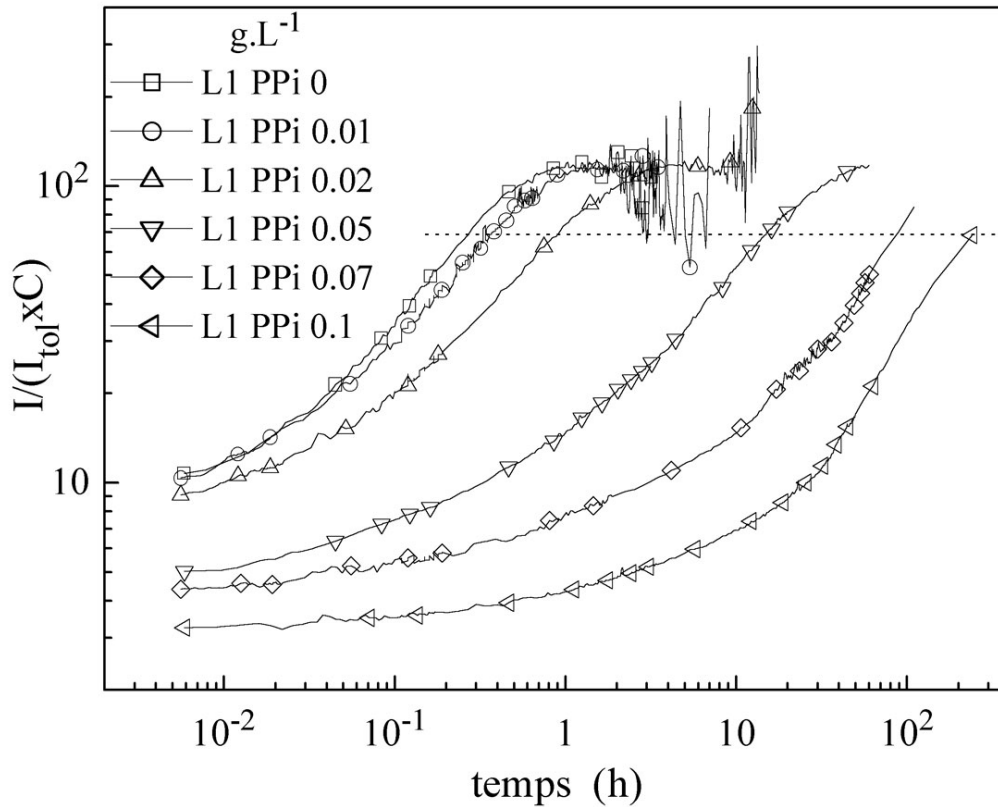


FIG. IV.2: Cinétiques d'agrégation observées à  $q^{-1} = 122 \text{ nm}$  par diffusion de lumière sur des suspensions à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ M NaCl}$  en fonction de la quantité de PPI ajouté.

$q^{-1} = 122 \text{ nm}$  et les résultats sont repris sur la figure IV.2. La cinétique de gélification en l'absence de PPI à  $I = 10^{-2} \text{ M NaCl}$  est très rapide. Par contre, sans NaCl et en présence de PPI, l'agrégation est ralentie de façon très significative.

Pour suivre l'agrégation dans des temps raisonnables, l'ajout de NaCl est nécessaire avec le PPI. Pour cela, les suspensions à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  sont mélangées à des solutions de PPI de différentes concentrations massiques à  $2.10^{-2} \text{ M NaCl}$  pour arriver à des solutions à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite et  $10^{-2} \text{ M NaCl}$  avec des rapports en poids Laponite/PPI allant de 0 à 10%. Ajouter 10% en poids de PPI par rapport à la Laponite (soit  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  pour  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de Laponite) revient à augmenter, pour l'exemple considéré, la force ionique du milieu de  $2.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (cf. TAB.IV.1). Cela reste encore faible devant  $10^{-2} \text{ M NaCl}$ . Le PPI étant un sel tétravalent, il apporte une force ionique 10 fois supérieure à sa concentration molaire

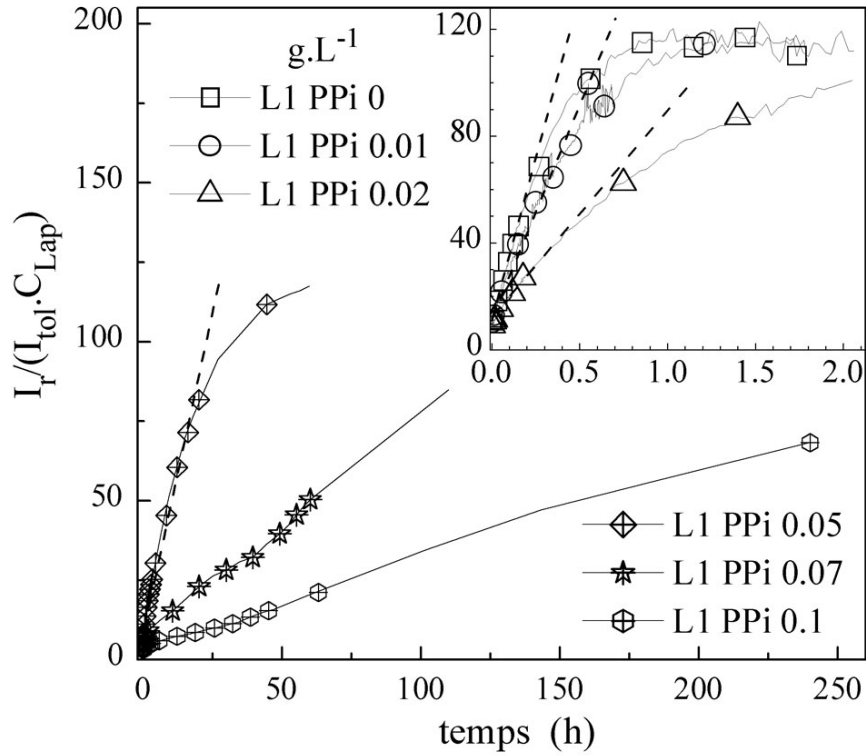


FIG. IV.3: Mêmes cinétiques d'agrégation que la figure IV.2 observées à  $q^{-1} = 122$  nm en échelle linéaire.

(cf. TAB.IV.1). On a donc rapidement des forces ioniques considérables.

$C_{PPI}$ en g.L <sup>-1</sup>	$C_{PPI=}$ en Mol.L <sup>-1</sup>	I en Mol.L <sup>-1</sup>
0.1	$2.24 \cdot 10^{-4}$ M	$2.24 \cdot 10^{-3}$ M
1	$2.24 \cdot 10^{-3}$ M	$2.24 \cdot 10^{-2}$ M
10	$2.24 \cdot 10^{-2}$ M	$2.24 \cdot 10^{-1}$ M
100	$2.24 \cdot 10^{-1}$ M	2.24 M

TAB. IV.1: Correspondance Concentration / Force ionique du pyrophosphate de sodium :  $P_2O_7Na_4$ .

La figure IV.2 montre, par l'introduction de quantités croissantes de PPI, le ralentissement de la cinétique d'agrégation et ce, malgré l'augmentation de la force ionique. On note que l'action du PPI est sensible dès les premiers instants puisque l'intensité diminue avec l'introduction de PPI, ce qui prouve que ce sel inhibe temporairement la formation

des premiers agrégats.

Comme l'augmentation de l'intensité est linéaire dans les premiers temps pour tous les échantillons (cf. FIG.IV.3), nous avons superposé en échelle log-log les courbes par simple décalage horizontal (cf. FIG.IV.4(1)). La superposition des cinétiques s'effectue au niveau de la ligne pointillée sur la figure IV.2. Les écarts au début de la superposition proviennent des différences de dilution entre les échantillons (le niveau de l'intensité diffusée normalisée se situe aux alentours de 4, l'échantillon le plus bas ( $I_r=3$ ) est très légèrement plus dilué que les autres).

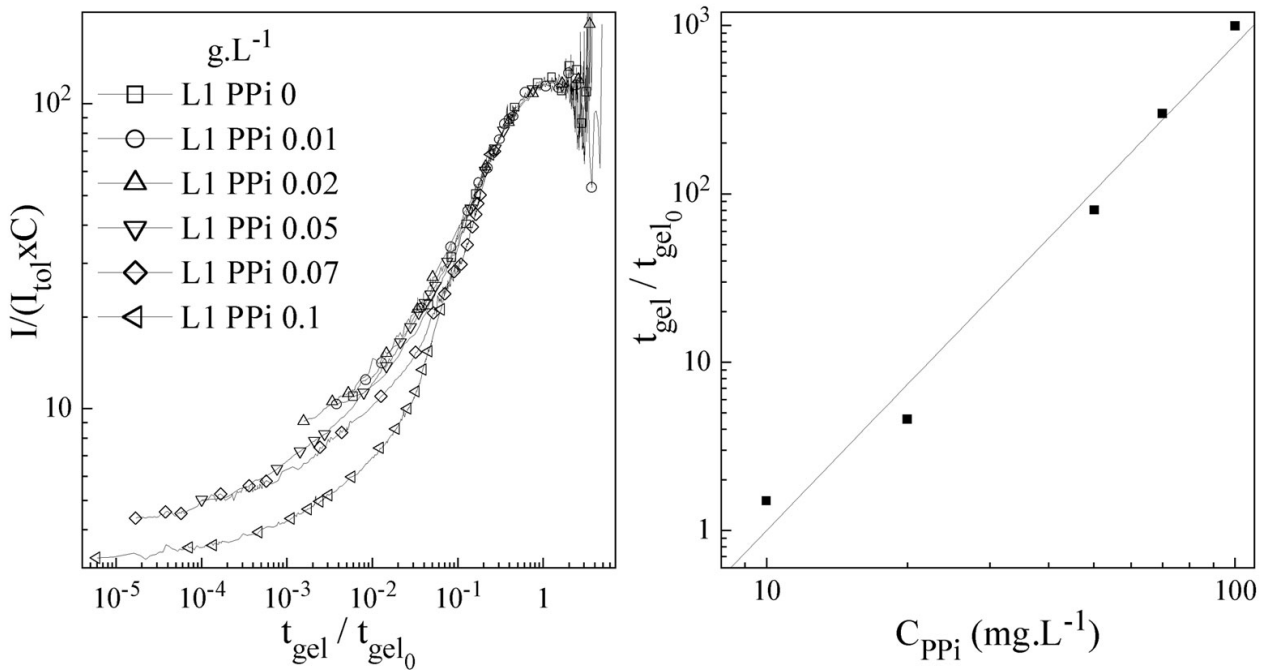


FIG. IV.4: (1) Superposition des cinétiques d'agrégation des suspensions à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ M}$  NaCl avec différentes quantités de PPI. (2) Evolution du temps de gel par rapport à celui sans PPI de ces mêmes suspensions en fonction de la concentration en PPI.

Cette superposition permet d'établir l'évolution du temps de gel en fonction de la quantité de PPI pour des suspensions à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite et  $10^{-2} \text{ M}$  NaCl (cf. FIG.IV.4(2)) et permet de déterminer une loi de comportement des temps de gel en fonction de la

quantité de PPI avec  $C_{PPI}$  en mg/L et  $t$  en seconde qui s'écrit sous la forme IV.2 :

$$t_{fluc} \sim \exp(0.80.C_{PPI}) \quad (IV.2)$$

La qualité relativement satisfaisante de la superposition montre que le mécanisme d'association des particules est identique en présence de PPI. Seule la constante de vitesse, donc la hauteur de la barrière d'énergie est modifiée par le PPI. Cette loi de comportement est de même type exponentiel que celle établie avec le sel monovalent, mais inversée (0.80 pour le PPI+NaCl contre -0.95 avec NaCl). Le PPI inhibe l'action du NaCl sur la cinétique d'agrégation. On peut penser, comme l'affirment les fabricants de la Laponite, que le PPI vient s'associer aux charges positives présentes sur les bords de la particule. Plus il y a de PPI dans la solution, plus il occupe de sites positifs disponibles sur les particules empêchant ainsi leur agrégation par répulsion électrostatique. Comme son action est limitée dans le temps du fait de son hydrolyse, l'agrégation finit par arriver.

### IV.2.2 Désagrégation

On vient de voir que le PPI inhibe l'agrégation. Mais est il possible de redisperser des particules agrégées ?

Nous avons utilisé la suspension à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ M NaCl}$  sans PPI âgée de 14 jours. A cette solution, nous avons ajouté une quantité de PPI afin d'avoir un rapport Laponite/PPI de 1/1. Nous avons choisi d'introduire une forte proportion de PPI (1 pour 1) pour suivre une éventuelle désagrégation dans un temps raisonnable et pour assurer la désagrégation de tous les agrégats. Ensuite, nous avons suivi l'évolution temporelle de l'intensité diffusée à  $q^{-1} = 122 \text{ nm}$  (cf. FIG.IV.5).

Avant le mélange, on observe la couche de sédimentation classique pour cette concentration. La solution est doucement agitée afin de disperser les agrégats macroscopiques dans tout le flacon, ensuite on ajoute le PPI (Sans ajouter de PPI, après une agitation douce, la couche de sédiment se reforme en quelques heures). L'intensité décroît très peu

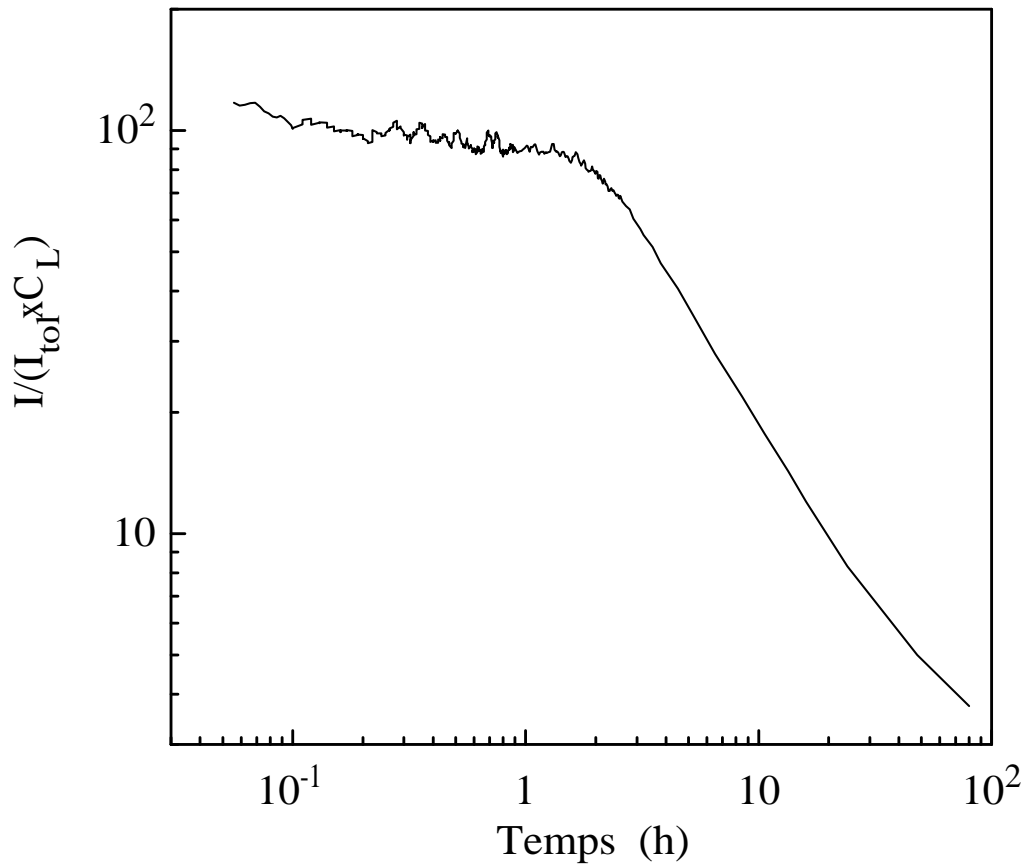


FIG. IV.5: Désagrégation des particules d'une suspension de Laponite à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ M NaCl}$  âgée de 14 jours après ajout de la même quantité en poids de PPI que la Laponite, observée à  $q^{-1} = 122 \text{ nm}$  par diffusion de lumière.

dans les premiers temps car de très gros agrégats de Laponite dominant le signal qui n'est donc pas représentatif de la taille des objets présents. Lorsque tous ces agrégats sont suffisamment petits (au bout de 2 heures), l'intensité reflète enfin directement la taille des objets. On observe alors une décroissance plus rapide (pente de -1) qui provient directement de la désagrégation des amas de particules. Il est difficile de faire la différence entre d'un côté, des particules qui se détacheraient individuellement des agrégats et de l'autre côté, des agrégats qui se casseraient aléatoirement. L'intensité finale est très voisine de celle de la Laponite bien dispersée dans une eau millipore sans sel à la même concentration ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), ce qui montre que les particules sont maintenant individualisées.

### IV.2.3 Structure des suspensions de Laponite avec du PPi

Nous avons regardé via la dépendance angulaire de l'intensité diffusée la structure de quelques échantillons afin de s'assurer qu'ils avaient la même structure que des échantillons sans PPi (cf. FIG.IV.6). Nous avons effectué des mesures sur des suspensions à 1, 20 et 90 g.L<sup>-1</sup> avec un rapport en poids de PPi de 10%. (La suspension à 1 g.L<sup>-1</sup> contient 10<sup>-2</sup>M NaCl).

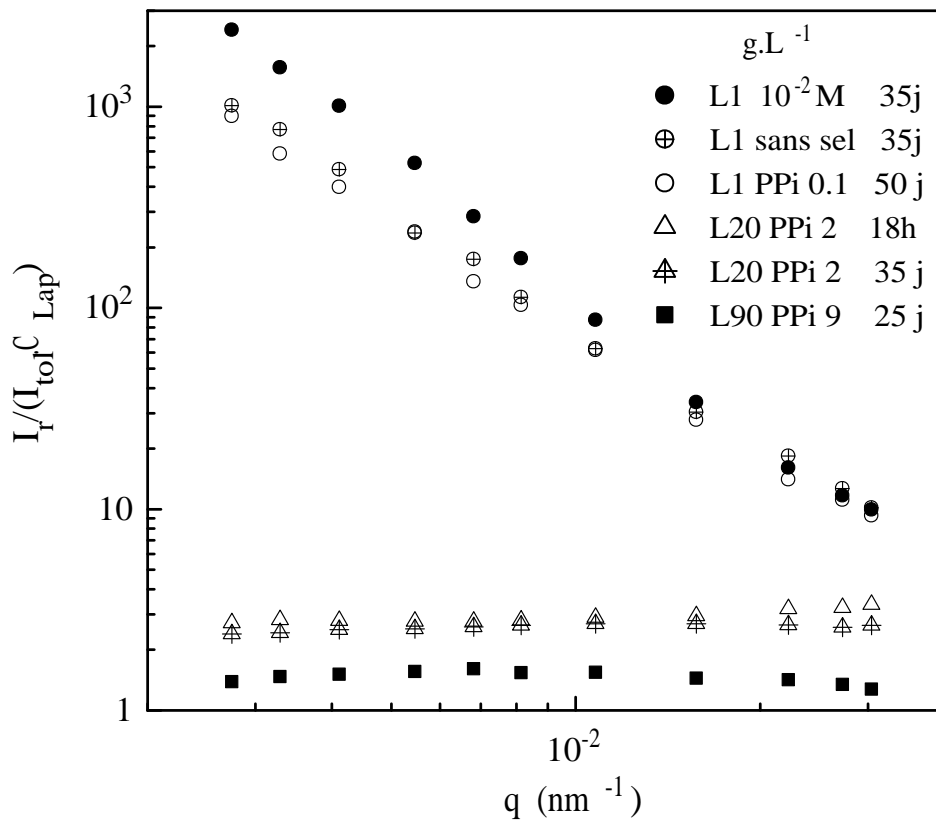


FIG. IV.6:  $I(q)$  pour quelques suspensions de Laponite (1, 20 et 90 g.L<sup>-1</sup>) en présence de PPi.

Considérons tout d'abord les suspensions à 1 g.L<sup>-1</sup>. L'introduction de PPi en présence de NaCl conduit à la même structure qu'une suspension sans PPi ni sel et présente une dimension fractale inférieure à celle obtenue en présence de NaCl (10<sup>-2</sup>M) seulement (cf. FIG.IV.6). Donc, non seulement le PPi inhibe l'action du sel au niveau de la cinétique d'agrégation mais l'augmentation de la hauteur de la barrière de potentiel qu'il engendre conduit à la même dimension fractale qu'une suspension sans sel ajouté.

Les suspensions de Laponite au delà de 3% en poids gélifient très vite et ne permettent pas d'obtenir des gels homogènes exempts d'agrégats et de poussières parasites car la suspension colmate le filtre 0.45  $\mu\text{m}$  après seulement quelques gouttes au delà de 2%. Cependant, il est possible d'obtenir des suspensions très concentrées et filtrées sur 0.45  $\mu\text{m}$  par simple dispersion dans l'eau grâce à l'ajout de PPI. On a vu précédemment que le Pyrophosphate ralentissait considérablement la gélification des suspensions. Un premier essai de dispersion à très forte concentration nous a permis d'obtenir un gel à 90  $\text{g.L}^{-1}$  en dispersant 100  $\text{g.L}^{-1}$  dans une solution à 10  $\text{g.L}^{-1}$  de PPI. La force ionique de cette solution dépasse 0.2 M. Après 2 heures de dispersion, nous avons filtré 10 ml de la solution devenue claire 10-15 minutes après la dispersion de la poudre. La filtration sur 0.45 $\mu\text{m}$  s'est faite facilement jusqu'à 10 ml. En temps normal, une solution à 30  $\text{g.L}^{-1}$  colmate le filtre au delà de quelques gouttes. La solution obtenue, très transparente, a gélifié en approximativement 8 heures. Une mesure de l'extrait sec de ce gel montre que l'on perd 10% de la matière dans le filtre. Le gel obtenu est donc un gel de Laponite de concentration 90  $\text{g.L}^{-1}$ .

Nous avons caractérisé la structure de ce gel par diffusion de lumière (cf. FIG.IV.6). Il montre une intensité indépendante du vecteur d'onde comme on pouvait s'y attendre pour une suspension d'une telle concentration. Nous avons également préparé un échantillon à 20  $\text{g.L}^{-1}$  en Laponite avec 2  $\text{g.L}^{-1}$  de PPI. Il n'y a pas de perte significative de poids lors de la filtration pour cette concentration. 18h après la dispersion, nous avons examiné sa structure. La suspension est un sol à ce stade de vieillissement et montre aussi une indépendance de l'intensité diffusée avec  $q$  comme pour les suspensions sans PPI. Il faut attendre plus d'un mois pour voir apparaître un gel encore fragile. Avec une rotation de l'échantillon lors de la mesure, nous avons réexaminé la structure et retrouvé la même évolution de  $I$  avec  $q$  qu'au bout des 18h de dispersion. Ce comportement est identique à celui de la Laponite pure à la même concentration (20  $\text{g.L}^{-1}$ ) qui a atteint son intensité finale après quelques heures (cf. FIG.III.1)

## IV.3 Comportement optique des suspensions sous cisaillement

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à deux systèmes, la Laponite seule et la Laponite en présence de PPI.

Nous avons étudié le comportement des suspensions de Laponite à 1% en poids, sans ajout de sel, d'une suspension fraîchement préparée (1 jour) jusqu'à celui d'un gel (21 jours). Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur ce système.

Afin de mieux les comprendre, nous avons étudié des systèmes dans lesquels l'agrégation des particules est fortement ralentie par la présence de PPI. Ceci va nous permettre d'étudier l'influence de la concentration sur une large gamme, étude totalement impossible sur la Laponite seule.

### IV.3.1 Suspensions de Laponite seule

Nous avons caractérisé le comportement optique des suspensions de Laponite seule en fonction du taux de cisaillement et de leur vieillissement au cours du temps. Plus exactement, nous avons suivi pour cela la biréfringence optique  $\Delta n'$  des suspensions de Laponite en fonction du taux de cisaillement appliqué (cf. FIG.IV.7(1)) ainsi que l'angle d'orientation (cf. FIG.IV.7(2)) à différents moments après la dispersion .

La suspension fraîchement dispersée (1 jour) à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  possède une évolution linéaire de la biréfringence avec le taux de cisaillement (cf. FIG.IV.7(1)) et une orientation moyenne des particules restant à  $45^\circ$  (cf. FIG.IV.7(2)). Au cours du temps (6 jours), les particules commencent à s'agréger et la biréfringence des suspensions augmente pour un taux de cisaillement donné mais reste encore linéaire. Par ailleurs, le taux de cisaillement, lorsqu'il est suffisamment fort, commence à orienter légèrement les agrégats (angle qui quitte  $45^\circ$ ). Lorsque les agrégats sont très gros (à 12 jours), la biréfringence est encore plus forte. Il y a une augmentation forte de la biréfringence à bas gradient (pente 1) mais pas seulement car la biréfringence croît moins vite quand le taux de cisaillement augmente. Les objets



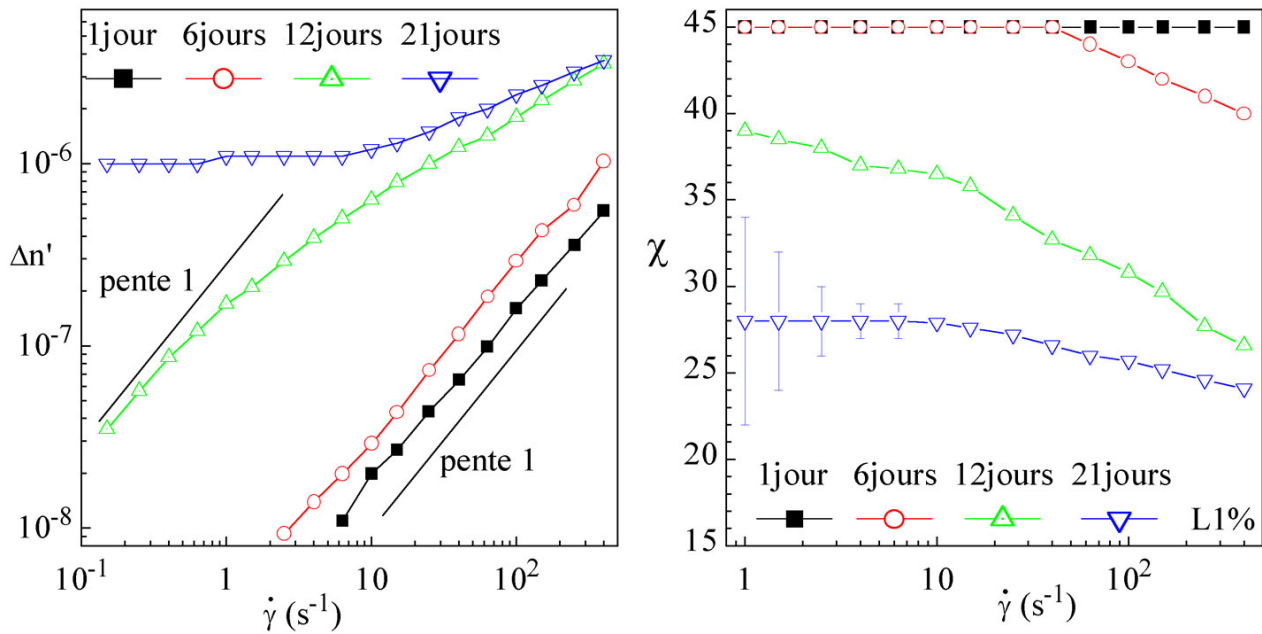


FIG. IV.7: Biréfringence  $\Delta n'$  et angle d'orientation  $\chi$  de suspensions de Laponite à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite en fonction du taux de cisaillement entre 1 et 21 jours.

présents sont si gros que même aux plus bas taux de cisaillement considérés, on observe un angle d'orientation très bas (cf. FIG.IV.7(2)). A 21 jours de dispersion,  $\Delta n'$  finit par devenir indépendant de  $\dot{\gamma}$  aux faibles taux de cisaillement puis retrouve une valeur identique à celle relevée au 12 $^{\text{ème}}$  jour aux forts taux de cisaillement. L'angle d'orientation est encore plus bas aux premiers taux de cisaillement mais tend vers une limite identique au 12 $^{\text{ème}}$  jour. Par ailleurs à l'état de gel, on constate de fortes fluctuations de l'angle (barres d'erreurs sur cf. FIG.IV.7(2)).

On peut comparer ce comportement optique au comportement rhéologique sous écoulement car l'évolution de la biréfringence sous cisaillement ressemble beaucoup à celle de la contrainte (cf. FIG.IV.8). En effet, la contrainte varie, elle aussi, linéairement avec  $\dot{\gamma}$  à 1 et 6 jours, c'est-à-dire qu'elle possède un comportement newtonien avec une viscosité à peine supérieure à celle de l'eau ; à 12 jours, on observe le comportement rhéofluidifiant d'un liquide visqueux où la contrainte augmente moins vite avec le taux de cisaillement. Enfin, à 21 jours, on observe pratiquement un plateau de la contrainte à bas gradient puis

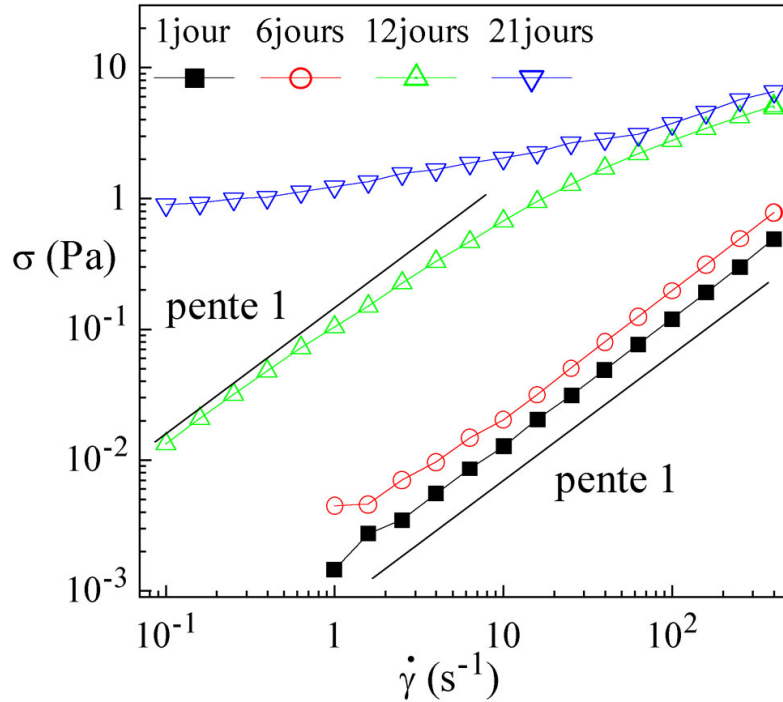


FIG. IV.8: Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement d'une suspension de Laponite à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-4} M$  à différents temps après la dispersion.

une rhéofluidification importante rejoignant à hauts gradients les courbes obtenues à 12 jours.

### IV.3.2 Suspensions de Laponite avec du PPI

Grâce au PPI, nous avons alors la possibilité de préparer des suspensions très concentrées ( $C > 3\%$ ) en particules par simple dispersion. Nous allons maintenant étudier l'effet de la concentration sur des suspensions de particules dispersées grâce à l'introduction du PPI.

Nous avons préparé des solutions à 10, 20, 40, 60 et 91  $\text{g.L}^{-1}$  de Laponite en gardant un rapport constant en poids de 10% de PPI. Nous avons dispersé la Laponite directement dans une solution de PPI préalablement ajustée. Lorsqu'on ajoute le PPI, l'agrégation est fortement ralentie, ce qui permet de filtrer les suspensions après 2 heures de dispersion. La dispersion à 100  $\text{g.L}^{-1}$  de Laponite utilisée en diffusion de lumière a gélifié en quelques

heures. Aussi, nous avons décidé de dissoudre  $91 \text{ g.L}^{-1}$  de Laponite dans une solution très concentrée de PPI ( $91 \text{ g.L}^{-1}$  soit 1 pour 1, on ne peut pas mettre plus de PPI car on est très proche de sa solubilité maximale dans l'eau). La poudre de Laponite est dispersée directement dans la solution de PPI puis filtrée après 2 heures de dispersion sur des filtres de porosité plus grande ( $0.7\mu\text{m}$ ). La perte de matière au travers de ce filtre est négligeable.

Nous avons ensuite suivi simultanément la biréfringence sur le rhéomètre optique ROA entre  $0.1 \text{ s}^{-1}$  et  $400 \text{ s}^{-1}$  et la viscosité sur le rhéomètre à contrainte imposée AR1000 par paliers successifs aux mêmes taux de cisaillement (de  $0.1 \text{ s}^{-1}$  à  $400 \text{ s}^{-1}$ ) après 2 heures, 1 jour, 7 et 14 jours.

Les suspensions à 6% et à 9.1% ont gélifié après 1 jour. La suspension à 4% n'a gélifié qu'après 2 semaines et les suspensions à 2 et 1 % sont restées newtoniennes au delà de 3 semaines. Nous présenterons les résultats en distinguant les systèmes non agrégés des systèmes gélifiés (ou presque).

### **IV.3.3 Systèmes non agrégés**

Nous avons porté la biréfringence et l'angle d'orientation pour les systèmes qui ne sont pas encore agrégés (cf. FIGS. IV.9(1) et (2)), c'est-à-dire les suspensions de concentrations allant de 10 à  $60 \text{ g.L}^{-1}$  après 1 jour et l'échantillon à  $91 \text{ g.L}^{-1}$  après 2 heures de dispersion. Nous avons également porté la contrainte en fonction du taux de cisaillement (cf. FIG.IV.10) et le comportement newtonien observé montre que les différents systèmes ne se sont pas encore agrégés.

On retrouve, dans tous les échantillons, une évolution linéaire de la biréfringence en fonction de taux de cisaillement que nous avons observée dans la suspension de Laponite seule après 1 jour de dispersion. Ce comportement se vérifie pour toutes les concentrations, sauf pour les suspensions à 60 et  $91 \text{ g.L}^{-1}$  à hauts gradients qui présentent une légère diminution de pente qu'on attribue à un début de rhéofluidication (cf. FIG.IV.9(1)). L'angle d'orientation quitte la valeur "newtonienne" de  $45^\circ$  à des taux de cisaillement d'autant plus bas que la concentration augmente.

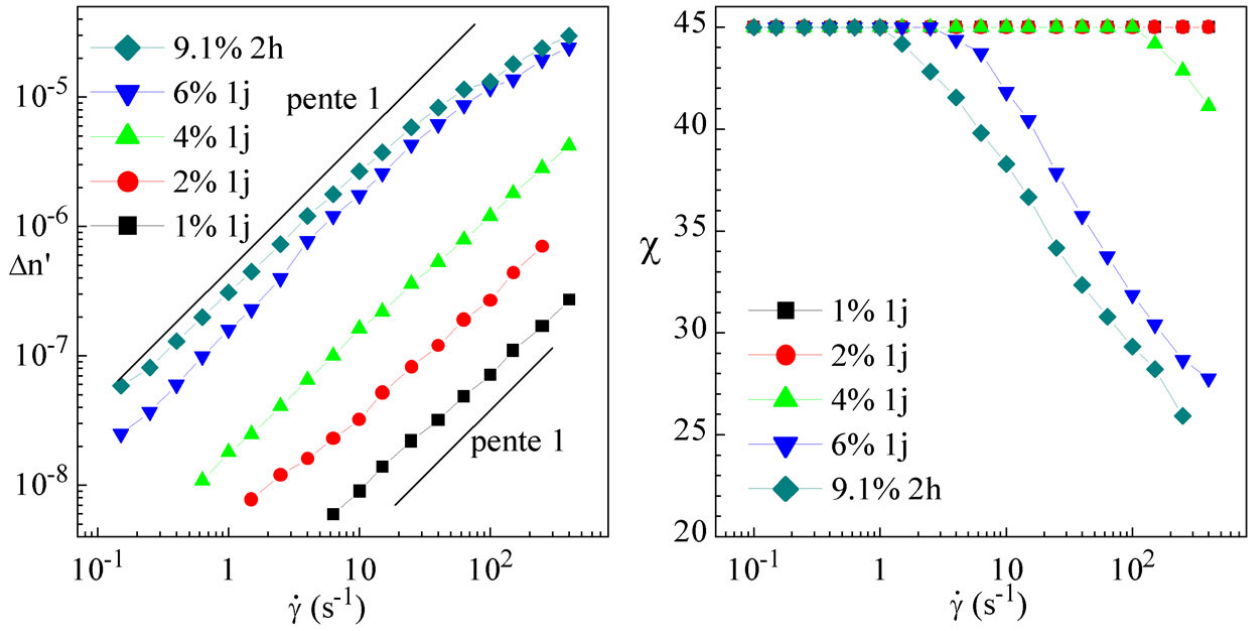


FIG. IV.9: (1) Biréfringence de suspensions de Laponite/PPi de 10, 20 et 40, 60 et 91 g.L $^{-1}$  non agrégées. (2) Angles d'orientation de ces mêmes suspensions.

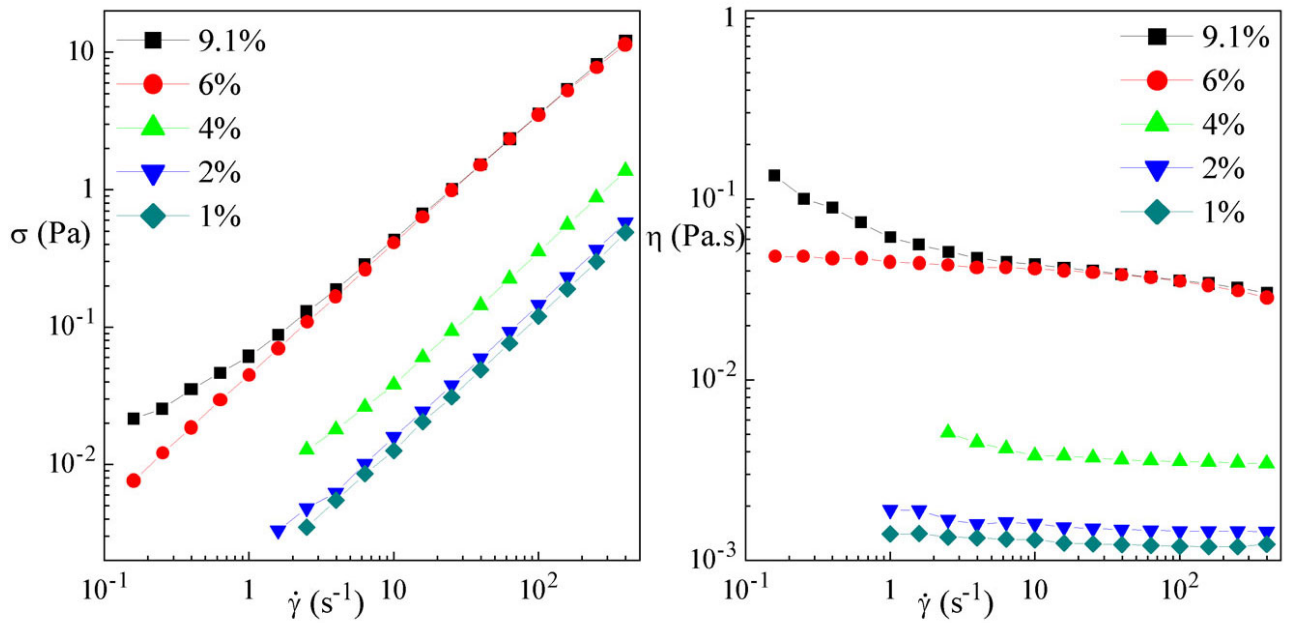


FIG. IV.10: (1) Evolution de la contrainte et (2) de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de suspensions de Laponite/PPi de 10, 20, 40, 60 et 91 g.L $^{-1}$  non agrégées.

La contrainte en fonction du taux de cisaillement montre un comportement essentiellement newtonien pour toutes les suspensions (cf. FIG.IV.10(1)). On n'observe pas d'accroissement "régulier" de la viscosité comme on pourrait simplement l'attendre d'un accroissement de la fraction volumique en particules (cf. FIG.IV.10(2)). En particulier un saut de viscosité est observé entre 4 et 6% alors que la suspension à 9.1% possède une viscosité voisine de celle à 6%. Il est possible que ce soit le reflet d'un vieillissement donc d'un début d'agrégation léger malgré nos précautions.

La similitude de comportement entre la biréfringence et la contrainte nous a conduit à tester la loi tensio optique.

### **IV.3.4 Loi tensio optique**

La loi tensio-optique relie la contrainte de cisaillement à l'anisotropie du milieu (biréfringence) et à l'orientation des objets (angle). La loi tensio-optique s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{1}{2C} \Delta n \sin(2\chi) \quad (\text{IV.3})$$

Nous avons cherché à tester la validité de cette relation sur nos systèmes. Le produit  $\Delta n \sin(2\chi)$  est porté en fonction de la contrainte sur les échantillons non agrégés (cf. FIG. IV.11(1)). La relation entre le comportement optique et mécanique se vérifie jusqu'à une contrainte voisine de 1 Pa. Au delà de cette valeur, on observe une légère déviation due à une pente inférieure à 1 qu'on peut expliquer par une orientation forte des particules qui atteint nécessairement une valeur limite avec  $\dot{\gamma}$ . Les fluctuations à bas gradients sur les suspensions concentrées sont attribuées au bruit tant sur les mesures optiques que mécaniques à basse contrainte.

Nous avons déterminé les coefficients tensio optiques  $C_{TO}$  par régression linéaire (en échelle linéaire) des suspensions de Laponite non agrégées dans les domaines où cette loi se vérifie (c'est-à-dire en supprimant les points au delà d'une contrainte de 1 Pa). Les

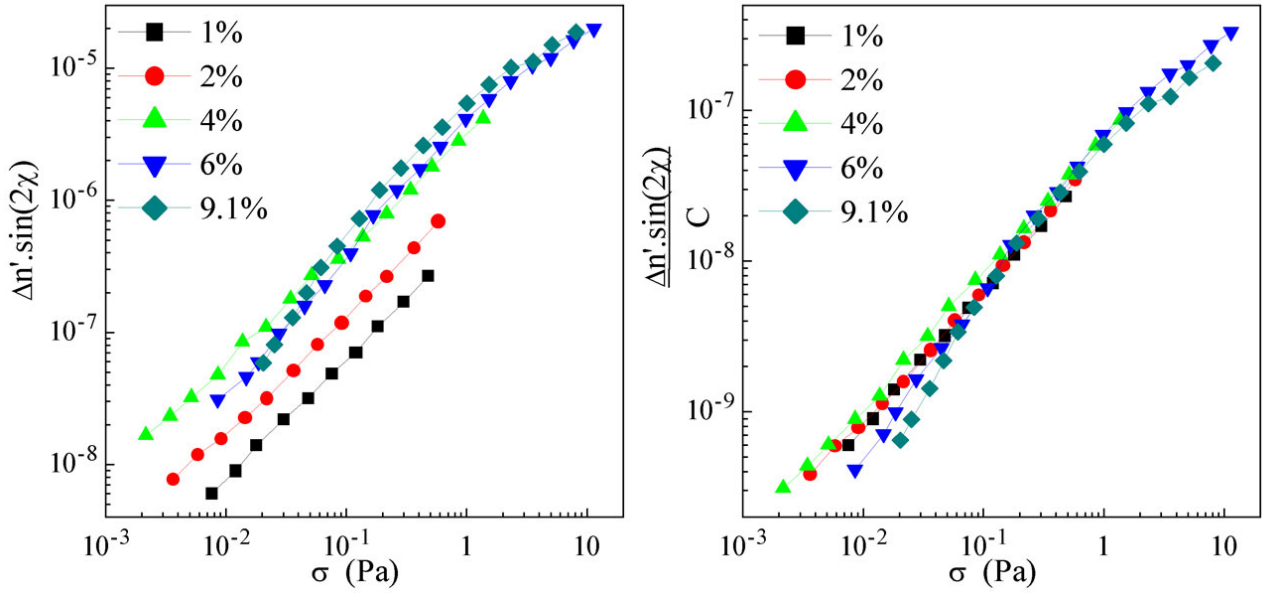


FIG. IV.11: (1) Biréfringence normalisée par le double sinus de l'angle des suspensions de Laponite/PPi non agrégées en fonction du taux de cisaillement; (2) Evolution du comportement tensio optique de suspensions de Laponite/PPi non agrégées en fonction du taux de cisaillement.

$C_{Laponite}$ (g.L <sup>-1</sup> )	10	20	40	60	91
$C_{TO}$ (Pa <sup>-1</sup> ) (10 <sup>-7</sup> )	2.90	6.05	17.8	21.5	29.3
Erreur standard (10 <sup>-7</sup> )	±0.04	±0.05	±0.3	±0.45	±0.4

TAB. IV.2: Coefficients tensio optique  $C_{TO}$  pour des suspensions de Laponite non agrégées en présence de PPi.

résultats sont reportés dans le tableau IV.2 et l'évolution du coefficient tensio optique en fonction de la concentration sur la figure IV.12. On remarque qu'au premier ordre, le coefficient tensio optique augmente linéairement en fonction de la concentration en Laponite ( $C_{TO} = 3.45 \cdot 10^{-8} \pm 0.2 \text{ Pa}^{-1}$ ).

Une autre représentation de ces données consiste à normaliser la contrainte optique  $\Delta n \sin(2\chi)$  par la concentration, ce qui revient à considérer l'orientation individuelle d'une particule (cf. FIG.IV.11(2)). Sous cette forme de représentation, on constate que toutes les courbes se superposent (y compris au niveau de la déviation à forte contrainte). Ceci

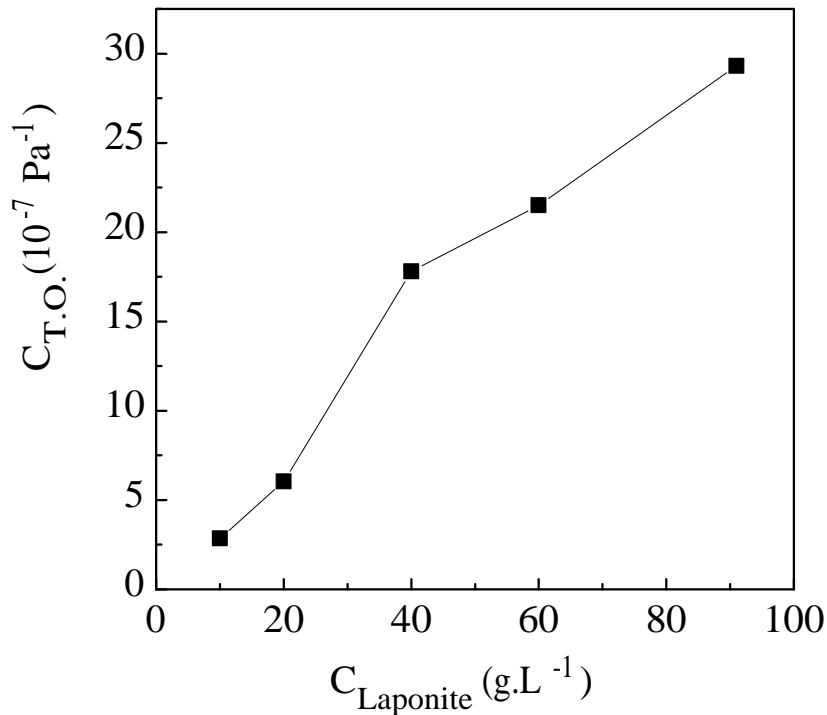


FIG. IV.12: Evolution du coefficient tensio optique pour des suspensions de Laponite non agrégées en présence de PPi.

revient à dire que l'orientation d'une particule, dans tout le domaine de concentration, varie de façon unique avec la contrainte appliquée. Ceci s'applique même en dehors du domaine de validité de la loi tensio optique.

### IV.3.5 Influence de la concentration

Afin d'analyser plus finement l'influence de la concentration, nous avons porté la biréfringence normalisée par la concentration pour ces systèmes sur la figure IV.13(1). On note une augmentation plus forte de la biréfringence après 4% puis une saturation de l'effet de concentration pour l'échantillon à 9.1%. Cette représentation semble montrer un accroissement progressif de l'orientation par particule quand la concentration augmente. Dans cette représentation, l'effet de la contrainte (c'est-à-dire la viscosité de la suspension) est présent.

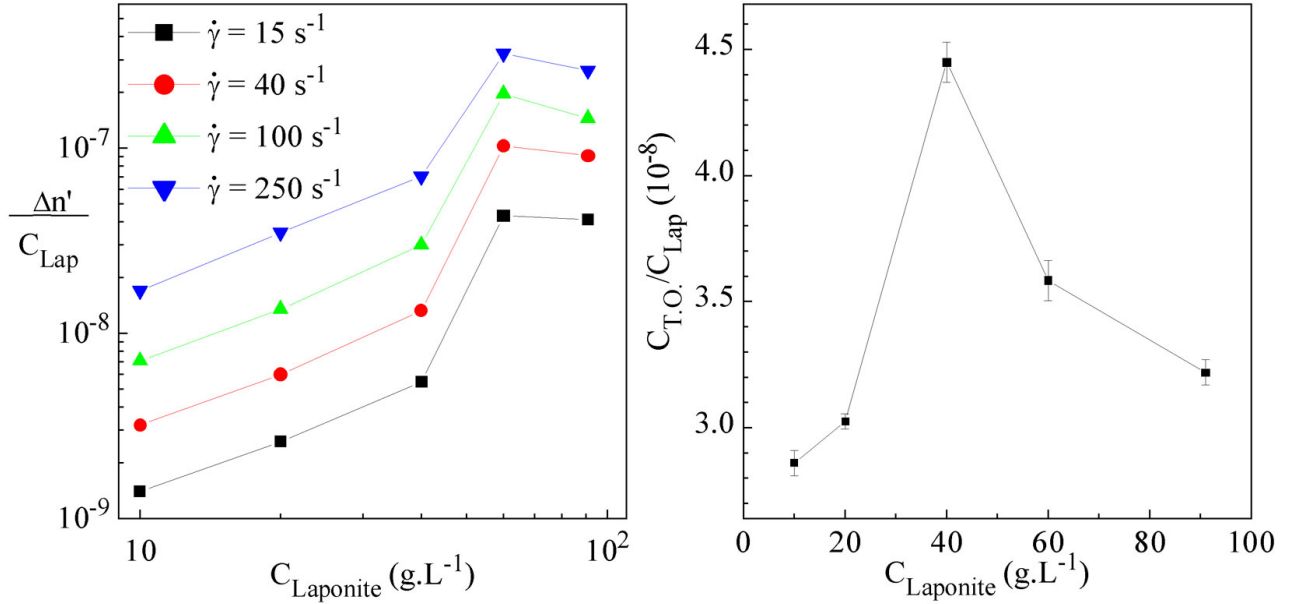


FIG. IV.13: (1) Biréfringence normalisée par la concentration de suspensions de Laponite/PPi fonction du taux de cisaillement; (2) Rapport  $C_{TO}/C_{Lap}$  en fonction de la concentration en Laponite.

Certains auteurs ayant montré l'existence d'une phase nématique dans les suspensions de concentrations supérieures à 3-4% [33], [34], [37], nous avons cherché à savoir si la variation linéaire de  $C_{TO}$  en fonction de la concentration n'était qu'une première approximation et si des effets plus fins pouvaient être distingués. Nous avons porté sur la figure IV.13(2) le rapport  $C_{TO}/C_{Lap}$  en fonction de la concentration en Laponite. Nous avons représenté sur la figure les barres d'erreurs liées à la détermination de  $C_{TO}$ . Cette figure montre que le coefficient tensio optique ne semble pas rigoureusement constant en fonction de la concentration. Au contraire, une augmentation de  $C_{TO}/C_{Lap}$  semble apparaître depuis les concentrations les plus basses jusqu'à 4%. Au delà de cette concentration, une diminution de  $C_{TO}/C_{Lap}$  est observée.

Cette observation semble indiquer une légère variation du comportement sous écoulement des suspensions de part et d'autre de 4%.



### **IV.3.6 Vieillessement des suspensions**

L'introduction de PPI a permis de caractériser l'effet de concentration tout en gardant des systèmes dispersés. Cependant, le PPI ne fait que ralentir l'agrégation ; les suspensions vieillissent, c'est-à-dire que les particules s'agrègent et le système finit par percoler avec le temps. Plus la concentration est élevée, plus la gélification est rapide. Parmi les échantillons que l'on a suivis sur la période de 14 jours, on distingue deux catégories. La première regroupe des particules qui se sont peu agrégées et où le système est resté newtonien : ce sont les suspensions à 10 et 20 g.L<sup>-1</sup>. La deuxième catégorie concerne les suspensions qui ont percolé dans la période où nous les avons étudiées.

Nous avons porté la biréfringence de ces deux catégories d'échantillons sur les figures IV.14(1) et (2) ainsi que l'angle d'orientation sur les figures IV.15(1) et (2). Nous notons que les suspensions dans lesquelles les particules n'ont pas percolé présentent une augmentation de la biréfringence avec le temps de vieillissement. Lors de la formation du gel, on observe essentiellement une augmentation de la biréfringence à bas gradients alors que les hauts gradients sont moins affectés.

Sur tous ces échantillons, nous avons voulu savoir si le comportement tensio optique reste identique pendant toute cette période (14 jours). Nous avons porté sur la figure IV.16 (1) et (2) l'évolution du comportement tensio optique en fonction de la contrainte appliquée à chaque taux de cisaillement. On remarque (au premier ordre que l'orientation des particules varie linéairement avec la contrainte dans les systèmes qui n'ont pas percolé. Les valeurs du coefficient tensio optique au cours du vieillissement sont reportées dans le tableau IV.3. Le coefficient tensio optique est proportionnel à la concentration en particules et augmente au cours du vieillissement. La loi tensio optique s'applique également avec les suspensions à 4% (jusqu'à 7 jours) qui présentent un comportement newtonien voire rhéofluidifiant à hauts gradients. Lorsque les suspensions ont pratiquement gélifié, de très faibles contraintes génèrent des anisotropies optiques très fortes et la loi tensio optique n'est plus vérifiée.

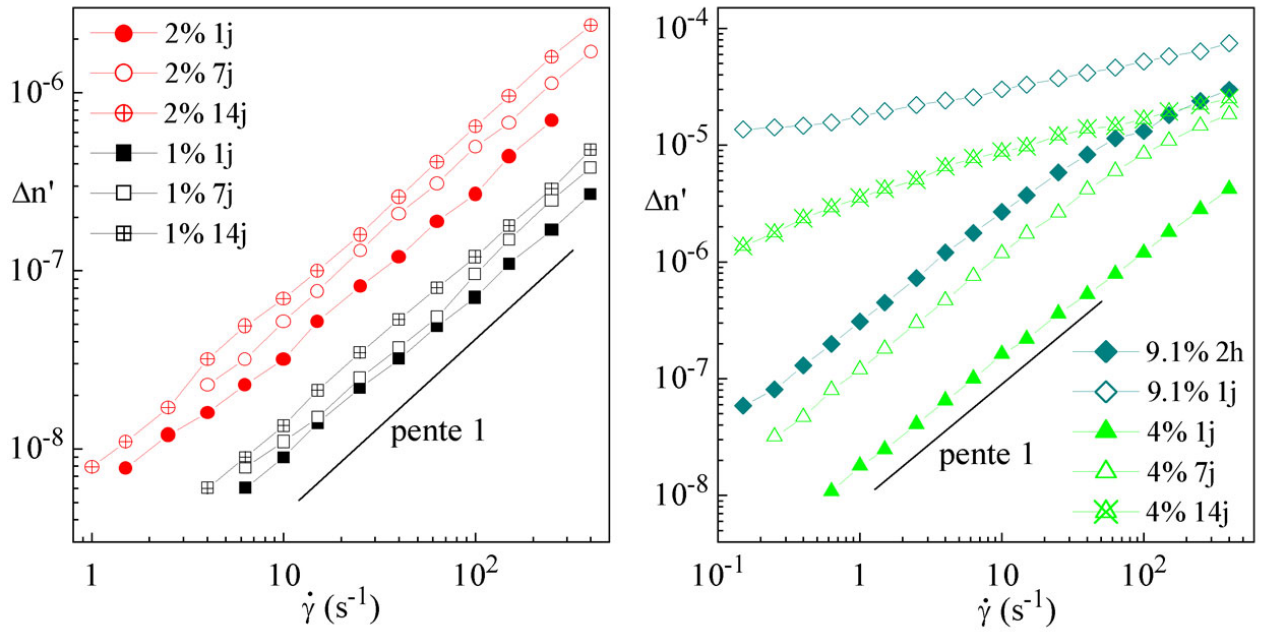


FIG. IV.14: Biréfringence de suspensions de Laponite/PPi de (1) 10 et 20 g.L $^{-1}$  et (2) 40 et 91 g.L $^{-1}$  en Laponite en fonction du taux de cisaillement pour différents temps de vieillissement.

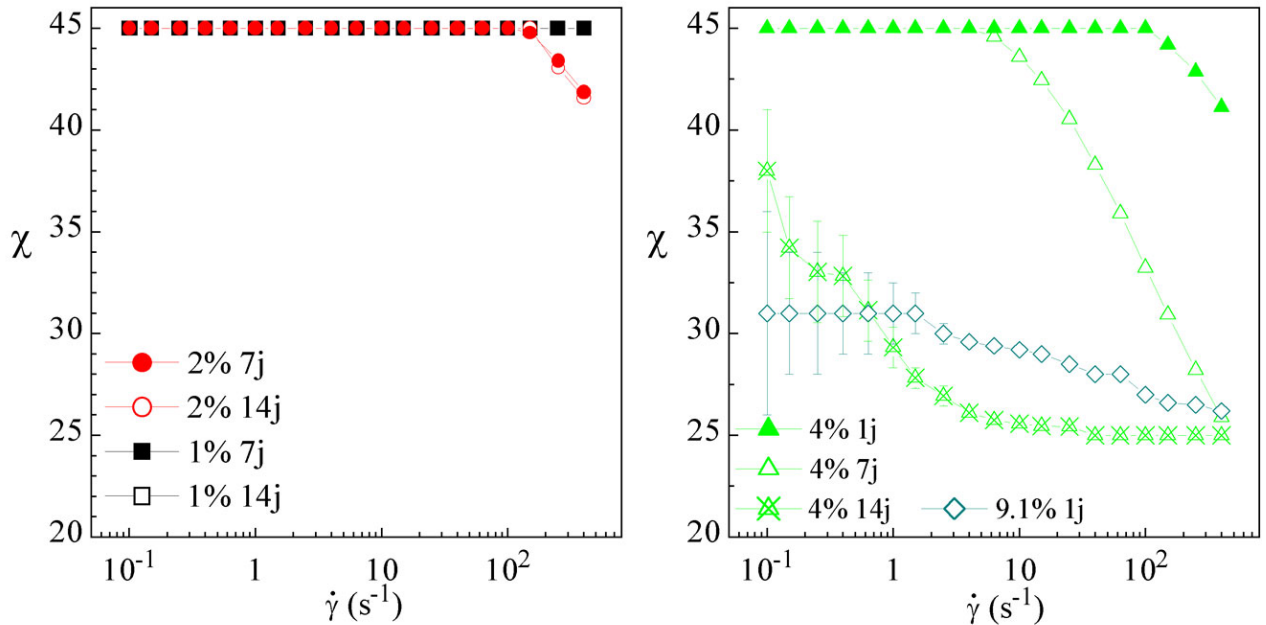


FIG. IV.15: Angle d'orientation de suspensions de Laponite/PPi de (1) 10 et 20 g.L $^{-1}$  et (2) 40 et 91 g.L $^{-1}$  en Laponite en fonction du taux de cisaillement pour différents temps de vieillissement.

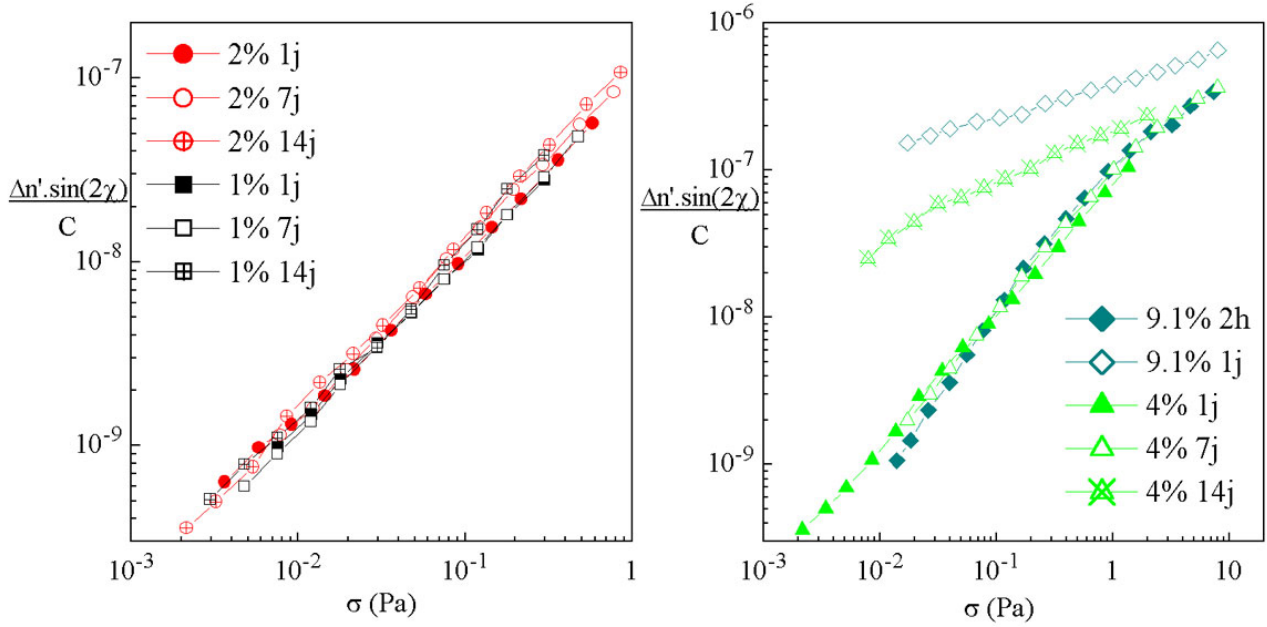


FIG. IV.16: Evolution du comportement tensio optique de suspensions de Laponite/PPi de (1) 10 et 20  $g.L^{-1}$  et (2) 40,60 et 91  $g.L^{-1}$  en Laponite en fonction de la contrainte pour différents temps de vieillissement.

$C_{Laponite}$ ( $g.L^{-1}$ )	âge	$C_{TO}$ ( $Pa^{-1}$ ) ( $10^{-7}$ )	Erreur standard ( $10^{-7}$ )
10	1 jour	2.90	$\pm 0.04$
10	7 jours	4.06	$\pm 0.05$
10	14 jours	5.00	$\pm 0.04$
20	1 jour	6.05	$\pm 0.05$
20	7 jours	11.0	$\pm 0.15$
20	14 jours	14.2	$\pm 0.15$
40	1 jour	17.8	$\pm 0.30$
40	7 jours	22.3	$\pm 0.15$

TAB. IV.3: Coefficients tensio optique  $C_{TO}$  pour des suspensions de Laponite non agrégées en présence de PPi au cours du vieillissement (1, 7 et 14 jours).

### IV.3.7 Discussion et interprétations

L'introduction du PPI a permis de préparer des suspensions dans lesquelles les particules ne sont pas (ou peu) agrégées, au moins quelques jours après leur dispersion pour les plus diluées à quelques heures pour les plus concentrées. Les données rhéo-optiques montrent sur ces systèmes non agrégées un accroissement linéaire de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement et un angle soit égal à  $45^\circ$  soit quittant cette valeur au delà d'un gradient critique (assez élevé).

L'orientation de particules individuelles dans des conditions où le nombre de Peclet est très petit devant 1 peut paraître un phénomène assez curieux. Elle résulte en fait d'une importante anisotropie optique de la particule de Laponite. Zhivkov et Stoylov [93], en se basant sur des mesures de biréfringence électrique, estiment l'anisotropie d'indice  $\Delta n'$  d'une particule à  $1.4 \cdot 10^{-3}$ .

Il en résulte qu'une suspension à la concentration  $C$  ( $\%_{\text{poids}}$ ) peut posséder une biréfringence maximale égale à  $\Delta n'_{\text{max}}(C) = 5.6 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\%_{\text{poids}}}$ . L'orientation des particules est générée par l'action combinée des forces hydrodynamiques et du mouvement brownien. Pour une particule discotique de diamètre  $d$ , le coefficient de diffusion de rotation  $D_r$  s'écrit :

$$D_r = \frac{3k_B T}{4\eta_s d^3} = \frac{1}{\tau_r} \quad (\text{IV.4})$$

où  $\tau_r$  est le temps caractéristique de rotation.

L'orientation des particules s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta n'(\dot{\gamma}) = \Delta n'_{\text{max}} [1 - \exp(-\dot{\gamma}/D_r)] = \Delta n_{\text{max}} [1 - \exp(-\dot{\gamma} \cdot \tau_r)] \quad (\text{IV.5})$$

Lorsque  $\dot{\gamma} \cdot \tau_r \equiv \text{Pe} \ll 1$ , un développement limité conduit à :

$$\Delta n'(\dot{\gamma}) = \Delta n'_{\text{max}} \cdot \dot{\gamma} \cdot \tau_r \quad (\text{IV.6})$$

Cette expression justifie l'évolution linéaire de  $\Delta n$  avec  $\dot{\gamma}$ . Il est donc possible d'évaluer le temps caractéristique  $\tau_r$  connaissant  $\Delta n_{max}$ . Les valeurs sont reproduites dans le tableau IV.4. On note qu'elles augmentent avec la concentration. Pour la plus faible concentration ( $C_{Lap} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ ), la valeur est relativement élevée car pour une particule individuelle, on attendrait  $\tau_r = 8.7 \text{ }\mu\text{s}$ , soit environ 10 fois moins. Ces valeurs sont toutefois directement liées à la valeur de  $\Delta n_{max}$  dont nous n'avons trouvé aucune détermination sûre et probante dans la littérature. Un écart d'un facteur 10 conduirait à l'ordre de grandeur attendu d'une particule individuelle.

$C_{Lap}$ (g.L <sup>-1</sup> )	10	20	40	60	91
$\tau_r$ ( $\Delta n_{max}$ ) ( $\mu\text{s}$ )	82	157	554	5240	5480
$\tau_r$ déviation à 45° (ms)	<2.5	<2.5	10	400	1000

TAB. IV.4: Valeurs calculées selon  $\Delta n_{max}$  et selon le moment où  $Pe = 1$  du temps de caractéristique de rotation des agrégats.

Lorsque le taux de cisaillement augmente, on observe le début de l'apparition de forces élastiques dans la suspension qui tend à diminuer l'angle d'orientation. On peut estimer  $\tau_r$  par une autre méthode en écrivant qu'à ce point particulier  $Pe \simeq 1$ . Les valeurs de  $\tau_r$  ainsi déterminées sont données dans le tableau IV.4. Il est intéressant de constater que cette méthode conduit à un  $\tau_r$  qui dépend de la concentration en particules contrairement à la première détermination. On peut donc en déduire que l'hypothèse utilisée, à savoir ( $Pe \simeq 1$  quand l'angle quitte la valeur de 45°) n'est pas bonne. Cette déviation à 45° reflète l'apparition de forces élastiques entre les particules qui logiquement apparaissent d'autant plus tôt que les particules sont nombreuses donc spatialement proches. Cette apparition est relativement indépendante de l'existence d'agrégats.

Les mesures de viscosité confirment le caractère newtonien de ces suspensions, voire très légèrement rhéofluidifiant aux forts gradients. La viscosité à bas gradients augmente toutefois quand la concentration en particules augmente elle aussi et l'application d'une loi de Batchelor ( $\eta_{susp} = \eta_{sol}(1 + 2.5\Phi_{eff} + 6.2\Phi_{eff}^2)$ ) ou de Krieger Dougherty pour les

systèmes plus concentrés ( $\eta_{susp} = \eta_{sol} (1 - \frac{\Phi_{eff}}{\Phi_{max}})^{-2}$ ) permet d'estimer une fraction volumique effective. Les données sont répertoriées dans le tableau IV.5 :

$C_{Lap}$ ‰ <sub>p</sub>	1	2	4	6	9.1
$\eta_{susp}$ (mPa.s)	1.2	1.5	3.6	44	100
$\Phi_{eff}$ ( $\Phi_{max}=0.64$ )	0.07	0.14	0.34	0.62	-
$r_{agrégats}$ (nm)	<93	<86	103	152	155

TAB. IV.5: Fractions volumiques effectives calculées selon les lois régissant la viscosité des suspensions concentrées et rayons hydrodynamiques des agrégats calculés au  $\dot{\gamma}$  où l'angle d'orientation quite  $45^\circ$ .

Les fractions volumiques obtenues pour les concentrations les plus faibles sont en bon accord avec le volume occupé par les disques en considérant que leur rotation rapide les rend équivalent à une sphère de diamètre 30 nm. Lors du vieillissement des suspensions, on observe une augmentation de la biréfringence à  $\dot{\gamma}$  donné (tout en gardant le caractère newtonien dans les premiers temps). De même, la viscosité des suspensions augmente. Les deux phénomènes sont évidemment liés. En effet, une augmentation de viscosité s'interprète comme une augmentation de la fraction volumique effective occupée par les objets qui résulte de l'agrégation des particules. Le tableau IV.6 donne les fractions volumiques effectives à différents stade du vieillissement. On constate une augmentation tout à fait significative du volume occupé par les particules.

$C_{Lap}$ ‰ <sub>p</sub>	âge	1	2	4
$r_{agrégats}$ (nm)	1 jour	<93	<86	103
$r_{agrégats}$ (nm)	7 jours	<93	91	114
$r_{agrégats}$ (nm)	14 jours	<93	105	-

TAB. IV.6: Fractions volumiques effectives calculées selon les lois régissant la viscosité des suspensions concentrées et rayons hydrodynamiques des agrégats calculés au  $\dot{\gamma}$  où l'angle d'orientation quite  $45^\circ$ .

En ce qui concerne les objets qui s'orientent sous cisaillement, nous avons vu que le coefficient tensio optique est inchangé au premier ordre. Il en résulte que les agrégats de particules possèdent une biréfringence maximale très voisine de celle de la particule isolée. Ceci permet d'examiner plusieurs types d'agrégation (cf. FIG.IV.17). L'agrégation bord-bord (FIG.IV.17(a)) et l'agrégation face-face (FIG.IV.17 (b)) préservent l'anisotropie optique de la particule mais sont incompatibles avec la présence des charges de même signe au point de liaisons (+ avec + pour l'agrégation bord-bord et - avec - pour l'agrégation face-face). Tel n'est pas le cas de l'agrégation bord-face (cf. FIG.IV.17 (c)) mais qui conduirait à des agrégats moins biréfringents (la somme des contributions des particules dans ce type d'agrégats est faible) à moins d'en assurer la rupture. Il est donc nécessaire d'ajouter à ce modèle une connectivité un peu plus faible (proche de 2) et surtout une grande flexibilité des liaisons (cf. FIG.IV.17 (d)) pour que les agrégats puissent s'étirer sous écoulement dans une direction préférentielle et générer ainsi de la biréfringence.

De plus, la forte augmentation de viscosité au cours de l'agrégation révèle une forte augmentation de la taille des agrégats à nombre de particules constant, ce qui a pour effet d'augmenter l'orientation des agrégats dès les faibles taux de cisaillement.

Lorsque les systèmes gélifient, on observe un accroissement très important de la biréfringence à bas gradients et la mise en défaut de la loi tensio optique. Parallèlement, une forte élasticité apparaît dans le système puisque l'angle d'orientation diminue fortement dès les bas gradients. Nous interprétons ce comportement comme résultant de la percolation des agrégats et d'une rupture du gel sous cisaillement. Les fluctuations fortes de l'angle attestent de l'hétérogénéité de ces phénomènes de ruptures localisées. L'anisotropie optique provient de l'orientation des particules dans les zones qui subissent une déformation élastique et sont donc fortement orientées. La relaxation orientationnelle des particules est extrêmement difficile et ralentie, compte tenu de la percolation des agrégats. Il est possible qu'une contribution de forme vienne s'ajouter à l'orientation propre des particules. Lorsque le taux de cisaillement augmente, la biréfringence se rapproche de celle des suspensions peu ou pas agrégées. Ce comportement montre que le cisaillement

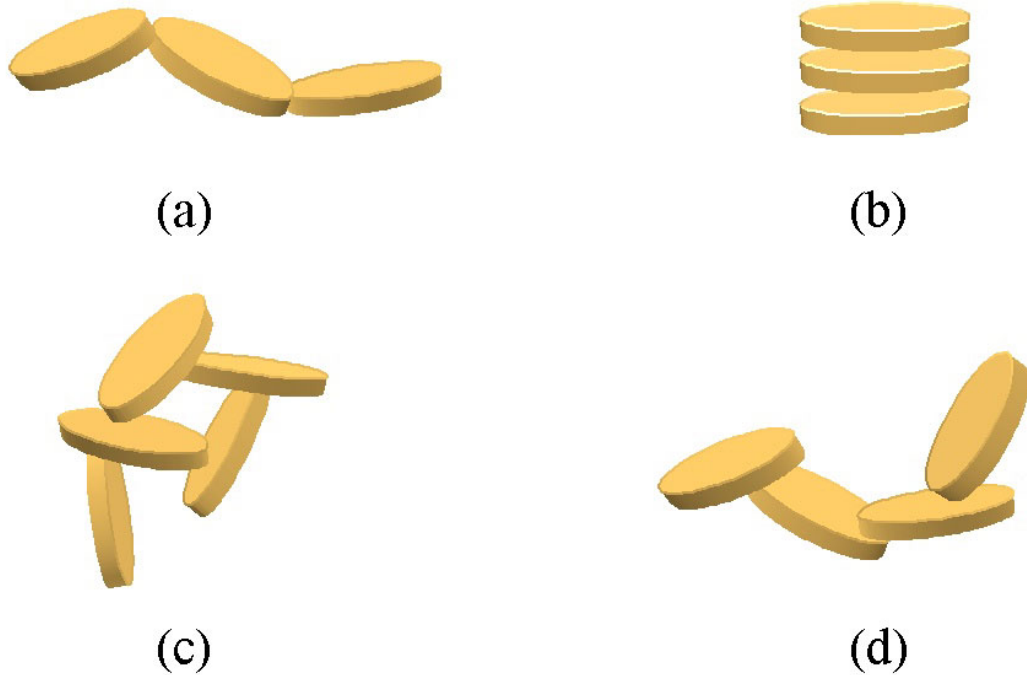


FIG. IV.17: Représentation des différents types d'agrégation; (a) bord-bord; (b) face-face; (c) bord-face type chateau de cartes; (d) bord-face à connectivité plus faible et liaisons flexibles.

casse les agrégats en agrégats de taille d'autant plus petite que le taux de cisaillement augmente. Corrélativement, la contribution de biréfringence de forme diminue.

Par ailleurs, si on étudie l'influence fine de la concentration sur le coefficient tensio optique, on observe un changement de régime à partir de 4% sur ces suspensions (cf. FIG.IV.13(2) et TAB.IV.7). D'après Gabriel et al. [33], [34], une phase nématique au delà de 3 à 4% apparaît selon la force ionique (cf. FIG.I.7). Le changement de comportement pourrait s'expliquer par l'apparition de cette phase nématique. Il semblerait cependant important d'aller plus loin et de compléter les données par les concentrations de 30 et 50  $\text{g.L}^{-1}$ .

Au cours du vieillissement, les particules s'agrègent car le PPI n'agit que momentanément (son hydrolyse le rend inefficace et libère les sites positifs). Alors, le comportement



$C_{Laponite}$ (g.L <sup>-1</sup> )	10	20	40
C (Pa <sup>-1</sup> ) 7 jours	8.10 10 <sup>-7</sup>	2.20 10 <sup>-6</sup>	4.00 10 <sup>-6</sup>
C (Pa <sup>-1</sup> ) 14 jours	9.90 10 <sup>-7</sup>	2.85 10 <sup>-6</sup>	3.51 10 <sup>-5</sup>

TAB. IV.7: Coefficients tensio optique  $C$  pour des suspensions de Laponite en présence de PPI après 7 et 14 jours.

optique classique de gélification des suspensions reprend ses droits. Le PPI ne protège pas suffisamment les suspensions de l'agrégation malgré un rapport constant de 10% avec la concentration en Laponite. Ce manque de protection devient de plus en plus dramatique au fur et à mesure que la concentration en Laponite augmente. Nous avons alors essayé de mettre une grande quantité de PPI (91 g.L<sup>-1</sup>) dans la solution concentrée en Laponite. L'excès de PPI (10 fois plus qu'auparavant) dans la suspension à 91 g.L<sup>-1</sup> en Laponite n'a pas beaucoup amélioré le défaut de protection (ralentissement de l'agrégation d'un facteur 3 à 5 environ). Il faut noter que bien que la force ionique dans cette suspension soit d'environ 2 molaires, nous avons néanmoins obtenu d'une part, une bonne dispersion des particules et un sol pendant presque 36 heures et d'autre part, un gel homogène parfaitement transparent par la suite. Cette expérience pose des questions supplémentaires sur le rôle de la force ionique sur l'agrégation. Dans ce contexte, son influence n'est pas du tout claire car elle semble inexistante. Les forces de Van Der Waals quant à elles n'interviennent pas non plus puisqu'il n'y a pas de floculation des suspensions.

## IV.4 Conclusions et perspectives

L'étude des suspensions de Laponite en présence de pyrophosphate a été menée depuis des suspensions diluées jusqu'à des suspensions très concentrées en particules. Nous avons montré que quelle que soit la concentration des suspensions, ce sel tétravalent inhibe l'effet de force ionique apporté par un sel monovalent (NaCl). L'action du pyrophosphate va encore plus loin car il désagrège des agrégats de particules agrégées préalablement avec

une quantité suffisante de NaCl, pour retrouver un état proche des particules isolées.

Il se trouve que seule la cinétique d'agrégation est affectée par la présence du pyrophosphate car la structure des suspensions en sa présence est identique à celle observée sur des suspensions de Laponite seule.

Le comportement optique des suspensions sur la gamme 1-9% en poids de Laponite en présence de Pyrophosphate a été appréhendé et pour la première fois, nous avons montré l'effet de la concentration en particules sur la biréfringence en l'absence de l'agrégation ou presque. Nous avons pu vérifier la validité de la loi tensio optique pour ces systèmes et montré qu'au premier ordre, le coefficient tensio optique est proportionnel à la concentration en particules. Au deuxième ordre, nous avons mis en évidence une légère variation de comportement tensio optique de part et d'autre de 4%, concentration associée dans la littérature à l'apparition d'une phase nématique (relativement ordonnée : paramètre d'ordre = 0.55 à 30 g.L<sup>-1</sup> [33]).

Lorsque le système est percolé, le comportement rhéo-optique est profondément modifié. La loi tensio optique est totalement mise à défaut. La forte biréfringence observée à bas gradients est attribuée à une contribution de forme d'agrégats qui subissent une déformation élastique. Lorsque ces agrégats sont progressivement cassés par le cisaillement, la biréfringence se rapproche de celle des systèmes non percolés.

A présent, nous allons étudier un autre moyen de protéger les suspensions de Laponite : La protection stérique. Les effets de concentrations et de masses molaires du POE sont prépondérants dans les phénomènes d'agrégation des particules. C'est ce que nous allons aborder dans le prochain chapitre.



# V

## Protection stérique des suspensions par le POE.

### Sommaire

---

<b>V.1</b>	<b>Présentation</b>	<b>128</b>
<b>V.2</b>	<b>Isothermes d'adsorption</b>	<b>129</b>
V.2.1	Préparation des échantillons	129
V.2.2	Résultats des isothermes d'adsorption	129
V.2.3	Interprétations	131
<b>V.3</b>	<b>Cinétiques d'agrégation en présence de POE</b>	<b>134</b>
V.3.1	Influence de la masse molaire du POE	134
V.3.2	Influence de la concentration en POE	141
<b>V.4</b>	<b>Structure des suspensions</b>	<b>143</b>
V.4.1	Influence de la concentration en POE sur la structure	143
V.4.2	Influence de la masse molaire du POE sur la structure	144
V.4.3	Interprétations	146
<b>V.5</b>	<b>Mécaniques des gels de Laponite - POE</b>	<b>148</b>
V.5.1	Influence de la masse molaire	148
V.5.2	Résistance à la rupture du gel Laponite - POE	149

---

<b>V.6 Propriétés optiques sous écoulement en présence de POE . . .</b>	<b>151</b>
V.6.1 Préparation des échantillons . . . . .	151
V.6.2 Influence de la concentration en POE . . . . .	151
V.6.3 Influence de la masse molaire du POE. . . . .	156
V.6.4 Loi tensio optique . . . . .	157
V.6.5 Interprétations . . . . .	159
<b>V.7 Conclusion . . . . .</b>	<b>161</b>

---

## V.1 Présentation

Après l'étude des suspensions aqueuses de Laponite en présence de sel de pyrophosphate qui inhibe l'agrégation en se fixant sur les charges positives des particules, nous allons voir dans ce chapitre un autre moyen de stabiliser les suspensions : la protection stérique par le polyoxyéthylène. La protection stérique des particules nécessite un polymère hydrosoluble présentant une bonne affinité pour la Laponite. Le polyoxyéthylène est un bon candidat pour ce rôle comme nous allons le voir. De plus, d'autres suspensions colloïdales, telles que les silices en présence de POE, ont fait l'objet d'études rhéologiques [94]. En ce qui concerne la Laponite, une étude récente [95] sur l'adsorption de polymères associatifs (HMHPG) a montré l'adsorption forte de ce polymère sur les particules. Les auteurs ont également étudié les interactions en terme de viscosité entre la Laponite et le polymère associatif de forte masse molaire qui rendent le système Laponite-polymère associatif macroscopiquement stable dans une certaine gamme de concentration supérieure à la saturation de la surface spécifique.

Après avoir quantifié l'adsorption du POE par chromatographie d'exclusion stérique et par dosage du carbone organique (COT), nous allons discuter l'influence de certains paramètres comme la concentration et la masse molaire du polymère sur l'adsorption.

Ensuite, nous verrons comment le POE influence les cinétiques d'agrégation des particules sur des suspensions diluées et sur des suspensions qui forment des gels. Nous verrons

aussi son influence sur la structure interne des suspensions.

Enfin, nous explorerons le comportement optique sous cisaillement d'échantillons jeunes de Laponite avec du POE et sans ajout de sel avec une attention particulière à l'influence de la masse molaire et de la concentration en POE.

## V.2 Isothermes d'adsorption

### V.2.1 Préparation des échantillons

Toutes les mesures d'adsorption ont été réalisées en mélangeant des suspensions de Laponite et de POE contenant du sel. La force ionique a été fixée à  $10^{-2}$  M pour accélérer l'agrégation des particules en présence de POE afin que la centrifugation ultérieure puisse sédimenter toutes les particules. Nous avons mélangé sous agitation des suspensions à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de Laponite avec des solutions de concentrations croissantes en POE contenant du NaCl à  $2 \cdot 10^{-2}$  M. Puis, nous avons attendu 2 semaines pour que les agrégats formés soient suffisamment gros pour subir la centrifugation. Ensuite, les échantillons sont centrifugés ( $50\,000 \text{ g}$  pendant  $30 \text{ min}$ ) et le surnageant est récupéré et analysé. Les POE de masses  $10\,000$  et  $20\,000$  sont étudiés en Chromatographie d'Exclusion Stérique. La différence entre la concentration en POE introduite avant adsorption et celle déterminée par chromatographie correspond à la quantité adsorbée. Etant donné que les colonnes utilisées en chromatographie aqueuse ne sont pas adaptées aux faibles masses molaires, nous avons utilisé une autre méthode d'analyse pour le POE de masse  $2\,000$ , l'analyse du carbone organique total.

### V.2.2 Résultats des isothermes d'adsorption

La quantité adsorbée  $\Gamma$  est donnée en  $\text{mg/m}^2$  en se basant sur une surface spécifique de la Laponite ( $750 \text{ m}^2$  par  $\text{g}$ ) [36], et représentée en fonction de la concentration restante dans le surnageant  $C_s$  en  $\text{g.L}^{-1}$ . Le tableau V.1 donne les quantités de POE introduites en

fonction de la quantité de POE présent dans l'échantillon. Par SEC, on ne peut détecter de quantités très faibles de POE ( $< 0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ), c'est pourquoi nous avons commencé à  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$ . L'analyse élémentaire sur l'appareil de COT est au contraire très sensible et nous a permis de commencer à des concentrations introduites plus faibles ( $0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ). Les résultats ont dans un premier temps été portés sur une figure en fonction de la concentration d'équilibre  $C_s$  (cf. FIG.V.1) puis sont ajustés par un isotherme de Langmuir.

$C_{POE \text{ éch.}}$ en $\text{g.L}^{-1}$	$C_{POE \text{ 2k ads.}}$ en $\text{mg.L}^{-1}$	$C_{POE \text{ éch.}}$ en $\text{g.L}^{-1}$	$C_{POE \text{ 10k ads.}}$ en $\text{mg.L}^{-1}$	$C_{POE \text{ 20k ads.}}$ en $\text{mg.L}^{-1}$
0.1	95	0.5	383	438
0.2	150	1	477	460
0.4	217	1.5	596	488
0.6	273	2	734	531
0.8	292	4	888	653
1	305	10	1110	897
2	372	20	1100	974
5	438	-	-	-
10	489	-	-	-
$C_{ads. \text{ max.}}$ en $\text{g/g}_{Laponite}$	<b>0.441</b>		<b>1.14</b>	<b>0.94</b>

TAB. V.1: Quantité de POE adsorbée en fonction de la quantité de départ dans l'échantillon et quantité maximale de POE adsorbée pour le POE 2 000, 10 000 et 20 000.

On observe, sur la figure V.1, une adsorption forte du POE aux faibles quantités en POE. Ensuite, la quantité adsorbée sature rapidement aux concentrations élevées. Les quantités maximales calculées à l'aide de l'isotherme de Langmuir sont de 0.44 pour le POE 2 000, 1.14 pour le POE 10 000 et 0.94 g/g de Laponite pour le POE 20 000. De nombreux paramètres rentrent en compte dans les phénomènes d'adsorption d'un polymère sur une surface : la masse molaire du polymère, sa concentration et la quantité d'électrolyte

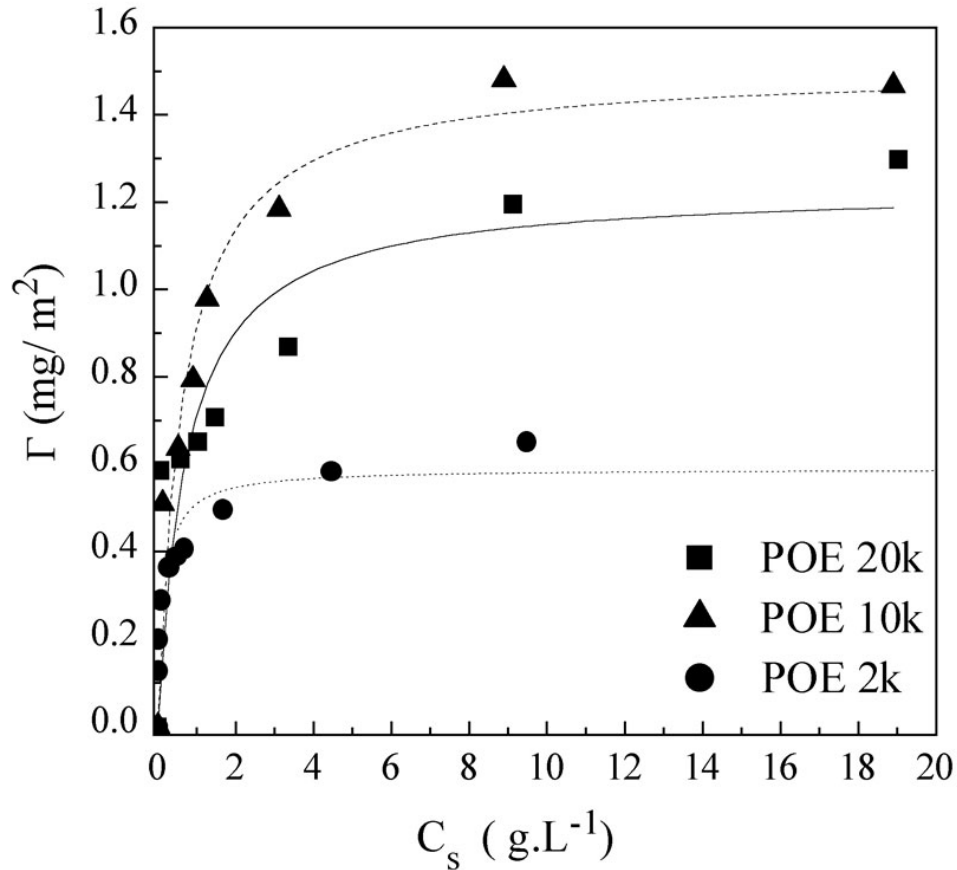


FIG. V.1: Isotherme d'adsorption du POE 2 000, 10 000 et 20 000 sur la Laponite et leur ajustement par l'équation de Langmuir.

présent dans le milieu [96]. Ce sont les points que nous allons aborder maintenant.

### V.2.3 Interprétations

L'adsorption des POE sur des colloïdes a surtout été étudiée sur des Montmorillonites et sur des silices [97], [98], [99]. En ce qui concerne les laponites, Par exemple, Zhao et al. [98] ont étudié un grand nombre de paramètres importants de l'adsorption du POE sur des Montmorillonites. Ils soulignent par exemple le rôle peu important du pH sur l'adsorption. Ils démontrent aussi la rapidité des cinétiques d'adsorption (30 min pour que la concentration d'équilibre soit atteinte pour le POE 2 000 contre 5 min pour le 200 000 sur une Montmorillonite). Les auteurs comparent aussi l'effet de différentes masses



molaires de POE comprises entre 300 et 200 000 g.mol<sup>-1</sup> sur l'adsorption (de 10<sup>-2</sup> à 1 g.L<sup>-1</sup> de POE pour 0.1 g de Laponite). Ils linéarisent leurs résultats en passant en échelle log-log et utilisent un ajustement de leurs points par l'équation de Freundlich (cf. EQ.V.1) qui est basée sur une théorie consistant à considérer la surface de l'argile comme une surface possédant une hétérogénéité de points avec différents potentiels d'adsorption où le polymère s'adsorbe plus ou moins [99] :

$$Q = k.C_s^{1/n} \quad (\text{V.1})$$

Q est la quantité adsorbée en mg/g d'argile, C<sub>s</sub> en mg/L est la concentration en POE à l'équilibre, dans le surnageant. k et n représentent le potentiel d'adsorption de la surface de la particule. Nous avons porté nos cinétiques en échelles log-log et ajusté les points par la relation de Freundlich (cf. FIG.V.2). Deux points correspondants aux concentrations les plus faibles détectées du POE 2 000 et du POE 20 000 ont été éliminés de l'ajustement. On est proche des limites de détections de la SEC pour le POE 20 000 et pour le POE 2 000, l'incertitude provient plutôt de la concentration très faible de l'échantillon au départ. Les résultats des paramètres de l'équation de Freundlich sont comparés pour différents systèmes sur le tableau V.2.

L'adsorption est assez faible sur la Montmorillonite (MMT) (450 m<sup>2</sup>/g) alors qu'une MMT qui a subi un traitement acide et dite activée (350 m<sup>2</sup>/g) montre une adsorption plus importante. Le noir de carbone activé est donné comme référence car il possède une très grande surface spécifique (>1000 m<sup>2</sup>/g). En comparaison, la Laponite semble posséder une grande affinité pour le POE puisque la constante k et le coefficient n sont assez élevés par rapport aux autres argiles. Les auteurs montrent également que la constante k n'évolue plus à partir d'une masse molaire du POE de 2000 et ce jusqu'à au moins 200 000. Nos résultats confirment aussi cette tendance. En ce qui concerne le POE de masse 10 000 par exemple, si on considère que l'on en adsorbe 1.14 g/g de Laponite à la saturation de la surface, on a 120 chaînes de polymères par particule soit une surface supérieure à celle équivalente au rayon de giration de la macromolécule dans l'eau (4.6 nm) comme

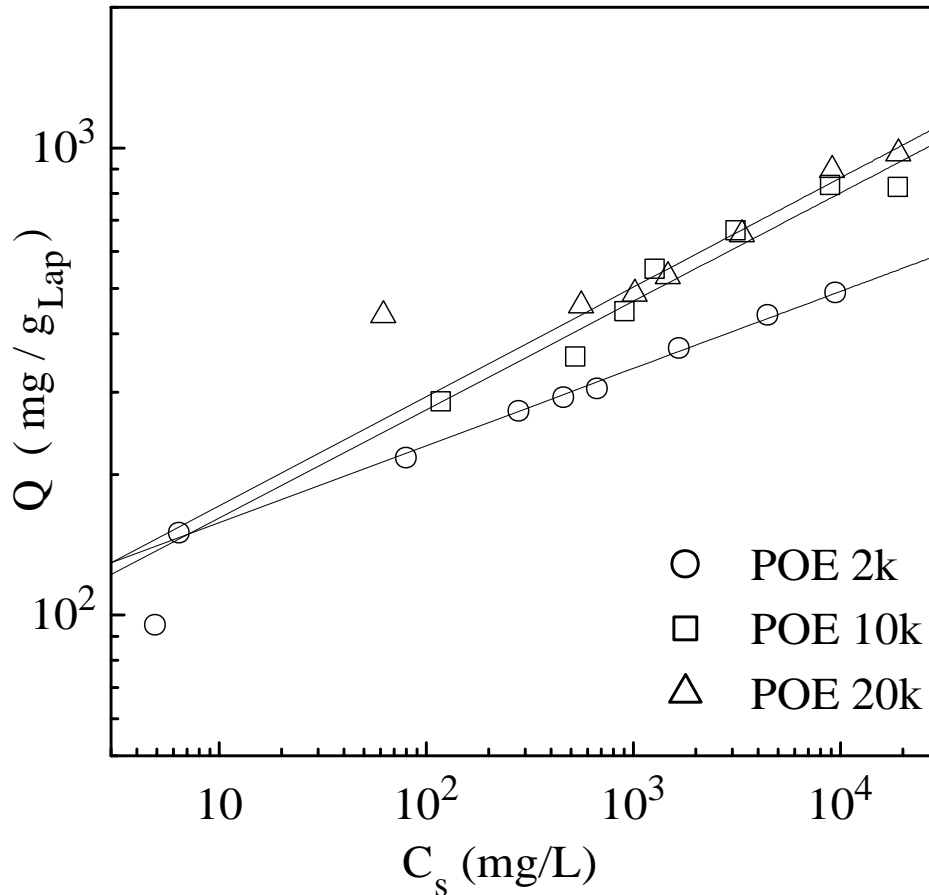


FIG. V.2: Isothermes d'adsorption du POE 2 000, 10 000 et 20 000 sur la Laponite en échelle log-log et leur ajustement par l'équation de Freundlich.

référence. De ce fait, quand toute la surface est recouverte, les chaînes s'interpénètrent légèrement entre elles sur la surface.

Une étude réalisée sur l'adsorption de POE sur la Laponite [100] par diffusion de neutrons donne pour différents POE de fortes masses (100k à 1.4M) quelques valeurs de  $\Gamma$  comprises entre 0.87 et 0.59  $\text{mg/m}^2$ . Les résultats obtenus par les auteurs ne donnent pas de tendance particulière en ce qui concerne la quantité de POE adsorbé en fonction de la masse molaire, comme les travaux de Zhao et al. Mais, on retiendra toutefois qu'un trop fort excès de POE 100k par rapport à la Laponite diminue légèrement la quantité adsorbable sur les particules (rapport de concentration Laponite/POE 100k en % en poids :  $1/1=0.76$ ,  $1/2=0.70$  et  $1/3=0.69$   $\text{mg/m}^2$  pour  $800\text{m}^2$  comme surface spécifique).

Echantillon	Paramètres	POE 2k	POE 10k	POE 20k	POE 200k
Montmorillonite-Na [98]	k	2.5	-	3.0	3.5
	n	1.9	-	1.9	1.9
Montmorillonite activé [98]	k	71	-	71	71
	n	6.7	-	6.7	6.7
Carbone activé [98]	k	150	-	210	210
	n	8.2	-	13.4	13.4
Laponite	k	108	94.6	100	-
(nos suspensions)	n	6.06	4.31	4.27	-

TAB. V.2: Paramètre de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du POE d'après Zhao et al. [98] et de nos isothermes d'adsorption sur la Laponite.

## V.3 Cinétiques d'agrégation en présence de POE

### V.3.1 Influence de la masse molaire du POE

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la masse molaire du POE sur les cinétiques d'agrégation. La suspension utilisée est toujours une suspension à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de Laponite et  $10^{-2} \text{ M NaCl}$ . Comme dans le cas du POE, le sel ajouté est nécessaire si on souhaite suivre les cinétiques sur des temps raisonnables. La concentration en POE est fixée à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  car elle correspond à peu près à un taux de couverture proche du maximum. Les échantillons sont préparés par mélange d'une suspension filtrée de Laponite à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  avec une solution de POE contenant  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M NaCl}$ . Les cinétiques sont observées par diffusion de lumière à  $q^{-1} = 183 \text{ nm}$ . Elles sont réalisées sur une période de 5 heures et il se trouve que, au bout de ces 5 heures, on n'observe aucune fluctuation d'intensité sur les échantillons. Il faut noter qu'à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , l'intensité diffusée par les POE est négligeable par rapport à celle de la Laponite (facteur 500 pour le POE 400 et 50 pour le POE 200 000;  $\delta n / \delta C_{Laponite} = 0.09 \text{ mL/g}$  et  $\delta n / \delta C_{POE} = 0.14 \text{ mL/g}$ ). En fait, l'intensité mesurée provient des particules de Laponite et des agrégats et non du POE même si ce dernier peut

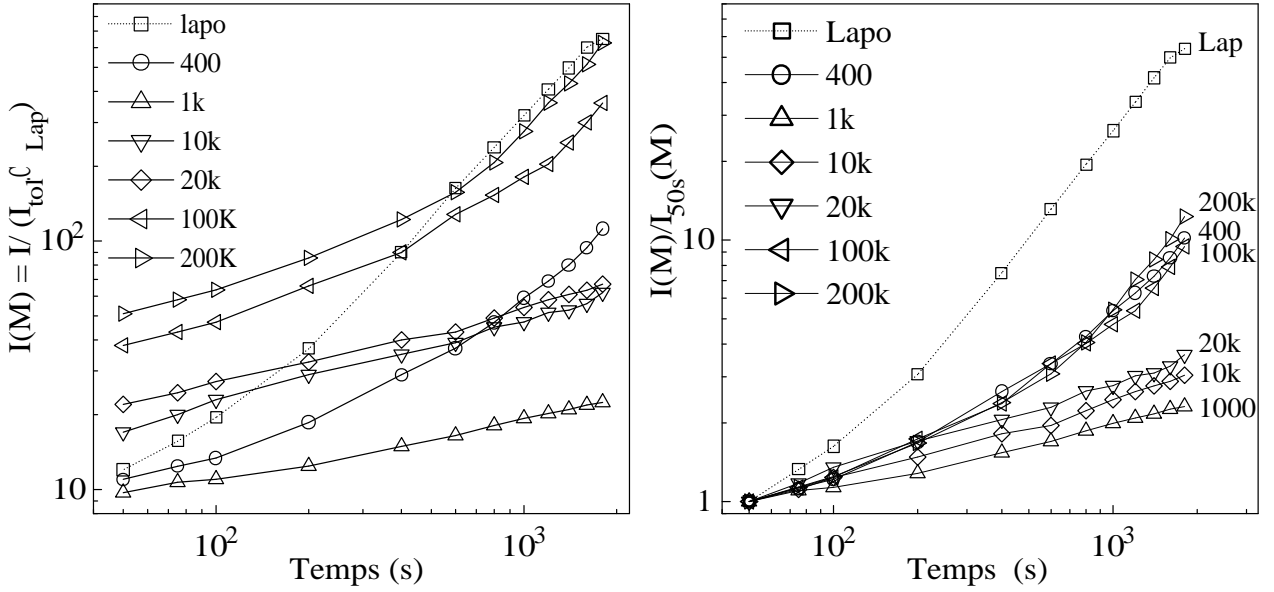


FIG. V.3: (1) Cinétiques d'agrégation de suspensions de Laponite ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) et de POE ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) de différentes masses molaires avec  $10^{-2}$  M NaCl; (2) Intensités normalisées par l'intensité au premier instant de l'observation.

avoir un rôle sur la génération des agrégats. L'intensité diffusée est représentée en fonction du temps sur la figure V.3(1).

Le premier fait remarquable est le saut observé au début de la cinétique. Le temps de mélange des solutions et de mise en route de la mesure est pris en compte dans le temps total sur la figure. Par conséquent, le premier point de mesure n'apparaît qu'à 50 s. Pendant ce temps, l'agrégation a commencé et donne systématiquement une valeur de l'intensité supérieure à un état non agrégé ( $I_r = 4$  pour  $1\text{g.L}^{-1}$  à  $10^{-4}$  M à  $q^{-1} = 183\text{nm}$ ). Par rapport à la Laponite seule (en présence de  $10^{-2}$  M NaCl), le saut observé avec le POE est soit légèrement plus petit pour les faibles masses soit nettement plus important pour les fortes masses. Un essai de cinétique d'agrégation a été réalisé avec un POE de masse  $10^6\text{g.mol}^{-1}$ . Il s'est avéré impossible de mesurer la cinétique car, au moment du mélange, un gel macroscopique apparaît, ce qui conduit à une évolution anarchique de l'intensité diffusée au cours du temps. En outre, la formation de ce gel est favorisée par l'agitation.

Afin de mieux se rendre compte de l'effet du POE sur l'agrégation entre particules, nous avons normalisé toutes les cinétiques par la valeur de leur intensité au premier point de mesure (cf. FIG.V.3(2)).

On note sur cette représentation que la présence de POE ralentit la cinétique d'agrégation, quelle que soit la masse molaire. Il existe parmi tous les POE une masse molaire optimale vis à vis du ralentissement de la cinétique d'agrégation. Il s'agit du POE de masse  $1\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Afin de mieux voir l'effet de la masse molaire, nous avons porté l'évolution de l'intensité normalisée en fonction de la masse molaire du POE pour différents temps (cf. FIG.V.4). Aux premiers instants, la différence entre les POE n'est pas flagrante mais on voit distinctement qu'au cours du temps, l'évolution de l'intensité normalisée laisse apparaître un domaine de masses molaires (entre  $500$  et  $10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  environ) qui protège efficacement l'agrégation.

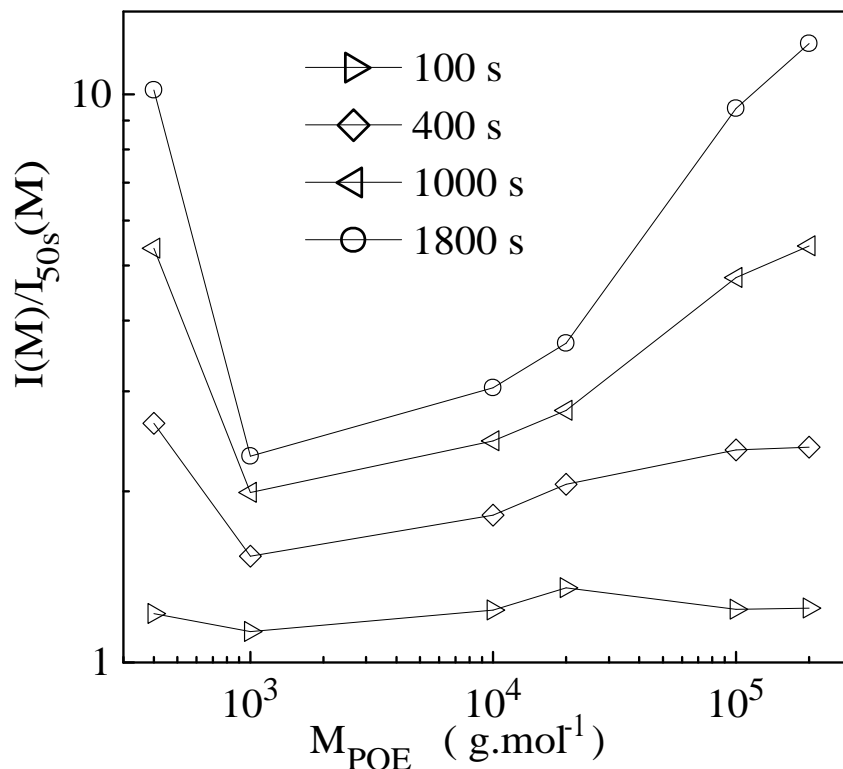


FIG. V.4: Evolution de l'intensité normalisée en fonction de la masse molaire du POE pour différents moments de l'agrégation des précédentes suspensions.

**- Interprétations :**

Lors du mélange du POE et de la Laponite, le POE s'adsorbe rapidement sur les particules. Une macromolécule rencontre une particule et s'adsorbe à sa surface. Si la macromolécule rencontre deux particules au même moment, selon la masse molaire, le scénario sera différent. Le POE 400 de rayon de giration inférieur à 1 nm, ne pontent pas facilement deux particules en solution. A 1 nm de l'épaisseur, la répulsion électrostatique est forte, malgré la force ionique ( $I = 10^{-2}$  soit  $\kappa^{-1}=3$  nm). Ainsi, le POE choisit entre l'une ou l'autre des particules sans pouvoir les ponter. Qui plus est, les particules ne vont pas systématiquement s'agréger (agrégation limitée par la diffusion). A ce moment, le rôle stérique du polymère va renforcer cette limitation. Le POE 1 000 de rayon de giration à peine supérieur à 1 nm aura le même rôle que le POE 400 au moment du mélange. Cela explique pourquoi l'intensité au début des cinétiques est plus faible que celle de la Laponite seule pour ces deux POE. Le POE 10 000 possède un rayon de giration de 4.6 nm, donc plus grand que la couche de Debye où les répulsions perdent rapidement de leur force en s'éloignant de la surface. Aussi, la probabilité de pontage devient beaucoup plus forte.

Pour le POE 100 000, son rayon de giration de 18 nm environ permet encore plus facilement le pontage entre quelques particules à la fois. Les POE de taille inférieure à  $\kappa^{-1}$  ne pontent pas les particules et permettent au contraire d'éviter une agrégation rapide qui se produirait en leur absence. Lorsque la masse molaire dépasse cette limite, on observe les sauts d'intensité au début des cinétiques d'agrégation dus à du pontage entre les particules. Ces agrégats se forment car la saturation des particules n'est pas encore atteinte [101]. En effet, si la quantité de POE était suffisante, chaque particule serait recouverte soit de plusieurs macromolécules, soit d'une seule voire moins dans le cas où sa taille ne permet pas d'accueillir une seule macromolécule ( $R_g$  POE > 15 nm pour  $M > 70\ 000$ ) (cf. FIG.V.5). Si la quantité de POE est insuffisante pour couvrir toute la surface disponible, alors une macromolécule s'adsorbe sur plusieurs particules car l'adsorption du POE sur la Laponite est forte. C'est à fortiori le cas pour des chaînes de POE de masse

supérieure à 200 000.

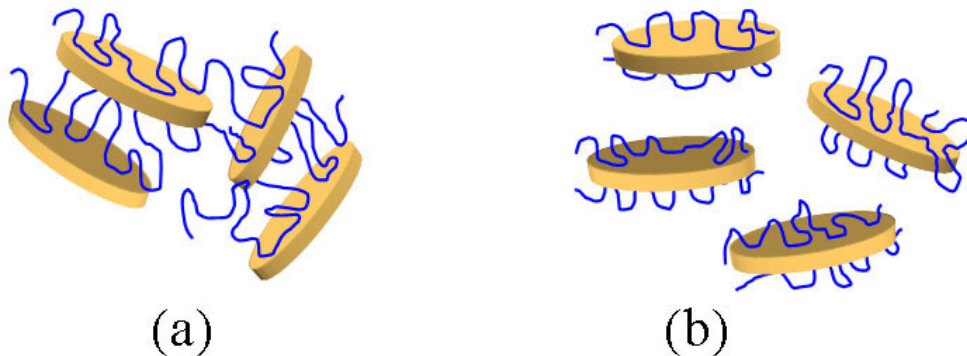


FIG. V.5: (a) Particules agrégées par pontage d'une même chaîne de POE avant la saturation de la surface par le POE. (b) Particules saturées en POE et protégées stériquement par le POE.

Pour expliquer pourquoi le POE 400 a une intensité plus forte, il faut prendre en compte maintenant la répulsion stérique engendrée par le POE. On remarque sur les cinétiques normalisées (cf. FIG.V.3(2)) que tous les POE ralentissent systématiquement l'agrégation des particules. A  $I = 10^{-2}$  M, l'agrégation des particules est rapide. Au début de la cinétique, juste après le mélange, l'intensité relative d'une solution de particule de Laponite isolée à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  est théoriquement égale à 4. Le temps d'acquérir le premier point de mesure, l'intensité diffusée a déjà triplée (après 50s). La même chose se produit en présence du POE mais l'agrégation est ralentie par le polymère. Comme l'épaisseur de POE 400 sur les particules est faible (moins d'1 nm), la protection stérique n'est pas très efficace, d'autant plus que l'adsorption est plus lente pour les POE de faibles masses molaires [98]. L'agrégation des particules est de ce fait plus avancée en présence de POE 400 que de POE 1 000, provoquant alors une intensité plus forte des suspensions avec le POE 400 au début de la cinétique que celle contenant le POE de masse molaire 1 000.

Au cours de la cinétique, ces deux phénomènes se conjuguent :

1. La protection stérique protège les particules contre l'agrégation (toutes les suspensions avec du POE ont une cinétique plus lente).
2. le pontage forme des agrégats de Laponite par l'intermédiaire du POE.

On passe alors avec la masse molaire croissante, d'un régime où les particules sont agrégées, comme en l'absence de polymères, à des agrégats maintenus par du POE. Il existe donc un domaine de masse molaire (entre 500 et 10 000 g/Mol) optimal pour la protection stérique des suspensions de Laponite (épaisseur de la couche du polymère suffisante contre la protection des particules et pas trop épaisse pour éviter le pontage). En l'absence de sel, on assiste, de façon plus ou moins importante, à un saut de l'intensité diffusée dû à la couche de POE adsorbé en surconcentration sur la particule mais également et surtout dû à la présence d'agrégats (cf. FIG.V.6) formés par pontage entre les particules et le POE dont la taille est fonction de la masse molaire du POE et de l'épaisseur de la couche de Debye ( $\kappa^{-1} = 30 \text{ nm}$  à  $10^{-4} \text{ M}$ ). La figure V.6 atteste, déjà aux temps courts, de l'efficacité maximale des POE de faibles masse ( $\simeq 1000 \text{ g/Mol}$ )

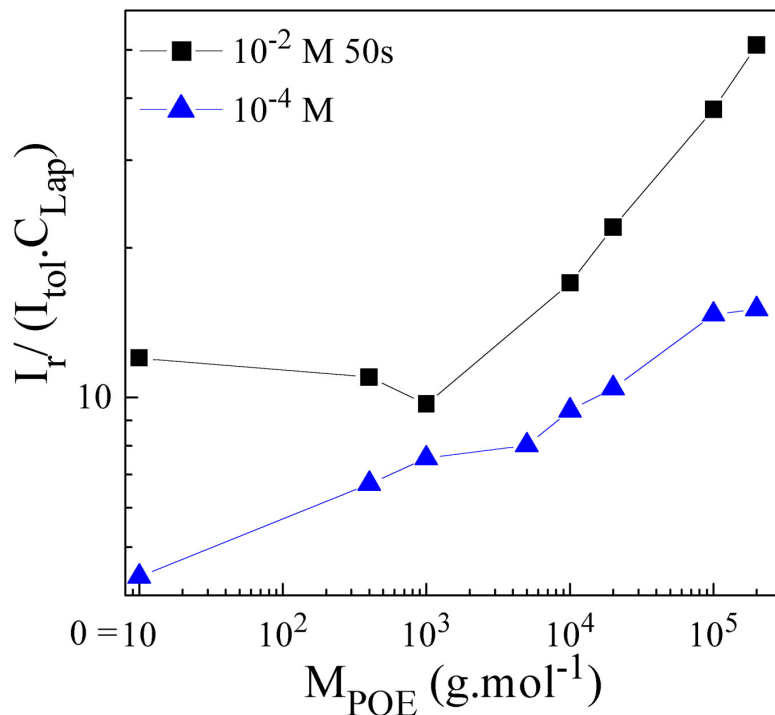


FIG. V.6: Sauts d'intensité des mélanges de Laponite ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) avec des POE ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) en fonction des différentes masses molaires, sans sel et avec  $10^{-2} \text{ M NaCl}$ , 50s après le mélange des solutions de POE et de Laponite.

Pour le POE de masse  $10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , nous avons mélangé des échantillons de concen-



trations croissantes de POE (0.1, 0.2, 0.5, 1 et 2 g.L<sup>-1</sup> en présence de 10<sup>-2</sup>M NaCl) par rapport à la Laponite (1 g.L<sup>-1</sup>). Nous avons mélangé ce POE en le versant dans la solution de Laponite sans agiter. A ce moment, la solution est encore limpide. Une simple agitation du flacon afin d'homogénéiser la solution a provoqué la formation d'un agrégat gélifié macroscopique du POE et des particules de Laponite. En fonction de la concentration croissante de POE, on observe un agrégat de plus en plus gros jusqu'à 0.5 g.L<sup>-1</sup>. Ensuite, la taille de l'agrégat rediminue (1 g.L<sup>-1</sup>) jusqu'à disparition d'agrégats macroscopique à 2 g.L<sup>-1</sup> de POE. Ensuite, avec le temps, il apparaît dans la solution un front de sédimentation (de la Laponite non comprise dans cet agrégat) mais tardivement dans les échantillons à 1 et 2 g.L<sup>-1</sup> en POE.

Jusqu'à 0.5 g.L<sup>-1</sup> de POE dans la solution, une chaîne de POE de masse 10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup> forme des agrégats entre plusieurs particules mais un certain nombre de particules de Laponite restent encore libres. Avec la concentration en POE, il se forme un agrégat macroscopique de plus en plus gros qui contient de plus en plus de particules, ainsi il reste de moins en moins de particules libres en solution. A concentration supérieure à la saturation de la surface des particules, le pontage diminue car il y a suffisamment de particules pour chaque chaîne de POE. Macroscopiquement, on observe un agrégat de plus en plus petit avec la concentration en POE.

Avec le temps et la force ionique, les particules non comprises dans l'agrégat macroscopique s'agrègent et sédimentent quelques heures après le mélange. En dessous de 1 g.L<sup>-1</sup> en POE, ce sont les particules de Laponite ne possédant pas de POE qui s'agrègent et qui sédimentent. Cette phase de sédimentation est la moins dense dans l'échantillon à 0.5 g.L<sup>-1</sup> de POE car dans cette suspension, il n'y a presque plus de particules "libres" sans POE. Dans les suspensions à 1 et 2 g.L<sup>-1</sup> en POE, on observe cette sédimentation beaucoup plus tardivement. En effet, les particules sont recouvertes de POE et la formation d'agrégats est ralentie.

Pour des masses molaires suffisamment grandes (à partir de 200 000 g.mol<sup>-1</sup>), une agitation plus ou moins vigoureuse favorise le pontage entre une chaîne macromoléculaire

et plusieurs particules à la fois. Par agitation, l'ensemble des chaînes macromoléculaires et des particules se pontent et forment un gel [101]. Cet effet récemment publié est décrit à travers la description d'un gel macroscopique (les "shakes gel") généré par l'agitation qui redevient liquide à l'arrêt de la sollicitation [101]. La nature de l'écoulement qui génère la formation du gel n'est pas simple car des tests de cisaillement linéaire dans un rhéomètre ne montrent pas de gélification [101]. Les auteurs suggèrent la contribution d'effets élongationnels. Un gel macroscopique de ce type a une durée de vie transitoire qui dépend du temps de relaxation des chaînes macromoléculaires. Dans le cas du POE 200 000, des agrégats se forment spontanément comme on l'a vu mais un gel macroscopique ne peut être généré que par une énergie supplémentaire de quelques  $k_B T$  (l'agitation) qui étire les chaînes et permet un pontage jusqu'à des échelles macroscopiques. Les enchevêtrements du POE ne jouent pas un rôle significatif car la concentration est en dessous de la concentration d'enchevêtrement. Une variation très petite en concentration fait varier de plusieurs décades les temps de relaxation et suggère aux auteurs un processus d'activation dans la connection de plusieurs particules par une même chaîne de POE. Ces élongations de la macromolécule mettent les chaînes de POE dans un état hors équilibre à l'arrêt du cisaillement. Il y a désorption des macromolécules pontant un trop grand nombre de particules à la fois et le gel formé redevient liquide : ce phénomène est connu sous le nom d'antithixotropie.

Après avoir vu l'influence de la masse molaire, nous allons étudier l'influence de la concentration sur la cinétique de gélification avec un POE de masse  $10\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

### V.3.2 Influence de la concentration en POE

Nous avons suivi la cinétique de gélification pour des systèmes de Laponite et de POE  $10\,000$  (cf. FIG.V.7). L'influence de la concentration a été observée par diffusion de lumière pour les systèmes dilués avec des concentrations en POE allant de  $1$  à  $5\text{ g.L}^{-1}$ . La force ionique est toujours de  $10^{-2}\text{M NaCl}$ .

Sur la figure V.7(1), lorsque la concentration en POE augmente, on observe, d'une

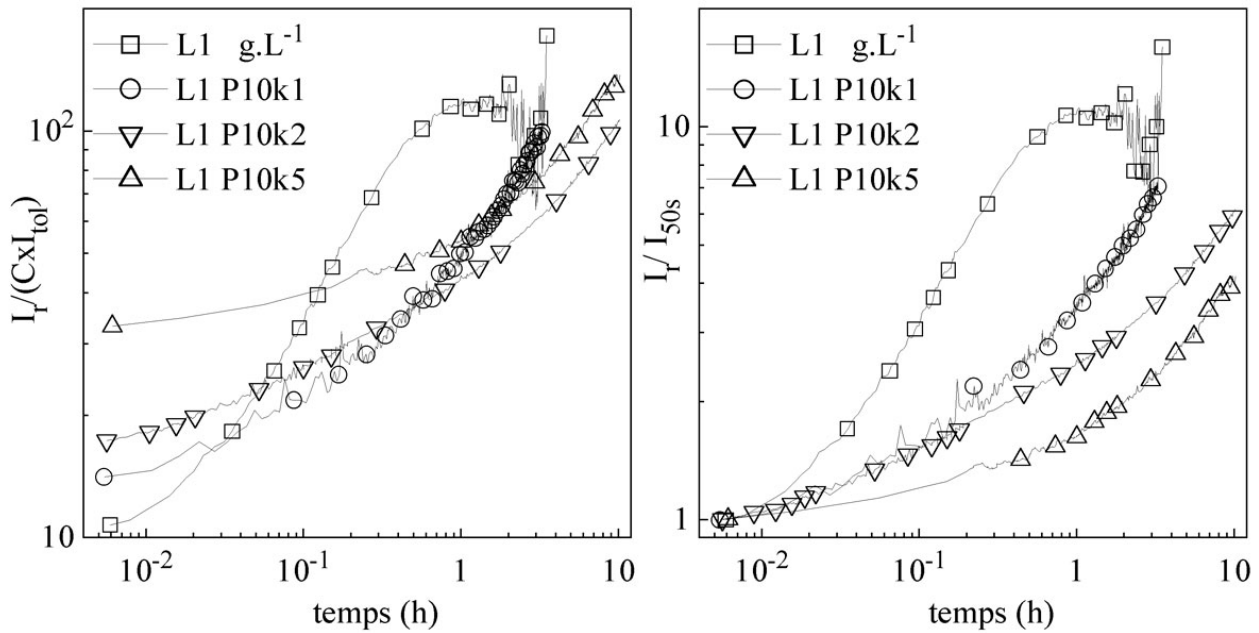


FIG. V.7: (1) Cinétiques d'agrégation de suspensions de Laponite à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et à  $1, 2$  et  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de POE de masse  $10\,000$  avec  $10^{-2} \text{ M NaCl}$ ; (2) Cinétiques normalisées d'agrégation des mêmes suspensions par l'intensité au premier point d'observation.

part un saut d'intensité de plus en plus important au début de la cinétique et d'autre part une cinétique de moins en moins rapide (cf. FIG.V.7(2)).

Le début de la cinétique est donc marqué par des agrégats d'autant plus gros que la concentration en POE augmente. Dans la mesure où la taille d'une chaîne de POE en solution est inférieure à celle d'une particule et que les chaînes sont en solutions diluées, un tel comportement ne peut s'expliquer que par un phénomène de pontage de plusieurs particules de Laponite par une chaîne de POE, sans que les surfaces soient saturées.

La cinétique, à temps plus longs, d'autant plus lente que la concentration en POE augmente, peut s'expliquer par la présence de chaînes de POE libres en solution alors que les surfaces sont saturées. Ces chaînes créent une barrière répulsive supplémentaire et doivent être exclues de l'espace interagrégats pour que les agrégats puissent se coller. Plus le nombre de chaînes libres est important, plus cet effet est marqué. On notera qu'il n'existe aucune évidence de diminution de l'intensité qui pourrait provenir de réarrangements des

chaînes adsorbées afin de diminuer le pontage conformément à ce qu'on pourrait attendre d'un système plus "homogène".

## V.4 Structure des suspensions

Précédemment, nous avons remarqué un saut d'intensité au début de la cinétique d'agrégation des suspensions. On remarque également sur la figure V.7 ou sur la figure V.3 que même si les cinétiques n'ont pas été suivies jusqu'à leur état final, l'intensité des suspensions qui possèdent du POE va dépasser le niveau de celle de la Laponite seule. On a vu précédemment que les sels ( $\text{NaCl}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) n'influençaient pas la structure des agrégats mais seulement leurs cinétiques de formation. Nous allons étudier maintenant l'influence du POE sur la structure des agrégats vus par diffusion de lumière en fonction de la concentration et de la masse molaire du POE.

### V.4.1 Influence de la concentration en POE sur la structure

Nous avons préparé des échantillons à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite,  $10^{-2}\text{M}$  NaCl et de concentrations en POE 10 000 allant de 1 à  $50 \text{ g.L}^{-1}$ . A  $50 \text{ g.L}^{-1}$ , on se situe dans le régime semi dilué pour le POE 10 000 ( $C^*=41 \text{ g.L}^{-1}$ ). Après 20 jours, on observe la structure avec une mesure de  $I(q)$  par diffusion de lumière. Les résultats sont portés sur la figure V.8.

Une augmentation forte de l'intensité apparaît clairement dès  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de POE mais elle sature dès  $10 \text{ g.L}^{-1}$  par rapport à la Laponite seule (cf. encart sur FIG.V.8). La dimension fractale des agrégats à 1 et  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de POE est proche de celle observée dans les suspensions de Laponite seule. Par contre, la pente de  $I(q)$  des suspensions plus concentrées (20 et  $50 \text{ g.L}^{-1}$ ) est légèrement plus faible (-1.9 contre -2.4 : pentes tracées sur FIG.V.8). On voit cependant dans l'encart que le niveau d'intensité est le même aux grands  $q$  c'est-à-dire proche de l'échelle de la particule. Aux petits  $q$  ou plus grandes échelles spatiales, l'intensité mesurée est légèrement plus faible. L'augmentation d'intensité aux grands angles par rapport à la Laponite seule doit être reliée à la formation d'agrégats

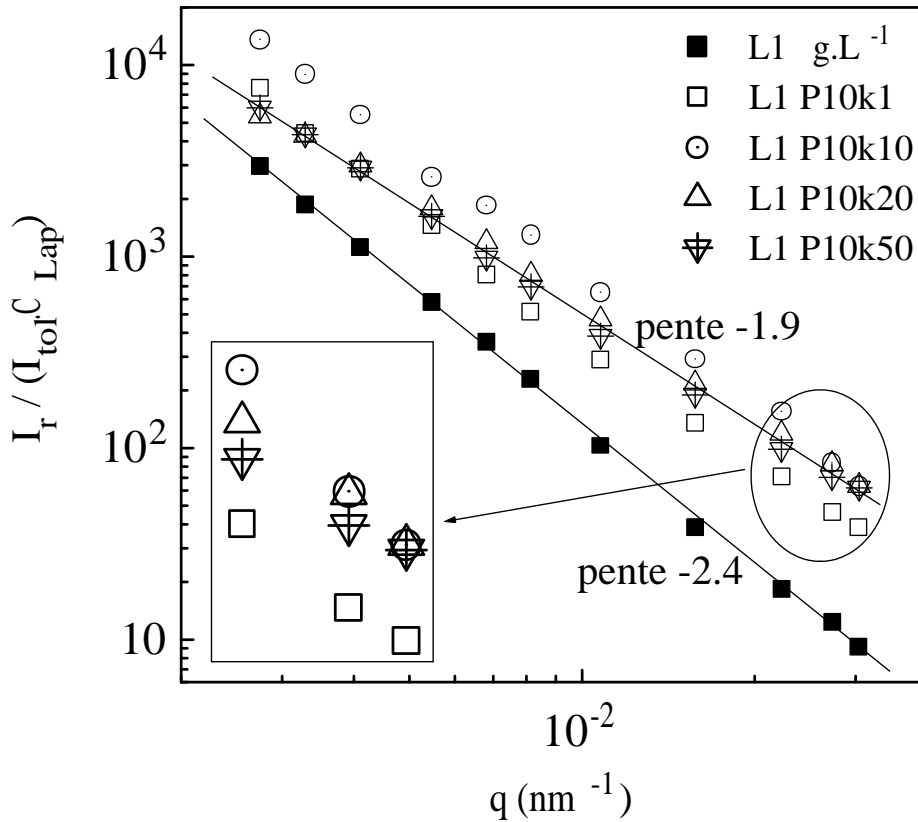


FIG. V.8: Dépendance angulaire d'une suspension à  $1 g.L^{-1}$  en Laponite et de différentes concentrations en POE 10 000 avec  $10^{-2} M NaCl$ .

par l'intermédiaire du POE. A l'échelle de la particule, les agrégats sont plus denses. Cette nouvelle structure s'étend vers les petits  $q$  mais avec une pente plus faible quand la concentration est importante. Le POE libre (puisque'il s'agit des suspensions où on se situe au delà de la saturation) empêche ou ralentit l'extension de la structure fractale aux grandes échelles spatiales. Au moment de la mesure, les agrégats en présence de beaucoup de POE semblent moins denses.

#### V.4.2 Influence de la masse molaire du POE sur la structure

Nous avons également étudié la structure des suspensions de Laponite pour différentes masses molaires de POE sur les suspensions âgées de 7 jours (cf. FIG.V.9). Les concen-

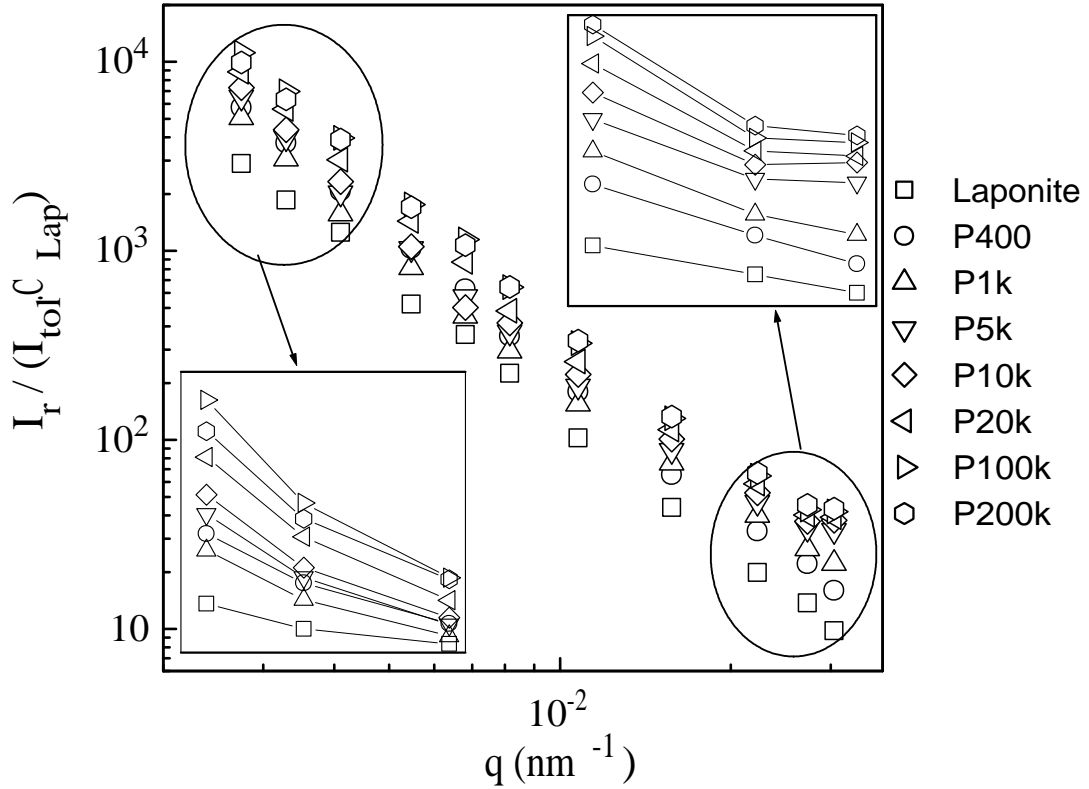


FIG. V.9:  $I(q)$  de suspensions à  $1 g.L^{-1}$  en Laponite seule et avec différentes masses molaires de POE à  $1 g.L^{-1}$  avec  $10^{-2} M NaCl$ .

trations sont fixées à  $1 g.L^{-1}$  pour la Laponite et le POE et la force ionique est de  $10^{-2}M NaCl$ . Les intensités mesurées augmentent avec la masse molaire de POE. L'intensité de l'échantillon en présence de POE 1000 est plus basse que ceux contenant les autres POE. La pente de  $I(q)$ , c'est-à-dire la dimension fractale des suspensions est la même pour tous les échantillons avec du POE et est très légèrement inférieure à celle de la Laponite seule. Afin de mieux s'en rendre compte, nous avons décalé verticalement les intensités de chaque suspension pour les superposer à celle de la Laponite seule (cf. FIG.V.10(1)). Ensuite, sur la figure V.10(2), nous avons comparé les décalages d'intensité en début des cinétiques (cf. FIG.V.3(1)) et après 7 jours. Les sauts d'intensité  $I(q)$  sont plus faibles après 7 jours et ceci se vérifie d'autant plus que la masse molaire est élevée.

### V.4.3 Interprétations

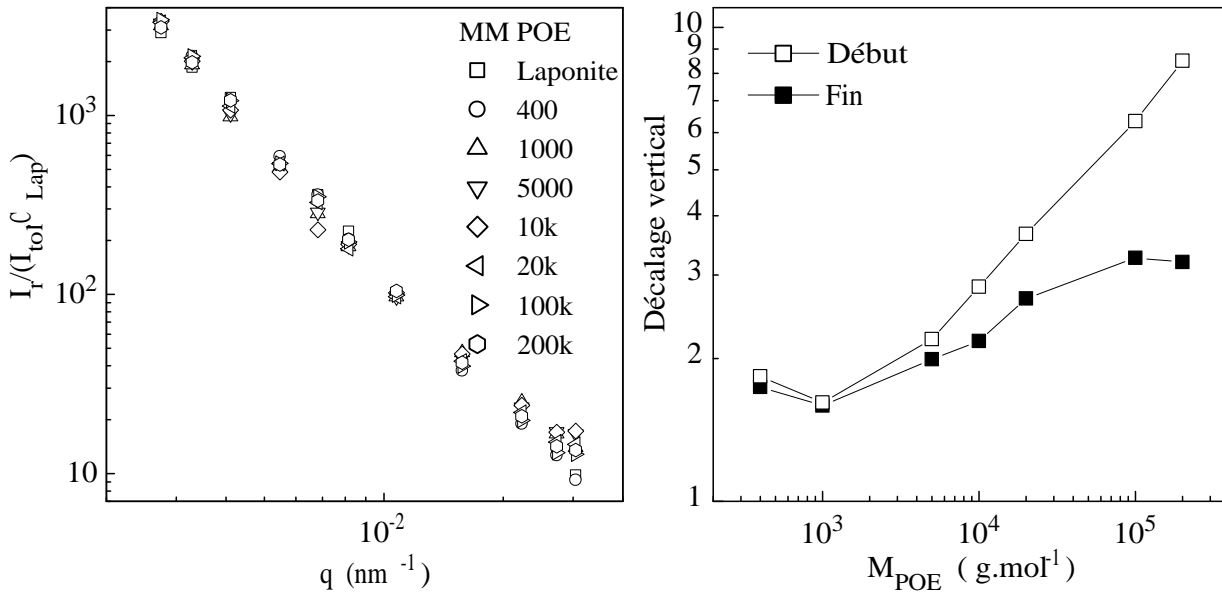


FIG. V.10: (1)  $I(q)$  superposées des suspensions de Laponite seule à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et avec différentes masses molaires de POE à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  avec  $10^{-2} \text{ M NaCl}$ . (2) Décalages des sauts observés au début des cinétiques d'agrégation et ceux des  $I(q)$  en fonction de la masse molaire du POE.

A partir de faibles quantités, le POE joue un rôle important sur la structure car il s'adsorbe sur les particules et permet plus ou moins des pontages entre celles-ci en fonction de la masse molaire. Son rôle s'atténue quand la concentration augmente car les particules sont entièrement recouvertes de POE. Un excès de POE conduit même pour un temps donné (20 j) à une dimension fractale plus petite que pour les suspensions contenant moins de POE (cf. FIG.V.8). Il est possible que les suspensions concentrées en POE ne soient pas encore dans un état d'équilibre et que leur dimension fractale devienne identique à celle des échantillons moins concentrés. On n'exclue cependant pas qu'une augmentation de concentration en polymère conduise à des agrégats moins denses, donc de dimension fractale plus faible. Ceci se comprend par l'intermédiaire des répulsions entre les chaînes de polymères adsorbés et les chaînes libres.

A  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en POE, la pente de  $I(q)$  est identique pour toutes les masses molaires

de POE utilisées et montre que la dimension fractale n'est pas influencée par la masse molaire du POE. Les décalages (cf. FIG.V.10(2)) observés sur les  $I(q)$  sont plus faibles que les sauts au départ de l'agrégation. Les sauts de début de cinétique sont importants et sont dûs à une adsorption forte et rapide du POE sur la Laponite. Au fur et à mesure ( au bout de 7 jours), les suspensions s'équilibrent thermodynamiquement entre le POE et la Laponite. Le décalage après 7 jours traduit un décalage plus proche de l'équilibre thermodynamique que celui observé juste après la dispersion ; il n'est donc pas surprenant qu'il soit plus faible.

Nous avons observé des objets (agrégats) de taille plus importante en présence de POE par diffusion de lumière. Ces observations nous amènent maintenant à observer la structure des suspensions de Laponite en présence de POE sous écoulement par rhéométrie optique afin de confirmer nos interprétations sur la taille et l'origine de ces agrégats.



## V.5 Mécaniques des gels de Laponite - POE

### V.5.1 Influence de la masse molaire

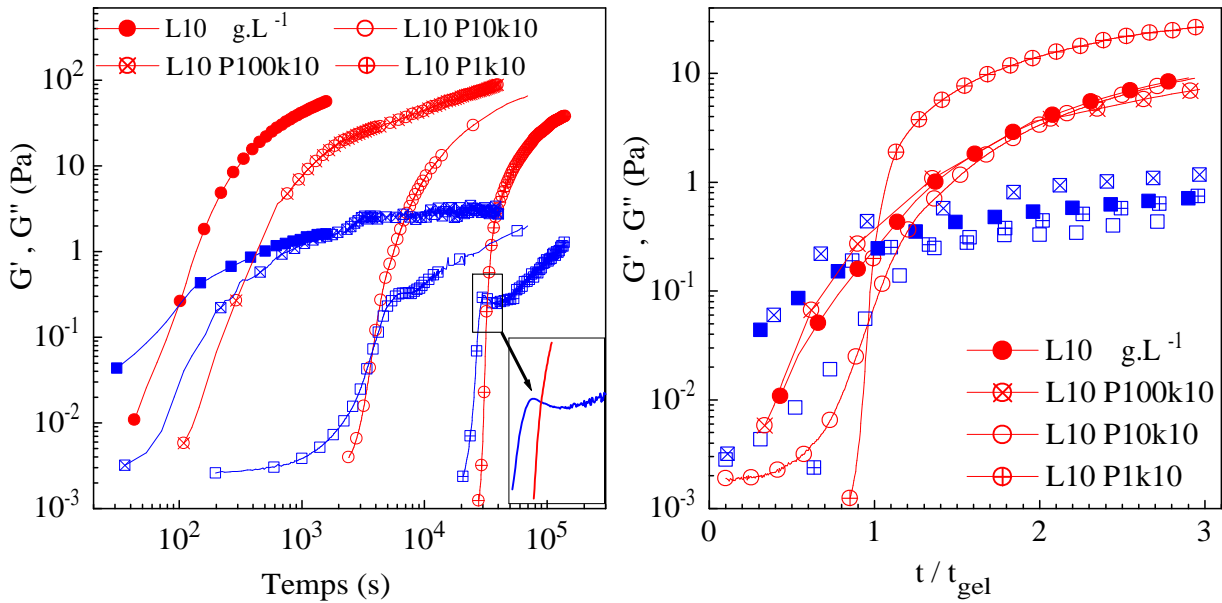


FIG. V.11:  $G'$  symboles ronds ;  $G''$  symboles carrés. (1) Cinétiques de gélification de suspensions de Laponite en présence de POE de différentes masses molaires. (encart : zoom sur les fluctuations de modules  $G''$ ) ; (2) Mêmes cinétiques portées en fonction du temps normalisé par le temps de gel.

Afin de constater que les résultats obtenus sur les suspensions diluées sont les mêmes, c'est-à-dire dans la prolongation de ceux concernant les suspensions concentrées, nous avons suivi par rhéométrie dynamique les cinétiques de gélification sur des systèmes à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Dans ces suspensions, nous avons également fixé la force ionique à  $10^{-2} \text{ M NaCl}$  pour les mêmes raisons que précédemment. Les mesures sont effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée avec le protocole de mesure développé précédemment pour rester dans le domaine linéaire. Nous avons porté sur la figure V.11(1) les modules  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps. On observe que le POE qui ralentit le mieux la cinétique est le POE de masse 1000. On voit également sur les suspensions qui contiennent du POE un module

de perte avec quelques perturbations, notamment juste après le croisement des modules (cf. encart sur FIG.V.11). Par ailleurs, nous avons normalisé le temps par le temps de gel sur la figure V.11(2). Afin d'y voir plus clair, nous n'avons tracé les traits entre les valeurs des modules que pour les modules  $G'$  sur cette figure. On observe alors que les modules  $G'$  sont identiques, sauf le module  $G'$  avec le POE 1 000 dont la croissance est plus abrupte au point de gel.

Aux alentours de ce point, la suspension avec le POE se situe dans une zone de déformation où la contrainte appliquée affecte un peu les modules (cf. encart sur FIG.V.11(1)). La déformation casse quelques liaisons faibles (tout en conservant l'élasticité du matériau et donc n'affecte pas  $G'$ ) et permet ainsi une dissipation d'énergie plus grande dans le gel, qui se traduit par une augmentation momentanée du module  $G''$ .

Quel que soit le POE utilisé, il ralentit la gélification des suspensions. Sur la figure V.11(1), le POE 1000 est celui qui protège le mieux stériquement les particules parmi ceux que l'on a utilisés. Ce résultat confirme l'idée que la longueur de chaîne favorise la formation des agrégats de particules pour des suspensions diluées comme pour des suspensions concentrées et donc favorise l'agrégation par rapport à un POE de plus faibles masses molaires.

## V.5.2 Résistance à la rupture du gel Laponite - POE

Nous avons réalisé la même expérience de résistance à la rupture que sur le gel de Laponite seule. Il s'agit ici d'un gel de Laponite ( $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-2}\text{M NaCl}$ ) en présence de POE de masse 10 000 ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) de module  $G'$  égale à 6 Pa au début de l'expérience. Nous avons appliqué des paliers de contraintes avec une acquisition de la valeur de la déformation au bout d'une minute entre 0.1 et 5 Pa. La figure V.12 présente la résistance à la rupture de ce gel en comparaison avec la rupture d'un gel de Laponite seule. Nous avons effectué un deuxième passage sur le gel dont le module  $G'$  était à 3.5 Pa contre 6 Pa au premier passage ; la rupture intervient à plus faible contrainte mais le gel s'est déformé un peu plus avant la rupture.

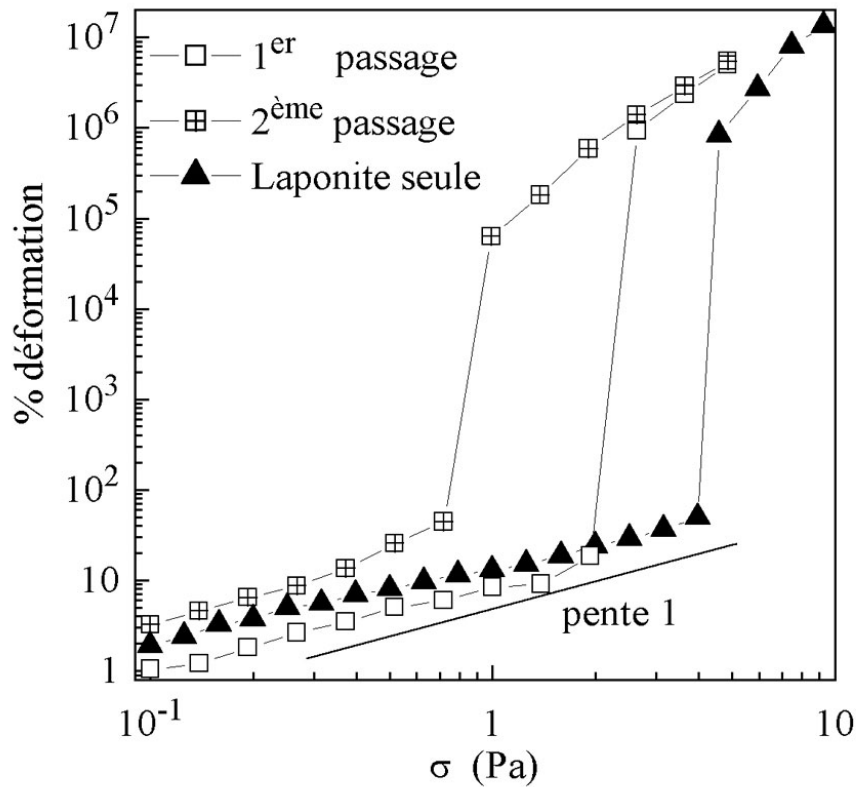


FIG. V.12: Contrainte à la rupture d'un gel de Laponite à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ M NaCl}$  avec  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de POE 10 000.

Lors du premier passage, bien que le gel de Laponite en présence de POE se soit déformé autant qu'un gel de Laponite seule avant la rupture, il s'est fracturé à une contrainte plus faible (2 Pa au lieu de 4 Pa). Ce gel est plus fragile et donc plus sensible à la contrainte appliquée. Cette relative fragilité du gel en présence de POE peut expliquer les fluctuations dans les modules  $G''$  observées lors des cinétiques de gélification. Sous la même contrainte, lors des mesures des modules pendant la gélification, aucune fluctuation dans les suspensions de Laponite seule n'est observée alors qu'en présence de POE, on observe des fluctuations sur le module de perte.

## V.6 Propriétés optiques sous écoulement en présence de POE

### V.6.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés sans ajout de sel et les solutions sont filtrées avant le mélange. Nous avons fixé la concentration de Laponite à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et les concentrations de POE de 10 à  $400 \text{ g.L}^{-1}$  suivant la masse molaire. Les masses molaires utilisées vont de 2 000 à  $100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Après 24h de mélange, les échantillons sont analysés en rhéométrie classique pour déterminer leur viscosité et en rhéométrie optique pour étudier leur comportement en biréfringence ainsi que l'évolution de l'angle d'orientation sous écoulement. Le comportement optique des suspensions en présence du POE est représenté sur les figures V.13 à V.17.

### V.6.2 Influence de la concentration en POE

Quelle que soit la masse molaire du POE, le comportement optique des suspensions présente un comportement générique en présence de quantités croissantes de POE. Avant de le commenter, il est utile de rappeler que dans les conditions considérées (même aux concentrations en POE les plus fortes), la contribution optique du POE est totalement négligeable devant celle de la Laponite. Il faudrait atteindre des taux de cisaillement supérieure à  $100 \text{ s}^{-1}$  pour déceler une contribution du POE au signal. Elle est dans ce cas (le plus défavorable) au moins 10 fois inférieure à la contribution de la Laponite.

Lorsque de faibles concentrations en POE ont été utilisées, on note une diminution légère de la biréfringence par rapport à la Laponite seule. En fonction du taux de cisaillement, on retrouve l'équivalent optique d'un comportement newtonien. L'angle reste à  $45^\circ$  et la biréfringence croît linéairement avec le taux de cisaillement. A des concentrations plus fortes, les suspensions montrent une biréfringence supérieure à celle de la Laponite seule et l'angle dévie de  $45^\circ$  à hauts gradients. Quand la concentration est encore aug-

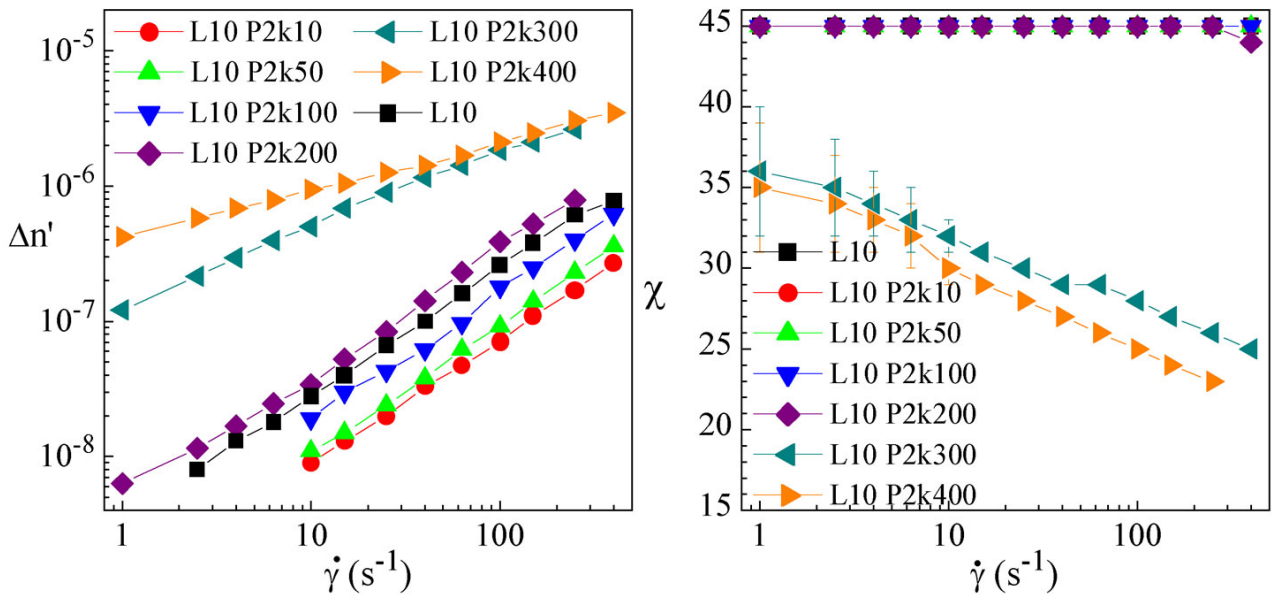


FIG. V.13: Biréfringence et angle d'orientation des suspensions de Laponite et de POE 2 000 sans sel après 24h de mélange.

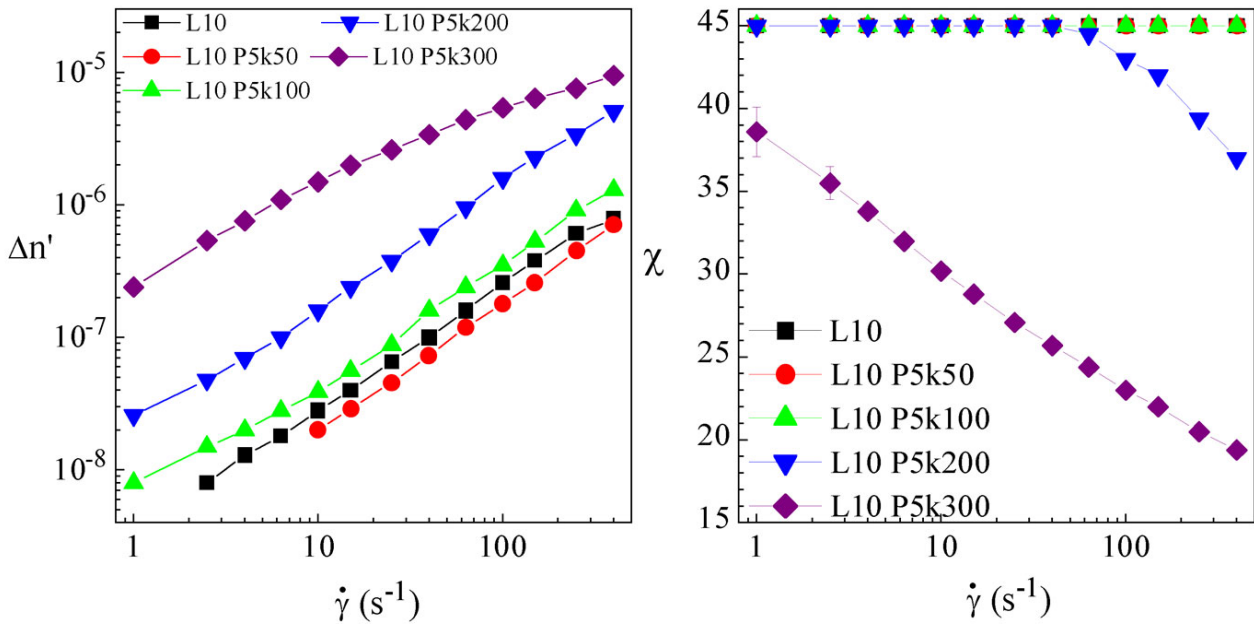


FIG. V.14: Biréfringence et angle d'orientation des suspensions de Laponite et de POE 5 000 sans sel après 24h de mélange.

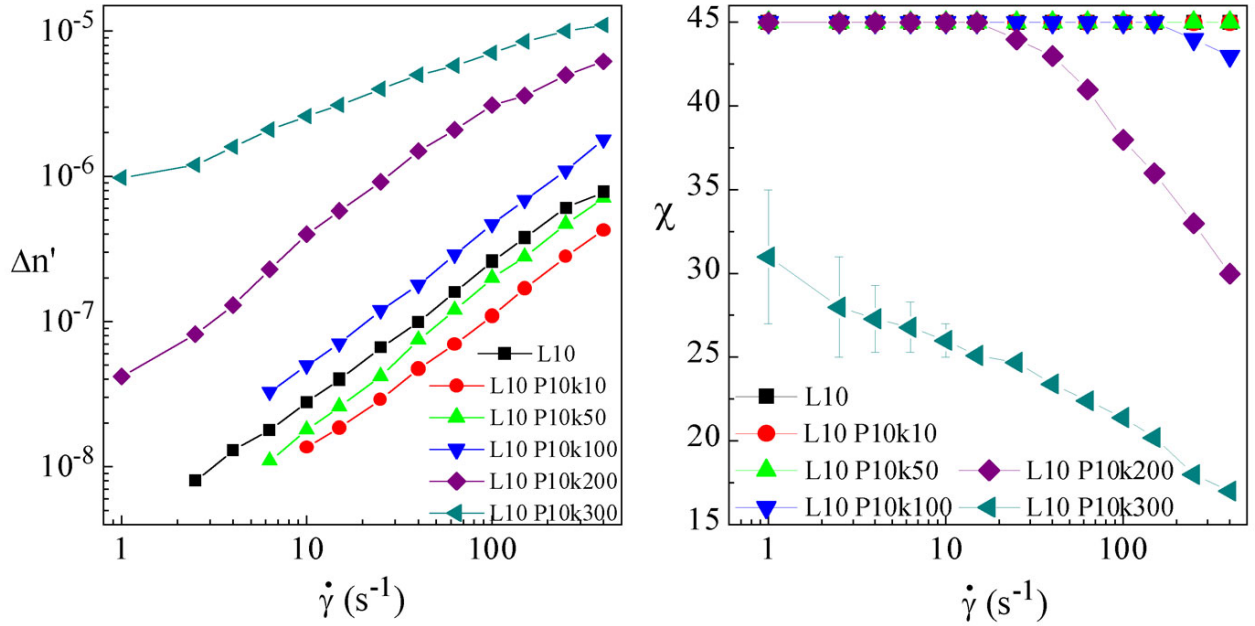


FIG. V.15: Biréfringence et angle d'orientation des suspensions de Laponite et de POE 10 000 sans sel après 24h de mélange.

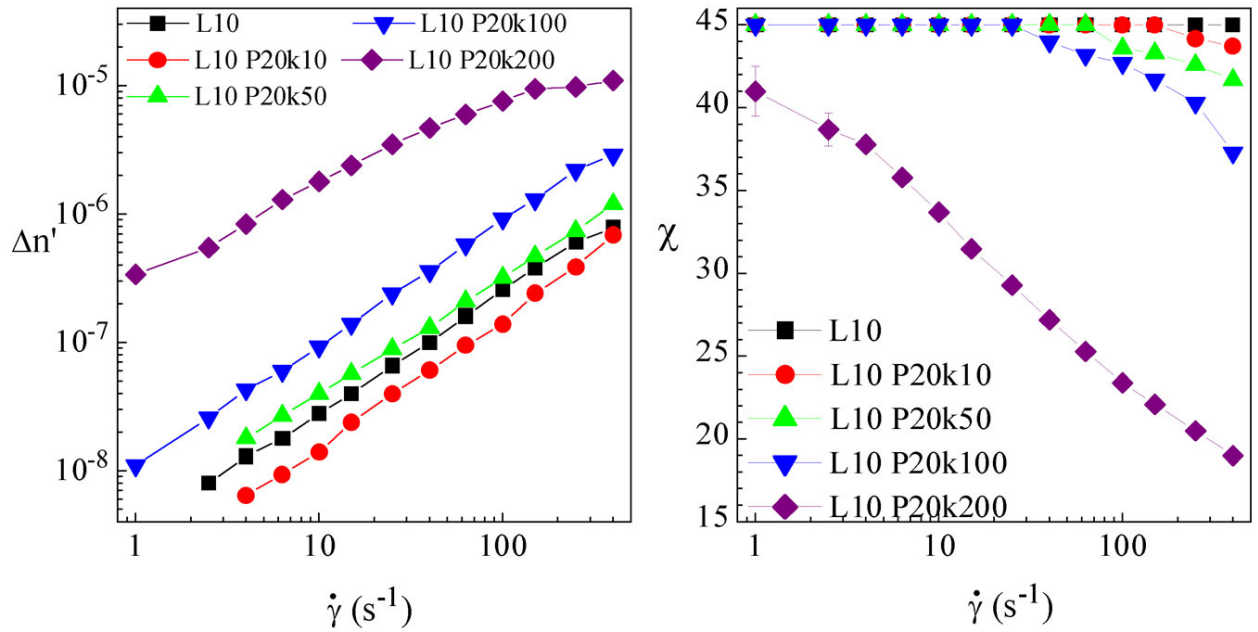


FIG. V.16: Biréfringence et angle d'orientation des suspensions de Laponite et de POE 20 000 sans sel après 24h de mélange.

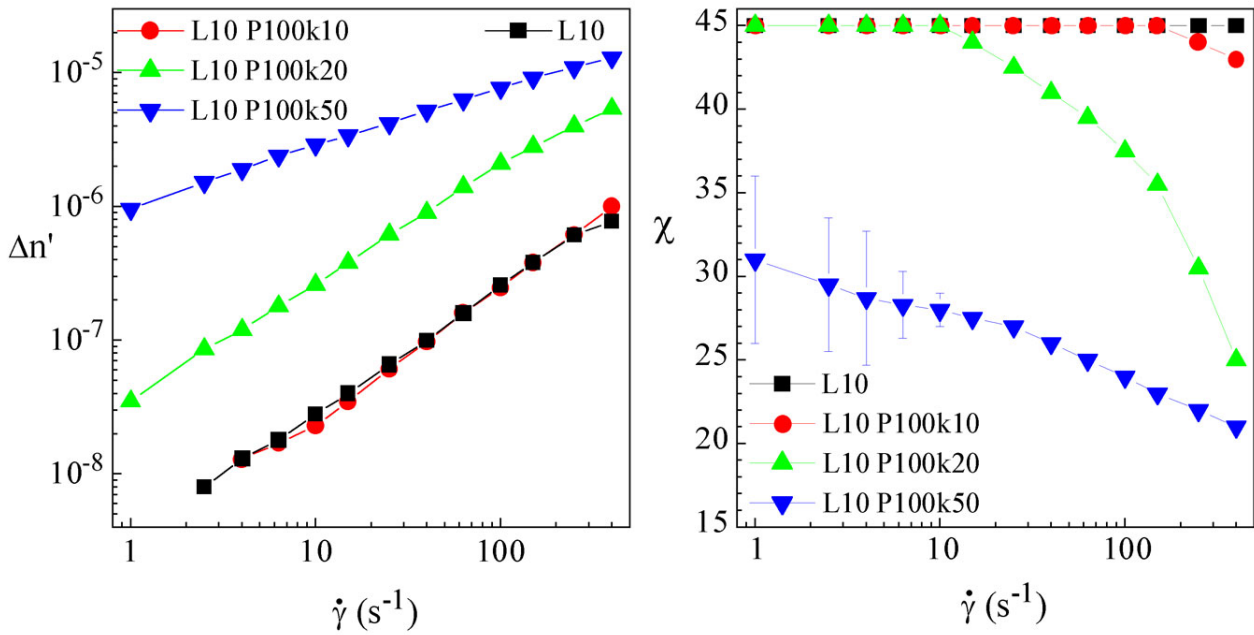


FIG. V.17: Biréfringence et angle d'orientation des suspensions de Laponite et de POE 100 000 sans sel après 24h de mélange.

mentée, le comportement dévie du cas newtonien, c'est-à-dire montre des valeurs élevées de  $\Delta n$  à bas gradients, une croissance plus lente de  $\Delta n$  avec  $\dot{\gamma}$  et un angle qui diminue fortement sur toute la gamme de gradients de vitesse considérée.

La figure FIG.V.18(1) montre la biréfringence à 2 taux de cisaillement (10 et 100  $\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la concentration en POE. Il est facile de voir que plus la masse molaire est élevée, plus l'augmentation de biréfringence apparaît à de faibles concentrations. L'augmentation de la biréfringence lorsque la concentration en POE est élevée peut s'interpréter par une augmentation de la viscosité de la solution, qui augmente les forces hydrodynamiques à taux de cisaillement donné. C'est pour cela que nous avons normalisé  $\Delta n$  par la viscosité du milieu suspendant, c'est-à-dire par la viscosité d'une suspension de POE de même concentration et à même  $\dot{\gamma}$  lorsque le milieu est rhéofluidifiant (cf. FIG.V.18(2)). On remarque que la biréfringence dans le cas des suspensions newtoniennes (faibles concentrations et masses molaires) n'est influencée que par la viscosité du milieu. Dans les cas rhéofluidifiants, une influence supplémentaire intervient sur la biréfringence

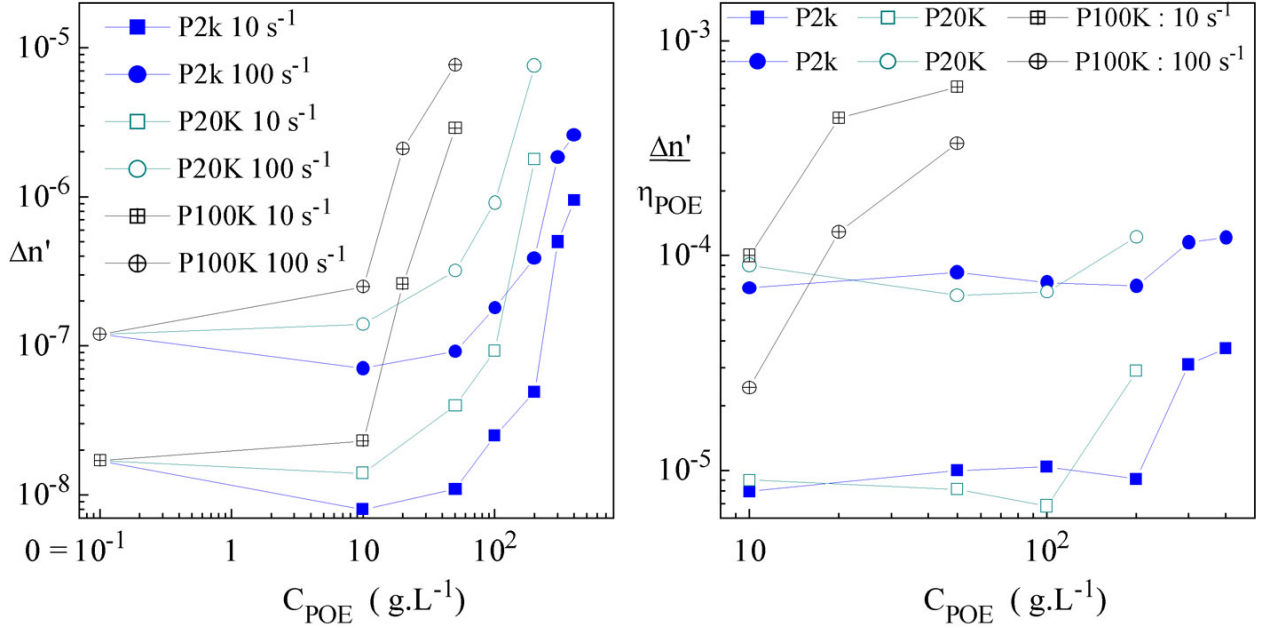


FIG. V.18: (1)  $\Delta n$  de suspensions de Laponite avec du POE de masses molaires 2 000, 20 000 et 100 000 à 10 et 100  $s^{-1}$  en fonction de la concentration en POE. (La suspension sans POE est représentée par le point se situant à 0.1  $g.L^{-1}$  de POE sur l'échelle logarithmique); (2) mêmes  $\Delta n$  normalisées par la viscosité d'une suspension de POE à la même concentration.

et notamment à bas gradients et pour les masses molaires élevées. On note qu'à forte concentration, l'augmentation de viscosité du milieu suspendant ne peut plus à elle seule expliquer la différence de comportement optique. Lorsque le POE est de plus forte masse, on note une dépendance forte avec la concentration qui n'est que partiellement due à l'augmentation de viscosité.

Ce comportement optique des suspensions est analogue au comportement mécanique. En effet, nous avons normalisé la viscosité des suspensions par celle d'une solution de POE de même concentration (pour  $\dot{\gamma} = 10 s^{-1}$ ) et porté cette viscosité réduite en fonction de la concentration (cf. FIG.V.19). Cette représentation permet de voir l'augmentation de la viscosité due à l'agrégation des particules d'un point de vue mécanique. Si l'effet de la masse molaire sur la concentration qui provoque l'agrégation du système (particules + polymère) est très faible jusqu'à 20 000, on constate qu'à 100 000, ce phénomène apparaît à une concentration environ 10 fois plus faible. On note que l'agrégation des particules



influence à peu près au même moment l'optique et la mécanique mais qu'elle agit plus significativement sur la mécanique des suspensions. Ceci pourrait indiquer que lorsque la concentration en polymère augmente, on tend à se rapprocher de l'orientation maximale des particules.

### V.6.3 Influence de la masse molaire du POE.

La masse molaire joue essentiellement un rôle sur la concentration critique où apparaît le changement de régime (croissance non linéaire de  $\Delta n$  avec  $\dot{\gamma}$ ). Plus la masse est élevée, plus la concentration correspondante est basse. La figure V.20(1) illustre par exemple l'augmentation de biréfringence avec la masse molaire pour des solutions à  $50 \text{ g.L}^{-1}$  de POE. On constate que pour le POE de masse 100 000, la croissance de  $\Delta n$  avec  $\dot{\gamma}$  n'est plus linéaire, contrairement à ce qui est observé aux plus faibles masses. Cela se traduit sur l'angle d'orientation par un angle déjà très bas dès les premiers taux de cisaillement (cf. FIG.V.20(2)).

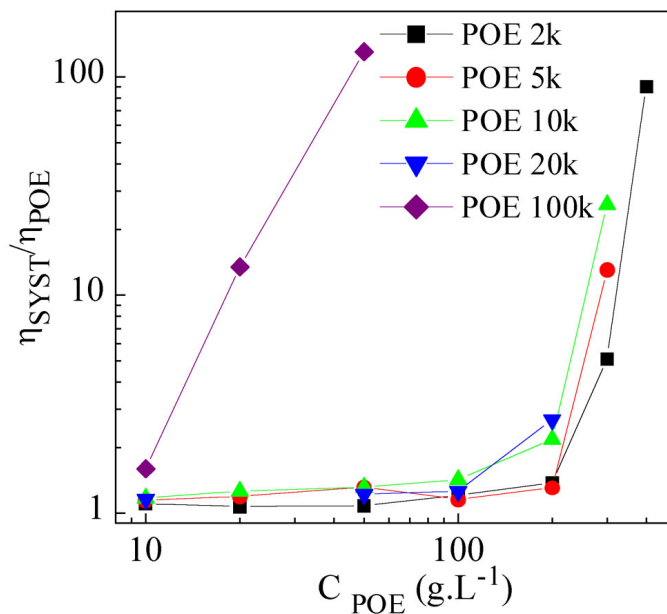


FIG. V.19: Viscosité réduite (à  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ ) des suspensions de Laponite en présence de POE en fonction de la concentration en POE.

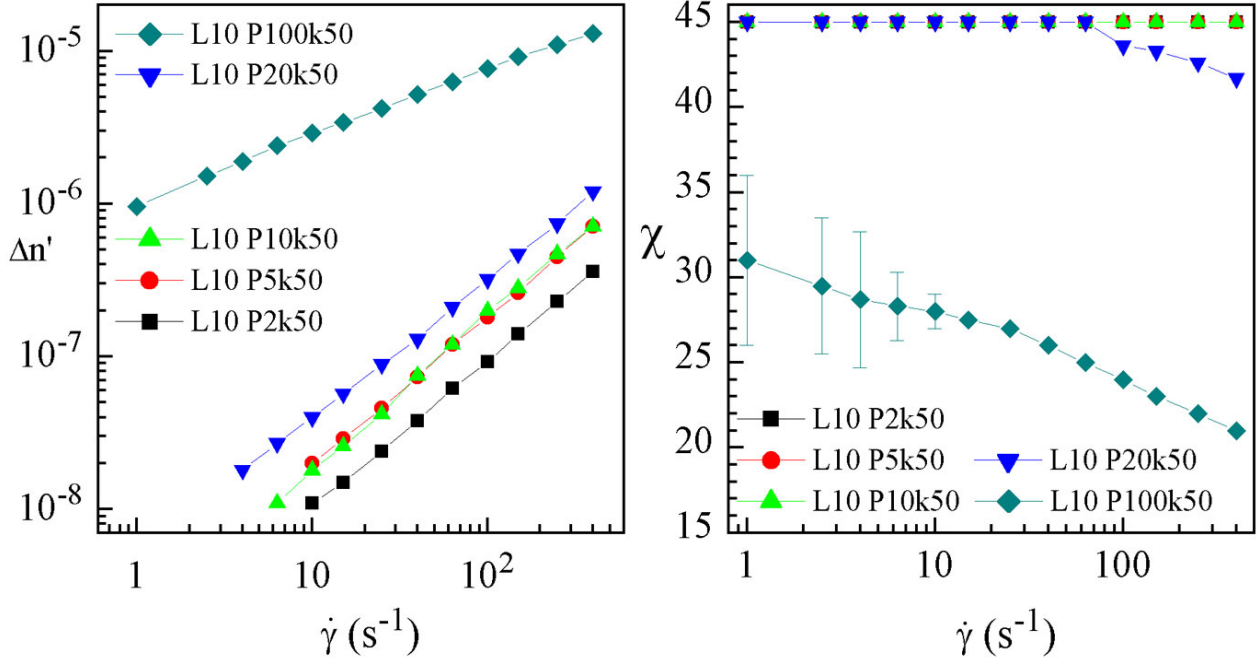


FIG. V.20: (1) Biréfringence et (2) angle d'orientation des suspensions de Laponite avec 50  $g.L^{-1}$  de POE de différentes masses molaires.

#### V.6.4 Loi tensio optique

La validité de la loi tensio optique est testée sur la figure V.21 pour toutes les suspensions étudiées. On remarque, sur cette figure, que la loi tensio optique est vérifiée dans un grand nombre de cas. Elle n'est plus applicable (pente  $\neq 1$  dans la représentation bilogarithmique) dans les suspensions possédant une forte concentration en POE.

La figure V.21 montre qu'il existe un coefficient tensio optique indépendant (au premier ordre) de la concentration et de la masse molaire du POE. Cependant, on observe que certaines suspensions associées aux plus fortes concentrations, vérifient la loi tensio optique mais avec un coefficient différent et supérieur. Les cas les plus significatifs sont reportés sur le tableau V.3.

Ce tableau montre que pour des POE suffisamment longs mais pas trop concentrés pour éviter la formation d'un "gel", le coefficient tensio optique augmente légèrement avec la concentration en POE (accroissement de 10% quand on passe de 10 à 20  $g.L^{-1}$  de POE

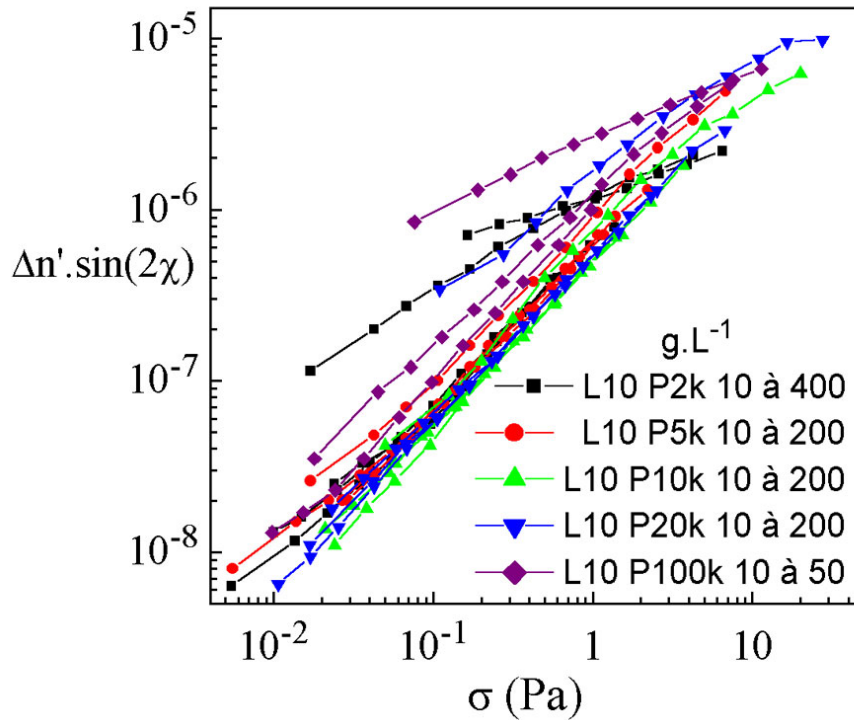


FIG. V.21: Evolution de la loi tensio optique de toutes les suspensions de Laponite contenant du POE après 24 heures de mélange.

Echantillon (g.L <sup>-1</sup> )	$C_{TO}$ (Pa <sup>-1</sup> ) (10 <sup>-7</sup> )	Erreur standard (10 <sup>-7</sup> )
Lap 10 P5k 200	4.52	±0.06
Lap 10 P10k 200	3.90	±0.05
Lap 10 P20k 200	8.43	±0.02
Lap 10 P100k 10	5.10	±0.002
Lap 10 P100k 20	5.80	±0.008

TAB. V.3: Coefficients tensio optique  $C_{TO}$  pour des suspensions de Laponite non agrégées en présence de POE de différentes masses molaires et de concentrations.

100 000). De même aux concentrations élevées (200 g.L<sup>-1</sup>) et faibles masses molaires, on note également une légère augmentation de ce coefficient. Le phénomène correspond précisément au moment où la biréfringence n'est plus simplement gérée par la viscosité du milieu suspensé (cf. FIG.V.18(2)). On peut interpréter ce phénomène par l'apparition de

pontage interparticulaire que génère une coopérativité de l'orientation des particules. Le coefficient tensio optique du POE étant de 3 ordres de grandeurs ( $2 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ ) inférieurs à celui des Laponites, on peut pratiquement exclure que le phénomène observé provient d'une contribution de l'orientation des chaînes de POE.

### V.6.5 Interprétations

On a vu précédemment que le POE ralentissait l'agrégation des particules mais que des masses molaires trop grandes formaient des agrégats par pontage. Dans les conditions de préparation (sans sel), l'agrégation est donc défavorisée. On remarque d'ailleurs qu'un grand nombre de suspensions vérifie la loi tensio optique. On a donc dans l'ensemble des suspensions de particules pas ou peu agrégées.

Nous avons noté que les suspensions faiblement concentrées en POE montraient une biréfringence inférieure à celle de la Laponite seule. Ceci n'est qu'un artéfact du vieillissement (agrégation) relativement rapide de cette suspension. Si on considère une suspension à 1% mais contenant du PPI pour s'assurer des particules isolées, cette anomalie disparaît. Ceci montre bien que de faibles quantités de POE ralentissent l'agrégation des particules (au même titre que le PPI).

Dans des concentrations supérieures en POE, l'augmentation de biréfringence s'interprète simplement par l'augmentation de viscosité du milieu suspendant. Cet effet se prolonge partiellement à des concentrations encore plus fortes où du pontage apparaît. Nous avons pu mettre alors en évidence une augmentation du coefficient tensio optique que nous avons attribué à une coopérativité de l'orientation des particules. Lorsque les systèmes sont encore plus concentrés et se présentent pratiquement comme des gels, la loi tensio optique ne s'applique plus. On peut évoquer alors la formation d'agrégats de particules pontées par des chaînes de POE dans lesquels l'orientation des particules devient voisine de l'orientation maximale. Ces agrégats sont (comme dans les gels de Laponite seule) partiellement morcelés par des taux de cisaillement élevés.

Il est intéressant de noter que l'angle d'orientation atteint des valeurs plus basses

à hauts gradients en présence de POE. Ceci montre le renforcement des interactions élastiques entre particules dues à l'introduction du polymère. Cet effet est d'autant plus marqué que la masse molaire ou la concentration du polymère augmente.

$M_{POE}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	2 000	5 000	10 000	20 000	100 000
$C^*$ (g.L <sup>-1</sup> )	150	70	41	24	6.5

TAB. V.4: Concentration d'enchevêtrement  $C^*$  du POE selon sa masse molaire.

Ensuite, on arrive dans un régime de rhéofluidification des suspensions lorsque la concentration en POE augmente. On se situe toujours dans ces suspensions, nettement au dessus de la concentration critique d'enchevêtrement du POE (cf. TAB.V.4). Dans ces régimes de fluidification, les particules sont saturées en POE mais ce dernier est également dans un régime enchevêtré. Le POE adsorbé sur les particules et le POE libre coopèrent dans l'orientation des particules sous cisaillement. Cette coopérativité est faible dans le cas du POE de masse 2 000 car la biréfringence n'augmente pas énormément et l'angle d'orientation ne descend pas beaucoup par rapport aux suspensions contenant les autres masses molaires. Par contre, dans ce régime de concentration en POE, lorsque la masse molaire augmente, les particules s'agrègent par l'intermédiaire du POE et sont plus ou moins liées entre elles par l'intermédiaire du POE. Cette hypothèse est plausible lorsque l'on regarde l'angle d'orientation de ces agrégats. Le cisaillement casse les agrégats de Laponite. C'est pourquoi l'angle tend vers une limite ( $\sim 25^\circ$ ) (cf. FIG.IV.7(2) et FIG.IV.15(2)). Or, en présence de POE, lorsque les particules sont agrégées, l'angle d'orientation chute jusqu'à  $15^\circ$ , c'est-à-dire que le cisaillement oriente des agrégats plus gros puisque le taux de cisaillement et les particules sont les mêmes. Le POE maintient les agrégats entre eux par l'intermédiaire des chaînes enchevêtrées.

Schmidt et al. [100], [102] ont réalisé une étude de biréfringence optique sur des suspensions de Laponite (30 g.L<sup>-1</sup>) et de POE de masse  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> (de 10 à 50 g.L<sup>-1</sup>) en géométrie plan-plan. Les auteurs remarquent une diminution de biréfringence suivie d'une augmentation au delà d'une contrainte critique (600 Pa). Cependant, ils n'observent pas

de changements de régime d'un point de vue mécanique. Ils en concluent que la biréfringence est plus sensible aux effets orientationnels qu'à la rhéologie. Les auteurs expliquent le changement de sens de variation de la biréfringence par une biréfringence négative de la particule qui s'exprime dès les faibles taux de cisaillement, alors que la biréfringence, due à l'élongation du polymère, est positive et n'intervient que lorsque le cisaillement est suffisant pour étirer le polymère. Il existe, selon Schmidt et al. un équilibre dynamique d'adsorption / désorption pour expliquer la formation du réseau entre la Laponite et un POE de masse  $10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  dans les systèmes Laponite/POE. Schmidt et al. ont également déterminé l'orientation des particules sous écoulement par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) [100], [103] et montrent que les particules dans leurs réseaux de polymères enchevêtrés orientent leur plan dans le plan vitesse-gradient de cisaillement.

Les contraintes qu'ils mesurent ( $100 < \sigma < 1500 \text{ Pa}$ ) dans leurs suspensions sont très nettement supérieures aux nôtres ( $\sigma < 30 \text{ Pa}$ ) dans lesquelles il n'y a pas de formation d'un réseau macroscopique avec les POE que l'on a utilisés (les chaînes sont trop courtes) et où seule l'orientation des particules intervient. Une telle disposition des particules engendrerait une biréfringence très faible dans notre géométrie de mesure (Couette). Cela n'empêche pas la coopérativité dynamique d'adsorption / désorption de la Laponite et du POE [100] et également de permettre la formation d'agrégats de Laponite de taille relativement importante.

## V.7 Conclusion

L'étude des suspensions de Laponite en présence de POE a été menée sur une large gamme de masses molaires et de concentrations en POE. Nous avons dans un premier temps déterminé les proportions dans lesquelles le POE s'adsorbe sur les particules de Laponite pour trois masses molaires différentes (2000, 10 000 et 20 000). Ceci nous a permis de montrer la forte affinité du POE envers la Laponite.

Nous avons montré également que le POE ralentit l'agrégation des particules. ceci a été

établi à la fois dans les suspensions diluées par diffusion de lumière et dans les suspensions plus concentrées par rhéologie. Nous avons pu montrer que la protection des particules par le POE possède une efficacité optimale pour des chaînes d'environ  $5\,000\text{ g.mol}^{-1}$ . Pour les fortes masses, on observe la formation d'agrégats contenant à la fois des particules et des chaînes de POE pontant les particules. Ce phénomène conduit à la formation d'un gel.

La concentration en POE joue un rôle similaire dans le sens où, lorsque la concentration en POE est suffisante (au delà de  $C^*$ ), la formation d'agrégats est favorisée par l'intermédiaire des chaînes adsorbées et celles libres mais enchevêtrées.

Nous avons vu par ailleurs que, contrairement au pyrophosphate, le POE affecte la structure des suspensions. L'intensité diffusée augmente au fur et à mesure que la masse molaire du POE augmente, ce que nous interprétons par un phénomène de pontage (d'autant plus efficace que la masse augmente) qui crée des surconcentrations locales en particules. La dimension fractale des agrégats diminue légèrement quand la concentration en polymère augmente ; on peut concevoir ceci comme une conséquence de ces surconcentrations locales ou par le fait que la structure n'a pas encore atteint son équilibre.

La rhéométrie optique a permis de montrer qu'aux faibles concentrations en polymères (et de façon quasi indépendante de la masse molaire (jusqu'à  $10^5\text{ g.mol}^{-1}$ ), les particules individuelles ou sous la forme de petits agrégats s'orientent sous l'effet du cisaillement (comme en l'absence de POE). La présence de POE dans le milieu dispersant augmente la viscosité et contribue donc à une augmentation de l'orientation.

En revanche, à des concentrations plus fortes (et ce d'autant moins élevées que la masse molaire augmente), nous avons pu mettre en évidence une augmentation de l'orientation à contrainte donnée. Ceci s'interprète comme la manifestation d'un pontage entre les particules et d'une coopérativité dans leur orientation. Le degré d'élasticité des suspensions augmente fortement lorsque la concentration et la masse du POE augmentent.

Après avoir étudié l'ajout de deux additifs dans les suspensions de Laponite et étudié leurs influences sous de nombreux aspects, nous allons maintenant discuter plus généralement la structure des suspensions de Laponite.

# VI

## Discussion générale - Conclusion : Structure des suspensions de Laponite

### Sommaire

---

<b>VI.1 Suspensions de Laponite : Verre ou gel ?</b> . . . . .	<b>164</b>
VI.1.1 Rappels bibliographiques . . . . .	164
VI.1.2 Arguments en faveur du verre répulsif . . . . .	164
VI.1.3 Arguments en faveur de l'agrégation des particules . . . . .	165
<b>VI.2 Discussion</b> . . . . .	<b>166</b>
VI.2.1 Suspensions diluées . . . . .	166
VI.2.2 Suspensions concentrées et gels de Laponite. . . . .	168
<b>VI.3 Rôle des additifs - Comportement rhéo-optique</b> . . . . .	<b>172</b>
<b>VI.4 Conclusion générale</b> . . . . .	<b>174</b>

---



## **VI.1 Suspensions de Laponite : Verre ou gel ?**

### **VI.1.1 Rappels bibliographiques**

Un grand nombre d'auteurs et d'équipes travaillant sur les suspensions de Laponite s'interrogent sur la nature de la structure de la phase gel. Deux hypothèses s'opposent. La première selon laquelle le gel de Laponite serait un gel provenant d'une agrégation des particules. L'agrégation plus ou moins rapide en fonction de la concentration en particules et la force ionique est suivie d'une percolation et de la formation d'un gel. Cette hypothèse est soutenue par un certain nombre d'équipes (Van Olphen [55], Laporte ind. [35], [36], Tawari et al. [49], Neumann et al. [23], [104], [105], Lockhart [54], Zhivkov et al. [93], Pignon et Magnin [44], [91], [106], Nicolai et Cocard [40], [59] [107], [108]).

La deuxième hypothèse consiste à attribuer la formation du gel de Laponite à la répulsion électrostatique des charges négatives en quantité importante sur les faces (Avery [26], Mourchid et Levitz [32], [109], [22], [31], [110], Kroon [80], [79], Bonn et al. [42], [43], [111], [112], [113]). La phase verre colloïdale des suspensions de Laponite est supposée débiter dès de très faibles fractions volumiques (0.5% et moins).

### **VI.1.2 Arguments en faveur du verre répulsif**

Plusieurs arguments étayent l'hypothèse de la formation d'un verre et vont à l'encontre de celle d'un système connecté par percolation.

1. Les facteurs de structure observés sont homogènes sur des dimensions plus grandes que le diamètre des particules.
2. La microscopie électronique ne montre presque pas de connections entre les particules.
3. L'état gel peut redevenir liquide par dilution.
4. La pression osmotique augmente lorsque la concentration en Laponite augmente et ainsi, l'intensité diffusée décroît.

5. L'intensité diffusée décroît avec le temps, indiquant que le système devient plus homogène.

### VI.1.3 Arguments en faveur de l'agrégation des particules

Cependant, d'autres observations sont difficiles voire impossibles à concilier avec la formation d'un verre.

1. Si la force ionique est augmentée, les distances d'interactions électrostatiques diminuent, si bien que la transition sol/gel devrait se déplacer vers les plus fortes concentrations en Laponite. Sur les diagrammes en faveur de la formation d'un verre, le gel est observé plutôt à faibles concentrations quand la force ionique augmente (cf. FIG.I.7). Cette observation est en parfaite contradiction avec la formation d'un verre colloïdal formé par répulsion électrostatique.
2. Même si le gel peut redevenir sol par dilution, la redispersion est très longue sans agitation (plusieurs heures). Cela semble incompatible avec une répulsion forte des particules les unes par rapport aux autres.
3. L'intensité de la lumière diffusée par les suspensions de Laponite est seulement indépendante du vecteur d'onde à faibles forces ioniques et fortes concentrations en Laponite. Récemment, il a été montré que la dépendance en  $q$  de la lumière diffusée augmente avec la diminution de la concentration et de la force ionique [107]. Cette dépendance en  $q$  peut être interprétée en terme de longueur de corrélation  $\xi$  qui augmente avec la diminution de la force ionique et de la concentration. Pour des distances plus grandes que  $\xi$ , les dispersions sont homogènes. En dessous, on observe une structure fractale. La dépendance en  $q$  se développe avec une vitesse qui décroît quand la force ionique augmente.
4. Les propriétés mécaniques de la transition sol/gel sont compatibles avec un processus de percolation.[40]

## VI.2 Discussion

### VI.2.1 Suspensions diluées

Nous avons montré l'influence de la force ionique sur la formation de structure de Laponite à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  (cf. FIG.III.3 et FIG.III.4). Juste après une bonne dispersion des particules, l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion  $q$  est plate sur notre gamme de  $q$  accessible montrant ainsi que les particules sont individualisées (cf.  $2 \text{ g.L}^{-1}$  au bout de 2 heures sur la figure III.25(1)). Avec l'ajout de sel, l'intensité augmente et elle ne peut être due qu'à l'augmentation de la taille d'objets présents dans la suspension. Ensuite, on mesure une dépendance de l'intensité diffusée avec une pente voisine de 2 caractéristique de la dimension fractale d'agrégats. La structure des suspensions diluées dans ces conditions et après ces observations ne peut être causée que par l'agrégation.

L'ajout de PPI sur des suspensions diluées ralentit l'agrégation malgré la présence d'une force ionique importante imposée par NaCl ou le PPI lui-même (cf. FIG.IV.2). Plus la quantité de PPI augmente, plus l'agrégation est ralentie. Le PPI est même capable de désagréger les particules de Laponite (cf. FIG.IV.5). Si on admet l'agrégation des particules, on comprend l'influence exponentielle du NaCl (cf. FIG.III.4). Pour s'agréger, deux particules doivent se rapprocher et passer la barrière de répulsion électrostatique importante de leur face. Cette énergie d'activation peut demander beaucoup de temps pour être atteinte mais décroît rapidement lorsque la force ionique augmente. Les liaisons entre particules sont des liaisons électrostatiques faibles car elles sont le produit d'une répulsion électrostatique face-face et d'une attraction électrostatique bord-bord ou bord-face. Le PPI en se fixant sur les sites positifs diminue l'attraction des particules entre elles. L'affinité du PPI envers les sites positifs de la Laponite est plus grande que la force des liaisons formées entre particules car en l'ajoutant à une suspension déjà agrégée, il fait à nouveau apparaître la répulsion électrostatique expliquant la désagrégation des particules (cf. FIG.IV.5).

Récemment, deux études effectuées sur des suspensions diluées de Laponite ont été

menées par biréfringence électrique transitoire (BET). Cette technique permet d'observer la relaxation des particules de Laponite à l'arrêt d'un champ électrique et donne une distribution des tailles des objets présents. Le champs électrique appliqué permet d'orienter les objets jusqu'à l'échelle de la particule. Zhivkov et al. [93] déterminent l'existence de particules isolées (25-30 nm) et d'autres objets de tailles plus importantes (95 nm) dans des suspensions de Laponite à  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces suspensions sont dispersées à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  par ultrasons pendant 5 minutes puis filtrées sur  $0.2 \mu\text{m}$ . Ils attribuent les objets de 95 nm à des piles d'agrégats car ils montrent que l'anisotropie optique de ces objets est plus faible que l'anisotropie électrique et donc que ces objets sont compacts. Ils concluent sur le fait qu'il n'y a pas d'agrégation dans ces suspensions.

Les auteurs ont filtré la solution quelques minutes après la dispersion. Or, nous avons montré que la dissociation des particules est un phénomène lent (plus de 100 heures). Par ailleurs, il est certain qu'à ces concentrations ( $0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ), l'agrégation des particules est extrêmement lente. Les objets qu'ils ont observés sont effectivement des piles de particules pas encore bien dispersées donc de faible anisotropie optique. Les auteurs ont également effectué des mesures sur des suspensions à 1 et  $10 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite mais les signaux électro optiques sont trop compliqués à déconvoluer pour être exploitables. Une autre équipe, Bakk et al. [114] ont effectué les mêmes mesures sur des suspensions de Laponite allant de 1 à  $8 \text{ g.L}^{-1}$ , en ajoutant du sel NaCl de 0 à  $4.10^{-3} \text{ M}$ . Les suspensions sont dispersées dans une solution salée, sont non filtrées, non conditionnées à l'abri de l'air et étudiées environ 70 jours après la dispersion. Les auteurs affirment que la BET est peu sensible aux impuretés. On remarque sur l'échantillon à  $8 \text{ g.L}^{-1}$  sans ajout de sel que les tailles observées sont de l'ordre de celle de la particules (33 nm distribution étroite). Par contre, sur les échantillons à 1 et  $2 \text{ g.L}^{-1}$  contenant  $10^{-3} \text{ M}$  NaCl, les objets observés sont plus gros (80 et 71 nm avec une distribution large des tailles). Les auteurs concluent que les particules s'agrègent pour former des agrégats mais restent prudents car ils n'ont pas pris les précautions de préparation et de conservation des échantillons nécessaires aux suspensions de Laponite. Ces expériences de biréfringence électrique sont compatibles avec

le phénomène d'agrégation.

Nos expériences de biréfringence (à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de Laponite) d'écoulement mettent également clairement en évidence le rôle de l'agrégation des particules. Au premier ordre, le coefficient tensio optique est simplement proportionnel à la concentration en particules et indépendant de l'état d'agrégation. Ceci montre que la contribution optique de toutes les particules s'additionne et que les agrégats formés (qui restent de petite taille) sont de préférence de type liaisons bord-face étirées sous cisaillement. En effet, cette configuration est celle qui conduit à la plus forte augmentation de viscosité de la solution tout en respectant l'anisotropie optique (contrairement à une association bord-face rigide, les autres associations étant improbables).

## **VI.2.2 Suspensions concentrées et gels de Laponite.**

Nous allons reprendre et analyser les différents points qui sont en faveur de la formation d'un verre colloïdal.

1) *Les facteurs de structure observés sont homogènes sur des dimensions plus grandes que le diamètre des particules.* Soulignons ici que plusieurs expériences de diffusion de rayons X ont montré une forte augmentation de l'intensité mesurée aux petits vecteurs de diffusion, ce qui a amené un grand nombre de spéculations sur la structure à grande échelle ([32], [30], [79], [106]). Il est important de garder à l'esprit le fait que le facteur de structure donne des informations sur la position relative des particules. Mais à fortes concentrations, il ne nous apprend rien sur la connectivité. Cependant, l'intensité de lumière diffusée dans les gels conduit à des pics de corrélation, en diffusion de lumière, proches voire en dessous de l'inverse du diamètre du disque. Ces pics sont accompagnés d'une faible intensité diffusée aux  $q$  plus petits. Un ordre plus faible conduit à un pic plus large. On observe ces phénomènes sur les gels de Laponite à 10 et 15  $\text{g.L}^{-1}$  ( cf. FIG.III.7(2)). Expérimentalement, il est difficile de déterminer le facteur de structure interparticulaire. En effet, on ne peut décoreller le facteur de forme de la particule seule de son orientation et de la position des disques entre eux. La plupart des mesures des facteurs de structure

faites par diffusion des rayons X sont également perturbées par une faible quantité de gros agrégats. Aucune information actuelle déterminée par diffusion de rayonnement sur des gels concentrés de Laponite ne permet de confirmer ou d'infirmer la connectivité des particules.

2) *La microscopie électronique ne montre presque pas de connections entre les particules.* Les photos des suspensions de Laponite sont obtenues par cryofracture et représentent une coupe en deux dimensions de la dispersion des particules[32]. Des lignes fines sont observées et sont compatibles avec l'épaisseur et la longueur d'une particule. Il n'y a malheureusement pas de particules dans le plan de coupe. On ne peut toutefois pas conclure sur la structure en trois dimensions à partir d'une coupe en deux dimensions. Une coupe 2D d'une structure en aiguille ne montrerait que des points séparés et celle d'une structure "chateau de cartes" de disques ne montrerait que des lignes plus ou moins espacées de différentes longueurs compatibles avec les images montrées en référence.

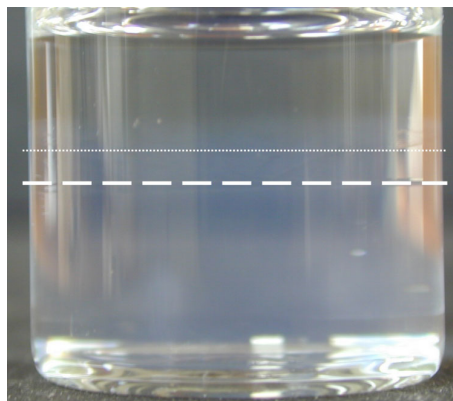


FIG. VI.1: *Regonflement faible d'un gel de Laponite à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  deux mois après un ajout de  $\sim 100\%$  en volume d'eau ; gros pointillé : niveau du gel avant ajout d'eau ; petit pointillé : niveau du gel après 2 mois et plus.*

3) *L'état gel peut redevenir liquide par dilution.* La mesure des modules des gels par rhéométrie démontre l'existence de temps de relaxation longs prouvant que la restructuration du gel est possible. Ces relaxations sont compatibles avec l'agrégation et confirment que les liens formés sont faibles et non irréversibles. Deux expériences sur ce point ont

été réalisées. Nous avons préparé une suspension à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  sans ajout de sel. Nous avons laissé le temps au gel de bien se former (30 jours). Nous avons ajouté ensuite environ 100% d'eau en volume au dessus du gel. Nous avons attendu un certain temps et observé qu'après 2 mois (prise de la photo) et même plusieurs mois au delà, le gel n'a regonflé que de 10 % environ en volume (cf. FIG.VI.1). Le trait pointillé inférieur donne le niveau du gel avant l'ajout, alors que le trait en pointillé au dessus représente le niveau atteint. On remarque sur la photo une partie bleuâtre au dessus du 2<sup>ème</sup> niveau. Une faible quantité d'agrégats macroscopiques qui se sont détachés du gel sont présents à la surface du gel et sont responsables de cette épaisseur grise.

Le gonflement de 10-15% n'est généré que par la pression osmotique. Les liaisons entre particules sont réversibles mais suffisamment fortes pour résister à la pression osmotique apportée par l'ajout d'eau. Un gel relativement jeune (juste après l'apparition du gel rhéologique) dont les liaisons sont fortes aux petites échelles mais encore fragiles à l'échelle macroscopique "regonfle" avec un ajout de solvant. En fait, dans le cas d'un gel jeune, l'eau gonfle et sépare les petits agrégats qui vont pouvoir se réorganiser entre eux et reformer un gel s'il n'est pas trop dilué. Cela explique pourquoi une suspension très fraîchement gélifiée donne l'impression qu'elle "regonfle" alors que le même gel plus âgé ne gonflera pas ou peu.

Afin de bien nous rendre compte de la force des liaisons, nous avons préparé une suspension à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ M NaCl}$  puis prélevé une fraction de la suspension à différents moments (2, 4 et 6 jours). Nous avons dilué cette solution d'un facteur 100. A 6 jours, la suspension est très proche du point de percolation. La pression osmotique est toutefois importante et suffisante pour "casser" les agrégats. Nous avons ensuite suivi la décroissance de l'intensité diffusée à  $q^{-1} = 183 \text{ nm}$  de ces prélèvements par diffusion de lumière (cf. FIG.VI.2). Lorsque la suspension est jeune (2 jours après), les agrégats sont petits et fragiles et leur dissociation est rapide (on est au niveau de l'intensité finale dès le début de l'expérience; A 4 puis 6 jours, les agrégats formés sont plus gros et plus structurés. L'intensité juste après la dilution est plus élevée dans ces échantillons que celle diluée

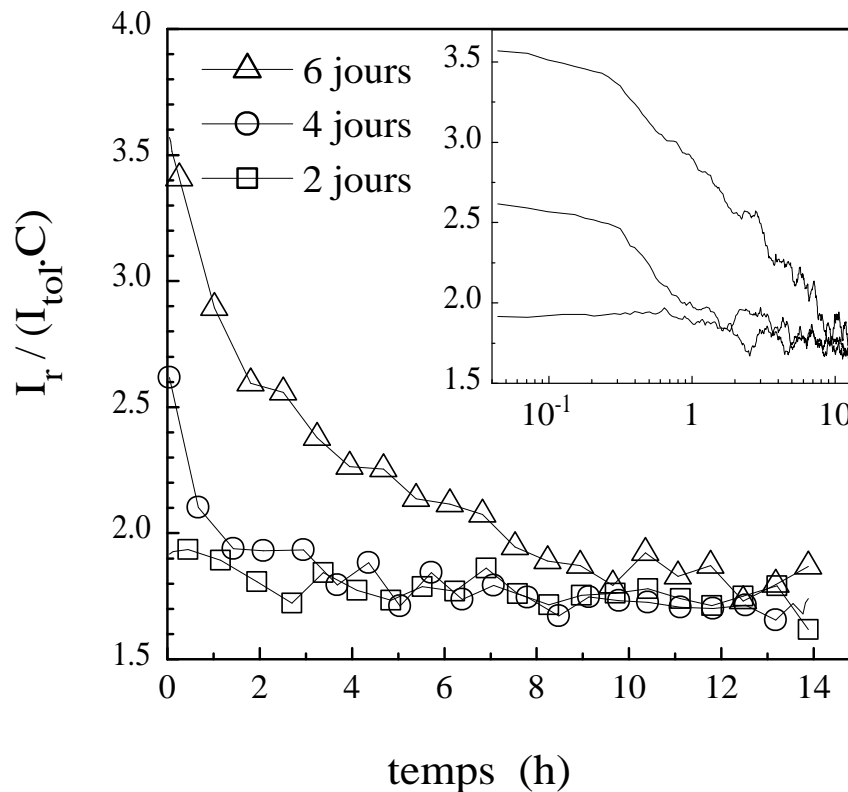


FIG. VI.2: Evolution de l'intensité diffusée au cours du temps par la dilution d'un facteur 100 d'une suspension à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  à différents temps de prélèvement.

après 2 jours et elle diminue de plus en plus lentement avec le temps car les agrégats sont plus gros et leur déstructuration est plus lente (jusqu'à 10h pour celle à 6 jours). C'est une des preuves les plus convaincantes de l'agrégation. Cette expérience complète celle réalisée sur la série de déstructuration de gels de Laponite fraîchement formés (cf. FIG.III.27) où un gel jeune et cisailé met plus de temps à se restructurer que le même gel un peu plus âgé et cisailé (cf. FIG.III.28).

4) La pression osmotique augmente lorsque la concentration en Laponite augmente et ainsi, l'intensité diffusée décroît. L'augmentation de pression osmotique lorsque la concentration en Laponite augmente confirme la présence de la répulsion électrostatique et voudrait inhiber l'idée d'agrégation. Cependant, il est vrai que les répulsions créent une barrière d'énergie qui ralentit l'agrégation mais qui ne va pas nécessairement l'arrêter. Il



est reconnu que tout processus d'agrégation contrôlé par la diffusion est ralenti par une barrière d'énergie.

5) *L'intensité diffusée décroît avec le temps.* Une diminution de l'intensité est incompatible avec l'agrégation. Cependant, nous avons montré dans le chapitre III qu'après la mise en solution de la poudre, la dissociation des particules est un processus lent (cf. FIG.III.1) et bien visible sur les suspensions diluées et partiellement sur les suspensions concentrées ( visible pendant 100 h à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et pendant 10 h à  $20 \text{ g.L}^{-1}$ ). Ce processus intervient bien avant l'agrégation et la diminution d'intensité que l'on observe avec le temps n'est due qu'à la lente dissociation des particules.

Nos expériences et l'argumentation que nous venons de développer plaide donc en faveur de l'agrégation des particules et prouve la formation d'un gel plutôt que d'un verre répulsif.

### **VI.3 Rôle des additifs - Comportement rhéo-optique**

Les deux additifs (PPi et POE) interagissent fortement avec les particules et ralentissent très significativement l'agrégation. La structure des agrégats est identique en présence comme en l'absence de PPi par contre, le POE tend à générer des agrégats moins denses sur une large échelle spatiale. Le comportement sous cisaillement montre que dans les systèmes peu ou pas agrégés, on observe l'orientation de particules individuelles ou d'agrégats de petite taille. La figure VI.3(1) montre que le coefficient tensio optique est au premier ordre indépendant de la nature de l'additif. Dans les suspensions plus fortement agrégées, qui n'ont cependant pas percolé dans la mesure où une viscosité limite à bas gradients peut être observée, le comportement est alors différent suivant la nature de l'additif.

Dans la figure VI.3(2), nous comparons des suspensions qui possèdent une courbe d'écoulement voisine (cf. FIG.VI.4). Il apparaît très clairement que l'orientation des particules (seule espèce très majoritairement responsable de la biréfringence dans ces systèmes)

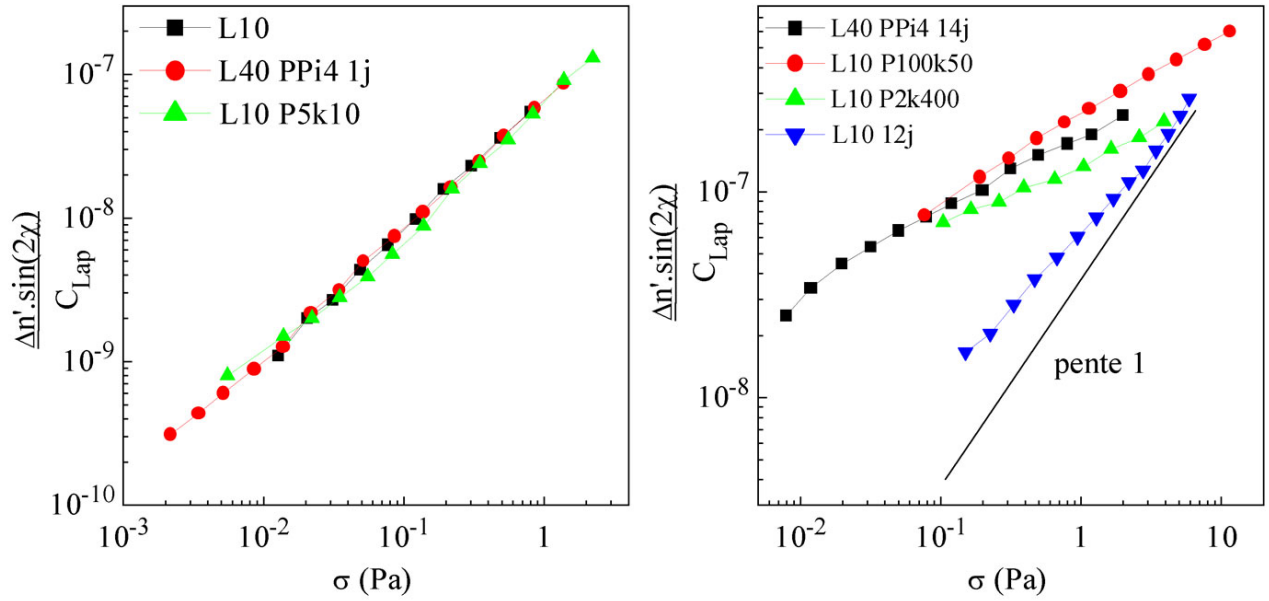


FIG. VI.3: (1) Loi tensio optique pour différentes suspensions de Laponite en présence de différents additifs ; (2) Evolution de plusieurs suspensions relativement agrégées en présence ou non d'additifs où la loi tensio optique ne se vérifie plus.

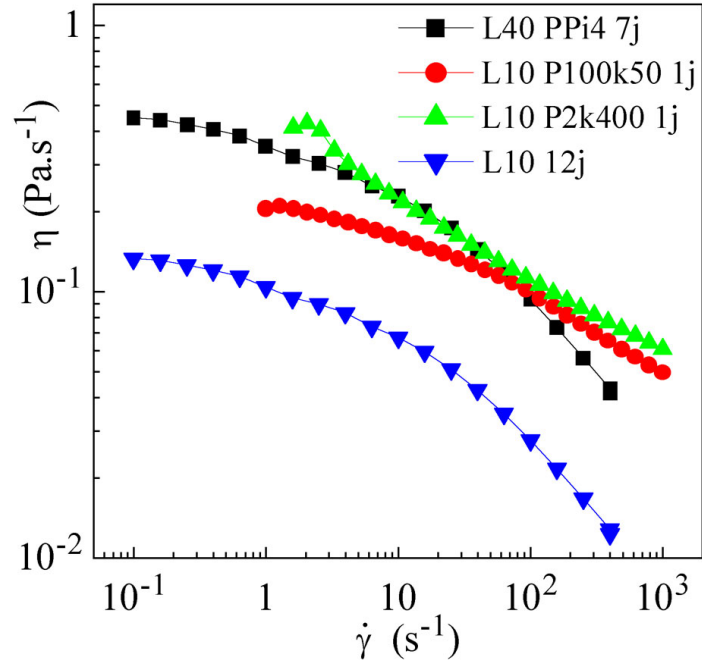


FIG. VI.4: Viscosité de différents systèmes de Laponite en présence d'additifs ou non et relativement agrégées.

varie d'un système à l'autre.

Une suspension très agrégée comme celle contenant du PPI à 4% en Laponite et au bout de 14 jours souligne une orientation élevée aux bas gradient. Elle résulte de la formation de gros agrégats de particules orientés par l'écoulement et qui peuvent présenter une biréfringence de forme. Quand le taux de cisaillement augmente la croissance de la biréfringence avec la contrainte est moins forte ; ceci est caractéristique d'agrégats qui sont partiellement rompus par le cisaillement et d'une contribution de forme qui diminue.

En présence de POE de forte masse, l'orientation des particules à forts gradients est relativement importante. Ce phénomène est attribué à la coopérativité de l'orientation des particules pontées par les chaînes de POE. Cette interprétation est également compatible avec la forte diminution de l'angle observée aux gradients élevés dans ces systèmes.

## **VI.4 Conclusion générale**

Cette thèse portant sur l'étude des suspensions de Laponite a permis de montrer clairement l'agrégation progressive des particules quel que soit le système (Agrégats fractals en suspensions diluées et gels agrégés en milieu concentré).

Après une étude sur l'influence de la concentration en particules et la force ionique créée par un sel monovalent sur la structure des suspensions, nous avons proposé un nouveau diagramme de phase des suspensions en tenant compte des temps d'équilibre nécessaires à chaque suspension. Dans ce diagramme, la nature de la phase sol est profondément remise en question, puisque nous avons systématiquement observé une sédimentation plus ou moins rapide d'agrégats.

Grâce à l'ajout d'additifs particuliers tels que le pyrophosphate, différents paramètres comme la force ionique et la concentration ont pris une nouvelle dimension dans la compréhension des phénomènes qui régissent la formation des suspensions de Laponite. En effet, nous avons montré qu'il est possible de contrer l'effet de force ionique d'un sel monovalent en ajoutant du pyrophosphate dans la solution. La réversibilité de l'agrégation a égale-

ment été montrée sur des suspensions diluées de particules, prouvant ainsi le caractère faible des liaisons entre les particules.

L'introduction de pyrophosphate nous a permis d'étudier des suspensions "concentrées" de Laponite en nous affranchissant (provisoirement dans le temps) de l'agrégation des particules. nous avons ainsi pu montrer que les particules isolées sont orientées par l'écoulement malgré de très petits nombres de Peclet. L'analyse du coefficient tensio optique semble indiquer une modification structurale de part et d'autre de 4% qui pourrait s'apparenter à la transition isotrope / nématique vue par des techniques différentes par certains auteurs.

Lorsque ces systèmes s'agrègent, l'analyse des résultats conduisent à proposer de préférence une agrégation de type bord-face compatible avec la distribution des charges à la surface de la particule plutôt qu'une agrégation de type bord-bord ou face-face. Toutefois, il est nécessaire d'introduire à ce modèle d'agrégation de type bord-face, une grande flexibilité des liaisons entre particules pour permettre une orientation préférentielle des particules les unes par rapport aux autres sous cisaillement et générer la biréfringence observée par rhéométrie optique. De plus, ce modèle est compatible avec la dimension fractale de 2 des agrégats.

L'ajout de POE aux suspensions a amené une contribution de répulsion stérique supplémentaire aux particules. Il permet de renforcer la protection des particules contre l'agrégation. L'adsorption forte du POE sur la Laponite a été montrée pour plusieurs masses molaires de POE. Par ailleurs, comme pour les suspensions en présence de pyrophosphate, nous avons montré que tant que le système ne s'agrège pas, les suspensions en présence de POE sont optiquement et mécaniquement identiques à celle de la Laponite seule. Nous avons cependant mis en relief la présence de pontage des particules par l'intermédiaire des macromolécules sous certaines conditions de concentrations et de masses molaires du polymère. Bien que le POE protège les particules, le pontage de celles-ci par le POE favorise néanmoins partiellement l'agrégation et affecte également la structure des agrégats à l'équilibre. Qui plus est, il ressort de nos expériences sous cisaillement, en régime tran-

site, que les agrégats formés en présence de polymères sont plus résistants et plus gros que ceux formés dans les suspensions de Laponite seule à taux de cisaillement équivalent.

En perspectives à ce travail, il serait intéressant de poursuivre les études réalisées sur le mode d'agrégation des particules et valider le modèle proposé. A cet égard, la confrontation quantitative des mesures optiques et mécaniques nous paraît indiquée. La contribution de la force ionique sur les suspensions pourrait également être clarifiée par l'utilisation de sels différents tels que des pyrosulfates ou des pyroborates qui devraient avoir une influence similaire à celle du pyrophosphate.

L'étude des suspensions de Laponite dans le POE fondu comme matrice nous semble un prolongement direct de ce travail. Les quelques essais que nous avons conduit sont encourageants (cf Annexe 3) et nous invitent à regarder plus en détails l'influence de la longueur de chaîne adsorbée, du taux de couverture modulable en introduisant une extrémité chargée positivement sur les chaînes de POE (cf. Annexe 1)

# Annexe 1 :

## Les PEG fonctionnalisés.

### 1 Présentation

L'étude sur la protection stérique par adsorption de Polyéthylène glycol ou PEG ou POE a montré que l'agrégation finit toujours par avoir lieu même si elle est considérablement ralentie. Nous avons alors pensé à renforcer la protection stérique en modifiant une des extrémités du POE par une charge positive, afin de former une brosse de polymère avec une extrémité fixée sur la particule par interaction électrostatique. Cette charge positive a pour but de renforcer l'adsorption du polymère en associant à ces caractères physiques (liaisons H, affinité particules-polymère...) un caractère ionique supplémentaire. La charge positive pourrait être apportée par un groupe ammonium quaternaire, d'où l'idée d'utiliser des amino-PEG. Il existe un produit commercial : la Jeffamine ou O,O'-Bis-(2-aminopropyl) polypropylène glycol-block-polyéthylène glycol-block-polypropylène glycol (cf. Fig1) qui est un copolymère à bloc :  $\text{NH}_2\text{-PPG-PEG-PPG-NH}_2$ . On peut l'apparenter à un PEG téléchélique avec des groupements amine à ses extrémités. Toutefois, ce n'est pas strictement la structure d'un PEG (les courtes séquences PPG présentent une affinité très différente vis à vis de l'eau) et son caractère difonctionnel n'est pas forcément l'idéal pour une adsorption sur une seule particule à la fois. Nous avons alors choisi, en collaboration avec Chantal Bonnans, de synthétiser des  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-PEG à partir de  $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-PEG commerciaux bien définis puis de les quaterniser. Nous avons

ensuite comparé l'adsorption de ces polymères avec ceux issus de la Jeffamine.

Plusieurs voies de fonctionnalisation des méthoxy-PEG sont décrites :

- La polymérisation directe d'oxydes d'éthylènes depuis un aminoalcoolate sous vide en milieu anhydre. Cette méthode fonctionne bien mais demande de grandes précautions, en particulier la protection du groupe amine [115], [116], [117], et un montage expérimental assez complexe. Il est également possible en milieu aprotique et sec d'avoir des amines primaires et secondaires sur l'extrémité du PEG sans passer par une étape de protection [118].
- Une autre voie consiste à former le groupe amine depuis la terminaison -OH du PEG. Il existe là encore un grand nombre de possibilités de synthèses (méthode d'Hofmann [119] ou synthèse de Gabriel [120]). Pour des raisons de simplicité et de préservation de la chaîne polymère, la réaction de Mitsunobu [121] a été choisie pour modifier l'extrémité hydroxylée des polymères. La réaction de Mitsunobu est très largement utilisée en chimie organique et permet d'obtenir des amines à partir d'alcools [122]. En ce qui concerne les polymères, la réaction a aussi été décrite pour la modification des extrémités du PEG en groupe thiol[123] mais n'a jamais été utilisée pour la préparation d'amino-PEG. La dernière étape pour arriver au polymère souhaité consiste à quaterniser le groupe amine avec de l'iodure de méthyle.

Ces modifications ont été réalisées sur des méthoxy-PEG de masses molaires 750, 2 000 et 5 000 g.mol<sup>-1</sup>, sur un PEG à deux extrémités hydroxyle de masse molaire 2 000 g.mol<sup>-1</sup> et sur la Jeffamine (de masse molaire environ 2 000 g.mol<sup>-1</sup>) pour la quaternisation. Nous avons enfin comparé l'adsorption sur la Laponite de l'amino-PEG de masse 2 000 quaternisé à une seule de ses extrémités et celle de la Jeffamine quaternisée.

## 2 Résultats

### 2.1 Caractérisation de la synthèse

La synthèse a été réalisée sur trois PEG à une extrémité hydroxyle de masses 750, 2 000 et 5 000 et un PEG hydroxytélchélique de masse 2 000. En présence de diisopropylidiazodicarboxylate (DIAD), et de triphénylphosphine, le phtalimide est alkylé selon le mécanisme de Mitsunobu suivant le schéma donné en figure 1, puis nous avons procédé à une hydrazinolyse des polymères 2. Nous obtenons alors les polymères précurseurs 3 possédant une amine primaire par extrémité fonctionnelle.

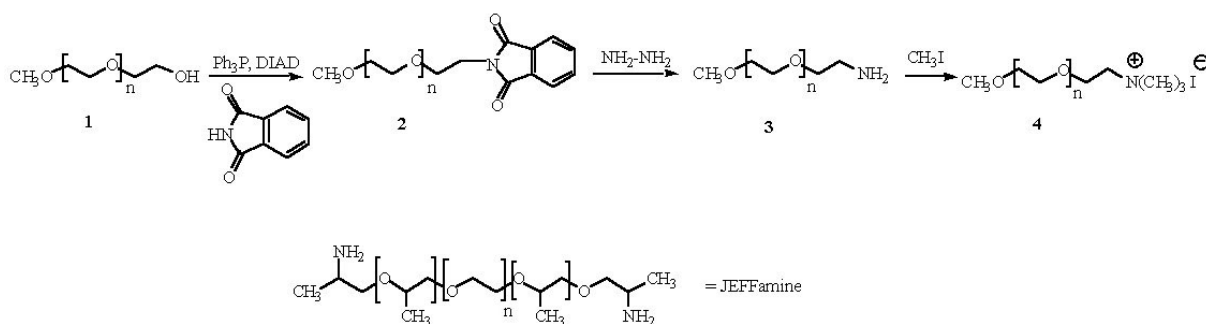


FIG. 1: Schéma de synthèse de la fonctionnalisation et formule développée de la Jeffamine.

Le premier intérêt de cette synthèse est sa grande simplicité. Elle ne requiert pas d'atmosphère inerte ou exempte de trace d'humidité; la purification est très aisée et le polymère est soluble dans l'eau, ce qui permet d'éliminer facilement les réactifs et les sous produits organiques restants.

La titration des amines se réalise avec une solution d'HCl 0.05N et du rouge de méthyle comme indicateur coloré [124]. Toutefois, le dosage des fonctions amine de nos précurseurs par cette méthode a échoué. Il est connu que les PEG s'agrègent dans l'eau [118] [125] et il est possible que lors de cette agrégation, les fonctions amine soient en partie masquées à l'intérieur des agrégats; la réaction de titration est faussée car elle n'intervient que partiellement par rapport au dosage d'une éthylamine par exemple. Toutefois, la caractérisation en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  permet de mettre en évidence et de quantifier les modifications du



groupe hydroxyle des PEG.

En RMN  $^1\text{H}$ , les déplacements chimiques des protons sont peu modifiés car ils concernent uniquement les extrémités de chaînes et beaucoup sont recouverts par le pic de la chaîne du PEG (3.60 ppm). Cependant, le pic du proton porté par le carbone en  $\alpha$  du OH apparaît à 3.7 ppm (cf. TAB.1), les protons en position  $\beta$  sont masqués par le pic de la chaîne du PEG (3.60 ppm). En RMN  $^{13}\text{C}$ , le pic du carbone portant l'hydroxyle fonctionnel devrait disparaître totalement sur le MeO-PEG-NH<sub>2</sub> alors que le pic du méthoxy reste identique aux deux polymères (cf. FIG.2). On voit sur les spectres que le pic du OH n'a pas totalement disparu. Son déplacement du pic de 0.2 ppm est un effet de dilution des OH liés par liaisons H portées par ce carbone. Une intégration du pic du C portant le OH par rapport au pic du méthoxy nous permet d'évaluer le taux de conversion de la réaction qui est supérieur à 95%. Le déplacement du carbone portant le groupe amine vers les hauts champs montre aussi que la modification est réalisée. Les positions des carbones sont reportées dans le tableau 2.

## 2.2 Isothermes d'adsorption

La figure 3 donne les résultats d'adsorption des PEG de masse 2 000, du PEG 2 000 terminé à une extrémité par un ammonium quaternaire, ainsi que les résultats de la Jeffamine de masse 2 000 et de la Jeffamine quaternisée. Lors des synthèses, on a travaillé sur une quantité assez faible de produits. Les mesures d'adsorption demandent une quantité de produit plus importante que celle obtenue par la synthèse. Aussi, le manque de temps nous a limités aux 4 polymères ci-dessus pour cette étude.

Si on compare les produits non fonctionnalisés, on constate que la Jeffamine elle-même s'adsorbe plus que le PEG de masse 2 000. La Jeffamine possède des blocs PPG moins hydrophiles que les blocs PEG. L'affinité de la Jeffamine pour la Laponite est donc plus forte que le PEG et la quantité adsorbée de Jeffamine est alors plus importante que celle du PEG. D'autres produits ont aussi été adsorbés sur la Laponite et notamment des tensioactifs non ioniques [126]. Ce sont des tensioactifs avec un bloc oxyéthylène de

		PEG-OMe	PEG-OMe	PEG-OMe	PEG
		750	2 000	5 000	2 000
PEG-OH	OH	3.50	2.65	2.20	2.65
	CH <sub>2</sub> -OH		3.70*		
	OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH		3.60*		
PEG-Nimido	CH <sub>2</sub> -N-	3.90 (t)	3.90 (t)	4.00 (t)	3.95 (t)
	OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N-	3.75 (t)	*	*	*
	Aromatiques	7.70-7.85	7.70-7.85	7.70-7.85	7.70-7.85
PEG-NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	2.85 (m)	3.05 (m)	3.05 (m)	2.90 (m)
	OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	3.45 (t)	3.35 (t)	3.30 (t)	3.30 (t)
PEG-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3.65 (s)	3.55(s)	3.20 (s)**	3.25 (s)**
	CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup>	4.00	4.00	4.05**	3.90**
	O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup>	3.80	*	*	*

TAB. 1: Déplacements chimiques caractéristiques en RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> résultants des modifications chimiques successives ; \* non visible car couvert par le pic de la chaîne de POE, \*\*Spectre réalisé dans D<sub>2</sub>O.

5 ou 8 unités et une chaîne aliphatique de 12 carbones nommées E<sub>5</sub>C<sub>12</sub> et E<sub>8</sub>C<sub>12</sub>. Les quantités maximales adsorbées pour ces produits sont respectivement de 2.30 et 1.29 g/g de Laponite. La quantité adsorbée de ces produits est plus importante que celle des PEG. Le caractère hydrophobe de la queue aliphatique est en grande partie responsable de cette adsorption importante. Le caractère plus hydrophobe de la Jeffamine par rapport au PEG explique l'affinité plus grande de la Jeffamine pour la Laponite et son adsorption plus forte que le PEG de même masse molaire.

D'autre part, en ce qui concerne les produits fonctionnalisés, la modification par quaternisation augmente significativement la quantité de polymère adsorbé sur les particules par rapport aux produits non fonctionnalisés. Cette augmentation est vérifiée aussi bien dans le cas du PEG modifié que dans celui de la Jeffamine modifiée. Néanmoins, la Jef-

	PEG-OMe 750	PEG-OMe 2 000	PEG-OMe 5 000	PEG 2 000
OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	60.9	61.92	61.98	61.93
O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	41.10	41.45	41.56	40.26

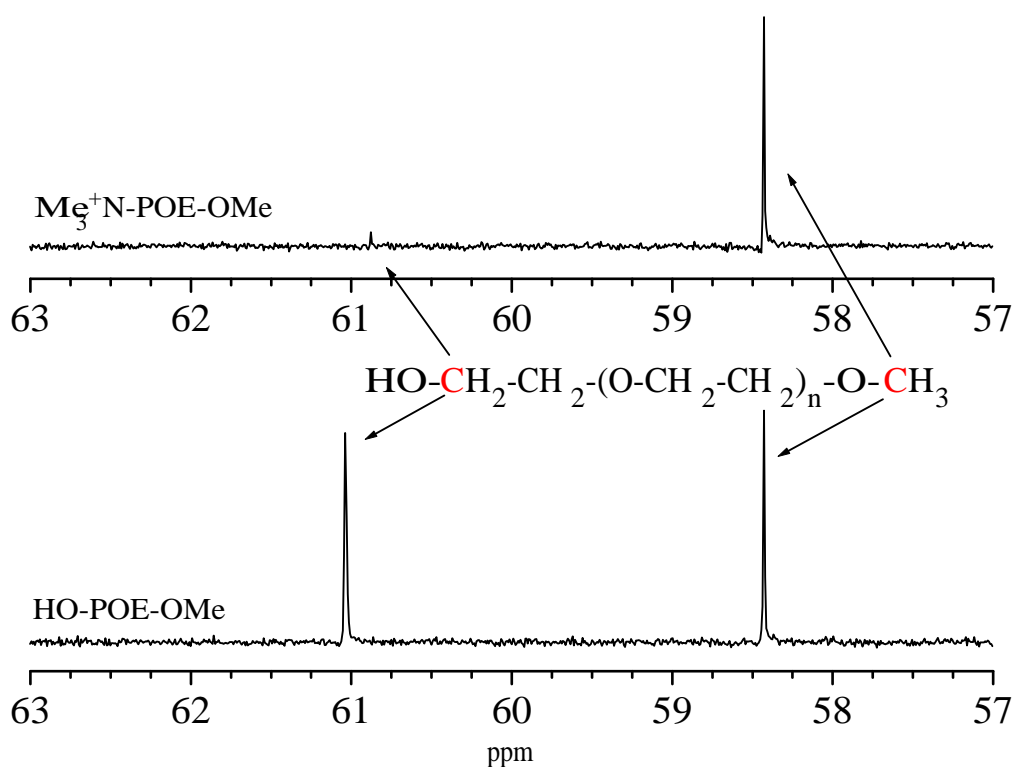
TAB. 2: Déplacements chimiques caractéristiques en RMN <sup>13</sup>C dans CDCl<sub>3</sub> du PEG-NH<sub>2</sub>.

FIG. 2: Déplacements chimiques des carbones des extrémités du methoxy-PEG 750 et du même polymère fonctionnalisé.

famine possède deux extrémités fonctionnelles contre une pour le PEG. La différence d'adsorption entre les polymères fonctionnalisés et ceux non fonctionnalisés permet de déterminer l'apport de la charge du polymère sur l'adsorption. La quantité de polymère adsorbé a plus que doublé pour le PEG (0.59 pour 1.41 fonctionnalisé), alors que pour la Jeffamine, la différence est plus faible malgré la présence des deux charges aux extrémités

(0.88 pour 1.72). La modification sur les PEG semble être plus efficace que celle réalisée sur la Jeffamine. La couverture en "brosse" par un lien électrostatique permet un taux d'adsorption plus fort qu'une adsorption physique. Lorsqu'il y a deux extrémités, il peut y avoir deux phénomènes. Soit les deux extrémités s'adsorbent sur la même particule, soit chaque extrémité s'adsorbe sur une particule différente. Dans les deux cas, la quantité adsorbée est moins importante que pour un polymère à une seule extrémité mais elle reste plus importante que l'adsorption du même polymère non fonctionnalisé.

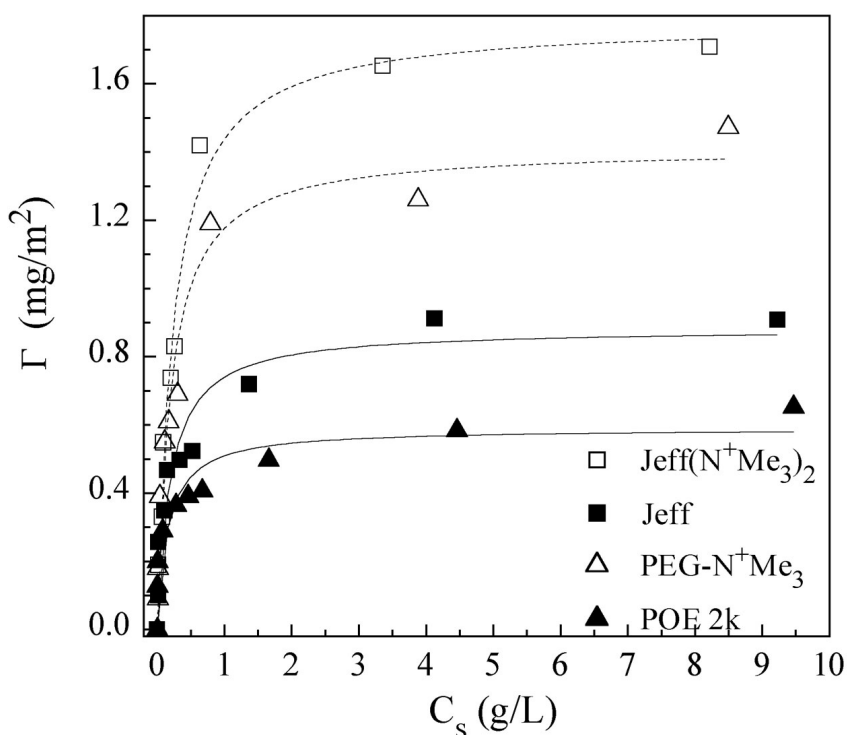


FIG. 3: Isothermes d'adsorption du PEG 2 000, 2 000 ammonium, de la Jeffamine et Jeffamine quaternisée sur la Laponite.

Si on suppose que la différence d'adsorption entre le POE de masse 2 000 et le même polymère quaternisée est due à des liaisons électrostatiques entre le polymère et la particule, on déduit que 170 chaînes sont adsorbées électrostatiquement par face de la particule. Si on considère la capacité d'échange ionique de la particule (0.95 meq / 100 g de Laponite), seulement 1/3 des ions sodium ont été remplacés par le POE, ce qui est en accord

avec une étude récente réalisée sur une Montmorillonite [11].

Il serait maintenant intéressant de comparer l'adsorption du polymère non fonctionnalisé et fonctionnalisé à une extrémité (cf. FIG.3) avec le même polymère fonctionnalisé à ses deux extrémités.

## 3 Partie expérimentale

### 3.1 Produits et méthodes d'analyses

Les Methoxy-PEG de masse 750, 2 000 et 5 000 et le PEG de masse 2 000 proviennent de chez Aldrich. La Jeffamine de masse 2 000 provient de chez Fluka. Une mesure du taux d'humidité révèle une humidité relative voisine de 0.2-0.3% pour chaque type de PEG et de la Jeffamine. Tous les PEG ont été séchés sous vide avant utilisation. La Jeffamine a été purifiée avant utilisation par reprecipitation dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la Jeffamine montre les pics caractéristiques de sa structure mais également d'autres signaux difficiles à attribuer et laisse penser que le produit n'est pas clairement défini. La présence des groupements amine terminaux ne permet pas de l'analyser par SEC car le remplissage des colonnes de chromatographie retient les amines dans les colonnes. La triphénylphosphine, le diisopropyldicarboxylate (DIAD), la phtalimide, l'hydrate d'hydrazine, et l'iodure de méthyle proviennent également de chez Aldrich.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été réalisés sur un spectromètre Bruker 200 ou 400 MHz avec le TMS comme référence. Les mesures d'adsorption sont effectuées par COT (Carbone Organique Total Shimadzu RID-6A) en mesurant par absorption infrarouge le  $\text{CO}_2$  résultant de la combustion totale de la matière organique contenue dans le surnageant après centrifugation des produits. La quantification est réalisée à l'aide d'une courbe étalon du même polymère dans la même gamme de concentration comme référence.

## 3.2 Mode Opérateur

### – Réaction de Mitsunobu :

Le mode opératoire a été décrit pour la préparation de la 2-octylamine [127] et adapté pour les polymères. Dans une solution de THF distillé (6ml) de POE (10 mmol) de phtalimide (15 mmol) et de triphénylphosphine (15 mmol) à température ambiante, on ajoute goutte à goutte une solution de DIAD en excès (15 mmol) dans du THF (15 mL). Une fois que la solution de DIAD a été ajoutée, on agite à température ambiante pendant une semaine. On évapore le solvant sous vide puis on redissout le produit dans l'eau. Le produit est filtré, la solution aqueuse lavée avec de l'éther et l'eau est évaporée au rotavapor. Le phtalimido-PEG est séché sous vide à 40°C.

### – Hydrazinolyse :

Le phtalimido-PEG (10 mmol) est traité pendant 3 à 4 h à reflux dans 100 ml d'éthanol avec 6.25g (100 mmol) d'une solution aqueuse d'hydrazine (80%). Ensuite, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré sur la solution refroidie jusqu'à l'obtention d'un pH 2-3 puis on filtre la solution. L'éthanol est évaporé et on ajoute une faible quantité d'eau puis de soude pour ramener le pH à 9-10. Le polymère est extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis la solution est séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient un polymère jaune très hygroscopique. Le produit est enfin séché sous vide à 40°C.

### – Quaternization :

Cette procédure est décrite en ref.[128] et appliquée aux amino-PEG. Un mélange d'amino-PEG (5 mmol), d'iodure de méthyle(15 mmol), de bicarbonate de sodium (15 mmol) dans du méthanol (environ 10 fois le volume de l'amino-POE) est chauffé à reflux et agité pendant 75h. 15 mmol d'iodure de méthyle sont rajoutés après 30h de réaction. La solution est filtrée puis évaporée et le solide obtenu est séché sous vide. Le résidu est redissout dans l'eau puis lavé deux fois à l'éther éthylique. Après évaporation, le produit est séché à 40°C sous vide.

### 3.3 Préparation des échantillons pour l'adsorption

Les échantillons sont préparés de la même façon que pour les isothermes d'adsorption déjà précédemment abordés. La force ionique est fixée à  $10^{-2}$ M NaCl, la Laponite est à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , les concentrations en polymères varient de 0.1 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et les échantillons sont centrifugés après 1 semaine d'adsorption à  $50\,000\text{g}$  pendant 30 min.

## 4 Conclusion et perspectives

Le but de ce travail a consisté à augmenter la quantité de PEG adsorbée sur les particules de Laponite. Nous avons choisi d'ajouter une charge positive sur une extrémité de la chaîne du PEG pour l'associer avec les charges négatives portées sur les faces des particules. Des groupements ammonium quaternaire ont été utilisés dans ce but. Après avoir étudié l'adsorption de la Jeffamine et de la Jeffamine quaternisée que l'on admet ressembler à un diamino-PEG quaternisé, nous avons choisi de synthétiser nous mêmes le polymère à partir de PEG commerciaux. La fonction amine précurseur a été introduite sur le PEG par la réaction de Mitsunobu. Sa grande simplicité de mise en oeuvre et son très bon rendement ont permis d'obtenir le PEG-amine puis le PEG-ammonium. Enfin, la mesure d'adsorption montre bien l'effet de la modification du PEG sur l'adsorption du polymère sur la Laponite.

Il serait maintenant intéressant d'étendre cette étude aux diamino-PEG et aux PEG de plus fortes masses ainsi que d'étudier la protection des particules par ces polymères en terme de cinétique d'agrégation, de structure de forme des agrégats et de comportement rhéologique en régime stationnaire et transitoire.

# Annexe 2 :

## Laponite-tensioactifs non ioniques.

### 1 Présentation

La stabilisation des suspensions étant un des objectifs de cette thèse, des essais avec un certain nombre de produits ont été réalisés. Les mélanges avec les tensioactifs cationiques (CTAB, etc...) ont donné une floculation quasi instantanée des particules en contact avec le tensioactif et ce, quelle que soit la concentration en tensioactifs. En ce qui concerne l'idée de protection contre l'agrégation, les essais se sont arrêtés là. Par contre, quelques essais sur des tensioactifs non ioniques ont donné quelques observations intéressantes. Il existe déjà des études réalisées sur les mélanges aqueux des mêmes tensioactifs non ioniques ( $C_{12}E_4$ ) et de Laponite. L'adsorption sur la Laponite en terme de quantité et d'épaisseur de tensioactifs adsorbés ou son caractère réversible ont été montrés par diffusion de neutrons [126] et sur d'autres matériaux inorganiques comme les kaolins [129]. Le but de cette annexe est seulement de montrer les quelques curiosités rencontrées lors de ces essais.

### 2 Conditions expérimentales

Nous avons utilisé le Brij 30 provenant de chez Acros ; il est composé d'un bloc alkyle de 12 carbones et d'un bloc éthylène glycol de 4 unités monomères :  $C_{12}H_{25}-(O-CH_2-CH_2)_4-OH$  ou  $C_{12}-E_4$ . Les concentrations en Brij ont été fixées à 0.1, 1 et 10  $g.L^{-1}$ . La



Laponite a été utilisée sans sel ajouté à deux concentrations :  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10 \text{ g.L}^{-1}$ .

### 3 Observations et Discussions

La dissolution à ces concentrations des tensioactifs dans l'eau conduit à une solution limpide légèrement bleutée. Le mélange de cette solution avec une solution de Laponite montre un léger trouble instantané indiquant que le tensioactif s'adsorbe sur la particule. La première observation notable est l'accélération de l'agrégation et de la gélification. Le gel de Laponite, du point de vue rhéologique, est apparu au bout de 7 jours environ, soit 4 à 5 fois plus rapidement qu'une dispersion de Laponite seule. Les suspensions à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite ont également sédimenté plus vite.

Mais, l'observation la plus inattendue est l'apparition, au bout de deux semaines, de cristaux en forme d'aiguille qui ont poussé à partir d'un point de nucléation en étoile dans les gels. (cf. FIG.1 et FIG.2). La forme et la fréquence des cristaux découlent d'un processus de nucléation-croissance. Plus la quantité de Brij est importante, plus le nombre de points de nucléation augmente. Ces points sont dus à des hétérogénéités du gel ou des poussières sur lesquelles démarre la germination. Leur absence du gel témoin de Laponite, la quantité croissante de cristaux avec la concentration en tensioactifs et la forme régulière des structures excluent un artéfact de préparation. De plus, après quelques semaines puis quelques mois, il apparaît une synérèse importante du gel. Cette synérèse est beaucoup plus prononcée en présence de tensioactifs que dans le gel de Laponite seule ( $\sim 30$  à  $40\%$  de contraction du gel avec le tensioactif contre environ  $1$  à  $4\%$  pour un gel seul) ce qui laisse également penser à de fortes réorganisations du gel.

Les mêmes cristaux apparaissent dans les suspensions à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite alors que des solutions de la même concentration en tensioactifs dans de l'eau pure et même à des concentrations supérieures ne cristallisent pas. Dans les suspensions à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  en Laponite, les cristaux ne sont pas structurés en étoile car ils poussent dans la phase sédimentée non gélifiée et de viscosité proche de l'eau. Ils poussent de la même façon à partir d'un point de

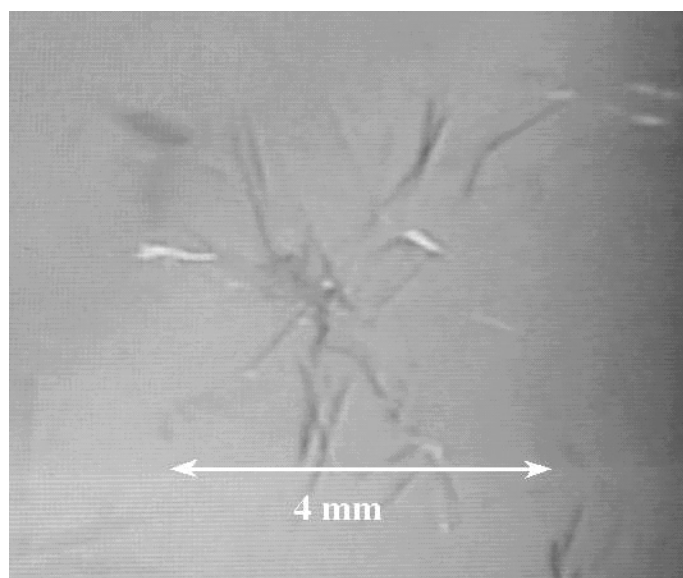


FIG. 1: Cliché d'un cristal de tensioactifs dans un gel de Laponite.

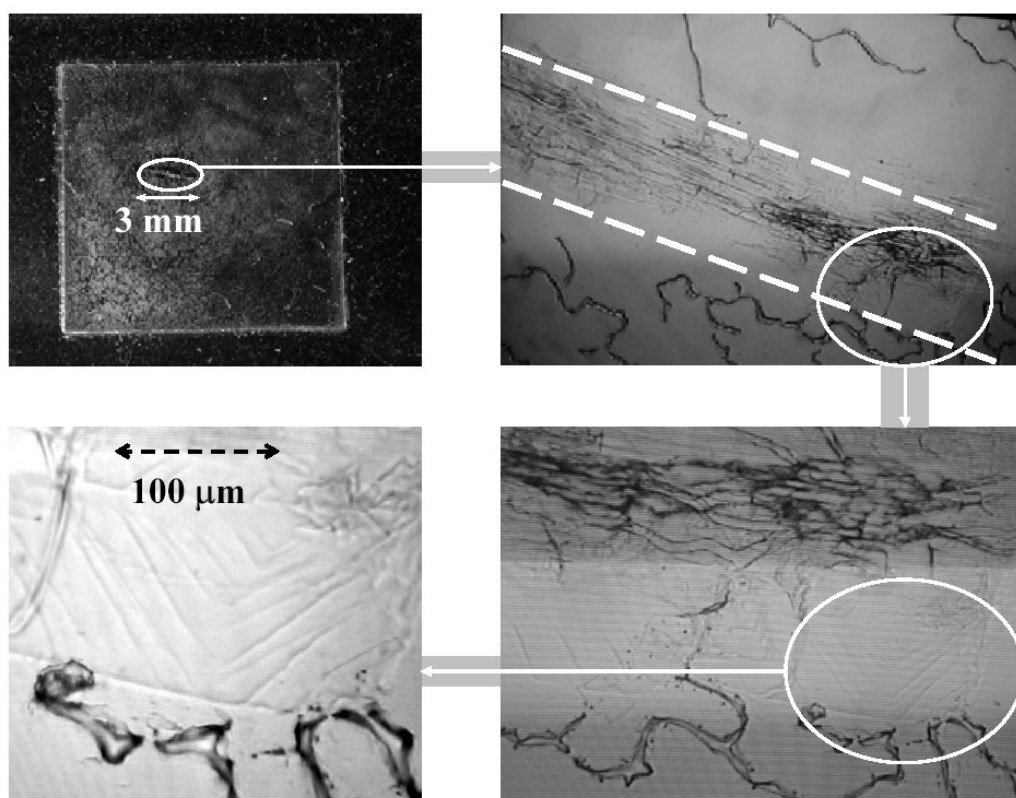


FIG. 2: Observation au microscope de la nature des cristaux.

nucléation. On retrouve toujours la forme en aiguille mais une simple agitation les disperse avant resédimentation. Le nombre de cristaux augmente également quand la concentration en tensioactifs augmente dans ses suspensions.

Une analyse MEB d'un de ces cristaux révèle qu'il n'est pas de nature minérale ( pas de Si, ni Al, Mg ou Li) mais composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Il s'agit donc uniquement du brij qui cristallise en présence de Laponite. La présence de particules de Laponite fait donc baisser la concentration de cristallisation du tensioactif.

## 4 Conclusion et perspectives

L'association de tensioactifs non ioniques de type Brij et de Laponite conduit après quelques semaines à la formation de cristaux. Le tensioactif agit sur les suspensions de Laponite et provoque une forte réorganisation du gel. Les cristaux formés proviennent du tensioactif et apparaissent même à de faibles concentrations.

Nous n'avons pas trouvé de descriptions de cristaux de ce type dans des gels de Laponite et leurs effets sur la structure du gel restent à explorer. Les extrémités hydrophobes fortement adsorbées influencent très certainement la formation et l'organisation du gel. Ces derniers points en terme de rhéologie, de structures observées par des techniques de rayonnements de la matière, peuvent faire l'objet d'un futur travail.

# **Annexe 3 :**

## **Dispersion des particules de Laponite dans un fondu de POE.**

### **1 Présentation**

Nous avons voulu poursuivre les études de la Laponite avec le POE depuis des concentrations diluées vers le fondu de polymères. Pour avoir une bonne dispersion des particules dans ce fondu, nous les avons tout d'abord dispersées dans de l'eau puis mélangées avec un POE dans des proportions qui recouvrent entièrement la surface. Après lyophilisation puis mélange dans une matrice de POE à l'état fondu, des courbes d'écoulement ont été réalisées.

La préparation de matériaux composites avec des charges nanométriques est une problématique en vogue depuis quelques temps. Une faible quantité de charges peut modifier énormément les propriétés du matériau. Mais, il est très difficile d'obtenir une dispersion suffisante des particules de taille nanométrique dans une matrice polymère. La faible taille des objets nécessite des méthodes peu conventionnelles de dispersion. La dispersion mécanique demande par exemple de très grands cisaillements au risque de détériorer le matériau. Il est difficile d'intercaler d'un point de vue entropique une chaîne de polymère entre des feuillets d'argile. Pour aller plus loin et avoir une bonne exfoliation des feuillets dans le fondu de polymères, il est nécessaire d'avoir une bonne affinité entre le polymère et

l'argile que l'on utilise. Il est même nécessaire que l'affinité soit meilleure entre le polymère et la particule qu'entre deux particules. Il existe d'ailleurs commercialement des argiles organophiles dont le traitement facilite la dispersion dans un polymère. Ces questions sont abondamment étudiées depuis quelques années et font l'objet de quelques revues dont voici quelques exemples choisis [130], [131], [132], [133], ou plus spécifiquement la dispersion dans du POE [97].

Bien que les Montmorrillonites soient souvent utilisées comme charges dans les nanocomposites, nous avons cherché à tester les potentialités de la Laponite qui présentent certes une surface inférieure, donc des propriétés potentiellement moins bonnes mais peuvent toutefois maintenir la transparence du matériau compte tenu de leur taille.

## **2 Préparation et protocole expérimental**

La Laponite à l'état solide se présente sous forme de grains de poudres de  $40\mu\text{m}$  environ composés de plusieurs paquets de particules [36]. Un mélange mécanique avec le POE ne permet pas une dispersion suffisante des particules, c'est-à-dire une séparation des paquets les uns des autres puis une exfoliation individuelle des particules (On n'observe aucun effet rhéologique particulier sur ces mélanges). En présence de la poudre simplement dispersée, on trouve uniquement le comportement newtonien du POE avec une simple augmentation de la viscosité par effet de charges (loi d'Einstein).

Afin d'obtenir une bonne dispersion des particules dans le polymère, on procède en quatre étapes. La première consiste à disperser les particules d'argile dans l'eau. Ensuite, on ajoute du POE en quantité égale (en poids) à la Laponite. Le POE s'adosrbe sur la Laponite comme on l'a vu précédemment. Dans un troisième temps, on lyophilise la solution pour récupérer une poudre de Laponite/POE. Enfin, on mélange cette poudre à l'aide d'une extrudeuse baxis avec du POE à l'état fondu.

Pour la première étape de cette préparation, on disperse  $20\text{ g.L}^{-1}$  de Laponite et  $30\text{ g.L}^{-1}$  de POE de masse 2 000 et de masse 5 000. Le rapport 1/1.5 de Laponite/Polymère

est choisi suite aux isothermes d'adsorption pour avoir un recouvrement complet des particules par le POE. Après 24h de dispersion de la Laponite, les solutions sont mélangées puis agitées une journée supplémentaire. Les solutions sont ensuite lyophilisées. On récupère alors une poudre légère composée théoriquement de particules dispersées recouvertes de POE à leur surface. Cette poudre est ensuite mélangée avec le POE de masse 10 000 dans une mini extrudeuse (MiniLab thermoHaake) à 80°C (soit environ 20°C au dessus de sa température de fusion) pendant 10 min à 200 tour.min<sup>-1</sup> suivi de 5 min d'extrusion. Nous avons, dans un premier temps, dispersé la poudre de Laponite directement dans le fondu de POE. Ensuite, nous avons mélangé les dispersions de Laponite/POE adsorbé dans le fondu de POE. Les quantités et rapports en poids de Laponite et de POE sont reportés dans les tableaux 1 et 2 suivants :

Echantillon	1	5	10	20
% Lap-POE2k	0.96	5.10	9.24	20.05
% Laponite	0.38	2.01	3.63	7.89

TAB. 1: *Quantité en poids de Laponite avec le POE de masse 2 000 dans le fondu de POE de masse 10 000.*

Echantillon	0	1	5
% Lap-POE5k	-	1.11	5.17
% Laponite	5	0.44	2.06

TAB. 2: *Quantité en poids de Laponite avec le POE de masse 5 000 dans le fondu de POE de masse 10 000.*

### 3 Rhéologie des fondus de POE chargés

Nous avons ensuite réalisé des courbes d'écoulement à l'équilibre par paliers de contraintes de 0.5 Pa à 100 Pa des fondus à 80°C avec une géométrie cône plan sur un rhéomètre

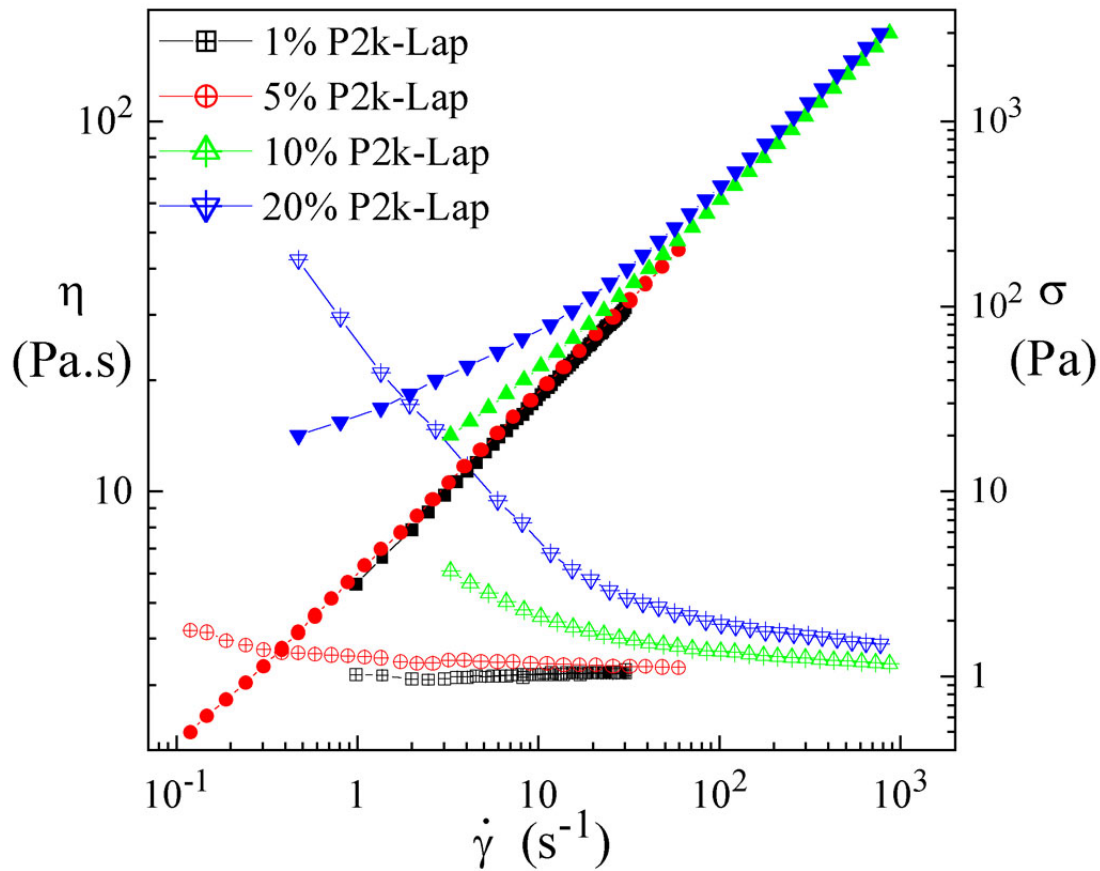


FIG. 1: Courbes d'écoulement et de viscosité de mélange de Laponite/POE 2 000 adsorbé dans un fondu de POE 10 000 à 80° C.

à contrainte imposée (Haake RS100). On porte ensuite la contrainte et la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

La Laponite a été mélangée à du POE de masse molaire 2 000 car sur les cinétiques d'agrégation que l'on a précédemment étudiées, c'est le POE qui protège le mieux de l'agrégation des particules. La viscosité d'un mélange peu chargé en Laponite est semblable à celle du POE seule à la même température. Mais quand la quantité de Laponite augmente, il apparaît un seuil de contrainte (cf. FIG.1). Cela se traduit par une viscosité plus forte à faibles taux de cisaillement.

Cette étude a été réalisée plus sommairement sur le POE de masse 5000. Les courbes d'écoulement sont portées sur la figure 2(1). On remarque aussi l'effet de dispersion de la

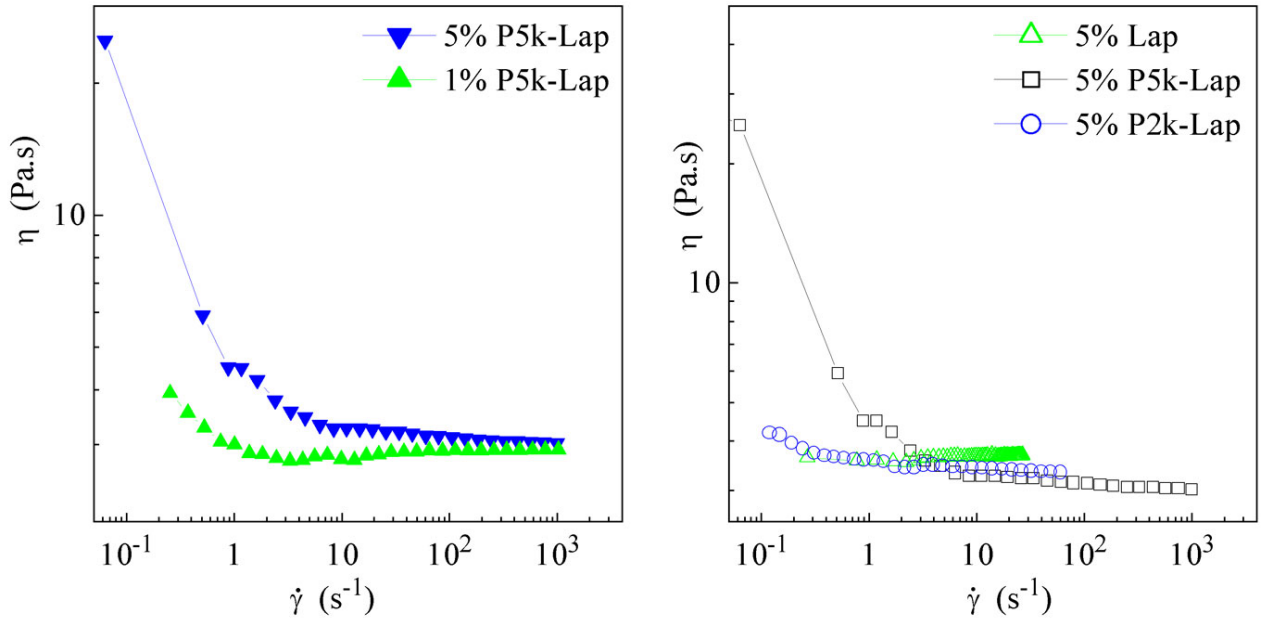


FIG. 2: (1) Courbes de viscosité de mélange de Laponite et de Laponite/POE 5 000 adsorbé dans un fondu de POE 10 000 à 80° C; (2) Viscosités comparées de 3 systèmes chargés à 5% en poids.

Laponite mais pour des concentrations en Laponite plus faibles. Nous avons représenté sur la figure 2(2) la viscosité de trois systèmes chargés à 5% de Laponite, de Laponite/POE 2 000 et de Laponite/POE 5000. Le premier système contient 5% de Laponite contre 2% environ pour les deux autres. Si en présence de Laponite non traitée, on n'observe qu'un effet classique de charges, les deux autres systèmes montrent (avec un taux de charge moindre) que la longueur de la chaîne adsorbée peut influencer fortement la viscosité à bas gradients.

## 4 Conclusions et Perspectives

Nous avons dans cette annexe étendu les études sur la dispersion de la Laponite avec le POE dans l'eau jusqu'au POE fondu comme matrice. Nous avons établi un protocole permettant de disperser la Laponite et de voir apparaître des comportements rhéologiques intéressants sur les mélanges de POE avec la Laponite à l'état fondu.



Ces quelques essais encourageants demandent cependant confirmation et ouvre la voie à une étude plus rigoureuse. Ce travail est actuellement développé au laboratoire dans le cadre du stage de DEA de A. Loiseau.

# Bibliographie

- [1] C. W. Macosko. *Rheology : Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, Inc, Minneapolis, vch publishers, inc edition, 1994.
- [2] R. G. Larson. *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford University Press, oxford university press edition, 1999.
- [3] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surfaces forces*. Academic Press Inc, New York, 2nd edition edition, 1992.
- [4] P. Meakin. A historical introduction to computer models for fractal aggregates. *journal of sol-gel science and technology*, 15 :97–117, 1999.
- [5] J. P. Bouchaud. *Aging in glassy systems : experiments, models and open questions ; Soft and fragile matter ; Nonequilibrium dynamics, Metastability and Flow*. Scottish Universities, summer school in physics edition, 2000.
- [6] J. Persello, A. Magnin, J. Chang, J. M. Piau, and B. Cabane. Flow of colloidal aqueous silica dispersions. *Journal of Rheology*, 38(6) :1845–1870, 1994.
- [7] W.H. Boersma, J. Laven, and H. N. Stein. Viscoelastic properties of concentrated shear-thickening dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 149(1) :10–22, 1992.
- [8] W. Van Meegen and S. M. Underwood. The glass transition in colloidal hard sphere. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 6 :A181–A186, 1994.
- [9] W. Van Meegen, S. M. Underwood, and P. N. Pusey. Nonergodicity parameters of colloidal glasses. *Physical Review Letters*, 67(12) :1586–1589, 1991.

- [10] E. Bartsch. Diffusion in concentrated colloidal suspensions and glasses. *Current opinion in colloid and interface science*, 3 :577–585, 1998.
- [11] P. Habdas and E. R. Weeks. Video microscopy of colloidal suspensions and colloidal crystals. *Current opinion in colloid and interface science*, 7 :196–203, 2002.
- [12] P. G. de Gennes. Polymers at the interface; a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27 :189–209, 1987.
- [13] F. Lafuma, K. Wong, and B. Cabane. Bridging of colloidal particles through adsorbed polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(1) :9–21, 1991.
- [14] S. H. Chang, R. K. Gupta, and M. E. Ryan. Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions. *Journal of Rheology*, 36(2) :273–287, 1992.
- [15] D. A. Laird. Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces. *Soil Science*, 162(11) :826–832, 1997.
- [16] J. Grandjean and P. Laszlo. Interaction of nonionic polymers at a clay interface. *Magnetic Resonance Imaging*, 14(7/8) :983–984, 1996.
- [17] A. Audibert, L. Bailey, P. L. Hall, M. Keall, and J. Lecourtier. The role of clay/polymer interactions in clay stabilisation during drilling. In J. Lecourtier H. Toulhoat, editor, *Physical Chemistry of Colloid and Interfaces in Oil Production*. Editions Technip, 1992.
- [18] I. Langmuir. The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *Journal of Chemical Physics*, 6 :873–896, 1938.
- [19] E. Lécolier. *Suspensions aqueuses de particules colloïdales anisotropes et chargées : structure et dynamique*. PhD thesis, Université d’Orléans, 1998.
- [20] B. Brahim, P. Labbe, and G. Reverdy. Study of the adsorption of cationic surfactants on aqueous laponite clay suspensions and laponite clay modified electrodes. *Langmuir*, 8(8) :1908–1918, 1992.

- 
- [21] D. W. Thompson and J. T. Butterworth. The nature of laponite and its aqueous dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151(1) :236–243, 1992.
- [22] A. Mourchid, E. Lecolier, H. Van Damme, and P. Levitz. On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions : Revisited phase diagram. *Langmuir*, 14(17) :4718–4723, 1998.
- [23] B. S. Neumann and K. G. Sansom. The rheological properties of dispersions of laponite, a synthetic hectorite-like clay, in electrolyte solutions. *Clay Minerals*, 9 :231–243, 1971.
- [24] R. Perkins, R. Brace, and E Matijevic. Colloid and surface properties of clay suspensions 1. laponite cp. *Journal of Colloid and Interface Science*, 48(3) :417–426, 1974.
- [25] J. D. F. Ramsay. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions 1. rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109(2) :441–447, 1986.
- [26] R. G. Avery and J. D. F. Ramsay. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions 2. ligh and small angle neutron scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109(2) :448–454, 1986.
- [27] K. Norrish. The swelling of montmorillonite. *Discussion of Faraday Society*, 18 :120–134, 1954.
- [28] J. D. F. Ramsay, S. Swanton, and J. Bunce. Swelling and dispersions of smectite clay colloids : Determination of structure by neutron diffraction and small angle neutron scattering. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction*, 86(23) :3919–3926, 1990.
- [29] J. D. F. Ramsay and P. Lindner. Small-angle neutron-scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 89(23) :4207–4214, 1993.
- [30] M. Morvan, D. Espinat, J. Lambard, and T. Zemb. Ultrasmall-angle and small-

- angle x-ray-scattering of smectite clay suspensions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 82(2) :193–203, 1994.
- [31] P. Levitz, E. Lecolier, A. Mourchid, A. Delville, and S. Lyonnard. Liquid-solid transition of laponite suspensions at very low ionic strength : Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids. *Europhysics Letters*, 49(5) :672–677, 2000.
- [32] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lecolier, and P. Levitz. Phase-diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged- particles - equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, 11(6) :1942–1950, 1995.
- [33] B. J. Lemaire, P. Panine, J. C. P. Gabriel, and P. Davidson. The measurement by saxs of the nematic order parameter of laponite gels. *Europhysics Letters*, 59(1) :55–61, 2002.
- [34] J. C. P. Gabriel, C. Sanchez, and P. Davidson. Observation of nematic liquid-crystal textures in aqueous gels of smectite clays. *Journal of Physical Chemistry*, 100(26) :11139–11143, 1996.
- [35] Laporte Industrie Ltd. Laponite : Structure, chemistry and relationship to natural clays. *Laponite technical bulletin*, L104/90/A :1–15, 1990.
- [36] SCProd. [www.laponite.com](http://www.laponite.com). *Bulletin Report of Laponite*, 2002.
- [37] D. van der Beek and H. N. W. Lekkerkerker. Nematic ordering vs. gelation in suspensions of charged platelets. *Europhysics Letters*, 61(5) :702–707, 2003.
- [38] S. Cocard. *Etude rhéologique et optique de suspensions aqueuses de Laponite*. PhD thesis, du maine, 1999.
- [39] S. Cocard and J. F. Tassin. Rheo-optical study of thixotropy in synthetic clay suspensions. In R. EMRI, I. ; CVELBAR, editor, *Fifth European Rheology Conference 1998*, pages 545–546, Portoroz, Slovenia, 1998. Steinkopff Darmstadt Springer.
- [40] S. Cocard, J. F. Tassin, and T. Nicolai. Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks. *Journal of Rheology*, 44(3) :585–594, 2000.

- 
- [41] E. Trizac, L. Bocquet, R. Agra, J. J. Weis, and M. Aubouy. Effective interactions and phase behaviour for a model clay suspension in an electrolyte. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(40) :9339–9352, 2002.
- [42] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam, and J. Meunier. Laponite : What is the difference between a gel and a glass? *Langmuir*, 15(22) :7534–7536, 1999.
- [43] D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier. Aging of colloidal wigner glass. *Europhysics Letters*, 45(1) :52–57, 1998.
- [44] F. Pignon. *Rhéologie des dispersions aqueuses thixotropes d'une argile de type Hectorite*. PhD thesis, 1997.
- [45] F. Pignon, A. Magnin, and J. M. Piau. Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum : Identification of flow regimes and rheometric consequences. *Journal of Rheology*, 40(4) :573–587, 1996.
- [46] F. Pignon, A. Magnin, and J. M. Piau. Butterfly lighth scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel. *Physical Review Letters*, 79(23) :4689–4692, 1997.
- [47] F. Pignon, A. Magnin, and J. M. Piau. Thixotropic behavior of clay dispersions : Combinations of scattering and rheometric techniques. *Journal of Rheology*, 42(6) :1349–1373, 1998.
- [48] F. Pignon, A. Magnin, J. M. Piau, B. Cabane, P. Lindner, and O. Diat. Yield stress thixotropic clay suspension : Investigation of structure by light, neutron, and x-ray scattering. *Physical Review E*, 56(3) :3281–3289, 1997.
- [49] S. L. Tawari, D. L. Koch, and C. Cohen. Electrical double-layer effects on the brownian diffusivity and aggregation rate of laponite clay particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(1) :54–66, 2001.
- [50] A. Mourchid and P. Levitz. Long-term gelation of laponite aqueous dispersions. *Physical Review E*, 57(5) :R4887–R4890, 1998.

- [51] G. Dietler, C. Aubert, D. S. Cannel, and P. Wiltzius. Gelation of colloidal silica. *Physical Review Letters*, 57(24) :3117–3120, 1986.
- [52] J. A. Yanez, E. Laarz, and L. Bergstrom. Viscoelastic properties of particle gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209(1) :162–172, 1999.
- [53] E. Dickinson. Sturcture and rheology of simulated gels formed from aggregated colloidal particules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225(1) :2–15, 2000.
- [54] N. C. Lockhart. Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(2) :509–519, 1980.
- [55] H. Van Olphen. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley, New York, wiley second edition edition, 1977.
- [56] M. Dijkstra, J. P. Hansen, and P. A. Madden. Gelation of a clay colloid suspension. *Physical Review Letters*, 75(11) :2236–2239, 1995.
- [57] J. Fripiat, J. Cases, M. Francois, and M. Letellier. Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 89(2) :378–400, 1982.
- [58] L. Rosta and H. R. Vongunten. Light-scattering characterization of laponite sols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 134(2) :397–406, 1990.
- [59] T. Nicolai and S. Cocard. Light scattering study of the dispersion of laponite. *Langmuir*, 16(21) :8189–8193, 2000.
- [60] S. M. Jogun and C. F. Zukoski. Rheology and microstructure of dense suspensions of plate-shaped colloidal particles. *Journal of Rheology*, 43(4) :847–871, 1999.
- [61] J. Mewis. The thixotropic approach of time dependency in rheology. *Les Cahiers de Rhéologie*, XIII(1-2) :2–9, 1994.
- [62] D. C-H. Cheng. Yield stress : a time dependant property and how to measure it. *Rheologica Acta*, 25 :542, 1986.
- [63] Y. E. Pivinskii. Rheology in the technology of ceramics and refractories. 3 thyxo-

- 
- tropy and classification of thixotropic systems. *Refractories and Industrial Ceramics*, 37(1-2) :15–20, 1996.
- [64] H. A. Barnes. Thixotropy - a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70 :1–33, 1997.
- [65] C. Baravian. *Comportement viscoélastique non linéaire et thixotrope de fluides complexes : Etude expérimentale et modélisation*. PhD thesis, Université Denis Diderot, 1996.
- [66] J. Mewis. Thixotropy - a general review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 6 :1, 1979.
- [67] K. Nakaishi and R. Yasutomi. Rheological study on thixotropic flow : effect of time scale on flow types measurements. *Applied Clay Science*, 9 :71–79, 1994.
- [68] N. Willenbacher. Unusual thixotropic properties of aqueous dispersions of laponite rd. *Journal of Colloid and Interface Science*, 182(2) :501–510, 1996.
- [69] T. P. Lodge. Rheo-optics : Flow birefringence. In *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, pages 379–422. VCH Publishers, Inc, 1994.
- [70] G. G. Fuller. *Optical Rheometry of Complex Fluids*. Oxford, oxford university press edition, 1995.
- [71] P. L. Frattini and G. G. Fuller. The dynamics of dilute colloidal suspensions subject to time-dependent flow fields by conservative dichroism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 100(2) :506–518, 1984.
- [72] P. L. Frattini and G. G. Fuller. Rheo-optical studies of the effect of weak brownian rotations in sheared suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 168 :119–150, 1986.
- [73] H. Janeschitz-Kriegl. *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*. Springer-Verlag, Berlin, springer-verlag edition, 1983.
- [74] P. Coussot and J. L. Grossiord. *Comprendre la rheologie : De la circulation du sang à la prise du béton*, volume 1. EDP Sciences - GFR, edp sciences - gfr edition, 2001.



- [75] B. J. Berne and P. Percora. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*. John Wiley and Sons, New York, John Wiley and Sons edition, 1976.
- [76] J.S Higgins and K.C. Benoit. *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press : Oxford, Clarendon Press : Oxford edition, 1994.
- [77] W. Brown. *Light Scattering : Principles and Development*. Clarendon Press, Oxford, Clarendon Press edition, 1996.
- [78] C. Chassenieux, T. Nicolai, and D. Durand. Association of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 30 :4952, 1997.
- [79] M. Kroon, W. L. Vos, and G. H. Wegdam. Structure and formation of a gel of colloidal disks. *Physical Review E*, 57(2) :1962–1970, 1998.
- [80] M. Kroon, G. H. Wegdam, and R. Sprik. Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles. *Physical Review E*, 54(6) :6541–6550, 1996.
- [81] J. E. Martin and D. Adolf. The sol-gel transition in chemical gels. *Annual Review of Physical Chemistry*, 42 :311–339, 1991.
- [82] T. Nicolai, D. Durand, and J. C. Gimel. Scattering properties and modelling of aggregating and gelling systems. In Wyn Brown, editor, *Light Scattering : Principles and Development*, pages 201–230. Oxford Science Publications, 1996.
- [83] M. Bellour. *Fluctuation et vieillissement dans des systèmes colloïdaux. Etude par diffusion de lumière multispeckle*. PhD thesis, Louis Pasteur, 2001.
- [84] A. Knaebel, M. Bellour, J. P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux, and J. L. Harden. Aging behavior of laponite clay particle suspensions. *Europhysics Letters*, 52(1) :73–79, 2000.
- [85] M. Bellour, A. Knaebel, J. L. Harden, F. Lequeux, and J. P. Munch. Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions. *Physical review E*, 67 :031405, 2003.

- 
- [86] H. H. Winter. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the  $g'$  -  $g''$  crossover? *Polymer Engineering and Science*, 27(22) :1698–1702, 1987.
- [87] H. H. Winter and F. Chambon. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 30(2) :367–382, 1986.
- [88] L. E. Asher and B. Baryosef. Effects of pyrophosphate, edta, and dtpa on zinc sorption by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2) :271–276, 1982.
- [89] T. Alkanani and A. F. Mackenzie. Pyrophosphate hydrolysis in mineral fractions of soils, goethite, kaolinite, and montmorillonite. *Soil Science*, 149(4) :239–247, 1990.
- [90] H. Tateyama, P. J. Scales, M. Ooi, S. B. Johnson, K. Rees, D. V. Boger, and T. W. Healy. Effects of particle alignment on the flow properties of an expandable mica in na5p3o10 and k4p2o7 solutions. *Langmuir*, 13(24) :6393–6399, 1997.
- [91] C. Martin, F. Pignon, J. M. Piau, A. Magnin, P. Lindner, and B. Cabane. Dissociation of thixotropic clay gels. *Physical Review E*, 66(2) :art. no.–021401, 2002.
- [92] C. Martin. *Rhéométrie et structure de gels aqueux de nanoparticules d'Hectorite*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, 2002.
- [93] A. M. Zhivkov and S. P. Stoylov. Electro-optical characterization of aqueous laponite suspensions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 209(2-3) :315–318, 2002.
- [94] S. F. Liu, F. Lafuma, and R. Audebert. Rheological behavior of moderately concentrated silica suspensions in the presence of adsorbed poly(ethylene oxide). *Colloid and Polymer Science*, 272(2) :196–203, 1994.
- [95] T. Aubry, F. Bossard, and M. Moan. Laponite dispersions in the presence of an associative polymer. *Langmuir*, 18(1) :155–159, 2002.
- [96] L. Lapcik, B. Alinec, and T. G. M. Van de Ven. Effect of poly(ethylene oxide) on the stability and flocculation of clay dispersions. *Journal of Pulp and Paper Science*, 21(1) :j19–j24, 1995.

- [97] J. Bujdak, E. Hackett, and E. P. Giannelis. Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates : Implications on nanocomposite polymer electrolytes. *Chemistry of materials.*, 12(n 8) :2168–2174, 2000.
- [98] X. Zhao, K. Urano, and S. Ogasawara. Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays. *Colloid and Polymer Science*, 267(10) :899–906, 1989.
- [99] J. Rubio and J.A. Kitchener. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(1) :132–142, 1976.
- [100] G. Schmidt, A. I. Nakatani, P. D. Butler, and C. C. Han. Small-angle neutron scattering from viscoelastic polymer-clay. *Macromolecules*, 35 :4725–4732, 2002.
- [101] J. Zebrowski, V. Prasad, W. Zhang, L. M. Walker, and D. A. Weitz. Shake-gels : shear-induced gelation of laponite-peo mixtures. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 213(2-3) :189–197, 2003.
- [102] G. Schmidt, A. I. Nakatani, and C. C. Han. Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solution. *Rheologica Acta*, 41 :45–54, 2002.
- [103] G. Schmidt, A. I. Nakatani, B. D. Butler, A Karim, and C. C. Han. Shear orientation of viscoelastic polymer-clay solutions probed by flow birefringence and sans. *Macromolecules*, 33(20) :7219–7222, 2000.
- [104] A. P. P. Cione, C. C. Schmitt, M. G. Neumann, and F. Gessner. The effect of added salt on the aggregation of clay particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226(2) :205–209, 2000.
- [105] M. G. Neumann, F. Gessner, A. P. P. Cione, R. A. Sartori, and C. C. S. Cavalheiro. Interaction between dyes and clays in aqueous suspension. *Quimica Nova*, 23(6) :818–824, 2000.
- [106] F. Pignon, J. M. Piau, and A. Magnin. Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel. *Physical Review Letters*, 76(25) :4857–4860, 1996.

- 
- [107] T. Nicolai and S. Cocard. Dynamic light-scattering study of aggregating and gelling colloidal disks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1) :51–57, 2001.
- [108] T. Nicolai and S. Cocard. Structure of gels and aggregates of disk-like colloids. *European Physical Journal E*, 5(2) :221–227, 2001.
- [109] F. Cousin, V. Cabuil, and P. Levitz. Magnetic colloidal particles as probes for the determination of the structure of laponite suspensions. *Langmuir*, 18(5) :1466–1473, 2002.
- [110] A. Mourchid, A. Delville, and P. Levitz. Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discussions*, (101) :275–285, 1995.
- [111] D. Bonn, S. Tanase, B. Abou, H. Tanaka, and J. Meunier. Laponite : Aging and shear rejuvenation of a colloidal glass. *Physical Review Letters*, 89(1) :art. no.–015701, 2002.
- [112] B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier. Aging dynamics in a colloidal glass. *Physical Review E*, 6402(2) :art. no.–021510, 2001.
- [113] D. Bonn, P. Coussot, H. T. Huynh, F. Bertrand, and G. Debregeas. Rheology of soft glassy materials. *Europhysics Letters*, 59(5) :786–792, 2002.
- [114] A. Bakk, J. Fossum, G. J. da Silva, H. M. Adland, A. Mikkelsen, and A. Elgsaeter. Viscosity and transient electric birefringence study of clay colloidal aggregation. *Physical Review E*, 65(2) :art. no.–021407, 2002.
- [115] Y. J. Kim, Y. Nagasaki, K. Kataoka, M. Kato, M. Yokoyama, T. Okano, and Y. Sakurai. *Polymer Bulletin*, 33(1), 1994.
- [116] J. S. Huang, K. H. Wang, and X. Tian. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry*, 34 :1933, 1996.
- [117] M. Sepulchre, G ; Paulus, and R. Jerome. *Makromolekular Chemistry*, 184 :1849, 1983.
- [118] M ; Mosquet, Y. Chevalier, P. Le Perchec, and J. P. Guicquero. *Macromolekular chemical Physics*, 198 :2457, 1997.

- [119] J. Loccufier, J. Crommen, J. Vandorpe, and E. Schacht. *Makromolekular Chemistry Rapid Communication*, 12 :159, 1990.
- [120] M. Mutter. Soluble polymers in organic synthesis : I preparation of polymer reagents using polyethylene glycol with terminal amino groups as polymeric component. *tetrahedron letters*, 31 :2839–2842, 1978.
- [121] O. Mitsubonu. The use of diethylazodicarboxylate and triphenylphosphine in synthesis and transformation of natural products. *Synthesis*, 1 :1–84, 1981.
- [122] O. Mitsubonu, M. Wada, and T. Sano. *Journal of American Chemical Society*, 94 :79, 1972.
- [123] E. Nicol, C. Bonnans-Plaisance, and G. Dujardin. Synthesis of w-mercapto-poly(alkylene oxide) by the mitsunobu reaction. *Polymer Bulletin*, 46 :37–42, 2001.
- [124] S. Zalipsky, C. Gilon, and A. Zilkha. *European Polymer Journal*, 19 :1177, 1983.
- [125] S. Kinugasa, H. Nakahara, N. Fudagawa, and Y. Koda. *Macromolecules*, 27 :6889, 1994.
- [126] I. Grillo, P. Levitz, and T. Zemb. Sans structural determination of a nonionic surfactant layer adsorbed on clay particles. *European Physical Journal B*, 10(1) :29–34, 1999.
- [127] A. C. Cope, E. Ciganek, L. J. Fleckenstein, and M. A. P. Meisinger. Tertiary amines from methiodides and lithium aluminium hybride. *Journal of American Chemical Society*, 82 :4651, 1960.
- [128] S. Zalipsky. *bioconjugate chemistry*, 6 :150, 1995.
- [129] A. Tahani, H. Van Damme, C. Noik, and P. Levitz. Adsorption of nonionic surfactants on kaolins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(n 2) :469 – 476, 1996.
- [130] M. Alexandre and P. Dubois. Polymer-layered nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering Reports : A review journal*, 28 :1–63, 2000.

- 
- [131] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias. Polymer-silicate nanocomposites : Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in polymer science*, 138 :107–147, 1999.
- [132] E. P. Giannelis. Polymer-layered silicate nanocomposites : Synthesis, properties and applications special trends in macromolecular hybrids. *Applied organometallic chemistry*, 12(n 10-11) :675–680, 1998.
- [133] R. A. Vaia and E. P. Giannelis. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : Model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(n 25) :8000–8009, 1997.



## Résumé

Ce travail est centré sur l'étude des suspensions aqueuses de Laponite à l'équilibre mécanique et sous écoulement. Le premier objectif de cette étude a été de préciser les conditions de formation du gel, en faisant varier les interactions, au travers de la force ionique (NaCl) et de la présence de différents additifs comme le pyrophosphate de sodium ou des couches de polymères adsorbées (POE) qui ralentissent l'agrégation des particules. Nous avons associé pour cela différentes techniques (observations visuelles, diffusion de lumière statique et dynamique, rhéologie classique et optique). L'origine de la gélification, la structure des suspensions de Laponite à l'équilibre et sous cisaillement en présence ou non d'additifs ont également été déterminées. L'étude des suspensions, couvrant une large gamme de forces ioniques et s'étendant dans un régime très dilué, nous a permis de construire un diagramme de phase à temps long qui tient mieux compte des cinétiques d'équilibre de la Laponite et de conclure à la formation d'un gel par agrégation (et non vitrification par répulsion des particules) dans ces systèmes.

L'adsorption du POE sur les particules puis la cinétique d'agrégation des suspensions de Laponite en présence du POE ont été étudiées pour différentes concentrations et masses molaires de POE. Nous concluons que la couche de polymère adsorbé ne suffit pas à écranter totalement l'influence des interactions électrostatiques. De plus, les POE de masses molaires élevées pontent plusieurs particules de Laponite formant des agrégats tenus entre eux, même sous écoulement, par l'intermédiaire du POE.

**Mots-clés:** Laponite, colloïdes, gélification, agrégation, pyrophosphate, POE, diffusion de lumière, rhéologie optique, biréfringence.

## Abstract

This study deals with aqueous Laponite suspensions. The origin of gel formation has been determined by modifying interactions between particles with added salt (NaCl) or sodium pyrophosphate which slows down the aggregation of particles and with an adsorbed polymer layer (PEO). Different techniques (visual observations, static and dynamic light scattering, conventional and optical rheology) has been used to determined the structure of these suspensions at equilibrium and under shear. A new phase diagram at long time which respects the equilibrium kinetics of the suspensions from very dilute concentrations and on a large range of ionic strenghts has been obtained. Thus, we concluded on gelation through an aggregation process rather than a vitrification by repulsion of particles of Laponite suspensions.

Adsorption and kinetics of adsorption of PEO on Laponite particles were studied for a large range of concentrations and molar masses of PEO. We concluded that adsorbed polymer layer is insufficient to completely screen electrostatic interactions and protect particles against aggregation. Furthermore, the high molecular weight of PEO bridge several particles and lead more resistant aggregates even under shear.

**Keywords:** Laponite, colloid, gelification, aggregation, pyrophosphate, PEO, light scattering, optical rheology, birefringence.





**MONGONDRY Philippe**

Laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces

**Le 17 Juin 2003, Le Mans**

Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs.

