

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie théorique, physique et analytique.

Formation Doctorale : Matériaux.

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques.

présentée et soutenue publiquement

par

Cristel ONESIPPE

le

15 Décembre 2005

**ETUDE DES SYSTEMES POLYELECTROLYTE /
TENSIOACTIF EN PHASE AQUEUSE ET A L'INTERFACE
LIQUIDE / GAZ**

APPLICATION A L'ELABORATION DE MICRO – CAPSULES.

JURY

M. Valery Babak, Professeur, Moscou	Rapporteur
M. Jacques Desbrières, Professeur, Pau	Rapporteur
M. Marc Lindheimer, Professeur, Montpellier	Président
M. Serge Lagerge, Maître de Conférence, Montpellier	Directeur de thèse

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie théorique, physique et analytique.

Formation Doctorale : Matériaux.

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques.

présentée et soutenue publiquement

par

Cristel ONESIPPE

le

15 Décembre 2005

**ETUDE DES SYSTEMES POLYELECTROLYTE /
TENSIOACTIF EN PHASE AQUEUSE ET A L'INTERFACE
LIQUIDE / GAZ**

APPLICATION A L'ELABORATION DE MICRO – CAPSULES.

JURY

M. Valery Babak, Professeur, Moscou	Rapporteur
M. Jacques Desbrières, Professeur, Pau	Rapporteur
M. Marc Lindheimer, Professeur, Montpellier	Président
M. Serge Lagerge, Maître de Conférence, Montpellier	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Dernière touche au manuscrit, les remerciements n'en sont pas moins importants : en général, c'est par là que commence la lecture. Importants peut – être aussi parce qu'il s'agit de la seule partie non scientifique avant 180 pages de texte, déséquilibre flagrant quand on sait ce qu'impliquent ces trois années sur le plan humain.

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse et particulièrement les Professeurs V. BABAK et J. DESBRIERES pour avoir mobilisé de leur temps pour examiner et juger ce travail, en tant que rapporteurs.

Bien évidemment, une thèse implique un environnement : le laboratoire. Ce travail a été effectué au Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI) de l'Université Montpellier II, dirigé par M. J. ROZIERE au sein de l'équipe « Physico – Chimie aux Interfaces » dirigée par M. M. LINDHEIMER. Je les remercie tous deux de m'avoir accueillie.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à M. S. LAGERGE sans qui cette étude ne serait pas. Je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi que pour sa bienveillance, ses conseils avisés à mon égard et l'entière autonomie qu'il m'a accordés durant ces trois années.

J'ai bien entendu une pensée pour tous les membres permanents de l'équipe « Physico – Chimie aux Interfaces » qui m'ont accompagnée durant ces trois années. Tout particulièrement à Louis – Charles de Ménorval pour son aide capitale en RMN, à Bénédicte Prélot pour son aide à la rédaction de ce manuscrit et pour m'avoir aiguillée sur bien des points, à Michèle et Claude Chorro pour leurs sympathie et bienveillance.

Je ne saurais oublier de remercier Yannig Nedellec, notre « Mac Gyver » du laboratoire sans qui je n'aurais pas pu mener à bout les manipulations de micro – calorimétrie.

J'ai également une pensée pour Dominique Granier qui m'a rendu les séances de TP plus agréables.

Qu'auraient été ces trois années sans la bonne ambiance qui règne au sein de l'équipe ? Pour cela, j'adresse ma profonde gratitude et assure mon amitié à Jérémy (le fantôme du LAMMI, qui a su comment hanter ma thèse et très souvent me remonter le moral), Anissa pour nos fous rires et séances de papotage intensif, Djamel, François – Eric, Tania, Radhouane, Manu – Manu et le tout fraîchement arrivé Aurélien.

Un merci tout spécial à Elodie Honoré pour son travail effectué durant son stage.

Enfin, au – delà du laboratoire, il y a la vraie vie. Les connaissances, les amis , la famille, qui ont tous, sans en être nécessairement conscients, joué à leur échelle un rôle important et rendu cette période fort supportable. J'en viens à remercier les deux personnes qui ont fait un travail de fond, tellement important : ma mère et Grégory. Je leur dédie ce travail et les remercie sincèrement pour le soutien sans faille et l'affection qu'ils m'ont accordés durant cette période (qui a dû leur sembler bien longue...).

Je ne saurais finir sans remercier les tartineurs (-euses) officiels, les déboucheurs de bouteilles, les organisateurs des après – midi du LAMMI,... Bref, un grand merci à tous...

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE A : LES NANOMATERIAUX A BASE DE COMPLEXES POLYMERE / TENSIOACTIF DE CHARGE OPPOSEE

I-...RAPPELS THEORIQUES SUR LES POLYELECTROLYTES EN SOLUTION ET LES POLYMERES MODIFIES HYDROPHOBES..... 4

I – 1 – CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES	5
I – 1 – 1 – <i>les polyélectrolytes naturels</i>	5
I – 1 – 2 – <i>Les polyélectrolytes artificiels</i>	9
I – 2 – LES POLYELECTROLYTES MODIFIES HYDROPHOBES:	9
I – 2 – 1 – <i>L'interaction hydrophobe</i>	11
I – 2 – 2 – <i>Paramètres influençant les phénomènes d'auto – association</i>	11
I – 3 – GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES : LONGUEURS CARACTERISTIQUES	13
I – 3 – 1 – <i>La longueur de Bjerrum</i>	14
I – 3 – 2 – <i>Loi limite de Debye – Hückel : notion d' « écrantage » électrostatique</i>	14
I – 3 – 2 – <i>Le paramètre de densité de charge</i>	16
I – 4 – GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES : LONGUEURS DE PERSISTANCE INTRINSEQUES ET ELECTROSTATIQUES.	17
I – 5 – RAYON DE GIRATION R_G	17
I – 6 – SOLUTIONS SEMI – DILUEES	18

II -LES COMPLEXES POLYELECTROLYTE / TENSIOACTIF 19

II – 1 – STRUCTURES CHIMIQUES ET DIFFERENTES CLASSES DE TENSIOACTIFS	19
II – 2 – PROPRIETES DES AGENTS TENSIOACTIFS	20
II – 2 – 1 – <i>Adsorption aux interfaces</i>	20
II – 2 – 2 – <i>Autoagrégation ou micellisation</i>	21
II – 2 – 3 – <i>Solubilité</i>	24
II – 3 – LES COMPLEXES POLYMERES / TENSIOACTIFS DE CHARGE OPPOSEE	24
II – 3 – 1 – <i>Complexes polymères – tensioactifs de charge opposée</i>	25

II – 3 – 2 – <i>Les complexes protéine / tensioactif</i>	30
II – 3 – 3 – <i>Moyens d’investigation</i>	32
<u>III -A PROPOS DE L’ENCAPSULATION</u>	34
III – 1 – LES DIFFERENTS TYPES DE MICRO - PARTICULES	35
III – 2 – CARACTERISTIQUES PHYSICO – CHIMIQUES DES MICRO – PARTICULES.....	36
III – 3 – CRITERES DE CHOIX DE LA FORMULATION ET DU PROCEDE.....	37
III – 4 – PROCEDES PHYSICO – CHIMIQUES DE PREPARATION DES MICRO - PARTICULES.....	38
 CHAPITRE B : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES 	
<u>I -LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	49
I – 1 – MICRO - CALORIMETRIE DE TITRATION	49
I – 1 – 1 - <i>Dispositif calorimétrique</i>	49
I – 1 – 2 – <i>Principe et mesure</i>	50
I – 1 – 3 - <i>Procédure expérimentale</i>	52
I – 1 – 4 – <i>Calcul de l’enthalpie molaire de dilution</i>	53
I - 2 – ISOTHERMES DE COMPLEXATION (ELECTRODES SPECIFIQUES AU TENSIOACTIF)	57
I – 2 – 1 – <i>Montage expérimental</i>	57
I - 2 – 2 – <i>Fabrication des électrodes spécifiques</i>	58
I – 2 – 3 – <i>Calibration de l’électrode et résultat typique en présence de polymère</i>	59
I – 3 – ETUDE DES SYSTEMES A L’INTERFACE LIQUIDE / GAZ	60
I – 4 – VISCOSIMETRIE CAPILLAIRE	62
I – 4 – 1 – <i>Définitions</i>	62
I – 4 – 2 – <i>Appareillages</i>	64
I – 5 – ELECTROPHORESE.....	65
I – 5 – 1 – <i>Appareillage</i> :	65
I – 5 – 2 - <i>Mobilités électrophorétiques</i> :	65
I – 6 – MESURE DE LA TURBIDITE DES SOLUTIONS TENSIOACTIF / POLYMERE A L’AIDE D’UNE SPECTRODE.....	67
I – 7 – CONDUCTIMETRIE.....	68
<u>II -LE CHITOSANE</u>	69
II – 1 – LE CHITOSANE, UN POLYSACCHARIDE BIOCOMPATIBLE.....	70

II – 1 - 1 – Propriétés physico – chimiques du chitosane	71
II – 1 - 2 – Fonctionnalités et applications du chitosane.....	73
II – 1 - 3 – Dérivés alkylés du chitosane	75
II – 2 – CARACTERISATION DU CHITOSANE NON MODIFIE	75
II – 2 – 1 –Description du système.....	75
II – 2 – 2 – Conditions expérimentales	75
II – 2 – 3 – Caractérisation du chitosane par RMN du proton.....	76
<u>III -LE CHITOSANE ALKYLE, UN EXEMPLE CARACTERISTIQUE DE</u>	
<u>POLYSACCHARIDE MODIFIE HYDROPHOBE</u>.....	80
III – 1 – POINT BIBLIOGRAPHIQUE	80
III – 2 – CARACTERISATION DU CHITOSANE ALKYLE	82
III – 2 – 1 – Description du système.....	82
III – 2 – 2 – Conditions expérimentales	83
III – 2 – 3 – Caractérisation du chitosane alkylé par RMN du proton.....	83
<u>IV -LA GELATINE</u>	87
IV – 1 – LES SOLUTIONS DE PROTEINES	87
IV– 1 – 1 – Définition et structures	87
IV – 1 – 2 – La gélatine	90
IV – 2 – CARACTERISATION DE LA GELATINE	95
IV – 2 – 1 – Description du système.....	95
IV – 2 – 2 – Détermination du pIE de la gélatine par conductimétrie et pHmétrie.....	95
IV – 2 – 3 – Conditions expérimentales	96
<u>V -LE TENSIOACTIF : LE DODECYL SULFATE DE SODIUM</u>.....	97
CHAPITRE C : ETUDE DES SYSTEMES POLYMERE / TENSIOACTIF EN PHASE	
AQUEUSE ET A L'INTERFACE LIQUIDE / GAZ	
<u>I- COMPARAISON DU CHITOSANE NATIF AU CHITOSANE ALKYLE</u>	98
<u>II- ETUDE DU SYSTEME SDS / CHITOSANE NON MODIFIE</u>.....	100
II – 1 – APPROCHE PRELIMINAIRE.....	100
II – 2 – ETUDE PHYSICO – CHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU SDS AU CHITOSANE	101
II – 2 – 1 – Solubilité des complexes par mesure de turbidité	102

II – 2 – 2 – Mesures des conductivités ioniques.....	105
II – 2 – 3 – Isothermes de complexation SDS / chitosane	110
II – 2 – 4 – Etude micro - calorimétrique	116
II – 2 – 5 – Evolution de la charge des agrégats au cours de la complexation.....	123
II – 2 – 6 – Evolution de la viscosité des mélanges.....	126
II – 3 – INFLUENCE DU RATIO IONIQUE $\frac{[SDS]}{[Chitosane]}$ SUR LA COMPLEXATION DU SDS AU CHITOSANE	127
<u>III - ETUDE DU SYSTEME SDS / CHITOSANE ALKYLE.....</u>	129
III – 1 – APPROCHE PRELIMINAIRE	130
III – 2 – ETUDE PHYSICO – CHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU SDS AU CHITOSANE ALKYLE	132
III – 2 – 1 – Solubilité des complexes par mesure de turbidité.....	132
III – 2 – 1 – Etude conductimétrique.....	135
III – 2 – 3 – Isothermes de complexation	137
III – 2 – 4 – Micro – calorimétrie de titration	145
III – 2 – 5 – Comportement des complexes SDS / chitosane alkylé à l'interface liquide / gaz et évolution de la charge des agrégats au cours de la complexation.....	150
III – 3 – INFLUENCE DU RATIO IONIQUE $\frac{[SDS]}{[Chitosane alkylé]}$ SUR LA COMPLEXATION DU SDS AU CHITOSANE ALKYLE	153
<u>IV - ETUDE DU SYSTEME SDS / GELATINE.....</u>	155
IV – 1 – APPROCHE PRELIMINAIRE	156
IV – 2 – COMPORTEMENT A L'INTERFACE LIQUIDE / GAZ DES SYSTEMES GELATINE 0,01% PDS / SDS.....	157
IV – 3 – COMPORTEMENT EN VOLUME DES SYSTEMES SDS / GELATINE.....	159
IV – 3 – 1 – Etude conductimétrique.....	159
IV – 3 – 2 – Mesures de turbidité : formation d'agrégats.....	163
IV – 3 – 3 – Isothermes de complexation du SDS à la gélatine	172
<u>V - DISCUSSION ET CONCLUSIONS.....</u>	177
V – 1 – COMPARAISON DU SYSTEME SDS / GELATINE AU SYSTEME SDS / CHITOSANE.....	177

V – 2 – COMPARAISON DU SYSTEME SDS / CHITOSANE AU SYSTEME SDS / CHITOSANE ALKYLE	178
V – 3 – APPLICATION DES SYTEMES SDS / POLYSACCHARIDES A L'ENCAPSULATION PAR COACERVATION COMPLEXE	180
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	182
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	184

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses applications agro – alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques,... préconisent l'usage de réactifs chimiques tels que des principes actifs pharmaceutiques, actifs cosmétiques, additifs alimentaires, essences parfumées,... Cependant, en raison de leur hydrophobie et de leur facilité à être hydrolysées, ces substances sont utilisées de façon restreinte. L'un des moyens de palier ce problème est de formuler des émulsions de ces substances hydrophobes (phase organique) dans de l'eau (émulsions huile dans eau). Il est alors possible d'encapsuler ces émulsions, ce qui sous réserve de leur stabilité dans ces vecteurs, permet une plus large utilisation de ces réactifs chimiques.

Durant les dernières décennies, les transporteurs colloïdaux de taille de l'ordre du micromètre ou du nanomètre ont eu un intérêt grandissant pour les milieux scientifiques et industriels [1]. Ces vecteurs peuvent être des capsules ou des particules, des vésicules ou liposomes, émulsions simple ou multiple et trouvent un large domaine d'applications. Ils peuvent être chargés par des cellules vivantes, enzymes, protéines (lipase, uréase, urokinase, insuline), huiles de saveur, médicaments, vitamines, adhésifs, produits agro – chimiques,...et offrent de nombreux avantages à l'utilisation. Les liquides peuvent être manipulés comme des solides, l'odeur ou le goût peuvent être masqués dans un produit alimentaire, des substances sensibles peuvent être protégées des effets destructeurs de l'environnement, les matériaux toxiques peuvent être manipulés sans danger et la diffusion des médicaments peut être contrôlée et ciblée.

Cette thèse vise l'élaboration de micro – capsules ayant une paroi constituée d'un polymère.

Il existe une très grande variété de systèmes polymères qui sont classés en fonction de leurs structures, de leurs natures ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides ou encore modifiés. Ainsi, en milieu aqueux, certains polysaccharides (polymères d'origine naturelle) portent des charges positives ou négatives et sont donc des polyélectrolytes.

Les biopolymères sont une alternative intéressante aux polymères synthétiques en ce qui concerne leur utilisation en tant que transporteurs pour les applications de libération contrôlée et d'encapsulation. En particulier, la capacité de ces transporteurs à pouvoir emprisonner à la

fois des molécules hydrophiles et hydrophobes peut être très prometteuse pour de nombreuses applications.

Si un polyélectrolyte est associé, en solution, à un tensioactif de charge opposée, cela donne lieu à la formation d'un complexe tensioactif / polyélectrolyte appelé « SPEC »^(*) ; ce SPEC peut être la membrane d'une capsule renfermant une substance hydrophobe.

Nous nous sommes donc intéressés à plusieurs systèmes polymères chargés / tensioactif susceptibles de former des SPECs. Ces complexes, certes intéressants en raison de leurs propriétés pour les applications telles que les peintures, cosmétiques, nourriture et détergents, soulèvent de nombreuses questions fondamentales quant aux interactions qui gouvernent leur formation et comportement.

L'objet de cette étude est donc d'apporter une contribution à la compréhension du comportement de ces systèmes et de rechercher les conditions dans lesquelles ils forment des associations amphiphiles et neutres, conditions nécessaires pour que les matériaux obtenus soient utilisés en vue de l'encapsulation (paroi insoluble des capsules).

Les systèmes choisis sont les systèmes chitosane / SDS, chitosane alkylé / SDS et gélatine / SDS.

Le chitosane est un polysaccharide naturel dont l'utilisation est largement répandue dans les domaines cosmétiques, alimentaires,... Ses propriétés en tant que matériau enrobant sont bien connues.

La gélatine est également un polymère naturel : c'est une protéine d'origine animale dont l'usage est de nos jours largement répandu dans les industries agro - alimentaires, photographiques et pharmaceutiques.

Quant au chitosane modifié hydrophobe par des chaînons alkyl greffés, il constitue un point de comparaison original avec son homologue non modifié.

Nos conditions expérimentales sont telles que ces polymères sont tous chargés positivement et donc de charge opposée au tensioactif.

Afin de bien discerner les particularités de l'association de ces différents polymères, nous avons choisi de ne travailler qu'avec un seul tensioactif, le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) qui peut être considéré comme un tensioactif modèle.

^(*) SPEC: Surfactant PolyElectrolyte Complex

Organisation du manuscrit :

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, la première partie propose une revue sur la classification des polyélectrolytes ainsi que les propriétés des polyélectrolytes en solution avec une attention toute particulière pour les polyélectrolytes modifiés hydrophobes.

La deuxième partie de ce chapitre présente une revue des résultats théoriques et expérimentaux concernant les mélanges de polyélectrolytes et tensioactifs de charge opposée.

La troisième partie consiste en une revue des différents procédés d'encapsulation les plus couramment utilisés.

Le deuxième chapitre présente les principes et les détails pratiques des techniques expérimentales employées ainsi que la caractérisation des systèmes physico-chimiques choisis.

Enfin, dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus avec ces techniques et ce pour chacun des systèmes étudiés. Les principaux paramètres étudiés sont la concentration en tensioactif et la concentration en polyélectrolyte.

CHAPITRE A : LES MICRO / NANOMATERIAUX A BASE DE
COMPLEXES POLYMERE / TENSIOACTIF DE CHARGE
OPPOSEE.

I - RAPPELS THEORIQUES SUR LES POLYELECTROLYTES EN SOLUTION ET LES POLYMERES MODIFIES HYDROPHOBES

Les polymères sont des molécules composées d'un très grand nombre de maillons élémentaires (motifs) appelés monomères. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de polyélectrolytes. Ainsi, si nous devons donner une définition simplifiée du terme polyélectrolyte, elle serait : un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement.

L'existence de charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques fortes et de longue portée qui s'ajoutent aux interactions à moyenne et courte portées, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés physico – chimiques remarquables. En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants. Ainsi, depuis les dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro - alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau... Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Les polyélectrolytes cationiques sont utilisés dans les shampoings car ils peuvent s'adsorber aux cheveux et ainsi les fortifier. Nos organismes mêmes sont constitués d'un polyélectrolyte (l'ADN) et de plusieurs longues molécules chargées (protéines).

Il existe une telle variété de polyélectrolytes que les scientifiques et les industriels les ont classés dans différentes catégories selon leur origine (naturelle ou synthétique), leur rigidité ou flexibilité, le fait qu'ils soient modifiés ou non, la charge.

I – 1 – CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES

On peut classer les différents polyélectrolytes en fonction de leur origine ; ainsi on trouve :

- les polyélectrolytes naturels
- les polyélectrolytes synthétiques
- les biopolymères modifiés chimiquement.

I – 1 – 1 – les polyélectrolytes naturels

a – Les polysaccharides

Lorsqu'un grand nombre d'oses sont associés pour former un enchaînement macromoléculaire, on parle de polyoside, de polyholoside ou de polysaccharide.

Les polysaccharides sont des polymères ayant pour unités monomères des monosaccharides. En général, les unités monosaccharides d'un polysaccharide sont toutes les mêmes (homopolysaccharides), mais il existe des exceptions (hétéropolysaccharides). Dans certains cas, les unités monomériques sont des monosaccharides modifiés.

Quelques exemples de polysaccharides naturels :

Alginates : Les alginates sont extraits des algues brunes, ils peuvent également être produits par voie bactérienne. C'est un copolymère linéaire composé de deux unités saccharidiques de base (acide α – L – guluronique, G et β – D – mannuronique, M) dont le rapport M / G dépend de l'algue de départ.

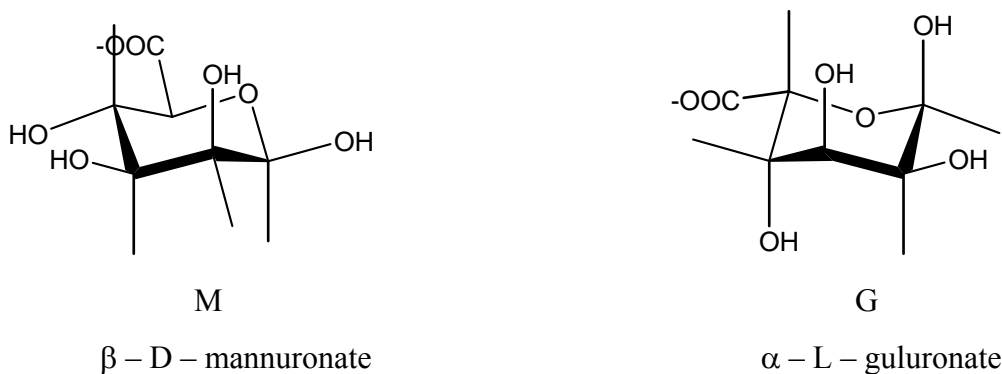


Figure I-1: Structure chimique de l'alginate.

Les alginates sont largement employés dans l'industrie alimentaire et également pour le moulage dentaire en raison de leurs propriétés gélifiantes et épaississantes en présence de cations divalents (comme le calcium).

L'acide hyaluronique ou hyaluronate : L'acide hyaluronique est un polysaccharide linéaire composé d'un enchaînement d'unités disaccharides composées d'acide glucuronique et de N – acetyl – glucosamine reliées par une liaison $\beta - 1,4$.

C'est l'un des principaux composants de la matrice extracellulaire, du liquide synovial des articulations. L'immuno – neutralité de cet acide fait de lui un excellent matériau de construction des biomatériaux employés dans la médecine des tissus et dans les systèmes de libération des médicaments.

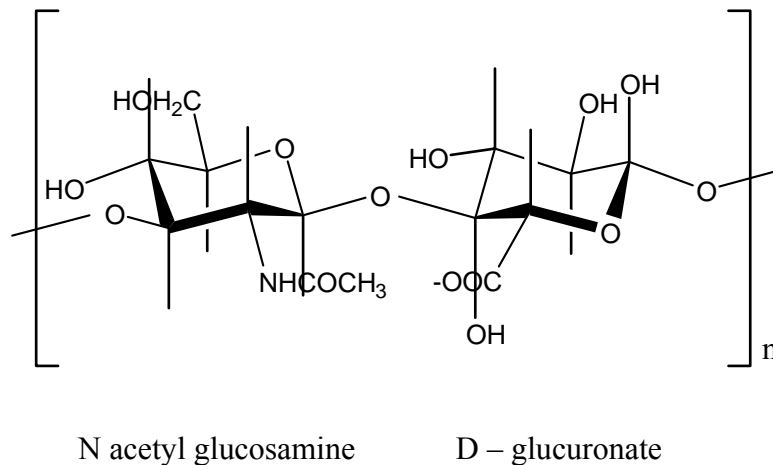


Figure I-2: Structure chimique de l'acide hyaluronique.

Ces deux polyélectrolytes sont anioniques : les charges sont portées par des groupements carboxylates ($\text{pK}_a \cong 5$).

Il existe également des polysaccharides cationiques tels que le chitosane. Le chitosane est très peu répandu dans la nature. Il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (reines des termites) ou encore dans les parois cellulaires de certains champignons (zygomycètes).

La structure chimique du chitosane est un enchaînement de monomères β D glucosamine reliés par une liaison glycosidique ($1 \rightarrow 4$). Il possède un caractère polycationique dû aux groupements amino qui en solution et en milieu acide sont chargés.

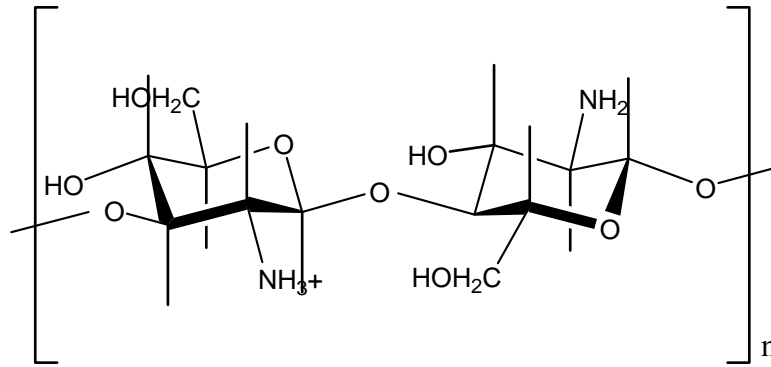


Figure I-3: Structure chimique du chitosane.

b – Les polypeptides et les protéines

Il existe 20 acides aminés dans la nature (Tableau I-I). Les acides aminés sont des ions dipolaires (zwitterions) dans leur état naturel.

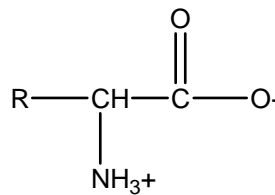


Figure I-4: Formule générale d'un acide aminé.

C'est la nature du groupement R qui permet de les différencier et leur confère des propriétés chimiques particulières.

Les peptides résultent d'une condensation entre acides aminés : le départ d'eau entre le groupement carboxylique (-COOH) d'un premier acide aminé et le groupement amine (-NH₂) d'un deuxième acide aminé conduit à une liaison amide (-CO-NH) particulière appelée liaison peptidique. Les peptides sont des polymères d'acides aminés à chaînes courtes ou moyennes.

Un homopolypeptide est une macromolécule dont le monomère est un acide aminé. Une protéine est un enchaînement d'un très grand nombre d'acides aminés. La séquence de ces acides aminés est déterminée par l'information génétique.

Nom de l'acide aminé	Symboles		Nomenclature chimique de R	Nature de R	Nature de l'homopolypeptide
Acide aspartique	Asp	D	2 – amino – butanedioïque	acide	Polyélectrolyte hydrophile anionique à pH > pka
Acide glutamique	Glu	E	2 – amino - pentanedioïque	acide	
Cystéine	Cys	C	3 – thiol – 2 – amino - propanoïque	polaire non chargé	
Arginine	Arg	R	5 – guanido – 2 – amino - pentanoïque	basique	Polyélectrolyte hydrophile cationique à pH < pka
Histidine	His	H	3 – imidazole – 2 – amino - propanoïque	basique	
Lysine	Lys	K	2,6 – diamino – hexanoïque	basique	
Glutamine	Gln	Q	Amide (en 5) de l'acide glutamique	polaire non chargé	Polymère neutre hydrophile à modérément hydrophile
Asparagine	Asn	N	Amide (en 4) de l'acide aspartique	polaire non chargé	
Proline	Pro	P	Acide pyrrolidine – 2 - carboxylique	hydrophobe	
Sérine	Ser	S	3 – hydroxy - 2 – amino – propanoïque	polaire non chargé	
Thréonine	Thr	T	3 – hydroxy – 2 – amino - butanoïque	polaire non chargé	
Tyrosine	Tyr	Y	3 – (p. hydroxy – phényl) – 2 – amino - propanoïque	polaire non chargé	
Tryptophane	Trp	W	3 – indole – 2 – amino - propanoïque	hydrophobe	
Glycine	Gly	G	2 – amino – éthanoïque	polaire non chargé	
Alanine	Ala	A	2 – amino – propanoïque	hydrophobe	
Méthionine	Met	M	4 – methylthiol – 2 – amino – butanoïque	hydrophobe	
Valine	Val	V	3 – methyl – 2 – amino – propanoïque	hydrophobe	
Leucine	Leu	L	4 – methyl – 2 – amino - propanoïque	hydrophobe	
Isoleucine	Ile	I	3 – methyl – 2 – amino – pentanoïque	hydrophobe	
Phénylalanine	Phe	F	3 – phenyl – 2 – amino - propanoïque	hydrophobe	Très hydrophobe

Tableau I-1: Liste des 20 acides aminés naturels. Pour chacun, on donne les abréviations en 3 lettres puis 1 lettre et la particularité chimique du groupe –R..

Parmi ces acides aminés, on remarque que six d'entre eux ont un caractère acido – basique : cela signifie qu'ils sont chargés en fonction du pH de la solution. Par conséquent, les protéines dont les éléments constitutifs sont les acides aminés seront le plus souvent des polyélectrolytes.

Le caractère de polyélectrolyte des protéines est fondamental : il peut leur permettre de s'adsorber sur des surfaces de charge opposée, ou encore de servir de substrat chargé (histones).

De par leur nature biodégradable, les protéines sont une alternative intéressante aux macromolécules synthétiques et par conséquent jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie.

I – 1 – 2 – Les polyélectrolytes artificiels

Les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. Par ailleurs, leur structure chimique est souvent très complexe et peu régulière (polydispersité, ramifications). C'est pourquoi la majorité des polyélectrolytes utilisés sont des polyélectrolytes synthétiques.

Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé.

Les polymères synthétiques peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Néanmoins les polymères naturels paraissent irremplaçables pour des applications spécifiques. En effet leur origine naturelle leur confère des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité.

I – 2 – LES POLYELECTROLYTES MODIFIES HYDROPHOBES:

Ce type de polyélectrolytes appartient en fait à la classe des polyélectrolytes artificiels. Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles contenant une faible quantité de groupements fortement hydrophobes. Typiquement, moins de 2% d'incorporation de monomères hydrophobes sont nécessaires afin d'obtenir un comportement associatif [2].

Ces segments hydrophobes sont soit des chaînes latérales, soit des chaînes greffées à la fin des macromolécules [3]. Si la chaîne squelettique hydrophile est ionique, de tels polymères modifiés hydrophobes sont appelés polymères associatifs.

Le taux d'incorporation molaire des groupements hydrophobes peut être plus élevé pour des polymères ioniques, jusqu'à 10%.

Dans les solutions aqueuses semi – diluées, au – delà d'une concentration d'agrégation critique, ces molécules comportant des segments hydrophobes (le plus souvent des chaînons alkyl) s'associent (ce qui forme un réseau et provoque une augmentation rapide de la viscosité de la solution). Lors de ce processus, des agrégats, probablement de type micellaire, sont formés et se comportent comme des enchevêtrements réversibles entre les chaînes de polymères. Les systèmes formés sont donc hydrosolubles et à partir de ces systèmes, des solutions très visqueuses ou gels peuvent être obtenus d'où leurs nombreuses applications industrielles (peintures, cosmétiques, etc.).

L'incorporation d'un groupement hydrophobe au sein d'un polymère hydrosoluble fait donc apparaître deux principaux effets. Dans le régime dilué, où les chaînes de polymère sont isolées les unes des autres, les parties hydrophobes peuvent interagir de façon intramoléculaire, tandis que dans le régime semi – dilué, les interactions hydrophobes intermoléculaires deviennent prédominantes.

Les régions d'associations hydrophobes intermoléculaires représentent des domaines de haute affinité pour l'interaction avec un tensioactif, et par conséquent, il a été observé que l'addition d'un tensioactif a un effet important sur les propriétés structurales, dynamiques et rhéologiques des solutions contenant des polymères modifiés hydrophobes associatifs.

En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes de différentes chaînes polymères, ils jouent un rôle de réticulants intermoléculaires, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité et finalement à la formation d'un gel physique.

Les propriétés rhéologiques remarquables de ces polymères conduisent à de nombreuses applications industrielles telles que la formulation des peintures, les cosmétiques...

Les polymères synthétiques hydrophobes peuvent être employés en tant que viscosifiants très efficaces, ils peuvent être utilisés pour stabiliser des dispersions colloïdales de particules hautement hydrophobes. A très grande dilution, les attractions intramoléculaires sont favorisées et le polymère adopte une structure micro - phase qui ressemble à une micelle où les unités hydrophobes forment un domaine hydrophobe intérieur qui peut être exploité par exemple pour la dissolution et le transport de médicaments lipophiles [4].

I – 2 - 1 – L'interaction hydrophobe

L'interaction entre l'eau et une substance hydrophobe, molécule généralement apolaire ou très peu polaire est appelée interaction hydrophobe.

L'interaction hydrophobe décrit la très forte interaction entre molécules non polaires en solution aqueuse. Ce type d'interaction diffère des autres interactions (électrostatiques, IH ou Van der Waals) de par leur origine. En effet, cette interaction n'est pas due à des attractions entre les molécules mais à la restructuration spécifique des molécules d'eau autour des groupements hydrophobes. L'interaction hydrophobe est donc une propriété induite par les propriétés du solvant.

Les forces motrices pour une telle interaction seraient de nature entropique, résultant de la tendance qu'a le système à minimiser la rupture des molécules d'eau se trouvant autour des sites hydrophobes.

I – 2 – 2 – Paramètres influençant les phénomènes d'auto – association

En milieu aqueux, les polymères associatifs (et donc les polyélectrolytes modifiés hydrophobes) ont une forte tendance à s'auto – associer, ceci afin de minimiser le contact entre l'eau et les segments hydrophobes des polymères.

Cette auto – association se fait soit par des liaisons intramoléculaires (au sein d'une même chaîne polymère) ou des liaisons intermoléculaires (entre plusieurs chaînes polymères) ou encore par un mélange des deux types de liaisons. La préférence entre un type ou l'autre de liaisons dépend de la concentration en polymère [4-6] et des caractéristiques structurales de la macromolécule comme la nature et la quantité de groupements hydrophobes[5-8]. D'autres paramètres influencent ce phénomène d'auto – association. Il s'agit de :

- la force ionique [6, 7]
- la température [2, 5-8]
- l'ajout de tensioactifs [2, 7]
- le gradient de cisaillement [8]
- le pH [2]
- ...

Nous allons ici nous intéresser plus particulièrement à trois d'entre eux : la concentration en polymère, la force ionique du milieu et l'ajout de tensioactif.

a – La concentration en polymère

Selon la gamme de concentration en polymère dans laquelle on se situe, on observe soit des associations intramoléculaires, soit des associations intermoléculaires.

En solution aqueuse très diluée, les associations intramoléculaires sont favorisées et le polymère adopte une structure micro - phase, ressemblant à une micelle où les groupements hydrophobes forment un cœur hydrophobe (qui pourrait être utilisé pour la dissolution et le transport de molécules lipophiles). Les chaînes présentent une conformation rétrécie.

Lorsque la concentration augmente (régime semi – dilué), à partir d'une certaine concentration critique en polymère, les associations hydrophobes intermoléculaires commencent à apparaître et il se forme des agrégats de grand volume hydrodynamique. Il en résulte une forte augmentation de la viscosité des solutions et des propriétés rhéologiques particulières.

b – la force ionique du milieu

Les interactions hydrophobes sont renforcées par l'ajout de sel. Si la chaîne hydrophile est un polyélectrolyte, les associations hydrophobes rentrent en compétition avec les répulsions électrostatiques. Le comportement des solutions de polyélectrolytes associatifs est donc très influencé par un changement de force ionique.

L'ajout d'un électrolyte dans le système entraîne deux effets contraires :

- l'écrantage des répulsions électrostatique qui conduit à une contraction des chaînes et donc une diminution de la viscosité
- le renforcement du caractère hydrophobe qui conduit à la formation d'enchevêtrements intermoléculaires et donc une augmentation de la viscosité des solutions les plus concentrées.

Selon la concentration en polymère et le taux (ou la longueur) des chaînes alkyl, on a observé une augmentation de la viscosité jusqu'à un maximum suivi d'une chute importante.

c – L'ajout de tensioactif

De manière générale, l'ajout de tensioactif ionique augmente l'interaction polymère / tensioactif. Cette augmentation est renforcée dans le cas des systèmes polyélectrolytes / tensioactif.

Schématiquement : les molécules de tensioactif interagissent avec le polyélectrolyte à la concentration d'agrégation critique (CAC) et les molécules de tensioactif vont se lier aux groupements hydrophobes existants ou aux micro – domaines. Une fois ces points d'ancrage saturés, le tensioactif commencera à s'associer afin de former des micelles mélangées contenant de groupements de une ou plusieurs chaînes polymères.

Dans le régime semi – dilué (concentration en polymère), l'association de tensioactif tendra à réunir des chaînes polymère jusqu'à un maximum en concentration C_{TAmax} , à laquelle un nombre optimal d'enchevêtrements intermoléculaires a été formé.

Lorsque la concentration en tensioactif dépasse cette C_{TAmax} , les micelles de tensioactif qui apparaissent sont alors disponibles et permettent la solubilisation de certains segments hydrophobes liés au polymère.

En conséquence, le nombre moyen de segments hydrophobes liés par agrégat tensioactif diminuera, réduisant ainsi le nombre d'enchevêtrements de type micellaire. Cet effet devrait aboutir à une chute de la viscosité du système.

I – 3 – GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES : LONGUEURS CARACTERISTIQUES

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des charges, positives ou négatives, et sont généralement étudiés en phase aqueuse. La présence de charges le long de la chaîne macromoléculaires induit des interactions électrostatiques à longue et moyenne portées qui s'ajoutent aux interactions à courte portée. En raison de la présence des charges électrostatiques le long de la macromolécule, les polyélectrolytes sont caractérisés par de nouveaux paramètres électrostatiques tels que :

- le taux de charge qui représente le rapport entre la taille d'un monomère a et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne, b : $f = \frac{a}{b}$;

- le paramètre de charge ou de densité linéaire ξ qui représente le rapport de la longueur de Bjerrum l_B et de la distance entre deux sites ioniques successifs le long de la chaîne b ;

- la force ionique, I , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et donc de la concentration en contre – ions dissociés et en sel ajouté C_s .

I – 3 – 1 – La longueur de Bjerrum

Le comportement des systèmes chargés est gouverné par deux caractéristiques, tout d'abord le potentiel coulombien de portée infinie ($1/r$), ensuite la condition d'électroneutralité qui impose la présence d'au moins deux espèces ioniques. La longueur de Bjerrum est la distance à laquelle l'interaction de Coulomb entre 2 charges non écrantées est égale à l'énergie thermique. C'est la distance minimale entre deux charges ; la distance au delà de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires devient inférieure à l'énergie thermique kT .

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \quad \text{Équation I-1}$$

dans l'eau, à 20°C $l_B = 0,712$ nm.

I – 3 – 2 – Loi limite de Debye – Hückel : notion d' « écrantage » électrostatique

L' « écrantage » électrostatique est une notion importante des systèmes chargés de type polyélectrolytes. Le point de départ du modèle proposé par Debye et Hückel est de placer un ion ponctuel i à l'origine et de calculer le potentiel électrostatique $\psi_i(r)$ tout autour. Si cet ion était seul dans la solution, on aurait :

$$\psi_i(r) = \frac{Z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} \quad \text{Équation I-2}$$

avec Z_i la charge (en unité e) de la particule i et ϵ la permittivité du milieu. ϵ_0 représente la permittivité du vide. Du fait de la présence des autres ions, le potentiel sera certainement moins intense que ce potentiel direct. En effet la présence de l'ion central i va modifier l'environnement ionique : les ions de signe opposé à i vont être attirés alors que les ions de même signe vont être repoussés. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\Delta\psi_i(r) = -\frac{\rho_e(r)}{\epsilon_0\epsilon} = -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon} \sum_j Z_j n_j(r) \quad \text{Équation I-3}$$

où $\rho_e(r)$ est la densité locale de charge et $n_j(r)$ est la densité locale de l'espèce j . Par définition des fonctions de distribution de paires, $g(r)$, on a $n_j(r) = r_j g_{i,j}(r)$. La somme porte sur toutes les

espèces ioniques présentes en solution. Debye et Hückel ont alors utilisé l'approximation suivante :

$$g_{i,j}(r) = e^{-\frac{Z_j e \psi_i(r)}{kT}} \quad \text{Équation I-4}$$

avec la condition implicite $\psi_i(\infty) = 0$ (potentiel « écranté » à l'infini). Cette approximation de type « champ moyen » néglige l'effet de l'introduction de la particule j en r sur les ions voisins (pas de corrélation ion – ion dans l'environnement ionique de i). l'équation (I-3) conduit donc à l'équation de Poisson – Boltzmann :

$$\Delta \varphi_i(r) = -4\pi l_B \sum_j \rho_j Z_j e^{-Z_j \varphi_i(r)} \quad \text{où } \varphi_i = \frac{e \psi_i}{kT} \quad \text{Équation I-5}$$

avec φ_i le potentiel sans dimension (en unité $kT/e \approx 25$ mV et l_B la longueur de Bjerrum. L'étape d'après consiste à linéariser les facteurs exponentiels, ce qui conduit à l'équation de Poisson - Boltzmann linéarisée ou Debye – Hückel :

$$\Delta \varphi_i(r) = \kappa^2 \varphi_i(r) \quad \text{Équation I-6}$$

où la constante κ est définie par

$$\kappa = \sqrt{4\pi l_B \sum_j \rho_j Z_j^2} \quad \text{Équation I-7}$$

Le terme constant dans l'équation de Debye – Hückel a disparu grâce à la condition d'électroneutralité :

$$\sum_j \rho_j Z_j = 0 \quad \text{Équation I-8}$$

La solution à l'équation de Debye – Hückel est finalement :

$$\varphi_i(r) = \frac{Z_i l_B}{r} e^{-\kappa r} \quad \text{Équation I-9}$$

A grande distance, le potentiel coulombien direct dû à l'ion central est donc fortement affaibli par la présence de l'environnement ionique. Le potentiel décroît comme $e^{-\kappa r}/r$ au lieu de $1/r$. Ce phénomène propre aux systèmes chargés s'appelle l'écrantage électrostatique. κ est appelé constante d'écrantage. $\kappa^{-1} = \lambda_0$, appelée longueur de Debye, ou longueur d'écran, représente l'échelle de distance sur laquelle le potentiel s'atténue c'est – à – dire l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées.

Dans l'ensemble des théories, elle correspond à la longueur de Debye – Hückel et est reliée à la concentration des contre – ions c'est – à – dire à la force ionique, I .

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_B I)^{-1/2} \quad \text{Équation I-10}$$

Chaque ion contribue à la force ionique comme le carré de sa valence. Pour un électrolyte +1/-1 (NaCl par exemple), I s'identifie à la concentration en ions C_f .

$$I = \frac{1}{2} \sum_j \rho_j Z_j^2 \quad \text{Équation I-11}$$

Dans le cas des solutions diluées, on peut simplifier la relation définissant la constante κ et écrire :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B C_f \quad \text{Équation I-12}$$

avec C_f la concentration des ions monovalents libres, $C_f = C + 2 C_s$ avec C la concentration en monomère et C_s la concentration en sel ajouté dans le cas où le paramètre de charge ξ est inférieur à 1 et $C_f = C/\xi + 2 C_s$ si ξ est supérieur à 1.

I – 3 – 2 – Le paramètre de densité de charge

Le paramètre de densité de charge ξ ou paramètre de Manning [9, 10] est défini comme le rapport entre la longueur de Bjerrum l_B et la distance b entre deux sites ioniques successifs sur la chaîne de polymère. Ce paramètre est sans dimension.

$$\xi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T b} = \frac{l_B}{b} \quad \text{Équation I-13}$$

e : charge de l'électron

ϵ_r : constante diélectrique relative ($\epsilon_r = 78,5$ pour H_2O à $25^\circ C$)

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide

k_B : constante de Boltzmann

T : température

b : distance entre deux sites ioniques successifs

l_B : longueur de Bjerrum.

Selon Manning, lorsque le paramètre de densité de charge est supérieur à 1, dans le cas d'une solution diluée de polyélectrolyte, un phénomène de « condensation » des contre – ions a lieu sur une partie des sites ionisés du polyélectrolyte jusqu'à ce que la valeur de ξ soit ramenée à 1 (abaissement de la densité linéaire de charge). Dans ce cas, seule une fraction de contre –

ions des groupes chargés du polymère reste mobile, quoiqu'en interaction électrostatique avec le polyélectrolyte. L'autre fraction est considérée comme appariée à des sites natifs non localisés dont elle annihile la charge (paire d'ions).

La concentration en contre – ions mobiles est alors $\frac{C_p}{\xi}$, si C_p est la concentration en groupes chargés sur la chaîne. Si une concentration en sel monovalent a été ajoutée au milieu, la concentration en ions mobiles est : $\left(\frac{C_p}{\xi}\right) + 2 C_s$ ($\xi > 1$).

I – 4 – GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES : LONGUEURS DE PERSISTANCE INTRINSEQUES ET ELECTROSTATIQUES.

Lorsque les répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne ne sont pas écrantées, le polyélectrolyte voit sa taille et sa rigidité augmenter. Ces interactions électrostatiques sont à l'origine de la longueur de persistance électrostatique L_e qui s'additionne à la longueur de persistance intrinsèque L_0 (due à la rigidité naturelle de la molécule ; structure hélicoïdale en double hélice par exemple pour les polysaccharides). En utilisant le modèle le plus simple, la longueur de persistance totale L_T peut s'écrire :

$$L_T = L_0 + L_e \quad \text{Équation I-14}$$

La longueur de persistance totale dépend donc de la force ionique I et de la densité linéaire de charges du polyélectrolyte. La valeur de la longueur de persistance intrinsèque du chitosane est estimée entre 50 et 150 Å [11], la rigidité de ce polymère de ce polymère demeure assez élevée même pour d'importantes forces ioniques. Pour les polysaccharides, la contribution électrostatique L_e demeure inférieure à la contribution intrinsèque L_0 . Ceci est la raison pour laquelle le chitosane et les polysaccharides d'une manière générale sont considérés comme étant des polymères semi – rigides ou rigides.

I – 5 – RAYON DE GIRATION R_G

Dans le cas des polyélectrolytes, les effets de volume exclu prennent également en compte les répulsions électrostatiques. On définit ainsi un facteur d'expansion électrostatique $\alpha_{s,el}$. On a :

$$\langle R_G^2 \rangle = \alpha_{s,el}^2 \langle R_G^2 \rangle_0 \quad \text{Équation I-15}$$

$\langle R_G^2 \rangle_0$ représente le carré du rayon de giration moyen de la chaîne non perturbée. $\alpha_{s,el}$ est relié au paramètre de volume exclu électrostatique.

I – 6 – SOLUTIONS SEMI – DILUEES

Lorsque les chaînes sont éloignées et isolées les unes par rapport aux autres, les solutions sont dites diluées. Les chaînes sont indépendantes et ont une configuration de pelote statistique $R_G \approx N^{\nu} a$ ($\nu = 3/5$ en bon solvant, le gonflement de la chaîne est limité par l'élasticité d'origine entropique de la chaîne, N nombre d'unités de monomères constituant une chaîne et a la taille du monomère). Lorsque la concentration augmente, les interactions de type volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration, les chaînes vont se rapprocher jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement C^* , concentration à partir de laquelle les chaînes vont commencer à se recouvrir. La concentration de la solution est alors égale à la concentration à l'intérieur d'une chaîne. Le régime semi – dilué est défini pour une concentration C supérieure à C^* . Dans ce régime, les chaînes s'interpénètrent pour former un réseau. La figure I-5 représente les différents régimes décrits ci – dessus.

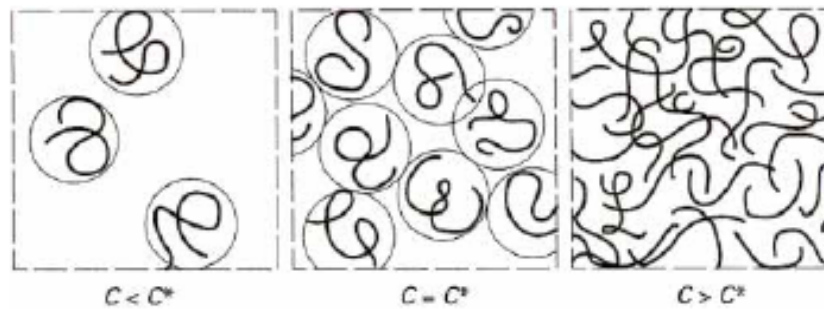


Figure I-5: Représentation de la conformation du polymère selon les régimes de concentration

II - LES COMPLEXES POLYELECTROLYTE / TENSIOACTIF

II – 1 – STRUCTURES CHIMIQUES ET DIFFERENTES CLASSES DE TENSIOACTIFS

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de surface active agents) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales [12].

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes : une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile) ; une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau) (Figure II-1).

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, ou aromatiques ou encore alkylaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques.

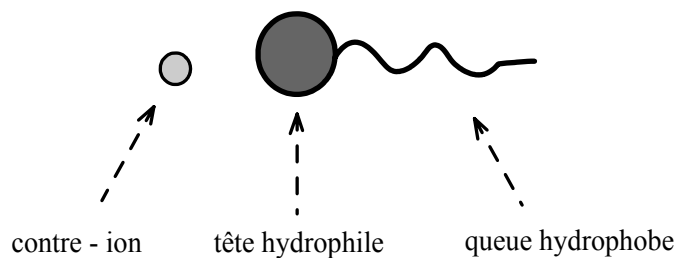


Figure II-1: Représentation d'un tensioactif ionique et de son contre - ion.

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle ci gouverne leurs propriétés. On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques.

Les tensioactifs anioniques : comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement.

Les tensioactifs cationiques : comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ils sont largement utilisés en tant qu'agents de conditionnement dans les produits de soins pour cheveux et dans ceux pour les textiles.

Les tensioactifs cationiques forment des complexes insolubles dans l'eau avec les anioniques.

Les tensioactifs zwitterioniques : comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques. Les plus répandus sont les bétaïnes et les sulfobétaïnes.

Les tensioactifs non ioniques : l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels.

II – 2 – PROPRIETES DES AGENTS TENSIOACTIFS

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales.

Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification ;

- l'autoagrégation en solution ou micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro - émulsification.

II – 2 – 1 – Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions

attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide – liquide, liquide – solide qu'aux interfaces liquide – gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants :

- la dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide – liquide (émulsions), aux dispersions solide – liquide (suspensions) qu'aux dispersions air – liquide (mousses) ;

- le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.

II – 2 – 2 – Autoagrégation ou micellisation

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'auto - associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,...) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile

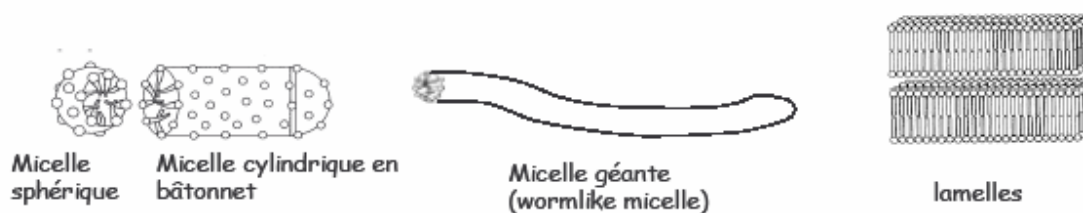


Figure II-2: types de micelles: phases en volume.

Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampoings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes, qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution.

Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles : on parle alors de micelles gonflées.

La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important, de la centaine aux milliers) par rapport aux tensioactifs ioniques (nombre d'agrégation de l'ordre des dizaines aux centaines).

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto – associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée la concentration micellaire critique (CMC). La valeur de cette CMC est caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.



Figure II-3: Micellisation. Schémas d'une micelle. (a) elle peut être considérée vue de loin comme une sphère de rayon R et de charge $N\beta$ (N étant le nombre de molécules de tensioactif), entourée de $N(1-\beta)$ ions dissociés. (b) le cœur d'une micelle est composé des queues hydrophobes de tensioactif et à l'extérieur de la micelle se trouvent les têtes polaires.

La force motrice de la micellisation est donc l'attraction des chaînes hydrophobes entre elles et leur répulsion pour l'eau. Cependant, pour former une micelle, il faut lutter contre la perte d'entropie des molécules de tensioactifs et les répulsions électrostatiques entre têtes dans le cas de tensioactifs chargés. De plus, pour des tensioactifs chargés, les contre-ions des tensioactifs sont partagés entre l'attraction électrostatique pour la micelle et l'énergie thermique qui tend à les dissocier en solution.

Méthodes pour mesurer la CMC

La rupture de la pente de l'isotherme de tension de surface d'un tensioactif permet de déterminer la CMC d'un tensioactif. Notons que l'on peut mesurer la CMC avec d'autres techniques qui permettent de mesurer une propriété qui est modifiée au cours de la micellisation. L'écriture du potentiel chimique d'une solution est modifiée par l'apparition de micelles en solution. Citons deux techniques qui exploitent ce phénomène : la potentiométrie, mesure du potentiel électrochimique d'une solution et la conductimétrie (dans le cas de tensioactifs ioniques) mesure de la conductivité des solutions.

Citons également la viscosimétrie, qui exploite le fait que les solutions micellaires sont plus visqueuses que les solutions diluées et la turbidimétrie (la présence d'agrégats micellaires modifie la diffusion de la lumière par la solution). Enfin, la technique de fluorescence du pyréne utilise le fait que des fluorophores hydrophobes comme le pyréne, se placent préférentiellement à l'intérieur des micelles au - delà de la CMC, ce qui a pour effet de modifier leur spectre d'émission de fluorescence.

II – 2 – 3 - Solubilité

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobes et hydrophile (balance hydrophobe / lipophile).

En ce qui concerne la variation de solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, la solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Kraft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft soit inférieur à la température d'utilisation.

II – 3 – LES COMPLEXES POLYMERES / TENSIOACTIFS DE CHARGE OPPOSEE

Les polymères et les tensioactifs sont souvent utilisés en même temps dans une même formulation.

La solubilité d'un polymère dans l'eau est déterminée par la balance des interactions entre les segments hydrophiles et hydrophobes du polymère et la balance des interactions de ces segments avec le solvant. De même, l'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse est régie par la balance entre les interactions ioniques, hydrophiles et hydrophobes. Ainsi, les solutions aqueuses contenant à la fois des polymères et tensioactifs présentent des propriétés variées et souvent différentes de celles de chacun des éléments pris seul à seul.

Ces systèmes trouvent de nombreuses applications industrielles dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, peintures et revêtements,... ceci en raison de leur utilisation en milieu aqueux et du panel de propriétés qu'ils présentent (amélioration de la viscosité, solubilisation,...).

De nombreuses techniques expérimentales telles que la technique de fluorescence du pyrène et les techniques potentiométriques, la rhéologie (viscosité des solutions), micro – calorimétrie de titration, ...permettent de caractériser ces systèmes.

Un certain nombre d'ouvrages de revue [13, 14] consacrés à l'avancée des recherches sur les systèmes polymères / tensioactifs reflètent l'intérêt que ces systèmes (chargés opposés mais

aussi les cas des mélanges de polymères neutres et de tensioactifs chargés) suscitent depuis le début des années 1950.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la complexation des polymères et tensioactifs de charge opposée.

Concentration d'agrégation critique, CAC et C_2

Au cours de cette étude nous nous sommes appuyés sur la définition donnée par Chu & al [15] selon laquelle la concentration d'agrégation critique (CAC) est la concentration à partir de laquelle des complexes polyélectrolytes / tensioactifs se forment et ce pour une concentration fixée en polyélectrolyte. Cette CAC représente donc le tout début de l'association polyélectrolytes / tensioactifs, la concentration à laquelle la fixation des tensioactifs sur les chaînes devient coopérative.

Les tensioactifs se fixent sur les chaînes de polyélectrolyte qui s'effondrent. Il peut se former des structures en colliers de perles où les chaînes de polyélectrolytes s'enroulent autour d'une ou plusieurs micelles.

Les trois raisons importantes qui font que la CAC est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la CMC sont : l'interaction électrostatique entre le polyélectrolyte et la surface de la micelle, il n'est pas nécessaire que des contre – ions soient condensés sur la micelle de tensioactif et enfin, un polyélectrolyte fortement chargé peut relarguer certains de ses contre – ions en se complexant au tensioactif [16].

La fin des interactions entre le polyélectrolyte et le tensioactif est marquée par la concentration C_2 , concentration en tensioactif où des micelles libres (non liées au polymère) commencent à se former dans le milieu c'est – à – dire quand les jonctions associées de polymère sont complètement saturées avec les SPECS.

II – 3 – 1 – Complexes polymères – tensioactifs de charge opposée

Les polyélectrolytes interagissent fortement avec les objets de charge opposée. On peut avoir des mélanges polyélectrolyte – tensioactif, polyélectrolyte – polyélectrolyte, polyélectrolyte – protéine, etc. Dans tous les cas, ces systèmes forment des assemblages dont la compréhension précise est souvent difficile.

Dans une même solution, des tensioactifs et des polymères de charge opposée interagissent fortement pour former des complexes. Les forces motrices de cette complexation sont les attractions hydrophobes entre les queues des tensioactifs ainsi que le relargage des contre – ions des tensioactifs et du polyélectrolyte.

Les complexes formés sont très hydrophobes car ils sont constitués de chaînes de polyélectrolytes sur lesquelles sont greffées les queues hydrophobes des tensioactifs. Ces complexes, à la base de toute formulation de shampoing, présentent deux comportements :

- à l'interface eau – air, ils abaissent la tension de surface de l'eau et la rendent moussante (d'ailleurs ils contribuent à la stabilisation des mousses) ;
- dans le volume, ils forment des micelles qui permettent la solubilisation des graisses.

Les expériences de mesure de tension de surface (isothermes d'adsorption) permettent d'illustrer le comportement des solutions de polyélectrolytes / tensioactifs : en les comparant aux isothermes d'adsorption du tensioactif pur, l'on peut mettre en évidence l'effet du polyélectrolyte.

Les isothermes de tension de surface des mélanges tensioactifs / polyélectrolytes de charge opposée sont caractérisées par une forte diminution de la tension de surface par rapport au tensioactif pur et ce dès les faibles concentrations en tensioactif [17, 18].

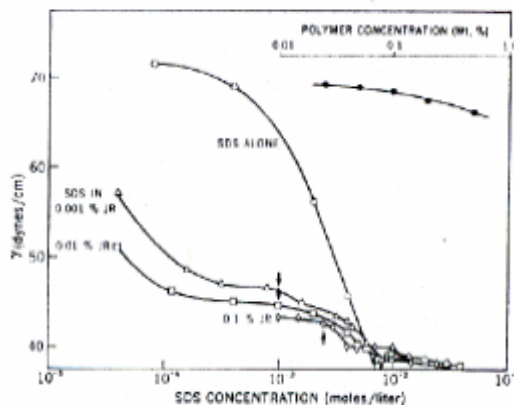


Figure II-4: Illustration de la baisse synergique de la tension superficielle lors de l'interaction du SDS avec le JR 400 (polymère cationique) [17].

Ce phénomène s'appelle la « baisse synergique » de tension de surface. On parle d'effet synergique car les tensions superficielles des solutions pures de tensioactif ou de polyélectrolyte aux mêmes concentrations sont plus élevées. Les complexes hydrophobes formés lors de la complexation de ces deux molécules sont à l'origine de cette diminution de tension de surface.

Lorsque la concentration de tensioactif devient très importante, le complexe est saturé en tensioactif et il est insoluble. Il peut alors soit précipiter en volume, soit s'adsorber à l'interface eau – air. A de très grandes concentrations en tensioactif, on observe une resolubilisation des complexes hydrophobes.

Les principaux facteurs qui influencent la complexation de tensioactifs ioniques à des polyélectrolytes de charge opposée sont :

- la densité de charge du polyion,
- le caractère hydrophobe du tensioactif (la longueur de la chaîne hydrocarbonée) : les tensioactifs ayant une longue chaîne hydrocarbonée se complexent ainsi plus fortement aux polyions que ceux ayant une chaîne plus courte,
- les forces attractives additionnelles entre le polyélectrolyte et les micelles de tensioactif dans le cas où des groupements hydrophobes sont présents sur la chaîne polymère.

Interactions polyélectrolytes modifiés hydrophobes / tensioactifs

Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles sur lesquels de faibles proportions de chaînes latérales hydrophobes ont été greffées.

A des concentrations typiques (de l'ordre de 1%) en solution aqueuse, les polymères modifiés hydrophobes forment des « micro - domaines hydrophobes » (micelles de PMH) également en l'absence de tensioactif ajouté. Ces micelles de PMH ont la capacité de solubiliser des molécules hydrophobes individuelles. Ainsi, des molécules individuelles de tensioactif peuvent se complexer aux polymères modifiés hydrophobes. Cette situation est assez différente du cas plus traditionnel de l'association polymère / tensioactif, où il y a essentiellement une complexation coopérative survenant à la CAC et non une complexation des molécules individuelles de tensioactifs [14].

L'addition progressive de tensioactif donne typiquement naissance à une augmentation de la viscosité de la solution suivie par une diminution à des concentrations en tensioactif plus élevées. Le maximum est généralement expliqué de la sorte l'augmentation de la viscosité est généralement attribuée à la formation de micelles mélangées entre les chaînes hydrophobes de polymères et les molécules de tensioactif, ce qui renforce les enchevêtrements intramoléculaires du polymère. Si l'on continue à ajouter du tensioactif, le nombre de chaînes hydrophobes de polymère dans les micelles mélangées diminue, réduisant par conséquent le nombre de ponts de polymère. Lorsque le tensioactif se retrouve en excès, la connectivité du réseau est perdue et la solution recouvre une viscosité moindre [19]. Cette addition de tensioactif peut également mener à une séparation de phase liquide / liquide (coacervation) suivie par une redissolution du coacervat à une concentration encore plus élevée en agent tensioactif.

La concentration de redissolution du tensioactif ajouté est également souvent corrélée à la CMC du tensioactif. La zone de séparation de phase peut intervenir en même temps ou après la zone du maximum de viscosité, ceci en fonction de la densité de charge de la molécule de polymère modifié hydrophobe.

La solubilité d'un complexe polymère modifié hydrophobe/ tensioactif de charge opposée est liée à la stœchiométrie de charge du complexe.

La connaissance des stœchiométries des complexes mélangés nécessite évidemment la connaissance de la fraction qui est effectivement complexée (incorporée dans les micelles mélangées) et ce en fonction des différentes compositions du système. Cette information est généralement obtenue par l'isotherme de complexation du polymère modifié hydrophobe au tensioactif. L'isotherme de complexation représente donc la concentration en tensioactif libre (monomères) et la stœchiométrie du complexe à différentes compositions totales.

En résumé, l'isotherme de complexation est la représentation graphique du ratio de complexation β en fonction de la concentration en tensioactif libre où β , paramètre de complexation est donné par l'expression :

$$\beta = \frac{C_{\text{molécules de tensioactif complexé}}}{C_{\text{polymère}}}$$

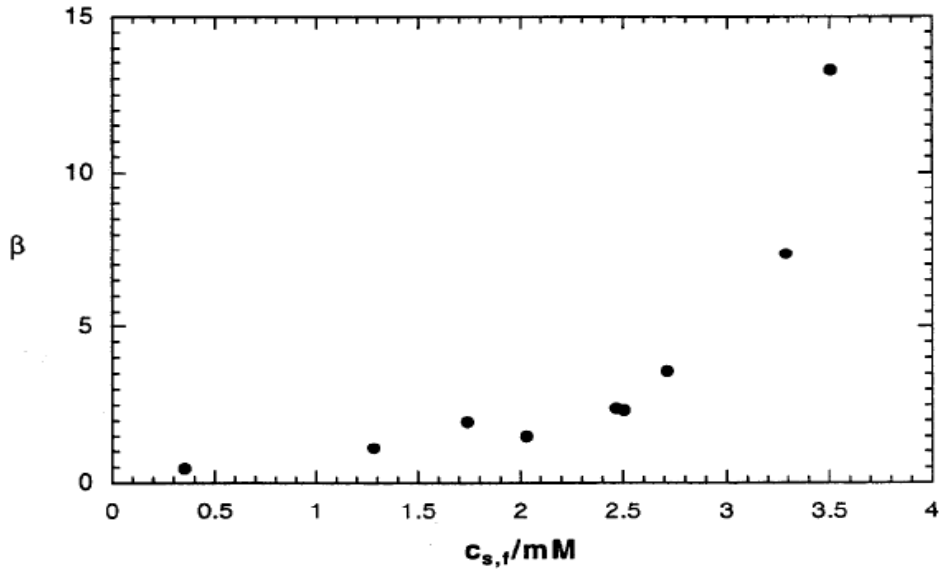


Figure II-5: Isotherme de complexation du SDS à 1% d'une ethyl hydroxy ethyl cellulose modifiée hydrophobe [20].

Le maximum en viscosité de la solution, qui est normalement trouvé dans les mélanges PMH / tensioactif, arrive à une stœchiométrie hydrophobe similaire (ratio de tensioactif complexé au PMH) pour plusieurs systèmes différents, bien que la concentration totale en tensioactif au maximum peut varier en ordres de grandeur, cela dépendant de la CMC du tensioactif.

L'addition séquentielle d'un tensioactif formant des micelles à une solution aqueuse d'un polymère modifié hydrophobe conduit typiquement à une augmentation initiale de la viscosité de la solution jusqu'à un maximum, qui arrive à une concentration totale en tensioactif qui est souvent (mais pas toujours) proche de la CMC du tensioactif seul.

Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte / tensioactif

- *La concentration en polyélectrolyte* : en augmentant la concentration en polyélectrolyte, la CAC augmente. Cela serait dû au fait que plus le nombre de chaînes de polyélectrolyte en solution est grand, plus les tensioactifs sont distribués sur un grand nombre de chaînes. Les valeurs de la CAC sont donc plus élevées et la zone de précipitation moins étendue.
- *La concentration en tensioactif* : pour une concentration fixée en polyélectrolyte, lorsque la concentration en tensioactif augmente, la viscosité des solutions chute. Les complexes, qui deviennent hydrophobes, peuvent précipiter [21].

- *La force ionique* : une augmentation de la force ionique induit une augmentation de la valeur de la CAC. Un sel monovalent écran les interactions électrostatiques entre le polyion et le tensioactif de charge opposée. En fait, la « CMC locale » nécessaire pour l'auto – agrégation du tensioactif et du polymère est atteinte à une concentration totale en tensioactif plus élevée ce qui entraîne une augmentation de la CAC [22].
- *La densité de charge du polyélectrolyte*
- *Le caractère hydrophobe du tensioactif (longueur de la chaîne hydrocarbonée)*
- *Les forces attractives additionnelles* entre le polyélectrolyte et les micelles de tensioactif dans le cas où des groupements hydrophobes sont présents sur la chaîne polyélectrolyte. La principale force motrice pour l'association polyélectrolyte / tensioactif en solution est l'interaction hydrophobe.
- *La température*
- *Le poids moléculaire du polyélectrolyte*

II – 3 – 2 – Les complexes protéine / tensioactif

A l'instar des complexes polymères / tensioactifs, les complexes protéines / tensioactifs trouvent de nombreuses applications industrielles, biologiques, agro - alimentaires ou encore cosmétiques. Par ailleurs, la gélatine est quasiment omniprésente (souvent associée à un tensioactif) dans de nombreuses applications telles que la photographie, la pharmacie ou l'industrie [23-28].

Les interactions entre les tensioactifs et les biopolymères tels que les protéines présentent de nombreuses similitudes avec les interactions entre les tensioactifs et les polymères artificiels dans la mesure où les biopolymères sont des polyélectrolytes amphotères.

En effet les protéines contiennent des segments hydrophobes, mais à l'inverse des polyélectrolytes, elles présentent également des structures secondaire et tertiaire. La présence de ces structures rend donc le mécanisme de complexation protéine / tensioactif plus complexe que celui de la complexation polyélectrolyte / tensioactif. Par exemple, on sait que

les tensioactifs ioniques dénaturent les protéines natives en causant des changements conformationnels : ils provoquent un déploiement des structures secondaire et tertiaire sans qu'il y ait rupture des liaisons covalentes de la structure primaire [29].

Notons cependant que toutes les protéines ne sont pas dénaturées par l'ajout de tensioactif. Par exemple, la pepsine, la papaïne, la glucose oxydase ne sont pas dénaturées par le SDS, phénomène qui trouve certainement son origine dans le fait que le SDS ne se complexe que très peu à ces protéines.

La complexation des tensioactifs chargés aux protéines peut être interprétée comme se déroulant en deux étapes [30]. En premier lieu le tensioactif se fixe sur des sites accepteurs situés à la surface de la protéine ; cette région est appelée « zone de complexation haute énergie », des interactions électrostatiques et hydrophobes y sont mises en jeu. Lors de la deuxième étape, la protéine se déploie afin d'exposer ses parties hydrophobes et donc des sites de complexation supplémentaires.

Principales différences entre les complexes protéines / tensioactifs et les complexes polymères / tensioactifs :

Les isothermes de complexation protéines / tensioactif diffèrent de celles des systèmes polymères / tensioactif. Pour les protéines, les isothermes de complexation comportent très souvent une zone dite de « haute énergie » qui est une zone de complexation initiale avant la région de complexation coopérative.

Pour les polyélectrolytes, le plus souvent, seule une région croissante assez étroite est observée.

Cette différence provient du fait que les seuls sites disponibles pour la complexation sur les polymères sont des sites « haute – énergie ». La présence d'un fort champ électrostatique entraîne une augmentation de la concentration locale en tensioactif autour de la chaîne polymère. Cette augmentation rend la concentration suffisamment élevée pour induire des interactions coopératives à un très faible degré de complexation. Par conséquent, les complexations coopératives et « haute – énergie » se produisent dans la même gamme de concentration.

Quant aux protéines, elles ne disposent que d'un nombre limité de sites ayant une charge opposée à celle des tensioactifs. Par ailleurs, à cause de leurs structures secondaire et tertiaire, les sites disponibles pour la complexation ne sont que faiblement exposés. Pour cette raison,

la zone de complexation coopérative se situe à des concentrations plus élevées que la zone initiale de haute – énergie.

II – 3 – 3 – Moyens d’investigation

Les propriétés particulières des systèmes polyélectrolyte / tensioactif sont caractérisées par de nombreuses techniques. Ainsi de nombreux travaux rendent compte des recherches concernant leur comportement rhéologique [20, 21, 31, 32], leur micro – structure [21, 33-35], le processus d’auto – agrégation moléculaire [19, 20, 36, 37], le mécanisme d’interaction [28, 33, 37-41] et le comportement en volume et à l’interface [17, 21, 24, 28, 31, 42-45],...

Les techniques mises en jeu sont très variées : la diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles [24], la fluorescence [19, 28, 46, 47], la RMN [24, 35, 46], la diffusion statique ou dynamique de la lumière [23, 25, 38, 46], la calorimétrie de titration [37-41, 48], la turbidimétrie [25, 26, 37-41, 44], les électrodes spécifiques au tensioactif [23, 26, 33, 37, 38, 40, 41, 49], la rhéologie et la viscosimétrie [19-21, 24, 31, 32, 44, 49-51], la conductimétrie [28, 39, 52], la tensiométrie [17, 31, 36, 42-44, 49-52], l’ellipsométrie [53], l’électrophorèse [17, 29],...

Passons en revue les informations fournies par quelques unes de ces techniques :

- La conductimétrie : cette méthode permet d’accéder à la valeur de la CMC du tensioactif ionique pur et d’avoir une estimation du degré de dissociation du contre – ion. La CAC peut également être déterminée,
- Les isothermes de complexation : l’utilisation d’électrodes spécifiques au tensioactif permet d’établir les isothermes de complexation du tensioactif au polyélectrolyte. On peut mesurer la concentration en tensioactif libre directement dans la solution de polyélectrolyte,
- La tensiométrie : la pente de la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif présente un changement à la valeur de la CAC. Dans le cas des SPEC, les mesures de tension superficielles montrent que les complexes obtenus sont très surfactifs,

- La calorimétrie : cette technique permet de mettre en évidence les changements d'enthalpie et ainsi d'avoir une estimation de la force de l'interaction entre le polyélectrolyte et le tensioactif et renseigne souvent sur le mécanisme d'interaction entre le polymère et le tensioactif,
- La diffusion de la lumière : donne des informations sur la taille et la charge des complexes formés (potentiel zêta, mobilité électrophorétique) et par conséquent sur les changements conformationnels du polymère lors de l'ajout du tensioactif,
- La fluorescence donne une valeur du nombre d'agrégation et permet également de déceler l'association entre les deux espèces des les plus faibles concentrations en tensioactif comme le montrent les travaux de Nizri et coll.[47]

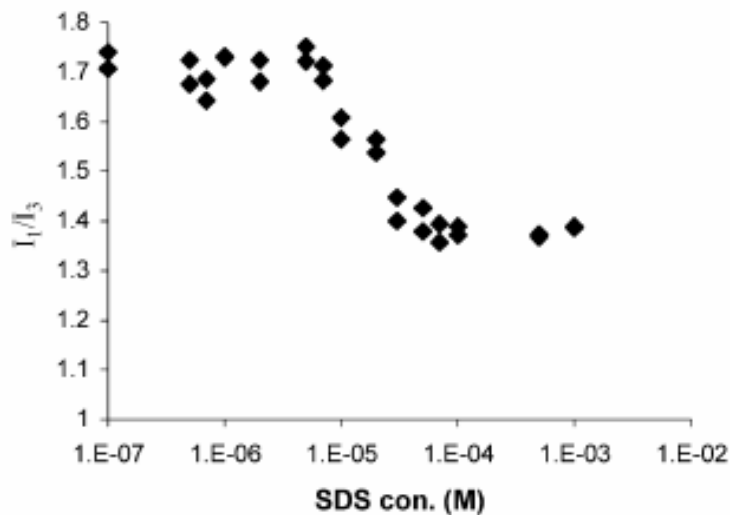


Figure II-6: Ratios I_1/I_3 de pyrène en présence de mélanges SDS/PDAC à différentes concentrations en SDS, la concentration en polymère étant fixe (0,1%)[47]

- La diffusion des neutrons et des rayons X : ces deux techniques couplées renseignent sur l'ordre longue - distance. En raison de sa plus grande longueur d'onde, la diffusion des neutrons est de manière générale applicable aux systèmes polyélectrolyte / tensioactif où les distances répétitives sont plus grandes. De plus, grâce à la variation du contraste du polyélectrolyte ou du tensioactif ou du solvant, il est possible de mettre en lumière la structure de chacun des éléments des complexes.

- La RMN fait appel aux comportements des noyaux atomiques lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Expérimentalement, l'échantillon est dissous dans un solvant deutéré. La solution est placée dans un tube que l'on introduit dans l'électroaimant. On fait osciller l'intensité du champ magnétique, on détecte l'absorption des différentes radiofréquences et on recueille le spectre constitué de pics. Un spectre RMN permet d'extraire les informations suivantes :

- le déplacement chimique d'un pic renseigne sur l'environnement chimique du noyau étudié (c'est à dire la nature de l'atome lié à l'hydrogène)
- l'intégration du pic renseigne sur le nombre de protons (ou autre noyau étudié) que l'on trouve à cet endroit.

La multiplicité du pic renseigne sur le nombre de protons (ou autres noyaux étudiés) voisins non équivalents couplés suivant la règle N+1.

Appliquée aux systèmes polyélectrolytes / tensioactif aussi bien dans les solutions diluées que dans les phases concentrées, cette méthode, largement répandue, permet les mesures de déplacements chimiques, temps de relaxation. Grâce aux mesures de déplacement chimique, on obtient des informations quantitatives et cinétiques.

Il est également possible de faire de la RMN multidimensionnelle et de varier les noyaux étudiés(^1H , ^2H , ^{13}C , ^{23}Na ,...). Ainsi sont collectées des informations sur les coefficient de diffusion dans les systèmes contenant des composants multiples. La RMN 2D (NOESY) nous renseigne sur les distances internucléaires dans les complexes polyélectrolyte / tensioactif [35].

III - A PROPOS DE L'ENCAPSULATION

Les biopolymères représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques en ce qui concerne leur utilisation en tant que transporteurs pour les applications de relargage contrôlé et d'encapsulation. En particulier, la capacité de ces transporteurs à pouvoir emprisonner à la fois des substances hydrophiles et hydrophobes s'avère très prometteuse pour de nombreuses applications. En effet, les avantages liés à l'encapsulation d'un principe

actif en solution aqueuse sont : la solubilisation de principes actifs peu solubles dans l'eau ; la libération programmée dans le temps ; la protection du principe actif et la diminution de la toxicité du principe actif.

III – 1 – LES DIFFERENTS TYPES DE MICRO - PARTICULES

La micro - encapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de micro - particules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant une matière active.

Les micro - particules présentent une taille comprise entre environ 1 μm et 1 mm et contiennent typiquement entre 5 et 90 % de matière active. Les matières actives sont d'origines très variées : principes actifs pharmaceutiques, actifs cosmétiques, additifs alimentaires, produits phytosanitaires, essences parfumées, micro – organismes, cellules, ou encore catalyseurs de réactions chimiques... Les matériaux enrobants sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique, ou des lipides.

Il y a deux types de morphologie pour les micro - particules : les micro - sphères et les micro – capsules (Figure III-1).

La micro - sphère est une particule constituée d'un réseau macromoléculaire ou lipidique continu formant une matrice dans laquelle se trouve finement dispersée la matière active, à l'état de molécules, de fines particules solides ou encore de gouttelettes de solution.

La micro - capsule est une particule réservoir constituée d'un cœur de matière active liquide (plus ou moins visqueux) ou solide entouré d'une écorce solide continue de matériau enrobant. Elles sont généralement définies comme étant des particules sphériques.

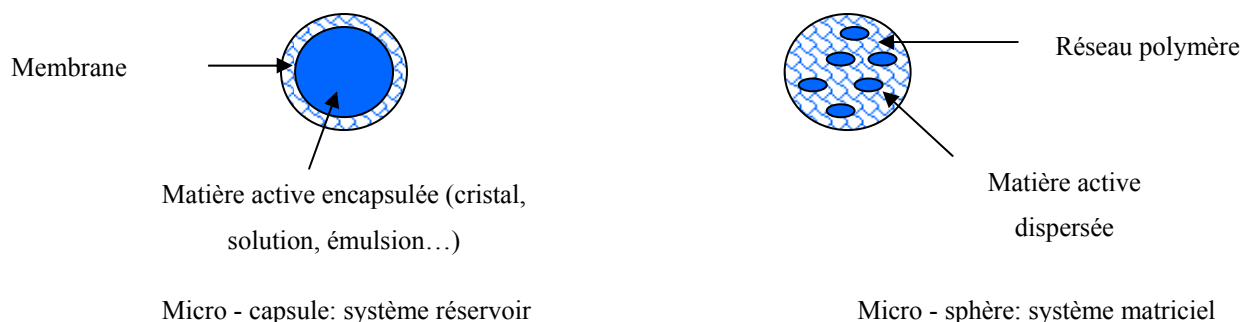


Figure III-1: Représentation des deux types de micro - particules.

La principale différence entre ces deux types de micro - granules réside dans leur profil de relargage.

Les micro - sphères ont en général des profils de relargage contrôlé par la diffusion avec un taux de relargage permanent qui est cinétiquement contrôlé par la taille des particules. Les micro - capsules expulsent leur contenu par un jaillissement si grand que la coquille se casse. En fait, toutes les structures intermédiaires sont possibles et la frontière entre micro - capsule et micro - sphère n'est pas toujours bien définie. Pour ce qui concerne le facteur forme, les micro - capsules ne sont pas nécessairement sphériques. Lorsqu'une particule solide est encapsulée, la membrane de la micro - capsule épouse généralement les contours de la particule, ce qui conduit à une grande variété de formes. En revanche, la taille est un dénominateur commun à ces systèmes : elle est comprise entre 1 et 1000 μm . En deçà, on parlera de nano - particules, au - delà c'est le domaine des mini - granules.

III – 2 - CARACTERISTIQUES PHYSICO – CHIMIQUES DES MICRO – PARTICULES

Sur le plan physico – chimique, un certain nombre de facteurs permettront de caractériser la membrane d'une micro - capsule ou la matrice d'une micro - sphère : charge électrique de surface (potentiel zêta), mouillabilité, porosité, tortuosité des pores, degré de gonflement... Pour les micro - capsules, l'épaisseur de la membrane peut également être déterminée. Dans le cas des micro - sphères, l'état physique de la matière active dispersée dans une matrice polymère ou lipidique est important à déterminer car il peut influencer sur sa cinétique de libération ou encore sur sa stabilité au sein du système.

La production de micro - particules s'accompagne fréquemment d'une certaine polydispersité en taille : distribution gaussienne, apparition de deux ou plusieurs populations. Seules les

techniques basées sur la formation de gouttelettes ou sur la polymérisation en milieu dispersé permettent l'obtention de micro - particules proches de la monodispersité. Comme la taille moyenne et la distribution granulométrique sont en relation directe avec la surface spécifique des micro - particules, ces paramètres vont influencer sur des propriétés telles que la libération de la matière active dans le milieu environnant.

La teneur en matière active (ou taux d'encapsulation) peut être très élevée dans les micro - capsules, de l'ordre de 85 à 90 % (masse de matière active / masse de micro - particules). Au contraire, les teneurs habituellement rencontrées dans les micro - sphères sont plus faibles, de l'ordre de 20 à 35 %, même si, dans certains cas, on peut atteindre des teneurs de 50 %. En terme de contenance, le système micro - capsule est bien sûr plus intéressant que la micro - sphère.

Lorsque l'on considère les interactions matière active / milieu extérieur, les micro - particules peuvent être classées en deux catégories : celles qui ne doivent pas libérer leur contenu telles que les micro - réacteurs contenant des enzymes ou des bactéries, et celles qui sont formulées de manière à libérer la matière active encapsulée. Dans ce dernier cas, il faut distinguer les systèmes à libération déclenchée des systèmes à libération prolongée.

Les systèmes à libération déclenchée sont généralement des micro - capsules formées d'une membrane étanche, qui vont libérer brutalement leur contenu par éclatement sous l'effet d'une pression (mécanique ou osmotique) ou par fusion sous l'effet de la température.

Les systèmes à libération prolongée se distinguent les uns des autres par les mécanismes de libération mis en jeu (diffusion passive, dégradation / dissolution du matériau enrobant, échanges d'ions...) et par leur structure (micro - capsule ou micro - sphère) qui va directement influencer sur la cinétique de libération résultante. Ainsi pour des micro - particules libérant leur contenu selon un mécanisme de diffusion passive à travers le matériau enrobant (lois de Fick), les profils de libération peuvent être très différents.

III – 3 - CRITERES DE CHOIX DE LA FORMULATION ET DU PROCEDE

Selon le type souhaité de micro – granules, le formulateur devra tenir compte de plusieurs critères :

- la taille moyenne et la largeur de distribution granulométrique ;
- la teneur en matière active ou taux d'encapsulation ;
- la forme finale : dispersion de micro - particules en phase aqueuse ou en phase solvant, poudre sèche ;
- les contraintes de stabilité au cours du stockage et au cours de la mise en œuvre. La durée de conservation sans libération de matière active devra être précisée ainsi que le milieu dans lequel les particules seront conservées.
- les conditions de libération et la cinétique de libération. Si l'on souhaite une libération déclenchée, il devra en particulier être précisé quel est le paramètre de déclenchement : pression ou cisaillement mécanique, variation de température, variation de pH, dégradation enzymatique...
- les contraintes réglementaires liées au domaine d'application (pharmacie, cosmétique, alimentaire) et au mode d'administration (voie orale, topique, parentérale...à), qui sont prescrites dans les réglementations nationales et internationales.

A chaque procédé correspondent un domaine de tailles typiques qui sont couramment accessibles, et une distribution granulométrique particulière. Le procédé conditionne également le taux d'encapsulation ainsi que le type de morphologie obtenu qui, lui – même, détermine partiellement la libération de la matière active.

III – 4 - PROCEDES PHYSICO – CHIMIQUES DE PREPARATION DES MICRO - PARTICULES

Le procédé sélectionné dépend de la taille requise des produits encapsulés et des propriétés physico - chimiques à la fois de la substance à encapsuler et des matériaux formant la coquille ou la matrice.

L'ensemble des procédés peut être réparti en différentes sous – catégories : procédés basés sur la séparation de phases, procédés d'évaporation et d'extraction de solvant, ...

Tous ces procédés sont présentés dans le tableau III-1 :

Procédés physico - chimiques	Procédés mécaniques	Procédés chimiques
* Séparation de phases ou coacervation (simple ou complexe)	* Nébulisation / séchage (spray – drying)	*Polycondensation interfaciale
* Evaporation – extraction de solvant	*Enrobage en lit fluidisé (spray – coating)	* Polymérisation interfaciale
	*Extrusion / sphéronisation	* Polymérisation en milieu dispersé (émulsion, micro – émulsion,...) par voie radicalaire ou anionique

Tableau III-1:Principaux procédés permettant l'élaboration de micro – particules.

Le but de cette étude est de rechercher les conditions dans lesquelles nos systèmes tensioactif / polymères pourraient former la paroi de micro – capsules voire de nano – capsules capables de solubiliser des molécules hydrophobes (nous ne nous sommes pas intéressés à la formulation des micro – sphères). Ainsi nous souhaitons élaborer des particules de granulométrie relativement régulière et ayant un relargage contrôlé.

Dans la littérature, les exemples de micro – particules / nano - particules à base de systèmes polymère / tensioactif se sont avérés très nombreux.

Nous pouvons recenser les différents procédés utilisés ainsi que les types de polymères qui leur sont associés (Tableau III-2).

Principaux matériaux enrobants	Procédés de mise en oeuvre	Domaines d'application
Polymères d'origine naturelle		
Gélatine	Coacervation complexe Coacervation simple	Arômes, Parfums, Cosmétiques Autocopiants
Alginate de sodium	Coacervation complexe	Biomédical : encapsulation de cellules, Arômes, Cosmétiques, Parfums Phytoproducts
Chitosane	Coacervation complexe Spray – drying Spray - coating	Pharmacie Administration orale Libération gastrique Masquage de goût
Polymères cellulosiques		
Ethylcellulose	Coacervation simple	Pharmacie
Hydroxypropylméthylcellulose	Spray – drying Spray – coating Evaporation – extraction de solvant	Masquage de goût Administration orale
Polymères synthétiques		
Copolymères acryliques et méthacryliques	Spray – drying Spray – coating Evaporation – extraction de solvant	Pharmacie, Administration orale, Libération gastrique, Libération entérique, Libération prolongée Masquage de goût
Homopolymères et copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique (PLA, PLGA)	Coacervation simple Spray – drying Evaporation – extraction de solvant	Pharmacie, Libération prolongée, Administration parentérale de peptides

Tableau III-2.

Procédé	Domaine de tailles typiques (µm)	Distribution granulométrique	Morphologie	Taux d'encapsulation (%)	Type de libération
Polymérisation en milieu dispersé (émulsion, mini-émulsion,...) par voie radicalaire ou anionique	0,1 à 15	étroite	Micro - sphère	< 50	Libération prolongée par diffusion à travers la membrane ou la matrice. Libération déclenchée (pH, déshydratation, effet mécanique, dissolution, attaque enzymatique)
Polycondensation interfaciale	0,5 à 50	± large	Micro - capsule	< 80	
Polyaddition interfaciale	0,2 à 5	± large	Micro - capsule	< 80	
Spray – drying [54-56]	1 à 50	large	Micro - sphère		
Coacervation complexe	5 à 200	± large	Micro - capsule	70 à 90	
Coacervation simple	20 à 200	± large	Micro – sphère Micro - capsule	< 60	Libération prolongée
Emulsion – Extraction de solvant	0,5 à 200	± large	Micro - sphère	< 25	
Extrusion / sphéronisation	> 200	étroite	Micro - sphère	< 50	
Spray - coating	> 100	étroite	Micro - capsule	60 à 90	Libération déclenchée par effet thermique ou pH.

Tableau III-3.

Le tableau III-3 quant à lui résume les caractéristiques des micro - capsules obtenues selon les procédés employés [57].

Au vu de ces résultats, nous nous sommes davantage intéressés à certains procédés en vue de l'élaboration de micro - capsules à partir de nos polymères. Ces procédés sont ceux de la coacervation simple et complexe.

La coacervation : un procédé basé sur la séparation de phases

Les méthodes de coacervations simple ou complexe faisant intervenir des protéines ou des mélanges de protéines et polysaccharides ont été utilisées afin de créer de nouvelles matrices destinées aux applications de libération contrôlée. Les transporteurs colloïdaux créés ont des dimensions variant du micromètre au nanomètre en fonction des substrats et méthodes employés. On emploie le terme de coacervation afin de décrire le processus selon lequel des agrégats de polymère colloïdal (formés par la démixtion d'une solution aqueuse et homogène de polymère) déposés à la surface de gouttelettes de liquide dispersé permettent d'obtenir des micro – capsules ayant un réservoir. La démixtion de la solution aqueuse de polymère peut être induite par l'addition d'une substance fortement hydrophobe qui aboutit donc à l'apparition de deux phases, l'une pauvre et l'autre riche en agrégats de polymère colloïdal [58]. La coacervation simple peut être réalisée à partir de nombreux électrolytes, tandis que la coacervation complexe peut être réalisée à partir de deux polymères de charges opposées [59].

Les processus de coacervation s'opèrent dans des conditions douces (pas de solvant agressif, organique,...) ; par conséquent, ces méthodes sont un bon potentiel pour la micro - encapsulation de cellules vivantes et de molécules labiles, lesquelles ne peuvent pas résister aux conditions dures (chaleur, solvants organiques) qui accompagnent les autres procédés de micro - encapsulation.

i - La coacervation simple :

La coacervation simple implique généralement l'utilisation de la gélatine, mais de nombreux autres polymères ont permis la réalisation de micro - capsules. En pratique, n'importe quel polymère hydrophile peut être utilisé en tant que matériau formateur de paroi à condition qu'il

coacervate sur un changement de séparation de phase induit par la modification de paramètres tels que le pH, la température, la concentration en solvant et la concentration en électrolyte.

La température à laquelle une solution homogène se sépare en deux phases est appelée température du point de trouble et marque le début de la formation de deux phases séparées, à savoir, une phase riche en polymère et une phase diluée.

Il est à noter que la formation de la coquille de polymère autour des gouttelettes d'huile dispersées dépend largement de la taille et de la concentration des agrégats colloïdaux de polymère formés dans la phase riche en polymère. Ces agrégats sont par la suite adsorbés à la phase organique hydrophobe.

La concentration en polymère formateur de la coquille, son poids moléculaire et son degré d'hydrolyse, la concentration en électrolyte et le taux d'augmentation de la température sont les principales variables qui affectent la taille et la concentration des agrégats colloïdaux de polymère et, par conséquent, l'épaisseur et la morphologie de la membrane de polymère formant la paroi des particules.

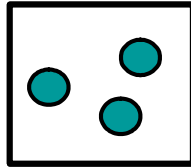
ii - La coacervation complexe :

La coacervation complexe est le terme employé pour décrire la séparation de phases de type liquide / liquide, résultant de la formation de complexes électrostatiques entre le plus souvent des biopolymères. Ces complexes s'agrègent et forment des gouttelettes liquides appelées coacervats. Les coacervats soumis à la pesanteur flocculent et coalescent pour aboutir à la formation d'une phase inférieure concentrée, en équilibre avec une phase supérieure diluée.

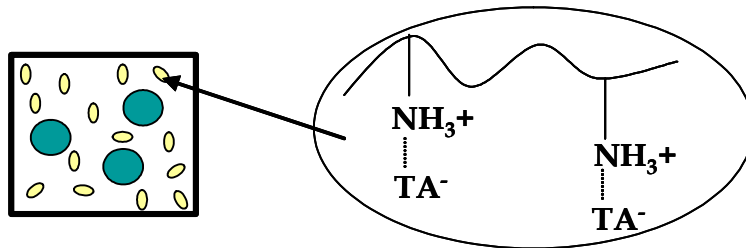
Cette technique peut être appliquée à l'élaboration de micro – capsules dont la paroi est constituée par les complexes électrostatiques formés entre un polyélectrolyte et un tensioactif de charge opposée.

Les différentes étapes de formation des micro – capsules sont :

Etape 1 : La molécule à encapsuler (phase organique) est dispersée dans une solution aqueuse contenant le polymère et le tensioactif.

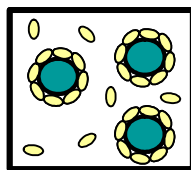


Etape 2 : La coacervation est induite par un ajustement du pH de la solution de sorte que les charges positives du polymère (ou du tensioactif) équilibrent les charges négatives du tensioactif (ou du polymère).

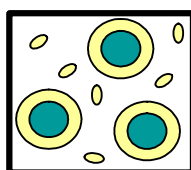


L'attraction des deux constituants provoque l'apparition d'un coacervat mixte.

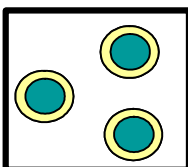
Etape 3 : Il y a adsorption des gouttelettes de coacervat formé à la surface de la matière active à encapsuler.



Etape 4 : Un enrobage continu est formé par les gouttelettes adsorbées à la surface de la molécule à encapsuler



Etape 5 : Finalement, cet enrobage est consolidé par réticulation des molécules constitutives du coacervat.



Les particules obtenues sont des micro – capsules. Leur taille varie de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Elle dépend essentiellement de la taille des cristaux ou des globules dispersés de matière active. Dans ce deuxième cas, la taille des micro – capsules pourra être ajustée en jouant sur la vitesse d'agitation de l'émulsion initiale.

La technique de coacervation complexe est largement employée pour la réalisation de micro – capsules à base de biopolymères ou non comme le montrent les nombreux exemples trouvés dans la littérature [1, 27, 58, 60-64].

iii - Exemples :

- Des micro – capsules de diamètre variant de 20 à 30 μm contenant de la capsaïcine (composant essentiel du poivre) ont été préparées avec une paroi composée par le complexe gélatine de type A (chargée positivement) et acacia (chargé négativement) à $\text{pH} = 4,2$;
- Des micro - capsules permettant l'encapsulation de différents principes actifs (clofibrate, piroxicam, sulfaméthoxazole) ont été réalisées par la coacervation complexe entre le chitosane et la gélatine de type B (chargée négativement);
- Dans leurs travaux, Angelova et Hunkeler [60] montrent que la morphologie de leurs micro – capsules dépend fortement de leur préparation (concentration, pH , force ionique,...).

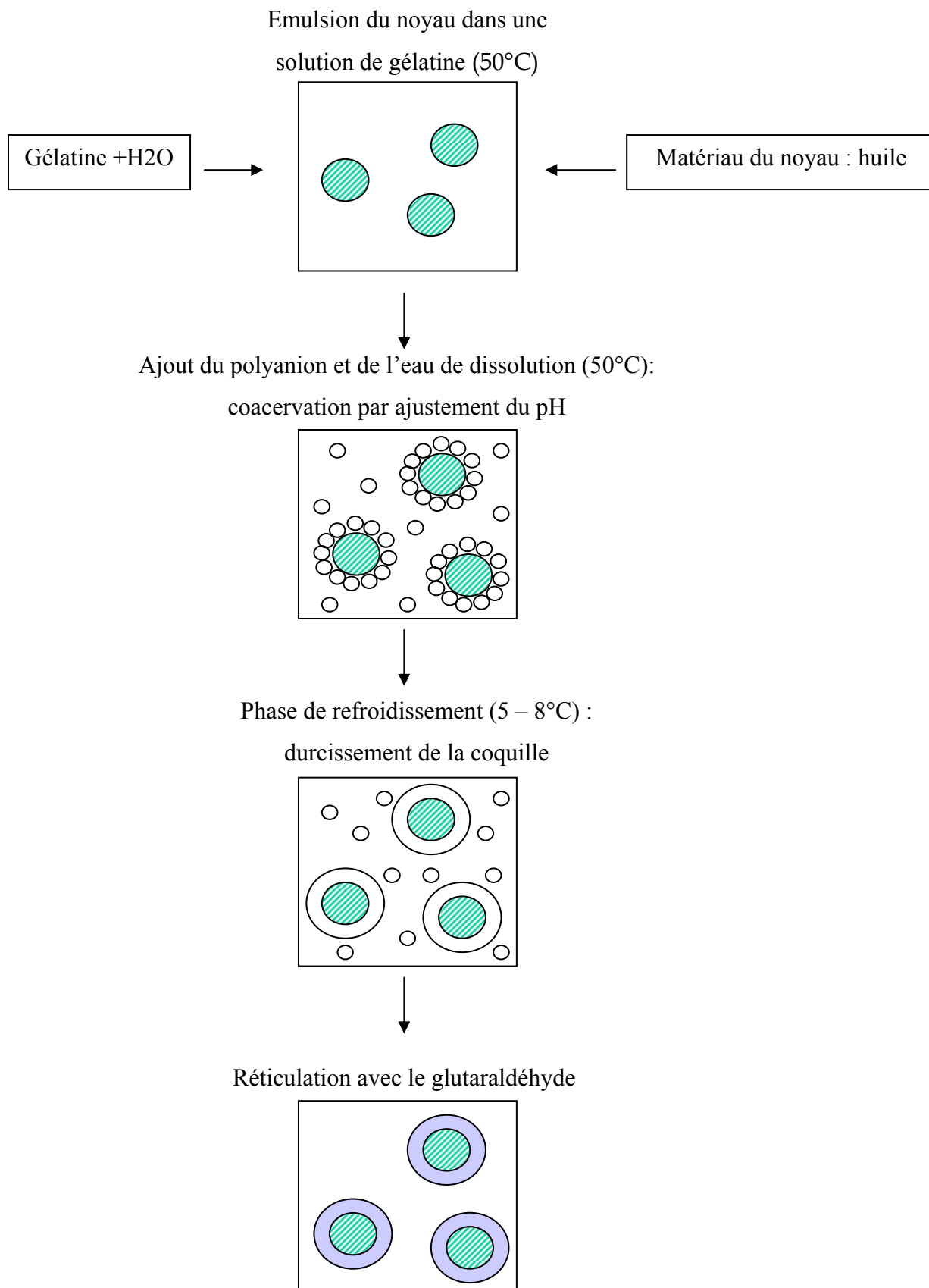


Figure III-2: Schématisation de la formation de micro - particules de polymère contenant une phase organique par la méthode de coacervation complexe [60].

Différentes étapes de cette synthèse :

- Réalisation d'une émulsion huile dans eau en mélangeant le polymère chargé cationique (gélatine) à la phase organique qui contient le principe actif à encapsuler.

- Addition d'une solution aqueuse de polymère chargé anionique

- En faisant varier différentes conditions de pH, de température, le complexe de polymère se dissout et forme de petits agrégats appelés coacervats qui s'adsorbent sur les gouttelettes d'huile et ainsi, les enrobent. Puis les micro – particules obtenues sont lavées et filtrées.

- Cette méthode a été utilisée par Babak et coll. [65] pour former des capsules d'environ 1 mm de diamètre par une addition goutte - à - goutte d'une solution de chitosane à une solution de SDS. Une paroi à l'aspect de gel de complexe insoluble SPEC se forme à l'interface et finalement, la gouttelette se transforme en micro – capsule. Des enzymes ont été encapsulées dans ces micro – capsules,

- Un complexe insoluble formé entre la gélatine et le SDS (de charges opposées) peut former la paroi de micro – capsules [23, 25, 26]

Conclusion partielle :

Généralement, la formation d'une membrane de capsule insoluble est obtenue par la coacervation simple ou complexe. La première approche est basée sur l'addition de composés ayant une haute affinité avec l'eau tels que les électrolytes ou les alcools. La seconde approche est basée sur la formation d'une phase riche en polymère autour du matériau à enrober, par une interaction avec des polysaccharides ou des polypeptides.

Au moyen de la coacervation complexe, en choisissant le tensioactif approprié et en jouant sur le ratio molaire tensioactif / polymère, il est possible de faire précipiter un polymère à la surface de gouttelettes d'huile : on obtient alors un complexe insoluble polymère / tensioactif qui est la membrane des micro – capsules.

En vue d'élaborer des nano – particules, nous avons choisi cette méthode, estimant pouvoir jouer sur différents paramètres tels que le polymère choisi, la taille des gouttelettes mais également les conditions de pH et de solvant. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes

donc intéressés à différents systèmes ayant tous pour point commun le tensioactif utilisé :le sodium dodecyl sulfate (SDS).

CHAPITRE B : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES.

I - LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I – 1 – MICRO - CALORIMETRIE DE TITRATION

La calorimétrie est une technique qui permet d'établir les fonctions d'état d'un système et par la suite, de déterminer la nature des différents types d'interactions dans un système. En effet, l'évolution d'un système est accompagnée d'une modification de son état énergétique. Ainsi, les effets thermiques résultants, qui sont proportionnels à l'énergie de réaction et au nombre d'éléments qui réagissent, peuvent être mesurés par calorimétrie.

La calorimétrie est une technique expérimentale relativement peu connue et constitue un outil fondamental de cette étude. Par conséquent, les parties théoriques et expérimentales de cette technique sont développées en détails.

I – 1 – 1 - Dispositif calorimétrique.

Le dispositif calorimétrique utilisé a été mis au point au laboratoire, c'est un microcalorimètre de type Tian - Calvet, appelé "Calostar 1". Le schéma de ce dispositif expérimental est représenté sur la figure I - 1.

Les variations de température dans la cellule calorimétrique dues à des phénomènes physiques ou chimiques, sont détectées par des thermistances. Le signal est amplifié et tracé sur un enregistreur. Les aires des pics enregistrés sont mesurées à l'aide d'un programme informatique adapté. L'injection de la solution mère contenant l'adsorbât, la vitesse d'agitation, le processus de calibration et la régulation de la température sont contrôlés à l'aide d'un micro-ordinateur. Les thermistances, la résistance d'étalonnage et le tube d'injection sont immergés dans la solution (ou la suspension).

La cellule est introduite dans le bloc en métal de très grande capacité calorifique. Les énergies dissipées dans le bloc calorimétrique, qui sont dues aux effets thermiques mesurés, sont infinitésimales par rapport à la capacité calorifique. Ainsi, la température est considérée comme constante tout au long de l'expérience. Un agitateur en verre pyrex placé dans la cellule calorimétrique, est connecté directement à la partie externe du calorimètre et permet

d'assurer l'homogénéité de la solution (ou de la suspension). Un moteur électrique équipé d'une transmission magnétique permet d'ajuster la vitesse de rotation de l'agitateur (environ 250 rpm). Une seringue d'injection précise, qui peut être utilisée manuellement ou automatiquement par un ordinateur, injecte la solution de réactif dans la cellule pendant des durées déterminées. Le débit d'injection de la solution mère peut varier de 0.01 à 1 g/min sans pour autant introduire de perturbations thermiques significatives.

Le contact direct entre la cellule calorimétrique et le bloc (constitué par une grosse masse de cuivre) permet un transfert rapide de la chaleur du contenant de la cellule vers le bloc. De ce fait, le retour du signal thermique à la ligne de base est plus rapide.

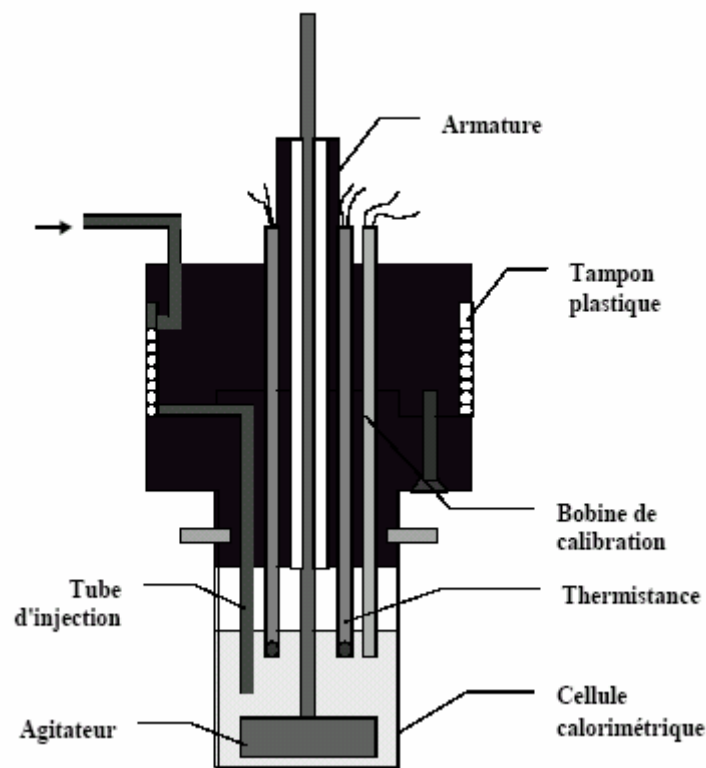


Figure I-1: Représentation du dispositif expérimental de micro – calorimétrie.

I – 1 – 2 – Principe et mesure

La chaleur dégagée à l'intérieur du récipient calorimétrique due à une réaction chimique, tend à faire varier la température de la cellule, ce qui entraîne des échanges de chaleur entre la cellule et le bloc calorimétrique. Le flux de chaleur qui s'établit est d'autant plus important que la différence de température entre les deux enceintes est plus grande et que la conductivité

thermique du milieu qui les relie est plus élevée.

Le principe de mesure du calorimètre "Calostar 1" est basé sur l'équation de Tian. Néanmoins une différence essentielle dans la mesure des variations de chaleurs existe entre ce microcalorimètre et celui de Tian - Calvet. En effet, le principe de fonctionnement d'un microcalorimètre de Tian - Calvet consiste à évaluer le flux de chaleur qui s'établit entre la cellule calorimétrique et le bloc. Par contre, dans le cas du microcalorimètre "Calostar 1", ce sont les variations de températures générées dans la cellule qui sont détectées en permanence par des thermistances, ce qui diminue sensiblement le temps de retour à l'équilibre (environ 15 et 50 min pour Calostar et Tian - Calvet, respectivement).

L'équation de Tian, qui consiste à évaluer en terme énergétique la valeur du flux de chaleur, reste valable. La puissance calorifique P développée dans la cellule à l'instant t est en partie perdue sous forme de flux de chaleur Φ qui sort de la cellule. Ce flux de chaleur Φ est proportionnel à $\Delta T = T_i - T_e$ (différence de température entre la cellule T_i et le bloc T_e), soit $\Phi = \lambda \cdot \Delta T$. L'autre partie de P sert à faire varier la température de la cellule de dT_i pendant le temps dt . La puissance ainsi dissipée est égale à $C \cdot dT_i/dt$; le bilan énergétique dans la cellule à un instant donné se traduit par :

$$P = \lambda \cdot \Delta T + C \frac{dT_i}{dt} \quad \text{Équation I-1}$$

où C et λ sont respectivement la capacité calorifique de la cellule et la conductivité thermique de l'interface séparant la cellule et le bloc.

En supposant que la température du bloc T_e ne varie pas, on a: $d\Delta T = dT_i$; l'équation précédente devient :

$$P = \lambda \Delta T + C \frac{dT}{dt} \quad \text{c'est l'équation de Tian} \quad \text{Équation I-2}$$

Les thermistances, qui mesurent la différence de température, délivrent un signal électrique amplifié puis transmis à un enregistreur qui traduit cette différence de température en terme de déplacement Δl . Cette proportionnalité est décrite par $\Delta l = k \Delta T$.

L'équation de Tian devient :

$$P = \frac{\lambda}{k} \Delta l + \frac{C}{k} \frac{\Delta l}{dt} \quad \text{Équation I-3}$$

La quantité de chaleur fournie dans la cellule entre deux instants t_1 et t_2 s'exprime par

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} P \cdot dt = \frac{\lambda}{k} \int_{t_1}^{t_2} \Delta l \cdot dt + \frac{C}{k} \int_{t_1}^{t_2} d\Delta l \quad \text{Équation I-4}$$

L'enregistreur trace la courbe Δl en fonction du temps t : cette courbe est appelée thermogramme. Le terme $\Delta l \cdot dt$ représente l'aire du pic mesuré, appelée A . Le second terme représente la chaleur retenue par la cellule, ce terme devient nul lorsque la cellule reprend sa température initiale. Ainsi, en attendant le retour au zéro expérimental (ligne de base) de l'enregistreur, qui se traduit par l'égalité des températures T_i et T_e , l'équation se simplifie en:

$$\Delta Q = \frac{\lambda}{k} A \quad \text{Équation I-5}$$

La constante est déterminée expérimentalement en procédant à des étalonnages électriques. Ces opérations consistent à envoyer, à l'aide d'une résistance étalon, une quantité de chaleur connue dans la cellule calorimétrique. L'énergie fournie au système correspond au passage d'un courant électrique de puissance P pendant le temps t . Cette énergie est dissipée par effet Joule dans la cellule. Les pics exothermiques d'étalonnage servent de référence énergétique pour les pics de l'expérience. Par intégration de leur aire, on peut directement connaître le coefficient de proportionnalité entre la surface mesurée et l'énergie correspondante.

Le calorimètre "Calostar 1" détecte des variations de température correspondant à 1 mJ, mais les mesures de l'enthalpie ne sont correctes que si l'effet thermique enregistré est supérieur à 2 mJ.

I – 1 – 3 - Procédure expérimentale.

Pour les expériences de complexation, le polymère en solution est introduit dans la cellule calorimétrique. La seringue d'injection est remplie de la solution mère de SDS de molalité C_0 . Une agitation est maintenue dans la cellule, il est nécessaire d'attendre environ 12 heures pour obtenir l'équilibre thermique. Un volume donné de solution mère est injecté dans la cellule calorimétrique contenant la solution de polymère (débit $0,1 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant une durée donnée) ; une fraction des molécules de soluté injecté est complexée, l'autre fraction reste en solution (traduit par l'isotherme $\Gamma = f(C_2^e)$).

A chaque injection correspond un effet thermique dû à la dilution de la solution mère (dilution et destruction des micelles, dilution des monomères) et à la complexation. L'injection d'une nouvelle fraction de solution mère permet d'atteindre un taux de complexation supérieur sur le

polymère. Afin d'obtenir l'effet enthalpique provenant uniquement du processus de transfert des molécules de la phase volumique vers le polymère, l'effet enthalpique relatif à la dilution des molécules introduites doit être soustrait de l'effet calorimétrique total obtenu. Les quantités de tensioactif complexé au polymère sont déterminées à l'aide des isothermes de complexation (cf. électrodes spécifiques). En effet, les isothermes de complexation permettent de connaître la quantité complexée qui correspond à chaque effet thermique enregistré après chaque injection de solution mère.

I – 1 – 4 – Calcul de l'enthalpie molaire de dilution

Selon la même procédure suivie pour les expériences de complexation, la contribution due à la dilution des molécules introduites a été déterminée expérimentalement, mais à la seule différence que la cellule calorimétrique ne contient que le solvant (AcOH pH 4). On procède ainsi à des dilutions successives de la solution mère et on détermine alors l'enthalpie molaire de dilution en fonction de la molalité d'équilibre.

Soient :

M_0 : la masse de solvant en g dans la cellule - C_0 : la molalité de la solution mère en mol kg⁻¹ dans la seringue d'injection.

d : le débit massique en g min⁻¹ - t_i : le temps d'injection en min à la $i^{\text{ème}}$ injection - M : la masse molaire du soluté en g mol⁻¹.

Le nombre total de moles de soluté injectées à la $i^{\text{ème}}$ injection est :

$$n_i = \left[\frac{C_0 \cdot d}{C_0 \cdot M + 1000} \right] \cdot \sum t_i \quad \text{Équation I-6}$$

La concentration à l'équilibre $C_{e,i}$ et l'enthalpie molaire de dilution $\Delta_{dil}h_i$ correspondant à la $i^{\text{ème}}$ injection (i) sont :

$$C_{e,i} = \frac{1000 \cdot n_i}{M_0 + (1000n_i / C_0)} \text{ en mol/kg} \quad \text{Équation I-7}$$

et

$$\Delta_{\text{dil}} \cdot h_i = \frac{\Delta Q}{n_i} = \frac{A_i \cdot K}{k \cdot t_i} \text{ en J mol}^{-1} \quad \text{Équation I-8}$$

avec $k = \frac{C_0 \cdot d}{(C_0 \cdot M + 1000)}$, K la constante d'étalonnage en Joules par unité d'aire et A_i l'aire du pic enregistré correspondant à la $i^{\text{ème}}$ injection.

Calcul de la quantité complexée après chaque injection.

Soient :

M_0 et m_s : les masses respectivement de solvant et de polymère en g dans la cellule - C_0 : la molalité de la solution mère en mol kg^{-1} dans la seringue.

Γ : la quantité complexée sur le polymère en mol g^{-1}

C_e : la molalité finale (à l'équilibre de complexation) du soluté dans la phase volumique en mol kg^{-1} .

d : le débit massique en g min^{-1}

t : le temps d'injection en min à la $i^{\text{ème}}$ injection

M : la masse molaire du soluté en g mol^{-1} .

La masse de solution mère injectée pendant un temps t est égale à $d \cdot t$, et contient :

$$\frac{C_0 \cdot d \cdot t}{(C_0 \cdot M + 1000)} \text{ moles de soluté.} \quad \text{Équation I-9}$$

La masse finale d'eau pure dans la cellule est :

$$(M_0 + d \cdot t) - \left(M \cdot \frac{C_0 \cdot d \cdot t}{(C_0 \cdot M + 1000)} \right) \quad \text{Équation I-10}$$

Le nombre de moles de soluté dans le surnageant est :

$$C_e \cdot (M_0 + d \cdot t - \frac{C_0 \cdot M \cdot d \cdot t}{C_0 \cdot M + 10^3}) \cdot 10^{-3} \quad \text{Équation I-11}$$

La loi de conservation de la matière permet d'écrire :

$$\frac{C_0 \cdot d \cdot t}{(C_0 \cdot M + 1000)} = \Gamma_{ms} + C_e \cdot (M_0 + d \cdot t - \frac{C_0 \cdot M \cdot d \cdot t}{C_0 \cdot M + 10^3}) \cdot 10^{-3} \quad \text{Équation I-12}$$

Par conséquent :

$$\Gamma = l \frac{C_0 \cdot d \cdot t}{(C_0 \cdot M + 1000)} - C_e \cdot (M_0 + d \cdot t - \frac{C_0 \cdot M \cdot d \cdot t}{C_0 \cdot M + 10^3}) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{m_s} \quad \text{Équation I-13}$$

Pour t donné, cette relation $\Gamma = f(C_e)$ est linéaire. A chaque injection, nous pouvons tracer la droite issue de cette équation qui passe par deux points caractéristiques correspondant à deux situations limites :

- toutes les molécules introduites se complexent et on a $C_e = 0$.
- toutes les molécules introduites restent en phase volumique et on a $\Gamma = 0$.

L'intersection de cette droite avec l'isotherme de complexation expérimentale (représentant le partage des molécules introduites entre celles qui se complexent et celles qui restent en solution) permet de connaître les valeurs réelles de la quantité complexée $\Gamma(t)$ et de la concentration d'équilibre $C_e(t)$, après une injection de t minutes comme le montre la figure I-2 :

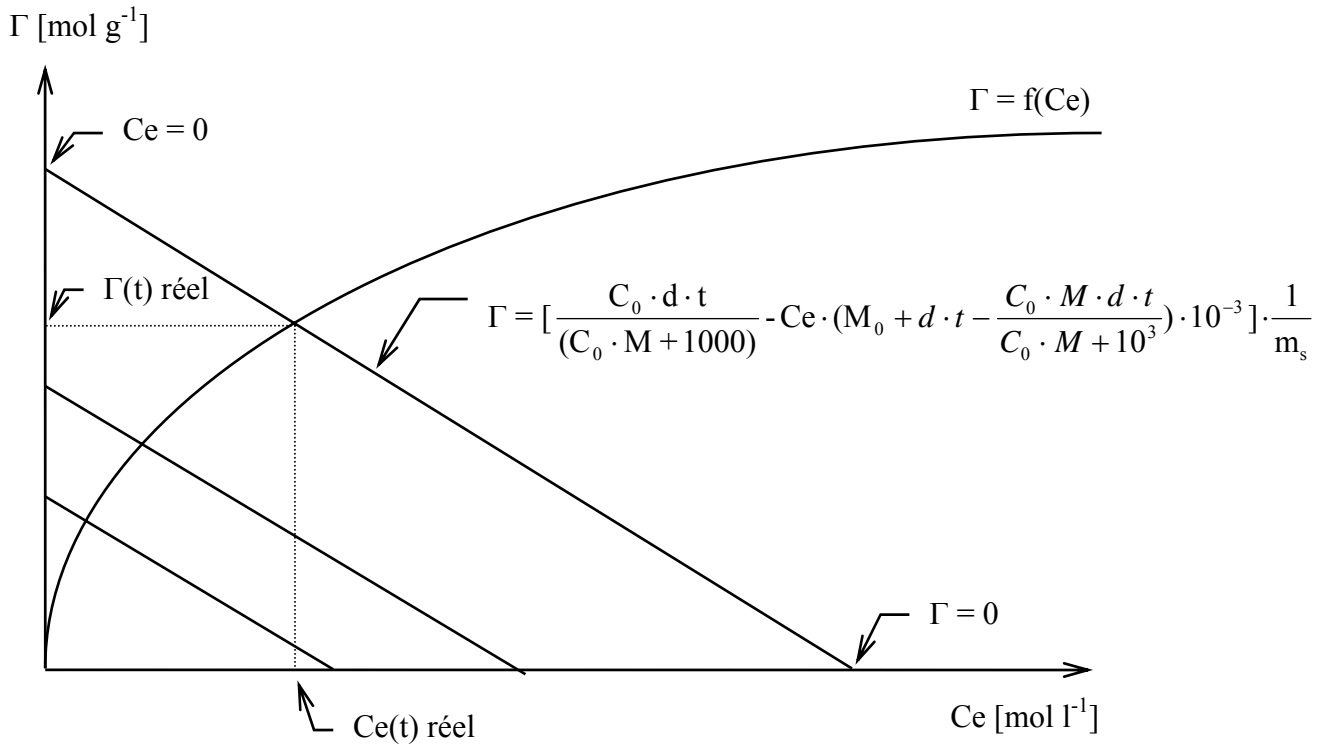


Figure I-2 : Détermination de $\Gamma(t)$ et $Ce(t)$ après chaque injection à partir de l'isotherme de complexation expérimentale.

Calcul de l'enthalpie de complexation.

L'enthalpie différentielle molaire de complexation observée ainsi que l'enthalpie molaire différentielle de dilution observée sont déterminées à partir des approximations suivantes :

$$\Delta_{dil} \cdot h = \frac{\Delta_{exp} \cdot H}{\Delta n_2^i} \quad \text{et} \quad \Delta_{complex} \cdot h = \frac{\Delta_{exp} \cdot H - n_2^i \Delta_{dil} \cdot h}{\Delta n_2^a}$$

où $\Delta_{exp} \cdot H$ est le changement d'enthalpie mesuré, $\Delta_{dil} \cdot h$ est l'enthalpie différentielle molaire de dilution correspondant à la concentration à l'équilibre de la solution de SDS dans la cellule calorimétrique.

n_2^i est le nombre de moles de SDS injecté dans la cellule calorimétrique, Δn_2^a est la variation du nombre de moles de SDS complexé au polymère qui est déterminé graphiquement en utilisant l'isotherme de complexation, et $\Delta_{dil} \cdot h$ est l'enthalpie molaire intégrale de dilution du SDS depuis sa concentration initiale jusqu'à sa concentration à l'équilibre dans la cellule calorimétrique.

I - 2 – ISOTHERMES DE COMPLEXATION (ELECTRODES SPECIFIQUES AU TENSIOACTIF)

L'évolution de la complexation entre le tensioactif et le polymère, en fonction de la concentration en tensioactif, peut être suivie à l'aide d'électrode spécifique au tensioactif.

En particulier, il est possible de déterminer l'isotherme de complexation du tensioactif sur le polymère, à savoir un graphe décrivant la quantité de tensioactif lié au polymère en fonction de la concentration en tensioactif libre dans la solution. En effet, des variations de la concentration en tensioactif libre dans la solution induisent des variations de la force électromotrice (fem) de la solution.

En pratique, on mesure la force électromotrice (fem) de la solution, c'est-à-dire la différence de potentiel ΔE entre une électrode de référence et une électrode spécifique à l'ion tensioactif en solution, directement reliée à l'activité du tensioactif dans la solution par la loi de Nernst :

$$\Delta E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \log(a_1) \quad \text{Équation I-14}$$

a_1 étant l'activité de l'ion dans la solution à étudier, E_0 le potentiel de l'électrode de référence, F le Faraday, z la valence de l'ion.

I – 2 – 1 – Montage expérimental

Le montage (Figure I-3) est composé de la solution à étudier S_1 , la solution contenue dans l'électrode spécifique, S_2 , à une concentration égale à 75% de la CMC du tensioactif, et deux solutions saturées en NH_4Cl (S_3 et S_4). Il comporte également deux électrodes au calomel E_3 et E_4 plongées dans les solutions saturées en NH_4Cl S_3 et S_4 , reliées respectivement à la solution S_2 dans l'électrode spécifique au tensioactif, et à la solution à étudier S_1 . L'électrode spécifique qui contient la solution S_2 , plonge dans la solution à étudier S_1 . L'électrode spécifique est constituée d'un tube en PVC terminé par une membrane en PVC qui sépare la solution S_1 de la solution S_2 . Un pont électrolytique (solution de NH_4Cl 3M) assure le contact électrochimique (les échanges ioniques) entre les solutions S_3 et S_2 , et les solutions S_1 et S_4 . Le principe est de mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes de référence au calomel E_3 et E_4 , différence qui est reliée à la différence d'activité de l'ion tensioactif entre la solution 1 à étudier et la solution 2, contenue dans l'électrode spécifique. L'activité a_1 du tensioactif dans la solution S_1 est assimilée à la concentration en tensioactif, puisque les solutions utilisées sont diluées (concentrations utilisées inférieures à 10^{-3} M). Lorsque la

concentration en tensioactif dans la solution S₂ est égale à la concentration C₁, la fem est nulle, ce qui est un moyen de vérifier le bon comportement des électrodes. La pente de la droite $f_{em} = f(\log C_1)$, pour un tensioactif donné ne dépend que de la température, et doit être égale à 59,1 mV pour un cation monovalent à température ambiante.

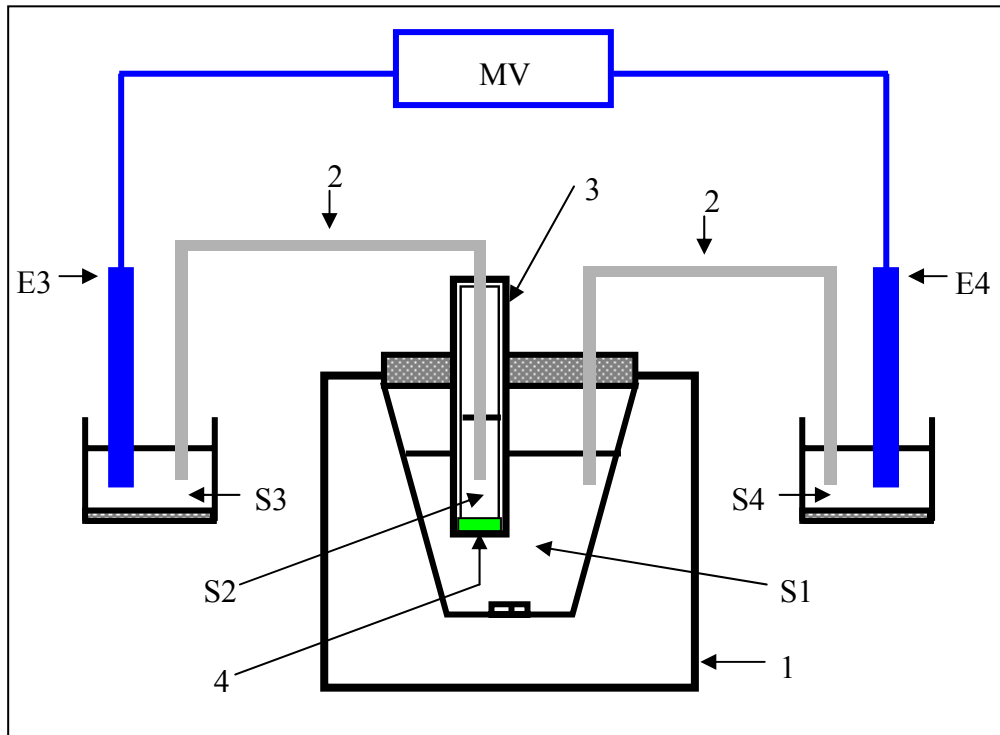


Figure I-3: Montage expérimental pour les mesures de fem : MV : millivoltmètre ; S₁ : solution à étudier ; S₂ : solution interne de l'électrode (solution référence) ; S₃ et S₄ : solutions saturées de NH₄Cl ; E₃ et E₄ : électrodes de référence au Calomel ; 1 : enceinte thermostatée ; 2 : jonctions électrolytiques ; 3 : tube de PVC ; 4 : membrane de PVC plastifié.

I - 2 - 2 – Fabrication des électrodes spécifiques

La fabrication des électrodes (plus précisément des membranes) reprend presque exactement le même protocole que Carlsson et coll.[66]. Brièvement, la membrane est fabriquée en dissolvant 0,25g de PVC, 1g de plastifiant (le dioctylphthalate) et un « carrier complexe » (complexe insoluble du tensioactif et d'un tensioactif de charge opposée ; ici SDS / CTAB) dans 3ml de THF à 60°C. Une fois la dissolution complète (au bout de 5 minutes), le mélange est déposé de manière homogène sur une plaque de verre. L'ensemble est ensuite placé 24 heures dans un dessiccateur, de façon à évaporer complètement le THF. On obtient ainsi une

membrane élastique en PVC. La membrane est ensuite collée à l'extrémité d'un tube en PVC de 1 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur à l'aide d'une colle PVC. La membrane est découpée autour du tube pour la détacher la plaque de verre. Finalement, l'électrode (membrane) est laissée à 50 – 55°C sous faible pression durant une nuit. Avant la première utilisation, l'électrode est remplie d'une solution de tensioactif à une concentration légèrement inférieure à la valeur de la CMC du tensioactif à étudier et conservée dans une solution de même concentration durant un jour. L'électrode est finalement rincée à l'eau déionisée.

I – 2 – 3 – Calibration de l'électrode et résultat typique en présence de polymère

Avant chaque série de mesures, l'électrode est calibrée à l'aide de solution de tensioactif de concentration croissante. Tout d'abord l'électrode est plongée dans la cellule de mesure contenant le solvant. Puis la concentration en tensioactif est augmentée progressivement par ajouts successifs de volumes connus de solution tensioactive à l'aide d'une pompe. Au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente dans la solution S1, la différence de potentiel mesurée diminue de façon logarithmique avec la concentration, comme le prédit la loi de Nernst, avec une pente entre 58 et 60 mV/décade (Figure I-4).

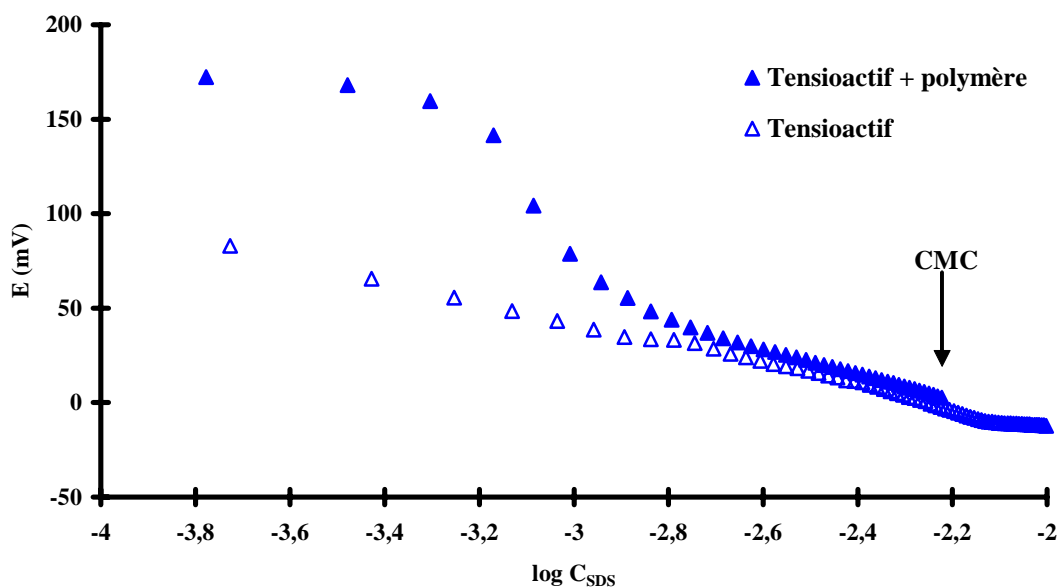


Figure I-4 : fem en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif : courbe typique de calibration d'un tensioactif pur (triangles ouverts). Courbe typique pour un mélange tensioactif – polymère.

Un changement de pente est observé lorsque la concentration de la solution S1 est égale à la CMC du tensioactif. Ceci est dû à un changement de l'activité du tensioactif lié à la formation de micelles.

L'expérience est renouvelée en présence de polymère (triangles pleins). Typiquement les courbes avec et sans polymère sont confondues aux très faibles concentrations en tensioactifs. Lorsque les molécules de tensioactifs commencent à se fixer aux chaînes de polymère, celles – ci ne sont plus libres et ne sont donc plus prises en compte dans l'expression du potentiel de Nernst.

La gamme de concentration couverte par ces mesures est relativement limitée par la valeur de la concentration de la solution de référence se trouvant dans notre électrode spécifique (SDS AcOH 6 mmol.kg⁻¹); en effet, nous considérons qu'au delà de cette valeur, la réponse de l'électrode n'est plus fiable.

I – 3 – ETUDE DES SYSTEMES A L'INTERFACE LIQUIDE / GAZ

Les tensions superficielles des solutions ont été déterminées à l'aide d'un tensiomètre Kruss K12. La température est contrôlée à 0,1 °C près à l'aide d'un bain thermostaté Lauda Ecoline RE106 équipé d'un thermostat E100.

La méthode utilisée pour déterminer les tensions superficielles est celle d'étirement des films (lame de Wilhelmy en platine).

Pour connaître le comportement des systèmes tensioactif / polymère à l'interface liquide / gaz et également déterminer la quantité de tensioactifs adsorbés, on mesure l'isotherme de tension de surface, c'est – à – dire la variation de la tension de surface de la solution en fonction du logarithme népérien de la concentration en tensioactif. La pente de la courbe $\gamma = f(\ln C_{TA})$ permet théoriquement de déterminer l'excès de surface. L'isotherme classique de tension de surface obtenue avec un tensioactif comprend plusieurs zones.

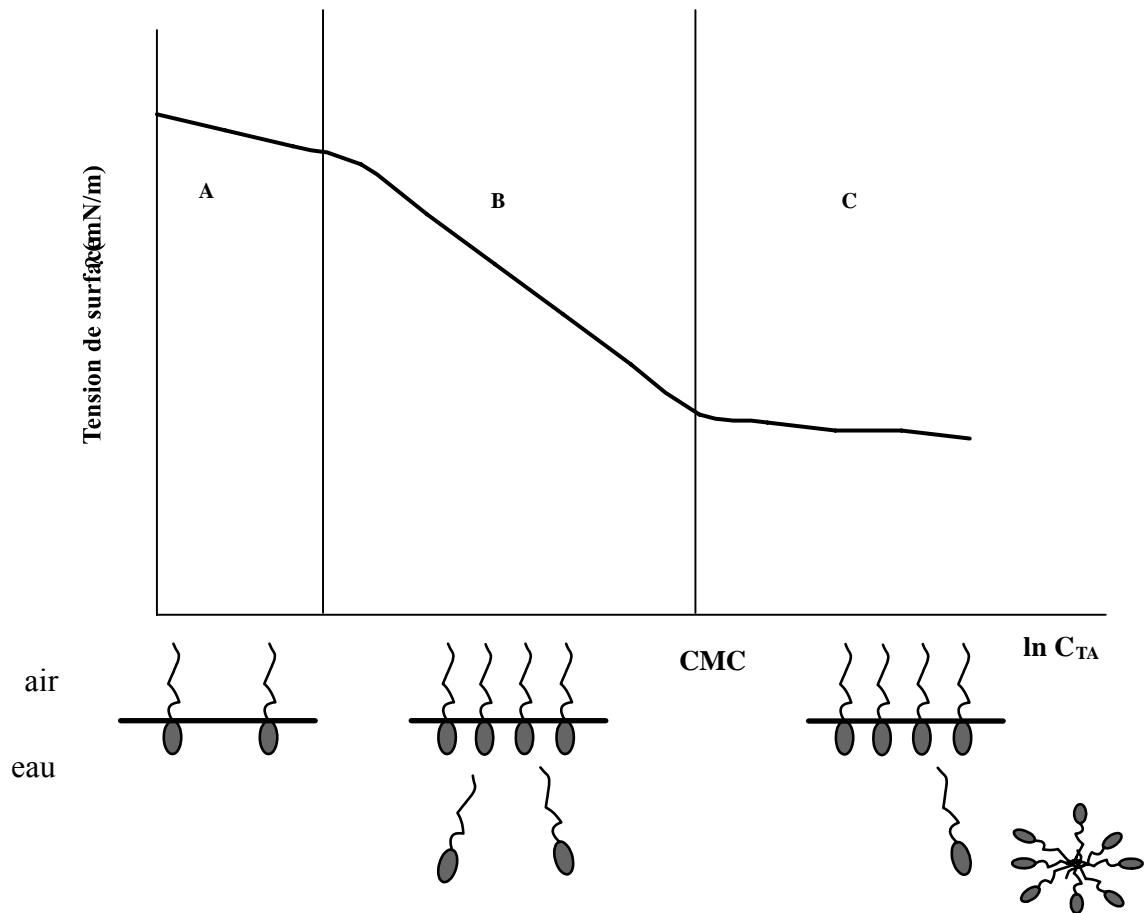


Figure I-5: Isotherme d'adsorption classique d'un tensioactif ionique simple.

Dans la zone A, la valeur absolue de la pente de la courbe $\gamma = f(\ln C_{TA})$ augmente, ce qui indique une augmentation de l'excès superficiel.

Dans toute la zone B, la pente est constante, signifiant que le nombre de molécules adsorbées reste théoriquement constant : l'interface est proche de la saturation en tensioactifs.

Enfin, au delà d'une concentration appelée CMC (concentration micellaire critique), dans la zone C, la pente de la courbe devient quasiment nulle. L'interface saturée, les molécules de tensioactifs supplémentaires forment des micelles en solution. Ce sont des agrégats dans lesquels les chaînes alkyl de tensioactifs se regroupent pour minimiser leur contact avec l'eau, les têtes polaires à l'extérieur étant en contact avec l'eau.

I – 4 – VISCOSIMÉTRIE CAPILLAIRE

I – 4 – 1 – Définitions

a – Viscosité intrinsèque d'un polymère, $[\eta]$

On peut définir la viscosité d'une solution polymère comme une mesure de son aptitude à résister à l'écoulement de la solution. Par viscosimétrie on détermine la viscosité apparente de la solution η_{app} qui est une grandeur macroscopique.

La viscosité intrinsèque d'un polymère notée $[\eta]$ représente la perturbation de l'écoulement de la solution due à une seule macromolécule, isolée : c'est une grandeur microscopique. La perturbation globale mesurée par η est la somme des perturbations de chaque molécule que l'on considère indépendante : en régime dilué, les interactions sont négligeables, mais dans le cas des polymères chargés, la salinité doit être élevée ou la densité linéaire de charge du polymère doit être faible. On définit $[\eta]$ de la façon suivante :

- η : viscosité dynamique de la solution
- η_0 : viscosité du solvant pur
- η_r : viscosité relative $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$
- η_{sp} : viscosité spécifique $\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$
- $\eta_{\text{réd}}$: viscosité réduite $\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 \cdot c}$, C est la concentration en polymère
- $[\eta]$: viscosité intrinsèque $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{réd}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 \cdot c}$

La viscosité intrinsèque du polymère est donc obtenue par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite en fonction de la concentration. Elle rend compte du volume hydrodynamique occupé par une macromolécule dans le solvant considéré. Elle est en général exprimée en ml/g.

Par ailleurs, l'ajout de sel dans une solution de polyélectrolyte contribue à réduire $[\eta]$. Le potentiel d'un site ionisé de polymère se trouve en effet écranté par une atmosphère ionique plus dense et l'ensemble des configurations adoptées par la macromolécule occupe alors un volume hydrodynamique moindre (contraction de la macromolécule), ce qui se traduit par une baisse de $[\eta]$. A masse moléculaire constante, la viscosité intrinsèque d'un polyion varie linéairement avec l'inverse de la racine carrée de la force ionique.

b – Relation de Mark – Houwink – Sakurada

La viscosité intrinsèque d'un polymère est liée à sa masse moléculaire M par la relation expérimentale de Mark – Houwink – Sakurada :

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{Équation I-15}$$

Ce lien entre $[\eta]$ et M traduit la résistance plus grande opposée à l'écoulement du solvant lorsque les macromolécules ont un haut poids moléculaire. L'exposant a est généralement compris entre 0,5 et 1 mais peut prendre dans certains cas des valeurs un peu supérieures à 1. Il rend compte de la forme adoptée par la macromolécule dans le solvant et donc rend compte de la qualité du solvant vis – à – vis du polymère. Lorsque a est proche de 0,5, les molécules sont flexibles, repliées sur elles – mêmes et assimilées à des pelotes statistiques (conditions de faibles solubilité). K est une constante caractéristique du polymère et du solvant.

Dans le cas du chitosane natif en milieu AcOH 0,1 M/ NaCl 0,2 M, on a $K = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ ml.g}^{-1}$ et $a = 0,93$.

*c – Concentration de recouvrement C^**

C^* représente la limite entre le régime dilué et le régime semi dilué pour une solution de polymère. C'est en fait une plage de concentration de transition entre les deux régimes. Le tracé de $\log \eta_{sp}$ en fonction de $\log C[\eta]$ met en évidence une rupture de pente qui est la signature du début de l'enchevêtrement des macromolécules en solution. $C[\eta]$ est appelé paramètre adimensionnel de recouvrement.

La force ionique des solutions modifie notablement le volume hydrodynamique des polyélectrolytes. L'écrantage des charges diminue les répulsions électrostatiques et contribue

à la contraction de la chaîne. En faisant varier la concentration en sel, on modifie la viscosité intrinsèque du polymère et par voie de conséquence la valeur de C^* .

I – 4 – 2 – Appareillages

L'appareillage utilisé est un viscosimètre capillaire de type Ubbelöhde couplé à une pompe Schott Geräte AVS 310 qui nous permet d'effectuer des mesures de temps d'écoulement de nos solutions. Ces temps d'écoulement sont directement reliés à la viscosité cinématique des solutions par la relation :

$$\nu = C.t - \frac{D}{t} \quad \text{Équation I-16}$$

Avec ν la viscosité cinématique en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

C constante du capillaire (donnée par le constructeur) en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

t temps d'écoulement des solutions en s

pour des temps $> 200\text{s}$, le terme $\frac{D}{t}$ devient négligeable devant le terme C.t.

Par ailleurs la viscosité cinématique d'une solution est directement reliée à la viscosité dynamique de cette solution par la relation :

$$\eta = \rho \cdot \nu \quad \text{Équation I-17}$$

Avec η la viscosité dynamique en $\text{mPa} \cdot \text{s}$

ρ la masse volumique de la solution en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

ν la viscosité cinématique en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Les masses volumiques des solutions ont été déterminées à l'aide d'un densimètre de PAAR.

La méthode consiste à procéder à des mesures différentielles d'oscillations d'un tube en U excité électroniquement, rempli successivement avec des solutions étalons de masse volumique connue puis avec les solutions à étudier. En effet, la fréquence f des oscillations de ce tube en U dépend de la masse de ce tube.

Si le tube en U contient une solution de masse volumique ρ et si T est la période lue

directement sur l'appareil, la relation entre ρ et T s'écrit :

$$\rho = \frac{1}{A}(T^2 - B) \quad \text{Équation I-18}$$

A et B sont des constantes expérimentales déterminées par des solutions étalons de masse volumique connue, généralement de l'eau distillée et de l'éthanol (sans eau).

I – 5 – ELECTROPHORESE

L'électrophorèse constitue une technique de mesure du déplacement des particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'influence d'un champ électrique. Elle permet de déterminer la vitesse de déplacement d'une particule chargée par unité de champ électrique, appelée mobilité électrophorétique et éventuellement d'accéder au potentiel zêta. Le signe de la charge globale est simplement indiqué par la direction du mouvement des particules soumises au champ électrique. Cette technique a été utilisée dans le but de déterminer la charge des complexes tensioactifs / polymères et ce en fonction de la concentration en tensioactif.

I – 5 – 1 – Appareillage :

L'appareil de micro - électrophorèse utilisé est de type " Malvern Zêta-Sizer HS_A 3000". Cet appareil utilise un faisceau LASER He – Ne de 10 mW émettant une lumière polarisée à la longueur d'onde de 633 nm et comme récepteur, une photodiode à avalanche.

La détection se fait par un laser Doppler. Une tension alternative est appliquée à la solution de particules contenue dans une cellule de mesure grâce à deux électrodes provoquant la migration des particules. La vitesse des particules est évaluée par mesure de fluctuation temporelle de l'intensité diffusée par la particule en mouvement dans le réseau d'interférences [67].

I – 5 – 2 - Mobilités électrophorétiques :

La mobilité électrophorétique μ est calculée à partir de la relation:

$$\mu = \frac{v}{E} \text{ en cm}^2/\text{V.s.} \quad \text{Équation I-19}$$

où v est la vitesse moyenne des particules en cm/s,
 E est le champ électrique en V/cm,
 x est la distance parcourue par la particule en cm,
 t temps de parcours en s
 L est la longueur de la cellule en cm,
 U est la différence de potentiel en V.

Le sens du mouvement des particules et leur vitesse permettent de déterminer le signe et d'évaluer leur charge globale. Le mouvement de la particule est régi par quatre forces :

- la force électrique F_1 due à l'action du champ électrique E sur la charge q de la particule : $F_1 = q.E$
- la force de frottement F_2 donnée par la loi de Stokes qui, pour une particule sphérique s'écrit: $F_2 = 6 \pi . \eta . r . v$

où η et r sont respectivement la viscosité de la solution et le rayon de la particule.

- la force de retard électrophorétique F_3 engendrée par le solvant, opposée au déplacement.
- la force F_4 appelée effet de relaxation, due à la déformation de la double couche électrique, dont le barycentre des charges est déplacé par rapport à celui du polymère.

A l'état stationnaire, le bilan de ces quatre forces agissant sur la particule est nul. La figure ci-dessous indique la direction, le point d'application et le sens des forces.

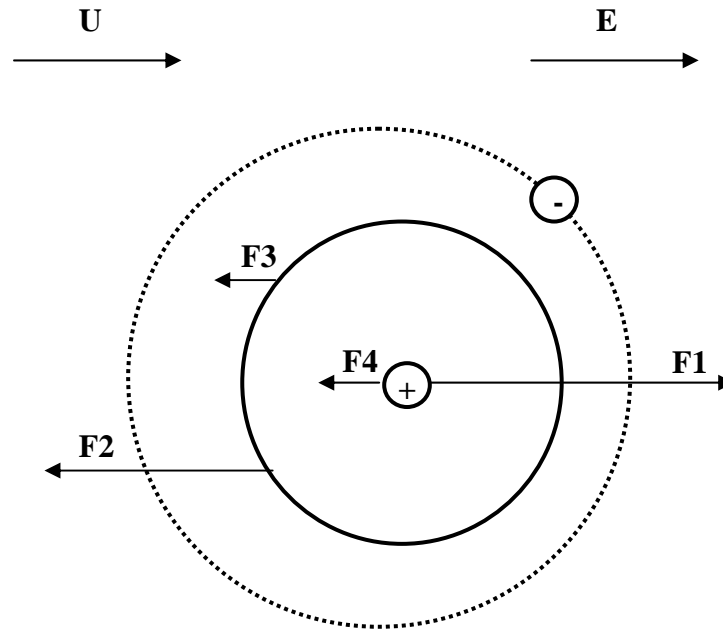


Figure I-6: Représentation simplifiée des forces agissant sur une particule en mouvement

I – 6 – MESURE DE LA TURBIDITE DES SOLUTIONS TENSIOACTIF / POLYMERE A L'AIDE D'UNE SPECTRODE

Les informations sur la turbidité des solutions sont obtenues à l'aide d'une spectrode. Une spectrode se compose d'une lampe émettant un faisceau lumineux monochromatique à 610 nm. Ce faisceau traverse la solution à étudier, puis, est réfléchi sur un miroir. L'intensité du faisceau réfléchi est ensuite collectée et analysée par une photodiode. L'intensité recueillie donne une indication sur la quantité de lumière qui s'est dispersée dans la solution (Figure I-7). Une solution de tensioactif à une concentration connue est injectée par petits volumes à l'aide d'un titreur potentiométrique Metröhm de type Titrimo GPD 757 qui permet également d'enregistrer les valeurs expérimentales et de les visualiser en temps réel. Une sonde de température permet de contrôler la température à $\pm 0,1$ °C au cours de l'expérience.

Cette méthode nous permet d'obtenir des informations sur la solubilité des agrégats de SDS – polymère qui se forment en solution (en effet, la présence d'agrégats accentue la diffusion de la lumière par la solution).

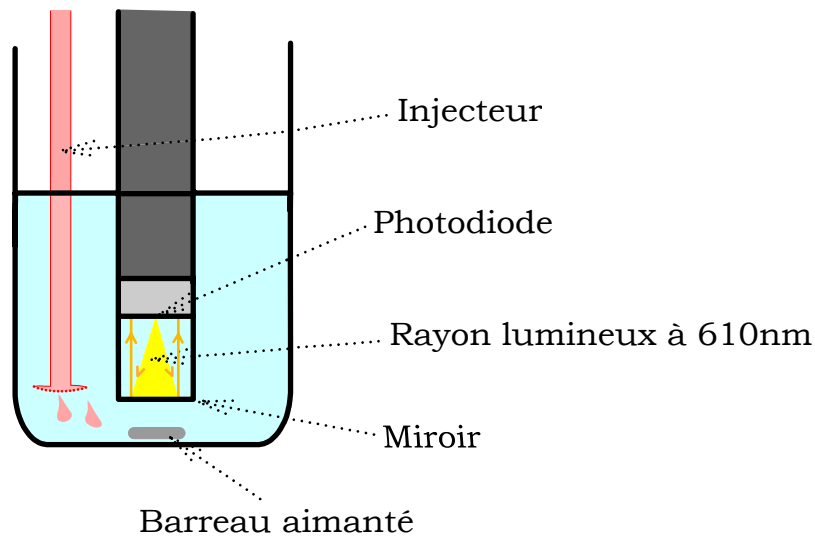


Figure I-7: Schématisation du principe de fonctionnement de la spectrode.

La manipulation est suivie par un ordinateur qui permet de relever les valeurs de tension pour chaque ajout. L'indice de turbidité que nous utilisons est la valeur U / U_0 où U est la valeur de la tension correspondant à un ajout de tensioactif et U_0 est la tension de référence (en début d'expérience, avant tout ajout de tensioactif).

I-7 – CONDUCTIMETRIE

La conductimétrie est une méthode simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique, CMC, des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère. Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère.

La conductance électrique, G , est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique. G est obtenue en faisant le rapport du courant traversant un conducteur I , par la tension E , qui lui est appliquée.

La conductance d'un objet est directement proportionnelle à la surface S , de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur l .

Elle est donnée par la relation :

$$G = K \times \frac{S}{l}$$

où G est exprimée en siemens (S)

S en centimètre carré (cm^2)

l en centimètre (cm)

K est une constante appelée conductivité, elle est caractéristique d'un produit donné et s'exprime en Siemens par centimètre (S/cm).

La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes dont la surface S , et la distance qui les sépare, l , sont définies. Le rapport $\frac{S}{l}$ représente la constante de la cellule qui est vérifiée au début de toute expérience, à l'aide d'une solution d'électrolyte de concentration définie dont la conductance est connue à la température de mesure. Il est à préciser que la conductivité d'un électrolyte dépend de la température expérimentale.

II - LE CHITOSANE

Aujourd'hui, la plupart des polymères sont des matériaux synthétiques mais leur biocompatibilité et leur biodégradabilité sont beaucoup plus limitées que celles des polymères naturels tels que la cellulose, la chitine, le chitosane et leurs dérivés.

Plusieurs études [20, 68] ont été consacrées aux polysaccharides hydrosolubles non ioniques modifiés hydrophobes mais très peu traitent des polysaccharides hydrosolubles ioniques modifiés hydrophobes. Cependant le polysaccharide chitosane modifié hydrophobe peut être considéré comme un exemple caractéristique de polysaccharide associatif ionique.

Cependant, avant d'étudier ce polymère, il convient de connaître les principales caractéristiques du polymère précurseur à savoir le chitosane.

II – 1 – LE CHITOSANE, UN POLYSACCHARIDE BIOCOMPATIBLE

Ce polysaccharide a été étudié, entre autres, par Desbrières [69] ou Ravi Kumar [70]. Le chitosane est très peu répandu dans la nature. Il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes comme les reines des termites et dans les parois cellulaires d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes. Autrement, le chitosane est obtenu par désacétylation d'un polysaccharide largement répandu, la chitine qui est présente dans la carapace des crabes.

Chitine :

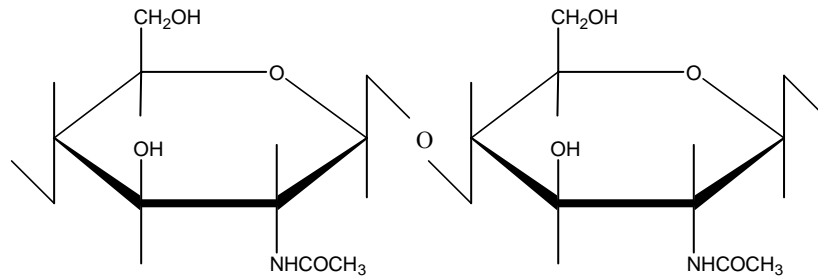


Figure II-1: Structure chimique de la chitine.

Chitosane :

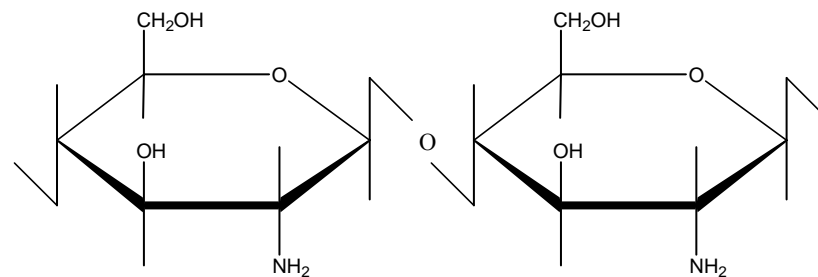


Figure II-2: Structure chimique du chitosane.

La réaction industrielle de désacétylation de la chitine (Figure II-3) est rarement complète. Dans des conditions acides ou basiques, la majorité des groupements amide sont en principe hydrolysables. Mais à cause de la fragilité des liaisons glycosidiques de la chaîne de chitine, l'hydrolyse acide est à éviter dans ce genre de réaction. En outre, l'arrangement *trans* des substituants en C-2 et C-3 augmente la résistance du groupement acétamido en position C-2 à

l'hydrolyse alcaline. Ainsi, il est nécessaire de bien choisir le traitement pour désacétyler le polymère d'origine, à savoir la chitine, afin de minimiser au maximum la dégradation de la chaîne du polysaccharide tout en obtenant une désacétylation régulière le long des chaînes polymères.

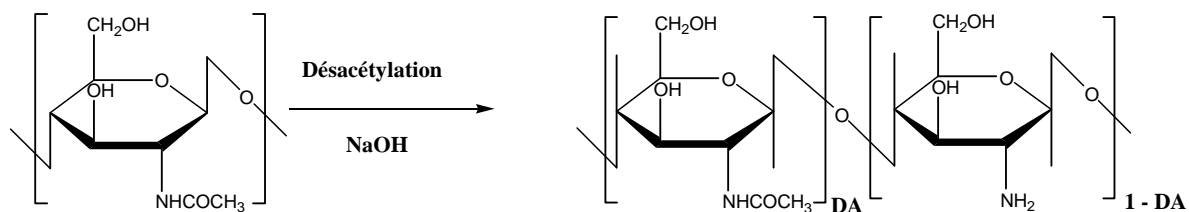


Figure II-3: Réaction chimique de désacétylation de la chitine. DA est le degré d'acétylation [36].

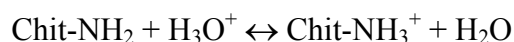
La structure chimique idéale du chitosane est un enchaînement de monomères β -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4). En fait, le terme chitosane est donné à tout copolymère, formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, dont le degré d'acétylation est inférieur à 50%.

II – 1 - 1 – Propriétés physico – chimiques du chitosane

Le chitosane est caractérisé par sa masse molaire et son degré d'acétylation (DA). La détermination de la masse molaire nécessite la mise en solution du polymère. Le chitosane est insoluble dans l'eau, les solutions alcalines concentrées ou diluées et dans les solvants organiques les plus courants. Sa solubilisation peut être obtenue par protonation de ses groupements amine dans les acides dilués. Par chauffage, il se décompose sans fondre à partir de 185°C.

En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge en raison de la protonation des groupements $-\text{NH}_2$.

On a alors l'équilibre de réaction suivant :



Le chitosane est considéré comme une polyamine et ses propriétés dépendent fortement du pH du milieu et de la présence ou non de sel; en l'absence de sel, le pK_0 (pK_a intrinsèque) de la

fonction amine dans ce polymère est de 6,5 [11], ce qui signifie qu'en dessous de ce pH, le chitosane est cationique et soluble. Le polymère peut alors s'associer sélectivement avec des espèces anioniques et être ainsi un excellent agent de floculation et former des complexes polyanion - polycation.

Au - delà d'un pH de 6,5 environ, le chitosane précipite et la chaîne macromoléculaire ne comporte plus de groupements ionisés. Il possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues, en particulier, au doublet électronique libre de l'atome d'azote.

Une caractéristique générale des polysaccharides est la flexibilité limitée de la chaîne macromoléculaire due à l'empêchement stérique imposé par les liaisons glycosidiques. En particulier pour les polysaccharides ioniques, ce problème devient crucial car l'apparition d'interactions électrostatiques répulsives augmente nettement leur rigidité.

En dessous d'une valeur de 20%, le degré de désacétylation n'a que peu d'importance sur la rigidité de la chaîne et au- delà de 25%, celle-ci augmente. La présence d'interactions liées aux liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes (liées à la présence des groupements acétyle) conduit à ce que les solutions de chitosane, dans des conditions particulières de DA et de concentration de polymère, présentent un comportement de type gel.

Le degré de N - acétylation :

Le chitosane est le dérivé non toxique N – désacétylé de la chitine, c'est – à – dire quand la chitine est suffisamment désacétylée pour qu'elle devienne soluble dans des solutions aqueuses d'acide acétique ou d'acide formique.

Ainsi, le chitosane et la chitine sont tous deux des copolymères de même structure chimique globale qui ne se distinguent que par la proportion relative des unités N – acétyl glucosamine et glucosamine qui les constituent, c'est à dire leur degré d'acétylation. En général, le degré de désacétylation de la chitine doit être au moins de 50% pour que l'on considère que l'on ait du chitosane.

Ce paramètre (DA) influe sur toutes leurs propriétés physico – chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité...) et apparaît donc comme le plus important.

Afin de connaître ce ratio, de nombreuses méthodes ont été utilisées telles que la spectroscopie IR, la RMN ¹H, la RMN ¹³C, l'analyse thermique, HPLC,...[71, 72].

La viscosité :

Pour caractériser le comportement viscosimétrique d'une solution de polymère, il existe

différentes méthodes. La plus employée consiste à déterminer la viscosité intrinsèque du polymère qui nécessite de connaître les paramètres K et a de la relation de Mark – Houwink et Sakurada (voir paragraphe I-4) :

$$[\eta] = K M^a$$

Certains problèmes peuvent apparaître lors de la mesure de la viscosité du chitosane. En effet, la présence possible de micro - gels ou d'agrégats favorisés par les liaisons hydrogène et hydrophobes, l'influence du vieillissement des solutions, et des effets électrostatiques (dus aux charges des groupes amine protonés) induisent des erreurs.

Selon les solvants, K et a ont différentes valeurs. Par exemple en milieu 0,1M AcOH / 0,2M NaOH, on a $K = 1,81 \text{ ml.g}^{-1}$ et $a = 0,93$ [70].

Le fait que le chitosane soit chargé dans les solvants acides et son aptitude à former des complexes nécessitent une attention particulière dans l'utilisation de ces constantes.

La viscosité du chitosane dépend de :

- son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble et plus sa viscosité est importante ;
- sa concentration : la viscosité augmente en fonction de la concentration ;
- la température
- le pH : plus il est bas, plus la viscosité est forte.

Le poids moléculaire :

Les distributions en poids moléculaire d'un échantillon peuvent être déterminées par HPLC. La masse molaire moyenne en poids peut être déterminée par diffusion de la lumière[73] mais la viscosimétrie demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire.

II – 1 - 2 – Fonctionnalités et applications du chitosane

La nature β (1→4) des liaisons glycosidiques confère à la chitine et au chitosane des propriétés filmogènes. En outre, ces films présentent une perméabilité importante.

Compte tenu de sa structure chimique, le chitosane présente l'avantage, contrairement à la majorité des polysaccharides, de posséder un caractère polycationique dû aux groupements amine qui en solution et en milieu acide sont chargés. De ce fait, les molécules chargées

négativement peuvent interagir avec la chaîne macromoléculaire du chitosane.

Ainsi le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé...) en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques. C'est ainsi que son utilisation dans les secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles, a fait l'objet de nombreux brevets.

Différentes revues ont été consacrées aux nombreuses applications du chitosane [70, 74]. Parmi les nombreuses applications, nous pouvons citer :

- Le traitement des eaux usées

Le chitosane est utilisé dans le traitement des eaux usées pour ses propriétés coagulantes et son pouvoir chélatant qui lui permettent de fixer les métaux lourds, même en de très faibles quantités.

- Industrie agro - alimentaire

Le chitosane possède des propriétés coagulantes permettant d'agglomérer puis de séparer les particules colloïdales dispersées. Le chitosane est employé en outre pour immobiliser les enzymes industriels (papaïne, invertase...). En agronomie, l'enrobage des semences avec du chitosane leur permet de résister aux attaques fongiques; cette activité antifongique se manifeste également pendant la vie de la plante de façon directe ou par stimulation de certains processus de défense.

- Médecine

Le chitosane s'avère très efficace pour ses effets hypocholestérolémiques, ses actions anti – ulcère et anti – acide [75], dans les soins des blessés et des brûlés, pour les verres de contacts durs et souples, les membranes d'organes artificiels et dans l'immobilisation d'enzymes ou de cellules vivantes [62].

- Pharmacie

La principale utilisation du chitosane dans l'industrie pharmaceutique est en tant que matériau enrobant de micro – capsules ou de micro – sphères contenant les substances à délivrer à l'intérieur de l'organisme. Le fait d'utiliser un matériau tel que le chitosane permet de contrôler la libération des substances par ces systèmes, de mieux atteindre les organes cibles et l'amélioration du taux de solubilité et de la disponibilité des drogues non solubles dans des phases aqueuses [76, 77].

- Cosmétologie

L'excellente tolérance du chitosane, sa parfaite innocuité, son action sur la régénération cellulaire jointes à ses multiples propriétés en font un actif idéal pour des produits hydratants, des soins régénérants et protecteurs, des soins capillaires gainants très efficaces.

- Photographie [70]

Grâce à sa résistance à l'abrasion, à ses caractéristiques optiques et son aptitude à former un film, le chitosane trouve de nombreuses applications dans le domaine de la photographie.

II – 1 - 3 – Dérivés alkylés du chitosane

De nombreuses études portent sur les chitosanes hydrosolubles modifiés hydrophobes [78]. Les propriétés des solutions aqueuses des dérivés des chitosanes comportant des chaînes alkyl greffées peuvent être contrôlées en faisant varier le degré de substitution et la nature de la fonction greffée. L'utilité de modifier les chitosanes avec des groupements hydrophobes pour contrôler les propriétés de solubilité a également été démontrée [79].

II – 2 – CARACTERISATION DU CHITOSANE NON MODIFIE

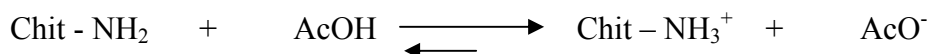
II – 2 – 1 –Description du système

Le chitosane purifié utilisé durant notre étude nous a été fourni par J. Desbrières. Sa masse moléculaire est de $190000 \text{ g.mol}^{-1}$.

II – 2 – 2 – Conditions expérimentales

Au cours de cette étude, nous avons choisi d'occulter l'effet de sel : le solvant avec lequel nous avons travaillé est de l'acide acétique (AcOH) à pH4. Ainsi le chitosane est dissous dans ce solvant; le milieu acide permet de solubiliser le système car il y a ionisation des groupements amino en C₂ du motif D-glucosamine.

On a l'équilibre chimique suivant :



Nous travaillons à pH = 4, par conséquent tous les groupements NH₂ sont ionisés sous la forme de NH₃⁺. Comme nous n'avons pas utilisé de sel, les charges de la chaîne de chitosane ne sont pas écrantées et nous avons également une population de contre – ions : les ions acétate CH₃COO⁻. Le polymère peut donc être considéré comme un polycation; c'est – à – dire une chaîne macromoléculaire chargée, caractérisée par un paramètre de charge ζ proportionnel à la densité moyenne de charge qui dépend du pH de la solution et du degré d'acétylation (cf. Chapitre A, § I pour la signification physique de ζ). Dans le cas du chitosane, en tenant compte de la densité moyenne et de la distance moyenne entre les sites ioniques le long de la chaîne, il a été démontré que, pour un pH de la solution inférieur à 4,5, ζ est donné par :

$$\zeta = 1,38 (1 - \text{DA}) \quad [80] \quad \text{Équation II-1}$$

II – 2 – 3 – Caractérisation du chitosane par RMN du proton

Pour ces expériences, nous avons suivi le protocole défini par Desbrières et coll. [6]. Une solution de chitosane à une concentration égale à 5 g.l⁻¹ est préparée dans de l'eau lourde (D₂O) en présence d'acide acétique deutéré (AcOD) tel que le pH soit égal à 4. Après lyophilisation, le produit récupéré est redissous dans une solution d'eau lourde en présence d'AcOD puis est lyophilisé à nouveau. Cette étape est répétée trois fois pour permettre l'échange des protons labiles des groupements hydroxyle du chitosane par des atomes de deutérium. Les protons labiles des groupements hydroxyle résonnant tous à la même fréquence, leur échange par des atomes de deutérium permet de minimiser le signal résiduel de l'eau légère.

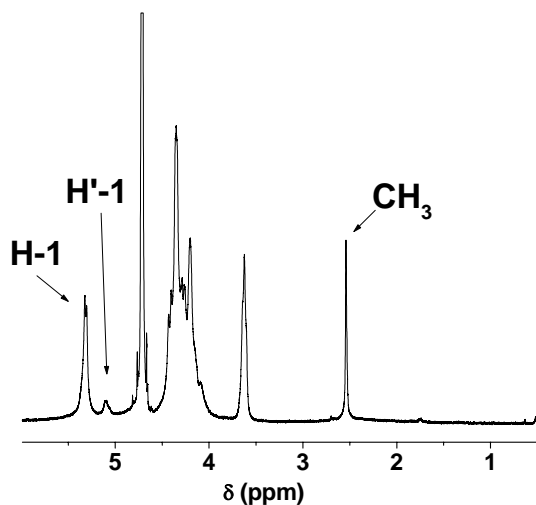


Figure II-4: Spectre RMN 1H du chitosane à $T = 80^\circ C$.

La figure II-4 représente un spectre typique de RMN du proton d'un échantillon de chitosane purifié obtenu à partir d'un spectromètre Bruker avance DRX 400 à la fréquence de résonance de 400,13 MHz et à $80^\circ C$. Des pulses de 45° (5 ms) sont appliqués avec un délai (DS) de 40 secondes entre accumulations et 256 accumulations pour assurer des mesures quantitatives.

Plusieurs relations ont été établies pour déterminer le degré d'acétylation (DA). Celle que nous utilisons considère les protons H – 1 et H' – 1 comme référence interne [81]. H – 1 représente les protons anomères des unités D – glucosamine et H' – 1 ceux des unités N – acetyl – D – glucosamine.

Le degré d'acétylation peut donc être estimé à partir de la relation suivante :

$$DA = \frac{I_{CH_3}}{3(I_{H-1} + I_{H'-1})}$$

où I_{H-1} , $I_{H'-1}$ et I_{CH_3} représentent respectivement les intégrales des signaux correspondant aux protons H – 1, H' – 1 et CH_3 .

Afin que la résolution des signaux des protons H – 1 et H' – 1 ne soit pas gênée par la résonance de l'eau (H_2O), les mesures de RMN 1H ont été effectuées à $80^\circ C$.

L'intégration des signaux correspondant aux différents protons est donnée dans le tableau suivant :

	H - 1	H' - 1	-CH ₃
Int.	100	11,75	54,43

Ces valeurs nous donnent une estimation de la valeur du degré d'acétylation, à savoir environ 16%.

Ainsi le paramètre de charge du polyélectrolyte est $\zeta = 1,16$.

Dans la mesure où $\zeta > 1$, la condensation de Manning ramène la distance entre deux sites ioniques à la longueur de Bjerrum (l_B) de telle sorte que l'énergie de Coulomb entre ces deux sites soit inférieure ou égale à kT (on considère que les contre-ions sont condensés).

Le chitosane étudié présente donc deux types d'unités monomères réparties aléatoirement de la manière suivante :

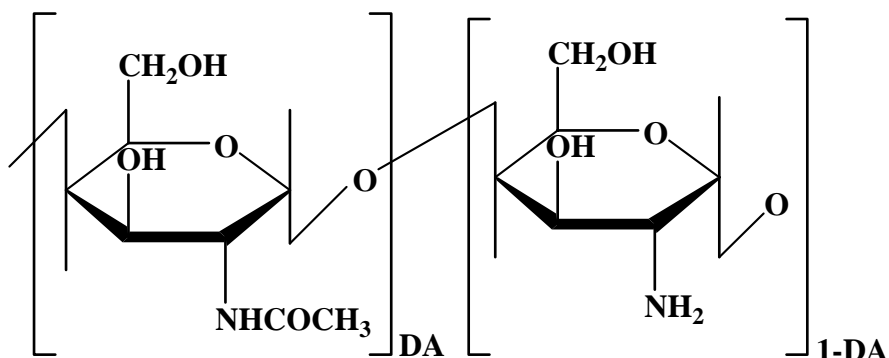


Figure II-5: Structure chimique du chitosane utilisé au cours de cette étude. $DA = 0,16$.

On peut alors calculer la masse molaire moyenne d'une unité répétitive : $\overline{M}_{\text{unité}}$

- Motif N – acetyl – D glucosamine : DA = 0,16

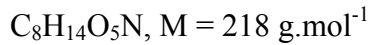
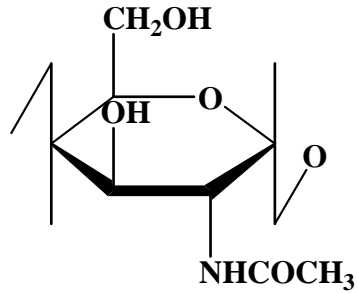


Figure II-6: Motif N - acetyl - D glucosamine.

- Motif D glucosamine : 1- DA = 0,84

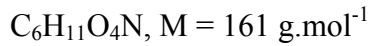
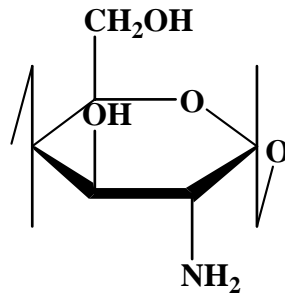


Figure II-7: Motif D glucosamine.

$$\overline{M}_{\text{unité}} = (0,16 * 218) + (0,84 * 161)$$

$$\overline{M}_{\text{unité}} \approx 170,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

Ces calculs de masse molaire de l'unité répétitive du chitosane nous seront utiles afin de déterminer les concentrations en monomol.kg⁻¹ de chitosane.

Le nombre total n de monomères dans une unité de polymère peut donc être calculé de la manière suivante :

$$n = \frac{M_w}{\overline{M}_{\text{unité}}}$$

Dans notre cas, $n = \frac{190000}{170,1} \approx 1117$ monomères

Enfin, les proportions des différents types de motifs sur la chaîne macromoléculaire sont :

$n_{(DA)} = n_{\text{tot}} * 0,16 \approx 179$ motifs N – acetyl – D glucosamine

$n_{(1-DA)} = n_{\text{tot}} * 0,84 \approx 938$ motifs D glucosamine.

III - LE CHITOSANE ALKYLE, UN EXEMPLE CARACTERISTIQUE DE POLYSACCHARIDE MODIFIE HYDROPHOBE

III – 1 – POINT BIBLIOGRAPHIQUE

L'introduction d'entités hydrophobes le long de la chaîne macromoléculaire fait que le polymère devient un copolymère irrégulier dans lequel les attractions hydrophobes entre groupements hydrophobes greffés contrebalancent la répulsion électrostatique entre les groupements $-\text{NH}_3^+$. Les propriétés physiques des polymères varient du gel à la solution selon différents paramètres tels que le pH et la force ionique du milieu, la température, le degré d'alkylation, la longueur des chaînes alkyl introduites et le degré d'acétylation (DA).

Les chitosanes qui sont substitués avec des chaînes alkyl d'une longueur adéquate (un minimum de six atomes de carbone est nécessaire) présentent des caractéristiques hydrophobes et par conséquent des propriétés d'auto - association. En effet, il est nécessaire que les chaînes alkyl présentent une longueur minimale afin de pouvoir observer des interactions hydrophobes mais il faut également un degré de substitution pas trop élevé afin d'obtenir un compromis entre la solubilité et ces interactions (auto – association).

Synthèse

Les dérivés alkylés du chitosane sont obtenus par une amination réductive en suivant la procédure de Yalpani [79]. C'est une méthode souple et spécifique permettant de créer une liaison covalente entre un substrat et la fonction amine du chitosane. Cela implique la réaction entre la fonction amine du chitosane et une fonction aldéhyde. Généralement la réaction de substitution des polymères n'est pas homogène. En effet de nombreuses réactions sont réalisées dans des conditions hétérogènes et la modification chimique ne peut être observée que sur les sites accessibles de la chaîne macromoléculaire. Desbrières et coll. [6] ont développé un procédé afin d'accomplir des réactions chimiques homogènes. Ce procédé est basé sur la structure gonflée du chitosane qui une fois précipitée par une neutralisation basique permet une meilleure accessibilité aux sites réactifs.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :

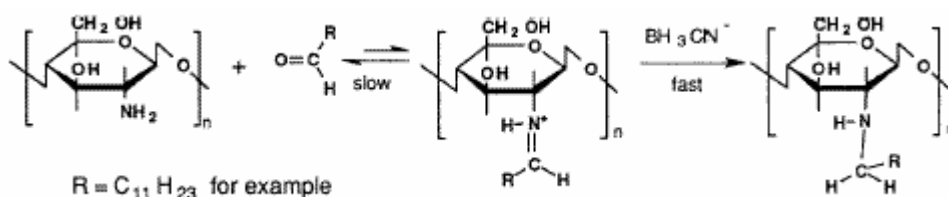


Figure III-1: Schématisation de l'amination réductive du chitosane [79].

La réduction de l'ion iminium est réalisée en utilisant NaCNBH_3 qui est plus réactif et sélectif que les agents réducteurs usuels tels que l'hydroborate de sodium NaBH_4 , le selphénol (PhSeH) ou l'ion pentacarbonyl dans l'hydroxyde de potassium alcoolique.

Détail de la réaction d'alkylation : 4 grammes de chitosane natif sont dissous dans 220 ml d'acide acétique 0,2 M. Une fois la dissolution obtenue, 150 ml d'éthanol sont ajoutés afin de permettre à l'aldéhyde utilisé par la suite pour l'alkylation de se retrouver dans un milieu solvant. Le pH est ajusté à 5,1 après complète dissolution afin d'éviter la précipitation des macromolécules, le pH optimal de réaction se situant dans une gamme allant de 4 à 8. La solution de l'aldéhyde dans l'éthanol est ajoutée en proportion avec un excès en cyanohydroborate de sodium NaCNBH_4 (3 moles par monomole de chitosane). Le mélange est agité pendant 24h à température ambiante et le chitosane alkylé ainsi synthétisé est

précipité avec l'éthanol. Le pH est ajusté à 7 grâce à une solution d'hydroxyde de sodium et le précipité est lavé avec des mélanges éthanol/ eau (en augmentant le contenu en éthanol de 70% en poids à 100% en poids).

La spécificité de tels dérivés modifiés hydrophobes est de posséder des sites hydrophiles ($-NH_2$ ou $-OH$) et des sites hydrophobes (chaînes alkyl greffées) sur la chaîne macromoléculaire. Par conséquent, le pH aura une influence sur la balance hydrophile – hydrophobe ceci étant dû à l'aptitude des fonctions $-NH_2$ d'être ionisées dans des conditions acides.

Par ailleurs, les conditions douces de l'alkylation ne modifient pas le poids moléculaire du polysaccharide ; ceci est essentiel car, généralement, les polysaccharides alkylés forment des agrégats qui perturbent la détermination de la masse.

III – 2 – CARACTERISATION DU CHITOSANE ALKYLE

III – 2 – 1 – Description du système

Le chitosane modifié hydrophobe sur lequel nous avons travaillé est un chitosane alkylé qui nous a été fourni par V. Babak. Il est substitué par des groupes alkyl en C_{12} et sa masse molaire est d'environ 300 kDa.

Le chitosane alkylé que nous avons étudié présente donc 3 types d'unités monomères réparties aléatoirement le long de la chaîne macromoléculaire de la manière suivante :

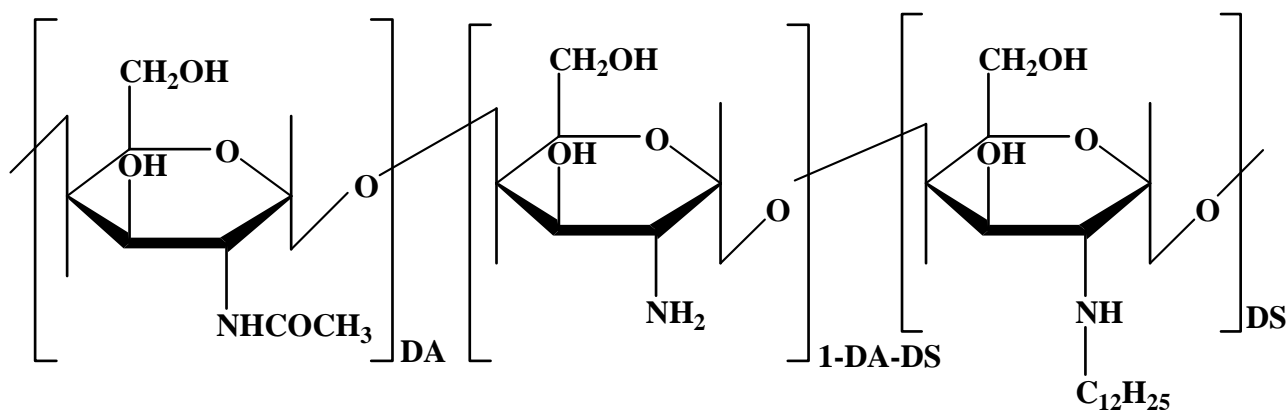


Figure III-2: Structure chimique du chitosane alkylé. DA: Degré d'Acétylation. DS: Degré de Substitution par les chaînes alkyl en C_{12} .

III – 2 – 2 – Conditions expérimentales

De la même façon qu'avec le chitosane non modifié, nous avons travaillé en solvant AcOH pH = 4. Ainsi le chitosane alkylé se comporte comme un polycation et les charges le long de la chaîne ne sont pas écrantées puisque nous travaillons en absence de sel.

III – 2 – 3 – Caractérisation du chitosane alkylé par RMN du proton

Avant toute étude physico – chimique des interactions SDS / chitosane alkylé, il a fallu que nous procédions à la caractérisation du chitosane alkylé utilisé pour déterminer son degré d'acétylation (DA) mais également son degré de substitution (DS). Pour ceci, nous avons également utilisé la RMN du proton. Le degré de substitution représente le pourcentage de chaînes alkyl greffées sur la chaîne principale.

Les échantillons étudiés en RMN sont préparés de manière identique à celle utilisée pour les échantillons de chitosane non modifié.

La figure III-3 représente un spectre typique obtenu avec une solution de chitosane alkylé, dans les mêmes conditions que celles décrites au paragraphe II-2-3.

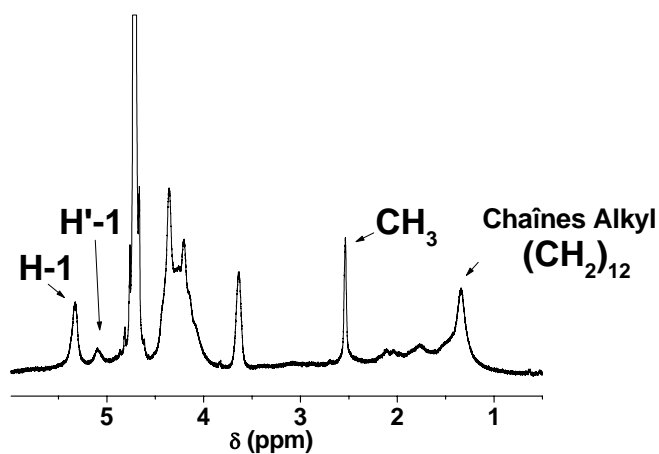


Figure III-3: Spectre RMN ¹H du chitosane alkylé à T = 80°C.

L'analyse de ce spectre montre qu'un pic supplémentaire par rapport au spectre du chitosane natif apparaît pour un déplacement chimique égal à $\delta \approx 1,3$ ppm. Il correspond au signal de la chaîne alkyl – (CH₂)₁₂- greffée.

De la même façon, afin que la visibilité des signaux des protons H – 1 et H – 1' ne soit pas gênée par la résonance de l'eau, les mesures quantitatives de RMN ¹H ont été effectuées à 80°C.

Les intégrations des signaux correspondant aux différents protons sont données dans le tableau suivant :

	H - 1	H' - 1	-CH ₃	-(CH ₂) ₁₂
Int.	100	16,68	87,18	190,34

De manière analogue à la détermination du degré d'acétylation du chitosane natif, nous calculons ici un DA de ~25%.

De même, il nous est possible de calculer le degré de substitution (DS) à partir de l'expression suivante :

$$DS = \frac{I_{(CH_2)_{12}}}{I_{H-1} + I_{H'-1}} \quad [80]$$

où I_{H-1} , $I_{H'-1}$ et $I_{(CH_2)_{12}}$ représentent respectivement les intégrations des signaux correspondant aux protons H – 1 (protons anomères des unités D – glucosamine), aux protons H' – 1 (protons anomères des unités N – acetyl – D – glucosamine) et aux protons de la chaîne alkyl greffée.

Ainsi, nous calculons $DS \sim 6,8\%$.

Le paramètre de charge du polyélectrolyte est $\zeta = 0,94$. Cette valeur est inférieure à celle calculée pour le chitosane non modifié.

En partant du principe d'une condensation de Manning, un paramètre de charge ζ inférieur à 1 peut être considéré comme un paramètre de charge faible.

De la même manière que précédemment, nous pouvons calculer la masse molaire moyenne d'une unité répétitive : $\overline{M}_{unité}$

- Motif N – acetyl – D glucosamine : $DA = 0,25$

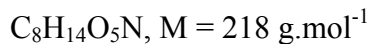
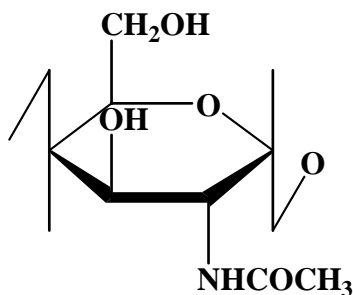


Figure III-4 : Motif N - acetyl - D glucosamine.

- Motif D glucosamine : 1- DA – DS = 0,68

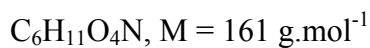
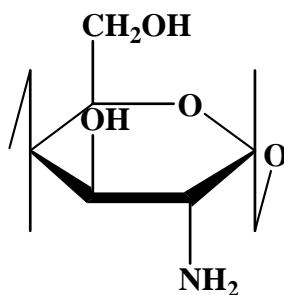


Figure III-5 : Motif D glucosamine.

- Motif D glucosamine alkylé : DS = 0,0679

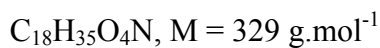
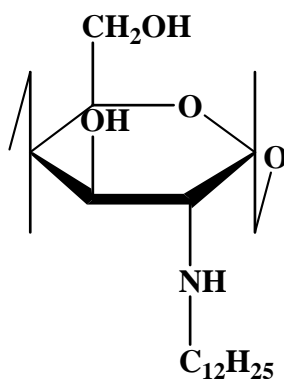


Figure III-6 : Motif D glucosamine alkylé.

$$\overline{M}_{\text{unité}} = (0,25 * 218) + (0,68 * 161) + (0,0679 * 329)$$

$$\overline{M}_{\text{unité}} \approx 186,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le nombre total n de monomères dans une chaîne macromoléculaire peut par la suite être calculé :

$$n = \frac{M_w}{\overline{M}_{\text{unité}}}$$

Dans notre cas, $n = \frac{300000}{186,3} \approx 1610$ monomères.

Enfin, les proportions des différents types de motifs sur la chaîne macromoléculaire sont les

suivantes :

$$n_{(DA)} = n_{\text{tot}} * 0,25 \approx 403 \text{ motifs N – acetyl – D glucosamine}$$

$$n_{(DS)} = n_{\text{tot}} * 0,068 \approx 109 \text{ motifs D glucosamine alkylé}$$

$$n_{(1-DA-DS)} = n_{\text{tot}} * 0,68 \approx 1095 \text{ motifs D glucosamine.}$$

IV - LA GELATINE

Dans cette partie, nous rappelons quelques notions de base sur la structure générale des protéines en solution et leurs interactions avec l'eau. Ensuite les effets de divers paramètres physico – chimiques tels que le pH, la température, la force ionique seront passés en revue.

IV – 1 – LES SOLUTIONS DE PROTEINES

IV– 1 – 1 – Définition et structures

Une protéine est un polymère organique résultant de la condensation d'acides aminés par formation de liaisons peptidiques. Les acides aminés constitutifs sont appelés résidus. Le radical R présent sur le résidu est appelé chaîne alkyl.

Les protéines ont des structures complexes au sein desquelles on distingue quatre niveaux d'organisation (Figure IV-1):

- Structure primaire : elle caractérise la séquence des acides aminés au sein de la chaîne principale de la protéine
- Structure secondaire : elle est représentative de la forme spatiale de certaines parties de la chaîne selon un axe principal (hélice α , feuillet β , ...).

- Structure tertiaire : elle indique l'organisation spatiale générale propre à chaque protéine, c'est à dire le positionnement respectif des différentes chaînes. Elle est fortement dépendante des conditions régnant dans le milieu environnant (nature du solvant, viscosité, température, pH)
- Structure quaternaire : elle rend compte de l'état d'association des protéines par liaisons hydrogène, hydrophobes ou disulfure.

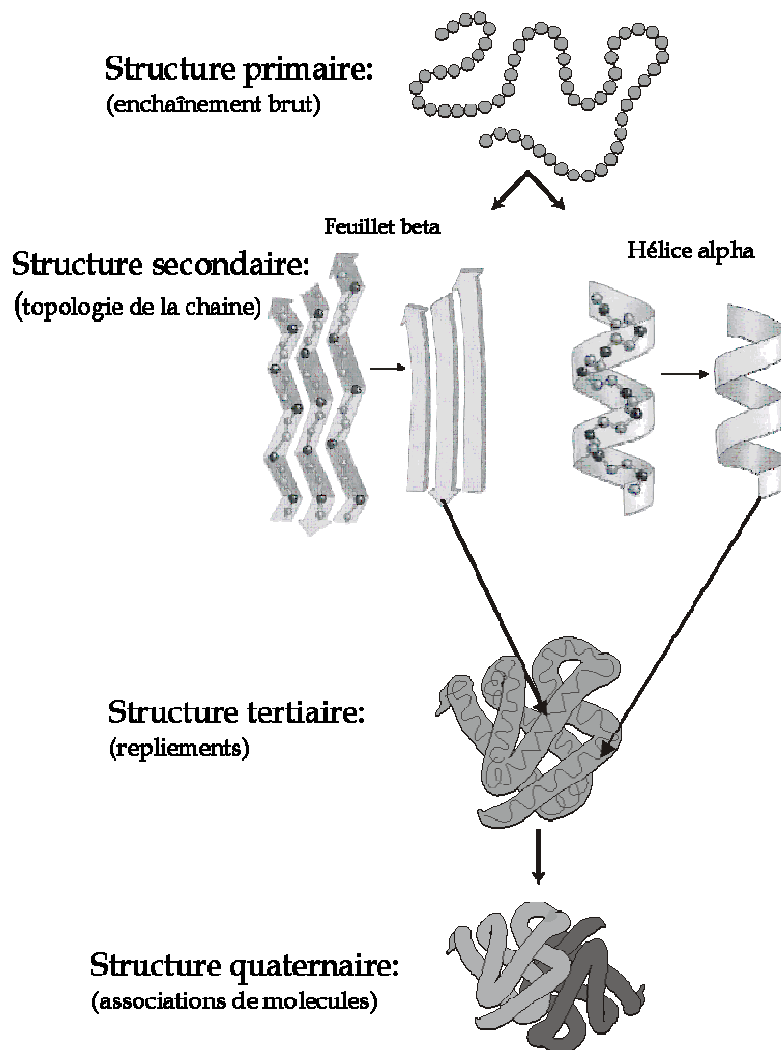


Figure IV-1: Schématisation des différentes structures d'une protéine[82].

Le tableau IV-1 [83] présente les divers types de liaisons susceptibles de se former dans une molécule de protéine entre les différentes chaînes, ainsi que le rôle de ces liaisons par rapport à la structure spatiale ou à l'état de la protéine.

Ces liaisons sont schématisées sur la figure IV-2.

Types d'interaction	Formation	Rôle	Energie (kJ.mol ⁻¹)
Van der Waals	Attraction et répulsion entre groupes d'atomes	-Stabilisation des structures internes -Précipitation quand la force ionique augmente	1 - 10
Dipolaires	Attraction et répulsion entre dipôles	Orientation de la chaîne protéique	1 - 10
Ioniques	Attraction et répulsion entre ions	-Stabilisation des structures spatiales	40 - 85
Hydrogène	Attraction entre hydrogène lié et oxygène lié	Stabilisation des structures secondaires (hélice α , feuillet β ,...)	10 - 40
Hydrophobe	Attraction entre chaînes latérales non polaires	Modification des structures ternaires et quaternaires	3 - 13
Disulfure	Oxydation de deux cystéines	Aptitude à gélifier et viscosité	320 - 385

Tableau IV-1 : Caractéristiques des interactions entre protéines[83].

Les énergies de liaison mentionnées fournissent une idée de la stabilité des interactions.

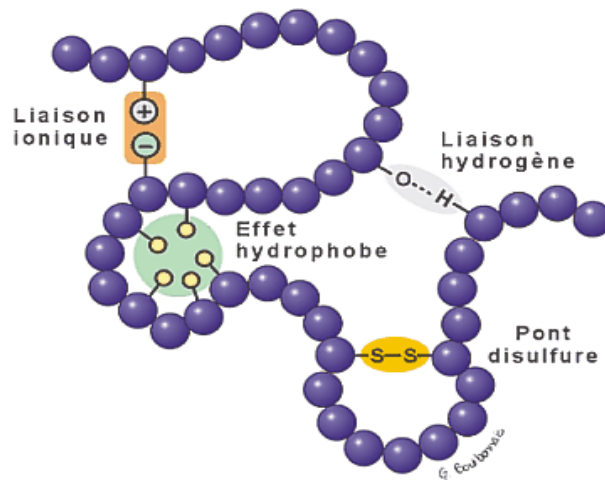


Figure IV-2: Types de liaisons susceptibles de se former entre les différentes chaînes d'une molécule de protéine [84].

IV – 1 – 2 – La gélatine

a – Fabrication

Il existe deux types de gélatines différant par l'origine de la matière première et par le procédé de fabrication utilisé :

- les gélatines de type A obtenues par un traitement acide de peaux de porcs et d'os,
- les gélatines de type B obtenues par un traitement alcalin de peaux de bovins et d'os.

Les gélatines de type A se distinguent du type B par leur point isoélectrique (toujours supérieur à 6,5 pour le type A et voisin de 5 pour le type B) et une viscosité plus faible pour un même degré bloom.

Le bloom définit la force en gel de la gélatine ; il correspond à la rigidité du gel obtenu avec cette gélatine dans des conditions normalisées. Ce paramètre dépend de la concentration en gélatine, du pH, de la température et du temps.

Conditions normalisées : de façon générale, on mesure la force en gel selon une méthode précise : il s'agit de la mesure du poids qu'il faut imposer à un piston de 12,7 mm de diamètre pour qu'il s'enfonce de 4 mm dans un gel à une concentration de 6,67% de gélatine, formé en 16 heures, à une température de 10°C.

La gélatine que nous avons utilisée dans cette étude est de type A. Les étapes de sa fabrication sont décrites par la suite.

Pré - traitement : La matière première est soit lavée, dégraissée, séchée, broyée et calibrée pour les os, soit lavée et épilée pour les peaux. Le tissu conjonctif de la couenne de porc n'étant pas autant réticulé, un traitement d'une journée dans un bain acide (hydrolyse à température ambiante) est suffisant. Un lavage intensif permet ensuite de neutraliser la matière première avant d'en extraire le collagène.

Extraction : Le produit ainsi préparé est alors mélangé à de l'eau chaude et l'extraction se fait via une sorte de cuisson qui, en fonction du temps et de la température (entre 50 et 95°C), solubilise différentes fractions de gélatine plus ou moins concentrées. La température

de l'eau est un paramètre qui détermine le pouvoir gélifiant de la gélatine. Plus la température est élevée, plus l'hydrolyse est forte et plus les chaînes obtenues sont courtes mais plus la force en gel (Bloom) diminue.

Filtration : Dans des séparateurs de haute puissance, les solutions extraites sont débarrassées de toutes traces de graisse et de fibrille. Comme dans l'industrie des boissons, les impuretés les plus minuscules sont éliminées par filtration. Une dernière étape consiste à débarrasser la gélatine du calcium, du sodium, des résidus acides et des autres sels.

Concentration : La solution de gélatine est ensuite concentrée dans des évaporateurs sous vide jusqu'à obtention d'une texture visqueuse.

Séchage : Les solutions de gélatine fortement concentrées sont alors stérilisées, refroidies et solidifiées. Les « nouilles de gélatine » ainsi obtenues sont séchées à l'air filtré et sec. La gélatine est ensuite broyée et tamisée afin d'obtenir différentes granulométries.

Qualité de l'eau : Très grosse consommatrice d'eau propre, l'industrie de la gélatine s'assure en permanence de la qualité de l'eau qui est en lien direct avec la qualité directe de la gélatine produite. Dans un souci environnemental, les exigences de propreté industrielle sont particulièrement importantes.

b – Applications

La gélatine possède des qualités particulières recherchées par l'industrie pour obtenir des textures spécifiques. Elle fait partie de la famille des hydrocolloïdes dont les fonctions principales sont d'épaissir, de gélifier et de stabiliser. La propriété « gélifiante » de la gélatine est la plus connue et la plus utile. Son avantage est qu'elle forme un gel thermoréversible qui fond à un degré voisin de celui de la température du corps humain, sans modifier la qualité gustative du produit dans lequel elle entre.

Ainsi elle trouve des applications dans :

- l'industrie de la confiserie

- l'industrie de la viande, des poissons et crustacés, de la diététique, de la santé
- l'industrie pharmaceutique (production des capsules/gélules, comprimés) [25-27, 64],
- l'industrie photographique [28],
- applications diverses (clarification des boissons, électrolyse, polymérisation des matières plastiques).

c – Structure et composition

Structure primaire : elle est semblable à celle du collagène.

La chaîne macromoléculaire contient environ 27% de glycine et environ 27% de proline et d'hydroxyproline. La représentation monomérique de ce biopolymère est $-(\text{Gly} - \text{X} - \text{Y})_n$. La molécule ne contient ni tryptophane, ni cystéine ; l'absence de ce dernier acide aminé explique l'absence de pont disulfure dans la molécule.

Les enchaînements Glycine – Proline – Hydroxyproline soient $-(\text{Gly} - \text{Pro} - \text{Hyp})_n$ - sont les plus fréquents. Ces séquences apolaires sont séparées par des séquences polaires composées principalement de résidus d'acide glutamique, arginine, acide aspartique, lysine ou sérine.

La gélatine est donc composée de certains acides aminés hydrophobes (proline, leucine) et d'acides aminés hydrophiles (sérine, arginine,...). C'est donc une protéine globalement hydrophile présentant un caractère hydrophile – hydrophobe (amphiphile) mais de faibles propriétés de surface.

Structure spatiale : L'encombrement stérique des noyaux pyrrolidone de la proline et de l'hydroxyproline impose à la chaîne polypeptidique une structure hélicoïdale de type polyproline dans laquelle il n'existe pas de pont hydrogène interne. Par conséquent ce noyau est un facteur important dans le maintien de la configuration moléculaire et de sa stabilité à l'« état natif ». Trois chaînes de ce type peuvent s'enrouler en triple hélice et établir entre elles de nombreuses liaisons hydrogène qui assurent la stabilité de l'ensemble.

En solution, la structure primaire de la gélatine est conservée mais la structure secondaire peut être détruite sous certaines conditions de pH, température ou de composition. Dans les cas limites, les macromolécules adoptent une conformation de pelote statistique sans orientation spécifique des différents groupements d'une même chaîne.

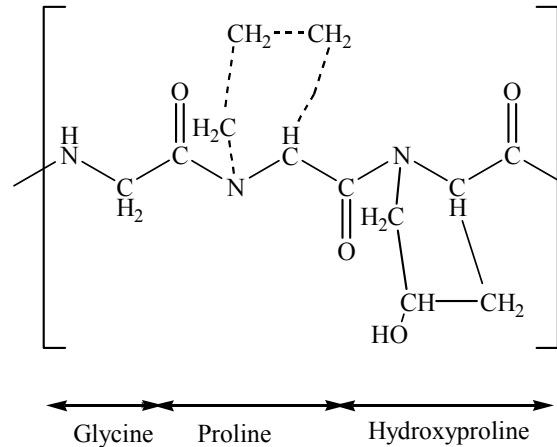


Figure IV-3: Structure primaire de la gélatine.

d – Propriétés

Quand la concentration est inférieure à $\approx 1\%$ pds, la solution de gélatine est à l'état de sol et la molécule de gélatine est caractérisée par un enroulement régulier avec un rayon d'environ 17,5 – 35 nm.

A pH neutre, environ 16% de la molécule de gélatine est chargée négativement et environ 13% est chargée positivement. Environ 7% des résidus de la chaîne sont de nature fortement hydrophobe, laissant le reste de la chaîne neutre. Quand la concentration est supérieure à environ 2% pds à 25° C, la gélification (phase gel) prend place et les molécules de gélatine sont fortement interconnectées dans la forme d'une triple hélice, conformation réalisée par les liaisons hydrogène entre les peptides adjacents.

Dissolution et dégradation : Placée à 15 – 20°C, dans l'eau, la poudre de gélatine gonfle en absorbant 5 à 10 fois son volume d'eau. A 50 – 60°C, la gélatine gonflée se dissout (sol).

La gélatine en solution s'hydrolyse facilement sous l'action de nombreux facteurs tels que acide, base, température, irradiation, enzymes et surtout micro – organismes puisqu'elle constitue un bon milieu nutritif. Ces dégradations provoquent une baisse progressive de la viscosité.

Point isoélectrique :

La gélatine est un exemple de polymère amphotère, présentant des propriétés cationiques en milieu acide et des propriétés anioniques dans un environnement alcalin. Une valeur du point

isoélectrique peut ainsi être trouvée, correspondant au pH pour lequel le polymère a un nombre égal de groupes chargés positivement et négativement. A cette valeur de point isoélectrique on a l'équilibre suivant :

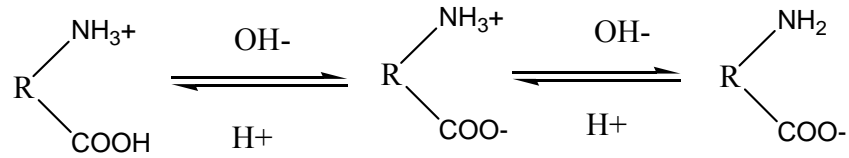


Figure IV-4: Equilibre de charges au point isoélectrique.

Par ailleurs, le pIE est la valeur de pH qui correspond à un minimum de solubilité dans l'eau.

Ainsi, selon le milieu dans lequel on travaille, la gélatine sera chargée différemment.

En milieu acide, il se produit une protonation des noyaux azote :

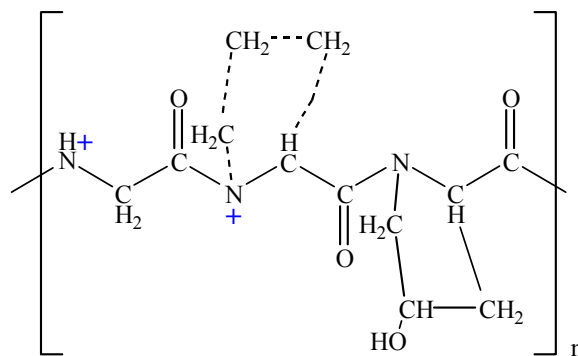


Figure IV-5: Localisation des charges en milieu acide.

Alors qu'en milieu basique, il y a apparition d'un carbocation tertiaire:

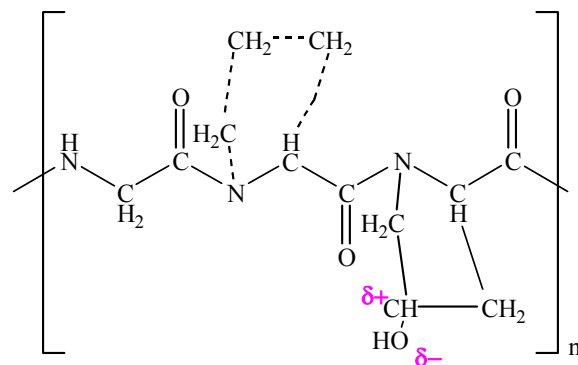


Figure IV-6: Localisation des charges en milieu basique.

Par ailleurs, il convient de signaler l'existence d'un système conjugué au sein même de la molécule :

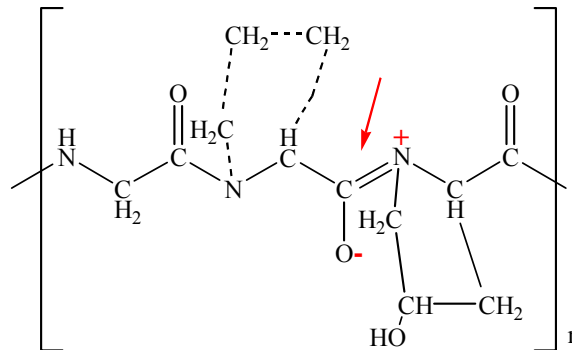


Figure IV-7: Localisation du système conjugué.

IV – 2 – CARACTERISATION DE LA GELATINE

IV – 2 – 1 – Description du système

La gélatine utilisée au cours ce travail provient de Sigma - Aldrich. Il s'agit d'une gélatine de type A, de bloom 300 et ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 80000 – 120000 g.mol⁻¹ (pourcentage de résidus ≈ 0,3 – 0,5%).

Cette protéine est conditionnée sous la forme d'une poudre très peu dense et nous l'utilisons sans purification supplémentaire.

IV – 2 – 2 – Détermination du pIE de la gélatine par conductimétrie et pHmétrie

Nous avons déterminé la valeur du pIE par une méthode conductimétrique, méthode décrite par Xing et coll. [27]. On procède à des ajouts successifs de 0,2 ml d'une solution de soude NaOH 1% (m/m) dans environ 40 ml d'une solution de gélatine à 5% pds. On suit l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du pH de la solution. Le point isoélectrique est repéré par le point d'inflexion de cette courbe $\chi = f(\text{pH})$.

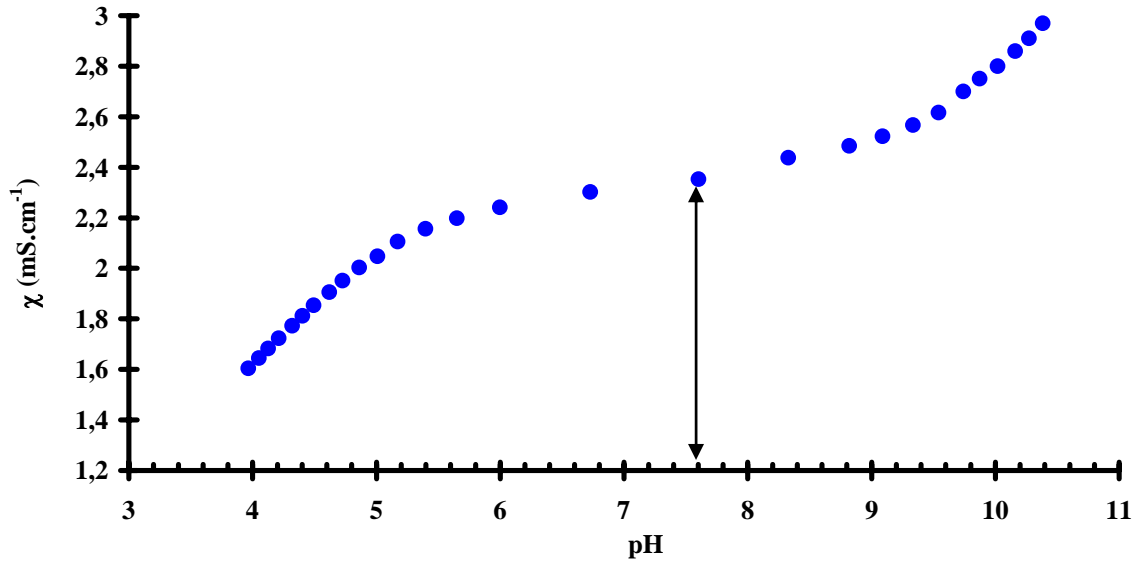


Figure IV-8 : Détermination du point isoélectrique de la gélatine par conductimétrie couplée à la pHmétrie.

La figure IV-8 montre le point d'inflexion mentionné et nous permet de déduire la valeur du point isoélectrique de notre gélatine qui est approximativement de 7,6.

IV – 2 – 3 – Conditions expérimentales

Le solvant utilisé avec ce système est l'acide chlorhydrique HCl à pH = 4. Les solutions de gélatine sont préparées en diluant la poudre dans le solvant sous agitation douce en chauffant à 38°C. Une fois la solution obtenue, nous ajustons le pH à sa valeur initiale (pH = 4).

Les solutions sont stockées à T = 25°C et utilisées dans les 72h.

Ainsi, nous nous trouvons à une valeur de pH inférieure au pIE et notre gélatine est donc globalement chargée positivement (cf. Figure IV-5).

Les charges positives de la gélatine sont alors les groupements protonés amine et guanidine des acides aminés arginine et lysine ainsi que les noyaux azote [28].

V - LE TENSIOACTIF : LE DODECYL SULFATE DE SODIUM

Durant cette étude, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un seul tensioactif : le dodecyl sulfate de sodium (SDS) : $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$.

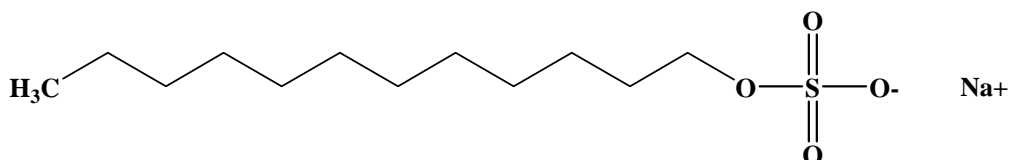


Figure V-1: structure chimique du SDS.

Ce tensioactif appartient à la famille des tensioactifs anioniques (sulfates) qui sont des tensioactifs parfaitement connus et largement utilisés dans les produits industriels et domestiques en raison de leurs propriétés moussantes, humectantes et détergentes. Ce type de tensioactif est également utilisé en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire (mousses, crèmes).

Sa masse molaire est de $288,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La valeur de la CMC en milieu aqueux, $T = 25^\circ\text{C}$, est d'environ $8,2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ et le nombre d'agrégation d'environ 64 [85].

Nous avons choisi ce tensioactif car d'une part il est chargé négativement (anionique) quelque soit la gamme de pH étudiée. Par conséquent, il est de charge opposée aux différents polymères que nous avons sélectionnés pour cette étude. Par ailleurs, ce tensioactif, largement étudié, peut être considéré comme un tensioactif modèle.

Conditions expérimentales :

Nous avons travaillé à $\text{pH} = 4$. Comme nous le verrons par la suite, la principale propriété du SDS, à savoir la valeur de la concentration micellaire critique n'est pas affectée par ces conditions de pH et par les différents solvants utilisés (AcOH ou HCl).

CHAPITRE C : ETUDE DES SYSTEMES POLYMERE /
TENSIOACTIF EN PHASE AQUEUSE ET A L'INTERFACE
LIQUIDE / GAZ.

Ce chapitre présente les résultats principaux obtenus lors de l'étude des différents systèmes SDS / polyélectrolyte de charge opposée. Pour chaque système, il s'agissait de rechercher les conditions de formations des agrégats (SPECs) mais aussi les conditions de neutralité et de comportement amphiphile.

En préambule, il nous a paru intéressant de comparer le chitosane natif et le chitosane modifié hydrophobe afin de mettre en évidence l'effet de l'hydrophobie apportée par les chaînes alkyl greffées sur le squelette de ce dernier.

I - COMPARAISON DU CHITOSANE NATIF AU CHITOSANE ALKYLE

i - Le chitosane et le chitosane modifié hydrophobe

Rôle de la concentration et de l'hydrophobie :

Si l'on considère les viscosités dynamiques des solutions de chitosane et de chitosane alkylé à faible taux de cisaillement en fonction des concentrations en polymères à $T = 25^{\circ}\text{C}$, on obtient la comparaison suivante (Figure I-1):

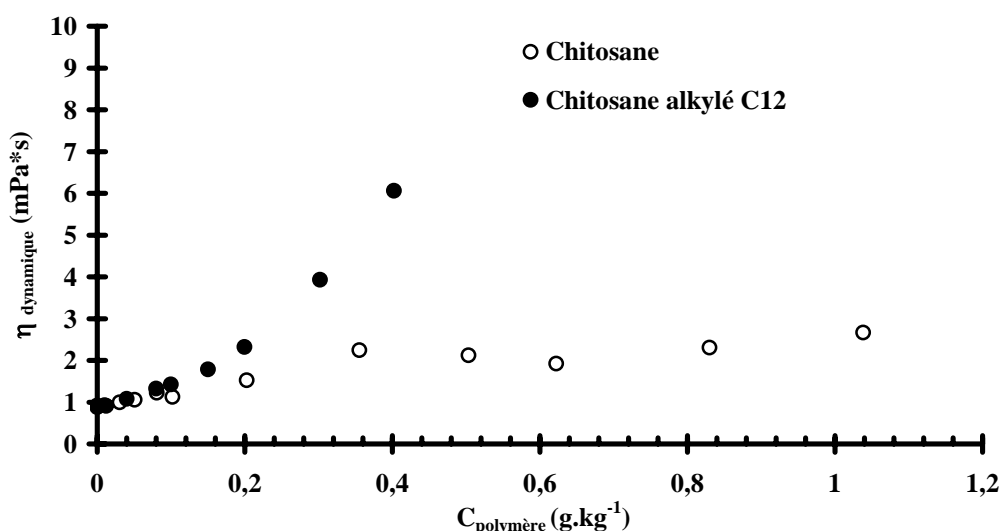


Figure I-1 : Evolution comparative des viscosités dynamiques des solutions de chitosane et de chitosane alkylé en fonction de leur concentration. Mise en évidence des différents régimes de concentration.

En raison des associations intermoléculaires des chaînes alkyl pendantes, les solutions semi – diluées ($C^* \approx 0,0148\%$ pds) du chitosane alkylé ont des viscosités bien plus élevées que celles des solutions de polymère non modifié. Cette association intermoléculaire est favorisée par l’ajout d’un sel aux solutions.

Cependant, une étude récente [7] a mis en évidence l’existence de domaines hydrophobes constitués par des associations intermoléculaires au sein du chitosane natif. Il semblerait que ces agrégats n’aient pas d’effet notable sur la viscosité des solutions. Cela serait dû au fait que ces agrégats incluent une faible proportion de chaînes polymère et donc que la majorité des molécules sont non agrégées. Une autre raison invoquée est la possibilité que ces agrégats aient une forme plus compacte que celle des agrégats observés dans le chitosane modifié hydrophobe.

De même, l’effet de l’hydrophobie est mis en évidence par les mesures de tensiométrie. La figure I-2 présente la comparaison des isothermes d’adsorption à l’interface L / G de solutions de chitosane et de chitosane alkylé en fonction de la concentration en polymère.

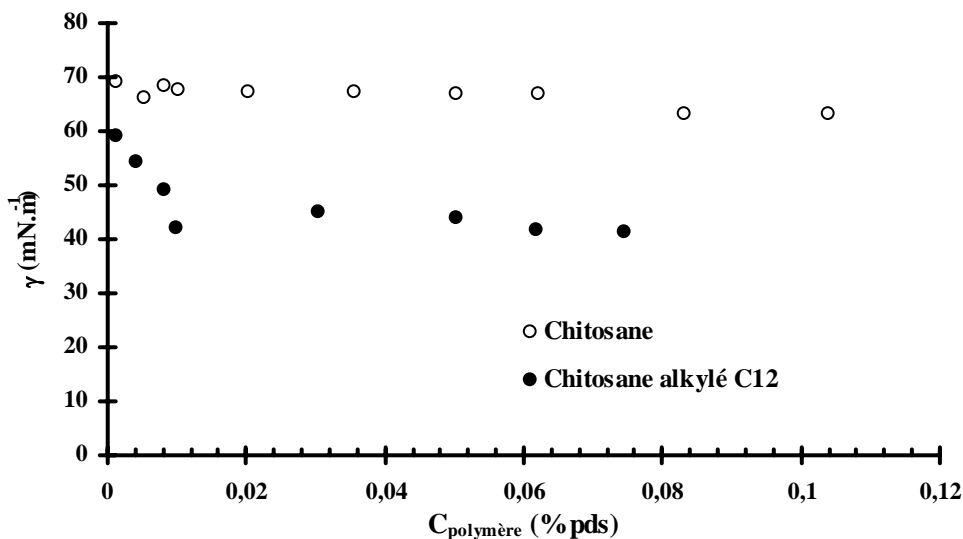


Figure I-2: Comparaison des comportements à l’interface du chitosane et du chitosane alkylé. Mise en évidence du rôle de l’hydrophobie.

Rappelons que la tension superficielle du solvant (AcOH pH = 4) est de $68 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Il est clair que le chitosane ne modifie pas la tension superficielle du solvant alors que le chitosane alkylé présente des propriétés amphiphiles. La comparaison de ces deux courbes permet de

mettre en évidence l'hydrophobie apportée par les chaînes alkyl greffées. En effet, ces dernières ont tendance à venir se placer à l'interface L / G entraînant ainsi une diminution de la tension superficielle.

II - ETUDE DU SYSTEME SDS / CHITOSANE NON MODIFIE

Dans cette première partie de l'étude sont reportés les résultats obtenus avec le système SDS / chitosane natif.

Nos conditions expérimentales sont les suivantes : $T = 25^{\circ}\text{C}$ et notre solvant est de l'acide acétique (AcOH) à $\text{pH} = 4$. A cette valeur de pH , le chitosane natif peut être considéré comme un polycation, il est donc de charge opposée à celle du SDS. Nous n'avons pas étudié l'effet de sel sur ce système, nous considérons donc que les charges cationiques portées par la chaîne polymère ne sont pas écrantées.

Les concentrations en polymère sont exprimées en pourcentage en poids (% pds) et celles du tensioactif en mol.kg^{-1} .

II – 1 – APPROCHE PRELIMINAIRE

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer les différents régimes de concentration de ce biopolymère. Pour cela, nous avons mesuré les viscosités capillaires (cf. Chapitre B, § I - 4) de différentes solutions de chitosane de concentrations s'étendant de 0,001% pds à 0,1% pds. Nous avons utilisé un viscosimètre de type Ubbelöhde de diamètre 0,43 mm et de constante $0,00321 \text{ mm}^2.\text{s}^{-2}$.

L'évolution de la viscosité dynamique en fonction de C (concentration en polymère) est donnée par la courbe suivante (Figure II-I):

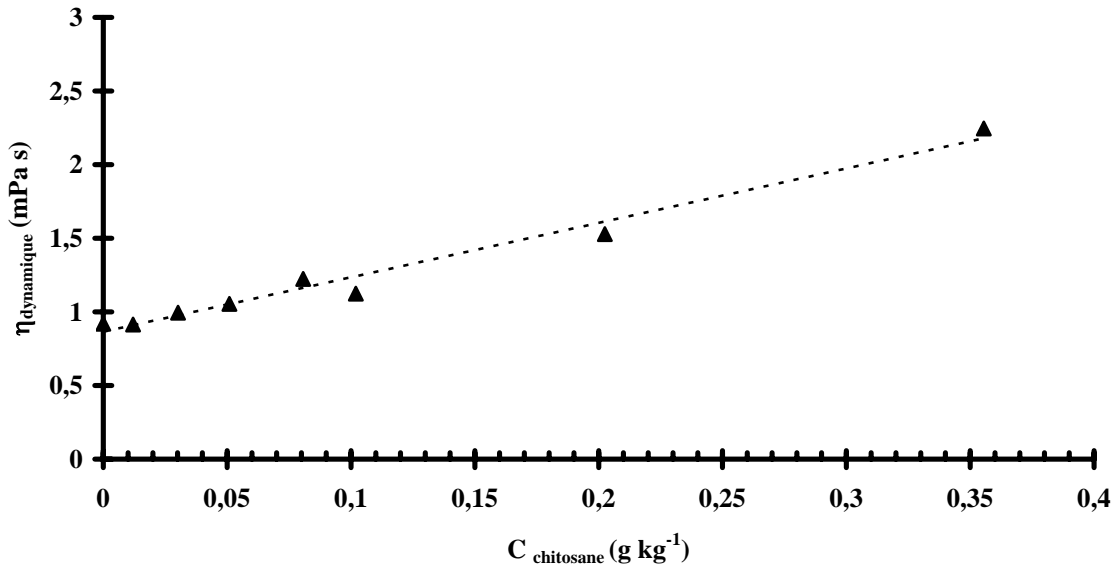


Figure II-1: Evolution de la viscosité dynamique de solutions de chitosane en fonction de la concentration.

On remarque une évolution quasi linéaire de la valeur de la viscosité dynamique des solutions de chitosane ; toutes les solutions étudiées semblent donc appartenir à un même régime viscosimétrique. Dans ce domaine de concentration, le polymère a donc la même conformation.

II – 2 – ETUDE PHYSICO – CHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU SDS AU CHITOSANE

Nous avons cherché à mettre en évidence des effets liés à la concentration en polymère dans les systèmes chitosane natif / SDS. Pour cela, nous avons étudié une gamme de concentrations en polyélectrolyte s'étendant de 0,01% pds à 0,05% pds.

Nous avons tout d'abord étudié les systèmes par conductimétrie, turbidimétrie, puis nous avons déterminé les isothermes de complexation (électrode spécifique au SDS). Enfin, les grandeurs thermodynamiques associées au processus de complexation ont été estimées par micro – calorimétrie de titration.

II – 2 – 1 – Solubilité des complexes par mesure de turbidité

Les mesures de turbidité nous renseignent sur le comportement de phase des solutions chitosane / SDS d'un point de vue macroscopique.

Nos deux constituants sont de charge opposée dans ces conditions de solvant et de pH. Il existe donc un ratio ($n_{TA} / n_{chitosane}$) pour lequel ces complexes formés précipitent et provoquent ainsi une augmentation de la turbidité des solutions.

Au cours de ces expériences, nous avons suivi l'évolution de la turbidité d'une solution de chitosane (à la concentration désirée) au cours de l'ajout de petites quantités de SDS (0,05 ml) toutes les 5 minutes.

La figure II-2 présente l'évolution de la turbidité d'une solution de chitosane 0,01% pds lors de l'ajout progressif de SDS :

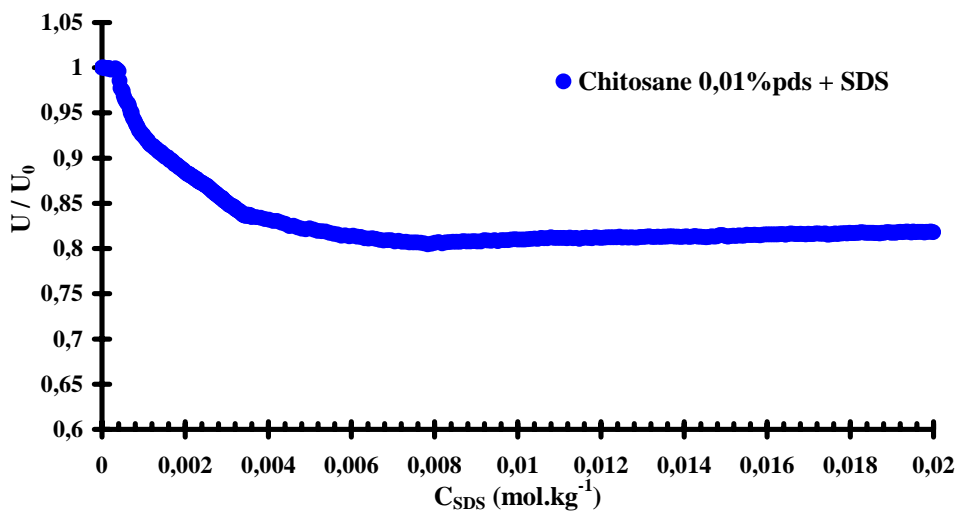


Figure II-2 : Evolution de la turbidité d'une solution de chitosane 0,01%pds lors de l'ajout progressif de SDS.

Nous rappelons qu'en absence de chitosane, les solutions de SDS demeurent transparentes dans toute la gamme de concentration étudiée, ce qui signifie qu'aucun agrégat suffisamment gros pour diffuser la lumière n'est formé.

En présence du chitosane, il y a une augmentation de la turbidité de $C_{SDS} = 0$ jusqu'à 8 mmol.kg⁻¹, concentration à laquelle la tension atteint une valeur minimale. Après ce minimum, la valeur de la tension normalisée demeure constante voire augmente très

faiblement. Notons que cette constance de la tension normalisée débute à des concentrations avoisinant la CMC du SDS pur.

L'augmentation initiale de la turbidité est attribuée au fait que le nombre de complexes insolubles formés en solution augmente progressivement et que ces complexes sont suffisamment gros pour diffuser la lumière (ou que ces complexes deviennent de plus en plus gros).

En outre des aspects macroscopiques, ces mesures nous permettent d'observer une valeur particulière. En effet, en faisant un agrandissement aux très faibles concentrations en SDS (Figure II-3), on constate que l'augmentation de turbidité ne débute qu'à partir d'une certaine concentration. Puisque l'apparition de la turbidité dans la solution nous indique l'apparition d'agrégats suffisamment gros pour diffuser la lumière, nous en déduisons que la concentration en SDS correspondant au début de l'augmentation de la turbidité est la Concentration Critique d'Agrégation (CAC) c'est – à – dire le tout début des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl des molécules de SDS liées électrostatiquement au chitosane [39].

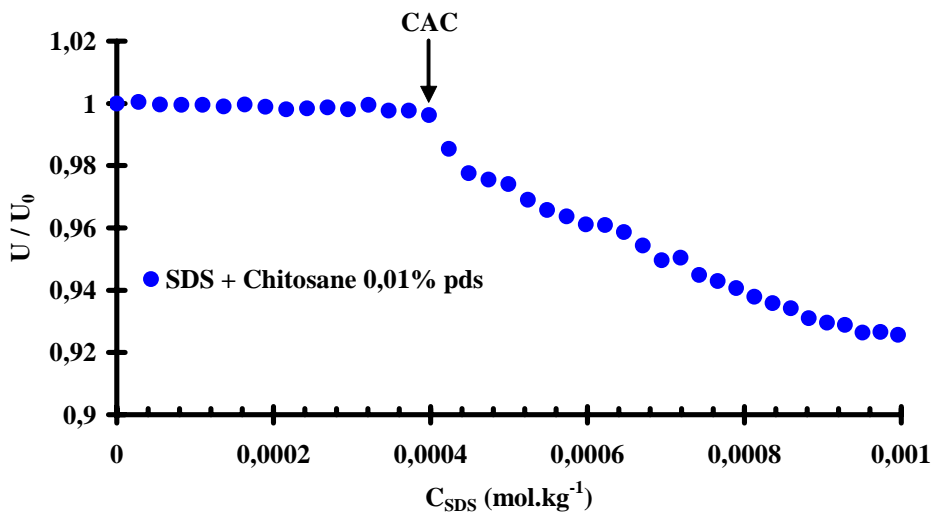


Figure II-3: Mise en évidence de la détermination de la valeur de la CAC par les mesures de turbidité.

Ces interactions hydrophobes entre monomères de SDS liés mènent à la formation d'agrégats de type micellaires sur la chaîne polymère d'où l'augmentation de la turbidité observée à des concentrations supérieures à la CAC.

Au tout début de l'expérience, on observe un plateau avant que la concentration totale en SDS n'atteigne la CAC ; cette non – variation de la turbidité indique la présence de complexes parfaitement solubles dans le milieu.

Effet de la concentration en polymère

Les effets de la concentration en polymère sur les mesures de turbidité sont assez remarquables (Figure II-4). Plus l'on concentre les solutions de chitosane natif et plus les solutions, au départ limpides, deviennent turbides. Cette croissance de la turbidité indique que plus il y a de polymère en solution et plus le nombre d'agrégats formés est grand ou bien plus les agrégats sont gros. L'effet de l'ajout de tensioactif à la solution de chitosane est le plus significatif pour la concentration de 0,05% pds.

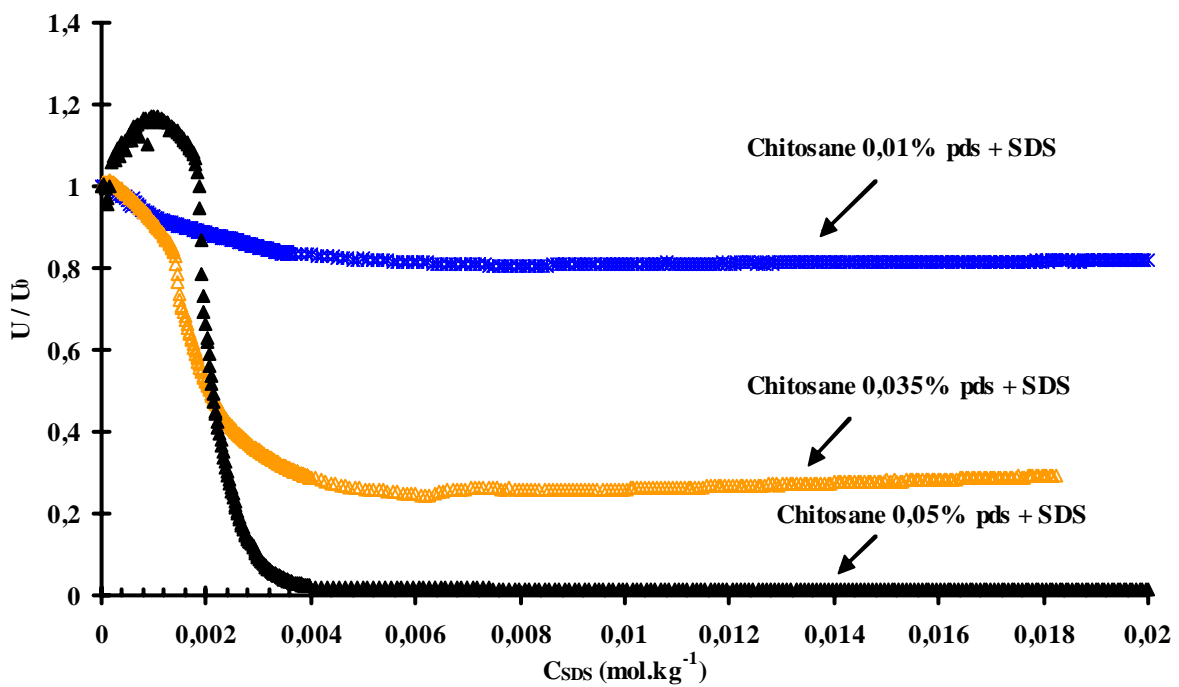


Figure II-4: Effets de la concentration en polyélectrolyte sur la turbidité des solutions SDS / chitosane.

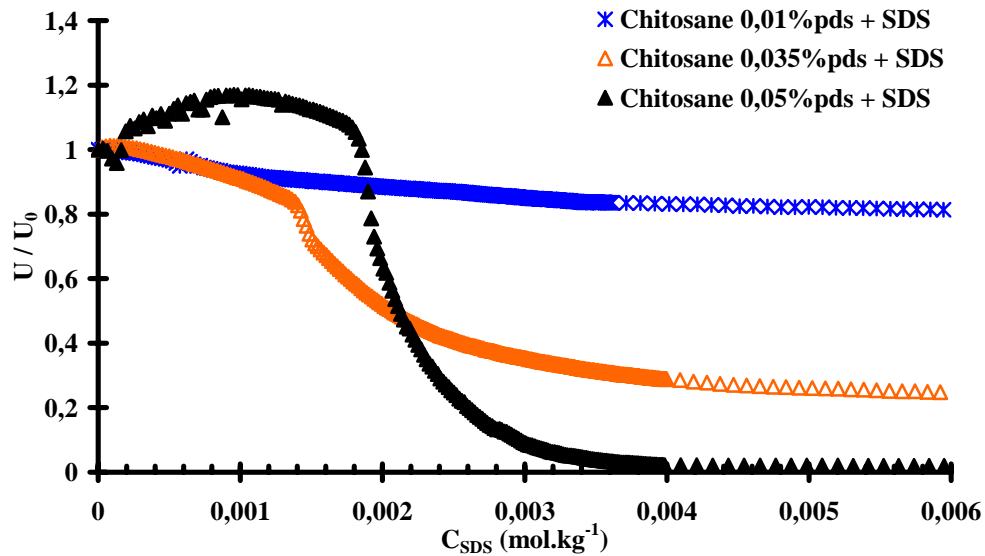


Figure II-5 : Agrandissement de la figure I-4 aux faibles concentrations en SDS. Mise en évidence de la détermination de la CAC.

Ces mesures nous permettent de déterminer les valeurs de CAC suivantes :

- $CAC_{0,01\%} \approx 0,42 \text{ mmol.kg}^{-1}$
- $CAC_{0,035\%} \approx 1,38 \text{ mmol.kg}^{-1}$
- $CAC_{0,05\%} \approx 1,8 \text{ mmol.kg}^{-1}$

II – 2 – 2 – Mesures des conductivités ioniques

Les mesures de conductivité des solutions de SDS, en absence ou présence de chitosane, en fonction de la concentration en tensioactif sont des mesures simples et rapides qui fournissent des informations quantitatives sur le phénomène de complexation. Elles nous permettent d'accéder à certaines concentrations caractéristiques.

i – Solution de SDS en absence de chitosane

La figure II-6 montre la variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS. Cette courbe permet de déterminer la valeur de la CMC du SDS dans le milieu considéré (AcOH pH 4).

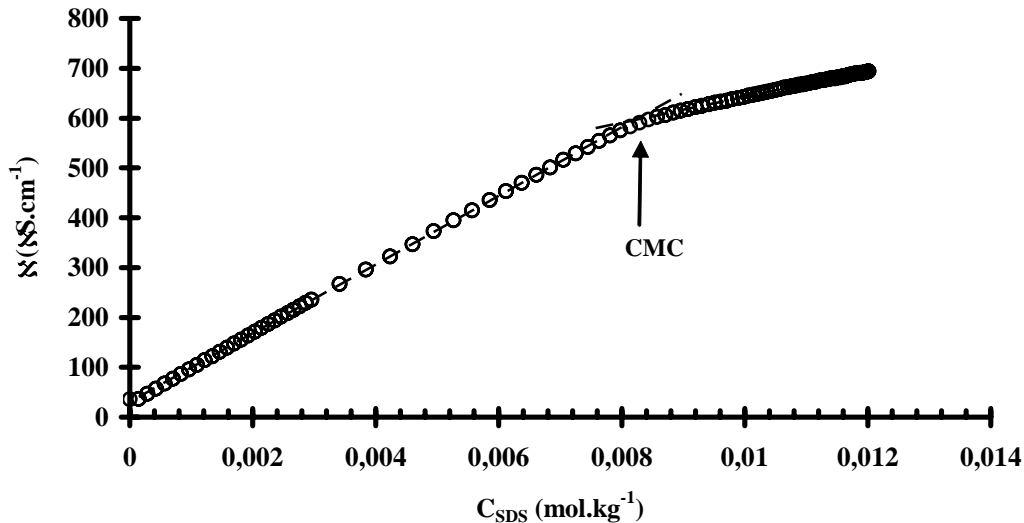


Figure II-6: Effet de l'ajout de tensioactif sur la conductivité ionique du solvant AcOH pH = 4.

On observe un changement de pente lorsque les premiers agrégats micellaires se forment. En effet, lorsque l'on se trouve en dessous de la valeur de la CMC, la conductivité de la solution augmente fortement et linéairement avec la concentration en monomères de tensioactif. Le tensioactif se comporte comme un électrolyte classique. Au dessus de la CMC, la conductivité croît plus lentement à cause de l'association partielle des contre – ions aux micelles. Les micelles sont des transporteurs de charge moins efficaces que le même nombre de monomères totalement dissociés, ce qui explique la diminution de la pente.

La valeur de la CMC du SDS en milieu AcOH pH = 4 est d'environ $8,2 \text{ mmol.kg}^{-1}$, valeur qui est peu différente de la valeur de la CMC du SDS dans de l'eau pure à $T = 25^\circ\text{C}$ (CMC = $8,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ [84]). Il semblerait donc que la présence de l'acide acétique n'influence pas le phénomène de micellisation du SDS.

ii – Solution de SDS en présence de chitosane natif

La figure II-7 représente l'évolution de la conductivité ionique des mélanges SDS / chitosane 0,01% pds et SDS / chitosane 0,05% pds en fonction de la concentration totale en SDS dans le milieu.

Par souci de clarté, nous n'avons pas représenté les courbes pour les systèmes comprenant le polymère aux concentrations de 0,02% pds et 0,035% pds ; néanmoins, ces courbes présentent les mêmes caractéristiques que celles des deux systèmes représentés.

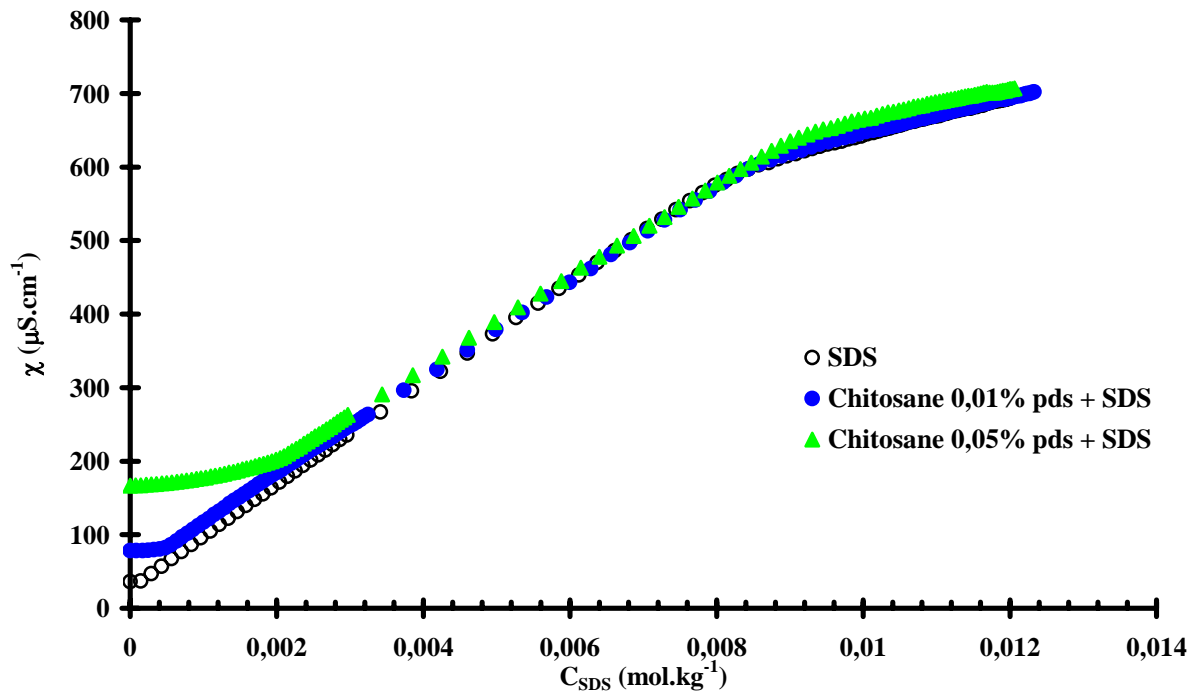


Figure II-7: Conductivités ioniques des solutions de SDS en absence et présence de chitosane en fonction de la concentration en SDS.

Les courbes des systèmes polyélectrolyte / SDS se différencient dès $C_{\text{SDS}} = 0$. En effet, on constate que les valeurs de χ_0 en présence du chitosane sont différentes de celle du SDS et qu'elles augmentent avec la concentration en chitosane. Ceci rend compte du fait que notre polymère est chargé dans ces conditions de solvant et de pH.

Dans le domaine des faibles concentrations en SDS (Figure II-8), les courbes des mélanges PE / TA présentent une évolution linéaire (pente très faible) mais ne suivent pas celle du SDS, il s'agit d'une évolution beaucoup moins rapide (pente faible). Cette évolution moins marquée est due à une interaction forte entre le tensioactif et le polymère. Le SDS vient progressivement se complexer sur les sites cationiques du chitosane (interaction électrostatique charge à charge). Puis il apparaît un changement de pente de la conductivité à une concentration inférieure à celle de la CMC du SDS seul. Ce changement de pente est

attribué à la concentration critique d'agrégation (CAC) [39]. A cette concentration une grande partie des charges du polymère est probablement compensée par celles du tensioactif et des interactions hydrophobes se créent entre les chaînes alkyl du SDS complexé sur le chitosane. Des micelles mixtes (composées donc des tensioactifs fixés sur le polymère) apparaissent sur le polymère et si la concentration en polymère est suffisante, nous observons une précipitation du système (cf. mesures de turbidité, § II – 2 - 1).

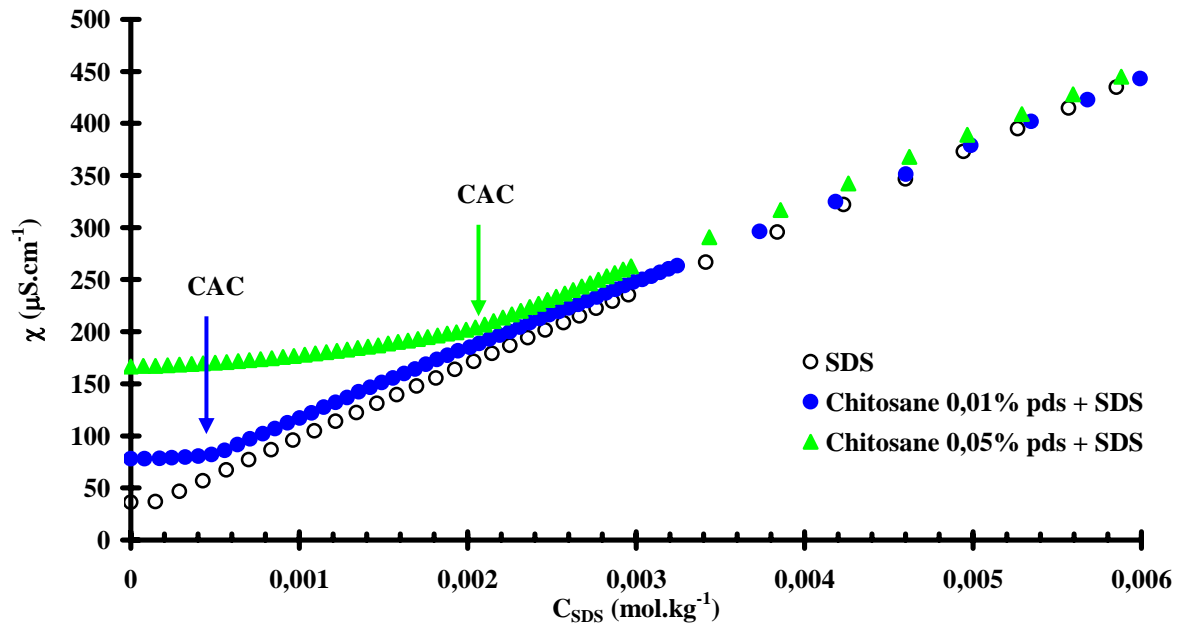


Figure II-8: Mise en évidence des valeurs de la CAC par les mesures de conductivités ioniques.

A partir de la CAC, les courbes des mélanges PE / TA convergent vers celle du SDS (en absence du polymère) pour alors suivre la même évolution. Ceci indique l'apparition d'un deuxième régime de complexation (cette complexation est moins forte que la complexation initiale).

Sur la figure II-7, il est intéressant d'observer que la CMC du SDS n'est que très légèrement modifiée par la présence du chitosane. Cela est dû au fait que la faible concentration en chitosane ne « consomme » que peu de monomères. Si nous exprimions les conductivités ioniques en fonction de la concentration en SDS libre dans le milieu, nous trouverions la CMC à la même valeur que celle du SDS pur.

Aspects quantitatifs :

L'énergie libre standard de micellisation (ΔG^0_{mic}) en absence de polymère et l'énergie libre standard d'agrégation (ΔG^0_{ag}) en présence du polymère peuvent être calculées en utilisant les équations suivantes [29] :

$$\Delta G^0_{mic} = (1 + K) RT \ln (CMC)$$

$$\Delta G^0_{ag} = (1 + K) RT \ln (CAC)$$

où K est la fraction de charge effective micellaire (degré d'association du contre – ion). Pour le SDS, la valeur de K est de 0,85 [86].

Si l'on considère le modèle de séparation de phase pour la formation d'agrégats et la formation de micelles, la mesure de la force d'interaction entre le polymère et le tensioactif peut être faite à partir de la relation entre la CAC et la CMC. L'énergie standard de Gibbs requise pour déplacer une mole de SDS libre dans le complexe SDS / chitosane peut être calculée à partir de l'expression :

$$\Delta G^0_{int} = \Delta G^0_{ag} - \Delta G^0_{mic} = (1 + K) RT \ln \left(\frac{CAC}{CMC} \right) \quad [29] \quad \text{Équation II-1}$$

Le tableau II-1 reporte les principales informations fournies par la conductimétrie :

$C_{chitosane}$ (% pds)	χ_0 ($\mu S.cm^{-1}$)	$CMC_{apparente}$ ($mmol.kg^{-1}$)	CAC ($mmol.kg^{-1}$)	ΔG^0_{int} ($kJ.mol^{-1}$)
0,01	78,2	8,3	0,44	-13,4
0,02	94	8,3	0,79	-10,7
0,035	128,7	8,9	1,48	-7,8
0,05	166,7	9,1	1,95	-6,6

Tableau II-1: Comparaison des résultats obtenus par les mesures conductimétriques.

On remarque qu'il y a une bonne proportionnalité des valeurs de la CAC avec la concentration en polymère (Figure II-9). Autrement dit, plus la concentration en polymère augmente, et donc la quantité en sites cationiques, plus la quantité de SDS nécessaire à la formation des agrégats mixtes est élevée.

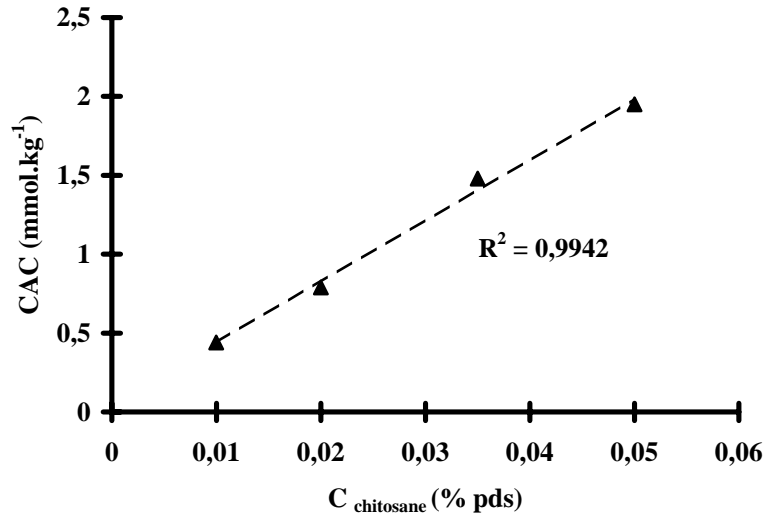


Figure II-9: Evolution linéaire de la CAC avec la concentration en polymère.

Ces observations sont tout à fait normales puisque l'on reste dans le même domaine de concentration (voir mesures de viscosité Figure II-1, § II - 1).

Par ailleurs, les valeurs de CAC déterminées par conductimétrie sont en excellent accord avec les valeurs déterminées par les mesures de turbidité.

II – 2 – 3 – Isothermes de complexation SDS / chitosane

Il est évident que la totalité du SDS en solution ne se retrouve pas complexée au polymère. Il existe un équilibre entre le tensioactif libre et le tensioactif lié au polymère. Les isothermes de complexation rendent compte de cet équilibre. Il a par ailleurs été mis en évidence qu'au – delà de la CAC, les solutions ont un comportement qui se rapproche de celui des solutions de SDS. Nous avons donc cherché au cours de cette étude à connaître les quantités de SDS réellement complexé au polymère en équilibre avec le tensioactif libre restant en solution.

Pour la détermination des isothermes, nous avons effectué des injections successives de 0,1 ml d'une solution micellaire de SDS ($4 \cdot 10^{-2}$ mol.kg⁻¹) soit dans le solvant AcOH pH = 4 (calibration), soit dans les solutions de polymère à la concentration souhaitée. Les valeurs de différences de potentiel sont relevées 5 minutes après chaque ajout de tensioactif (temps d'équilibre).

i – Evolution de la tension en absence de chitosane : calibration

Pour faciliter la lecture et la compréhension, nous présentons ici la valeur de la tension relevée en fonction de la concentration en tensioactif (Figure II-10). Comme expliqué au chapitre B, nous constatons qu'en absence de polymère, il y a une diminution linéaire des valeurs de la tension avec la concentration en SDS qui augmente. La pente de cette partie linéaire est de -57 mV, ce qui est en accord avec la loi de Nernst ($\pm 58,6$ mV). Suite à cette décroissance linéaire, on observe l'apparition d'un plateau ; le début de ce plateau est la CMC (ici, $CMC \approx 8 \text{ mmol.kg}^{-1}$).

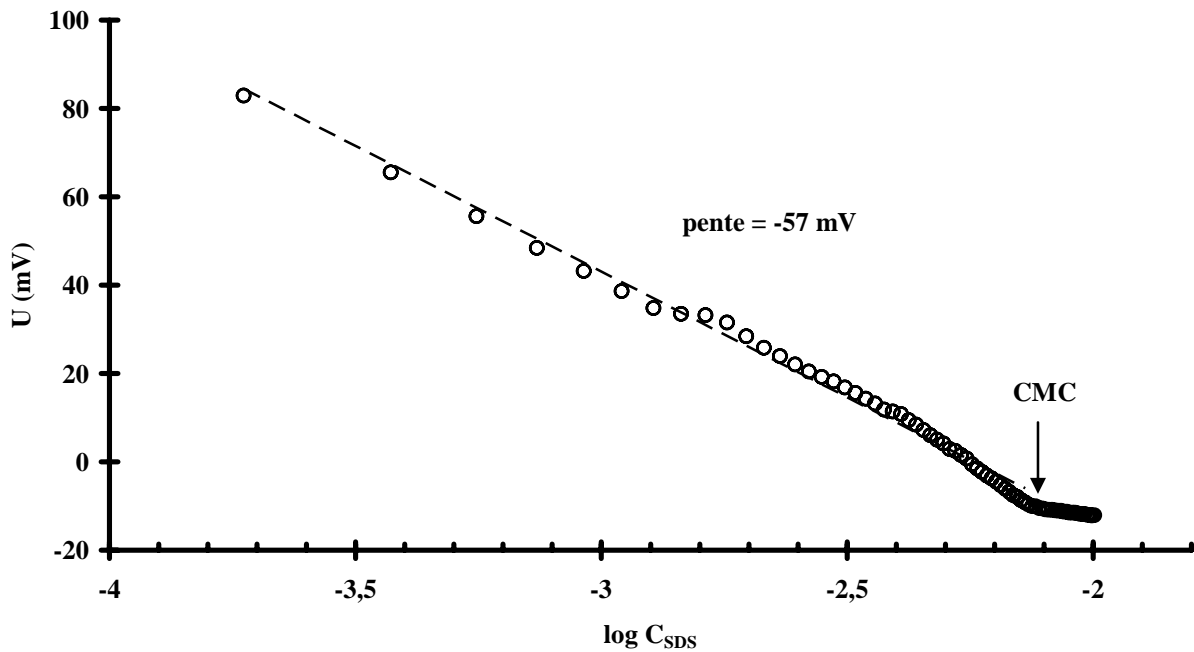


Figure II-10 : Effet de la concentration en SDS sur les valeurs de fem du solvant, $T = 25^\circ\text{C}$.

La diminution linéaire initiale est attribuée à la concentration croissante en monomères libres de tensioactif en solution, tandis que l'augmentation moins marquée après la CMC est due au fait que des micelles sont formées et donc la concentration en monomères n'augmente plus aussi rapidement que précédemment.

ii – Isothermes de complexation

Les courbes qui suivent (Figure II-11) représentent l'évolution de la fem (force électromotrice) en fonction de la concentration totale (injectée) en SDS. Nous les avons comparées la courbe obtenue à partir d'une solution de SDS en absence de polymère (calibration).

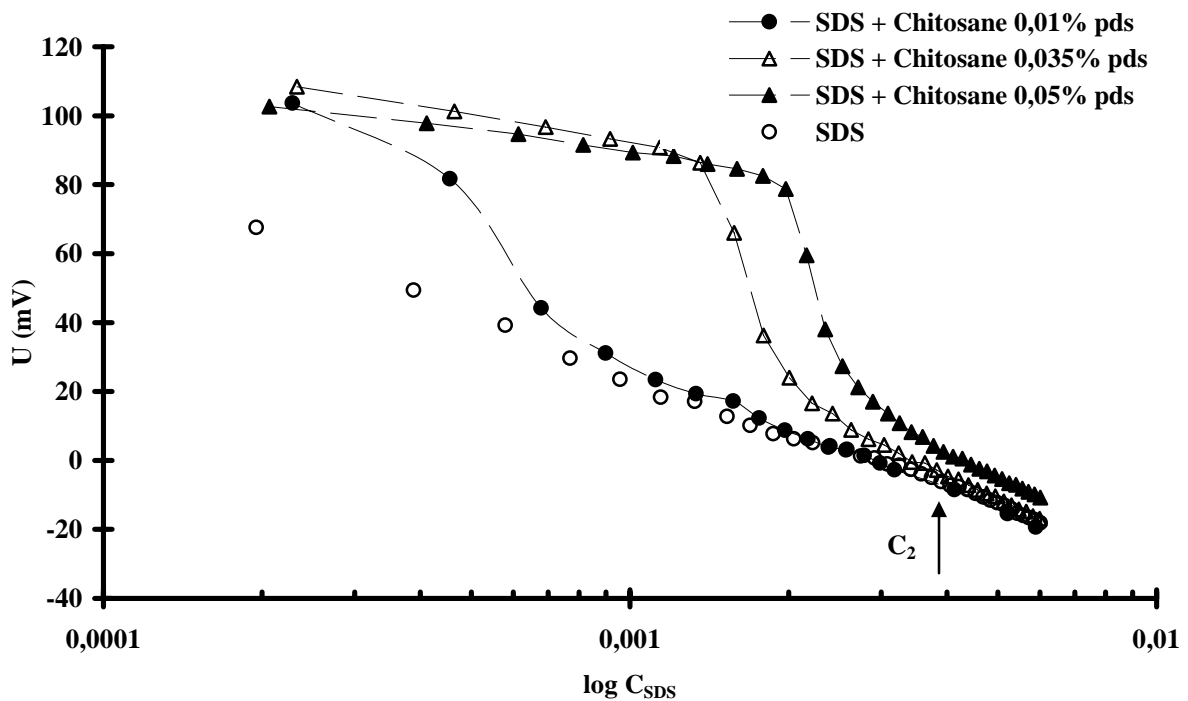


Figure II-11: Comparaison des fem des solutions SDS / chitosane à différentes concentrations en polymère.

Les courbes correspondant aux mélanges PE / TA se trouvent à des valeurs de tension plus élevées que celle du SDS sans polymère en raison de la fixation du tensioactif sur le polyélectrolyte. La différence entre les deux courbes reflète les interactions entre le polymère et le tensioactif.

De façon générale, ces courbes en présence de polymère présentent un plateau aux plus faibles concentrations en SDS puis à partir d'une certaine concentration les valeurs de la fem chutent pour rejoindre la courbe de calibration (SDS sans polymère).

Les fem les plus élevées sont observées pour les concentrations les plus faibles en SDS : cela signifie que la quantité de SDS libre est fortement diminuée. Le SDS ajouté vient interagir électrostatiquement sur le polymère cationique. Les pseudo – plateaux que nous observons rendent compte de la plage de concentration sur laquelle le tensioactif se complexe fortement

sur le chitosane. Ainsi, la forte chute de la f_{em} nous indique le début d'un deuxième régime de complexation (interactions hydrophobes), complexation qui est moins forte que la complexation initiale.

Nous situons la CAC, c'est-à-dire l'apparition des premiers agrégats mixtes à cette rupture de pente.

Par simple lecture de nos courbes, nous avons :

- $CAC_{\text{complexe0,01\%}} \approx 0,47 \text{ mmol.kg}^{-1}$
- $CAC_{\text{complexe0,035\%}} \approx 1,35 \text{ mmol.kg}^{-1}$
- $CAC_{\text{complexe0,05\%}} \approx 1,97 \text{ mmol.kg}^{-1}$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles que nous avons déterminé par conductimétrie et turbidimétrie.

A partir d'une concentration en SDS supérieure à la CAC, les f_{em} des systèmes PE / TA suivent la même évolution que celle du SDS en absence de polymère.

Nous pouvons supposer que la saturation du polymère est atteinte lorsque les courbes en présence et absence du polymère sont confondues. Ainsi, nous définissons la concentration C_2 qui est la concentration en tensioactif à laquelle le polymère est saturé.

Si l'on représente les quantités de SDS libre en fonction des quantités totales de SDS, on observe les graphiques proposés par la figure II-12.

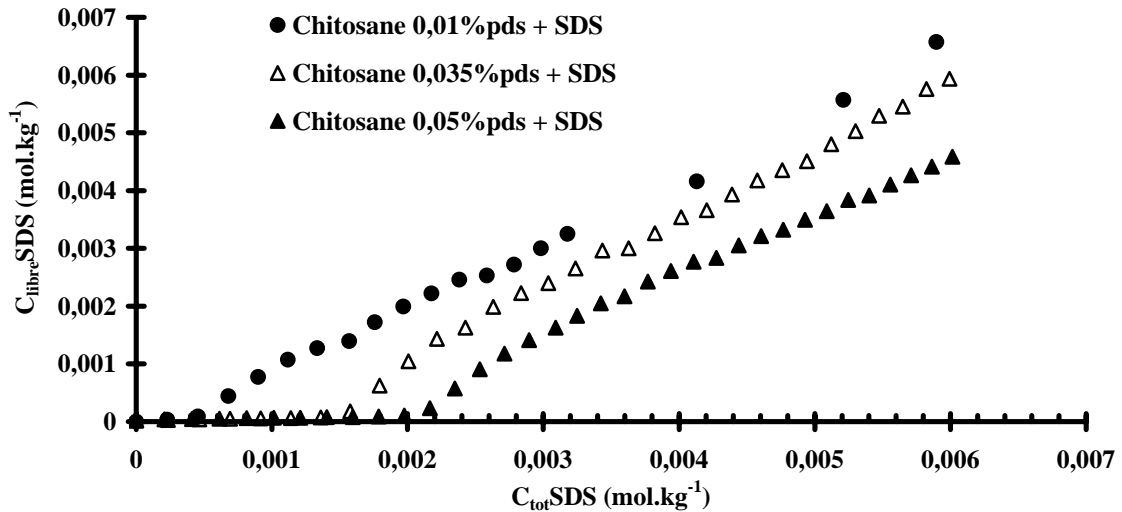


Figure II-12: Représentation des quantités de SDS non complexées au polymère en fonction de la concentration totale en SDS. Une comparaison entre les différentes concentrations en polymère est proposée

Ces courbes sont composées de deux parties bien distinctes : un premier segment où les quantités de SDS libre demeurent proches du zéro suivi d'un deuxième segment où la quantité de SDS libre augmente avec la concentration totale en SDS.

Le premier segment rend compte du fait que tout le SDS injecté dans le milieu se trouve complexé fortement au chitosane. Il s'agit du premier régime de complexation caractérisé par des interactions électrostatiques, il y a extrêmement peu de SDS libre en solution. Le deuxième segment caractérise le deuxième régime de complexation (au delà de la CAC) où les interactions sont moins fortes (interactions hydrophobes).

La figure II-13 présente l'isotherme de complexation pour le système SDS / chitosane 0,05% pds.

Il s'agit de la quantité de SDS liée par gramme de polymère en fonction de la concentration du SDS libre (non fixé au polymère).

L'isotherme que nous obtenons correspond à une isotherme classique de complexation d'un polyion hydrophile à un tensioactif de charge opposée [87].

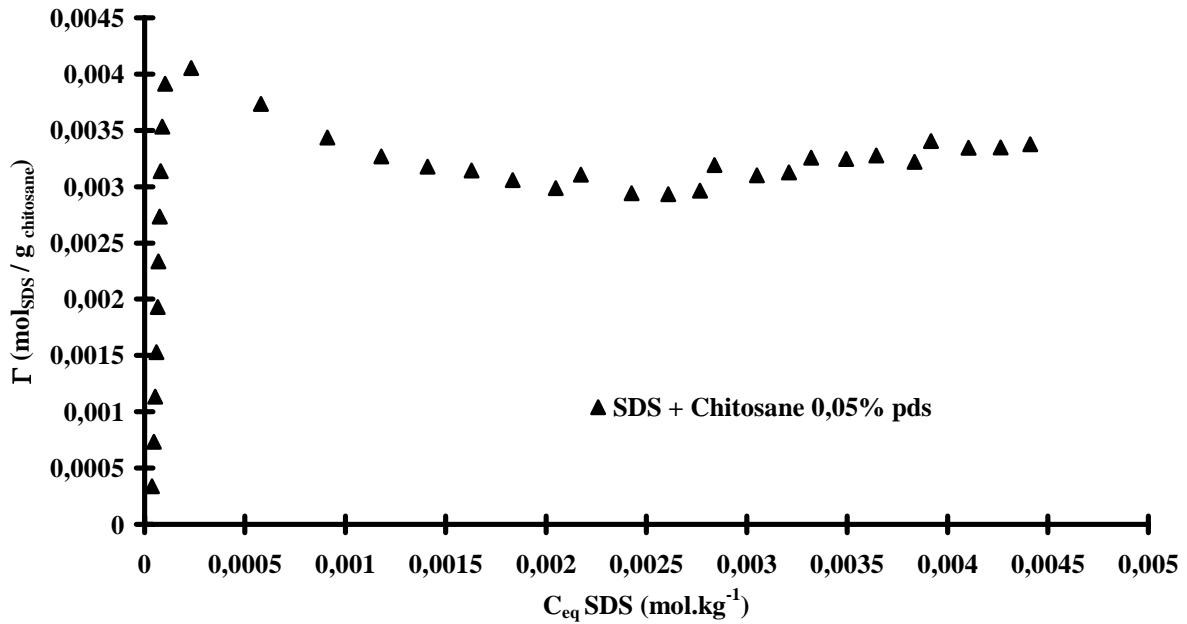


Figure II-13: Isotherme de complexation du SDS au chitosane 0,05% pds.

Cette isotherme comprend bien deux parties bien distinctes. La première partie correspond aux concentrations les plus faibles en SDS. On observe une forte croissance de la quantité de SDS liée au polymère, de ce fait la concentration en monomères libres est très faible (voir explication précédente) ; il s'agit d'une région de forte affinité entre le SDS et le chitosane. La deuxième partie de ces isothermes correspond à un pseudo palier où l'on voit que les quantités de SDS liées varient très peu avec la quantité de SDS libre dans le milieu.

La quantité maximale de SDS adsorbée par gramme de chitosane est ici de $\Gamma \approx 4 \text{ mmol}_{\text{SDS}} / \text{g}_{\text{chitosane}}$.

Le tableau II-2 rassemble les principales informations obtenues par la mesure des isothermes de complexation du SDS au chitosane.

$C_{\text{chitosane}}$ (% pds)	CAC (mmol.kg ⁻¹)	C_2 (mmol.kg ⁻¹)	Γ (mmol SDS / g chito.)
0,01	0,47	4,3	3,6
0,035	1,35	4,4	3,7
0,05	1,97	ND	4

Tableau II-2: Comparaison des résultats obtenus par la mesure des isothermes de complexation du SDS au chitosane (ND : non déterminé).

La concentration C_2 marque la fin des interactions entre le polymère et le tensioactif, le point à partir duquel le polymère est saturé par le tensioactif. C'est le point où les courbes $U = f(\log C_{\text{SDS}})$ se confondent avec celle du SDS.

Les quantités maximales de SDS complexées sur le polymère (Γ) connaissent une sensible augmentation avec la concentration en polymère.

Il apparaît donc que plus les quantités de polymère en solution sont grandes, plus la densité de charge est élevée et donc plus le nombre de sites cationiques disponibles pour la complexation des monomères de SDS est grand d'où une augmentation de la valeur de la CAC.

Remarque : La concentration de la solution de référence à l'intérieur de l'électrode spécifique était de 6 mmol.kg^{-1} ; cela a limité la gamme de concentration couverte par ces mesures et nous n'avons pas pu observer le comportement de ces systèmes lorsque la concentration de SDS à l'équilibre est supérieure ou égale à la CMC.

II – 2 – 4 – Etude micro - calorimétrique

La micro – calorimétrie nous permet d'analyser la nature des interactions entre le polymère et le tensioactif d'un point de vue thermodynamique. Cette technique nous permet d'obtenir directement les enthalpies associées au processus de complexation du tensioactif par le polymère.

Les mesures de micro – calorimétrie que nous avons menées consistaient en l'injection d'une solution concentrée de SDS ($2.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$) dans la cellule de mesure contenant soit du solvant pur (AcOH pH = 4, blanc) soit une solution de polymère à la concentration souhaitée. Chaque expérience consiste en une série de 60 injections consécutives.

i – Dilution du tensioactif dans le solvant AcOH pH4

Le graphique qui suit (Figure II-14) représente les variations d'enthalpie molaire différentielle (apparente) de dilution du SDS en fonction de la concentration au cours de la dilution d'une solution de SDS.

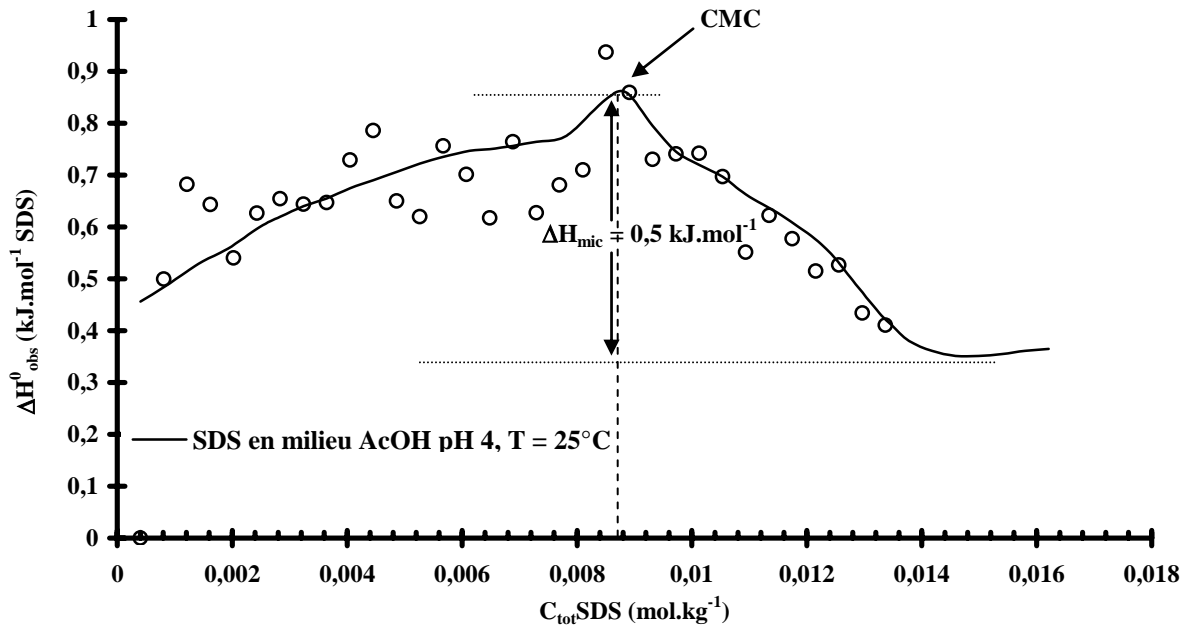


Figure II-14: Variation de l'enthalpie observée en fonction de la concentration en SDS lors de la dilution du SDS dans le solvant AcOH pH = 4, T = 25°.

La dilution du SDS est endothermique. Selon la littérature, pour le SDS et à 25°C, la valeur de ΔH_{mic}^0 est de $0,2 \pm 0,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [14]. Nos mesures en milieu AcOH pH 4 corroborent ces valeurs. En effet, nous déterminons $\Delta H_{mic}^0 = 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Quand la concentration dans la cellule de mesure est inférieure à la CMC, les micelles injectées dans le milieu se dissocient sous la forme de monomères et ces monomères sont rapidement dilués. Quand la concentration dans la cellule est proche de la CMC, les micelles ajoutées sont uniquement diluées et non dissociées.

Ici, nous calculons une valeur de la CMC $\approx 8,8 \text{ mmol.kg}^{-1}$, valeur en accord avec la littérature et nos valeurs déterminées par conductimétrie.

ii – Chitosane natif / SDS

La figure II-15 représente les variations d'enthalpie molaire différentielle observée (apparente) au cours du processus de complexation.

Cette courbe n'est pas corrigée par l'effet de dilution ni normalisée par la quantité de tensioactif complexé.

La micro – calorimétrie de titration nous aide à mettre en évidence deux concentrations caractéristiques de la complexation du SDS au chitosane.

Ces concentrations sont :

- La CAC (apparition des interactions hydrophobes) et
- C_2 qui est la concentration à laquelle les interactions entre le tensioactif et le polyélectrolyte se terminent (saturation du polymère).

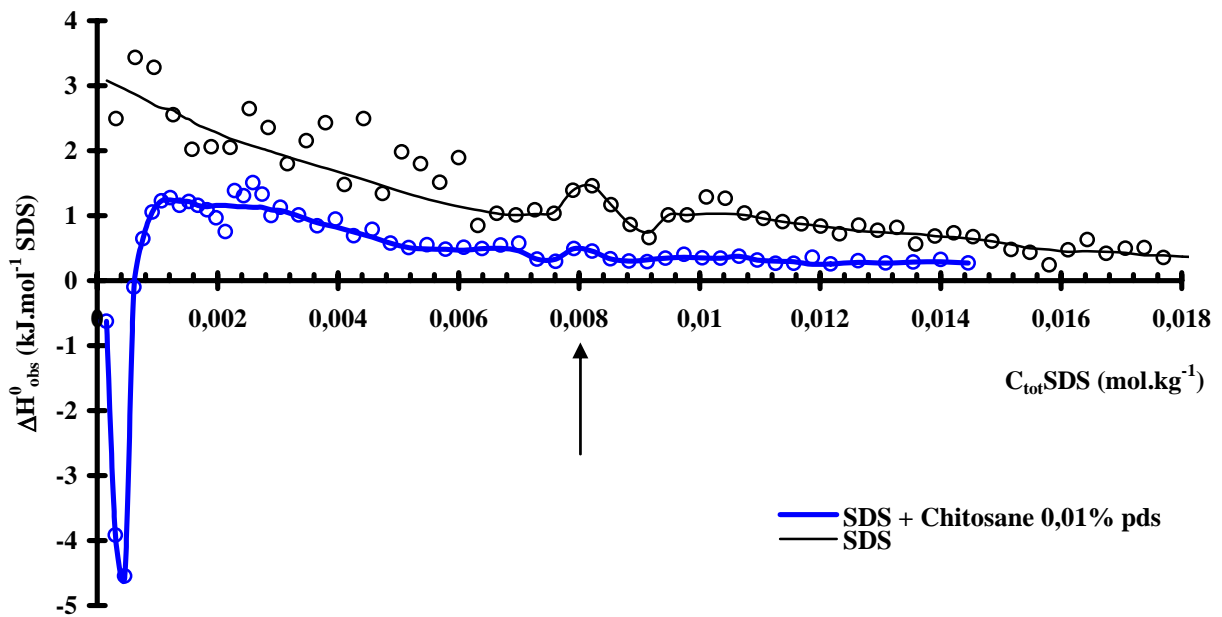


Figure II-15 : Courbe enthalpique de la dilution d'une solution micellaire de SDS dans une solution de chitosane 0,01% pds.

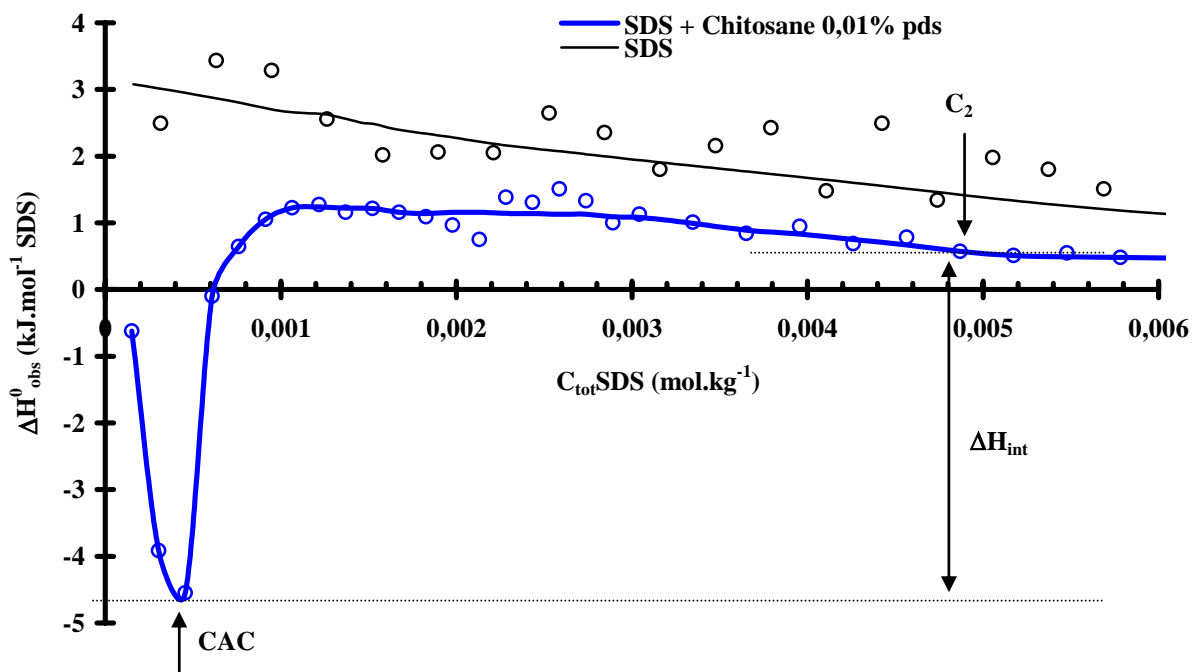


Figure II-16 : Agrandissement de la courbe enthalpique de dilution du SDS dans le chitosane 0,01% pds aux faibles concentrations en tensioactif.

En présence du chitosane, la variation d'enthalpie observée est qualitativement et quantitativement différente de celle observée en absence de polymère.

Aux très faibles concentrations en SDS (< 0,45 mmol.kg⁻¹), il y a un très fort pic exothermique qui tend par la suite vers des valeurs endothermiques pour des concentrations intermédiaires en SDS (~ 0,8 – 7,2 mmol.kg⁻¹). Cette valeur (pic exothermique) correspond à la CAC [39], ce qui nous laisse penser que la remontée vers des valeurs endothermiques est liée à l'apparition d'interactions hydrophobes (au – delà de la CAC).

Enfin les valeurs d'enthalpie diminuent (mais demeurent endothermiques) pour les concentrations en SDS supérieures à 8 mmol.kg⁻¹.

La variation de chaleur totale d'interaction est la somme de plusieurs contributions telles que :

- la dilution du tensioactif et du polymère,
- les changements de solvation du polymère et du tensioactif,

- la complexation entre le polymère et le tensioactif (électrostatique, interactions de Van der Waals,...),
- l'association entre elles des molécules de tensioactif non complexées au polymère.

La valeur ΔH_{int}^0 correspond à la variation d'enthalpie entre la CAC et la concentration C_2 : pour le système chitosane 0,01% pds / SDS, on calcule une valeur de $\Delta H_{\text{int}}^0 \approx -5,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si l'on se réfère aux isothermes de complexation, il semblerait que la concentration C_2 soit repérée à partir du moment où la courbe enthalpique devient constante.

iii – Effet de la concentration en polymère

La figure II-17 représente l'évolution des enthalpies molaires différentielles de complexation observées en fonction de la concentration totale en SDS de différents systèmes chitosane / SDS pour lesquels nous avons fait varier la concentration en polymère de 0,01% pds à 0,05% pds.

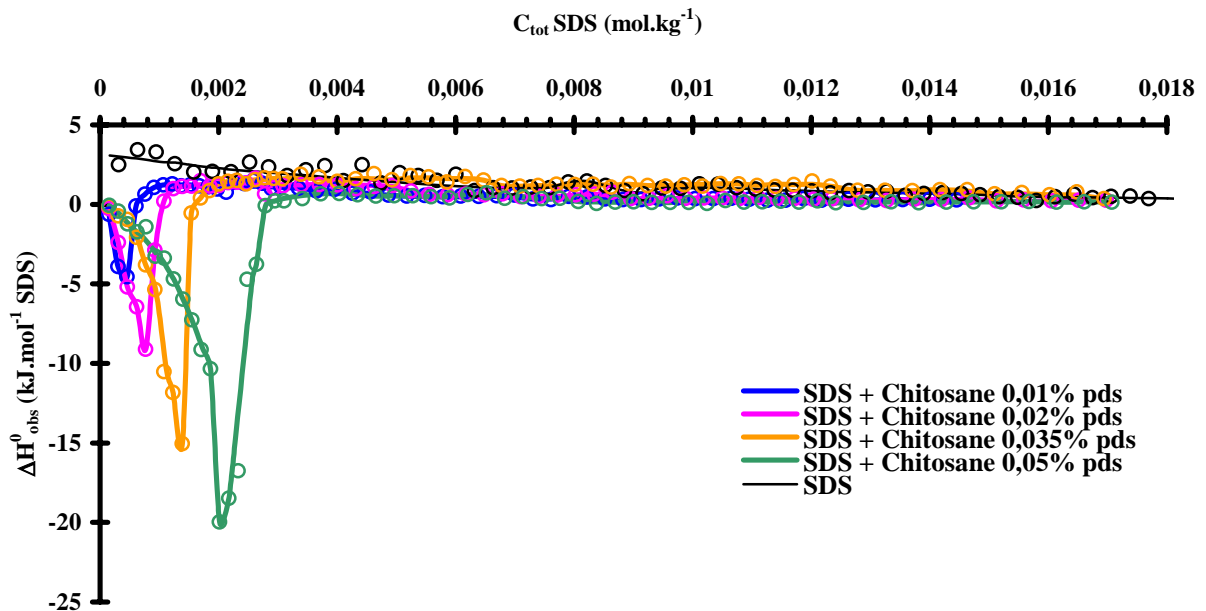


Figure II-17: Effet de la concentration en polyélectrolyte sur l'allure des variations des enthalpies observées lors de la dilution d'une solution micellaire de SDS dans les solutions de polymère.

L'allure des courbes est identique dans tous les cas et peut être décrite comme précédemment.

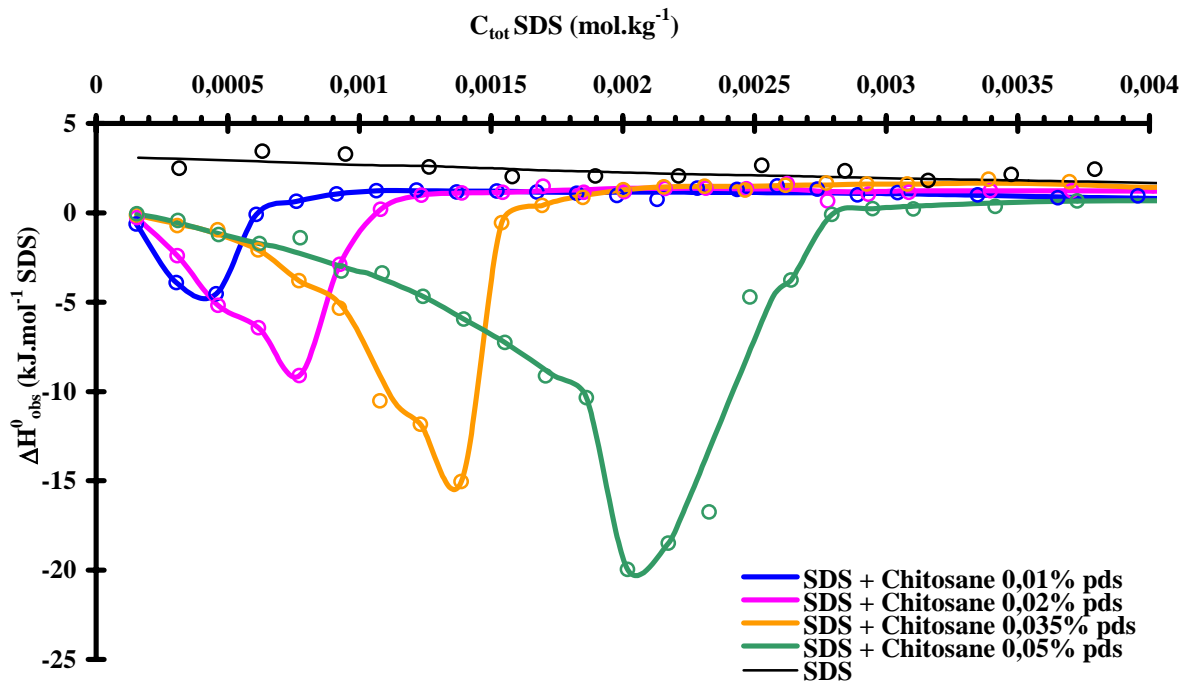


Figure II-18 : Agrandissement aux faibles concentrations en tensioactif des courbes enthalpiques de la dilution du SDS dans différentes concentrations de polymère.

Par ailleurs, l'effet exothermique, davantage prononcé lorsque la concentration en polymère augmente, est proportionnel à la concentration en polymère. La figure II-19 reporte l'influence de la concentration en polymère sur les valeurs minimales d'enthalpies molaires différentielles de complexation du SDS au chitosane.

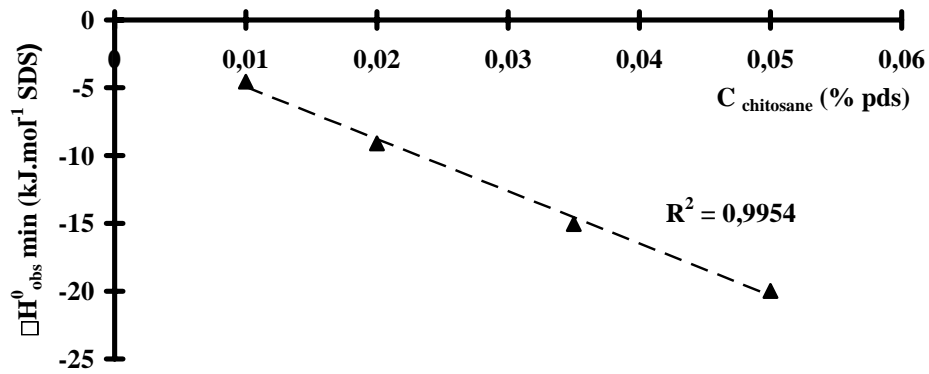


Figure II-19: Influence de la concentration du polymère sur les valeurs minimales d'enthalpies molaires différentielles de complexation du SDS au chitosane.

De la même manière que précédemment, nous pouvons donc repérer les valeurs de la CAC, de la C₂ et calculer ΔH_{int}.

Le tableau II-3 (*) répertorie les résultats obtenus par la micro – calorimétrie de titration.

C _{polymère} (%pds)	CAC (mmol.kg ⁻¹)			ΔH _{int} ⁰ (kJ.mol ⁻¹)	ΔG _{int} ⁰ (kJ.mol ⁻¹)		TΔS _{int} ⁰ (kJ.mol ⁻¹)	C ₂ (mmol.kg ⁻¹)
	Calo.	Cond.	Turbi.		Calo.			
0,01	0,45	0,44	0,42	-5,12	-13,4	-13,5	8,4	4,8
0,02	0,77	0,79	0,74	-10,26	-10,7	-11	0,74	5,5
0,035	1,4	1,5	1,4	-16,65	-7,8	-8,3	-8,35	5,8
0,05	2,02	2	1,8	-20,63	-6,6	-6,6	-14,03	5,85

Tableau II-3: Tableau comparatif des résultats acquis par les mesures calorimétriques.

Les valeurs de la CAC et donc de ΔG_{int}⁰ obtenues par cette méthode sont concordantes avec les valeurs mesurées par les autres méthodes.

Le fait que les valeurs de ΔG_{int}⁰ soient négatives nous prouve que la formation d'agrégats SDS / chitosane à la CAC est un processus thermodynamiquement favorable. La relation suivante :

(*) Calo : Micro – calorimétrie de titration ; Cond. : Conductimétrie ; Turbi. : Turbidimétrie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

nous permet de calculer le changement d'entropie associé à l'interaction. En comparant ces valeurs, il apparaît évident que l'interaction entre le SDS et le chitosane est gouvernée par un gain d'entropie.

Tant que la courbe de dilution du SDS dans le solvant n'est pas confondue avec celle de la dilution dans le polymère, cela signifie que les micelles nouvellement injectées sont perturbées par la présence du polymère ou par celle des complexes polymère / tensioactif.

Les valeurs de C_2 obtenues par micro – calorimétrie (tableau II-3) diffèrent de celles mesurées par les électrodes spécifiques au SDS (cf. tableau II-2). Dans les deux cas, elles augmentent sensiblement avec la concentration en chitosane. Cette différence peut être liée au fait que l'électrode spécifique est sensible à l'activité des monomères de SDS en solution alors que la micro – calorimétrie nous apporte plutôt des renseignements sur l'environnement des molécules de SDS injectées dans le milieu.

II – 2 – 5 – Evolution de la charge des agrégats au cours de la complexation

Les solutions étudiées ici sont des solutions de chitosane natif et de SDS préparées volume à volume. Un volume V de solution de chitosane de concentration donnée est ajouté à un même volume de solution de SDS de concentration donnée. Ces solutions sont agitées pendant une semaine à $T = 25^\circ\text{C}$. La concentration en polymère est fixe : 0,01% pds.

Afin de mieux comprendre l'influence de la concentration en tensioactif sur les complexes chitosane / SDS, nous avons évalué les charges des complexes formés en solution en fonction de la concentration en SDS. Plus précisément, nous avons mesuré μ directement lié à la charge des particules (cf. Chapitre B, § I - 5).

Nous avons obtenu l'évolution présentée par la figure II-20 :

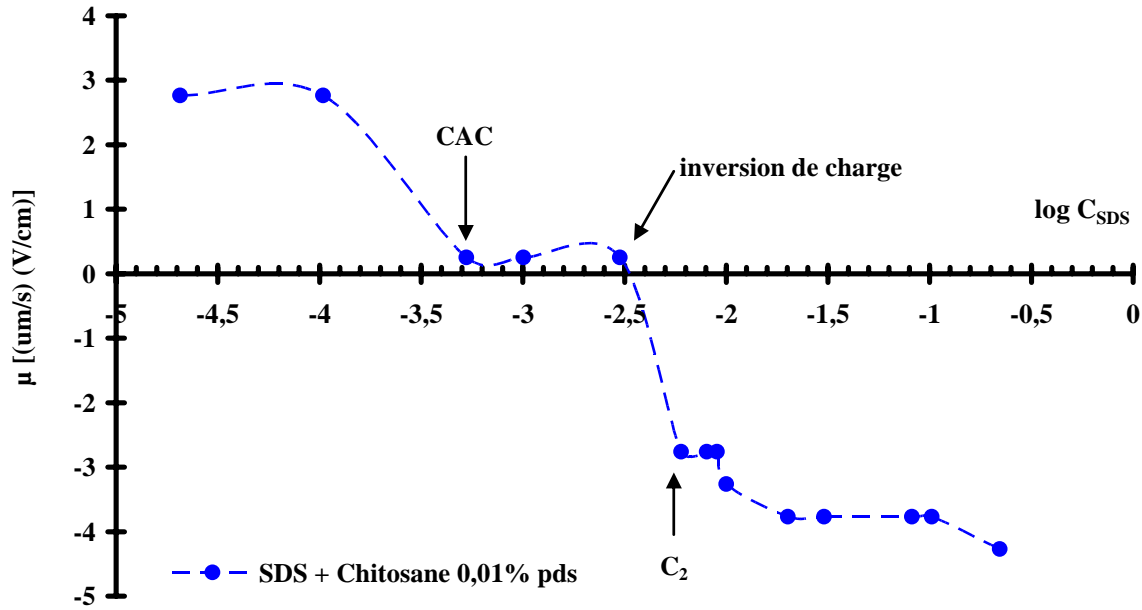


Figure II-20: Comparaison des évolutions des mobilités électrophorétiques et de la tension superficielle des solutions SDS / chitosane en fonction de la concentration en SDS.

Sur cette figure nous avons reporté les valeurs de la CAC et de la concentration C_2 déterminées précédemment.

On remarque que pour les plus faibles concentrations en SDS, la charge globale des complexes est positive mais diminue en valeur absolue quand C_{SDS} augmente. Ceci est lié à la neutralisation du chitosane par le SDS. Par la suite, à partir de la CAC ($C_{\text{SDS}} \approx 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$), la charge des complexes atteint un palier et ce n'est que lorsque $C_{\text{SDS}} \approx 3 \text{ mmol.kg}^{-1}$ qu'on observe une inversion de charge. La charge globale des complexes tend vers un excès de charges négatives.

La diminution initiale de la charge positive des complexes montre bien que le SDS se lie progressivement au chitosane.

Nous avons comparé ces mesures de mobilités électrophorétiques à l'isotherme d'adsorption à l'interface liquide / gaz du système chitosane 0,01% pds / SDS. La figure II-21 présente cette comparaison :

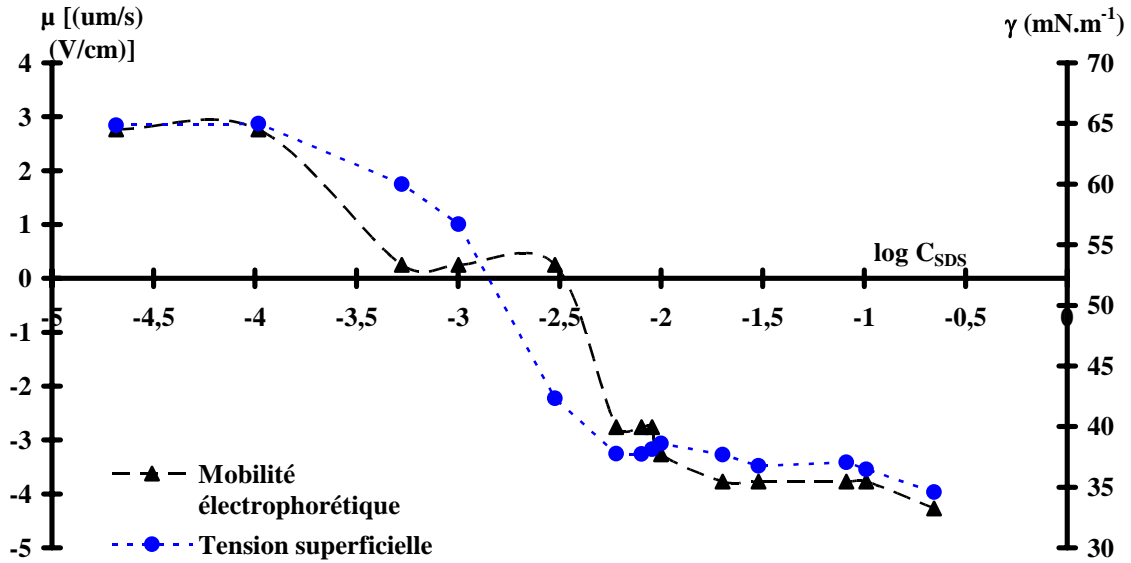


Figure II-21 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption à l'interface L / G et de la mobilité électrophorétique des solutions SDS / chitosane 0,01 % pds.

La tension superficielle du solvant AcOH pH 4 est d'environ 70 mN.m⁻¹ à T = 25°C [88].

Dès les plus faibles concentrations en tensioactif, la présence des complexes SDS / chitosane est signalée par l'abaissement de tension superficielle. Ces complexes, formés par la complexation électrostatique des monomères de tensioactif aux sites cationiques du polyélectrolyte, sont hydrophobes et se placent à l'interface L / G. A la CAC, les mesures de mobilités électrophorétiques nous indiquent que les complexes sont neutres et pourtant, on observe une forte diminution de la tension superficielle. Cette diminution est expliquée par la précipitation dans le volume des SPECS formés (agrégats) et donc le fait que les monomères de tensioactif viennent occuper et saturer progressivement l'interface. Ce n'est que lorsque l'interface est saturée par le SDS (~ 3 mmol.kg⁻¹, l'isotherme d'adsorption atteint pratiquement un palier) que se produit l'inversion de charge (mobilité électrophorétique). Cette inversion de charge est une conséquence de la saturation de l'interface. Les monomères de tensioactif se trouvant dans le volume, ne pouvant plus se placer à l'interface saturée, pénètrent à l'intérieur des SPECS ce qui contribue au déploiement de ces derniers et au début du deuxième régime de complexation du SDS par interactions hydrophobes.

II – 2 – 6 – Evolution de la viscosité des mélanges

Des mesures de viscosités capillaires ont été faites sur les différentes solutions SDS / chitosane natif (0,01% pds) (Figures II-22 et II-23).

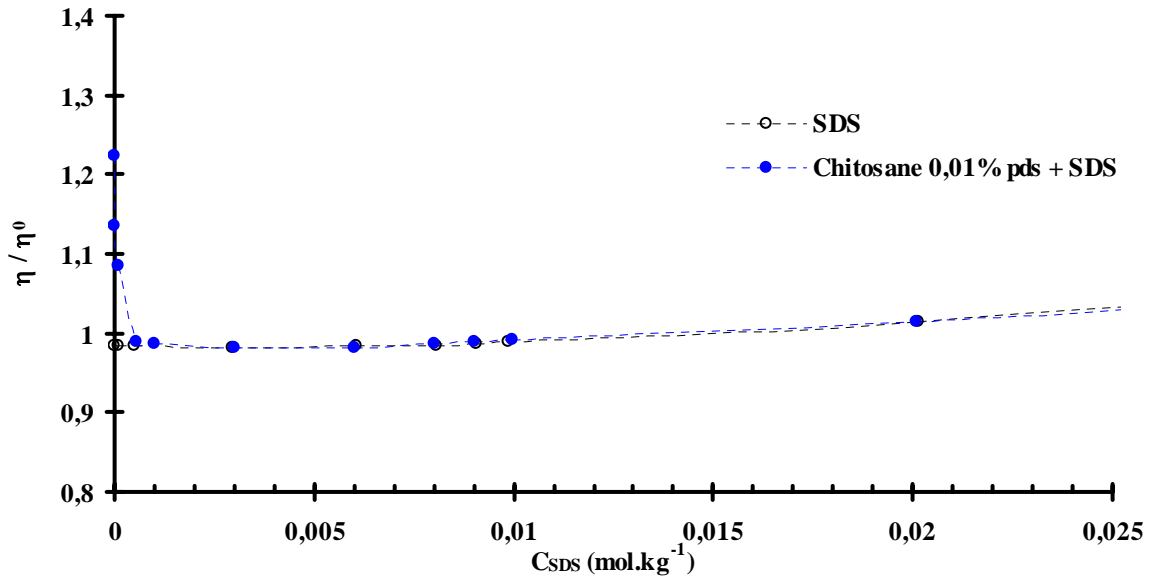


Figure II-22 : Mise en évidence de l'effet de la concentration en SDS sur les solutions de polyélectrolyte.

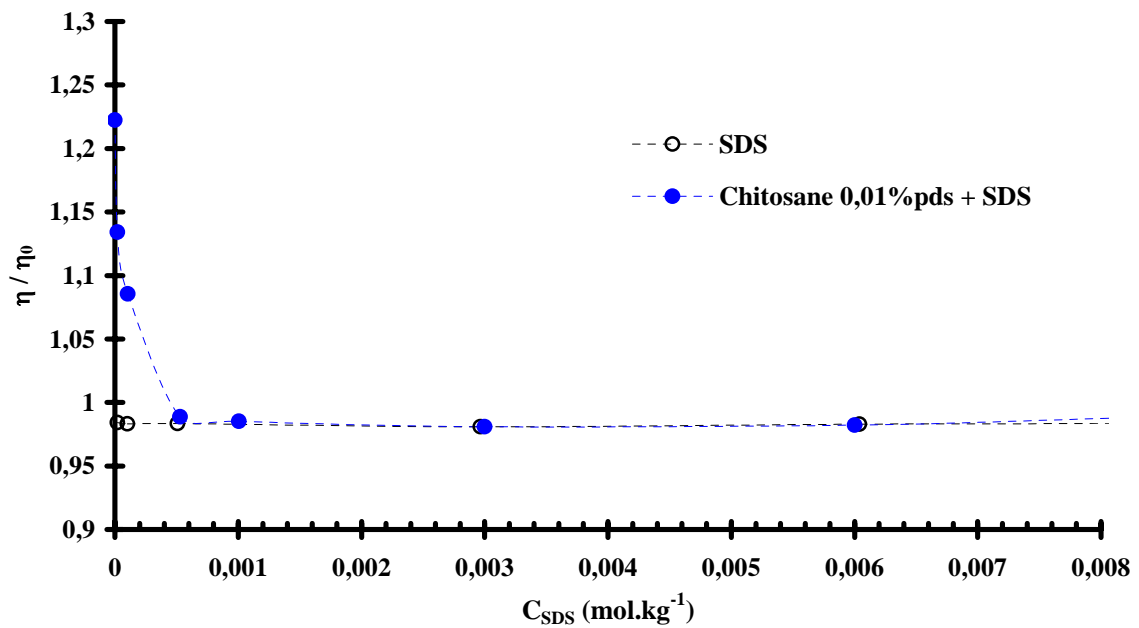


Figure II-23 : Agrandissement aux faibles concentrations en tensioactif de la figure II-22.

L'ajout du tensioactif modifie les viscosités relatives (η/η_0) des solutions de polymère.

Ces variations de viscosités relatives nous apportent des informations sur les changements de conformation ou encore l'agrégation du polymère dans ces solutions.

Quand on ajoute du tensioactif au polyélectrolyte, dès les plus faibles concentrations en tensioactif (de l'ordre de 10^{-5} mol.kg⁻¹), la viscosité des solutions de polymère est abaissée. Cela signifie que le tensioactif ajouté commence à neutraliser les charges du polymère. La viscosité continue de diminuer jusqu'à $C_{SDS} \approx 3$ mmol.kg⁻¹. Il y a neutralisation des charges du polymère par celles du tensioactif qui aboutit à une diminution de la densité de charge du chitosane. Celui ci adopte alors une conformation plus compacte caractérisée par l'abaissement de viscosité des solutions. A partir de $C_{SDS} \approx 6$ mmol.kg⁻¹, les viscosités relatives des solutions augmentent de nouveau. Cette augmentation est directement corrélée à l'inversion de charge observée précédemment (Figure II-20).

II – 3 – INFLUENCE DU RATIO IONIQUE $\frac{[SDS]}{[Chitosane]}$ SUR LA COMPLEXATION DU SDS

AU CHITOSANE

L'un des buts de cette étude du système SDS / chitosane non modifié est de déterminer les conditions de neutralité des complexes formés afin de pouvoir les appliquer à la formation de la membrane des micro – capsules.

Dans la mesure où l'on recherche les conditions de neutralité, nous exprimons ici les concentrations ioniques en chitosane et en tensioactif. Dans le cas du SDS, une mole de tensioactif porte une charge négative ce qui n'est pas le cas pour le polymère en raison du degré d'acétylation.

Selon les calculs effectués au Chapitre B, § II – 2 – 3, une chaîne macromoléculaire de chitosane contient 938 motifs D glucosamine qui sont les porteurs d'une charge positive par protonation en milieu acide.

La neutralité de charge est obtenue lorsque le ratio ionique $\frac{[SDS]}{[Chitosane]}$ est égal à l'unité (avec [SDS] et [Chitosane] représentant respectivement les concentrations ioniques en tensioactif et en monomère).

Ainsi, nous avons calculé ces ratios ioniques pour des concentrations en SDS correspondant à la CAC puisque c'est la concentration à partir de laquelle des agrégats se forment dans les solutions SDS / chitosane.

A partir des résultats obtenus par turbidimétrie (cf. § II – 2 - 1), nous pouvons tracer l'évolution suivante (Figure II-24) :

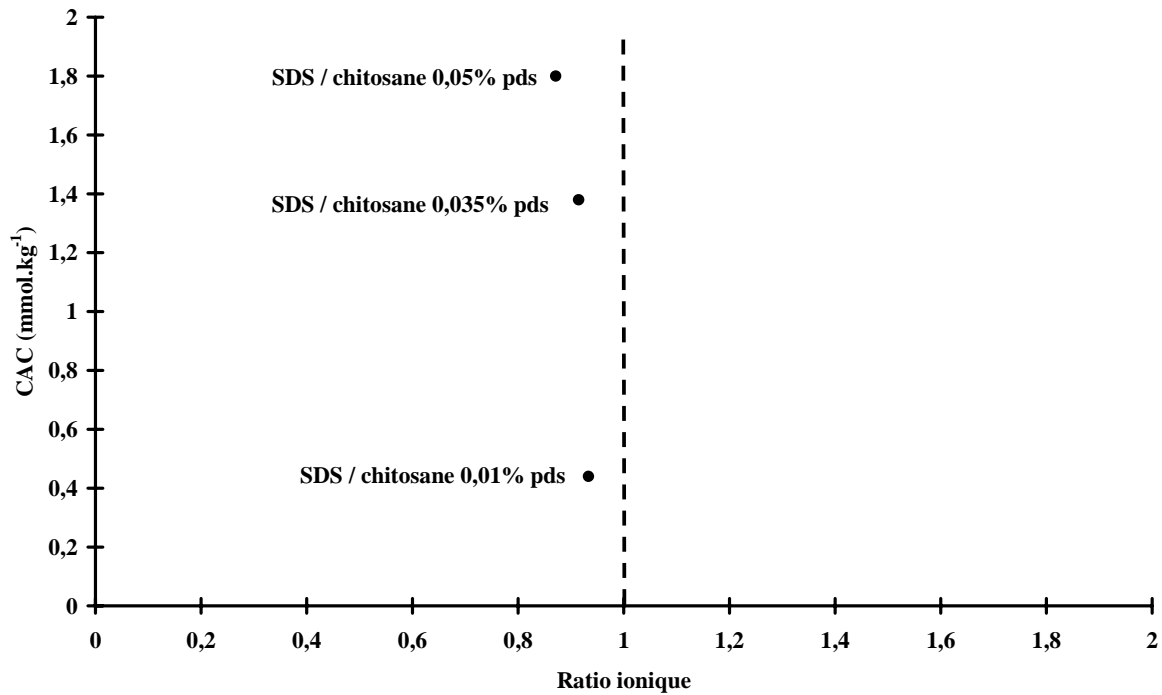


Figure II-24 : Evolution de la CAC en fonction du ratio ionique.

Quelle que soit la concentration en polymère, à la concentration critique d'agrégation, toutes les charges du polymère sont compensées par celles du tensioactif car nous avons un ratio ionique proche de 1 et nous observons une précipitation du système.

En résumé, l'interaction entre le SDS et le chitosane est gouvernée par l'entropie et est très forte dès les plus faibles concentrations en tensioactif.

Les valeurs de la CAC augmentent de façon quasi – proportionnelle avec la concentration en polymère de même que les ΔH_{int}^0 . Les complexes ainsi formés, d'abord hydrophobes, précipitent dans le volume une fois la neutralisation quasi - totale. Alors, ils demeurent

insolubles sur une large gamme de concentration en tensioactif (cf. mesures de turbidité et isothermes de complexation).

La conductimétrie nous confirme le fait que la CAC est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la valeur de la CMC et c'est d'ailleurs pour cette raison que la CMC apparente du SDS dans les complexes SDS / chitosane se produit à des valeurs très proches de celle du SDS en absence du polymère.

Les mesures d'isothermes de complexation nous indiquent la très forte affinité électrostatique entre le SDS et le chitosane et ce dès les plus faibles concentrations en SDS. Cette très forte affinité se traduit également par une forte enthalpie d'interaction ΔH_{int}^0 .

Au – delà de ces concentrations en SDS correspondant à la forte affinité électrostatique, l'affinité du tensioactif pour le polymère demeure très faible. Ainsi, lorsque l'on augmente la concentration en tensioactif dans le milieu, il y a saturation de l'interface des solutions puis inversion de la charge du polymère.

En ce qui concerne l'application d'un tel système à l'encapsulation, la détermination du ratio ionique nous permet d'affirmer que les systèmes formés sont quasiment neutres à la CAC dans le domaine étudié de concentration en chitosane. Les mesures de tension superficielle pour le système SDS / chitosane 0,01% (concentration fixe, cf. Chapitre C, § II – 2 – 5), nous permettent d'établir, qu'en outre de la neutralité, les complexes SDS / chitosane formés sont amphiphiles jusqu'à cette concentration critique d'agrégation.

Nous pouvons donc conclure que ce système est éligible pour l'encapsulation dans nos conditions d'étude.

III - ETUDE DU SYSTEME SDS / CHITOSANE ALKYLE

Dans une deuxième partie, nous avons comparé le comportement de polyélectrolytes modifiés hydrophobes à celui des polyélectrolytes. Pour cela, nous avons étudié les complexes chitosane alkylé / SDS à $T = 25^\circ\text{C}$ et en milieu AcOH $\text{pH} = 4$. A cette valeur de pH, le

chitosane alkylé peut être assimilé à un polycation, il est donc de charge opposée à celle du SDS. En l'absence de sel, les charges de la chaîne ne sont pas écrantées.

Notons également que ce chitosane est substitué avec des chaînes alkyl en C₁₂.

Nous avons cherché à comprendre le comportement de tels systèmes à l'interface liquide / gaz (tensiométrie) mais aussi en volume (conductimétrie, turbidimétrie, micro – calorimétrie de titration,...).

III – 1 – APPROCHE PRELIMINAIRE

Ce polymère a été étudié à T = 25°C et sur une gamme de concentration s'étendant de 0,01% pds à 0,05% pds. Avant d'avancer toute interprétation, il est essentiel que nous connaissions le régime de concentration dans lequel nous travaillons.

A cet effet, nous avons effectué des mesures de viscosimétrie capillaire (Ubbelöhde) couplées à des mesures de densité à l'aide du densimètre de Paar.

Deux types de capillaires aux diamètres différents ont été employés selon que nos solutions de chitosane alkylé étaient plus ou moins visqueuses (diamètre = 0,43 mm, constante = 0,00321 mm².s⁻² et diamètre = 0,58 mm, constante = 0,01 mm².s⁻²).

Aux faibles concentrations, les interactions dépendent du volume occupé par les chaînes indépendantes (solution diluée ayant un comportement Newtonien) et / ou le degré de recouvrement des chaînes, qui peut être caractérisé par le produit C[η] ou CM^α où C est la concentration en polymère et [η] la viscosité intrinsèque du polymère. En règle générale, le recouvrement des chaînes est le principal type d'interactions intermoléculaires dans le domaine de concentration 1 < C [η] < 10⁵. A des concentrations plus élevées, des interactions supplémentaires sont créées par les contacts segment – segment entre les molécules ayant des enchevêtrements physiques. Le nombre de contacts intermoléculaires par molécule de polymère est proportionnel à CM et ne dépend que de la conformation de la chaîne polymère. Pour une valeur donnée de CM, la transition entre les régimes Newtonien et non Newtonien se produit à différentes concentrations en fonction du poids moléculaire. Selon les études antérieures, la limite entre les différents domaines de concentration est caractérisée par les concentrations critiques C* et C**. Pour les solutions diluées C < C*, pour les solutions semi – diluées C* < C < C** et pour les solutions concentrées, C > C*. Chaque domaine est caractérisé par différents types d'interactions ou de conformation de polymère et par conséquent à différents régimes rhéologiques. Ainsi, ces domaines peuvent être mis en

évidence en mesurant l'évolution de la viscosité des solutions de polymère avec la concentration.

Les différentes viscosités $[\eta]$ –viscosité intrinsèque-, η_{sp} – viscosité spécifique- sont déterminées en utilisant les équations présentées au Chapitre B.

Nous avons donc étudié l'influence de la concentration sur le comportement rhéologique des solutions de chitosane alkylé. A cet effet, nous avons reporté dans la figure III-1 la variation de la viscosité spécifique en fonction du paramètre caractéristique d'enchevêtrement $C[\eta]$ sur la gamme de concentrations en chitosane alkylé s'étendant de 0,01% pds à 0,05% pds.

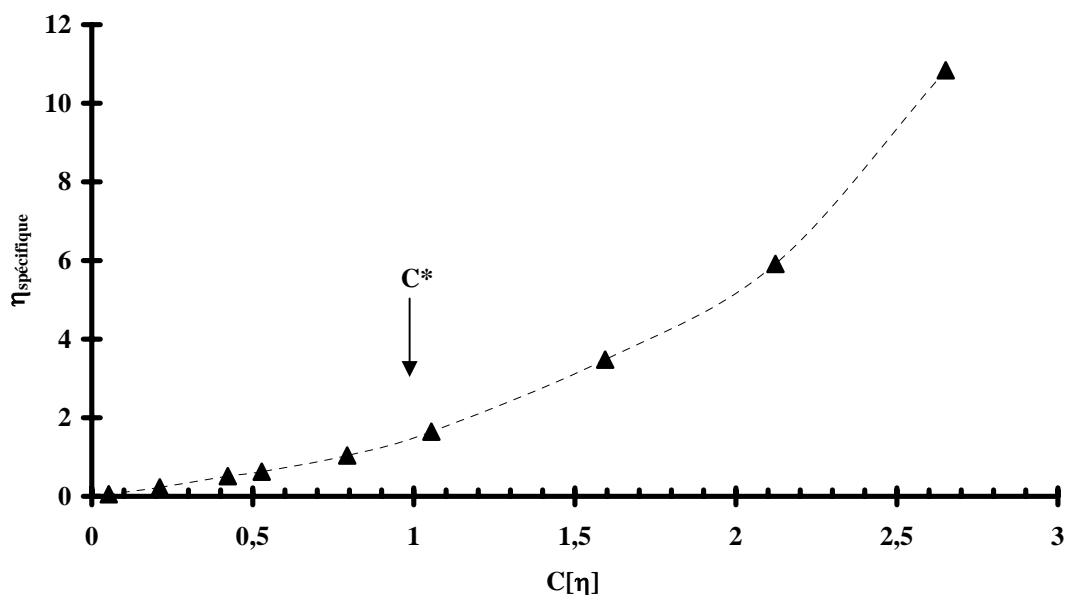


Figure III-1: Détermination des régimes de concentration du chitosane alkylé en milieu AcOH pH = 4.

La flèche nous indique l'emplacement de la concentration critique de recouvrement C^* , valeur pour laquelle $C[\eta] = 1$; $C^* \approx 1,48 \text{ g.kg}^{-1}$ soit 0,0148% pds.

Cette valeur de C^* nous permet de délimiter les régimes dilué et semi – dilué.

Pour $C < 0,0148\%$ pds, nous sommes dans le régime dilué alors que pour $C > 0,0148\%$ pds, nos solutions appartiennent au régime semi – dilué faisant apparaître des interactions intermoléculaires.

Sur ce chitosane sont greffées des chaînes alkylées C_{12} . Il a été démontré [6] qu'un minimum de 5 à 6 atomes de carbone (dans ces chaînes alkylées) est nécessaire pour que les dérivés du

chitosane présentent un caractère hydrophobe et une auto – association, ce qui est le cas de notre PMH (Polymère Modifié Hydrophobe).

Au delà de cette concentration C^* , le chitosane alkylé forme des nano - domaines hydrophobes intermoléculaires mais il est fréquent que ces domaines soient présents légèrement avant cette concentration critique [7]. En effet, au – dessous de C^* , majoritairement grâce aux interactions intramoléculaires, des domaines hydrophobes nanoscopiques sont formés. Le fait qu'à partir de C^* la viscosité des solutions de polymère augmente très fortement est significatif : il y a implication des molécules de polymère dans ces domaines hydrophobes. Désormais, nous pouvons penser que ces domaines hydrophobes jouent une fonction de zone de jonction où se rejoignent plusieurs molécules de polymère pour former un agrégat intermoléculaire.

Nos études sur le chitosane alkylé ont porté sur les deux régimes de concentration.

III – 2 – ETUDE PHYSICO – CHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU SDS AU CHITOSANE ALKYLE

Nous avons ensuite étudié une gamme de concentration en polyélectrolyte s'étendant de 0,01% pds à 0,05% pds. Comme précédemment, afin d'évaluer l'effet de la concentration en polymère, nous avons effectué des mesures de conductimétrie, de turbidimétrie, de micro – calorimétrie, et déterminé les isothermes de complexation. L'une des premières informations acquises est la valeur de la Concentration Critique d'Agrégation (CAC).

III – 2 – 1 – Solubilité des complexes par mesure de turbidité

Les mesures de turbidimétrie nous apportent des renseignements macroscopiques sur le comportement de phase des systèmes chitosane alkylé / SDS. Les expériences sont menées de la même façon que celle décrite au paragraphe II – 2 - 1.

Pour différentes concentrations en polyélectrolyte (de part et d'autre de la valeur C^*), les variations de la tension normalisée en fonction de la concentration en tensioactif sont représentées sur la figure III-2. Ces variations de tension normalisée sont directement corrélées à l'évolution de la turbidité.

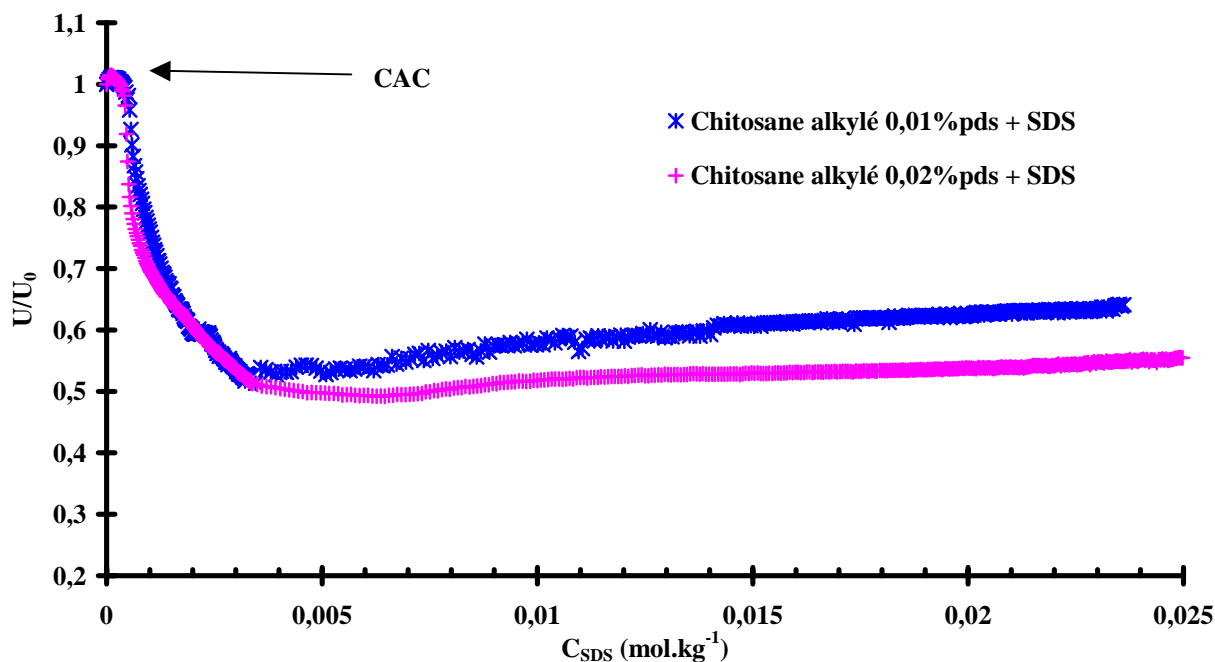


Figure III-2: Evolution de la turbidité des solutions de polymère lors de l'ajout de solutions micellaires de SDS.

Nous rappelons qu'en absence de chitosane alkylé, les solutions de SDS demeurent transparentes dans tout le domaine de concentration étudié, ce qui signifie qu'aucun agrégat suffisamment gros pour diffuser la lumière n'est formé. Sur ces graphes, nous avons reportés les valeurs de la CAC (repérées comme précédemment pour le système SDS / chitosane non modifié).

Les deux courbes (Figure III-2) présentent plusieurs caractéristiques communes. Lorsque la concentration en SDS est en – dessous de la CAC, le mélange est limpide et monophasique. A partir de la CAC, la turbidité augmente avec la concentration en SDS. Cette augmentation de la turbidité est due à une plus grande dispersion de la lumière par la présence d'agrégats de grande taille.

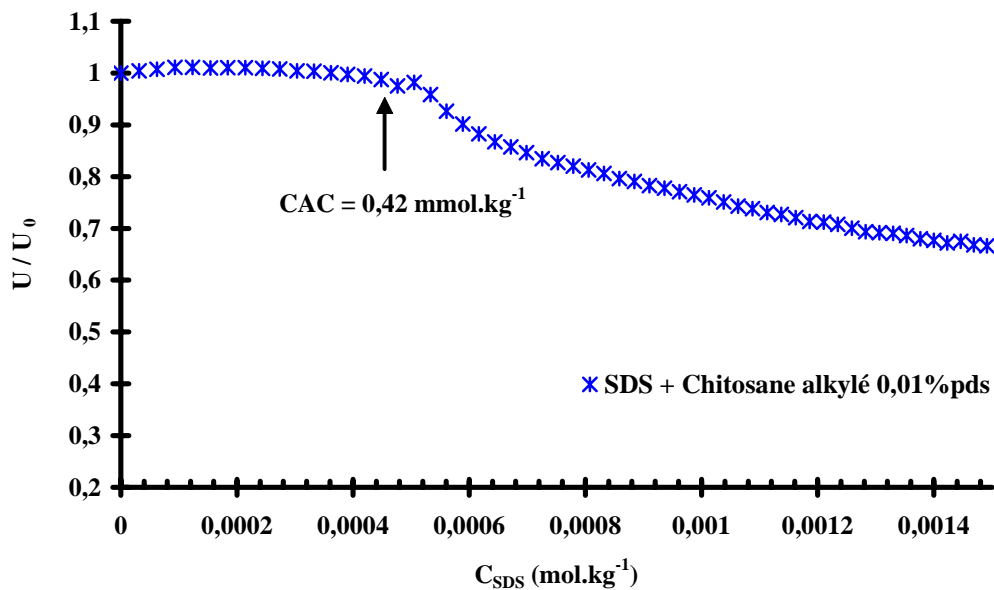


Figure III-3: Mise en évidence de la détermination de la CAC par turbidimétrie pour le système SDS/chitosane alkylé 0,01% pds.

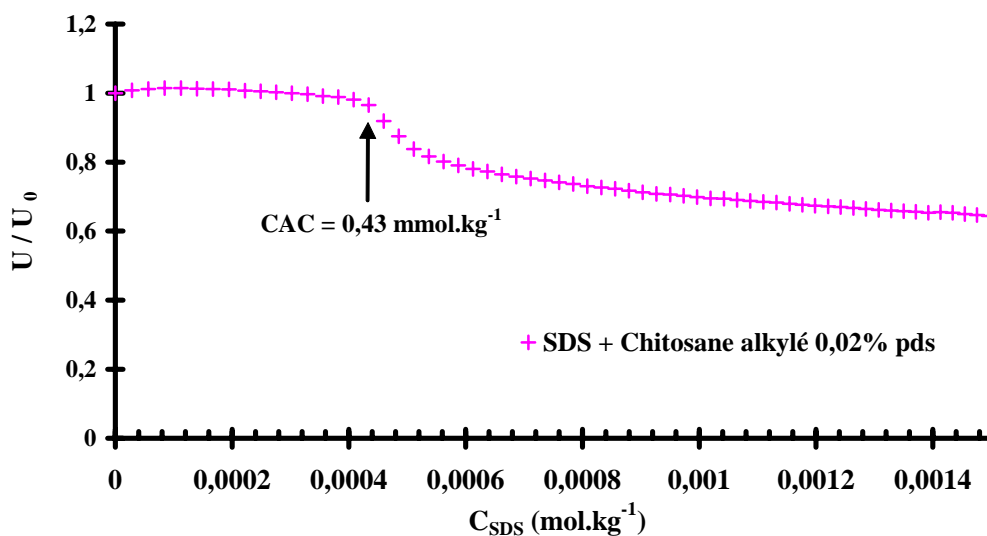


Figure III-4: Mise en évidence de la détermination de la CAC par turbidimétrie pour le système SDS/chitosane alkylé 0,02% pds.

Au – delà de la CAC, quand la concentration en SDS augmente, on observe une augmentation de la turbidité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur quasi - constante. Cette valeur quasi - constante est largement inférieure à celle du début de l'expérience (solution limpide). Cela signifie qu'il n'y a qu'une faible et lente redissolution des complexes formés entre le

polymère et le tensioactif. La concentration à partir de laquelle l'évolution de la turbidité devient stationnaire est la même quelque soit la concentration en polymère : $C \approx 3,2 \text{ mmol.kg}^{-1}$.

III – 2 – 1 – Etude conductimétrique

Les mesures de conductivité des mélanges PE / TA en fonction de la concentration en tensioactif sont des mesures simples et rapides qui fournissent des informations quantitatives sur le processus de complexation. Elles nous permettent d'accéder à certaines concentrations caractéristiques.

L'effet de la dilution du SDS dans le solvant a été décrit précédemment au paragraphe II – 2 - 2.

Sur la figure III-5, sont reportées les courbes conductimétriques pour le système SDS / chitosane alkylé.

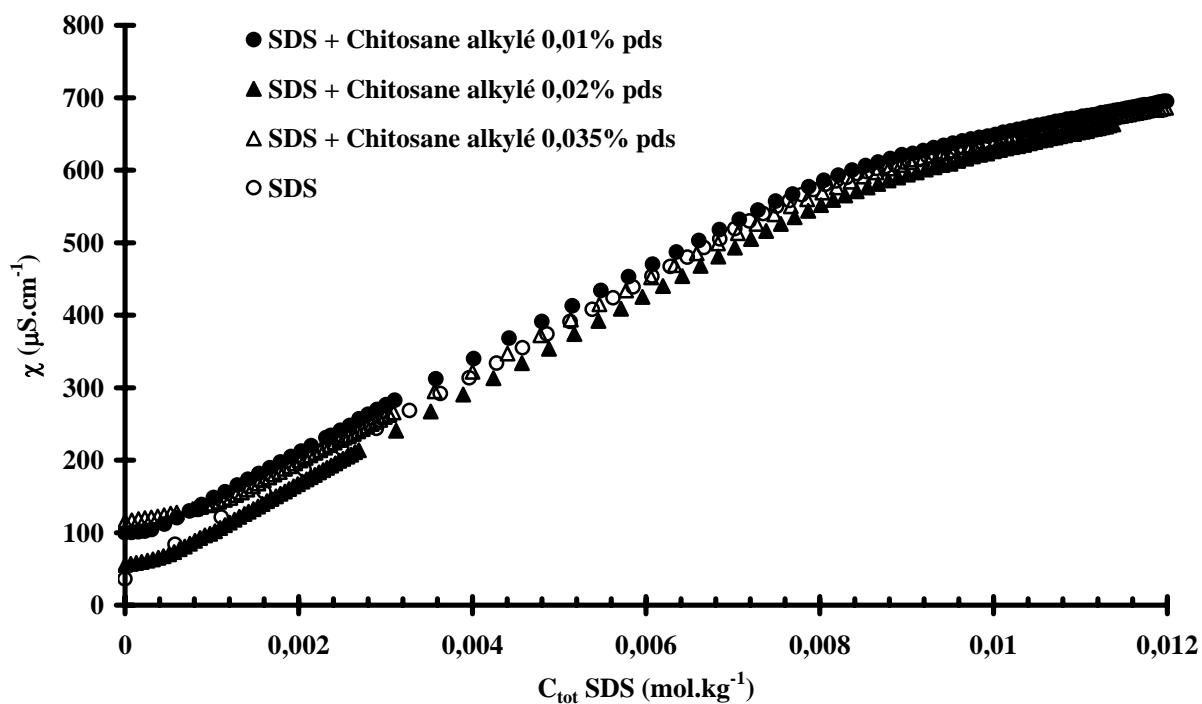


Figure III-5: Effet de la concentration en polymère sur la conductivité ionique du tensioactif.

L'allure des courbes est identique à celle décrite précédemment pour le chitosane non modifié.

Dans le domaine des faibles concentrations en tensioactif, on observe une très faible variation de la conductivité suivie d'une cassure qui correspond à la valeur de la CAC déterminée par turbidimétrie.

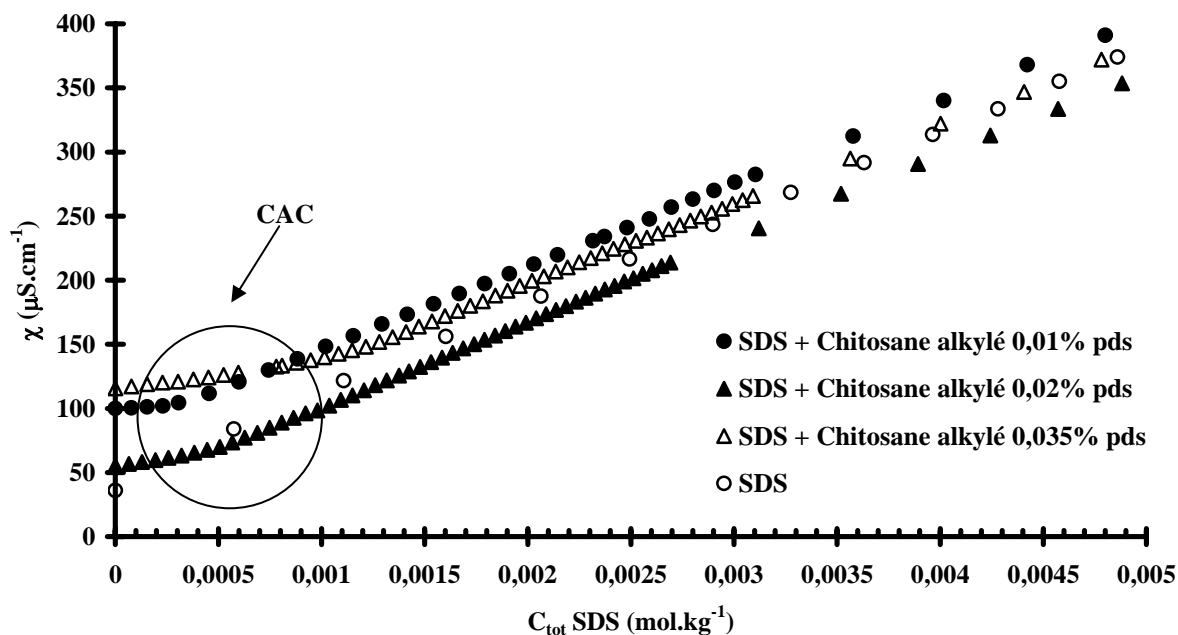


Figure III-6: Agrandissement aux faibles concentrations de l'effet de la concentration en polymère sur la dilution du SDS dans le solvant AcOH pH4

Avant la cassure, la pente est quasi – nulle. Ce phénomène indique clairement que des espèces ioniques moins conductrices sont présentes dans le milieu et leur présence est liée à la forte complexation du SDS au chitosane alkylé.

Après la CAC, plus la concentration totale en SDS dans le milieu approche la CMC, plus les courbes en présence du polyélectrolyte tendent à se confondre avec celle en absence de chitosane alkylé et au-delà de la CMC, elles sont toutes quasiment confondues. Cela signifie donc que de moins en moins de SDS se complexe au chitosane alkylé. Au – delà de la CAC, il est probable qu'un second processus de complexation commence. Nous pouvons supposer que l'allure des courbes de conductivité met en évidence l'existence de ces deux mécanismes de complexation : le premier se produit à des concentrations inférieures à la CAC et est essentiellement dû aux fortes interactions électrostatiques, tandis que le second mécanisme

pourrait être lié à la complexation coopérative (interactions hydrophobes). En tout cas, dans ce deuxième régime, l'affinité du SDS pour le polymère est moins forte.

Les valeurs de la CAC mesurées par conductimétrie et de ΔG_{int}^0 correspondantes sont reportées dans le tableau III-1.

$C_{\text{polymère}}$ (%pds)	CAC (mmol.kg ⁻¹)	ΔG_{int}^0 (kJ.mol ⁻¹)
0,01	0,41	-13,7
0,02	0,47	-11,8
0,035	1,05	-9,4

Tableau III-1: Comparaison des résultats obtenus par la mesure des conductivités ioniques.

Nous pouvons constater une bonne corrélation entre la turbidimétrie et la conductimétrie.

III – 2 – 3 – Isothermes de complexation

L'établissement d'isothermes de complexation du SDS au chitosane alkylé nous permet de connaître la quantité de SDS fixé au polymère en fonction de la concentration en SDS. En effet, les électrodes spécifiques au SDS que nous avons élaborées au laboratoire nous permettent de détecter les quantités de SDS libre dans nos solutions.

Nous avons procédé à des injections successives de 0,1 ml d'une solution micellaire de SDS (4.10⁻² mol.kg⁻¹) soit dans le solvant (calibration) soit dans les solutions de polymère à la concentration souhaitée. La gamme de concentration couverte par ces mesures (mélanges polymère / tensioactif) est relativement limitée par la valeur de la concentration de la solution de référence se trouvant dans notre électrode spécifique (SDS AcOH 6 mmol.kg⁻¹); en effet, nous considérons qu'au delà de cette valeur, la réponse de l'électrode n'est plus fiable.

L'évolution de la force électromotrice en absence de polymère a été décrite précédemment au paragraphe II – 2 - 3.

i – Mélanges chitosane alkylé / SDS

La Figure III-7 représente les résultats obtenus au cours de la complexation du SDS sur le chitosane alkylé 0,01% pds :

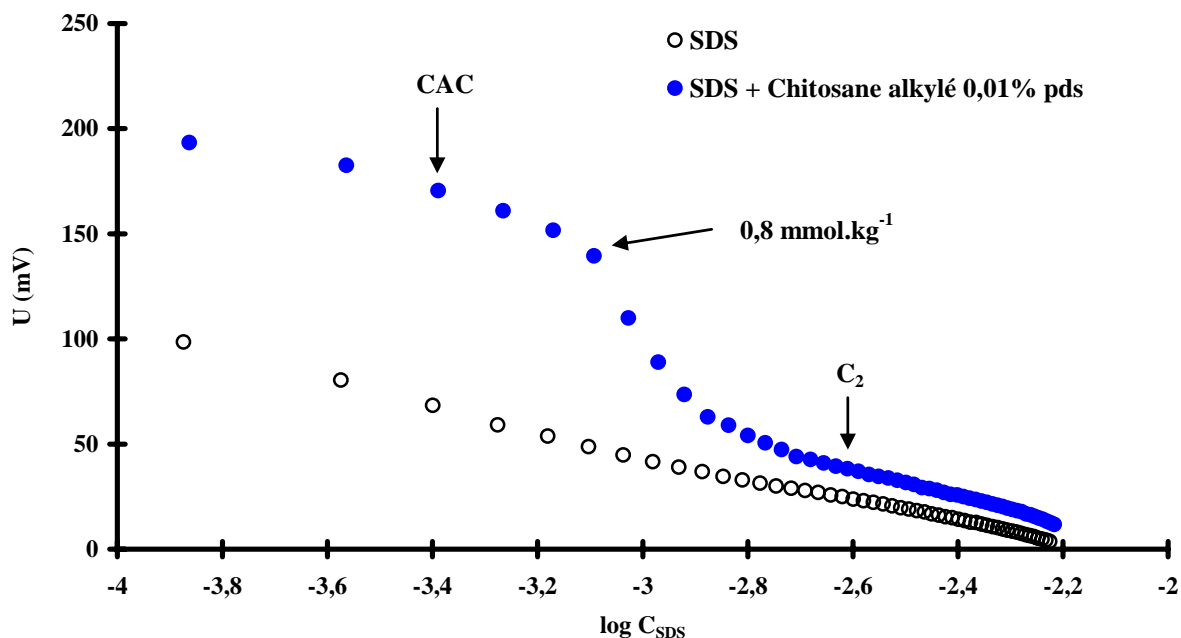


Figure III-7: Variation de la fem d'une solution de SDS en absence et présence du chitosane alkylé 0,01% pds.

La différence entre les deux courbes est due à l'interaction entre le polymère et le tensioactif. Les valeurs de tension les plus élevées sont observées pour les concentrations les plus faibles en tensioactif. Cela signifie que la concentration en SDS libre (non fixé au polymère) dans la phase aqueuse est fortement diminuée par rapport à la calibration du fait de la complexation chitosane alkylé / SDS. Sur cette courbe, nous avons reporté la valeur de la CAC déterminée précédemment par conductimétrie et turbidimétrie.

A partir de $0,8 \text{ mmol.kg}^{-1}$, on observe une rupture du plateau et les courbes tendent à converger vers la courbe en absence de polymère: les chaînes de polymère commencent à être saturées en molécules de tensioactif et la concentration en SDS libre augmente à nouveau. A partir d'une certaine concentration (C_2), les deux courbes suivent la même évolution, il y a saturation complète du polymère par le SDS. Au – delà de cette concentration, tout le SDS injecté dans le milieu se retrouve en phase aqueuse.

On remarque que la CAC apparaît avant la rupture de pente. Nous pouvons supposer que cela est dû à une agrégation favorisée par la présence des chaînes alkyl greffées, alors que des sites

ioniques cationiques restent disponibles pour la complexation de molécules de SDS supplémentaires.

Sur la figure III-8, nous avons reporté l'évolution de la quantité de monomères de SDS en fonction de la concentration totale (injectée) de SDS au cours de l'expérience :

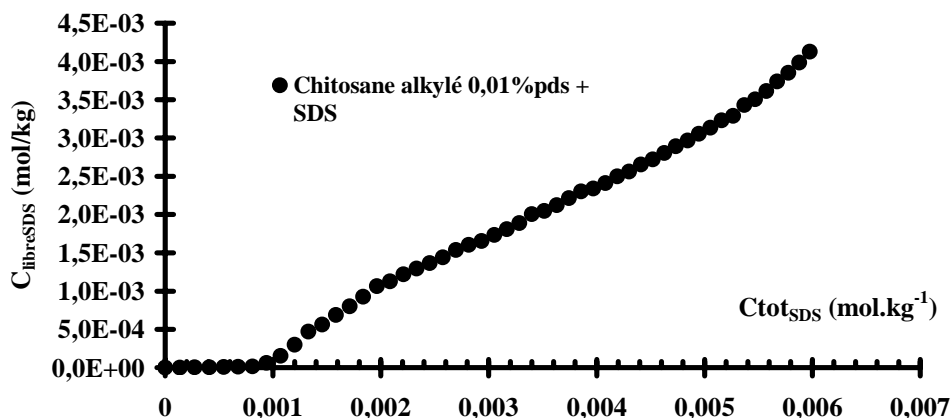


Figure III-8: Evolution de la quantité de monomères de SDS avec la concentration totale en SDS.

Lorsque la concentration totale en tensioactif dans la solution varie de 0 à 0,8 mmol.kg⁻¹, la concentration en SDS libre demeure très proche de zéro : tout le tensioactif ajouté dans le milieu se retrouve fortement complexé au polymère. Il y a peu de tensioactif libre en solution. Au – delà de cette valeur, la concentration en monomères libres augmente lentement dans la solution. On a donc un équilibre plus marqué entre le SDS lié et le SDS libre.

L'isotherme de complexation entre le SDS et le chitosane alkylé à la concentration de 0,01%pds est représentée sur la figure III-9:

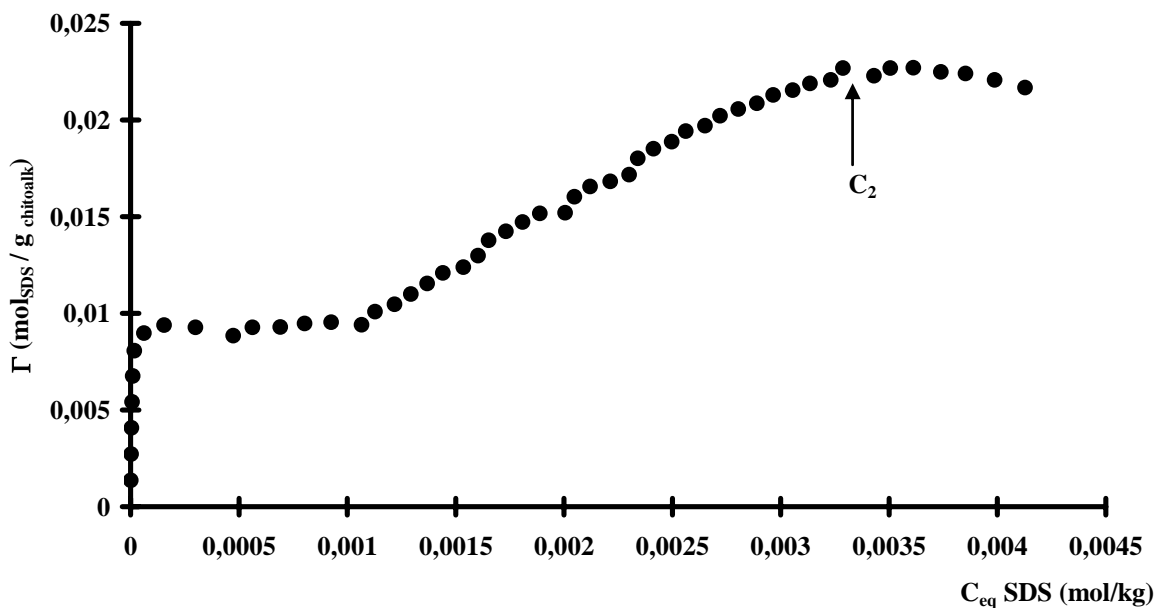


Figure III-9: Isotherme de complexation du SDS au chitosane alkylé 0,01% pds.

Il s'agit de la représentation de la quantité de moles de SDS complexé par gramme de polymère en fonction de la concentration en SDS libre (non complexé) dans le milieu.

Cette isotherme nous donne davantage de renseignements sur le déroulement de la complexation du SDS et du chitosane alkylé. L'allure observée s'apparente à celle déjà mise en évidence lors de la complexation entre un polyion modifié hydrophobe et un tensioactif de charge opposée [87].

Aux faibles concentrations en SDS, on remarque une forte complexation du SDS sur le chitosane alkylé (partie verticale de l'isotherme). A partir d'une certaine quantité liée ($\Gamma \approx 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$), on observe un pseudo plateau où la quantité de SDS fixée ne varie quasiment plus sur un large domaine de concentrations. Le début de ce pseudo plateau coïncide avec la valeur à partir de laquelle la concentration en monomères libres dans la solution commence à se différencier de zéro (cf. Figure III-8).

L'augmentation de la valeur de Γ aux très faibles concentrations en tensioactif est liée à la forte attraction électrostatique entre le SDS et le chitosane alkylé (entités de charges opposées) : des complexes se forment en solution. C'est une région de forte affinité entre le polyélectrolyte et le tensioactif.

Le pseudo plateau entre $C_{libre} \text{ SDS} \sim 0,15 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $C_{libre} \text{ SDS} \sim 1,06 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ nous montre que la concentration en SDS libre augmente alors que la complexation reste quasiment constante : c'est une zone de complexation anti-coopérative où le tensioactif se complexe

difficilement ou pas du tout sur le polyélectrolyte. Cela est dû au fait que le tensioactif ajouté s'incorpore de plus en plus difficilement (la pente de l'isotherme devient quasiment nulle) dans les micelles mixtes de plus en plus chargées négativement. Puis, la concentration en tensioactif libre dans le milieu augmente significativement.

A la fin du pseudo - plateau ($C_{\text{libre}} \sim 1,05 \text{ mmol.kg}^{-1}$ soit $C_{\text{totale}} \text{ SDS} \sim 2 \text{ mmol.kg}^{-1}$), la saturation est totale. On remarque malgré tout que la complexation augmente à nouveau quand la concentration en SDS augmente. Cela indique que les molécules de tensioactif supplémentaires peuvent s'associer par liaison hydrophobe aux molécules de tensioactif déjà fixées aux chaînes de polymère (complexation coopérative). On est en présence de micelles de SDS liées au polymère. Ces micelles chargées négativement permettent la resolubilisation partielle du complexe. Cette resolubilisation est mise en évidence par la remontée des courbes de turbidité. En effet la figure III-8 permet de faire la correspondance entre les concentrations C_{SDSlibre} et $C_{\text{SDStotale}}$. Ainsi, $C_{\text{SDSlibre}} \sim 1,05 \text{ mmol.kg}^{-1}$ correspond à une $C_{\text{SDStotale}} \sim 2 \text{ mmol.kg}^{-1}$, ce qui correspond à peu près à la remontée des courbes de turbidité.

Enfin, au début du deuxième plateau ($C_{\text{libre}} \sim 3,3 \text{ mmol.kg}^{-1}$ soit $C_{\text{totale}} \sim 5,3 \text{ mmol.kg}^{-1}$), la saturation totale du polymère est observée.

iii – Effet de la concentration en polymère

Si l'on compare les courbes représentant la variation de la concentration en monomères libres en fonction de la concentration totale en SDS (Figure III-10), on constate que les courbes ont sensiblement la même allure.

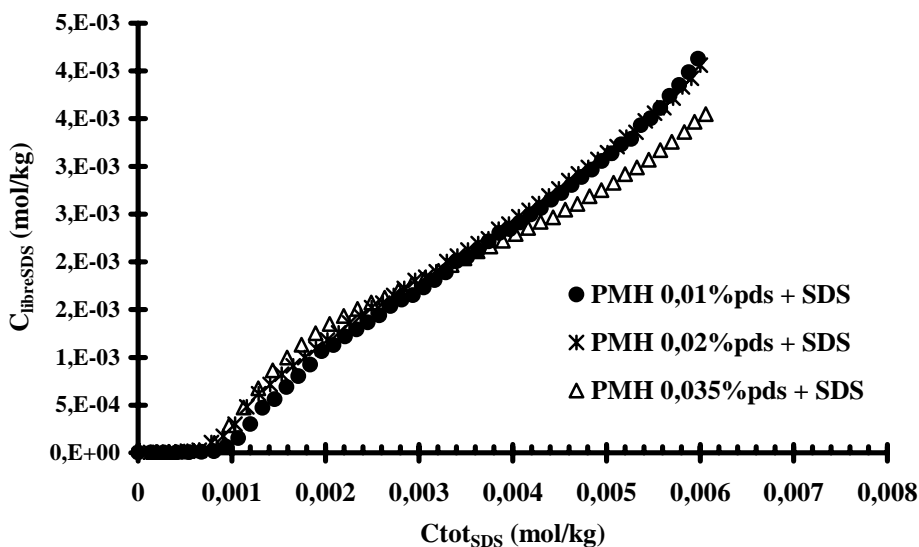


Figure III-10: Variation de la quantité de monomères de SDS avec la concentration totale en SDS. Comparaison de différents systèmes où nous avons fait varier la concentration en polyélectrolyte.

Aux très faibles concentrations en tensioactif, les concentrations en tensioactifs libres sont quasiment égales à zéro : tout le tensioactif se trouve donc fortement lié au polymère modifié hydrophobe (interactions électrostatiques).

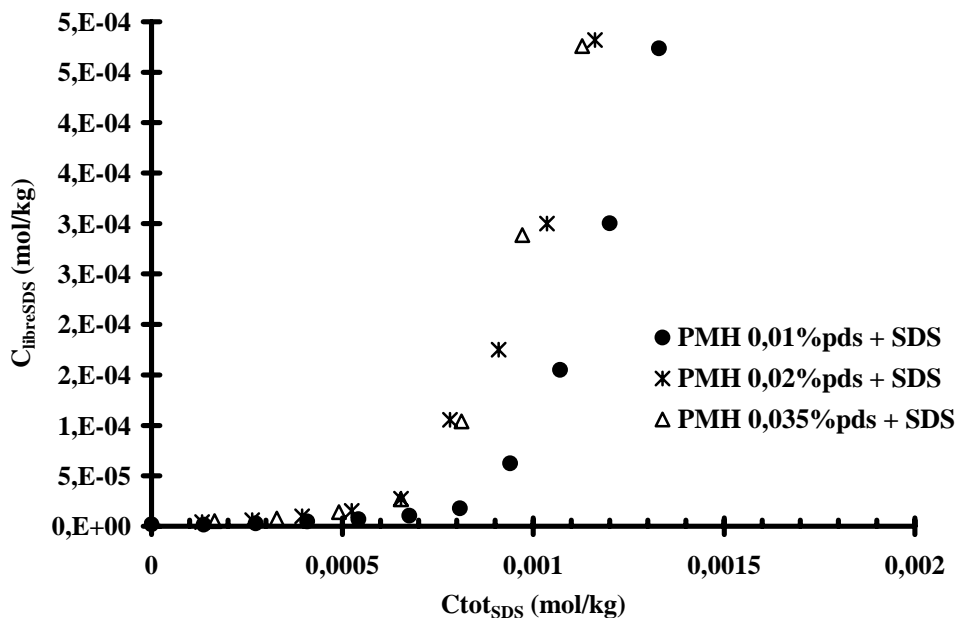


Figure III-11 : Agrandissement de la figure III-10 aux faibles concentrations en tensioactif.

La figure III-11 (agrandissement entre 0 et 2 mmol.kg⁻¹ de la figure III-10), montre que lorsque la concentration en polymère augmente, la quantité de SDS nécessaire à la première saturation. Cela est surprenant dans la mesure où la quantité de matière étant plus importante, la quantité de SDS (nécessaire à la saturation) devrait augmenter.

Les isothermes de complexation correspondant aux différents systèmes SDS / chitosane alkylé présentées sur la figure III-12 permettent bien évidemment de tirer les mêmes conclusions.

Les isothermes de ces 3 systèmes ont la même allure générale (cf. description précédente). Il est intéressant d'observer que les quantités de SDS complexées aux plateaux diminuent lorsque la concentration en SDS augmente. Rappelons que la concentration critique de recouvrement C^* est 0,0148 % pds. Au dessous de cette concentration, les solutions de chitosane alkylé appartiennent au régime dilué et au – delà, au régime semi – dilué où il y a un changement de conformation du polymère avec apparition de domaines hydrophobes intermoléculaires.

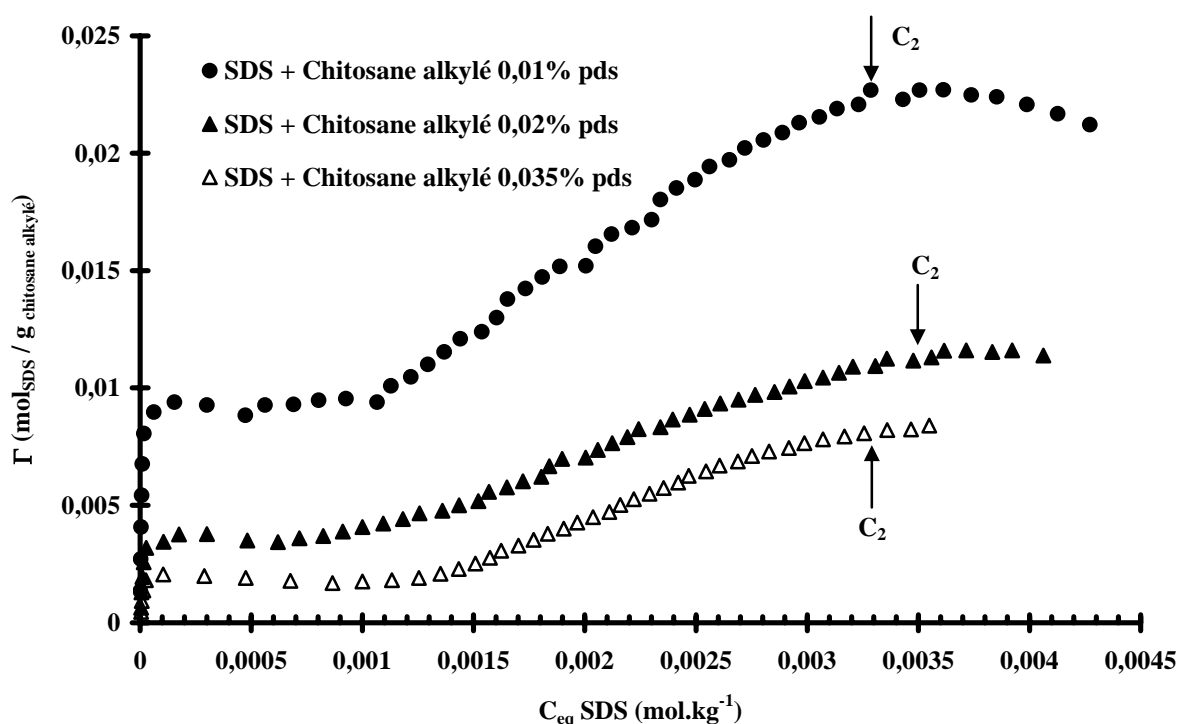


Figure III-12: Isothermes de complexation de différents systèmes SDS/chitosane alkylé où les concentrations en polymère évoluent.

Lorsque la concentration en polymère augmente et que l'on passe dans le régime semi – dilué (0,02% pds et 0,035% pds), on observe une diminution de l'affinité du tensioactif pour le polymère probablement en raison de la présence des nano - domaines hydrophobes intermoléculaires inaccessibles. Ceci se caractérise par des quantités complexées de SDS qui diminuent.

Nous pouvons également raisonner sur l'évolution de ces isothermes en fonction du ratio molaire $\frac{[SDS]}{[Chitosane\ alkylé]}$ où la concentration du chitosane alkylé est calculée en monomol.kg^{-1} .

L'évolution des quantités maximales de SDS liées au chitosane en fonction du ratio molaire est représentée sur la figure III-13 :

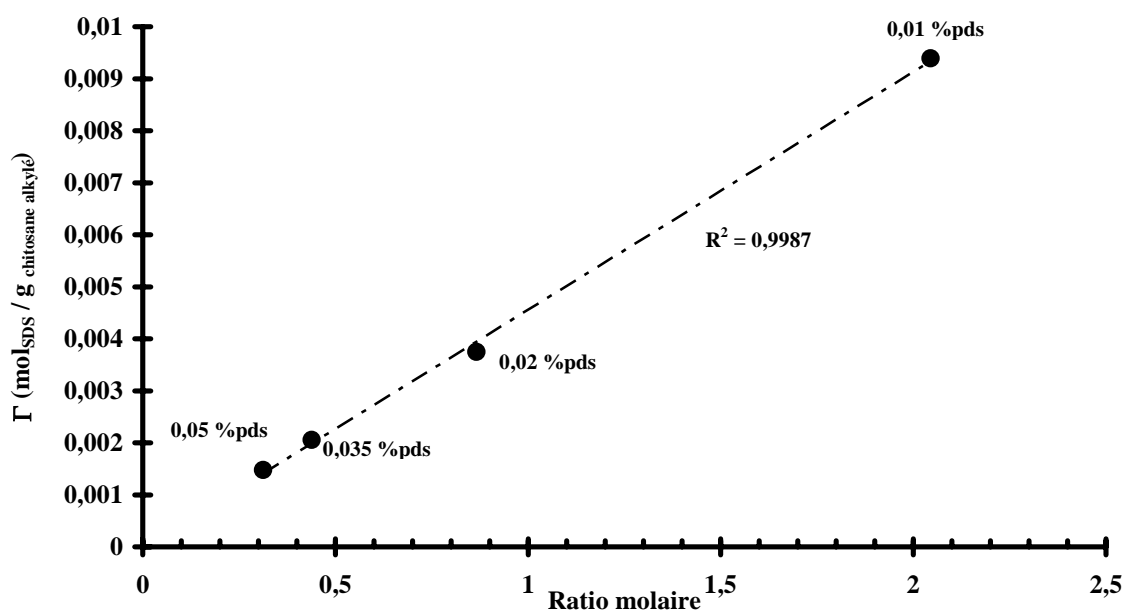


Figure III-13: Evolution des quantités maximales de SDS liées au chitosane alkylé en fonction du ratio molaire. Les concentrations en polymère dans les systèmes SDS / Chitosane alkylé sont indiquées au – dessus des valeurs.

Selon ce graphique, on constate que plus les solutions de chitosane alkylé sont concentrées, plus le ratio molaire, correspondant à la valeur de Γ au niveau du plateau, est faible. Autrement dit, plus l'hydrophobie du polymère augmente (formation de nano – domaines hydrophobes par interactions intermoléculaires), moins les quantités de SDS complexées au

chitosane alkylé sont importantes. Le fait que le ratio molaire auquel survient le plateau de saturation soit le plus faible pour la concentration en polymère la plus élevée indique que l'affinité du tensioactif pour le polyélectrolyte diminue avec la concentration en polymère (et donc l'hydrophobie du polymère).

III – 2 – 4 – Micro – calorimétrie de titration

De la même façon que pour le système SDS / chitosane, la micro – calorimétrie de titration devrait nous permettre de mieux comprendre les interactions entre le SDS et le chitosane alkylé en nous apportant des informations thermodynamiques.

Les mesures consistent en l'injection d'une solution concentrée (micellaire) de SDS ($2 \cdot 10^{-2}$ mol.kg⁻¹) dans la cellule de mesure contenant soit du solvant AcOH pH 4 (dilution) soit une solution de polymère modifié hydrophobe à la concentration souhaitée (complexation). Chaque expérience consiste en une série de 60 injections consécutives.

L'effet de la dilution du tensioactif dans le solvant AcOH pH 4 a été décrit précédemment au paragraphe II – 2 - 4.

i – Mélanges chitosane alkylé / SDS

La figure III-14 représente la courbe enthalpique de dilution d'une solution micellaire de SDS dans le solvant et dans une solution de chitosane alkylé $C \approx 0,01\%$ pds ($< C^*$). Dans le deuxième cas, il s'agit de l'évolution de l'enthalpie molaire différentielle (apparente) de complexation observée en fonction de la concentration totale (injectée) en tensioactif.

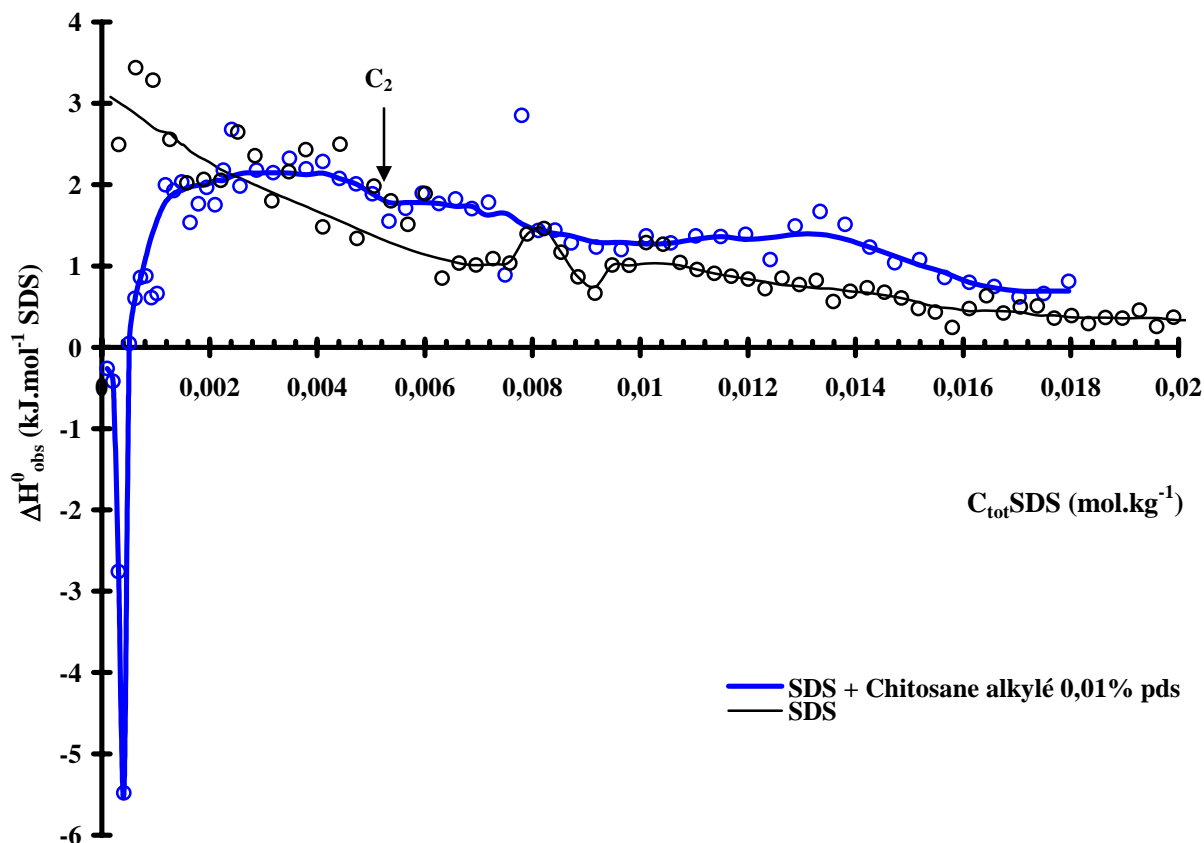


Figure III-14: Courbe enthalpique de la dilution d'une solution micellaire de SDS dans une solution de chitosane alkylé 0,01% pds

La différence entre les deux courbes est attribuée à l'interaction polymère / tensioactif.

La figure III-15 représente un agrandissement de la figure III-14 aux faibles concentrations en tensioactif.

Aux très faibles concentrations en SDS (< 0,5 mmol.kg⁻¹), on observe un très fort pic exothermique alors que la dilution du SDS dans le solvant est endothermique. La concentration à laquelle se situe le minimum de ce pic (0,41 mmol.kg⁻¹) correspond sensiblement à la valeur de la CAC que nous avons déterminée pour ce système par conductimétrie et turbidimétrie.

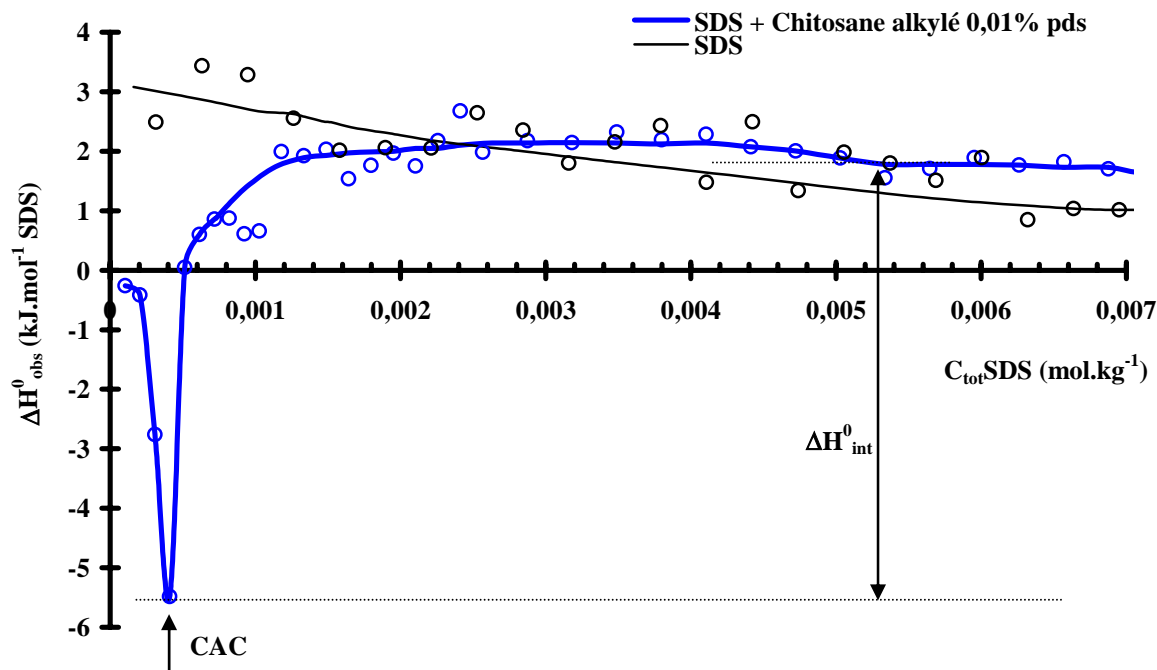


Figure III-15: Mise en évidence de la détermination de la CAC pour le système SDS / chitosane alkylé 0,01% pds.

A partir de la CAC, on observe une variation d'enthalpie qui passe de valeurs exothermiques vers des valeurs endothermiques. Nous attribuons cette remontée à l'apparition des interactions hydrophobes (au – delà de la CAC).

De la même façon que pour le système SDS / chitosane, on peut définir la concentration C_2 (fin des interactions entre le SDS et le PMH) à la fin du plateau endothermique c'est – à – dire la concentration à partir de laquelle l'évolution de la courbe en présence de polymère est semblable à celle en absence de polymère. Cette valeur ($C_2 \sim 5,3 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) est semblable à celle déterminée à partir des isothermes de complexation.

Ces mesures nous permettent donc de déterminer les 2 concentrations caractéristiques, la CAC et la C_2 reportées dans le tableau III-2.

ii – Effet de la concentration en polymère

Les figures III-16 et III-17 représentent l'évolution des enthalpies molaires différentielles (apparentes) de complexation observées en fonction de la concentration totale en SDS pour les systèmes SDS / chitosane alkylé à différentes concentrations en chitosane alkylé.

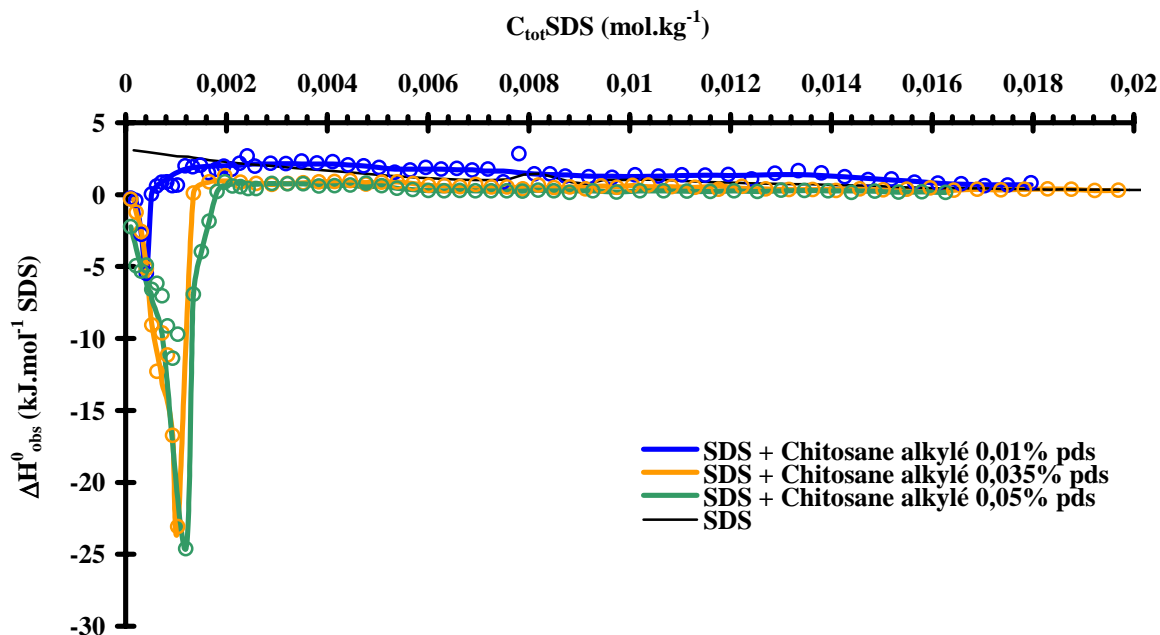


Figure III-16: Comparaison des courbes enthalpiques obtenues pour différents systèmes SDS/chitosane alkylé pour différentes concentrations en polymère.

Quelle que soit la concentration en polyélectrolyte, les courbes présentent la même allure déjà décrite précédemment.

Le pic exothermique observé à la CAC est d'autant plus exothermique que la concentration en polymère augmente. De même ce pic est déplacé vers les concentrations en SDS plus élevées lorsque l'on augmente la concentration en polymère. La même évolution a été observée pour le chitosane non modifié.

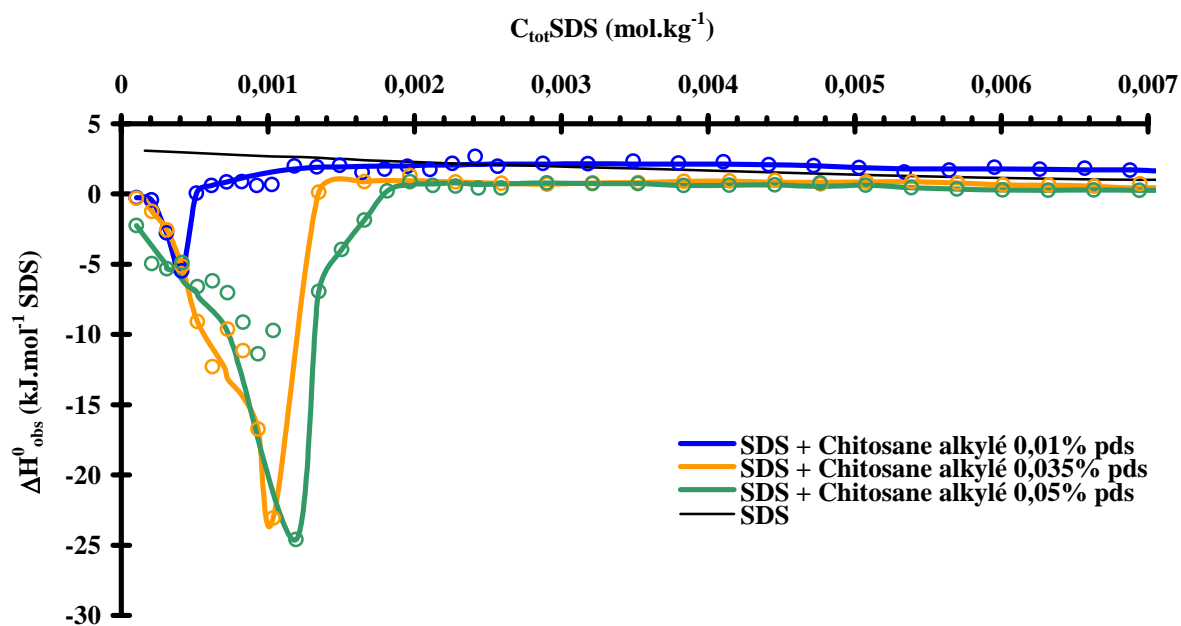


Figure III-17 : Agrandissement de la figure II-16 aux faibles concentrations en SDS.

Rappelons que au delà de C^* ($\sim 0,015\%$ pds), les solutions de polyélectrolyte appartiennent au régime semi – dilué et présentent donc des nano - domaines hydrophobes intermoléculaires probablement difficilement accessibles au SDS.

Pour le domaine de concentrations $C < C^*$, on a $\Delta H_{pic}^0 \approx -7,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et pour $C > C^*$, $\Delta H_{pic}^0 \approx -24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ quelle que soit la concentration en polymère.

La valeur ΔH_{int}^0 correspond à la variation d'enthalpie entre la CAC et la concentration C_2 (fin du plateau endothermique).

Le tableau III-2 résume les principales informations obtenues à partir de la micro – calorimétrie de titration :

C _{PMH} (%pds)	CAC (mmol.kg ⁻¹)			ΔH_{int}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_{int}^0 (kJ.mol ⁻¹)		T ΔS_{int}^0 (kJ.mol ⁻¹)	C ₂ (mmol.kg ⁻¹)	
	Calo	Cond	Turbi		Cond	Calo		Calo.	fem
0,01	0,41	0,41	0,42	-7,4	-13,7	-13,9	6,5	5,5	5,3
0,035	1,03	1,05	ND	-24	-9,4	-9,7	-14,3	5,7	5,7
0,05	1,2	ND	ND	-24,8	ND	-9	-15,8	5,7	5,2

Tableau III-2. Calo : Micro – calorimétrie de titration ; Cond. : Conductimétrie ; Turbi. : Turbidité ; fem : force électromotrice ; ND : non déterminé.

Le résultat le plus marquant obtenu à partir de ces mesures calorimétriques est le fait que les valeurs d'enthalpies molaires différentielles observées de complexation connaissent un changement entre les domaines $C < C^*$ et $C > C^*$. Ceci est lié au changement de conformation du polymère.

III – 2 – 5 – Comportement des complexes SDS / chitosane alkylé à l'interface liquide / gaz et évolution de la charge des agrégats au cours de la complexation

Les solutions étudiées ici sont des solutions de chitosane alkylé et de SDS préparées volume à volume. Un volume V de solution de chitosane alkylé de concentration donnée est ajouté à un même volume de solution de SDS de concentration donnée. Ces solutions sont agitées pendant une semaine à T = 25°C. De la même façon que pour le système SDS / chitosane, la concentration en polymère est fixe : 0,01% pds.

La figure III-18 présente l'isotherme d'adsorption des SPECs formés comparée à celle du tensioactif en absence de polymère.

L'isotherme du SDS présente une allure classique. A de faibles concentrations en tensioactif, on observe une faible diminution de la tension superficielle liée au fait que les chaînes alkyl hydrophobes des monomères de tensioactif viennent se placer à l'interface afin d'assurer leur stabilité thermodynamique. Au fur et à mesure que l'on ajoute du tensioactif dans le milieu, la tension superficielle se retrouve davantage diminuée car l'interface est petit à petit occupée par les monomères de tensioactif. La CMC est repérée par l'apparition d'un plateau : la

tension superficielle ne varie plus ou alors très peu car il y a toujours un équilibre entre les monomères se trouvant à l'interface et ceux se trouvant en solution. En fait lorsque l'interface est saturée par les molécules de tensioactif, la seule possibilité pour les monomères se trouvant en solution est de s'associer sous formes de micelles qui sont des agrégats ayant un cœur hydrophobe (constitué des chaînes alkyl des monomères) et d'une couronne hydrophile (constituée par les têtes polaires des monomères) à laquelle sont associés les contre – ions. Ici, nous trouvons une valeur de la CMC qui est en accord avec la littérature ; $CMC \approx 8,06 \text{ mmol.kg}^{-1}$.

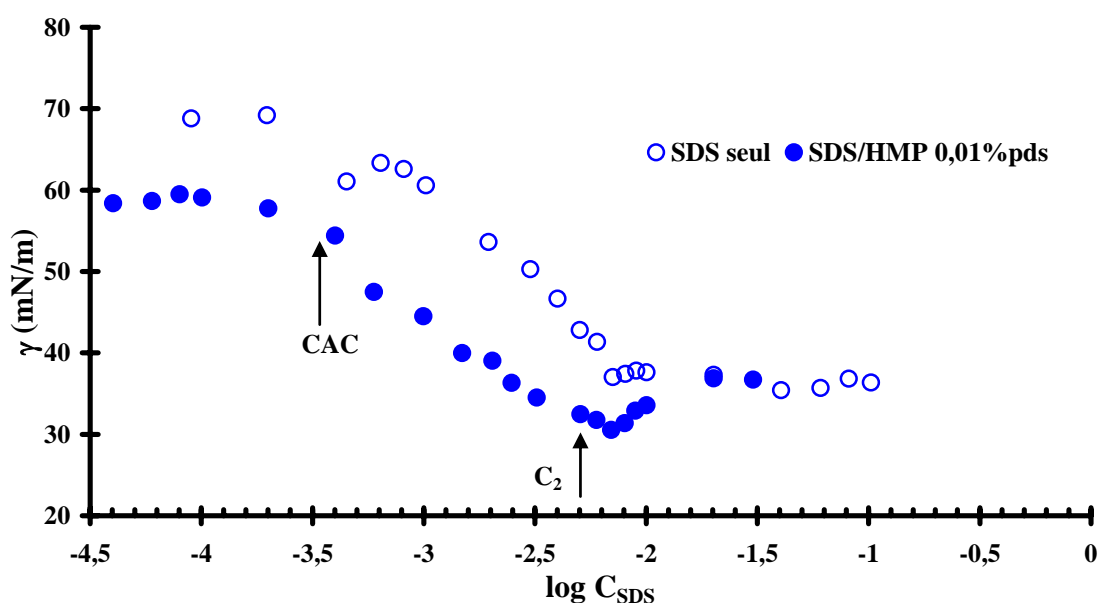


Figure III-18 : Isotherme d'adsorption des complexes SDS / chitosane alkylé à l'interface liquide / gaz.

La différence entre les deux isothermes est attribuée à l'interaction entre le SDS et le polyélectrolyte.

Dès les plus faibles concentrations en tensioactif, la présence des complexes SDS / chitosane alkylé est signalée par un abaissement plus prononcé de la tension superficielle (en comparaison avec l'isotherme d'adsorption en absence de polymère). Cela est attribué à la synergie de la complexation des deux agents à cette interface.

Si l'on compare cette isotherme d'adsorption à l'évolution de la charge des agrégats (dans ces mêmes solutions), on obtient la figure III-19 :

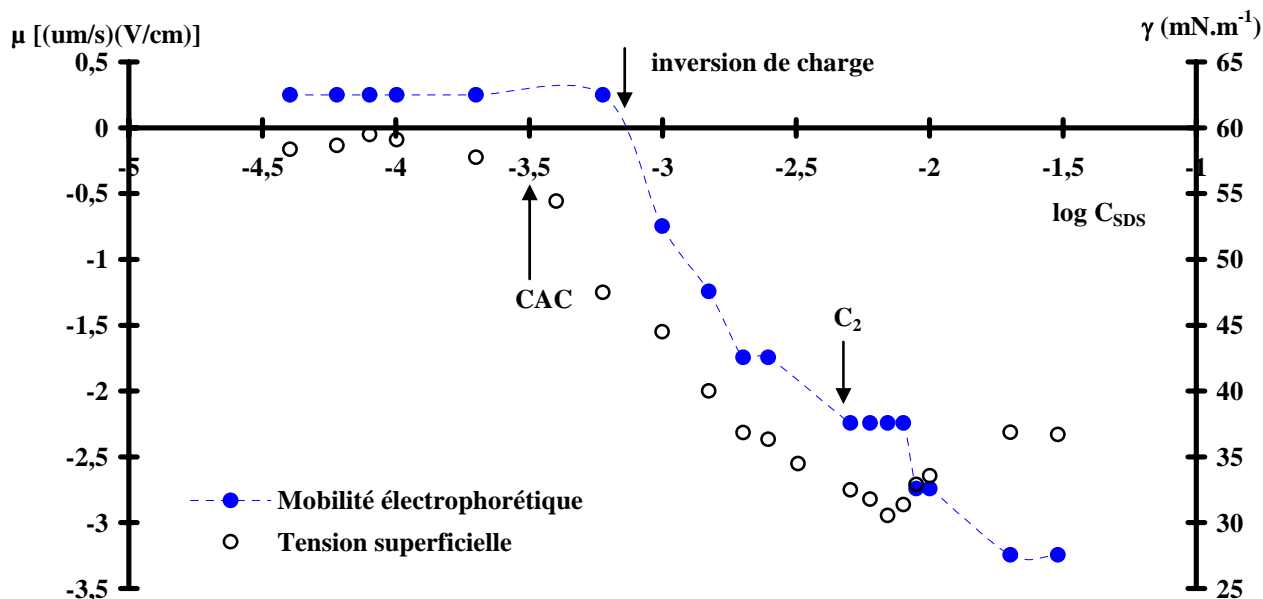


Figure III-19 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption à l'interface L/G et de la mobilité électrophorétique des solutions SDS / chitosane alkylé 0,01% pds.

De la même façon que pour le système SDS / chitosane, μ est directement lié à la charge des particules. Il apparaît que les complexes formés dès les plus faibles concentrations en SDS sont quasi neutres jusqu'à des concentrations au – delà de la CAC. L'inversion de charge se produit à la concentration en SDS de $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, point à partir duquel la charge globale des complexes tend vers un excès de charges négatives.

A partir de la CAC, les mesures de mobilités électrophorétiques nous indiquent que les complexes formés sont neutres et pourtant, on observe une forte diminution de la tension superficielle. Cette diminution est expliquée par la précipitation dans le volume des SPECS formés et donc le fait que les monomères de tensioactif viennent occuper et saturer progressivement l'interface.

A la concentration C_2 , nous considérons que l'interface L / G est saturée par des monomères de SDS et que une partie des monomères se trouvant en solution s'incluent dans les SPECS déjà existants.

III – 3 – INFLUENCE DU RATIO IONIQUE $\frac{[SDS]}{[Chitosane\ alkylé]}$ SUR LA COMPLEXATION

DU SDS AU CHITOSANE ALKYLE

De la même façon que précédemment (système SDS / chitosane), il convient de rechercher les conditions de neutralité des complexes formés entre le SDS et le chitosane alkylé.

Les concentrations que nous utilisons ici sont des concentrations ioniques ; une mole de tensioactif porte une charge négative ce qui n'est pas le cas pour le polymère en raison du degré d'acétylation.

Selon les calculs effectués au Chapitre B, § III – 2 – 3, une chaîne macromoléculaire de chitosane alkylé contient 1095 motifs D glucosamine qui sont les porteurs d'une charge positive par protonation en milieu acide.

A partir des mesures de turbidimétrie, nous avons établi les ratios ioniques

$$\frac{[SDS]}{[Chitosane:alkylé]}$$

correspondant aux différentes CAC.

L'évolution obtenue est représentée par la figure III-20 :

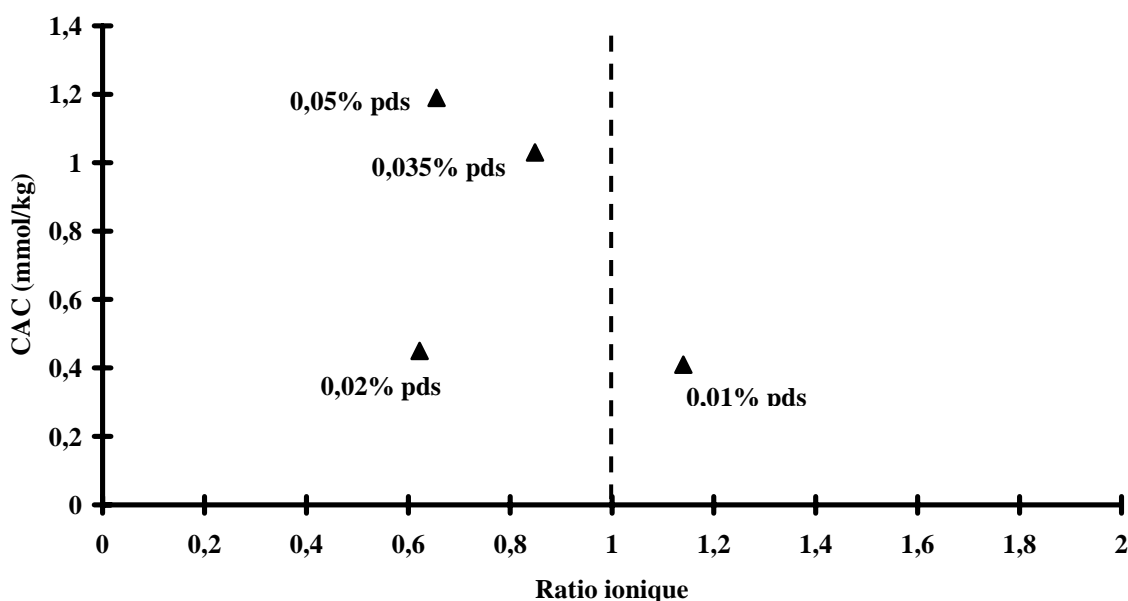


Figure III-20 : Variation de la CAC pour différentes concentrations en polymère en fonction des ratios ioniques.

Contrairement au système SDS / chitosane non modifié où quelle que soit la concentration en polyélectrolyte, le ratio ionique correspondant à la CAC valait 1, ici on remarque que ce ratio est proche de l'unité pour la concentration en chitosane alkylé de 0,01% pds, c'est à dire lorsque l'on se trouve dans le régime dilué de concentration. Nous considérons par conséquent que c'est à cette concentration que nous devons travailler pour appliquer ce système SDS / chitosane alkylé à l'encapsulation. Les mesures de tension superficielle nous montrent qu'à cette concentration en polymère, les SPECS formés sont amphiphiles jusqu'à la CAC.

En résumé, le SDS s'associe fortement avec le chitosane modifié hydrophobe chargé opposé et forme des micelles mixtes qui contiennent à la fois des molécules de tensioactif et des groupements alkyl greffés au polymère. Une bonne corrélation est observée entre les différentes méthodes. L'association polymère / tensioactif commence à des concentrations inférieures aux valeurs de CAC observées en présence du chitosane non modifié. L'augmentation de la CAC n'est pas proportionnelle à la concentration en polymère et nous attribuons ce phénomène au changement de conformation du polymère entre le régime dilué et le régime semi – dilué. Plus particulièrement, des domaines hydrophobes inaccessibles au SDS limitent les valeurs de la CAC aux plus fortes concentrations en SDS.

L'interaction entre les deux entités est d'abord de haute affinité (de type électrostatique), puis on observe une zone de non complexation qui se poursuit par une deuxième complexation coopérative.

La coopérativité de la complexation semble diminuer avec l'augmentation de l'hydrophobie du polymère, tandis que la force de l'interaction augmente. Ce résultat a d'ailleurs été observé par Magny et coll.[89].

IV - ETUDE DU SYSTEME SDS / GELATINE

Comme pour le chitosane et le chitosane alkylé, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la gélatine en vue de la préparation de micro ou nano – capsules en utilisant le procédé de coacervation complexe qui consiste en la formation d'un complexe insoluble à la surface de gouttelettes d'huile. Ce complexe insoluble est constitué de complexes gélatine / tensioactif de charge opposée qui apparaissent aux très faibles concentrations en tensioactif [90]. L'étude de ce système nous permet également de valider les résultats obtenus pour les systèmes SDS / polyélectrolytes.

Pour ces raisons, nous avons étudié les interactions entre la gélatine et le SDS en milieu acide, plus précisément à un pH inférieur au point isoélectrique de la gélatine ; ainsi la gélatine est cationique et donc de charge opposée au SDS.

Il nous a semblé important d'établir les conditions dans lesquelles le complexe protéine / tensioactif se forme et d'étudier son adsorption à l'interface L / G et ses conditions de précipitation (solubilité).

Dans cette partie, nous avons effectué des mesures de conductimétrie, de tensiométrie (lame de Wilhelmy), de turbidimétrie et déterminé les isothermes de complexation du SDS à la gélatine.

Conditions expérimentales :

Notre température de travail est $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Le solvant que nous avons utilisé est de l'acide chlorhydrique (HCl) ajusté au $\text{pH} = 4$ (par dilution d'HCl). A cette valeur de pH, la gélatine est chargée positivement ($\text{pIE} \approx 7,6$).

La gamme de concentration en gélatine étudiée s'étend de 0,01% pds à 1% pds.

Nous n'avons pas utilisé de sel, par conséquent les charges de la chaîne macromoléculaire de la protéine ne sont pas écrantées.

Les solutions de gélatine sont préparées par dissolution de la poudre dans le solvant HCl pH 4 suivie d'une agitation douce à $T = 40^{\circ}\text{C}$ afin de favoriser cette dissolution. A cette température, nous pouvons considérer que la protéine est dénaturée. Les solutions ainsi préparées ont été utilisées dans les 72h afin d'éviter toute altération du polymère.

IV – 1 – APPROCHE PRELIMINAIRE

La gamme de concentration en gélatine étudiée s'étend de 0,01% pds jusqu'à 1% pds. Avant d'avancer toute interprétation, il convient de déterminer le type de régime viscosimétrique dans lequel nous travaillons (afin de connaître les éventuels changements de conformation du polymère).

Les viscosités cinématiques des solutions de gélatine ont été déterminées à l'aide de deux types de capillaires aux diamètres différents selon que nos solutions de gélatine étaient plus ou moins visqueuses : un capillaire de diamètre 0,53 mm ($K = 0,004872 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) et un capillaire de diamètre 0,78 mm ($K = 0,03 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$).

L'évolution de la viscosité spécifique en fonction de $C [\eta]$ où C représente la concentration en polymère et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque de la solution est donnée par la figure IV-1:

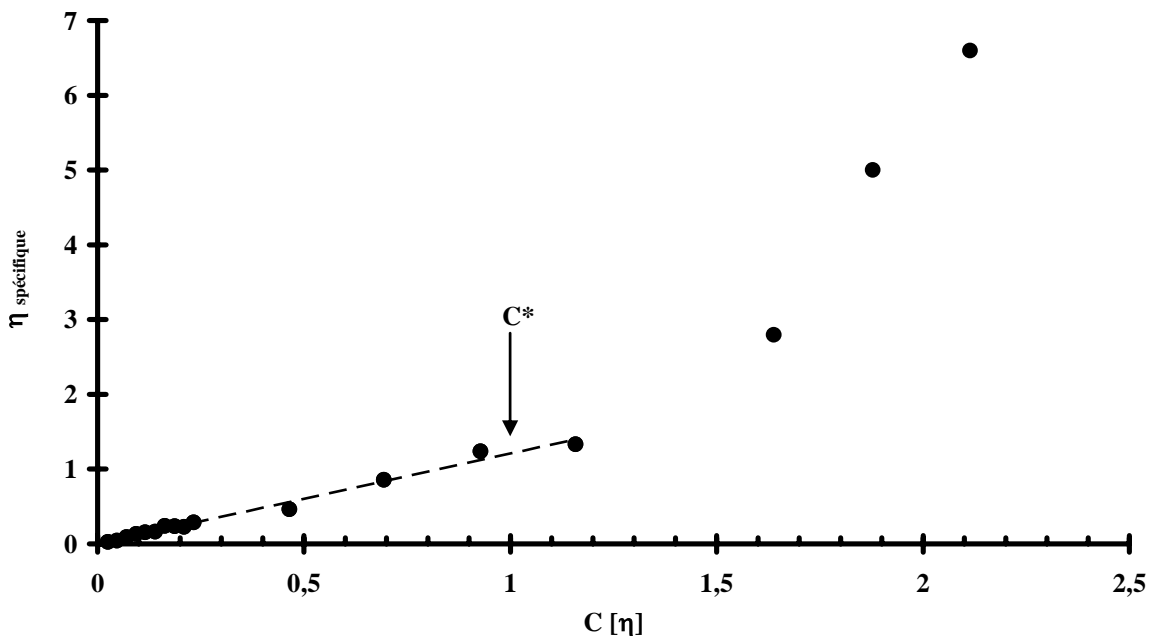


Figure IV-1: Détermination des régimes de concentration des solutions de gélatine.

La flèche nous indique l'emplacement de la concentration critique de recouvrement C^* , valeur pour laquelle $C [\eta] = 1$. Ainsi, $C^* \approx 3,98 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ soit 0,4% pds.

Cette valeur de C^* nous permet de délimiter les régimes dilué et semi – dilué.

Pour $C < 0,4\%$ pds, nous sommes dans le régime dilué alors que pour $C > 0,4\%$ pds, nos solutions appartiennent au régime semi – dilué. A partir de C^* , les solutions de gélatine sont visuellement très visqueuses.

IV – 2 – COMPORTEMENT A L'INTERFACE LIQUIDE / GAZ DES SYSTEMES GELATINE 0,01% PDS / SDS

Dans cette partie, nous avons travaillé à concentration fixe en polymère (0,01% pds). Tous les mélanges gélatine / SDS étudiés sont effectués volume à volume (un volume de solution tensioactive de concentration donnée est ajouté au même volume de solution de protéine de concentration donnée).

Les solutions ainsi préparées sont laissées à agiter pendant une semaine à $T = 25^\circ\text{C}$ avant toute mesure. Au bout d'une semaine, généralement le pH des solutions est ajusté à la valeur de 4. Nous avons étudié le comportement à l'interface liquide / gaz du système gélatine / SDS et nous l'avons comparé à ceux du SDS seul et de la gélatine seule en solution.

i – Solution de gélatine seule en milieu acide (HCl pH 4)

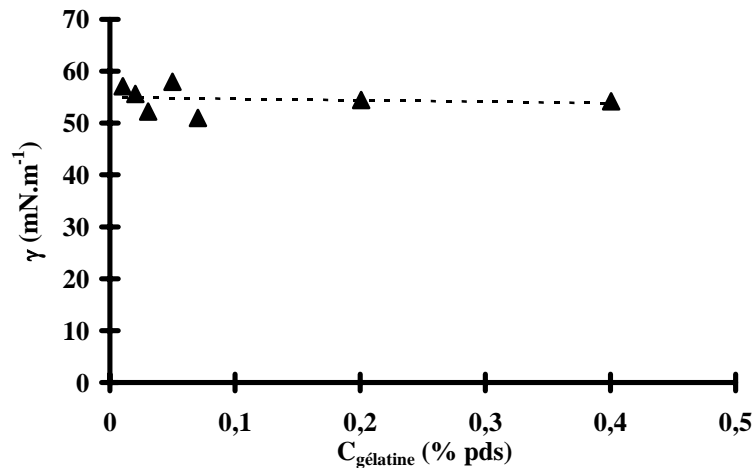


Figure IV-2: Comportement à l'interface L / G des solutions de gélatine en fonction de leur concentration, $T = 25^\circ\text{C}$

Dans la littérature, il a été trouvé que la tension superficielle d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique est égale à 70 mN.m^{-1} à $T = 25^\circ\text{C}$ [88].

La figure IV-2 montre que la tension superficielle moyenne des solutions de gélatine est d'environ 55 mN.m^{-1} . Cette valeur reste constante quelle que soit la concentration en gélatine. Par conséquent la gélatine est relativement tensioactive mais ses propriétés ne varient pas en fonction de sa concentration. Ses propriétés de surface sont sans doute liées à la présence des acides aminés hydrophobes au sein de la molécule.

A 0,01% pds la tension de surface de la gélatine est de 57 mN.m^{-1} .

ii – Système gélatine 0,01%pds / SDS

La figure IV-3 montre clairement une différence de comportement à l'interface pour le système gélatine / SDS et le système tensioactif seul. Cette différence a souvent été relevée dans la littérature dans les systèmes comportant un polymère complexant [28, 29, 49].

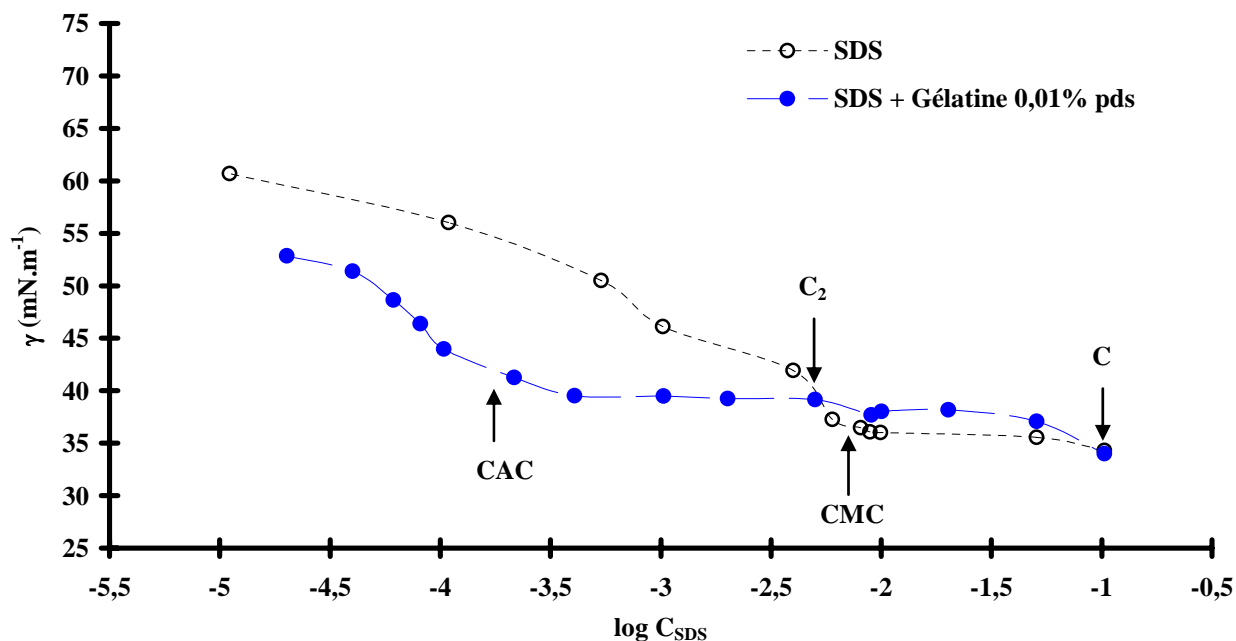


Figure IV-3: Variation de la tension superficielle de solutions de SDS et de mélanges SDS / gélatine 0,01% pds en fonction de la concentration en SDS.

L'isotherme d'adsorption du système SDS / gélatine présente trois points singuliers : ce sont les concentrations CAC ($\sim 0,22 \text{ mmol.kg}^{-1}$), C_2 ($\sim 5 \text{ mmol.kg}^{-1}$) et C_m ($\sim 10 \text{ mmol.kg}^{-1}$) [49]. Ces points particuliers correspondent aux concentrations en tensioactif où la courbe atteint un

premier plateau (la CAC se situant au début du plateau), où ensuite elle croise celle du tensioactif pur (C_2) et enfin commence alors à diminuer pour rejoindre cette dernière (C_m).

C_m est la concentration en tensioactif à partir de laquelle l'interface L / G n'est occupée que par des molécules de SDS (dans la mesure où nous n'observons pas de différence entre les deux courbes).

Aux faibles concentrations en SDS, les monomères anioniques du SDS viennent se complexer aux groupements cationiques de la gélatine. On observe alors une diminution significative de la tension superficielle : cela indique clairement que les complexes formés entre la gélatine et le SDS viennent se placer à l'interface L / G. Par ailleurs, les complexes formés présentent de meilleures propriétés de surface que le tensioactif seul puisque les valeurs de tension superficielle sont plus basses.

A partir de la valeur de la CAC, des agrégats de type micellaire se forment sur la protéine en raison des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl des molécules de tensioactif complexées sur la gélatine. On observe alors un plateau dans l'évolution de la tension superficielle. Au – delà de cette concentration, les complexes se forment principalement dans le volume des solutions [64].

Entre les concentrations C_2 et C_m , la valeur de la tension superficielle diminue de sorte qu'elle atteint la valeur de celle du SDS seul.

IV – 3 – COMPORTEMENT EN VOLUME DES SYSTEMES SDS / GELATINE

IV – 3 – 1 – Etude conductimétrique

i – Solution de SDS en absence de gélatine (HCl pH 4)

La variation de la conductivité en fonction de la molalité de la solution de SDS en absence du polymère nous permet de déterminer la valeur de la CMC. La courbe obtenue est identique à celle obtenue pour le SDS en milieu AcOH pH 4(cf. § II-2-1).

La valeur de la CMC du SDS en milieu HCl pH 4 est environs $8,06 \text{ mmol.kg}^{-1}$, valeur qui est peu différente de la valeur de la CMC du SDS dans de l'eau pure à $T = 25^\circ\text{C}$ (CMC = $8,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ [84]). Il semblerait donc que la présence de HCl (pH = 4) n'ait pas d'effet sur la micellisation du SDS.

ii – Solutions de SDS en présence de gélatine

Les figures IV-4 et IV-5 reportent la comparaison de l'évolution des conductivités ioniques de différents mélanges SDS / gélatine à différentes concentrations en protéine en fonction de la concentration totale en SDS.

Les courbes présentent la même allure générale quelle que soit la concentration en polymère comme discuté précédemment (cf. SDS / chitosane et SDS / chitosane alkylé).

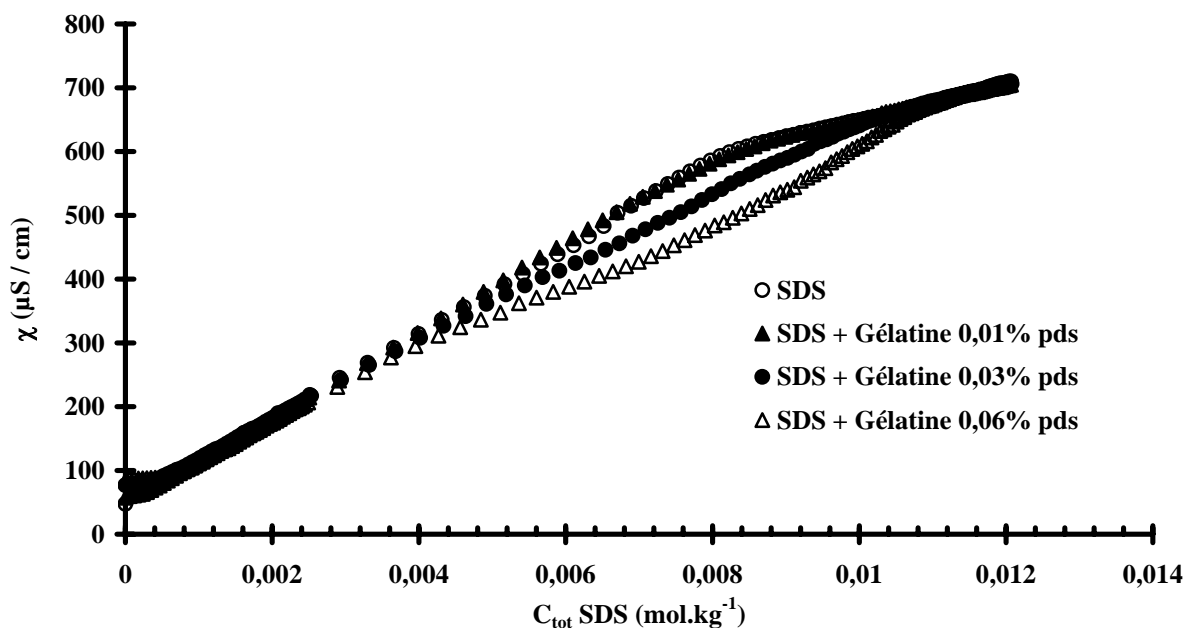


Figure IV-4: Comparaison de l'évolution des conductivités ioniques de différents mélanges SDS / gélatine à différentes concentrations en gélatine en fonction de la concentration totale en SDS.

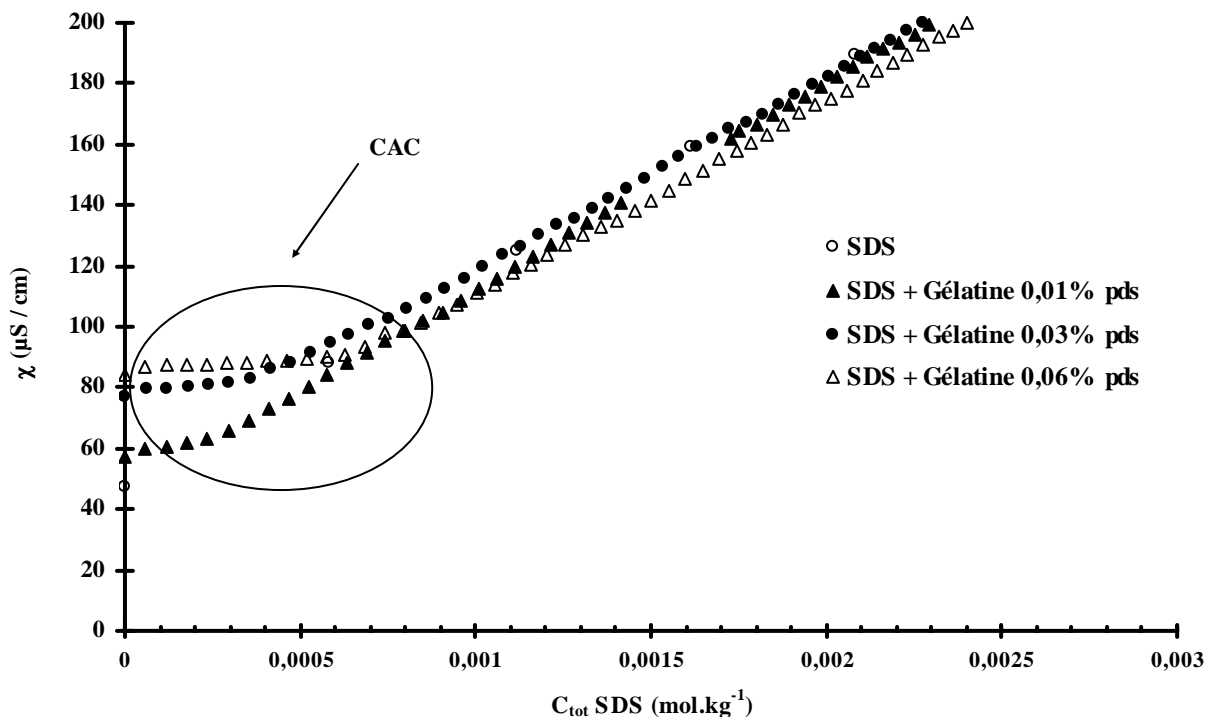


Figure IV-5: Agrandissement de la figure III-4 dans le domaine des faibles concentrations en SDS.

Dans le domaine des faibles concentrations en tensioactif, on observe une cassure que nous avons défini précédemment comme étant la CAC (Concentration Critique d'Agrégation), c'est – à – dire l'apparition de agrégats de type micellaire sur la protéine.

Ces agrégats sont formés grâce aux interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl des monomères de tensioactif complexés sur la gélatine. On pourrait identifier ce phénomène à une micellisation précoce du SDS.

Ces mesures de conductivité permettent de déterminer deux types de concentrations repérées par deux ruptures de pente : la première rupture de pente correspond à la CAC et la deuxième rupture de pente correspond à la concentration micellaire critique (CMC).

Pour des concentrations en gélatine supérieures à 0,03% pds (Figure IV-6), la CMC du système SDS / gélatine ne se situe pas à la même valeur que celle en absence de polymère. La concentration en gélatine influe donc sur la valeur de la CMC du système. Plus précisément, la CMC reportée sur les courbes conductimétriques n'est qu'une CMC apparente qui est surévaluée du fait de la consommation d'une partie du SDS par la gélatine (complexation).

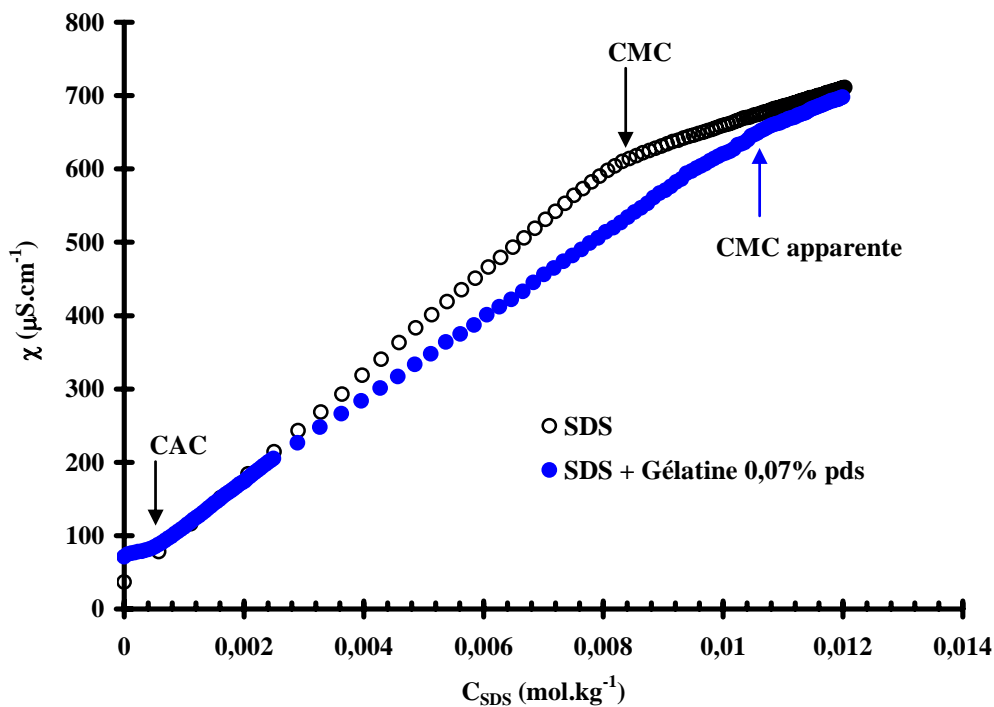


Figure IV-6: Variation de la conductivité ionique du mélange SDS / gélatine 0,07% pds en fonction de la concentration totale en SDS dans le milieu.

En effet, sur ces courbes de conductimétrie, nous n'exprimons pas la conductivité en fonction de la molalité réelle en tensioactif libre dans le milieu (c'est-à-dire la concentration en tensioactif non lié à la protéine) mais en fonction de la molalité totale en tensioactif (c'est-à-dire la concentration en tensioactif injecté durant l'expérience).

Les valeurs obtenues pour la CAC en fonction de la concentration en gélatine dans le système gélatine / SDS sont reportées dans le tableau IV-1:

C gélatine (% pds)	CAC (mmol.kg⁻¹)	CMC apparente (mmol.kg⁻¹)
0,01	2,36	8,02
0,03	3,75	9,7
0,05	4,55	9,7
0,07	5,55	10,3
0,09	5,92	10,9
0,1	5,98	10,3

Tableau IV-1: Résumé et comparaison des résultats obtenus par les mesures conductimétriques des différents systèmes SDS / gélatine.

On constate que la valeur de la CAC augmente avec la concentration en protéine. Cependant, le fait marquant est que cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration en protéine.

Nous rappelons que nous avons travaillé dans la gamme de concentrations en gélatine s'étendant de 0,01% pds à 0,1% pds : le polymère se situe dans le même régime de concentration, le régime dilué. Cependant, nous savons que l'ajout de tensioactif entraîne une dénaturation de la protéine. Par conséquent, les complexes gélatine / SDS « contiennent » probablement la protéine dans différents états conformationnels, ce qui pourrait expliquer l'évolution non proportionnelle de la CAC avec la concentration en gélatine.

IV – 3 – 2 – Mesures de turbidité : formation d'agrégats

La gélatine se trouve dans des conditions de pH inférieur à son point isoélectrique (pIE ~ 7,6), par conséquent elle porte une forte densité de groupements positifs qui constituent des sites de complexation pour les molécules de SDS. Les complexes SDS / gélatine, formés par interactions électrostatiques, précipitent d'autant plus que les chaînes alkyl du SDS augmentent le caractère hydrophobe.

La mesure de turbidité nous permet de déterminer les conditions de concentration pour lesquelles les complexes formés précipitent.

La figure IV-7 représente l'évolution de la tension normalisée U / U_0 d'une solution de gélatine 0,1% pds en fonction de la concentration totale en tensioactif dans le mélange.

La valeur de U / U_0 est directement corrélée à la turbidité de la solution.

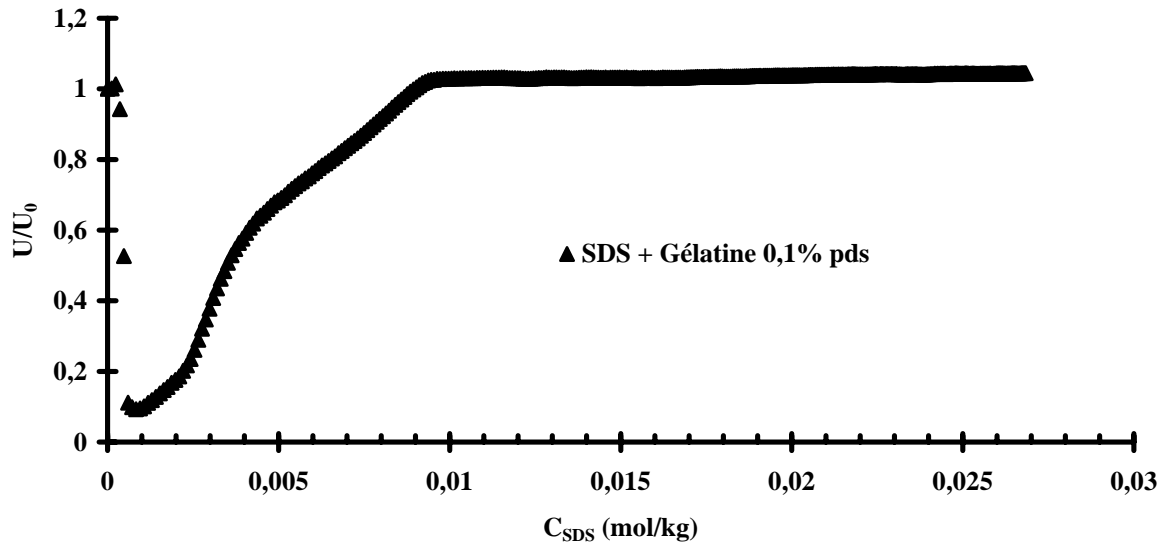


Figure IV-7 : Evolution de la turbidité du système SDS / gélatine 0,1% pds en fonction de la concentration totale en SDS dans le milieu.

Les courbes correspondant aux concentrations inférieures en gélatine présentent la même allure que celle pour le système gélatine 0,1% pds / SDS (cf. Figures IV-10 et IV-11).

Nous notons plusieurs points particuliers sur cette courbe, plus particulièrement sur la figure IV-8 qui est un agrandissement de la figure IV-7 dans le domaine $0 - 3 \text{ mmol.kg}^{-1}$.

Au début des expériences, avant tout ajout de tensioactif, les solutions de gélatine sont limpides ($U / U_0 = 1$). Aux très faibles concentrations en tensioactif ($< 0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$), on observe un plateau qui correspond à la zone de neutralisation charge à charge ; les molécules de tensioactif viennent se complexer sur les groupements cationiques de la gélatine sans pour autant modifier la turbidité de la solution.

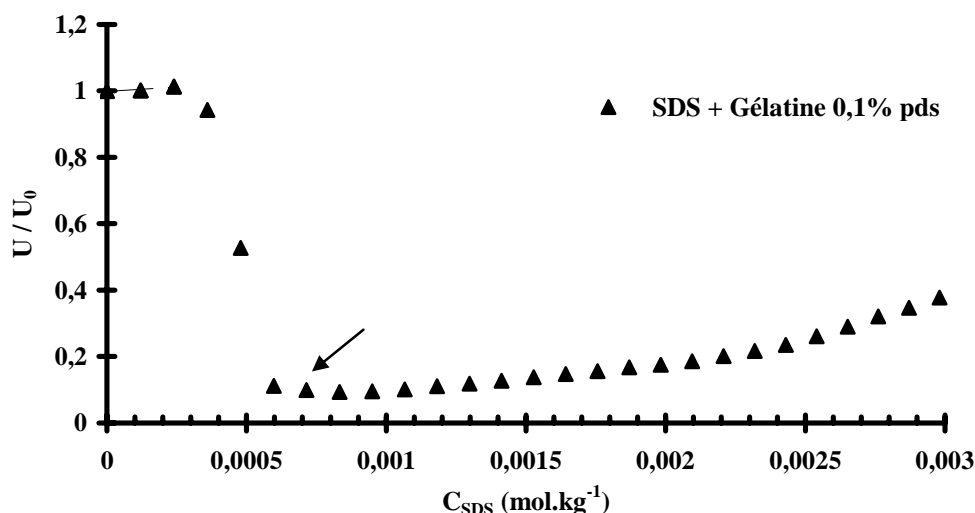


Figure IV-8: Mise en évidence du plateau correspondant à la neutralisation électrostatique aux faibles concentrations en SDS pour le système SDS / Gélatine 0,1% pds.

A la fin du plateau, on observe alors une forte augmentation de la turbidité indiquant que les complexes gélatine / SDS formés précipitent.

Le maximum de turbidité (repéré par la flèche, Figure IV-8) correspond donc au maximum d'agrégats en solution mais aussi indique la concentration en SDS à partir de laquelle on observe une redissolution des agrégats (augmentation à nouveau de U / U_0). La redissolution des agrégats se produit sur un large domaine de concentration en SDS ($0,6 \text{ mmol.kg}^{-1} - 9 \text{ mmol.kg}^{-1}$, cf. Figure IV-7).

La fin de la redissolution (9 mmol.kg^{-1}) est marquée par la présence d'un plateau se situant à une valeur de turbidité égale à celle du début de l'expérience (cf. Figure IV-9), signe que la solution est redevenue complètement limpide. A ce moment, des micelles de tensioactif (non complexées au polymère) se forment en solution.

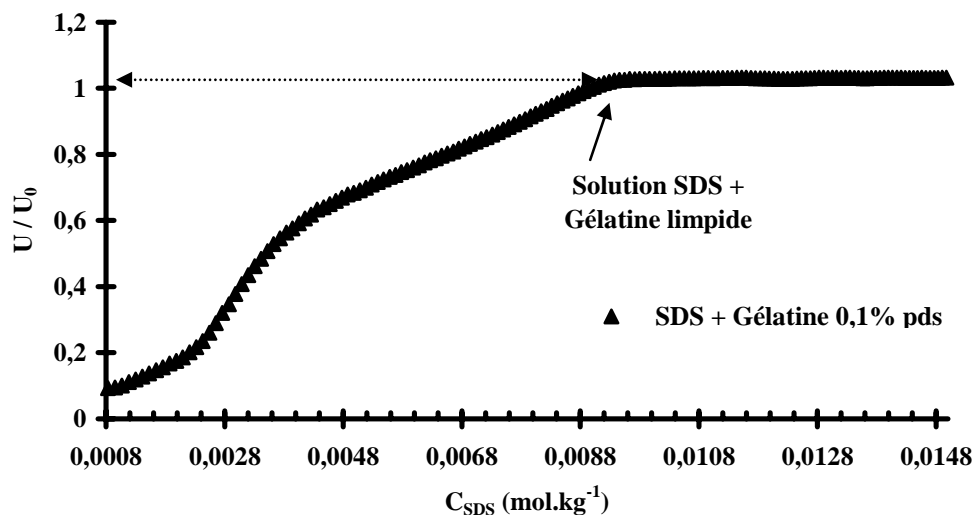


Figure IV-9: Mise en évidence de la resolubilisation totale des complexes SDS / gélatine 0,1 % pds aux fortes concentrations en SDS..

Sur la figure IV-10, nous pouvons observer l'effet de la concentration en gélatine sur la turbidité des solutions.

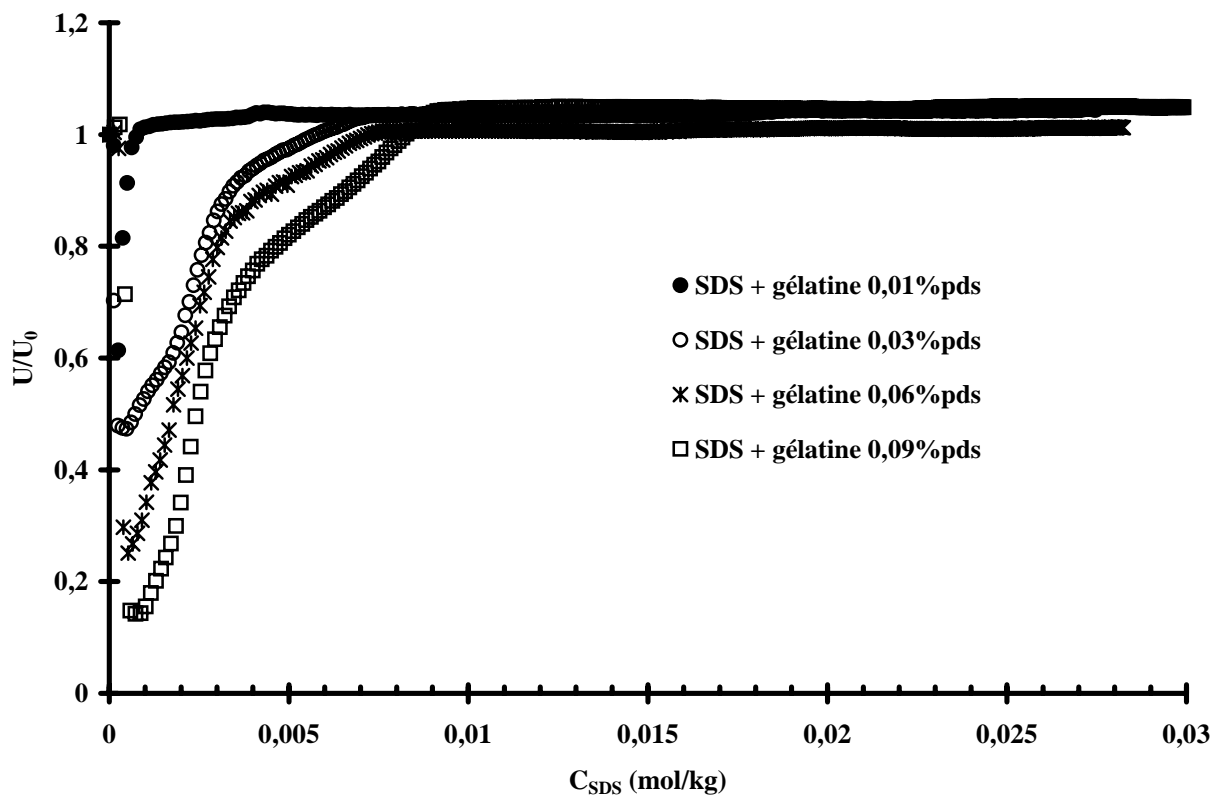


Figure IV-10 : Comparaison de l'évolution de la turbidité de différents systèmes SDS / gélatine à différentes concentrations en gélatine en fonction de la concentration totale en SDS dans le milieu.

D'une manière générale, on remarque que lorsque la concentration en gélatine augmente, le plateau initial correspondant à la neutralisation charge à charge occupe une plus grande zone de concentration en SDS (Figure IV-11). Ceci est en accord avec l'évolution des CAC déterminées précédemment par conductimétrie en fonction de la concentration en gélatine.

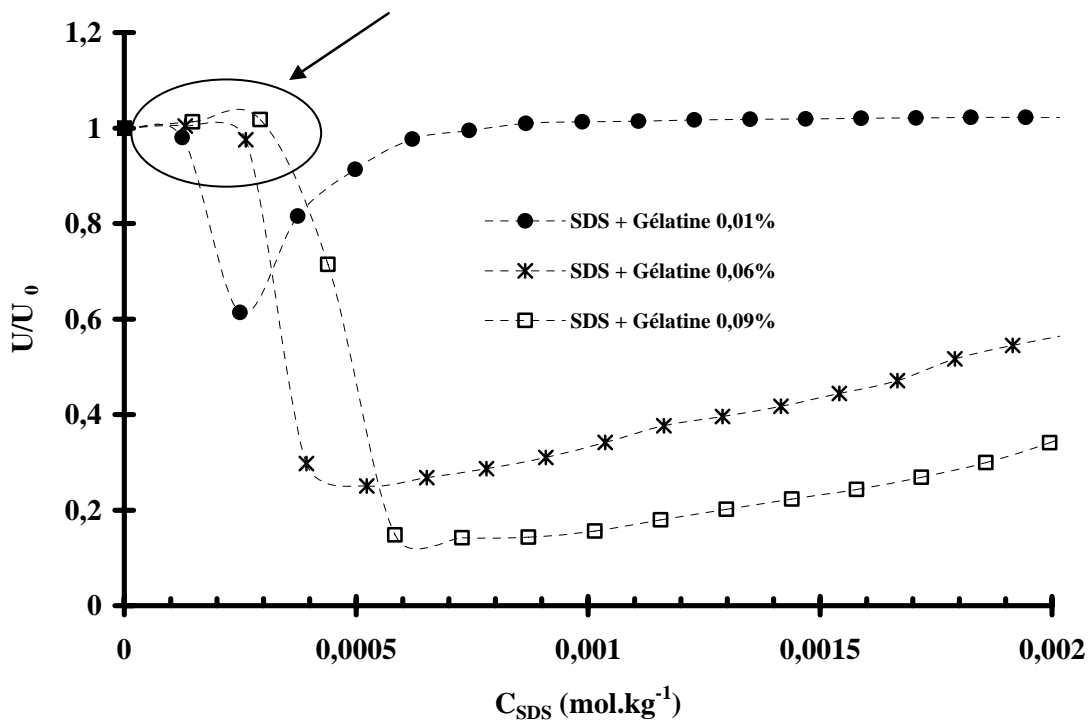


Figure IV-11: Agrandissement de la figure III-10 dans le domaine des faibles concentrations en SDS.

Afin de vérifier où se situe la valeur de la CAC sur les courbes de turbidité et de conductimétrie, nous avons comparé nos mesures conductimétriques à ces mesures de turbidité en prenant pour exemples les systèmes SDS / gélatine 0,07% pds et 0,1% pds (Figures IV-12 et IV-13).

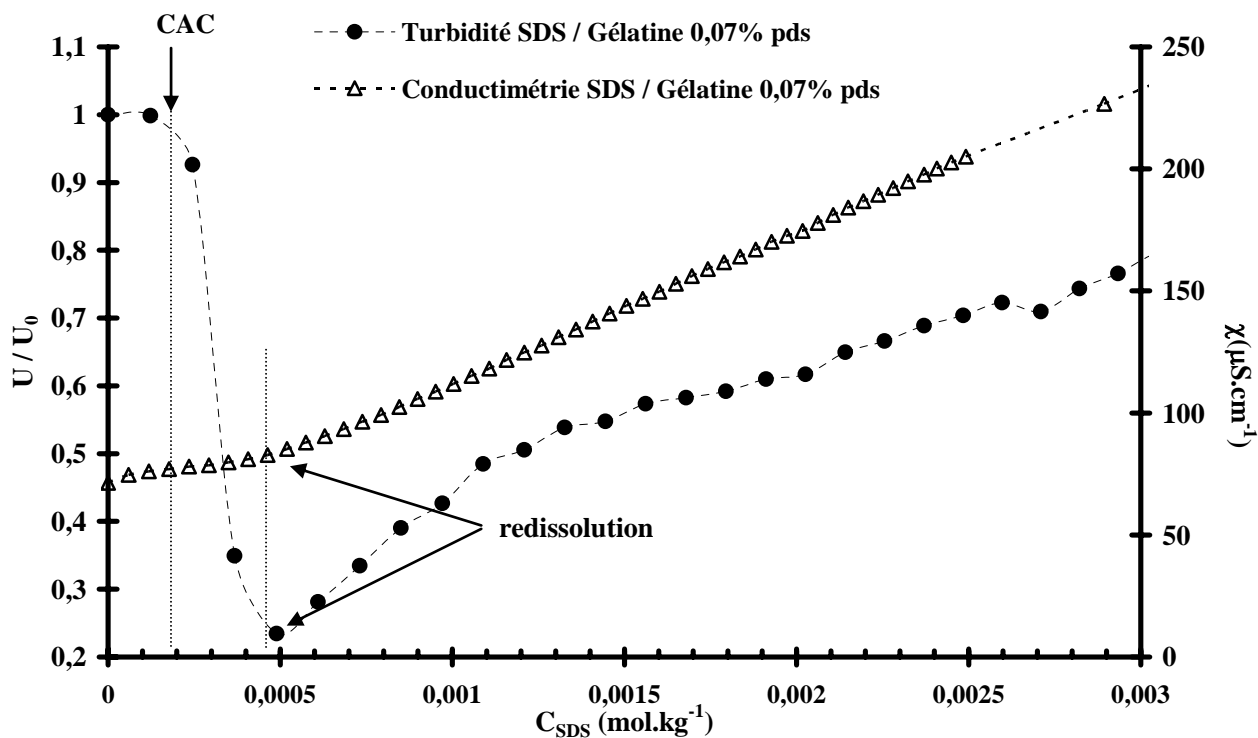


Figure IV-12: Comparaison des mesures turbidimétriques et conductimétriques pour le systèmes SDS / gélatine 0,07% pds.

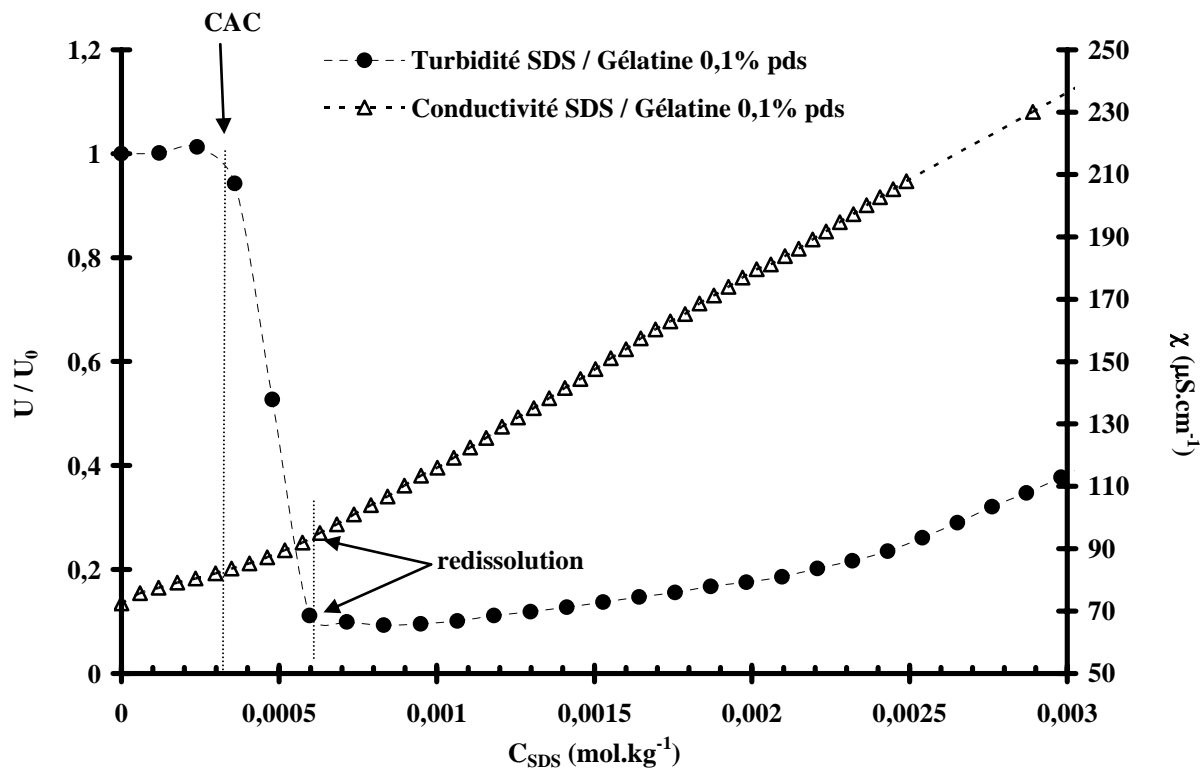


Figure IV-13 : Comparaison des mesures turbidimétriques et conductimétriques pour le systèmes SDS / gélatine 0,1% pds.

Selon les figures IV-12 et IV-13, on remarque que la fin du plateau précédant la précipitation des complexes SDS / gélatine (brusque augmentation de la turbidité) ne correspond pas à la cassure déterminée par les mesures de conductivité. Selon cette comparaison, la valeur de la cassure en conductimétrie coïncide avec le minimum de turbidité et par conséquent le début de la resolubilisation des complexes SDS / gélatine.

Le plateau relevé aux faibles concentrations en SDS (turbidimétrie) illustre la neutralisation électrostatique qui mène bien à la précipitation des complexes. La fin de ce plateau correspond à la CAC. En effet, la précipitation se produit pour des complexes hydrophobes donc à des concentrations en SDS au moins égales à la CAC. Il n'est pas possible que la CAC puisse être marquée par le début de resolubilisation comme pourraient le montrer les courbes conductimétriques.

La ré - augmentation de la turbidité prouve qu'il y a resolubilisation des complexes formés ; cette resolubilisation est due à un deuxième processus de complexation. Le tensioactif ajouté dans le milieu pénètre dans les agrégats de type micellaires formés sur la protéine (interactions hydrophobes). Il y a alors un nouveau déroulement de la protéine et des agrégats de tensioactif de type micellaire se forment sur la protéine.

Le système est donc composé de micelles chargées négativement liées à la chaîne protéique. La charge négative des micelles permet la resolubilisation du système.

Cette redissolution correspond à la cassure que nous avons interprétée comme étant la CAC en conductimétrie.

En relevant les valeurs minimales de tension normalisées (correspondant au début de la redissolution) en fonction de la concentration en gélatine, on obtient la courbe suivante (Figure IV-14):

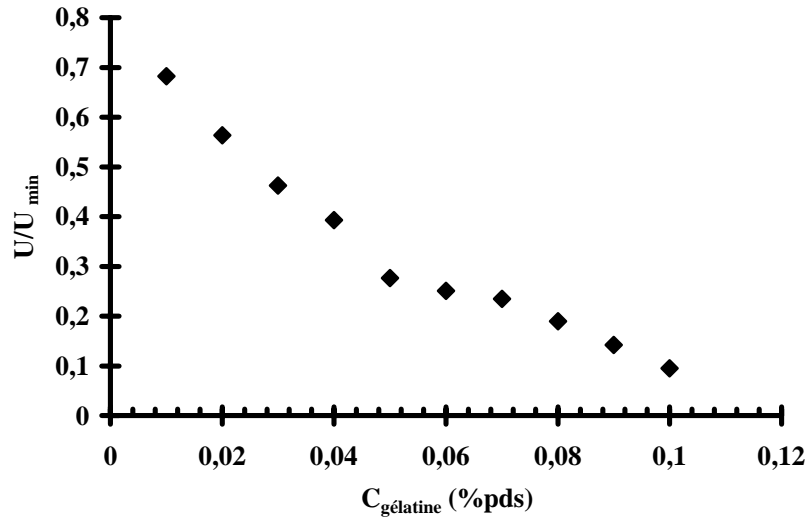


Figure IV-14 : Représentation des minima de tension normalisée en fonction de la concentration en gélatine.

La courbe a une allure décroissante : lorsque la concentration en gélatine augmente, on observe un déplacement du minimum de tension normalisée vers les plus faibles valeurs de U / U_0 . Autrement dit, la solution est de plus en plus turbide : il se forme un plus grand nombre d'agrégats ou des agrégats plus gros.

Par ailleurs, nous remarquons qu'il existe deux pentes différentes : pour les concentrations s'étendant de 0,01% pds à 0,05% pds et pour les concentrations s'étendant de 0,06% pds à 0,1% pds. Nous pourrions attribuer ces différences de pente à l'existence de deux types différents d'agrégats selon la gamme de concentration en gélatine considérée. Bien que demeurant dans le régime dilué, il est fort probable que la protéine change de conformation à partir d'une concentration donnée.

Les principaux résultats des mesures de turbidité sont reportés dans le tableau IV-2 :

C_{gélatine} (% pds)	CAC (mmol.kg⁻¹)	Début redissolution (mmol.kg⁻¹)
0,01	0,125	0,236
0,03	0,13	0,375
0,05	0,134	0,455
0,07	0,245	0,555
0,09	0,293	0,592
0,1	0,31	0,598

Tableau IV-2 : Principaux résultats obtenus par les mesures de turbidité.

Le principal résultat obtenu à partir de ces mesures est que la cassure déterminée par la conductimétrie aux faibles concentrations en tensioactif ne correspond pas à la CAC mais au début de la redissolution des complexes SDS / gélatine. Par contre il est probable que la turbidimétrie nous permet de définir de façon précise les valeurs de la CAC (fin du premier plateau de neutralisation). La CAC augmente avec la concentration en polymère mais pas de façon proportionnelle du fait du changement de conformation de la protéine (dénaturation) en fonction de la concentration en SDS.

Sur la figure IV-15, nous avons reporté l'évolution de la CAC en fonction de la concentration en gélatine :

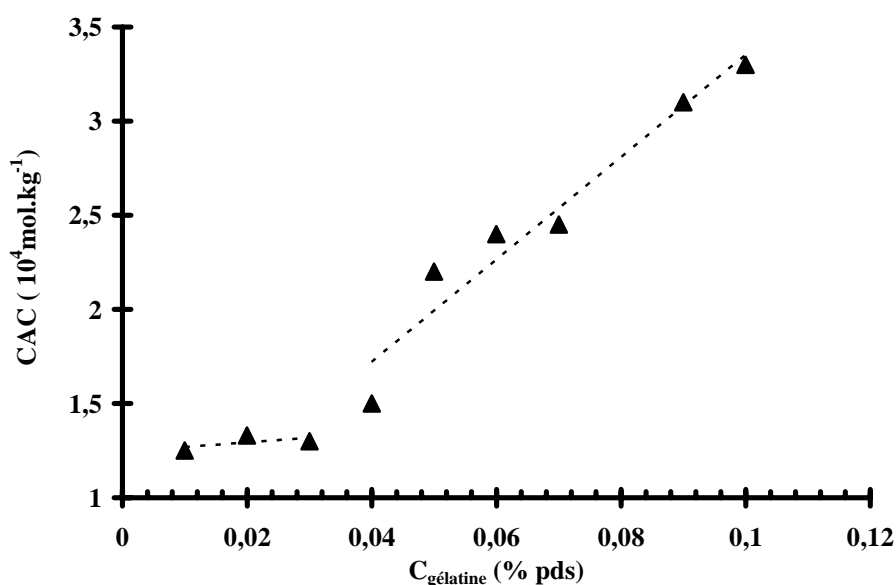


Figure IV-15 : Evolution de la CAC en fonction de la concentration en gélatine.

La figure IV-15 met également en évidence deux domaines de concentration présentant des pentes différentes. Nous supposons que cela est lié à un changement de conformation de la protéine bien que l'on demeure dans le régime dilué de concentration.

IV – 3 – 3 – Isothermes de complexation du SDS à la gélatine

L'intérêt essentiel de ces isothermes est de nous permettre de connaître les quantités réelles de tensioactif liées au polymère.

i – Dilution du SDS dans le solvant HCl pH4 : Calibration

L'allure des courbes de calibration obtenues ici sont identiques à celles décrites aux paragraphes II-3-2 et III-3-2.

i – Système gélatine 0,01% pds / SDS

Remarque : nous avons tout d'abord vérifié que la gélatine ne s'adsorbe pas sur l'électrode. En effet, en absence de SDS, les différences de potentiel relevées pour la gélatine et pour le solvant pur sont similaires.

La figure IV-16 présente l'isotherme de complexation du SDS par la gélatine à la concentration de 0,01% pds. Il s'agit de la représentation de la quantité de SDS liée par gramme de gélatine (Γ) en fonction de la concentration en SDS libre (non fixé au polymère).

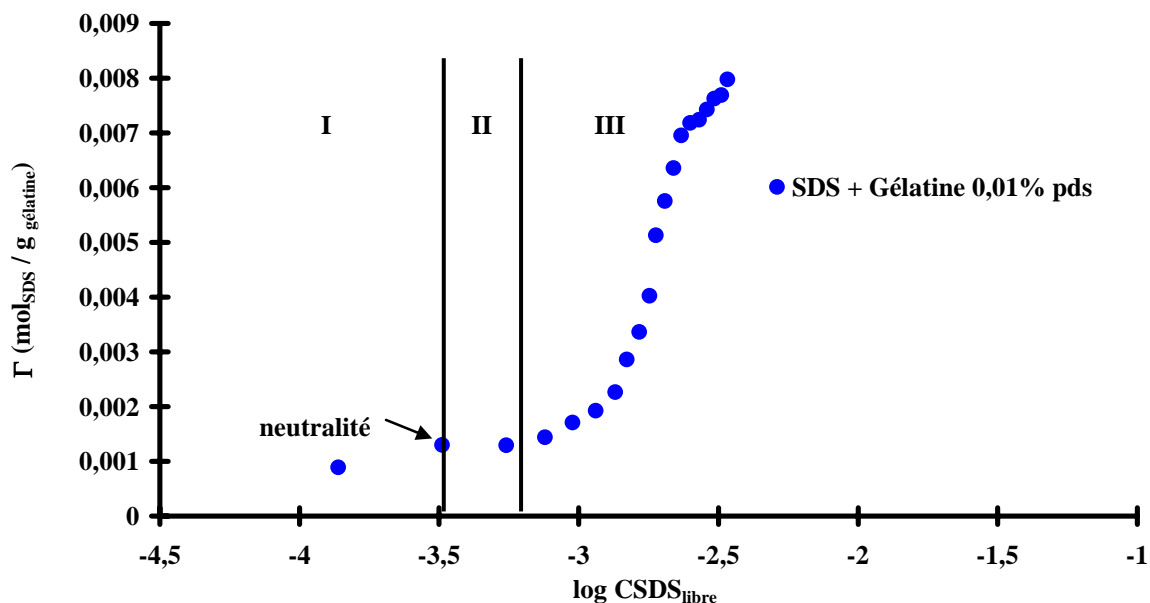


Figure IV-16 : Isotherme de complexation du SDS à la gélatine 0,01% pds.

Cette isotherme présente l'allure classique des isothermes de complexation d'un tensioactif à une protéine de charge opposée [13, 14, 91].

On y distingue trois régions :

- I : une région de haute affinité de complexation du SDS sur les sites cationiques de la gélatine (interactions électrostatiques),
- II : un plateau de complexation anti – coopérative,
- III : une région de complexation coopérative à mesure que la concentration en SDS libre approche la valeur de la CMC et qui atteint la saturation. C'est dans cette région que se produit typiquement la redissolution de protéine.

La complexation initiale des tensioactifs à la gélatine aboutit à la formation d'un complexe qui précipite à de très faibles concentrations en SDS (région I). La précipitation de complexe est repérée par le début du plateau sur l'isotherme, ce qui correspond à une quantité $\Gamma \approx 1,3$ mmol_{SDS} / g_{gélatine}, soit un ratio $\frac{[SDS]}{[Gélatine]} \approx 1,78$ (130 molécules de SDS par gramme de gélatine) Il y a saturation des sites de haute – énergie de la protéine par les monomères de tensioactif qui aboutit à la précipitation des complexes (région II).

Enfin, aux concentrations plus élevées en tensioactif (région III), il y a redissolution des précipités (car cela correspond à la ré – augmentation de la valeur U / U_0 en turbidimétrie). Le maximum à la saturation est alors de $\Gamma \approx 8 \text{ mmol}_{\text{SDS}} / \text{g}_{\text{gélatine}}$ (800 molécules de SDS par gramme de gélatine).

ii – Effet de la concentration en gélatine

La figure IV-17 représente les isothermes de complexation du SDS à la gélatine à différentes concentrations. Qualitativement, les isothermes ont la même allure (décrite précédemment).

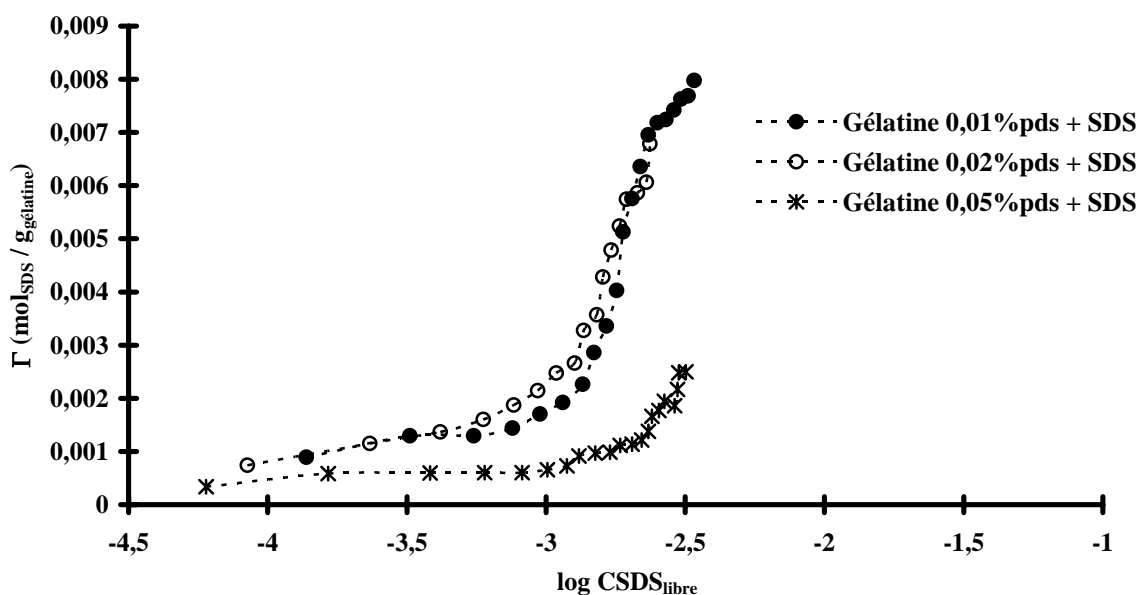


Figure IV-17 : Isothermes de complexation du SDS à la gélatine à différentes concentrations

Le tableau IV-3 présente une synthèse des résultats obtenus à partir des isothermes de complexation.

$C_{\text{gélatine}}$ (%pds)	$CS_{\text{SDS}}^{\text{totale neutralité (fin zone I)}}$ (mmol.kg ⁻¹)	$\Gamma_{\text{saturation}}$ (mmol _{SDS} /g _{gélatine})
0,01	0,23	8
0,02	0,344	6,8
0,05	0,452	3,7

Tableau IV-3: Comparaison des résultats obtenus à partir des isothermes de complexation du SDS à la gélatine à différentes concentrations.

On remarque que les valeurs de Γ correspondant à la saturation des sites de haute – énergie de la protéine (région I) diminuent avec l’augmentation de la concentration en gélatine de même que les valeurs correspondant à la saturation maximale (région III).

Par ailleurs, les concentrations totales en SDS correspondant à la saturation des sites haute - énergie corroborent les valeurs de début de redissolution déterminées par conductimétrie et turbidimétrie.

En résumé, cette étude de l’effet de la concentration en polymère nous a permis de mettre en évidence que la quantité de complexes formés à la CAC par les associations SDS / gélatine augmente avec la concentration en polymère.

Par ailleurs, l’établissement d’isothermes de complexation nous permet d’expliquer le plateau observé entre la CAC et la concentration C_2 sur les isothermes d’adsorption à l’interface L / G (Figure III-3). Ce plateau ne correspond pas à une saturation de la gélatine par le SDS. En effet, en comparant les deux évolutions obtenues (Figure III-18), on remarque que la zone de redissolution de la gélatine (région III) coïncide avec le début de ce plateau. Ainsi au moment même où les SPECS placés à l’interface précipiteraient, il y a redissolution de la protéine et donc complexation de nouveaux monomères de tensioactif d’où une augmentation de l’hydrophobie et l’existence du plateau.

La réalisation de l’isotherme d’adsorption à l’interface liquide / gaz, nous permet d’établir que les complexes formés entre le SDS et la gélatine à la concentration de 0,01% pds sont amphiphiles jusqu’à la concentration de fin des interactions (C_2) entre les deux agents.

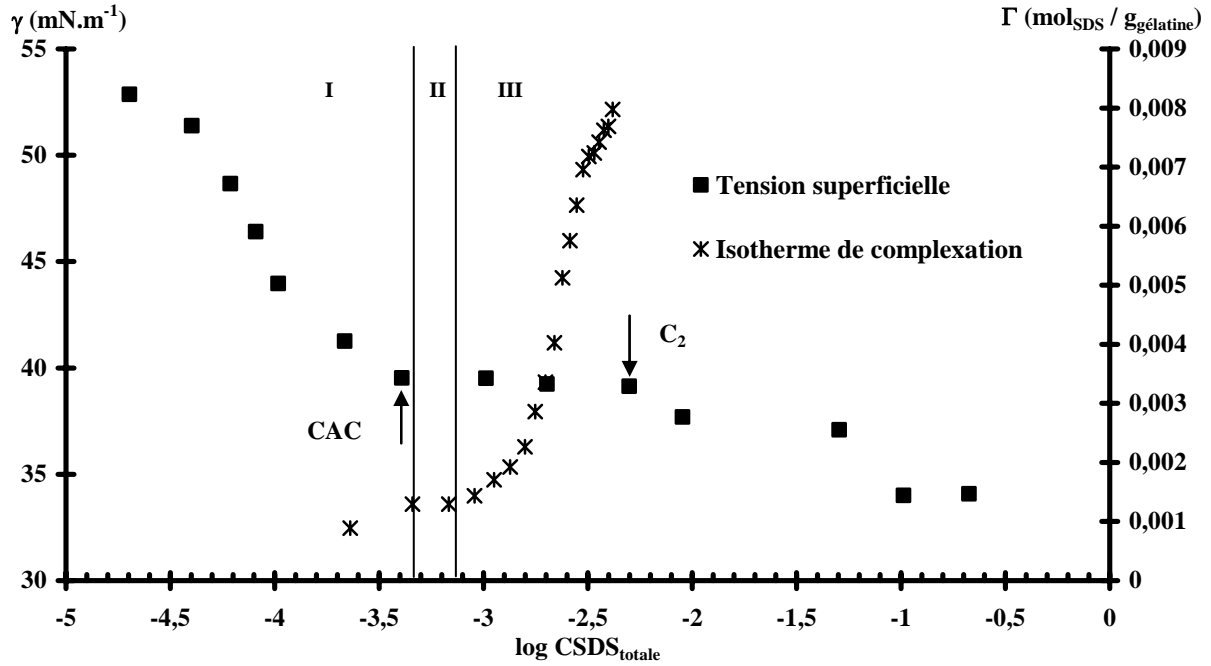


Figure IV-18 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption du système SDS/gélatine 0,01%*pds* et de l'isotherme de complexation du même système

Un autre résultat principal des mesures de complexation est que plus la concentration en polymère augmente et moins les quantités de tensioactif adsorbées ($\Gamma_{neutralité}$ et $\Gamma_{saturation}$) sont importantes.

Ceci serait li e aux interactions électrostatiques entre les micelles. La complexation de multiples micelles chargées sur un simple brin de gélatine devient de plus en plus difficile à mesure que le nombre de micelles augmente à cause de la répulsion de charges.

Avec chaque micelle complexée, un nombre significatif de charges négatives est également ajouté. Certaines de ces charges sont écrantées par les contre – ions associ es ou par l'association avec les groupements charg es de la gélatine. Ainsi, chaque micelle augmente la charge effective sur un brin de gélatine et cette augmentation de densité de charge négative réduit l'affinité du complexe résultant pour d'autres associations micellaires. D'ou les valeurs de Γ qui diminuent lorsque les concentrations en gélatine augmentent.

V - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié trois systèmes polyélectrolyte / tensioactif sans changer la nature du tensioactif, ce qui nous permet de bien différencier le comportement de chacun des polyélectrolytes.

V – 1 – COMPARAISON DU SYSTEME SDS / GELATINE AU SYSTEME SDS / CHITOSANE

La principale différence entre ces deux systèmes est évidente en comparant les isothermes de complexation : il existe deux processus de complexation forte du SDS avec la gélatine, tandis qu'il n'existe qu'un seul avec le chitosane (le palier observé sur les isothermes de complexation rend compte d'une complexation très faible). La redissolution de la protéine est à l'origine de ce deuxième processus de complexation forte. Cette redissolution est en fait un déploiement de la molécule de gélatine par intrusion de monomères de tensioactif dans les agrégats mixtes se situant sur la protéine (interactions hydrophobes). Ces agrégats augmentent en taille avec la concentration en tensioactif et cela contribue à davantage de répulsion électrostatique d'où un certain étirement de la protéine. Ainsi, dans la mesure où davantage de molécules de SDS sont consommées par la protéine par rapport au polymère (chitosane), il est normal que les CMC apparentes observées dans le cas de l'interaction SDS / gélatine connaissent de tels écarts avec la valeur de la CMC du tensioactif pur. Cette même raison explique pourquoi la zone de complexation coopérative se situe à des concentrations en SDS supérieures à celles de la zone de haute – énergie.

Mis à part cette différence, nous n'avons pas observé d'autre similarité entre ces deux systèmes ainsi qu'entre les systèmes SDS / gélatine et SDS / chitosane alkylé. Cependant, les études bibliographiques sur les systèmes SDS / gélatine sont très nombreuses et les résultats obtenus pour ce système nous ont permis de valider la caractérisation des systèmes contenant les polysaccharides.

V – 2 – COMPARAISON DU SYSTEME SDS / CHITOSANE AU SYSTEME SDS / CHITOSANE**ALKYLE**

La comparaison de ces deux systèmes a pour principal objectif de mettre en évidence le rôle des chaînes alkyl quant à l'interaction avec le tensioactif de charge opposée.

Mise en évidence des différences entre les deux mécanismes d'interaction :

Nos études sur ces deux systèmes ont permis de mettre en évidence la différence de mécanisme de complexation avec le SDS.

Si l'on veut schématiser ces différences d'interaction, le plus simple est de représenter les isothermes de complexation obtenues pour ces deux types de polymère (il s'agit d'isothermes non quantifiées dans la mesure où nous allons simplement argumenter du point de vue qualitatif).

Sur la figure V-1 est représentée l'isotherme de complexation qualitative du SDS au chitosane natif :

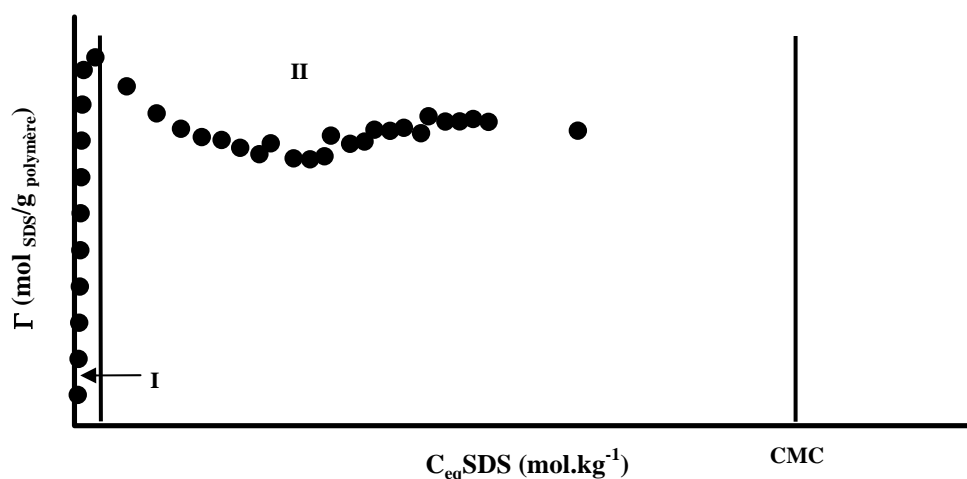


Figure V-1 : Isotherme de complexation qualitative du SDS au chitosane non modifié.

La région I (segment vertical) rend compte de la forte affinité électrostatique entre le SDS et le polyélectrolyte dans le domaine des très faibles concentrations en tensioactif. Le pseudo plateau observé par la suite (région II) est caractéristique d'une très faible complexation du SDS sur le chitosane.

La figure V-2 présente l'isotherme de complexation qualitative du SDS au chitosane alkylé (modifié hydrophobe) :

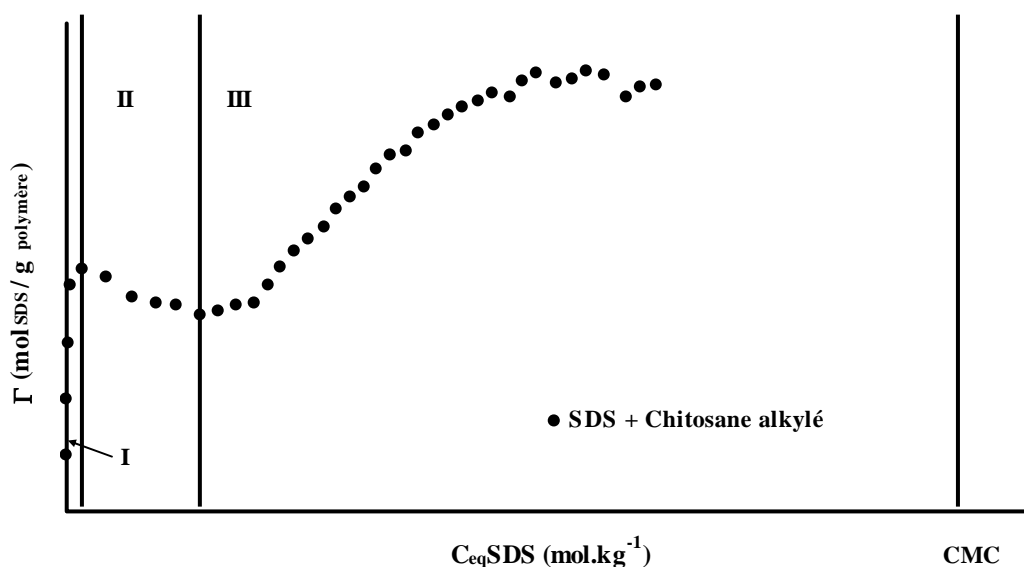


Figure V-2: Isotherme de complexation qualitative du SDS au chitosane alkylé

Au tout début de la complexation, de façon similaire à l'interaction SDS / polyélectrolyte, on note une très forte affinité électrostatique (région I, segment vertical).

Nous pouvons supposer que l'affinité des micelles mixtes formées à la CAC pour le tensioactif varie de façon significative tout au long de l'isotherme. Lorsque que la concentration de SDS à l'équilibre est proche de la CMC, les molécules de tensioactif ajouté se complexent aux SPECS. Dans la région intermédiaire, cependant, les molécules de tensioactif restent principalement sous forme de monomères libres en solution et la complexation du tensioactif au polymère demeure très faible.

Au vu de ces isothermes de complexation qualitatives, nous pouvons affirmer que dans le cas du système SDS / polyélectrolyte, il se produit un seul processus de complexation forte suivie d'une très faible resolubilisation, tandis que dans le cas du système SDS / polyélectrolyte modifié hydrophobe, il y a deux processus de complexation et le deuxième processus de complexation est vraisemblablement lié à la présence des chaînes alkyl greffées sur le polymère.

En résumé, l'hydrophobie apportée par le greffage chimique de chaînes alkyl sur le chitosane modifie fondamentalement le comportement de celui – ci à l'interface liquide / gaz mais également en solution. La présence de ces chaînes alkyl a également une influence sur la complexation du SDS au polyélectrolyte dans la mesure où des forces attractives additionnelles apparaissent et favorisent leur agrégation mutuelle. D'ailleurs en observant les valeurs des CAC obtenues pour ces deux systèmes, on remarque que les CAC correspondant au système SDS / chitosane alkylé sont inférieures à celles déterminées pour le système SDS / chitosane non modifié. L'hydrophobie apportée par les chaînes alkyl favorise l'interaction coopérative entre les chaînes alkyl des monomères de tensioactif complexés électrostatiquement sur le polymère.

Remarque : dans le cas du système chitosane non modifié / SDS, à la CAC, il se produit une complexation coopérative de nature purement électrostatique et l'effet du polyélectrolyte est essentiellement de se comporter comme un contre –ion multivalent du tensioactif ce qui a pour conséquence de fortement abaisser la CMC.

Ainsi tout au long de cette étude nous avons commis un abus de langage en appelant les agrégats formés à la CAC des micelles mixtes, même si ce terme est largement répandu dans la littérature. Pour être plus rigoureux, nous considérons que ce terme de micelles mixtes devrait être réservé à la qualification d'agrégats micellaires constitués de plusieurs espèces moléculaires, comme c'est le cas du système chitosane alkylé / SDS.

V – 3 – APPLICATION DES SYTEMES SDS / POLYSACCHARIDES A L'ENCAPSULATION PAR COACERVATION COMPLEXE

L'établissement des isothermes d'adsorption à l'interface L / G ainsi que la détermination des ratios ioniques correspondant aux valeurs de concentrations critiques d'agrégation nous permettent d'établir l'éligibilité des systèmes SDS / chitosane et SDS / chitosane alkylé comme matériaux formant les parois des micro – capsules synthétisées par coacervation complexe.

Il apparaît que la concentration en polymère de 0,01% pds (selon nos conditions de pH) serait une concentration optimale pour la formation d'agrégats neutres et amphiphiles (jusqu'à la CAC) avec le tensioactif.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nos études sur ces trois systèmes SDS / polyélectrolytes de charges opposées nous mènent à la même conclusion : les polyélectrolytes, naturels comme synthétiques, interagissent très fortement avec les tensioactifs chargés opposés. Le début de l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyl du tensioactif se produit à la concentration critique d'agrégation (CAC) qui est très inférieure à la concentration critique micellaire (CMC) du tensioactif. Si l'on prend en compte la forte tendance des tensioactifs à s'auto – associer, la complexation polymère – tensioactif est essentiellement une micellisation du tensioactif en présence du polymère et par conséquent la CAC représente la CMC du tensioactif en présence du polymère. Comme nous l'avons mis en évidence, la CAC de ces complexes SDS / polyélectrolytes est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la CMC.

La CAC augmente avec les concentrations en polyélectrolyte ce qui différencie ces systèmes du comportement des systèmes polymère non chargé / tensioactif où la CAC diminue très faiblement et ne dépend que très peu de la concentration en polymère.

Les principales interactions entre les polyélectrolytes et les tensioactifs chargés opposés sont (1) les interactions électrostatiques, (2) les interactions hydrophobes et (3) la solvation du polymère et des têtes polaires du tensioactif. Peu de recherches ont été menées à propos de l'effet de la solvation sur les interactions polymère / tensioactif, mais les propriétés générales des systèmes polymères / tensioactif peuvent être comprises qualitativement en admettant que seules les interactions hydrophobes et électrostatiques sont d'importance.

Dans ce travail, nous n'avons pas étudié l'effet de sel ni celui du contre – ion associé à ces polymères. Bien évidemment, les profils des interactions seraient fondamentalement changés en présence de sel du fait de l'écrantage partiel ou total (selon les quantités de sel) des charges des polymères.

En ce qui concerne l'application de ces systèmes en tant que matériaux encapsulants, nous avons pu identifier pour chacun d'eux les conditions de solubilité et d'hydrophobie. Le paramètre le plus important qui influe sur l'application de ces systèmes à l'encapsulation est le ratio molaire.

Il est tentant de considérer nos complexes SDS / chitosane comme des « objets » d'hydrophobie donnée, et plus précisément, comme des polyélectrolytes substitués avec des

queues pendantes hydrophobes. Dans ce cas, la substitution est physique et d'origine électrostatique. Cependant, ce genre de polyélectrolyte modifié hydrophobe peut aussi être synthétisé chimiquement, ce qui est le cas du chitosane alkylé que nous avons étudié. Dans ce cas, les liaisons entre le squelette chargé et les queues pendantes sont covalentes. Le chitosane alkylé que nous avons étudié présente un taux de substitution de $\sim 6,8\%$ et les chaînes alkyl greffées sont en C_{12} .

Nous pouvons faire varier l'hydrophobie de nos complexes SDS / chitosane en modifiant la concentration en tensioactif ou en utilisant des tensioactifs ayant des queues hydrophobes de taille variable. Le tensioactif utilisé dans cette étude est le SDS qui présente une chaîne alkyl de la même longueur que celle des chaînes greffées au polyélectrolyte (C_{12}). Nous avons mené une étude où nous avons fait varier la concentration en tensioactif.

Une des principales différences entre ces deux types de polyélectrolytes hydrophobes est l'ordre de grandeur des énergies des liaisons mises en jeu : dans le cas d'une substitution chimique, les liaisons covalentes ont des énergies de l'ordre de la centaine de kT alors que les complexes polyélectrolytes / tensioactif mettent en jeu des liaisons électrostatiques, de l'ordre de la dizaine de kT .

La deuxième différence est la répartition des chaînes pendantes hydrophobes : dans le cas des polymères synthétiques, elle est souhaitée aléatoire sur la chaîne, alors que dans le cas des complexes tensioactifs / polyélectrolytes, les molécules de tensioactif ont tendance à se fixer sur des sites adjacents du polyélectrolyte (association coopérative), de façon à optimiser les interactions hydrophobes entre molécules de tensioactifs.

Une étude intéressante serait de comparer le comportement de ces deux types de polyélectrolytes hydrophobes : d'un point de vue pratique d'une part, de façon à guider les formulateurs dans leurs choix quant à l'encapsulation) et d'un point de vue fondamental d'autre part, car ce problème soulève d'importantes questions sur les relations structure - propriétés des macromolécules tensioactives aux interfaces.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **D. Renard, P. Robert, L. Lavenant, D. Melcion, Y. Popineau, J. Guéguen, C. Duclairoir, E. Nakache, C. Sanchez and C. Schmitt**, "Biopolymeric colloidal carriers for encapsulation or controlled release applications", *International J. of Pharmaceutics* **2002**, 242: 163-166
- [2] **B. Nyström, A.-L. Kjoniksen and C. Iversen**, "Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity", *Adv. in colloids and Interface Sci.* **1999**, 79: 81-103
- [3] **Y. A. Shashkina, Y. D. Zarslov, V. A. Smirnov, O. E. Philippova, A. R. Khokhlov, T. A. Pryakhina and N. A. Churochkina**, "Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration", *Polymer* **2003**, 44: 2289-2293
- [4] **A. Sinquin, P. Hubert and E. Dellacherie**, "Amphiphilic derivatives of alginate: evidence for intra- and intermolecular hydrophobic associations in aqueous solution", *Langmuir* **1993**, 9: 3334-3337
- [5] **J. Desbrières**, "Autoassociative natural polymer derivatives: the alkylchitosans. Rheological behaviour and temperature stability", *Polymer* **2004**, 45: 3285-3295
- [6] **J. Desbrières, C. Martinez and M. Rinaudo**, "Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour", *International J. of Biol. Macromolecules* **1996**, 19: 21-28
- [7] **O. E. Philippova, E. V. Volkov, N. L. Sitnikova, A. R. Khokhlov, J. Desbrières and M. Rinaudo**, "Two types of hydrophobic aggregates in aqueous solutions of chitosan and its hydrophobic derivative", *Biomacromolecules* **2001**, 2: 483 - 490
- [8] **K. C. Taylor and H. A. Nasr-El-Din**, "Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review", *J. of Petroleum Science and Eng.* **1998**, 19: 265-280
- [9] **G. S. Manning**, "Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties", *J. of Chemical Phys.* **1969**, 51: 924 - 933
- [10] **G. S. Manning**, "Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. II. Self - diffusion of the small ions", *J. of Chemical Phys.* **1969**, 51: 934 - 938
- [11] **M. Rinaudo, Pavlov, G., Desbrières, J.**, "Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan", *Polymer* **1999**, 40: 7029 - 7032
- [12] **C. Larpent**, "Tensioactifs", **1995**:
- [13] **E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan**, "Interactions of surfactants with polymers and proteins", *C. R. C. Press* **1993**:
- [14] **J. C. T. Kwak**, "Polymer - Surfactant systems", *Dekker* **1998**:
- [15] **D. Y. Chu and J. K. Thomas**, "Effect of cationic surfactants on the conformational transition of poly(methacrylic acid)", *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108: 6270 - 6276
- [16] **A. J. Konop and R. H. Colby**, "Role of condensed counterions in the thermodynamics of surfactant micelle formation with and without oppositely charged polyelectrolytes", *Langmuir* **1999**, 15: 58 - 65
- [17] **E. D. Goddard, Hannan, R. B.**, "Cationic polymer / anionic surfactant interactions", *J. of Coll. Int. Sci.* **1976**, 55: 73 - 79
- [18] **N. Jain, S. Trabelsi, S. Guillot, D. McLoughlin, D. Langevin, P. Letellier and M. Turmine**, "Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolytes and cationic surfactants", *Langmuir* **2004**, 20: 8496 - 8503

- [19] **F. Guillemet and L. Piculell**, "Interactions in aqueous mixtures of hydrophobically modified polyelectrolyte and oppositely charged surfactant. Mixed micelles formation and associative phase separation", *J. Phys. Chem.* **1995**, 99: 9201-9209
- [20] **L. Piculell, F. Guillemet, K. Thuresson, V. Shubin and O. Ericsson**, "Binding of surfactants to hydrophobically modified polymers", *Adv. in colloids and Interface Sci.* **1996**, 63: 1-21
- [21] **L. Piculell, K. Thuresson and B. Lindman**, "Mixed solutions of surfactant and hydrophobically modified polymer", *Polymers for advanced technologies* **2001**, 12: 44 - 69
- [22] **T. Radeva**, "Physical chemistry of polyelectrolytes", *Dekker* **2001**:
- [23] **Y. Vinetsky and S. Magdassi**, "Formation and surface properties of microcapsules based on gelatin - sodium dodecyl sulphate interactions", *Colloid and Surf. A : Physicochem. and Engng Aspects* **1996**, 122: 227 - 235
- [24] **P. C. Griffiths, I. A. Fallis, P. Teerapornchaisit and I. Grillo**, "Hydrophobically modified gelatin and its interaction in aqueous solution with sodium dodecyl sulfate", *Langmuir* **2001**, 17: 2594 - 2601
- [25] **Y. Vinetsky and S. Magdassi**, "Microencapsulation by surfactant - gelatin insoluble complex : effect of pH and surfactant concentration", *J. of Colloid and Interface Sci.* **1997**, 189: 83 - 91
- [26] **S. Magdassi and Y. Vinetsky**, "Microencapsulation of O/W emulsions by formation of a protein - surfactant insoluble complex", *J. Microencapsulation* **1995**, 12: 537 - 545
- [27] **F. Xing, G. Cheng, B. Yang and L. Ma**, "Microencapsulation of Capsaicin by the complex coacervation of gelatin, acacia and tannins", *J. of Applied Polym. Sci* **2004**, 91: 2669 - 2675
- [28] **T. H. Whitesides and D. D. Miller**, "Interaction between photographic gelatin and sodium dodecyl sulfate", *Langmuir* **1994**, 10: 2899 - 2909
- [29] **E. D. Goddard**, "Interactions of surfactants with polymers and proteins", *CRC Press* **1992**:
- [30] **J. Kötz, S. Kosmella and T. Beitz**, "Self-assembled polyelectrolyte systems", *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26: 1199-1232
- [31] **J. Desbrières**, "Contribution of chitin derivatives to the modification of physicochemical properties of formulations", *Polym. int.* **2003**, 52: 494 - 499
- [32] **I. S. Chronakis and P. Alexandridis**, "Rheological properties of oppositely charged polyelectrolyte-surfactant mixtures: effect of polymer molecular weight and surfactant architecture", *Macromolecules* **2001**, 34: 5005-5018
- [33] **Y. Li and C. T. Kwak**, "Rheology and binding studies in aqueous systems of hydrophobically modified acrylamide and acrylic acid copolymers and surfactants", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, 225: 169-180
- [34] **S. Panmai, R. K. Prud'homme and D. G. Peiffer**, "Rheology of hydrophobically modified polymers with spherical and rod-like surfactant micelles", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, 147: 3-15
- [35] **P. Roscigno, G. D'Auria, L. Falcigno, G. D'Errico and L. Paduano**, "Effect of the addition of a nonionic surfactant on the complex poly(asparagine) - cationic surfactant", *Langmuir* **2005**, 21: 8123 - 8130
- [36] **V. Babak, I. Lukina, G. Vikhoreva, J. Desbrières and M. Rinaudo**, "Interfacial properties of dynamic association between chitin derivatives and surfactants", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, 147: 139-148
- [37] **M. Thongngam and D. J. McClements**, "Influence of pH, ionic strength, and temperature on self - association and interactions of sodium dodecyl sulfate in the absence and presence of chitosan", *Langmuir* **2005**, 21: 79 - 86

- [38] **S. Dai, K. C. Tam and R. D. Jenkins**, "Binding characteristics of hydrophobic ethoxylated urethane (HEUR) and an anionic surfactant: microcalorimetry and Laser Light Scattering studies", *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105: 10189-10196
- [39] **G. Bai, L. M. N. B. F. Santos, M. Nichifor, A. Lopes and M. Bastos**, "Thermodynamics of the interaction between a hydrophobically modified polyelectrolyte and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution", *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108: 405-413
- [40] **S. Dai, K. C. Tam, E. Wyn-Jones and R. D. Jenkins**, "Isothermal titration calorimetric and electromotive force studies on binding interactions of hydrophobic ethoxylated urethane and sodium dodecyl sulfate of different molecular masses", *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108: 4979-4988
- [41] **M. Thongngam and D. J. McClements**, "Characterization of interactions between chitosan and an anionic surfactant", *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52: 987-991
- [42] **V. G. Babak, Skotnikova, E. A., Lukina, I. G., Pelletier, S., Hubert, P., Dellacherie, E.**, "Hydrophobically associating alginate derivatives : surface tension properties of their mixed aqueous solutions with oppositely charged surfactants", *J. of Coll. Int. Sci.* **2000**, 225: 505-510
- [43] **E. D. Goddard**, "Polymer / surfactant interaction: interfacial aspects", *J. of Coll. Int. Sci.* **2002**, 256: 228-235
- [44] **D. Voisin and B. Vincent**, "Flocculation in mixtures of cationic polyelectrolytes and anionic surfactants", *Adv. in colloids and Interface Sci.* **2003**, 106: 1-22
- [45] **S.-Y. Lin, T.-F. Wu and T. H.-. K.**, "Interfacial dynamics of a gelatin solution with surfactant", *Macromolecules* **2003**, 36: 8786 - 8795
- [46] **C. La Mesa**, "Polymer - surfactant and protein - surfactant interactions", *J. of Coll. Int. Sci.* **2005**, 286: 148 - 157
- [47] **G. Nizri and S. Magdassi**, "Solubilization of hydrophobic molecules in nanoparticles formed by polymer-surfactant interactions", *J. of Coll. Int. Sci.* **2005**, 291: 169 - 174
- [48] **A. G. S. Prado, J. L. Macedo, S. C. L. Dias and J. A. Dias**, "Calorimetric studies of the association of chitin and chitosan with sodium dodecyl sulfate", *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* **2004**:
- [49] **C. Buron, C. Filiatre, F. Membrey, A. Foissy and J. F. Argillier**, "Interactions between gelatin and sodium dodecyl sulphate: binding isotherm and solution properties", *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282: 446 - 453
- [50] **C. Stubenrauch, P.-A. Albouy, R. v. Klitzing and D. Langevin**, "Polymer/Surfactant complexes at the water/air interface: a surface tension and X-ray reflectivity study", *Langmuir* **2000**, 16: 3206-3213
- [51] **V. Babak, J. Desbrières and V. E. Tikhonov**, "Dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of a hydrophobically modified chitosan", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 255: 119 - 130
- [52] **V. Tomasic, A. Tomasic and N. Filipovic - Vincekovic**, "Interactions between dodecylammonium chloride and i - carrageenan", *J. of Coll. Int. Sci.* **2002**, 256: 462 - 471
- [53] **C. Monteux, Williams, C. E., Meunier, J., Anthony, O., Bergeron, V.**, "Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte / surfactant complexes at the air / water interface : formation of interfacial gels", *Langmuir* **2004**, 20: 57 - 63
- [54] **P. He, S. S. Davis and L. Illum**, "Chitosan microspheres prepared by spray-drying", *International J. of Pharmaceutics* **1999**, 187: 53-65
- [55] **Y. C. Huang, M. K. Yeh and C. H. Chiang**, "Formulation factors in preparing BTM-chitosan microspheres by spray drying method", *International J. of Pharmaceutics* **2002**, 242: 239-242

- [56] **X.-Y. Shi and T.-W. Tan**, "Preparation of chitosan/ethylcellulose complex microcapsule and its application in controlled release of vitamin D₁₂", *Biomaterials* **2002**, 23: 4469-4473
- [57] **J. Richard and J. P. Benoit**, "Microencapsulation", *Techniques de l'ingénieur Génie des procédés*:
- [58] **A. R. Bachtisi and C. Kiparissides**, "Synthesis and release studies of oil-containing poly(vinyl alcohol) microcapsules prepared by coacervation", *J. of Controlled release* **1996**, 38: 49-58
- [59] **Y. Vinetsky and S. Magdassi**, "Microencapsulation by surfactant-gelatin insoluble complex: effect of pH and surfactant concentration", *J. of Colloid and Interface Science* **1997**, 189: 83-91
- [60] **N. Angelova and D. Hunkeler**, "Permeability and stability of chitosan-based capsules: effect of preparation", *International J. of Pharmaceutics* **2002**, 242: 229-232
- [61] **M. A. Bayomi, S. A. Al-Suwayeh, A. M. El-Helw and A. F. Mesnad**, "Preparation of casein-chitosan microspheres containing diltiazem hydrochloride by an aqueous coacervation technique", *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1998**, 73: 187-192
- [62] **C. Remunan-Lopez and R. Bodmeier**, "Effect of formulation and process variables on the formation of chitosan-gelatin coacervates", *International J. of Pharmaceutics* **1996**, 135: 63-72
- [63] **C. Amiet-Charpentier, J. P. Benoit, P. Gadille and J. Richard**, "Preparation of rhizobacteria-containing polymer microparticles using a complex coacervation method", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, 144: 179-190
- [64] **K. S. Mayya, A. Bhattacharyya and J. F. Argillier**, "Micro - encapsulation by complex coacervation : influence of surfactant", *Polym. Int.* **2003**, 52: 644 - 647
- [65] **V. Babak, N. Kildeyeva and E. Merkovich**, "The production of chitosan-surfactant complex gel capsules for enzyme delivery":
- [66] **A. Carlsson, B. Lindman, T. Watanabe and K. Shirahama**, "Polymer-Surfactant interactions. Binding of N-tetradecylpyridinium bromide to ethyl(hydroxyethyl)cellulose", *Langmuir* **1989**, 5: 1250-1252
- [67] **M. Kasseh**, "Interactions en phase aqueuse de copolymères acrylamide - co - 2 - acrylamido - 2 - methyl propane sulfonate de sodium avec des sels d'ammoniums quaternaires alkylés en présence ou en absence de submicroparticules de silice." *Thèse de Doctorat* **2002**:
- [68] **A. Siquin, P. Hubert, P. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie**, "Rheological properties of semi - dilute aqueous solutions of hydrophobically modified propylene glycol alginate derivatives", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, 112: 193 - 200
- [69] **J. Desbrières**, "Chitine et chitosane", *L'actualité chimique* **2002**:
- [70] **M. N. V. Ravi Kumar**, "A review of chitin and chitosan applications", *Reactive & Functional polymers* **2000**, 46: 1-27
- [71] **J. Brugnetto, J. Desbrières, G. Roberts and M. Rinaudo**, "Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography", *Polymer* **2001**, 42: 9921 - 9927
- [72] **J. Brugnetto, J. lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles - Monal, J. Desbrières and M. Rinaudo**, "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization", *Polymer* **2001**, 42: 3569 - 3580
- [73] **G. Berth and H. Dautzenberg**, "The degree of acetylation of chitosans and its effect on the chain conformation in aqueous solution", *Carbohydrate Polymers* **2002**, 47: 39 - 51
- [74] **M. N. V. Ravi Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa and A. J. Domb**, "Chitosan chemistry and pharmaceuticals perspectives", *Chem. Rev.* **2004**, 104: 6017 - 6084

- [75] **R. Hejazi and M. Amiji**, "Chitosan-based gastrointestinal delivery systems", *J. of Controlled release* **2003**, 89: 151-165
- [76] **J. A. Ko, H. J. Park, S. J. Hwang, J. B. Park and J. S. Lee**, "Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery", *International J. of Pharmaceutics* **2002**, 249: 165 - 174
- [77] **R. Gref, V. Babak, P. Bouillot, I. Lukina, M. Bodorev and E. Dellacherie**, "Interfacial and emulsion stabilising properties of amphiphilic water - soluble poly (ethyleneglycol) - poly (lactic acid) copolymers for the fabrication of biocompatible nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, 143: 413 - 420
- [78] **A. P. Safronov and A. Y. Zubarev**, "Flory-Huggins parameter of interaction in polyelectrolyte solutions of chitosan and its alkylated derivative", *Polymer* **2002**, 43: 743-748
- [79] **M. Yalpani and L. D. Hall**, "Some chemical and analytical aspects of polysaccharide modifications. 3. formation of branched - chain, soluble chitosan derivatives", *Macromolecules* **1984**, 17: 272 - 281
- [80] **C. Esquenet**, "Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi - rigides et de polysaccharides associatifs", *Thèse de Doctorat* **2003**:
- [81] **M. Rinaudo, M. Milas and P. Le Dung**, "Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion", *International J. of Biol. Macromolecules* **1993**, 15: 281 - 285
- [82] **F. Guillonneau**, "Recherche et identification de protéines reconnaissant les structures en triple hélice d'acides nucléiques", *Thèse de Doctorat* **2002**:
- [83] **J.-L. Negrel**, "Membrane protéique de nanofiltration: élaboration, caractérisation et propriétés de transfert", *Thèse de Doctorat* **1995**:
- [84] **www.astrosurf.com**:
- [85] **E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang and C. Tondre**, "Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants", *J. Phys. Chem.* **1976**, 80: 905 - 922
- [86] **Y. Wang, B. Han and H. Yan**, "Interaction between poly(ethylene oxide) and dodecyl sulfates with different monovalent metal counterions studied by microcalorimetry", *Langmuir* **1998**, 14: 6054 - 6058
- [87] **I. Lynch, J. Sjoström and L. Piculell**, "Reswelling of polyelectrolyte hydrogels by oppositely charged surfactants", *J. phys. Chem. B* **2005**, 109: 4258 - 4262
- [88] "52nd Edition", *Handbook of Chemistry and Physics*, **CRC 1971 - 1972**:
- [89] **B. Magny, I. Iliopoulos, R. Zana and R. Audebert**, "Mixed micelles formed by cationic surfactants and anionic hydrophobically modified polyelectrolytes", *Langmuir* **1994**, 10: 3180 - 3187
- [90] **Y. Vinetsky and S. Magdassi**, "Formation and surface properties of microcapsules based on gelatin - sodium dodecyl sulphate interactions", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1997**, 122: 227 - 235
- [91] **S. Magdassi, Y. Vinetsky and P. Relkin**, "Formation and structural heat - stability of β - lactoglobulin / surfactant complexes", *Colloid and Surf. B : Biointerfaces* **1996**, 6: 353 - 352

Résumé

Par coacervation complexe, en choisissant le tensioactif approprié et en jouant sur le ratio molaire tensioactif/polymère, il est possible de faire précipiter un polymère à la surface de gouttelettes d'huile : le complexe insoluble polymère/tensioactif obtenu forme alors la membrane des micro-capsules dont le cœur hydrophobe peut contenir des molécules apolaires. Cette thèse est une étude de trois systèmes polymère/tensioactif de charge opposée pouvant constituer la paroi insoluble des micro-capsules. Le tensioactif anionique utilisé est le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) et les polymères choisis sont un chitosane, un chitosane modifié hydrophobe et une gélatine de type A. Les interactions physiques et hydrophobes (en absence de sel) entre ces différents polymères et le tensioactif sont caractérisées par micro-calorimétrie de titration, tensiométrie, conductimétrie, viscosimétrie, mesures de mobilités électrophorétiques et détermination des isothermes de complexation du SDS aux polymères.

Title

INVESTIGATIONS OF THE INTERACTIONS IN SURFACTANT / POLYELECTROLYTES SYSTEMS IN AQUEOUS SOLUTION AND AT THE LIQUID / GAS INTERFACE. A way to microencapsulation.

Abstract

By choosing the convenient surfactant and by adjusting the molar ratio surfactant/polyelectrolyte, it is possible to precipitate a polyelectrolyte on the surface of oil droplets by complex coacervation. The resulting insoluble surfactant/polyelectrolyte complex (SPEC) could be the membrane of the microstructured complexes and hydrophobic substances could be solubilized into the hydrophobic core. In this study, three polyelectrolyte/surfactant systems, being able to form the wall of the microcapsules, are investigated. The anionic surfactant is Sodium dodecylsulfate (SDS) and the chosen polymers are polysaccharide chitosan, hydrophobically modified chitosan and type A gelatin (protein). Physical and hydrophobic interactions (in absence of salt) between these various polyelectrolytes and the surfactant are characterized by isothermal titration calorimetry, tensiometry, conductimetry, viscosimetry, electrophoretic measurements and determination of the binding isotherms.

Discipline

Chimie physique, théorique et analytique

Mots - clés

Polysaccharide, protéine, tensioactif, chitosane modifié hydrophobe, complexation, micro-calorimétrie de titration, électrode spécifique

Intitulé et adresse du laboratoire

Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI) – UMR 5072 CNRS

Université Montpellier II, Bâtiment 15, cc 015, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05