



HAL
open science

Structures et propriétés rhéologiques d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne

Fabien Dutertre

► **To cite this version:**

Fabien Dutertre. Structures et propriétés rhéologiques d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne. Polymères. Le Mans Université, 2014. Français. NNT : 2014LEMA1021 . tel-01226326

HAL Id: tel-01226326

<https://theses.hal.science/tel-01226326>

Submitted on 9 Nov 2015

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

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

Thèse de Doctorat

Fabien DUTERTRE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie des matériaux
Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères
Unité de recherche : IMMM, UMR CNRS 6283

Soutenue le 30 octobre 2014

Structures et propriétés rhéologiques d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne

JURY

Rapporteurs : **Martin IN**, Directeur de recherche CNRS, L2C, Université Montpellier 2
Michel RAWISO, Directeur de recherche CNRS, ICS, Université de Strasbourg

Examineur : **Maud SAVE**, Chargée de recherche CNRS, IPREM/EPCP, Université de Pau

Directeur de Thèse : **Christophe CHASSENIEUX**, Professeur, IMMM, Université du Maine

Co-directeur de Thèse : **Lazhar BENYAHIA**, Professeur, IMMM, Université du Maine

Université du Maine - Le Mans, France - Ecole doctorale 3MPL
Institut des Molécules et Matériaux du Mans – UMR-CNRS 6283
Département Polymères, Colloïdes et Interfaces

Thèse de doctorat

Spécialité chimie et physico-chimie des polymères

STRUCTURES ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'AUTO-ASSEMBLAGES DE COPOLYMERES AMPHIPHILES CATIONIQUES EN PEIGNE

Fabien Dutertre

Soutenue le 30 octobre 2014 devant le jury composé de :

Martin In	Directeur de recherche CNRS, L2C, Université Montpellier 2	<i>Rapporteur</i>
Michel Rawiso	Directeur de recherche CNRS, ICS, Université de Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
Maud Save	Chargée de recherche CNRS, IPREM/EPCP, Université de Pau	<i>Examinateur</i>
Christophe Chassenieux	Professeur, IMMM, Université du Maine	<i>Directeur</i>
Lazhar Benyahia	Professeur, IMMM, Université du Maine	<i>Co-directeur</i>

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse, ainsi que pour leurs remarques lors de la soutenance qui ont donné lieu à une discussion scientifique très intéressante lors de la séance de questions. Je remercie Martin In pour avoir présidé ce jury. Je le remercie, ainsi que Michel Rawiso, pour avoir consciencieusement rapporté ce manuscrit. Je remercie également Maud Save pour avoir participé à ce jury.

Je remercie tout particulièrement mes encadrants de thèse Christophe Chassenieux, Lazhar Benyahia et Taco Nicolai, pour avoir dirigé et supervisé mes travaux au cours de ces trois années. Je tiens fortement à remercier Christophe pour m'avoir fait découvrir et apprécier la science des polymères depuis le master. Je lui exprime ma reconnaissance pour son engagement, sa patience et m'avoir permis de travailler sur ce sujet passionnant dans les meilleures conditions. Je remercie également Lazhar pour m'avoir enseigné et formé à la rhéologie, toujours avec un brin d'humour. Bien sûr, je remercie Taco pour les nombreuses discussions scientifiques « int'ressantes », aussi bien en réunion qu'au bord de la paillasse.

Je remercie Fabienne Poncin-Epaillard et Taco Nicolai, qui ont successivement dirigé le laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire ces 5 dernières années, en stage de master puis en thèse.

Je souhaite remercier Olivier Colombani et Erwan Nicol pour leur accueil et leur encadrement lors de mon premier stage au sein du laboratoire PCI. Je les remercie aussi pour leurs précieux conseils et leur aide au cours de mon expérience de monitorat, ce grand saut dans l'enseignement. Je tiens aussi à remercier Jean-François Tassin pour sa sympathie au laboratoire et lors des congrès de rhéologie.

Je remercie Jacques Jestin pour sa précieuse aide lors du « run » de neutrons, qui nous a permis d'obtenir une quantité importante de résultats, et pour sa formation au cours des FAN du LLB. Je remercie également Cédric Gaillard à Nantes, Nadia Haneche et Frédérick Niepceron au Mans pour les magnifiques images Cryo-MET qu'ils ont obtenues et qui complètent parfaitement l'étude structurale de nos systèmes.

Remerciements

Un grand merci à Olivier Ratel, Walailuk Inthavong et Marvin Langlais, qui ont travaillé sur mon sujet de thèse au cours de leur stage. Je les remercie pour leur implication, leur bonne humeur et la quantité de résultats obtenus dans la thématique principale de ma thèse ou dans l'ouverture de nouvelles perspectives.

Je tiens à remercier Jean-Luc Moneger (mamie rilette) et Cyrille Dechancé pour leur « assistance » lors qu'un rhéomètre feint de rendre l'âme, ainsi que pour leur sympathie et les discussions très sérieuses de rilette, de pâté et de vélo. Je remercie Boris Jacquette pour les analyses en SEC et Danielle Choplin pour son aide indispensable pour les formalités administratives. Je remercie également Emilie Choppé pour sa gentillesse.

Bien évidemment, j'adresse mes chaleureux remerciements à tous les doctorants et post-docs que j'ai côtoyés au labo, aussi bien ceux de l'ancienne époque (Julien, Radouane, Céline, Tuan, Omar, Achu, Gireesh, Patrice, Fanny) que ceux de l'époque contemporaine (René, Flavien, Lionel, Khalid, Sylvain, Bach, Alexia, Alberto, Cécille, Nannan, Walailuk, Anna, Andrii, Malika, Charlène, Pasha, Bach, Peggy, Damien). Je souhaite remercier particulièrement « mamie » Céline, Tuan et Julien pour leur grande disponibilité et leur aide lors de mes débuts à PCI, toujours avec gentillesse. Je remercie aussi Lionel pour les bavardages scientifiques. Je me dois de remercier très amicalement mes potes-docteurs Fifou (Flavien) et Ponce (René) avec lesquels l'histoire a commencé avant la thèse, en espérant qu'elle se poursuive bien après. Je les remercie pour tous les bons moments passés ensemble, leurs franchises (un peu cash parfois, mais toujours sincères) et surtout pour leur soutien dans les moments difficiles. Je remercie bien également mon collègue-docteur du placard à mayennais Sylvain, dont j'apprécie les qualités humaines et incontestablement pour nous avoir enfin présenté son boucher un certain matin très tard. L'entrecôte entre potes en valait le détour !

En dehors du monde scientifique, je tiens à remercier fortement tous mes amis de longues dates depuis le lycée (Maëlle, Romain, Rémi et Sofy) et la fine équipe de l'IUT (Alban, Lorette, Popi et Fifou). Bien que l'éloignement lié à la thèse ou à la dispersion géographique nous ait réduit les occasions de se voir, chaque rencontre a donné lieu à des soirées géniales et mémorables. Je souhaite remercier mes professeurs Abdel et Willy, ainsi

Remerciements

que tous les membres du club de Neuville pour tous les cours de Judo où je me suis éclaté sur les tatamis, dans la joie et la bonne humeur. Un défouloir et un grand bol d'air pendant la thèse !

Le meilleur et plus important pour la fin ! Je tiens à remercier ma chérie pour son soutien et de sa patience, particulièrement à la fin de ma thèse. J'ai à cœur de remercier toute ma famille pour leur soutien et leur amour depuis ma naissance jusqu'à maintenant. Qui aurait imaginé que le petit enfant un peu chétif et très nerveux serait un jour Docteur. Je ne pourrai jamais assez les remercier pour tout le bien qu'ils m'ont apporté. Je remercie avec une immense reconnaissance mes grands-parents (pépés Rémi et Gaston, mémés Simone et Marie-Josèphe) mes parents (Maya et JP) et mon petit frère Guillaume. A tous, je leur dédie ma thèse.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Bibliographie.....	5
I. Auto-assemblage de composés amphiphiles.....	5
II. Les micelles géantes	7
II.1. Rhéologie linéaire.....	8
II.2. Croissance des micelles géantes	10
II.3. Micelle géante de tensioactifs oligomères.....	12
III. Les polysavons.....	15
III.1. Structure chimique, nomenclature et synthèse.....	15
III.2. Comportement en solution	16
III.3. Exemples de surfmers et de polysavons.....	19
IV. Auto-assemblages cylindriques à base de copolymères à blocs	21
IV.1. Auto-assemblages cylindriques obtenus hors équilibre : nano-fibres de polymères.....	21
IV.2. Micelles cylindriques de polymères obtenues à l'équilibre thermodynamique : micelles géantes	23
V. Travaux antérieurs sur le chlorométhylstyrène quaternisé par une amine tertiaire.....	27
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes.....	31
I. Synthèse des copolymères amphiphiles en peigne	31
I.1. Synthèse d'un précurseur copo80	31
I.2. Modification chimique en 80C12	35
I.3. Caractéristiques des polymères 80Cn utilisés.....	36
II. Préparation des solutions.....	37
II.1. Solution dans l'eau pure :	37
II.2. Solution en présence de sel :.....	37
II.3. Mélanges de 80Cn	38
II.4. Solution d'hybride 80Cn–Brij	38
III. Diffusion de Rayonnement	39
III.1. Généralité	39
III.2. Diffusion de la lumière, statique et dynamique.....	40
III.3. Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA / SANS)	45
IV. Rhéologie	51
IV.1. Mesure en régime permanent.....	51
IV.2. Mesures en régime dynamique	53
IV.3. Le modèle de Maxwell.....	54
IV.4. Rhéomètres utilisés	56
V. Microscopie Cryo-MET	56
Chapitre 3 : Le système 80C12.....	59
I. Diagramme d'état	59
II. Etude Structurale	61
II.1. Etude de la structure locale par DNPA.....	61
II.2. Etude de l'organisation à grande échelle.....	66
III. Propriétés rhéologiques du 80C12 dans l'eau.....	75

Table des matières

III.1. Viscosité	75
III.2. Propriétés viscoélastiques	79
IV. Conclusions.....	86
Chapitre 4 : Système 80Cn, influence de la chaîne alkyle.....	89
I. Diagrammes d'état des polysavons 80C14, 80C16 et 80C18.....	89
II. Structuration des 80Cn dans l'eau	91
II.1. Structure locale	91
II.2. Organisation à grande échelle.....	92
II.3. Conclusion de l'étude structurale	102
III. Propriétés rhéologiques	103
III.1. Percolation.....	104
III.2. Viscoélasticité	106
IV. Corrélation des propriétés rhéologiques et structurales	112
V. Conclusions	116
Chapitre 5 : Modulation des propriétés rhéologiques des systèmes 80Cn	119
I. Mélanges de 80Cn	119
I.1. Compatibilité des copolymères 80Cn	120
I.2. Propriétés rhéologiques des mélanges 80C12-80Cn.....	122
I.3. Conclusion	125
II. Ajout d'un tensioactif	126
II.1. Aspect macroscopique	126
II.2. Structuration du 80C12 en présence du Brij C ₁₂ E ₈	128
II.3. Propriétés rhéologiques des hybrides 80C12-Brij	131
II.4. Conclusion	137
Conclusion générale.....	139
Références.....	145

Introduction générale

Les tensioactifs, aussi appelés molécules « savons », sont utilisés couramment dans la formulation de produits du quotidien. Entre autre, ils entrent dans la formulation de fluides complexes, en tant qu'agents texturants. Ces molécules amphiphiles se composent d'au moins deux parties antagonistes, généralement une tête polaire hydrophile liée chimiquement à une queue hydrophobe lorsqu'est considéré un tensioactif qualifié de « monomère ». En milieu aqueux, cette ambivalence conduit à la formation d'auto-assemblages par l'agrégation des groupements hydrophobes lorsque la concentration en tensioactif est suffisante, c'est-à-dire plus grande que leur concentration micellaire critique (c.m.c.). La structure chimique du tensioactif et son environnement physico-chimique influencent la taille et la morphologie des auto-assemblages et donc leurs propriétés macroscopiques et notamment rhéologiques. Par exemple, lorsque les auto-assemblages ont une morphologie cylindrique, couramment appelée micelle géante, les solutions présentent des propriétés viscoélastiques à forte concentration. Les tensioactifs monomères cationiques conduisent souvent à ce type de morphologies et de propriétés.

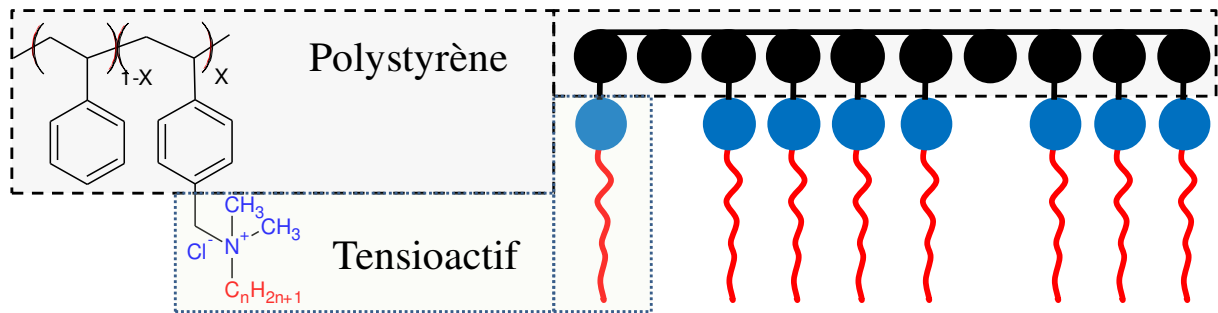
Les tensioactifs gémini (ou dimère) sont équivalents à deux tensioactifs « monomères » dont les têtes polaires sont liées chimiquement par un espaceur hydrophobe. L'oligomérisation permet de diminuer la concentration en tensioactif nécessaire pour obtenir des propriétés viscoélastiques. Cependant, la synthèse de tensioactif oligomère devient difficile lorsque le degré d'oligomérisation dépasse quelques unités. Lorsque le degré d'oligomérisation devient important ces poly-tensioactifs sont assimilés à des polysavons de type « tête ». Dans la littérature, ces polysavons sont souvent présentés comme insolubles en raison de contraintes structurelles importantes. De plus, la rhéologie des polysavons formant des auto-assemblages autres que sphériques a été rarement rapportée.

Des travaux précédents ont permis de développer une méthode de synthèses « simple » permettant d'obtenir des polysavons de type « tête ». Le copolymère amphiphile cationique en peigne obtenu peut être considéré comme une chaîne polystyrène sur laquelle sont greffés des tensioactifs, un ammonium quaternaire portant une chaîne alkyle grasse. Nous nommerons ce polysavon de type « tête » XC_n , où X et n correspondent respectivement à la densité de greffage et à la longueur de la chaîne alkyle pendante.

Contrairement à la majorité des polysavons de type « tête » les polysavons XC_n sont solubles dans l'eau pour X compris entre 35 et 80 %molaire. De plus, ces travaux ont montré

Introduction générale

que ces polymères s'auto-assemblent pour former des plaquettes (X 35-55 %mole) ou des cylindres (X 65-80 %mole), et que la morphologie de ces agrégats ne dépendait pas de la longueur des chaînes alkyles. L'aspect macroscopique des solutions de XCn indique une transition sol/gel à des concentrations comprises entre 20 et 80 g/L, selon la composition chimique des polysavons. A ce jour, les propriétés viscoélastiques des solutions de XCn n'ont pas été quantifiées.



Formule chimique et représentation schématisée du copolymère amphiphile cationique en peigne 80Cn

Ainsi, les objectifs initiaux de ce travail de thèse étaient de caractériser les propriétés rhéologiques des solutions de XCn, puis de les corréler à la structure des polymères et de leur auto-assemblage. Les polysavons 80Cn ont principalement été étudiés, ils forment des auto-assemblages cylindriques, et le parallèle avec les micelles géantes semblait prometteur. De plus, les solutions d'agrégats cylindriques présentent des gels biréfringents et transparents, contrairement aux solutions d'agrégats lamellaires dont la turbidité est importante.

Pour ce faire, le comportement dans l'eau du polysavon 80C12 a été étudié dans un premier temps, afin d'avoir une première idée de la structure et de la rhéologie de ces systèmes. Puis, nous avons étudié l'influence de la chaîne alkyle sur les propriétés rhéologiques, avec des polymères 80Cn portant des chaînes alkyles de 14, 16 et 18 carbones. Enfin, nous avons complété l'étude rhéologique de ces systèmes, en cherchant des pistes permettant de moduler les propriétés rhéologiques par la formulation.

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique qui a pour objectif de cadrer ce travail dans son contexte. Plusieurs notions, définitions et concepts seront rapportés. Dans une première partie, nous rappellerons des généralités sur les auto-assemblages de molécules amphiphiles. Ensuite, nous nous focaliserons sur les auto-assemblages cylindriques, en décrivant dans un premier temps les micelles géantes de tensioactifs monomères et oligomères. Puis, nous présenterons de façon générale les polysavons, qui peuvent être vus comme des tensioactifs avec un degré d'oligomérisation élevé. Pour compléter cette étude

bibliographique, nous rapporterons aussi sur les auto-assemblages cylindriques à base de copolymères à blocs. Enfin, nous présenterons les travaux précédemment réalisés sur la famille de copolymères amphiphiles cationiques en peigne XC_n faisant l'objet de ce travail de thèse.

- Le second chapitre présente les protocoles expérimentaux et techniques utilisés au cours de ce travail. Les protocoles de synthèse des polysavons 80C_n et de préparation des solutions seront décrits. Ensuite, nous présenterons les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique : la diffusion de la lumière, la diffusion des neutrons aux petits angles et la rhéologie. Enfin, les conditions opératoires des mesures de microscopie Cryo-TEM seront présentées plus succinctement.

- Le troisième chapitre présente l'étude approfondie du système 80C12. Son comportement en solution a été observé et mesuré avec une approche multi-échelle. Les effets de la concentration, de la force ionique et de la température ont été étudiés. Après avoir présenté le diagramme d'état macroscopique du 80C12, nous nous intéresserons à la structuration à différentes échelles de ce polysavon en solution aqueuse, en vérifiant en outre la morphologie cylindrique de ses auto-assemblages. Ensuite, nous décrirons les propriétés rhéologiques des solutions de 80C12 en termes de percolation et de viscoélasticité.

- Cette vue d'ensemble du comportement en solution du 80C12, nous permettra de poursuivre dans ce quatrième chapitre avec l'étude des 80C_n de manière à quantifier l'influence de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n) sur les propriétés des polymères 80C14, 80C16 et 80C18. Nous généraliserons les effets de concentration, force ionique et température, pour tous les systèmes 80C_n. Les caractéristiques des 80C_n, en termes de cinétique d'auto-organisation nous permettront d'approfondir la compréhension de la structuration des auto-assemblages de 80C_n. A la fin de ce chapitre, nous tenterons de corréler les propriétés rhéologiques des solutions de 80C_n à leur structure.

- Le dernier chapitre présentera deux pistes permettant de moduler les propriétés rhéologiques des 80C_n par la formulation. La première piste consiste à mélanger en solution le système 80C12 avec un système 80C_n portant des chaînes alkyles plus longues. La seconde piste concerne l'ajout d'un tensioactif moléculaire aux solutions de 80C12. Pour chaque piste, on s'assurera que les solutions mixtes sont homogènes, et que les différents éléments de formulation sont compatibles à l'échelle macroscopique et en termes de structuration des auto-assemblages. Enfin, nous quantifierons l'effet de ces stratégies sur les propriétés rhéologiques.

Chapitre 1 : Bibliographie

Ce chapitre bibliographie se divise en cinq parties. La première partie a pour objectif de rappeler quelques généralités sur les auto-assemblages de composés amphiphiles. Les trois parties suivantes seront consacrées aux auto-assemblages ayant une morphologie cylindrique. Tout d'abord, le cadre général des micelles géantes sera exposé, en comparant les tensioactifs cationiques monomères et oligomères. Par la suite, le concept des polysavons sera présenté. Puis, nous présenterons quelques cas d'auto-assemblages cylindriques de copolymères amphiphiles à blocs. Le dernier point rapportera les précédents travaux réalisés autour de notre famille de copolymères amphiphiles cationiques en peigne XCn.

I. Auto-assemblage de composés amphiphiles

Les molécules amphiphiles se composent d'au moins deux parties, l'une est soluble dans un solvant sélectif (lyophile) et l'autre est insoluble (lyophobe). Dans l'eau, on parle de groupes hydrophile et hydrophobe. Les tensioactifs moléculaires (Figure 1.1) sont considérés comme des molécules amphiphiles^[1], composées de groupements polaire et apolaire.



Figure 1.1 : Représentation schématique d'un tensioactif

A très faible concentration, ces espèces sont libres (non associées), on parle d'unimères. Au dessus d'une certaine concentration, nommée concentration micellaire critique (c.m.c.), les unimères s'agrègent pour former des micelles. Les interactions hydrophobes conduisent à l'empilement des groupements hydrophobes, afin de minimiser les contacts avec l'eau. Les groupes polaires forment une interface avec le solvant. La répulsion entre les têtes hydrophiles, à la surface de la micelle, limite le nombre d'agrégation des micelles. La compétition entre les forces attractives et répulsives définit la taille et la forme des auto-assemblages. Il existe plusieurs morphologies comme les micelles sphériques, cylindriques, vésiculaires et les membranes lamellaires. Ces différentes morphologies présentent divers avantages et sont adaptées à plusieurs champs d'application. D'un point de vue rhéologique, chaque morphologie montre des propriétés caractéristiques. Par exemple, la transition micelle sphérique vers cylindrique induit une augmentation importante de la viscosité du fluide^[2].

Chapitre 1 : Bibliographie

La balance hydrophile-lipophile (HLB) est une échelle empirique permettant la classification des composés amphiphiles, elle rend compte du rapport entre les groupes polaire et apolaire. Cependant, l'échelle HLB n'est pas adaptée à la compréhension de la relation entre la structure chimique des composés amphiphiles et la morphologie de leur auto-assemblage. Israelachvili a développé une théorie reliant la forme des micelles à la géométrie du tensioactif^[3]. Celle-ci est liée à la courbure de l'interface quantifiée par le paramètre d'empilement (p) défini par :

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad \text{Eq 1.1}$$

avec a_0 la surface de la tête polaire, v et l_c le volume et la longueur de la chaîne alkyle. Les valeurs critiques du paramètre d'empilement, des morphologies les plus courantes, sont illustrées Figure 1.2. Pour la formation de micelles cylindrique on note que p doit être compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$.




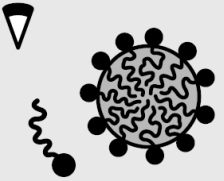
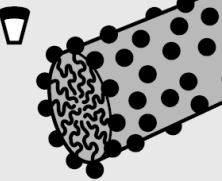
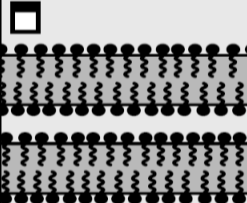
$p = v/a_0 l_c$	$< 1/3$	$1/3 - 1/2$	~ 1
Géométrie du tensioactif	Cône 	Cône tronqué 	Cylindre 
Structure des agrégats	 Micelle sphérique	 Micelle cylindrique	 Membrane lamellaire

Figure 1.2 : Illustration de l'influence du paramètre d'empilement sur la forme des micelles^[1, 4]

Le paramètre d'empilement ne dépend pas seulement de la structure chimique du tensioactif, incluant la chaîne alkyle hydrophobe, la tête polaire et le contre-ion. En effet, la concentration, la force ionique, le pH, l'ajout d'un co-solvant peuvent modifier p et donc, la forme et la taille des auto-assemblages.

La structuration des molécules amphiphiles au cœur des auto-assemblages dépend de la dynamique d'échange d'unimères entre les micelles. Dans le cas des tensioactifs moléculaires, composés d'une tête polaire et d'une courte queue hydrophobe, les micelles sont à l'équilibre thermodynamique, car leur dynamique d'échange est rapide. Dans le cas des polymères amphiphiles, lorsque la taille du groupement hydrophobe devient importante, les auto-

assemblages sont souvent obtenus hors équilibre. En effet, la vitesse d'échange des unimères dépend d'une barrière énergétique^[5], qui rend compte à la fois de la tension interfaciale entre le groupement hydrophobe et le solvant et de la taille du bloc hydrophobe. Lorsque cette dernière est trop importante, la vitesse d'échange d'unimère est infinie, ce qui conduit à des agrégats gelés^[6]. Par la suite, on parlera d'agrégats pour décrire l'ensemble des auto-assemblages de molécules amphiphiles, sans distinction. Le terme micelle sera exclusivement réservé aux agrégats dynamiques, alors que les agrégats gelés, obtenus hors équilibre thermodynamique, seront nommés nanoparticules.

Nous allons maintenant passer en revue différents types de molécules amphiphiles formant des agrégats cylindriques. Pour commencer nous nous intéressons au cas des micelles géantes de tensioactifs moléculaires.

II. Les micelles géantes

Les micelles géantes, aussi appelées micelles vermiculaires^[2, 7-9], sont des agrégats allongés et semi-flexibles formées par l'auto-assemblage de molécules amphiphiles. La longueur de contour (L) des micelles géantes peut atteindre le micromètre. Leur comportement est proche de celui des polymères en solution. Les micelles vermiculaires sont semi-flexibles (Figure 1.3). Leur rayon de section (R_c), plus grand que celui d'un polymère, les rend rigides sur une longueur de persistance (l_p) pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres.

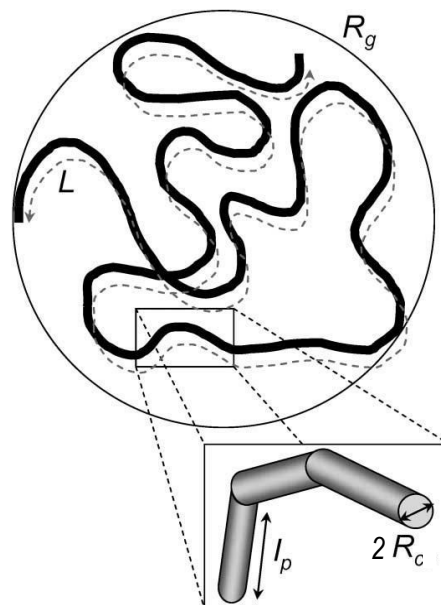


Figure 1.3 : Représentation schématique d'une micelle géante, avec les grandeurs caractéristiques^[9]

II.1. Rhéologie linéaire

II.1.1. Comportement maxwellien

A forte concentration ($C > C^*$), les micelles géantes s'enchevêtrent et forment un réseau transitoire de façon similaire au polymère en solution en régime semi-dilué. Les solutions de micelles géantes enchevêtrées peuvent avoir macroscopiquement l'aspect d'un gel. Cependant, la caractérisation rhéologique de ces systèmes montre un comportement de liquide viscoélastique, caractérisé par un unique temps de relaxation (τ) et un module (G). Les mesures en rhéologie oscillatoire, dans le régime linéaire, peuvent être décrites par le modèle de Maxwell, celui-ci est expliqué dans le chapitre Matériels et Méthodes.

Comme pour les polymères en solution en régime semi-dilué, le module (G) est lié à la densité de chaînes élastiquement actives entre deux enchevêtrements (ν_e) selon l'équation :

$$G = \nu_e \cdot k \cdot T \quad \text{Eq 1.2}$$

A partir du module, il est possible de déterminer la longueur de corrélation hydrodynamique (ξ), équivalente à la taille de la maille du réseau, selon l'équation :

$$\xi = \left(\frac{k \cdot T}{G} \right)^{1/3} \quad \text{Eq 1.3}$$

Dans le cas des polymères en solution en régime semi-dilué, la relaxation provient de la reptation^[10] des chaînes polymères qui renouvellent les enchevêtrements. Le temps de relaxation (τ_{rept}) dépend alors de la longueur des chaînes polymères, sa distribution étant sensible à la dispersité (\mathfrak{D}) du polymère. Les micelles géantes ont une distribution en taille assez large, autour de la longueur moyenne (\bar{L}), cependant le temps de relaxation de ces liquides viscoélastiques possède une distribution étroite. La fragilité de ces structures auto-assemblées induit un second mécanisme de relaxation dû à leur scission puis à leur recombinaison, caractérisé par un temps caractéristique τ_{break} . Cates^[10-11] a démontré que ces deux mécanismes coexistent, il y a alors deux cas limites :

- $\tau_{\text{break}} \gg \tau_{\text{rept}}$: Le mécanisme de relaxation dominant est la reptation. Les micelles géantes se cassent peu et se comportent alors comme une solution de polymère polymoléculaire, avec un temps terminal de relaxation $\tau = \tau_{\text{rept}}$.
- $\tau_{\text{break}} \ll \tau_{\text{rept}}$: Les micelles géantes se cassent et se recombinent plus rapidement que le temps nécessaire à leur reptation, la relaxation globale est alors accélérée. Les

deux mécanismes sont couplés et le temps de relaxation global est équivalent à la moyenne géométrique de τ_{break} et τ_{rept} (Eq 1.4).

$$\tau \sim \sqrt{\tau_{rept} \cdot \tau_{break}} \quad \text{Eq 1.4}$$

En pratique, il est difficile de mesurer séparément ces deux temps caractéristiques, le temps caractéristique de la reptation (τ_{rept}) varie de 1 ms à 1000 s^[8] et le temps de vie des cassures (τ_{break}) est de l'ordre de la milliseconde. De fait, le comportement des micelles géantes est souvent proche du cas limite où $\tau_{break} \ll \tau_{rept}$.

II.1.2. Loi d'échelle

Par analogie avec les polymères en régime enchevêtré, la variation des grandeurs rhéologiques (G , τ et η) avec la fraction volumique (Φ) peut être décrite par des lois de puissance :

$$G \propto \phi^{\frac{9}{4}} \quad \text{Eq 1.5}$$

$$\eta \propto \phi^{\frac{7}{2}} \quad \text{Eq 1.6}$$

$$\tau \propto \phi^{\frac{5}{4}} \quad \text{Eq 1.7}$$

La revue de Berret^[8] compare ces lois d'échelle théoriques avec les exposants obtenus expérimentalement pour plusieurs micelles géantes de tensioactifs (Tableau 1.1). Pour la plupart des systèmes, les lois de puissance mesurées pour G s'accordent avec les modèles. En revanche pour τ et η , seuls quelques systèmes de micelles géantes respectent le modèle. Dans plusieurs cas, τ et η augmentent ou diminuent avec la fraction volumique, ou même passe par un maximum. Ces divergences sont souvent attribuées à l'existence de micelles branchées.

	Exposants théoriques	Exposants expérimentaux
Module (G)	+ 2,25	1,8...2,4
Viscosité (η)	+ 3,5	1...4
Temps de relaxation (τ)	+ 1,25	>0 et/ou <0

Tableau 1.1 : Exposants théoriques et expérimentaux pour plusieurs systèmes de micelles géantes^[8]

Chapitre 1 : Bibliographie

Berret^[8] suggère que cet écart est dû aux limites du modèle de Cates^[11]. En effet, les temps de reptation et de scission dépendent de la longueur moyenne des micelles (\bar{L}), selon deux lois d'échelle :

$$\tau_{rept} \propto \bar{L}^3 \phi^{\frac{3}{2}} \quad \text{Eq 1.8}$$

$$\tau_{break} \propto \bar{L}^{-1} \phi^0 \quad \text{Eq 1.9}$$

Le temps de relaxation et la viscosité dépendent donc de (\bar{L}). La longueur moyenne des micelles géantes augmente théoriquement comme $C^{1/2}$. Ce modèle théorique de croissance ($\bar{L} \propto C^{\frac{1}{2}}$) est basé sur un système de micelle neutre ou polyélectrolyte, mais ne peut correspondre parfaitement au cas des tensioactifs ioniques partiellement dissociés. En revanche, le module ne dépend pas de \bar{L} , ce qui explique que la plupart des systèmes respecte la loi d'échelle prédite (Eq 1.5).

II.2. Croissance des micelles géantes

Les tensioactifs cationiques sont connus pour former spontanément ce type de micelle, comme par exemple le tensioactif monomère CTAB (Figure 1.6) parce qu'ils possèdent la bonne valeur de paramètre d'empilement. Au dessus de la c.m.c., ces tensioactifs forment généralement des micelles sphériques. Puis, lorsque la concentration augmente, la courbure de l'interface change pour conduire à une morphologie cylindrique. La croissance des micelles cylindriques est gouvernée par la balance entre l'entropie de mélange et l'énergie de scission (E_s) qui rend compte de l'énergie nécessaire à la formation de deux bouts à partir d'un cylindre de longueur infinie. La courbure aux extrémités hémisphériques des micelles cylindriques, est plus forte que le long du cylindre, ce qui crée un excès d'énergie libre. L'énergie de bout (E_b) représente l'énergie nécessaire à la formation d'un bout hémisphérique et rend compte de cette contrainte. La croissance des micelles cylindriques permet de réduire cet excès d'énergie libre, en diminuant le nombre de bouts. Dans le cas de tensioactif ionique l'énergie de scission dépend de l'énergie de bout, mais aussi de l'énergie de répulsion des charges à la surface des micelles (E_r) qui favorisent la formation des bouts.

Le terme « polymère vivant » est souvent utilisé pour décrire ces micelles géantes^[1-2, 8-9], car leur longueur varie, entre autre, avec la fraction volumique en tensioactif (Φ). Dans le cas des tensioactifs ioniques, la dissociation des contre-ions et donc la force ionique varie avec Φ , ce qui rend la croissance des micelles cylindriques non-monotone.

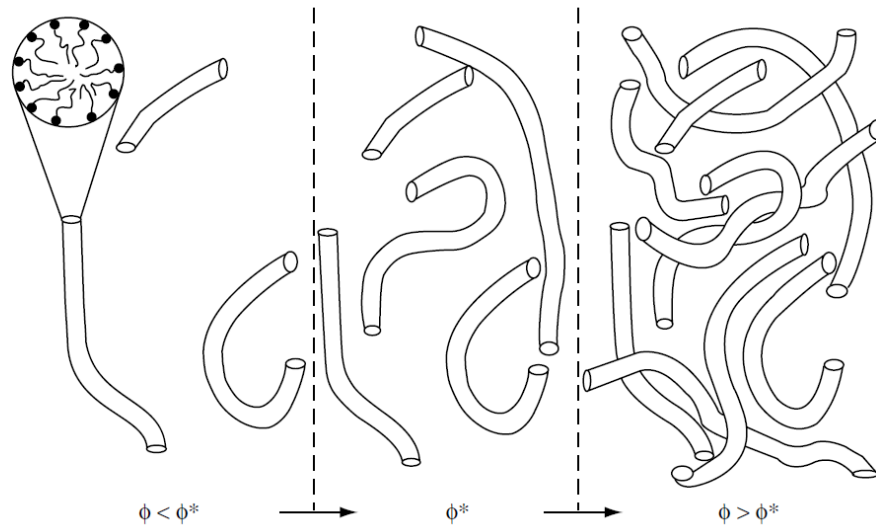


Figure 1.4 : Illustration de la transition entre les régimes dilué et semi-dilué^[1].

En milieu dilué ($\Phi < \Phi^*$), la dissociation est forte, et donc E_r est importante, ce qui privilégie l'augmentation du nombre de micelles cylindriques plutôt que leur croissance. La longueur moyenne des micelles cylindriques (\bar{L}) est donc relativement faible et celles-ci sont indépendantes. En milieu semi-dilué ($\Phi > \Phi^*$), les contre-ions sont plus condensés, la répulsion diminue et l'énergie de bout l'emporte, alors les micelles cylindriques croissent fortement. Au dessus de la fraction volumique critique de recouvrement Φ^* , les micelles géantes s'enchevêtrent dans le régime semi-dilué (Figure 1.4). Cette transition autour de Φ^* se traduit par une augmentation de la viscosité (Figure 1.5) due à la formation d'un réseau transitoire par enchevêtrement.

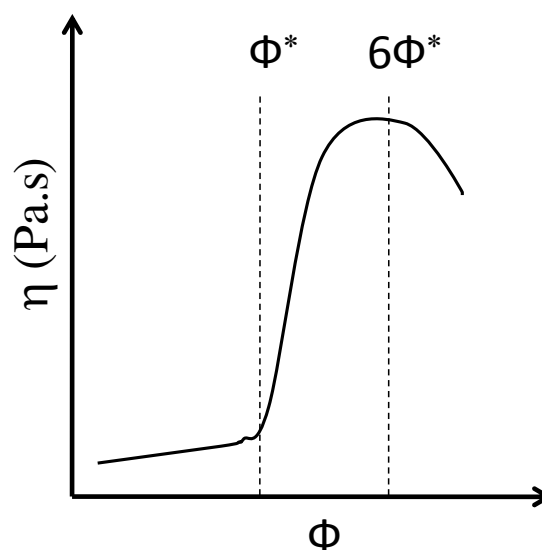


Figure 1.5 : Représentation schématique de la variation de la viscosité des solutions de micelles géantes en fonction de la fraction volumique.

Chapitre 1 : Bibliographie

Dans le cas des tensioactifs monomères type CTAB (Figure 1.6), l'ajout de sel (KBr) est nécessaire pour induire la croissance des micelles^[12], les charges cationiques sont alors écrantées ce qui modifie la courbure et diminue Φ^* . L'ajout d'un sel hydrotrope, comme le salicylate de sodium (NaSal) (Figure 1.6), est encore plus efficace^[13-14]. Dans ce derniers cas (CTAB ; NaSal), la viscosité augmente avec Φ , puis passe par un maximum à $6\Phi^*$ pour diminuer. Candau et al. ont observé cette même chute de viscosité à forte concentration, avec un tensioactif comportant une tête polaire pyridinium^[15], le CPClO₃ (Figure 1.6). L'augmentation de la force ionique, par ajout de 0,05 à 1 M de sel (ClO₃Na), se traduit par une forte diminution de l'exposant de 5 à 1, pour la loi de puissance de la variation de η en fonction de C. Comme évoqué précédemment, les auteurs attribuent cette chute à la formation de branchement entre les micelles cylindriques^[12-13, 15-16].

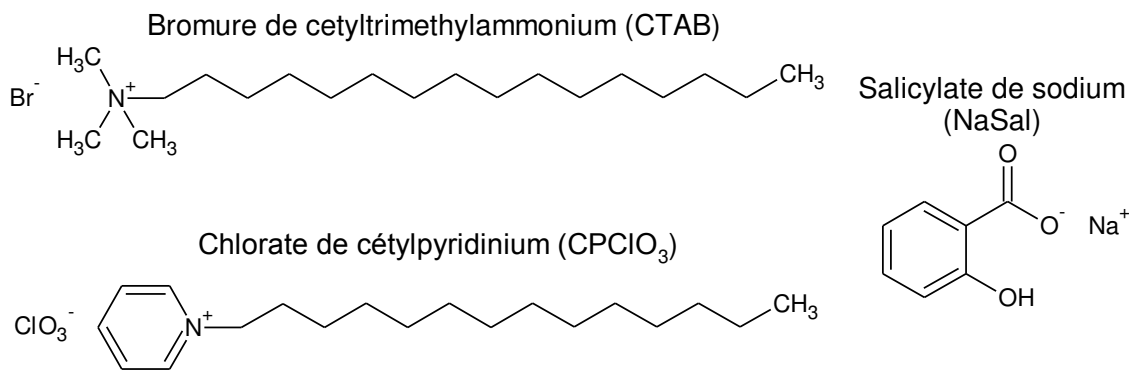


Figure 1.6 : Formule chimique de 2 tensioactifs monomères et d'un sel hydrotrope

II.3. Micelle géante de tensioactifs oligomères

Pour éviter l'ajout de sel nécessaire à la croissance des micelles géantes, les tensioactifs oligomères ont été développés^[17-18]. Les tensioactifs oligomères sont constitués d'au moins deux tensioactifs « monomères » dont les têtes polaires sont liées chimiquement par un espaceur hydrophobe. Ce dernier peut être rigide (aromatique et vinylique) ou flexible (chaîne alkyle). Nous considérerons ici le cas des tensioactifs oligomères avec des têtes cationiques ($-N^+(CH_3)_2$), un espaceur hydrophobe alkyle constitué de s groupements méthyle, que l'on différencie de la chaîne alkyle pendante constituée de n carbones.

L'augmentation du degré d'oligomérisation augmente l'hydrophobie du tensioactif, ce qui a pour effet de diminuer la c.m.c.^[17, 19]. En revanche, la longueur de l'espaceur (s) a peu d'effet sur la c.m.c., mais elle peut modifier la morphologie des auto-assemblages. Pour un tensioactif dimère 12- s -12^[20], les micelles cylindriques sont obtenues seulement avec des petits espaceur ($s = 2$ à 3). Lorsque s augmente, des morphologies sphériques ($s = 4$ à 12) puis

vésiculaires ($s \geq 16$) ont été observées par Cryo-MET. En comparaison de son homologue monomère, le DTAC qui ne forme pas de micelles géantes à faible force ionique (sans ajout de sel), les tensioactifs dimères forment des micelles cylindriques à plus faible concentration (Figure 1.7), ce qui diminue la concentration critique d'enchevêtrement C^* , de façon d'autant plus importante que l'espaceur est petit (Figure 1.8). Cette croissance à plus faible concentration est liée à l'augmentation de l'énergie de bout (E_b). En effet la contrainte à la courbure pour former un bout hémisphérique est beaucoup plus importante quand deux chaînes C12 sont proches. Dans le cas du 12-2-12, cette hydrophobie plus importante semble induire la formation de micelles géantes branchées^[21]. Comme pour les tensioactifs monomères, l'ajout d'un sel organique diminue C^* , mais la sensibilité au sel est plus importante pour les tensioactifs dimères ce qui provoque des séparations de phase^[22].

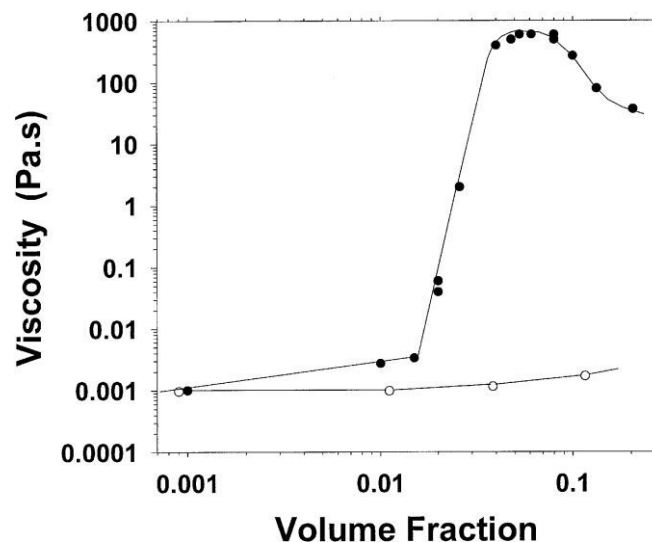


Figure 1.7 : Evolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique à 25°C, pour les tensioactifs monomère DTAC (○) et dimère 12-2-12 (●)^[17, 23]

Le tensioactif trimère 12-3-12-3-12 est plus hydrophobe et a une énergie de bout presque 2 fois plus importante que son homologue dimère, ce qui conduit à la formation de micelles cylindriques branchées observé par Cryo-microscopie^[24]. In et al.^[25] ont réalisé une étude comparative des micelles géantes branchées de ce tensioactif trimère, avec les micelles cylindriques linéaires du tensioactif dimère équivalent (12-3-12). Lorsque l'on passe du dimère au trimère, la concentration d'enchevêtrement C^* diminue, et le maximum de la viscosité (Figure 1.8) est plus important ce qui est lié au temps de relaxation. La diminution de la viscosité à forte concentration peut être attribuée aux branchements. Dans le cas du tensioactif dimère, qui forme uniquement des micelles géantes linéaires, le module tend vers une variation en $\Phi^{2-2.2}$, caractéristique d'un système enchevêtré. En revanche, pour le

tensioactif trimère, l'élasticité des segments entre branchements contribue également au module. La variation du nombre de branchements avec Φ , n'est pas la même que celle du nombre d'enchevêtrements, donc la variation du module avec Φ dévie de la loi d'échelle $G \propto \phi^{2.2}$.

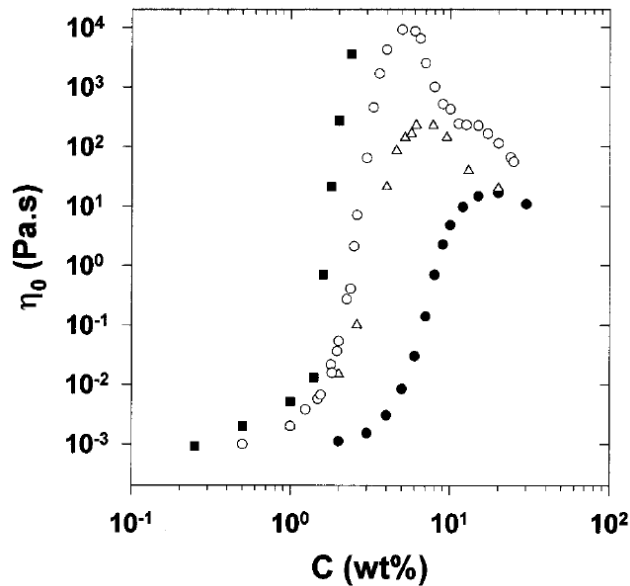


Figure 1.8 : Variation de la viscosité à 25°C en fonction de la concentration massique pour différents tensioactifs oligomères : 12-2-12 (Δ) ; 12-3-12 (\bullet) ; 12-3-12-3-12 (\circ) et 12-3-12-4-12-3-12 (\blacksquare)^[19]

Le tensioactif tétramère 12-3-12-4-12-3-12 présente une énergie de bout si importante que ses micelles cylindriques ont tendance à se brancher de façon *intra*, pour former des boucles^[26]. En comparaison des tensioactifs trimères et dimères, la concentration critique d'enchevêtrement est encore diminuée. L'augmentation du degré d'oligomérisation permet donc de diminuer C^* , et d'obtenir des propriétés viscoélastiques meilleures à de plus faible concentration. L'obtention de tensioactifs oligomères bien définis de degrés d'oligomérisation supérieurs est limitée à cause de la difficulté des synthèses. Cependant, il est possible d'obtenir des poly-tensioactifs, communément appelés « polysavons » (Figure 1.9).

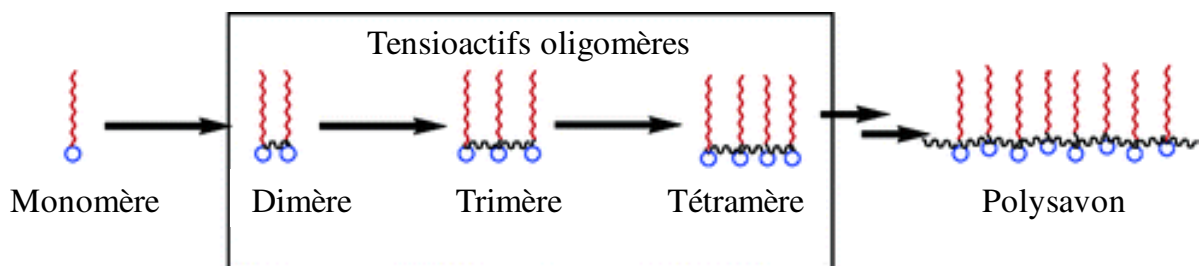


Figure 1.9 : Illustration de la structure des tensioactifs monomères, oligomères et polysavons^[18]

III. Les polysavons

Les polysavons sont des polymères amphiphiles composés d'unités de répétition dont la structure chimique est assimilable à un tensioactif monomère. Le concept de polysavons a été rapporté par Laschewsky^[27], dans cette revue il distingue les différents types de polysavons possibles, et décrit leur association en solution. L'une des principales caractéristiques des polysavons est leur capacité à s'agréger de façon *intramoléculaire*, contrairement à la majorité des composés amphiphiles qui s'auto-assemblent uniquement de façon *intermoléculaire*.

III.1. Structure chimique, nomenclature et synthèse

La structure chimique des polysavons combine les caractéristiques d'un polymère et celles d'un tensioactif monomère « classique » (Figure 1.1). Selon la position du point d'attache covalent entre le fragment tensioactif et le squelette polymère, plusieurs types de géométrie peuvent être obtenus (Figure 1.10) :

- Type « tête » : le tensioactif est attaché par la tête polaire frontalement au squelette polymère (a)
- Type « milieu de queue » : la chaîne polymère lie les tensioactifs par un point intermédiaire sur la chaîne alkyle (b)
- Type « queue » : le tensioactif est attaché par l'extrémité de la chaîne alkyle au squelette polymère (c)
- Type « chaîne principale » : les tensioactifs forment le squelette polymère (d)

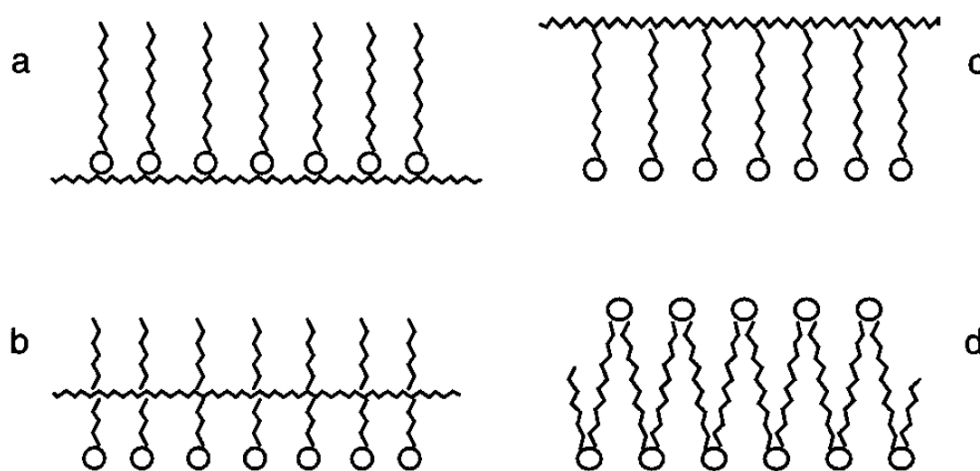


Figure 1.10 : Représentation schématique des polysavons de type : a) tête ; b) milieu de queue ; c) queue et d) chaîne principale^[28]

Chapitre 1 : Bibliographie

Il existe plusieurs stratégies de synthèse permettant d'obtenir des polysavons^[27] :

- La polymérisation de tensioactifs possédant un site polymérisable (surfmers). La polymérisation peut se faire dans un solvant non sélectif, ce qui est difficile dans le cas d'un surfmer ionique, ou directement dans l'eau, on parle alors de polymérisation en phase micellaire.
- La polycondensation ou polyaddition de réactifs non amphiphiles qui forment un fragment tensioactif après réaction. Cette stratégie est particulièrement utilisée pour les polysavons de type « chaîne principale »
- La modification chimique d'un polymère précurseur, soit par greffage d'un fragment tensioactif sur un site réactif du polymère, soit par réaction d'un réactif hydrophobe sur un polymère hydrophile ou *vice versa*.

Le type de géométrie des polysavons, la densité en greffons tensioactifs, la structure chimique et la nature du squelette polymère impactent considérablement le comportement en solution des polysavons. Dans la plupart des cas, les polysavons sont chargés et peuvent être considérés comme des polyélectrolytes avec de multiples greffons hydrophobes^[29].

III.2. Comportement en solution

III.2.1. Solubilité

Lors de leur mise en solution dans l'eau, les greffons hydrophobes des polysavons s'agrègent pour former des microdomaines hydrophobes, quelle que soit leur concentration, les polysavons n'ont donc pas de c.m.c.. Cet effet polysavon est néanmoins observé pour des chaînes alkyles dont la taille est au minimum C₈. Cependant, les polysavons ne sont pas tous solubles dans l'eau, leur solubilité dépend de la répartition des charges le long du squelette polymère, *i.e* du type de géométrie.

Les polysavons de type « tête », dont les têtes polaires sont « collées » au squelette polymère, sont généralement insolubles dans l'eau. En effet, la compétition entre la courbure à l'interface et la conformation de la chaîne polymère impose des contraintes trop importantes. Ainsi, lors de la dispersion dans l'eau, certains groupes polaires se retrouvent piégés dans le cœur hydrophobe, ce qui empêche la stabilisation de l'interface de l'agrégat. Pour diminuer ces contraintes, l'ajout d'un espaceur entre soit les têtes polaires et le polymère soit les unités tensioactives est possible.

La solubilité des polysavons dont le squelette polymère a une nature polyélectrolyte^[30] est sensible à la force ionique. L'excès de sel agrège fortement les polysavons et provoque une séparation de phase.

III.2.2. Structuration

Comparée au cas des micelles de tensioactifs monomères, la compréhension de la structuration des microdomaines hydrophobes formés par l'agrégation des polysavons est plus compliquée. Pour interpréter l'agrégation *intramoléculaire* des polysavons, trois modèles ont été proposés :

- Le modèle de « micelle locale » : Les chaînes alkyles voisines s'agrègent en microdomaines hydrophobes pour former un « collier de perle » le long du squelette polymère (Figure 1.11a).
- Le modèle de « micelle régionale » : Ce modèle intermédiaire conduit à la formation de clusters (Figure 1.11b).
- Le modèle de « micelle moléculaire » : Toutes les chaînes alkyles du polysavon sont engagées dans un seul domaine hydrophobe, ce qui impose le repliement de la chaîne polymère (Figure 1.11c).

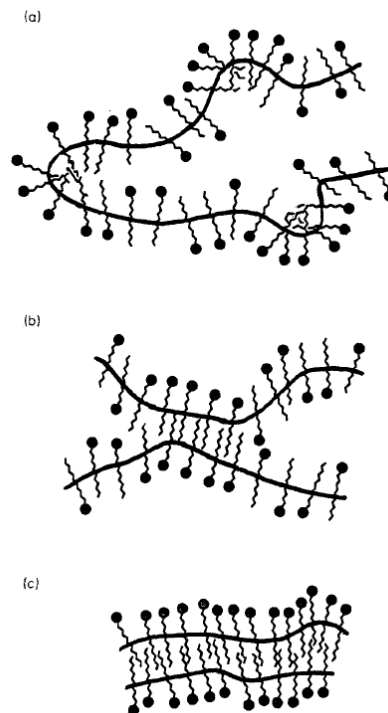


Figure 1.11 : Modèles d'agrégation des polysavons : micelle locale (a), micelle régionale (b) et micelle moléculaire (c)^[31]

Borisov et al. proposent un modèle théorique^[32] de configuration des polysavons qui tient compte de l'attraction entre les microdomaines hydrophobes et de la répulsion de leur couronne hydrophile. Dans ce modèle, l'organisation des microdomaines hydrophobes peut former une chaîne linéaire (collier de perle), une chaîne branchée (agrégat fractal) ou un agrégat dense. En réalité, la morphologie des agrégats *intramoléculaires* de polysavon est difficile à prédire en raison des multiples paramètres mis en jeu. De plus, lorsque la concentration en polysavon augmente, une agrégation *intermoléculaire* peut exister et modifier la structuration des polysavons.

III.2.3. Viscosité

Les polysavons peuvent être des polyélectrolytes modifiés hydrophobiquement par greffage de chaînes alkyles (PEHM)^[29]. La viscosité des polysavons est en général comparée à celle du polyélectrolyte précurseur. La particularité des polysavons est que leur viscosité en milieu dilué est plus faible que celle de leur précurseur (Figure 1.12). Cela est dû à l'agrégation *intramoléculaire* des greffons hydrophobes, ce qui réduit de façon considérable le volume hydrodynamique des chaînes polysavons. Au dessus d'une fraction volumique critique (Φ^*), l'apparition d'agrégation *intermoléculaire* provoque une augmentation brutale de la viscosité, pouvant entraîner une gélification.

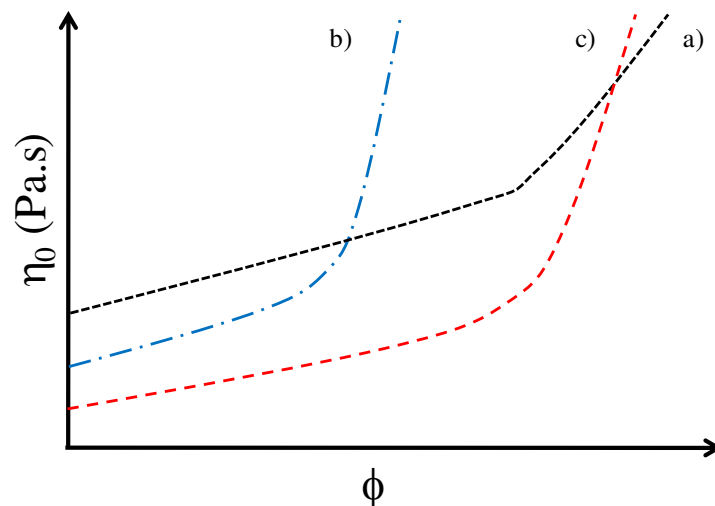


Figure 1.12 : Variation de la viscosité en fonction de la fraction volumique en polyélectrolyte modifié hydrophobiquement (PEHM). a) Polyélectrolyte précurseur ; b) PEHM peu modifié ; c) PEHM totalement modifié

Ces observations sont vraies lorsque le taux de greffons hydrophobes sur les polysavons est important. Lorsque la densité en greffon hydrophobe est faible (inférieure à 20%), la viscosité en milieu dilué est plus proche de celle du polyélectrolyte précurseur et surtout

l'augmentation brusque de la viscosité intervient à plus faible concentration. L'hydrophobie est plus faible, ce qui favorise l'agrégation *intermoléculaire*. L'augmentation de la longueur des greffons alkyles permet de favoriser l'agrégation *intramoléculaire*^[33] et une répartition statistique des greffons est plus favorable pour l'agrégation *intramoléculaire* qu'une répartition alternée ou à bloc^[34].

III.3. Exemples de surfmers et de polysavons

Dans le domaine des polysavons, les tensioactifs polymérisables (Surfmers : *Surfactant monomers*) ont été particulièrement étudiés ces 3 dernières décennies^[35-37]. Les structures chimiques des surfmers sont très variées et peuvent être classées selon leur type de géométrie comme pour les polysavons. La polymérisation des surfmers se fait généralement en émulsion dans l'eau, car les solvants non-sélectifs sont rares.

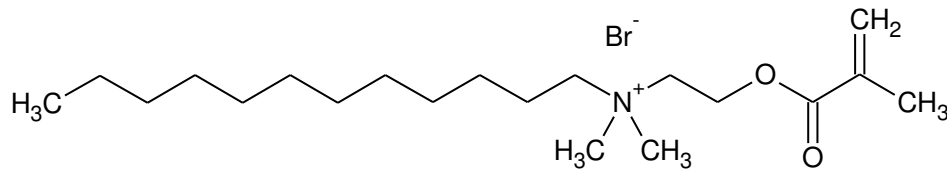
De manière générale, avant polymérisation, les surfmers se comportent dans l'eau comme des tensioactifs et forment des auto-assemblages de morphologie et de taille variées. La polymérisation par voie radicalaire des micelles de surfmers permet d'obtenir des agrégats nano-structurés. Cependant les caractéristiques de ces agrégats changent au cours de la polymérisation^[36]. Nous allons maintenant nous intéresser à quelques exemples de surfmers cationiques, qui ont des structures voisines des tensioactifs oligomères précédemment décrits.

Nagai et al. ont polymérisé des micelles de DM-C₁₂ (Figure 1.13). Après purification, les PDM-C₁₂ (DP > 10 000) sont insolubles dans l'eau^[37], comme la plupart des polysavons de type « tête ». En revanche, lorsque le DM-C₁₂ est copolymérisé avec le styrène (St) ou le méthacrylate de méthyle (MMA), dans des proportions équimolaires, les copolymères obtenus sont dispersable dans l'eau après purification^[38] mais on ne connaît pas la composition des copolymères. Comme évoqué précédemment, l'ajout d'un comonomère permet de réduire les contraintes stériques sur le squelette principal. Des études similaires ont été réalisées sur un autre surfmer de type « tête », le STY-C_n^[39-40]. Nous reviendrons sur ce cas dans la dernière partie de ce chapitre.

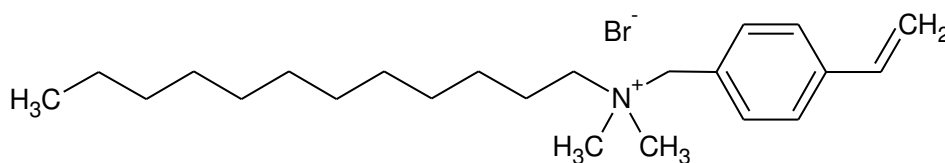
Récemment, Su et al.^[41] ont synthétisé des oligomères PDM-C_n (n = 8 ; 12 ; 16) bien définis, avec des degrés de polymérisation petits (DP_n = 5 ; 10 ; 15), par une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP). Par des mesures de tension de surface, la c.m.c. des différents oligomères tensioactifs a été mesurée celle-ci diminue avec n et le DP_n. Le polymère PDM₁₅-C₁₆ ne présente pas de c.m.c., comme les polysavons. Ces petits polysavons de type « tête » restent donc étonnamment solubles dans l'eau. Cependant, l'observation par

Cryo-MET et DLS de micelles sphériques (~10 nm) coexistant avec des vésicules (~3000 nm) pourrait indiquer un début de séparation de phase.

Bromure de (2-(Méthacryloyl)ethyl)dodecyldiméthylammonium (DM-C₁₂)



Chlorure de dodecyldiméthyl(vinylbenzyl)ammonium (STY-C₁₂)



Bromure de 11-méthacryloyloxyundécyltriméthylammonium (MUTAB)

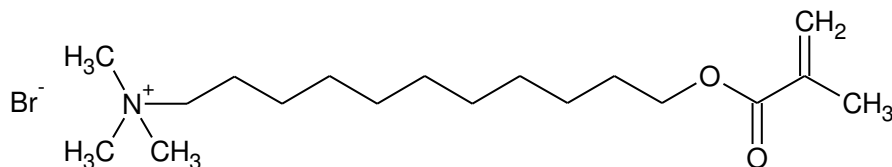


Figure 1.13 : Formule chimique de 3 surfmers

L'observation d'agrégats cylindriques de polysavons ^[42-43] a été peu reportée. De plus, la stabilité et les propriétés rhéologiques de ces auto-assemblages sont peu connues. Fitzgerald et al. ont polymérisé des micelles de MUTAB, un surfmer de type « queue ». Au cours de la polymérisation ils ont observé par DNPA la formation de micelles cylindriques^[44]. Dans une seconde étude, les auteurs ont polymérisé le MUTAB par RAFT en solvant non sélectif (méthanol), afin obtenir des polysavons avec différent DPn. En solution à 2%w dans D₂O, ces polysavons forment des micelles cylindriques avec un rayon d'environ 1,8 nm, et dont la longueur varie entre 30 et 100 nm pour des DPn respectivement entre 30 et 240. Les propriétés rhéologiques ont été mesurées sur des solutions à 1,5%w et en présence de salicylate de sodium pour induire la croissance des micelles cylindriques de polysavons. Ces solutions ont un comportement de liquide viscoélastique, avec un temps terminal de relaxation qui augmente avec le DPn. Les auteurs attribuent cette variation à l'augmentation du temps de scission, ce qui conduit à une prédominance du temps de reptation. Cependant, il faut relativiser cette interprétation, car les lois de comportement du module et du temps de relaxation seraient plus pertinentes pour une telle interprétation.

IV. Auto-assemblages cylindriques à base de copolymères à blocs

Les copolymères à blocs s'auto-assemblent, de façon similaire aux tensioactifs moléculaires. La morphologie des agrégats dépend de la proportion en volume des blocs hydrophiles et hydrophobes^[45]. Le contrôle de la structure des copolymères à blocs permet de modifier à façon la taille de chacun des blocs. Ceci modifie leur HLB, et permet d'obtenir la morphologie d'agrégat souhaitée si on est à l'équilibre thermodynamique. Pour certaines valeurs critiques, il est possible d'atteindre des morphologies d'agrégat plus complexes^[46].

Certains copolymères à blocs peuvent former des agrégats cylindriques. Nous distinguerons les objets obtenus à l'équilibre (dynamique) ou hors équilibre (gelé).

IV.1. Auto-assemblages cylindriques obtenus hors équilibre : nano-fibres de polymères

Les nano-fibres de polymères (NFP) sont des nanoparticules cylindriques, obtenues par auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles. Leur dimension, comme leur forme, dépendent du processus de préparation. Les NFP sont des objets figés hors équilibre.

L'équipe d'Eisenberg^[47-48] a étudié la formation d'auto-assemblage de copolymères diblocs poly(styrène-b-acide acrylique), à l'aide d'un co-solvant. Le copolymère est solubilisé dans un solvant non sélectif et miscible à l'eau (DMF, THF ou Dioxane). Ensuite, l'eau est ajoutée lentement et par petite quantité. A partir d'une concentration critique en eau (c.w.c), le bloc PS commence à s'associer en micelles sphériques. L'ajout lent d'eau permet la réorganisation des agrégats, en taille et forme, grâce à l'échange d'unimères libre. Cependant la vitesse d'échange ralentit au fur et à mesure que l'eau est ajoutée. Au cours du processus de préparation, la morphologie des agrégats évolue successivement de sphère à bâton puis, vésicules et enfin, micelle inverse. La composition du copolymère, la concentration initiale en copolymère, l'ajout d'un sel, le pH, la nature du co-solvant et la teneur en eau sont autant de paramètres contrôlant la forme et la taille de ces agrégats. Tous ces paramètres modifient le rapport hydrophile/hydrophobe du copolymère et affectent d'une certaine manière le paramètre d'empilement. La morphologie et la taille de ces agrégats ont été déterminées par microscopie Cryo-MET. Le diamètre des agrégats cylindriques obtenus varie de 20 à 40 nm selon la taille du bloc PS (DPn = 180 à 400). Leur longueur est supérieure au micromètre, avec une large distribution de taille.

Charleux et al. ont synthétisé des NFP par voie RAFT, selon la méthode PISA (Polymerization-Induced Self-Assembly). Le procédé de synthèse^[49] se déroule en « one-

pot » et comporte deux étapes. Dans un premier temps, un bloc hydrophile est obtenu par copolymérisation RAFT dans l'eau, de l'acide méthacrylique (MAA) et du méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) (PEOMA). Ensuite, le macro-agent RAFT hydrophile obtenu est utilisé pour polymériser en émulsion le styrène, il stabilise les gouttelettes de monomère et sert d'agent de contrôle de la polymérisation. Au cours de cette seconde étape, l'émulsion évolue en une suspension d'auto-assemblages de copolymère amphiphile dibloc bien définis. La morphologie et la taille de ces auto-assemblages varient selon les conditions opératoires^[50]. Les NFP obtenues ont été observées par microscopie Cryo-MET. Leur diamètre est de l'ordre de 50 nm, pour une longueur de contour d'environ 3 μm . Des NFP similaires ont été obtenues avec un bloc hydrophobe contenant du méthacrylate de méthyle (MMA)^[51].

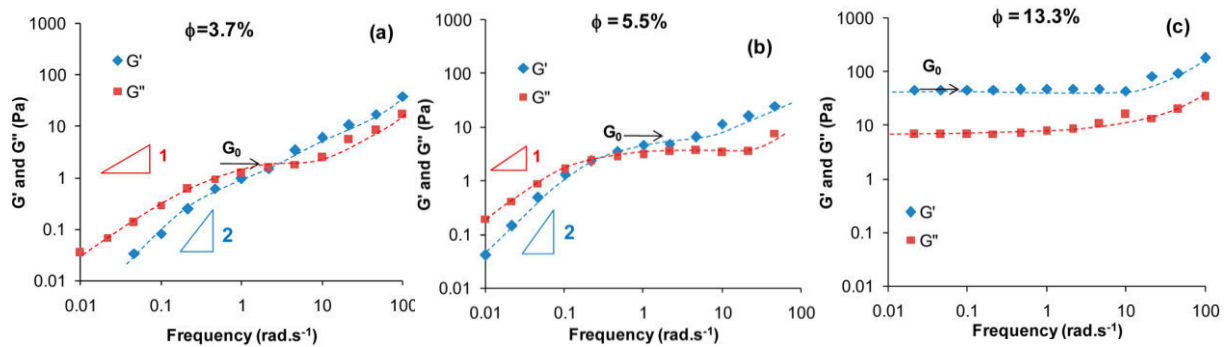


Figure 1.14 : Dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux des solutions de NFP à différentes fractions volumiques^[52]. a) $\Phi = 3,7 \%$; b) $\Phi = 5,5 \%$; c) $\Phi = 13,3 \%$

Le comportement rhéologique de ces NFP en solution a été rapporté de façon très complète^[52-55]. Les solutions de NFP montrent un comportement de liquides viscoélastiques, avec une zone terminale de relaxation aux basses fréquences (Figure 1.14 a et b). Cette relaxation provient des contacts physiques entre les NFP, qui forment un réseau transitoire. Au dessus d'une fraction volumique de 7%, cette relaxation est trop lente pour être observée (Figure 1.14c). L'évolution du module élastique selon une loi d'échelle $G_0 \propto \Phi^{3,8}$, est comparable à celle de suspensions de nanotubes.

Dans le régime dilué et semi-dilué (Figure 1.15), la viscosité newtonienne η_0 varie respectivement comme Φ^1 et Φ^3 . Ces lois d'échelles sont caractéristiques de nano-bâtons rigides obéissant à une diffusion brownienne comme des whiskers de cellulose ou des nanotubes de carbone. Indépendamment de leur nature et de leur taille, ces nanofibres rigides présentent un comportement universel^[53, 55] obéissant à la théorie de Doi-Edwards. Les propriétés rhéologiques ne dépendent pas de la nature chimique du cœur hydrophobe, les

mesures étant effectuées à une température plus faible que sa température de transition vitreuse (T_g) mais dépendent de la dimension des NFP^[52].

Lorsque la température de mesure est supérieure à la T_g du cœur hydrophobe, la stabilité des NFP est faible, et les cylindres se transforment en sphères. Pour permettre leur étude à haute température, le cœur des NFP peut être réticulé au cours de la seconde étape de synthèse^[54].

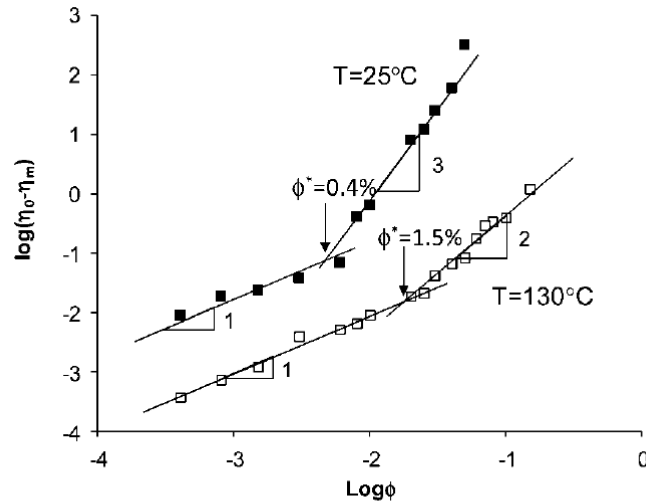


Figure 1.15 : Variation de la viscosité en fonction de la concentration pour les suspensions de NFP réticulées à 25 et 130°C^[54]

L'évolution de la viscosité en fonction de la concentration (Figure 1.15), pour les solutions de NFP au dessus de T_g , suit la même loi d'échelle ($\eta_0 \propto \Phi^1$) en milieu dilué. Puis, en milieu semi-dilué, la viscosité suit une loi d'échelle différente ($\eta_0 \propto \Phi^2$).

Il est important de préciser que ces NFP ont un comportement rhéologique bien distinct de celui des micelles géantes. En outre, leur longueur de contour ne dépend pas de la concentration, et leur longueur de persistance importante en font des objets très rigides.

IV.2. Micelles cylindriques de polymères obtenues à l'équilibre thermodynamique : micelles géantes

IV.2.1. Copolymère dibloc PEO-PB

La formation de micelles vermiculaires formées par des copolymères diblocs a été rapportée par Bates et al.^[56]. Cette morphologie a été obtenue avec des copolymères poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(butadiène) (PEO₅₅-b-PB₄₅; $M_n = 4900$ g/mol ; $\bar{D} = 1,15$). Ces micelles cylindriques sont obtenues sur une large gamme de températures (de 25 à 75°C) et de concentrations (< 17 %w). On distingue trois phases : solution isotrope (< 5 %w), ordre

nématique ($5 < \%w < 10$) et ordre hexagonal ($> 10 \%w$). A 1 %w, ces micelles géantes ont une longueur supérieure au micromètre et sont enchevêtrées. Les micelles dynamiques peuvent être figées par photo-réticulation des cœurs polybutadiène, le rayon de cœur diminue de 7,1 à 6,2 nm, à cause de leur densification.

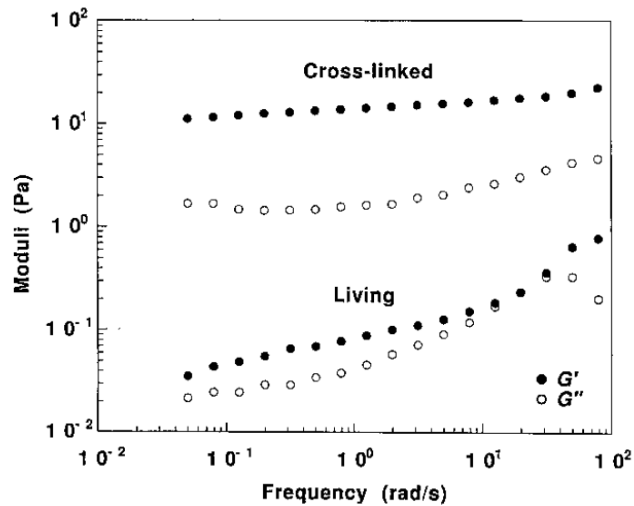


Figure 1.16 : Comportement rhéologique des micelles géantes de POE-b-PB à 1 %w, avant et après réticulation^[56].

La réticulation modifie le comportement rhéologique des micelles géantes. Avant réticulation, la solution a un comportement de liquide viscoélastique (Figure 1.16). Les auteurs attribuent la relaxation rapide au mécanisme de scission/recombinaison, beaucoup plus rapide que la reptation des micelles. Après réticulation, la solution se comporte comme un solide ($G' > G''$) sur toute la gamme de fréquence, et le module élastique augmente de deux ordres de grandeur. Le module élastique varie comme C^4 ^[57]. Cette loi d'échelle est similaire à celle observée pour une suspension de bâtons rigides. La réticulation rigidifie le cœur des micelles, les micelles géantes, dynamiques et semi-flexibles deviennent des nanoparticules cylindriques permanentes et rigides.

Pour ce type de copolymère à blocs, la morphologie des agrégats est fonction de la taille du bloc PB (N_{PB}) et de la fraction massique de POE (w_{PEO}). Un diagramme de phase^[58], indique que les micelles cylindriques sont obtenues pour des fractions massiques telles que $0,47 < w_{PEO} < 0,59$. En fonction de N_{PB} , les micelles cylindriques peuvent coexister avec des morceaux de bicouches ou des sphères. Lorsque N_{PB} est supérieur à 160 unités, avec une fraction massique en PEO comprise entre 0,3 et 0,45, les micelles géantes se connectent via des jonctions en « Y » en raison de l'augmentation de l'hydrophobie du cœur et de l'énergie

de bout. Cependant, ces micelles géantes connectées sont obtenues hors équilibre, la taille du bloc hydrophobe ralentit à l'infini le temps d'échange des unimères^[59].

La température permet de modifier le volume occupé par le bloc POE qui est un polymère thermosensible. Ainsi, des micelles sphériques formées par de tels copolymères diblocs à 20°C croissent en taille avec la température et une transition sphère/cylindre a même été rapportée^[60].

IV.2.2. Copolymère tribloc POE-PPO-POE

Les Pluronic® (BASF) sont des copolymères triblocs poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(oxyde de propylène)-b-poly(oxyde d'éthylène) de type ABA ($E_n-P_m-E_n$). Leur micellisation est fortement dépendante de la température. Dans l'eau, le PPO n'est soluble qu'à basse température, alors que le POE est en bon solvant jusqu'à sa LCST. A froid, le tribloc est sous forme d'unimères libres. Au-dessus de la température micellaire critique (c.m.t.), les Pluronic® forment des micelles sphériques. La c.m.t. dépend de la concentration en polymère. Lorsque la température augmente, le POE devient moins soluble, ce qui modifie le volume de la couronne hydrophile et la courbure de l'interface pour conduire à une transition sphère/cylindre. Cette transition intervient généralement à haute température, juste avant la température de point trouble.

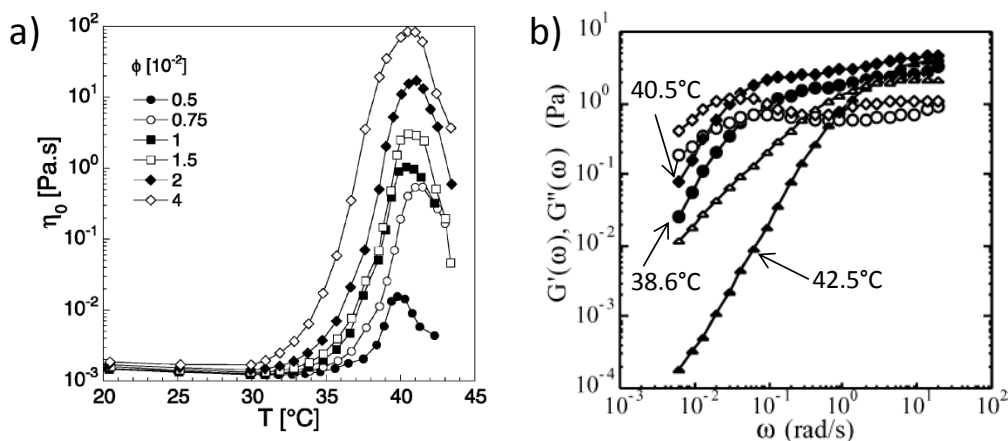


Figure 1.17 : Comportement rhéologique des solutions de Pluronic® P84. a) Evolution de la viscosité en fonction de la température à différentes concentrations^[61] ; b) Dépendance en fréquence des modules de visqueux (G'') et élastique (G') à 4 %w pour différentes températures^[62]

Le comportement dans l'eau du Pluronic® P84 ($E_{19}P_{43}E_{19}$) a fait l'objet de plusieurs travaux^[61-63]. Ces études ont été réalisées en présence de 2M de sel (NaCl), afin d'observer la transition à des températures plus basses^[63]. Entre 30 et 40°C, la transition sphère bâton se traduit par une augmentation de la viscosité des solutions de 5 ordres de grandeur (Figure

Chapitre 1 : Bibliographie

1.17a). Ensuite, la viscosité diminue à l'approche du point trouble ($T \approx 43 \text{ }^\circ\text{C}$). La transition est moins marquée à 0,5%, car les micelles cylindriques sont peu enchevêtrées.

D'un point de vue structural, les micelles cylindriques ont un rayon d'environ 4 nm qui diminue légèrement autour de la transition sphère/cylindre, à cause de la déshydratation des cœurs hydrophobes. Entre 34 et 40 °C, la longueur des cylindres augmente fortement de 130 à 1200 nm^[61]. La longueur de persistance des objets est d'environ 64 nm. Les micelles cylindriques initialement formées sont rigides, et deviennent progressivement semi-flexibles lors de leur croissance. A l'approche du point trouble, les agrégats se densifient, il y a une séparation de phase, qui s'accroît lorsque la température augmente.

Ces solutions visqueuses ont un comportement de liquide viscoélastique, caractérisé par un temps terminal de relaxation ayant une distribution étroite (Figure 1.17b). Ce temps de relaxation suit la même évolution que la viscosité. Le mécanisme de reptation est majoritaire, cependant le mécanisme de scission n'est pas totalement exclu. En écoulement, un régime rhéofluidifiant succède au régime newtonien.

Dans le cas du Pluronic® P103 ($E_{17}P_{59}E_{17}$), l'hydrophobie est plus importante. L'augmentation de la taille du bloc PPO augmente le temps de relaxation en raison au ralentissement de la vitesse de scission des micelles vermiculaires, l'équilibre thermodynamique est alors plus difficile à atteindre^[64]. Les micelles de Pluronic® P123 ($E_{21}P_{67}E_{21}$) sont d'ailleurs quasiment gelées.

De manière générale et au regard de cette liste non exhaustive les Pluronic® forment des micelles géantes, ayant un comportement rhéologique similaire à celles formées par les tensioactifs, mais sur une gamme de température très restreinte.

V. Travaux antérieurs sur le chlorométhylstyrène quaternisé par une amine tertiaire.

Cochin et al.^[39-40, 42] ont étudié le comportement dans l'eau des surfmers C_nSTY (Figure 1.13) (n = 8, 12 et 16) avant et après polymérisation. Ces surfmers forment des micelles dont les caractéristiques sont résumées Tableau 1.2. Le nombre d'agrégation des micelles augmente avec la concentration, aucune information sur la morphologie de ces micelles n'a été rapportée, mais cette croissance peut être due à la formation de micelle allongée (cylindrique).

Surfmers	c.m.c. (mol/L)	^a N _{agg0}
C ₈ STY	8,8.10 ⁻²	16
C ₁₂ STY	3,8.10 ⁻³	40
C ₁₆ STY	2,9.10 ⁻⁴	55

Tableau 1.2 : Concentration micellaire critique (c.m.c.) et nombre d'agrégation des micelles (N_{agg0}) des surfmer C_nSTY. ^a Extrapolation à la c.m.c.^[39]

Après polymérisation des micelles, la masse molaire des polysavons est importante (M_wPC₁₆STY ≈ 3.10⁶ g/mole, DP_n ≈ 7000), ce qui montre que les caractéristiques des micelles initiales n'ont pas été conservées. Les mesures de viscosité et de fluorescence indiquent que le PC₁₆STY se comporte comme un polysavon et forme des microdomaines hydrophobes par l'agrégation *intramoléculaire* des chaînons hydrophobes. L'observation par Cryo-microscopie de solution de PC₁₆STY à 0,4 et 2 %w montre une forme cylindrique des agrégats^[42] dont les dimensions (R_c ≈ 3 nm et L ≈ 200nm) semblent correspondre à l'agrégation d'une seule chaîne polymère par agrégat. En revanche, l'étude indique que le PC₈STY et le PC₁₂STY semblent se comporter comme des polyélectrolytes sans s'agréger. Il est important de préciser qu'après purification ces polysavons ne peuvent plus être dispersés dans l'eau, comme la plupart des polysavons de type « tête ».

Rouault et al.^[65] ont rapporté les diagrammes d'états de poly(chlorométhylstyrène) (M_n ≈ 15 000 g/mol) partiellement quaternisé par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle C₁₂. Le polysavon est soluble dans l'eau lorsque le taux de quaternisation (X) est compris entre 40 et 80 %. Les diagrammes d'états élaborés pour différentes compositions en fonction de la concentration et de la température montrent une transition liquide/gel autour de 4%w à 20°C. Cependant, ces polysavons ne sont pas stables, les unités CMS non modifiées s'hydrolysent à

haute température, ce qui provoque la réticulation des systèmes. Deng et al.^[66] ont aussi observé cette réticulation lors de la copolymérisation en émulsion de styrène et de CMS avant leur quaternisation par une amine tertiaire C₂. La réticulation a pour effet de rendre insoluble ces latex auto-stabilisés. En revanche, lorsque que le styrène et le CMS quaternisé sont copolymérisés dans un solvant non sélectif, les polysavons obtenus sont dispersables dans l'eau dans certaines conditions de température et de composition. Fu et al.^[67] ont observé la formation d'hydrogel transparent lors de la copolymérisation d'émulsion de styrène et de C₁₂STY entre 20 et 60°C, le second monomère stabilisant l'émulsion. Cependant, la composition du copolymère n'est pas très bien définie.

Le travail de thèse de Corinne Morel-Limouzin^[68] a porté sur la synthèse et la caractérisation de polysavons XCn. La stratégie de synthèse développée comporte deux étapes (Figure 1.18). Dans une première étape, le styrène et le chlorométhylstyrène sont copolymérisés par voie radicalaire dans un solvant non sélectif, ce qui permet d'éviter les problèmes de réticulation en diluant les centres actifs. Les polymères précurseurs ont ainsi des tailles relativement petites (DP_n ≈ 60), avec une distribution large (Đ ≈ 2,5). Dans une seconde étape, les unités CMS sont quaternisées par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle de 12, 16 ou 18 carbones. L'utilisation de styrène comme comonomère permet de contrôler la densité de greffage (X), et évite de laisser des unités CMS dont la stabilité peut poser problème^[65-66]. Cependant, il est important de préciser que la copolymérisation a été réalisée à conversion totale des monomères, ce qui peut induire une dérive en composition.

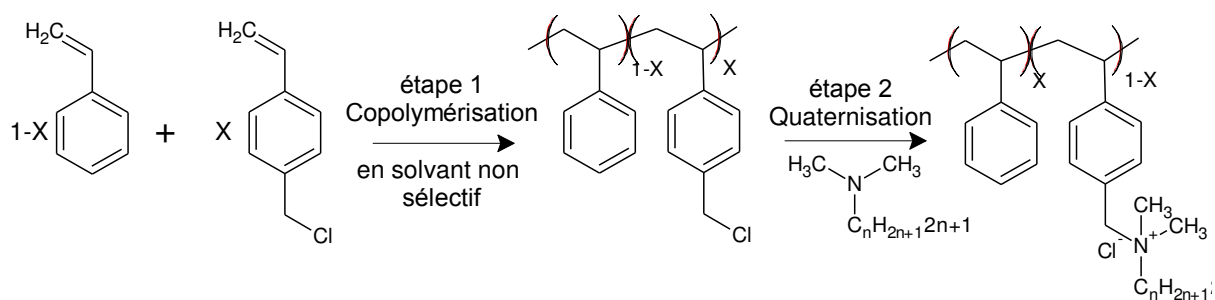


Figure 1.18 : Schéma de synthèse en 2 étapes des polysavons XCn

Le comportement en solution aqueuse des polysavons XCn de diverses compositions en CMSQ (X) a été étudié. Pour 35 < X < 80 %, ces polysavons se dispersent spontanément dans l'eau. Les polysavons 20Cn peuvent être dispersés dans l'eau en chauffant à 80°C, ce qui conduit à des latex auto-stabilisés dont la taille dépend de la préparation. Des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) et de Cryo-microscopie ont mis en évidence que la structuration des polysavons XCn dépend de la fraction en CMSQ^[69]. Ainsi selon X

(Figure 1.19) les polysavons s'auto-assemblent dans l'eau pour former des agrégats vésiculaire multicouche type « oignon » ($X = 35\%$), lamellaire ($40 \leq X \leq 55\%$) ou cylindrique ($65 \leq X \leq 80\%$). La longueur de la chaîne alkyle (n) n'a elle aucune influence sur la morphologie des agrégats.

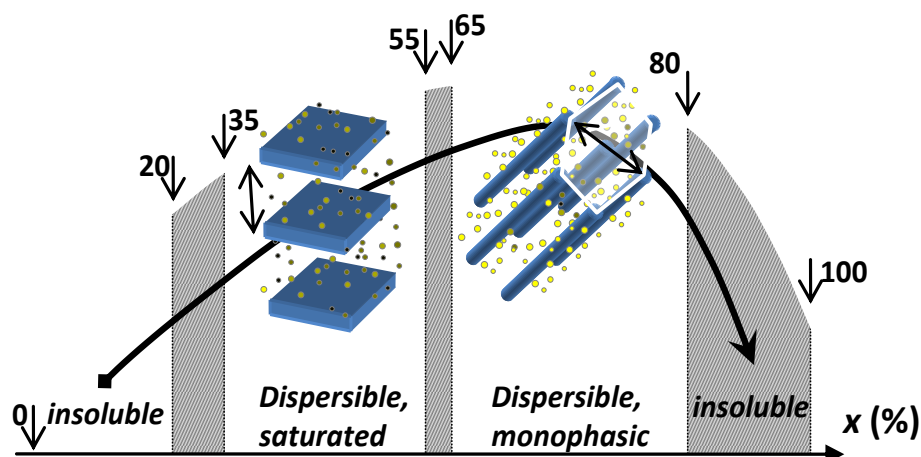


Figure 1.19 : Diagramme de phase schématisé montrant la séquence des structures formées dans l'eau par les polysavons XCn en fonction de la fraction en unités chlorométhylstyrène quaternisées (X).

Les diagrammes d'états macroscopiques de plusieurs polysavons XCn ont été construits. Les solutions de 45C12, un système lamellaire, forment des séparations de phase sur une large gamme de concentration ($3,5 < C < 10\%$ w). A forte concentration ($C > 10\%$ w), ou en présence de sel (NaCl), les solutions de 45C12 forment des gels turbides. Etonnamment, le système 80C12 formant des agrégats cylindriques semble faire des séparations de phase, alors que les solutions de 65C12 forment des liquides ($C < 7\%$ w) et des gels ($C > 7\%$ w) pour une même morphologie. La composition mal définie de ces polysavons peut expliquer ces observations.

Au cours de son travail de thèse, Maggy Manguian^[70] a synthétisé des polysavons 45C12 selon la même stratégie de synthèse, mais en utilisant des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (RAFT et NMP) et en tenant compte des rapports de réactivité. Les polysavons ainsi obtenus ont une composition purement statique et une faible dispersité ($\mathcal{D} \approx 1,1$). Plusieurs degrés de polymérisation compris entre 31 et 100 ont été obtenus par RAFT, mais aucun effet de la masse molaire n'a été remarqué sur le comportement en solution. A masse molaire égale, le diagramme d'état du polysavon 45C12 synthétisé par RAFT est similaire à celui du 45C12 précédent. Les mesures de DNPA réalisées pour ces deux polysavons indiquent qu'ils forment des phases lamellaires, avec cependant une loi de dilution bidimensionnelle dans le cas du 45C12 de composition non homogène, ce qui est attribué à l'existence de défauts observés par Cryo-microscopie.

Chapitre 1 : Bibliographie

Le travail de thèse de Wissam Moussa^[71] a porté sur la mise au point de protocole de synthèse des polysavons XCn en tenant compte de la dérive en composition. Pour cela, les cinétiques de polymérisation par voie radicalaire conventionnelle ont été étudiées afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la conversion critique à partir de laquelle la dérive en composition n'est plus négligeable. Des polysavons XCn ayant une composition purement statistique ont ainsi pu être obtenus. Nous avons utilisé ces conditions de synthèses pour la synthèse de nos polysavons (voir Chapitre 2).

Le diagramme d'état de ses 45C12 montre un comportement dans l'eau pure qui est similaire à celui des 45C12 précédents. En revanche, la sensibilité au sel d'un 45C12 de composition homogène est plus importante et se caractérise par une zone importante de séparation de phase. Il est noté que la séparation de phase est cinétiquement lente et peut être observée après plusieurs semaines à l'ambiante. Les mesures de DNPA sur le système 45C12 montrent encore une organisation en phase lamellaire avec un pas smectique qui varie avec la concentration, caractérisée par une loi de gonflement monodimensionnelle. Ces phases lamellaires ont été utilisées comme matrices hôtes de colloïdes (des quantum dots), cependant la localisation de ces nanoparticules au sein des membranes ou entre les membranes n'a pu être explicitée.

Les propriétés structurales et rhéologiques du 80C18 ont été abordées. Les mesures de DNPA et de diffusion de la lumière indiquent que ce polysavon forme des agrégats cylindriques, ainsi que la présence d'hétérogénéités à grande échelle. Les mesures de diffusion de la lumière ont montrées que les hétérogénéités diminuaient après plusieurs cycles de chauffage. Ces observations indiquent que l'équilibre est difficile à atteindre pour ce système, ce qui complique la caractérisation des propriétés rhéologiques des solutions de 80C18 dont le comportement semble similaire à un gel permanent.

En dehors de leur intérêt rhéologique, l'utilisation des polysavons XCn a été rapportée pour d'autres applications : en tant qu'agent stabilisant pour la polymérisation en émulsion^[70, 72], pour la dispersion dans l'eau de colloïdes luminescents^[73] (ZnO), ou encore pour leur propriétés antibactériennes dues à leur charge cationique^[74].

A ce jour, les propriétés rhéologiques des solutions de XCn ont été peu rapportées^[71, 75], et leur corrélation avec les propriétés structurales des agrégats et la structure chimique du polysavon demeure inconnue. Dans les chapitres suivants, nous présentons les propriétés rhéologiques des systèmes 80Cn, et nous discuterons leur origine structurale.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Ce chapitre Matériels et Méthodes a pour objectif de décrire la synthèse des polysavons étudiés, ainsi que les protocoles et les techniques expérimentales utilisés pour caractériser leurs propriétés en solution. Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse des polysavons, qui comporte deux étapes. Ensuite, nous détaillerons les protocoles de mise en solution des polymères. Enfin, les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces solutions seront introduites, en termes de propriétés structurales (la diffusion de la lumière, diffusion de neutrons aux petits angles et la microscopie Cryo-MET) et de propriétés mécaniques (rhéologie).

I. Synthèse des copolymères amphiphiles en peigne

La synthèse des copolymères étudiés se déroule en deux étapes. La première étape est une copolymérisation, par voie radicalaire, du styrène (St) et du chlorométhylstyrène (CMS). Le copolymère statistique issu de cette étape est nommé copoX, où X est la fraction molaire d'unité CMS. La seconde étape est une fonctionnalisation de toutes les unités CMS par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle de n carbones. Le polymère final est nommé XCn. Dans cette partie, on se focalisera sur la synthèse du copolymère 80C12, mais pour les autres polymères il suffit juste d'adapter les quantités de réactifs.

I.1. Synthèse d'un précurseur copo80

Le polymère précurseur copo80 est obtenu par copolymérisation radicalaire (Figure 2.1), dans le toluène à 65°C, d'un mélange de styrène et de chlorométhylstyrène, respectivement 20 et 80 %mole. Les rapports de réactivité de ces 2 comonomères ont été déterminés par Corinne Morel-Limouzin^[68] à l'aide des équations de Fineman-Ross et de Kelen-Tüdös. Ces deux méthodes concordantes concluent aux rapports de réactivité du styrène et du chlorométhylstyrène, respectivement $r_{St} = 0,62$ et $r_{CMS} = 0,95$. Ces valeurs indiquent que le chlorométhylstyrène est consommé plus rapidement que le styrène, ce qui provoque une dérive en composition, et donc l'obtention d'un copolymère de composition mal définie. Dans le cas du copo80, la dérive de composition théorique intervient après 95 % de conversion. Wissam Moussa^[71] a étudié la cinétique de copolymérisation du copo45, afin de relier la conversion au temps de réaction. A partir de celle-ci, il a déterminé le temps de réaction nécessaire permettant d'obtenir un copolymère statistique, avec une conversion

importante pour différentes compositions de copolymère précurseur copoX. Pour une synthèse de copo80, la polymérisation se déroule pendant 20 h, afin d'obtenir une conversion autour de 85%.

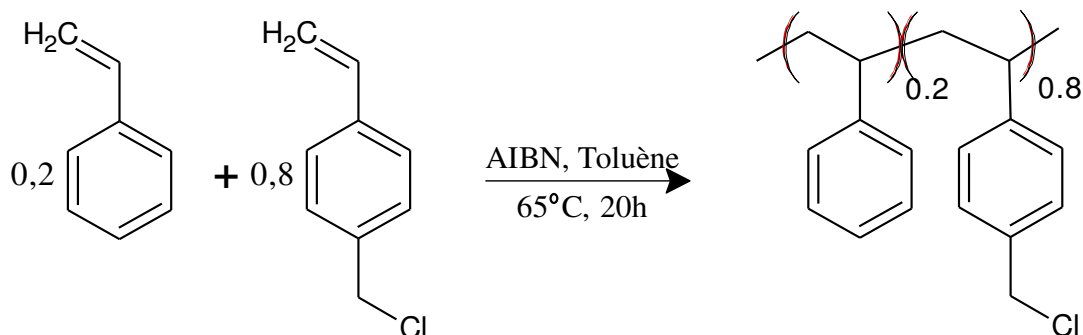


Figure 2.1 : Schéma de synthèse du copo80

1.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un réfrigérant, muni de septums et d'un barreau aimanté, 68,3 g de chlorométhylstyrène et 11,7 g de styrène sont pesés. Le mélange de monomère est dilué avec 160 ml de toluène, puis dégazé par bullage d'azote pendant 30 min. Le milieu réactionnel est porté à 65°C. Dans le même temps, 1,67 g d'AIBN sont dissous dans 40 mL de toluène à l'ambiante, puis dégazés par bullage d'azote pendant 10 minutes. La solution d'amorceur est ensuite canulée dans le ballon tricol. Après 20 h de polymérisation à 65°C, le montage est refroidi dans un bain eau-glace, puis ouvert à l'air sous agitation pour stopper la réaction. Quelques gouttes du mélange réactionnel sont prélevées pour déterminer la conversion par RMN ^1H 400 MHz dans le chloroforme-D.

Le polymère contenu dans le milieu réactionnel est précipité dans 3 L de méthanol absolu, sous vive agitation. Cette dernière est ensuite maintenue 20 minutes. Après 30 minutes de décantation, le polymère est récupéré par filtration sous vide sur fritté de porosité n°4. Le polymère est lavé avec 3 fois 200 mL de méthanol absolu puis placé dans un cristalliseur préalablement taré. Les solvants résiduels sont évaporés dans un dessiccateur sous vide, jusqu'à obtenir une masse constante. La masse de produit obtenu est de 54,7 g. Le rendement après purification, et en tenant compte de la conversion τ (Eq 2.1), est de 80%.

$$Rdt = \frac{m_{\text{polymère purifié}}}{m_{\text{monomère}} \cdot \tau} \cdot 100 \quad \text{Eq 2.1}$$

Le polymère obtenu à l'aspect d'une poudre blanche et est caractérisé par RMN ^1H 400 MHz et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

1.1.2. Caractérisation

La conversion finale est calculée à partir de la composition du milieu réactionnel à la fin de la réaction. Celle-ci est déterminée par RMN ^1H 400MHz, dans le Chloroforme-D (Figure 2.2). La conversion globale est assimilée à celle du chlorométhylstyrène, car pour la synthèse d'un copo80 la dérive en composition est négligeable. La conversion globale (τ) est définie comme :

$$\tau = \tau_{CMS} = \frac{[CMS]_0 - [CMS]_t}{[CMS]_0} \quad \text{Eq 2.2}$$

La concentration finale en chlorométhylstyrène $[CMS]_t$ est assimilée à 80% de l'intégration des signaux vinyliques ($\delta = 5,2$ et $5,8$ ppm). La concentration initiale en chlorométhylstyrène $[CMS]_0$ est assimilée à l'intégration totale du signal attribué au groupement méthylène portant le chlore ($\delta = 4,5$ ppm, monomère : singulet étroit ; polymère : singulet large). Pour cette synthèse, la conversion est de 86 %, la dérive en composition est limitée.

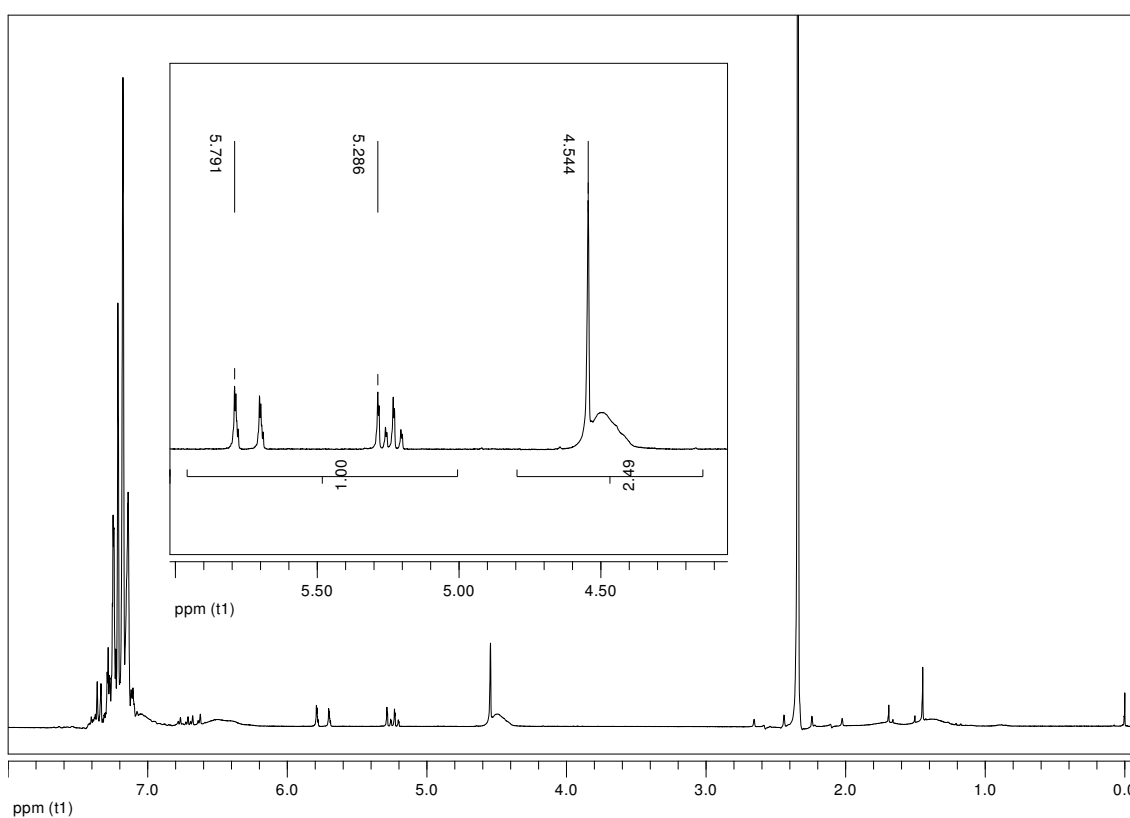


Figure 2.2 : Spectre RMN ^1H du milieu réactionnel à la fin de la polymérisation, 400 MHz Chloroforme-D.

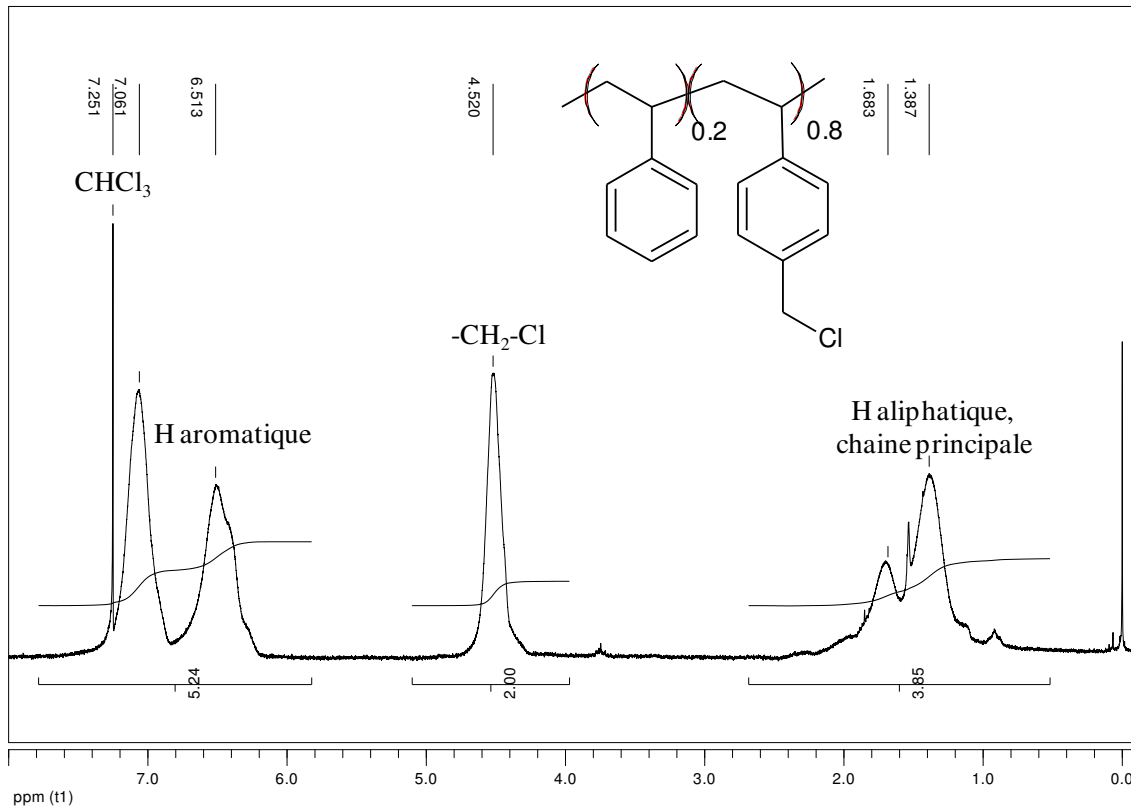


Figure 2.3 : Spectre RMN ^1H du Copo80 purifié, 400 MHz Chloroforme-D

Après purification, la composition du polymère est déterminée par RMN ^1H 400MHz, dans le Chloroforme-D (Figure 2.3). A partir des intégrations des 3 principaux signaux et de leurs équations associées (Eq 2.3 : aromatique, Eq 2.4 : $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ et Eq 2.5 : aliphatique), on peut déterminer la fraction en chlorométhylestyryène (X_{CMS})

$$I_{\text{aromatique}} = 4 \cdot X_{\text{CMS}} \cdot I_{\text{H}} + 5 \cdot (1 - X_{\text{CMS}}) \cdot I_{\text{H}} \quad \text{Eq 2.3}$$

$$I_{-\text{CH}_2-\text{Cl}-} = 2 \cdot X_{\text{CMS}} \cdot I_{\text{H}} \quad \text{Eq 2.4}$$

$$I_{\text{aliphatique}} = 3 \cdot X_{\text{CMS}} \cdot I_{\text{H}} + 3 \cdot (1 - X_{\text{CMS}}) \cdot I_{\text{H}} \quad \text{Eq 2.5}$$

avec I_{H} la valeur de l'intégration pour un proton. La fraction en chlorométhylestyryène ainsi déterminée est de $79 \pm 1\%$. Cette valeur pouvant légèrement varier selon les synthèses ($\pm 1\%$), nous utiliserons par la suite une fraction $X_{\text{CMS}} = 80\%$.

Le polymère purifié est ensuite analysé par chromatographie d'exclusion stérique, avec une détection diffusion statique de la lumière (PS/THF $\partial n/\partial c = 0,186 \text{ mL/g}$). On détermine une masse molaire moyenne en nombre $M_n = 18000 \text{ g/mol}$, soit un degré de polymérisation moyen en nombre de 130. Le chromatogramme montre une distribution gaussienne (Figure 2.4) des masses molaires, avec une dispersité $\mathcal{D} = 1,5$.

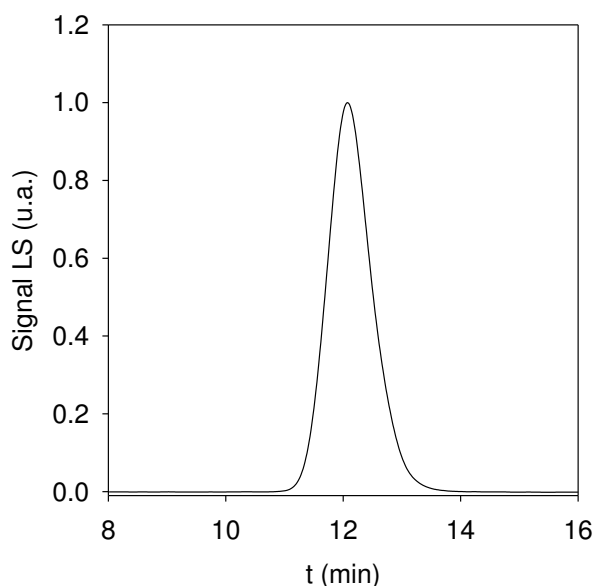


Figure 2.4 : Chromatogramme du copo80 en SEC, dans le THF (détection LS)

I.2. Modification chimique en 80C12

Le copolymère amphiphile en peigne est obtenu par greffage d'une amine portant une chaîne alkyle grasse, sur les fonctions chlorure de benzyle du copo80 (Figure 2.5). Le mode opératoire décrit par la suite est ajustable, en fonction de la longueur de la chaîne alkyle à greffer.

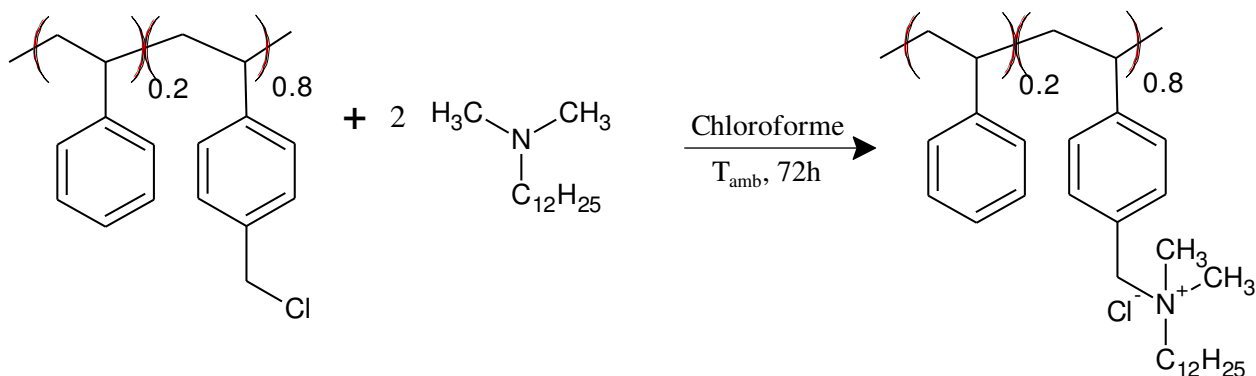


Figure 2.5 : Schéma de synthèse du 80C12

I.2.1. Mode opératoire

Dans une bouteille de 1 L, munie d'un barreau aimanté, 46,3 g de copo80 sont dispersés dans 640 ml de chloroforme. Après dispersion, 146 g de N,N-diméthylDodécylamine sont ajoutés, soit 2 équivalents molaire par fonction chlorure de benzyle. La réaction se déroule à l'ambiante pendant 72 heures. A la fin de la réaction, le polymère est précipité goutte à goutte dans 8 L d'éther éthylique, sous vive agitation. Cette dernière est maintenue 30 minutes.

Après 30 minutes de décantation, le polymère est récupéré par filtration sous vide sur fritté de porosité n°4. Le polymère est lavé par 2 fois 200 mL d'éther éthylique, puis placé dans un cristalliseur préalablement taré. Les solvants résiduels sont évaporés dans un dessiccateur, jusqu'à obtenir une masse constante. La masse de produit obtenu est de 100,2 g, le rendement après purification est de 98,7 %. Le polymère obtenu à l'aspect d'une poudre blanche. Cette poudre est écrasée dans un mortier, afin d'obtenir une granularité plus fine.

1.2.2. Caractérisation

Le polymère 80C12 est caractérisé par RMN ^1H 400 MHz, dans le chloroforme-D (Figure 2.6). La réaction de tous les sites chlorure de benzyle du copo80 est vérifiée par le déplacement du singulet du méthylène de 4,5 à 5,1 ppm. Enfin, il ne reste pas de trace résiduelle du réactif aminé.

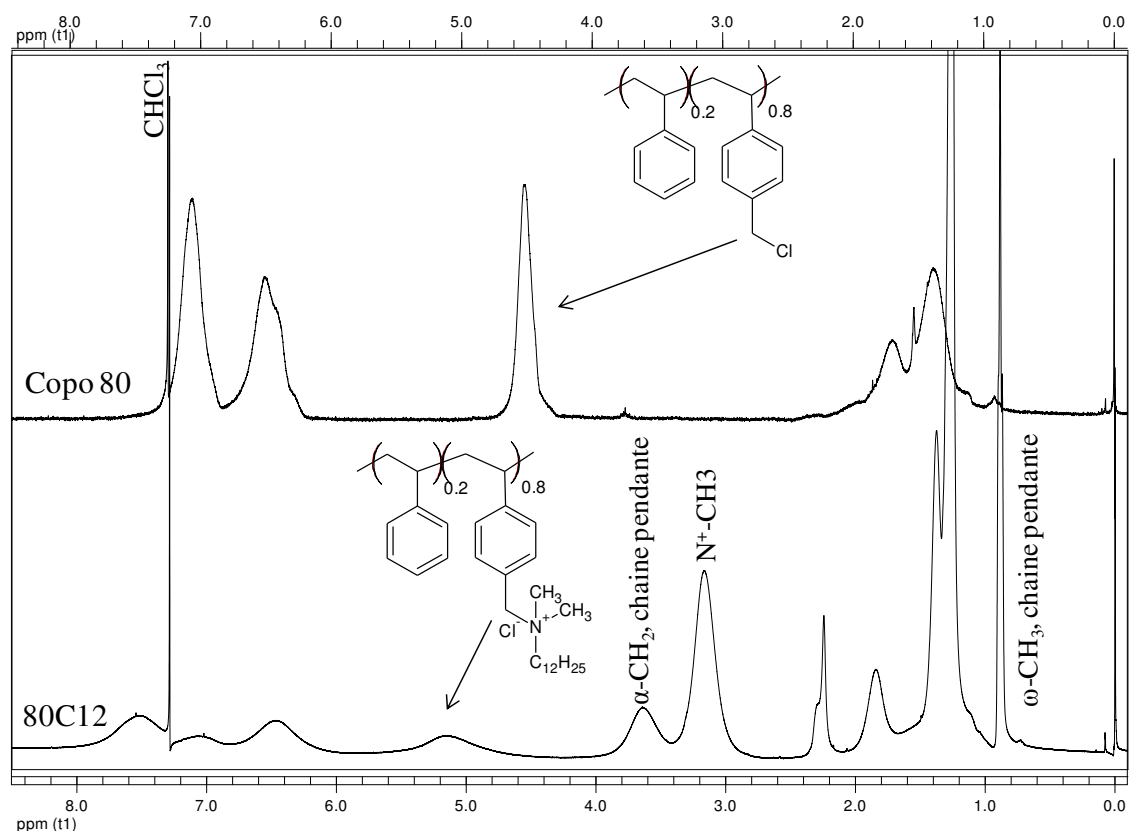


Figure 2.6 : Superposition des spectres RMN ^1H du Copo80 et du 80C12, 400 MHz Chloroforme-D

1.3. Caractéristiques des polymères 80Cn utilisés

Les caractéristiques chimiques des copolymères synthétisés sont résumées dans le Tableau 2.1. Tous les polymères 80Cn ont été synthétisés à partir du même précurseur copo80. La longueur des greffons alkyles (n) varie de 12 à 18 carbones.

Polymère	M ₀ (g/mole)	M _n (g/mole)	M _w (g/mole)
Copo80	142,4	^a 18000	^a 27000
80C12	312.8	^b 40700	^b 61000
80C14	335.6	^b 43600	^b 65400
80C16	357.9	^b 46500	^b 69800
80C18	380.5	^b 49500	^b 74200

Tableau 2.1 : Caractéristiques des copolymères synthétisés. ^a Valeurs mesurées par SEC. ^b Valeurs déterminées par calcul à partir des caractéristiques du précurseur.

II. Préparation des solutions

II.1. Solution dans l'eau pure :

Les solutions sont préparées dans de l'eau ultra-pure, à la concentration en polymère C. La cinétique de dispersion des 80C_n à l'ambiante est très lente, d'autant plus si la chaîne alkyle est grande. Par exemple, pour des solutions à 50 g/L en 80C_n, les solutions à base de 80C12, 80C14 et 80C16 sont homogènes respectivement au bout de 3 jours, 2 semaines et 4 mois. Pour une solution de 80C18, le polymère n'est pas totalement dispersé après plusieurs mois. Pour accélérer la cinétique de dispersion du polymère dans l'eau, les solutions sont chauffées à 80°C. Le temps nécessaire pour obtenir une solution homogène dépend de la concentration, et varie de quelques heures pour les solutions diluées à 10 jours pour les solutions autour de 100 g/L. De plus, les solutions concentrées peuvent être secoué pour mieux les homogénéiser. Enfin, pour éliminer la mousse formée à la surface ou, les bulles dans les solutions très visqueuses, les solutions sont dégazées par chauffage à 80°C, puis sont ramenées à température ambiante.

II.2. Solution en présence de sel :

Pour les études en présence de sel, l'ajustement de la concentration en NaCl (C_s) peut se faire par deux méthodes.

- La méthode directe consiste à disperser le polymère dans une solution de NaCl à C_s.
- Pour la méthode indirecte, le polymère est dispersé dans l'eau pure, selon la méthode décrite ci-dessus, puis la concentration en sel est ajustée par l'ajout d'une solution de NaCl plus concentrée. Les polyélectrolytes 80C_n sont très sensibles au sel (voir les diagrammes d'états). Il est préférable d'ajuster la concentration en sel, avec des solutions en NaCl peu concentrées (80 à 200mM).

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Pour les deux méthodes, les solutions sont chauffées à 80°C, jusqu'à l'obtention d'une solution à l'équilibre. Au-delà d'une cinétique de dispersion légèrement plus lente pour la méthode directe, l'influence du chemin de préparation sur les propriétés étudiées est nulle, à l'exception du 80C18.

II.3. Mélanges de 80Cn

Les mélanges sont des solutions composées de deux polymères 80Cn, portant des alkyles différents. L'étude des mélanges s'est faite exclusivement dans l'eau pure. Les solutions sont obtenues par la dispersion d'un mélange de poudre des deux polymères, selon la méthode de préparation des solutions dans l'eau pure. Une autre méthode consiste à mélanger deux solutions de 80Cn, d'alkyles différents. Le choix de la méthode de préparation des mélanges n'influence pas le résultat final.

II.4. Solution d'hybride 80Cn–Brij

Pour la préparation des hybrides de polymère 80Cn avec un tensioactif Brij, on définit le rapport R_{TA} , comme étant le nombre de molécules de Brij divisé par le nombre d'alkyle provenant du polymère. Ceci correspond au rapport de la concentration molaire en Brij [Brij], divisée par celle des unités chlorométhylstyrène quaternisées [CMSQ].

$$R_{TA} = \frac{[Brij]}{[CMSQ]} \quad \text{Eq 2.6}$$

Le Brij et le polymère sont dispersés séparément. Ensuite, leur mélange est préparé par ajout successif des solutions de polymère, de Brij, et de NaCl. Puis, la solution est homogénéisée par chauffage à 70°C. Les Brijs étudiés sont de type $C_C E_E$, avec C et E le nombre respectif d'atomes de carbone et d'unités oxyde d'éthylène dans chacun des blocs.

III. Diffusion de Rayonnement

Les techniques de diffusion de rayonnement^[76] permettent de sonder les propriétés statiques d'un matériau ou d'un soluté. Ces techniques, non destructives, sont très utilisées pour étudier la structuration des polymères associatifs en solution^[77].

III.1. Généralité

Une expérience de diffusion (Figure 2.7a) consiste à envoyer un rayonnement I_0 , à partir d'une source monochromatique, sur un échantillon, et d'observer le rayonnement diffusé par les particules $I(q)$ où q est le vecteur de diffusion. L'intensité diffusée par toutes les particules situées dans une fenêtre d'observation de volume V est alors collectée par un détecteur. L'amplitude du rayonnement diffusé dépend du pouvoir diffusant des particules et de la distance du détecteur R . La nature de la source peut être un rayonnement lumineux, des rayons X ou des neutrons.

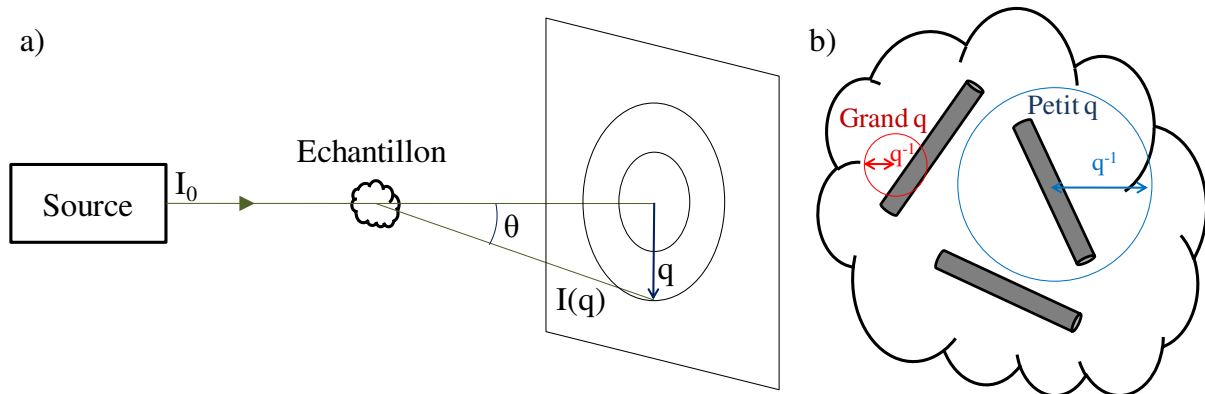


Figure 2.7 : a) Schéma d'une expérience de diffusion de rayonnement ; b) Illustration de l'échelle d'observation

Dans le cas d'une diffusion élastique, sans transfert d'énergie, on définit le vecteur de diffusion \vec{q} comme étant la différence des vecteurs d'onde des rayonnements diffusé et incident. La norme du vecteur de diffusion est définie par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq 2.7}$$

où θ est l'angle d'observation et λ est la longueur d'onde du rayon incident. Dans le cas d'un milieu d'indice de réfraction n , la longueur d'onde est défini par $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$, avec λ_0 la longueur d'onde du faisceau dans le vide. L'observation à une valeur donnée de q équivaut à regarder un objet dans une fenêtre d'observation de taille $1/q$ (Figure 2.7b).

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

L'échelle de q accessible dépend de la nature de la source :

- Diffusion de la lumière : $10^{-5} < q < 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
- Diffusion de rayon X : $10^{-2} < q < 10 \text{ \AA}^{-1}$
- Diffusion de neutrons : $10^{-3} < q < 1 \text{ \AA}^{-1}$

Le contraste est un paramètre clé qui permet de relier l'intensité diffusée par le soluté à sa masse apparente. L'intensité diffusée par le soluté doit être suffisamment différente de l'intensité diffusée par son environnement (solvant et bruit de fond). Selon la nature de la source, il est possible d'améliorer le contraste en jouant sur l'environnement. Le contraste dépend des interactions de la source de rayonnement avec l'échantillon. Pour la diffusion de la lumière, le contraste provient de la différence d'indice de réfraction dans le milieu. Pour la diffusion de rayon X, le contraste est lié à la différence de densité électronique. Dans le cas de la diffusion de neutron, le contraste provient de la différence de longueur de diffusion des noyaux atomiques.

Durant cette thèse, seules les techniques de diffusion de la lumière et de diffusion de neutrons ont été utilisées.

III.2. Diffusion de la lumière, statique et dynamique

Dans une expérience de diffusion de la lumière, l'intensité diffusée fluctue dans le temps (Figure 2.8). Cette fluctuation est liée aux inhomogénéités locales dans l'échantillon, dues aux fluctuations de densité du solvant et de concentration des centres diffusants.

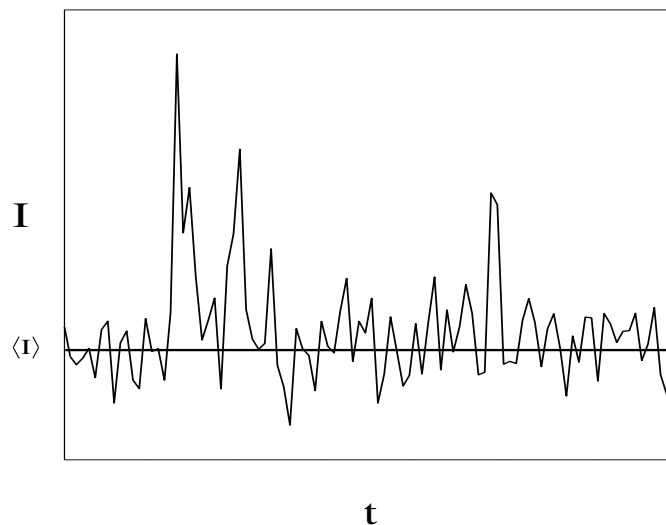


Figure 2.8 : Fluctuations temporelles de l'intensité diffusée autour de la valeur moyenne de l'intensité diffusée

La valeur moyenne de l'intensité est utilisée pour l'analyse de la diffusion statique de la lumière. La statique donne des informations sur la masse molaire (M_w), le nombre d'agrégation pour un système micellaire (N_{ag}), la taille (rayon de giration : R_g) des objets, ainsi que les interactions attractives et répulsives entre eux. Avec une source laser et un corrélateur, il est possible d'étudier la diffusion quasi-élastique de la lumière (Dynamique), liée aux fluctuations de l'intensité. La dynamique rend compte de la mobilité des objets, ce qui permet de déterminer leur coefficient d'autodiffusion (D). Les grandeurs mesurées en statique et dynamique dépendent des interactions attractives et répulsives entre les objets.

III.2.1. Diffusion statique de la lumière

En diffusion statique de la lumière (SLS), on s'intéresse à la moyenne temporelle de l'intensité diffusée par l'échantillon (I_θ) pour chaque angle d'observation (θ). Cette intensité est corrigée par l'intensité diffusée par le solvant (I_{sol}), afin de tenir seulement compte de l'intensité diffusée par les particules. Expérimentalement, il est difficile de déterminer la valeur du volume diffusant et la distance échantillon-détecteur. De fait, on normalise par l'intensité diffusée par une référence, dont le rapport de Rayleigh est connu, dans notre cas le toluène (I_{tol}). On détermine le rapport de Rayleigh de la solution R_θ , en tenant compte du rapport de Rayleigh du toluène ($R_{\theta-tol} = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ à $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) et des indices de réfractions du solvant ($n_{sol} = 1,333$) et de la référence ($n_{tol} = 1,496$), via l'équation Eq 2.8.

$$R_\theta = \frac{I_\theta - I_{sol}}{I_{tol}} R_{\theta-tol} \left(\frac{n_{tol}}{n_{sol}} \right)^2 \quad \text{Eq 2.8}$$

En milieu dilué, le rapport de Rayleigh est proportionnel à la concentration massique en particule diffusante (C), à leur masse molaire moyenne en masse (M_w) et à leur facteur de structure ($S(q)$) :

$$R_\theta = K \cdot C \cdot M_w \cdot S(q) \quad \text{Eq 2.9}$$

où K est une constante d'appareillage tenant compte du contraste :

$$K = \frac{4\pi^2 n_{sol}^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{\lambda_0^4 \mathcal{N}_A} \quad \text{Eq 2.10}$$

avec \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro et $\partial n / \partial c$ l'incrément de l'indice de réfraction. La valeur de $\partial n / \partial c$, pour 80C12 dans l'eau (0,187 mL/g), a été mesurée avec un réfractomètre différentiel. On suppose que cette valeur varie de façon négligeable avec la longueur de la

chaîne alkyle et avec les forces ioniques étudiées. Dans l'hypothèse où $q^*R_g \ll 1$, le facteur de structure intra-particulaire $S_p(q)$ est défini par :

$$S_p(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad \text{Eq 2.11}$$

En pratique, l'équation de Zimm permet d'analyser la dépendance angulaire de $K.C/R_\theta$:

$$\frac{K.C}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2.A_2.C \right) \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad \text{Eq 2.12}$$

Cette équation (Eq 2.12), comme celle du facteur de structure (Eq 2.11), ne prend pas en compte la forme des objets. On distingue deux cas limites pour l'équation de Zimm :

- Lorsque $q \rightarrow 0$, on détermine la masse molaire moyenne en masse apparente des objets $M_{w,app}$ à la concentration C . La variation de $M_{w,app}$ avec la concentration dépend du second coefficient du viriel A_2 qui rend compte des interactions entre les objets. Lorsque A_2 est positif, les interactions entre les objets sont répulsives. Lorsque A_2 est négatif, les interactions sont attractives. On détermine la masse molaire moyenne en masse vraie des objets M_w lorsque $q \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$.

- La forme limite de l'équation Eq 2.12 avec $C \rightarrow 0$, permet de calculer le rayon de giration des objets, à condition que $q^*R_g < 1$. En pratique, le rayon de giration d'un objet peut être déterminé en SLS si sa valeur est comprise entre 20 et 100 nm. Dans le cas d'un bâton rigide et fin, le rayon de giration (R_g) est relié à sa longueur (L) et son rayon de cœur (R_c) par la relation Eq 2.13.

$$R_g^2 = \frac{L^2}{12} + \frac{R_c^2}{2} \quad \text{Eq 2.13}$$

III.2.2. Diffusion dynamique de la lumière

En diffusion dynamique de la lumière (DLS)^[78], on s'intéresse aux fluctuations temporelles de l'intensité. Expérimentalement, on mesure la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée intégrée sur toutes les fréquences ($G_2(t)$) en utilisant un corrélateur. Les fluctuations de densité du solvant sont trop rapides pour être mesurées, au contraire des fluctuations de concentration dues au mouvement brownien des particules, qui sont plus lentes. Après normalisation, la fonction $g_2(t)$ s'écrit :

$$g_2(t) = \frac{G_2(t)}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle I(0) \cdot I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad \text{Eq 2.14}$$

La fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée $g_2(t)$ est liée à celle du champ électrique $g_1(t)$ comme suit :

$$g_2(t) = \langle I \rangle^2 + [g_1(t)]^2 \quad \text{Eq 2.15}$$

où $\langle I \rangle$ est la valeur moyenne de la gaussienne décrivant les fluctuations d'intensité. La fonction d'auto-corrélation du champ électrique $g_1(t)$ est directement liée aux processus de relaxation des particules. Dans le cas de particules diffusant selon un mouvement brownien, $g_1(t)$ est décrit par une simple exponentielle :

$$g_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \exp(-D \cdot q^2 \cdot t) \quad \text{Eq 2.16}$$

avec τ le temps de relaxation des particules et D leur coefficient d'autodiffusion. Lorsque les particules sont polydisperses ou s'il existe plusieurs populations, les fonctions d'auto-corrélation expérimentales peuvent être décrites par une distribution des temps de relaxation $A(\tau)$:

$$g_1(t) = \int A(\tau) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot d\tau = \int A(\tau) \cdot \exp(-D \cdot q^2 \cdot t) \cdot d\tau \quad \text{Eq 2.17}$$

Le coefficient d'autodiffusion varie avec la concentration et dépend des interactions qui s'expriment avec le second coefficient du viriel dynamique k_D , selon l'équation :

$$D = D_0 \cdot (1 + k_D \cdot C) \quad \text{Eq 2.18}$$

La valeur de k_D influe sur le coefficient d'autodiffusion de la même façon que A_2 en statique. Lorsque que $q \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$, le coefficient d'autodiffusion (D_0) est lié au coefficient de friction des particules avec le solvant (f) et à l'agitation thermique ($k.T$). La relation de Stokes-Einstein (Eq 2.19) permet de calculer le rayon équivalent à une sphère dure, appelé rayon hydrodynamique moyen en z (R_h).

$$D_0 = \frac{k \cdot T}{f} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_s \cdot R_h} \quad \text{Eq 2.19}$$

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et η_s la viscosité du solvant. Il est aussi possible de calculer un rayon hydrodynamique apparent ($R_{h \text{ app}}$) à une concentration C .

Dans le cas d'un bâton rigide, il existe plusieurs coefficients de diffusion pour décrire ses mouvements (Figure 2.9). D_r décrit la rotation du bâton selon l'axe de sa longueur. Ce mouvement est très rapide, il n'est pas observable la plupart du temps. $D_{tr\perp}$ et $D_{tr\parallel}$ décrivent respectivement un mouvement de translation perpendiculaire et parallèle à l'axe L .

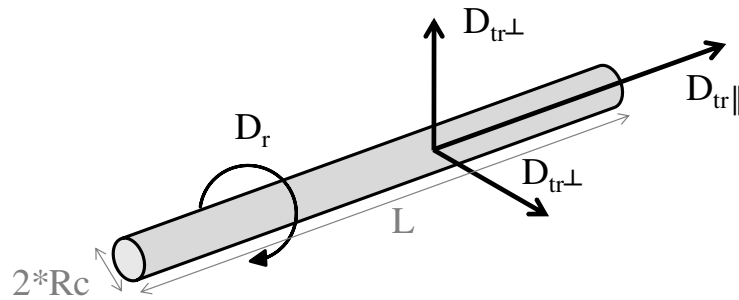


Figure 2.9 : Illustration des déplacements de translation et rotationnel d'un bâton rigide.

Dans le cas d'un bâton rigide infiniment fin ($Rc \rightarrow 0$), les coefficients de diffusions de translation et de rotationnel sont définis comme suit :

$$D_r = \frac{3 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \eta_0 \cdot L^3} \quad \text{Eq 2.20}$$

$$D_{tr} = \frac{1}{3} (D_{tr\parallel} + 2D_{tr\perp}) = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta_0 \cdot L} \quad \text{Eq 2.21}$$

Cette relation montre que $L=2 \cdot R_h$. En réalité, le diamètre des bâtons est fini, il existe alors plusieurs modèles reliant le rapport longueur/rayon (L/Rc) au coefficient de diffusion. Le modèle de Broersma^[79-80] permet de mettre en relation la longueur de contour efficace (L) avec le rayon hydrodynamique (R_h) ou le coefficient de diffusion mesurée ($D_0 = D_{tr}$). Les équations qui décrivent ce modèle sont :

$$L = 2 \cdot R_h [\delta - 0,5(\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp})] \quad \text{Eq 2.22}$$

avec :

$$\gamma_{\parallel} = 1,27 - 7,4(\delta^{-1} - 0,34)^2 \quad \text{Eq 2.23}$$

$$\gamma_{\perp} = 0,19 - 4,2(\delta^{-1} - 0,39)^2 \quad \text{Eq 2.24}$$

$$\delta = \ln\left(\frac{L}{Rc}\right) \quad \text{Eq 2.25}$$

III.2.3. Appareillage

Les mesures de diffusion de la lumière, statique et dynamique, ont été réalisées sur un système ALV. Celui-ci comporte un goniomètre compact (ALV / CGS-3), un corrélateur (ALV-5000) et un logiciel de contrôle et d'exploitation des données (ALV/LES-5004). La source lumineuse est un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda_0 = 632,8$ nm. La tête goniométrique permet des mesures angulaires de 12 à 150°, ce qui correspond à une échelle spatiale (q^{-1}) de 40 à 365 nm. Le goniomètre porte un photomultiplicateur qui transforme le faisceau de photons diffusés en impulsions électriques, dont l'amplitude moyenne est utilisée pour la SLS. La corrélation des photons, pour la DLS, est assurée par un corrélateur digital. On obtient alors la fonction d'auto-corrélation normalisée de l'intensité $g_2(t)$, d'où découle la fonction d'auto-corrélation normalisée du champ électrique $g_1(t)$.

La fonction $g_1(t)$ est analysée à l'aide du programme Gendist. Ce programme permet d'utiliser les modèles mathématiques REPES, Gauss et GEX, afin d'extraire de cette fonction la fréquence de relaxation ($\Gamma = 1/\tau$), ainsi que sa fonction de distribution $A(\tau)$.

III.3. Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA / SANS)

III.3.1. Appareillage

Les mesures de DNPA ont été réalisées sur le spectromètre PAXE au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, Saclay). Cet appareil permet de faire des mesures sur une gamme de q comprise entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $0,5 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une échelle spatiale (q^{-1}) de 0,2 à 50 nm. Le montage comporte plusieurs éléments, comme l'illustre la Figure 2.10. Le réacteur Orphée produit un faisceau de neutron polychromatique ($\lambda = 3$ à 30 \AA), qui est canalisé vers le spectromètre via un guide. Le monochromateur est un sélecteur mécanique qui sélectionne les neutrons selon leur vitesse, afin d'obtenir un faisceau monochromatique. Ce faisceau passe à travers un système de collimation pour affiner la résolution. Il traverse ensuite l'échantillon, où les neutrons interagissent avec les nucléons des noyaux atomiques, selon leurs longueurs de diffusion. L'interaction « nucléaire » diffuse alors le neutron avec une direction de propagation différente de sa valeur initiale, qui est détecté par un multidétecteur 2D à gaz BF_3 .

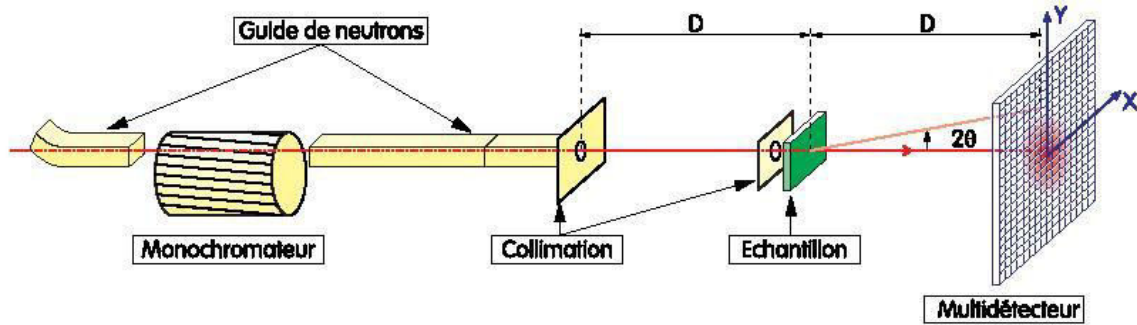


Figure 2.10 : Schéma d'un spectromètre pour diffusion aux petits angles^[81]

Pour accéder à toute la gamme de vecteurs d'onde, il est nécessaire de mettre en place plusieurs configurations en jouant sur la longueur d'onde des neutrons et sur la distance échantillon-détecteur D :

- Grands angles : $D = 1,4 \text{ m}$; $\lambda = 4,5 \text{ \AA}$ soit $4 \cdot 10^{-2} < q < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$
- Moyens angles : $D = 5 \text{ m}$; $\lambda = 6 \text{ \AA}$ soit $8 \cdot 10^{-3} < q < 8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$
- Petits angles : $D = 5 \text{ m}$; $\lambda = 12 \text{ \AA}$ soit $2 \cdot 10^{-3} < q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$

III.3.2. Mesure et traitement du signal

Les solutions 80C12 ont été préparées dans D_2O , ceci afin de s'affranchir de la forte diffusion incohérente de l'eau. Ces solutions ont été mesurées dans des cellules de quartz HELLMA d'épaisseur (e) 1 à 2 mm. L'intensité diffusée brute $I_{ech}(q)$, mesurée sur le détecteur 2D, est transposée en fonction de q, par un regroupement isotrope. Pour relier celle-ci à l'intensité absolue $I(q)$ en cm^{-1} , il faut déterminer la section efficace de diffusion. Pour cela, on utilise un standard qui a une section efficace de diffusion connue. On mesure l'eau comme standard, car elle présente une diffusion principalement incohérente, dont l'intensité est indépendante de q. Pour chaque mesure, il faut soustraire le bruit de fond électronique (I_{bg}) et la diffusion de la cellule vide (I_{CV}), et normaliser par le nombre de neutrons incidents correspondant au temps de mesure, la transmission (T_R) de l'échantillon et son épaisseur (e). Le bruit de fond électronique est mesuré avec le cadmium B_4C , qui absorbe tous les neutrons incidents. La transmission est définie comme suit :

$$T_R = \frac{\sum Ech}{\sum FV} \quad \text{Eq 2.26}$$

avec $\sum Ech$ la somme des neutrons diffusés et $\sum FV$ la somme des neutrons du faisceau vide, sur un temps donné. La contribution du solvant, le D_2O , est ensuite soustraite proportionnellement à sa fraction volumique ($1 - \phi_{soluté}$). Enfin, on applique un facteur de

normalisation (F), propre à chaque configuration d'angle. L'équation Eq 2.27 résume les calculs nécessaires pour obtenir I(q) :

$$I(q) = \frac{\left[\frac{I_{ech}(q) - I_{bg}}{e_{ech} \cdot T_{R\ ech}} - \frac{I_{CV} - I_{bg}}{e_{CV} \cdot T_{R\ CV}} \right] - (1 - \phi_{soluté}) \left[\frac{I_{D2O} - I_{bg}}{e_{D2O} \cdot T_{R\ D2O}} - \frac{I_{CV} - I_{bg}}{e_{CV} \cdot T_{R\ CV}} \right]}{\left[\frac{I_{H2O} - I_{bg}}{e_{H2O} \cdot T_{R\ H2O}} - \frac{I_{CV} - I_{bg}}{e_{CV} \cdot T_{R\ CV}} \right]} \cdot F \quad \text{Eq 2.27}$$

En pratique, on utilise le logiciel PAsiNET, pour effectuer le traitement des données brutes. Après ce traitement, il est possible d'analyser ces dépendances en q, avec des modèles mathématiques des facteurs de forme et de structure des échantillons.

III.3.3. Facteur de contraste

Le facteur de contraste permet de transcrire l'intensité diffusée cohérente (cm^{-1}) en masse apparente (g/mol). Il est ensuite possible de raccorder les données de SANS et de SLS, si les mesures ont été réalisées dans le même solvant ($\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$).

Comme énoncé précédemment, la diffusion de neutron par une molécule ou un polymère dépend de la longueur de diffusion des atomes qui les constituent. Le solvant (D_2O) et le polymère (80C12) ont leurs propres densités de longueurs de diffusion (ρ_x) qui sont définies comme :

$$\rho_x = \frac{\sum_i b_i}{v} \cdot \mathcal{N}_A \quad \text{Eq 2.28}$$

avec b_i la longueur de diffusion de l'atome i (Tableau 2.2) et v le volume molaire du composé ou diffuseur élémentaire. Le volume molaire est égal à la somme des masses molaires des atomes sur la masse volumique du composé ($d_{80C12} \approx d_{D2O}$). La densité de longueur de diffusion du polymère ρ_{80C12} et celle du solvant ρ_{D2O} sont respectivement de $0,474 \cdot 10^{10}$ et $6,397 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Atome	b_i (cm)
^1H	$-3,739 \cdot 10^{-13}$
^2D	$6,671 \cdot 10^{-13}$
C	$6,646 \cdot 10^{-13}$
O	$5,803 \cdot 10^{-13}$
N	$9,360 \cdot 10^{-13}$
Cl	$9,577 \cdot 10^{-13}$

Tableau 2.2 : Longueur de diffusion des atomes en présence^[82]

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Le facteur de contraste K_N^2 ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$) varie comme la différence au carré des longueurs de diffusion du polymère et du solvant, et est défini comme suit :

$$K_N^2 = \left(\frac{\rho_{80C12} - \rho_{D2O}}{d} \right)^2 \cdot \frac{1}{\mathcal{N}_A} \quad \text{Eq 2.29}$$

avec d la masse volumique de la solution exprimée en g/cm^3 . Le facteur de contraste du 80C12 dans le D20 est $K_N^2 = 4,817 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$. Pour obtenir la masse apparente, on normalise par le facteur de contraste et la concentration en polymère :

$$M_{w \text{ app}}(q) = \frac{I(q)}{K_N^2 \cdot C} \quad \text{Eq 2.30}$$

III.3.4. Analyse

Dans une expérience de diffusion de rayonnement, l'intensité diffusée en fonction de q est décrite comme suit :

$$I(q) = K \cdot S_p(q) \cdot S_{ip}(q) \quad \text{Eq 2.31}$$

Avec $S_{ip}(q)$ le facteur de structure inter-particulaire, $S_p(q)$ le facteur de structure intra-particulaire aussi appelé facteur de forme des particules, et K un paramètre tenant compte du contraste et de la concentration en particule. Lorsque l'équation de $S_{ip}(q)$, qui tient compte des interactions entre les particules, tend vers 1. $I(q)$ peut être analysé uniquement avec un facteur de forme $S_p(q)$. Dans le cas d'un bâtonnet fin et allongé ($L \gg 2R$), le facteur de forme est :

$$S_p(q) = \int_0^1 dx \left[\frac{2 \cdot \sin(q \cdot L \cdot x/2)}{q \cdot L \cdot x} \right]^2 \left[2 \frac{J_1(q \cdot R \cdot \sqrt{1-x^2})}{q \cdot R \cdot \sqrt{1-x^2}} \right]^2 \quad \text{Eq 2.32}$$

où L et R sont la longueur et le rayon du cylindre. J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1. Ce modèle ne tient pas compte de la polydispersité de L et R .

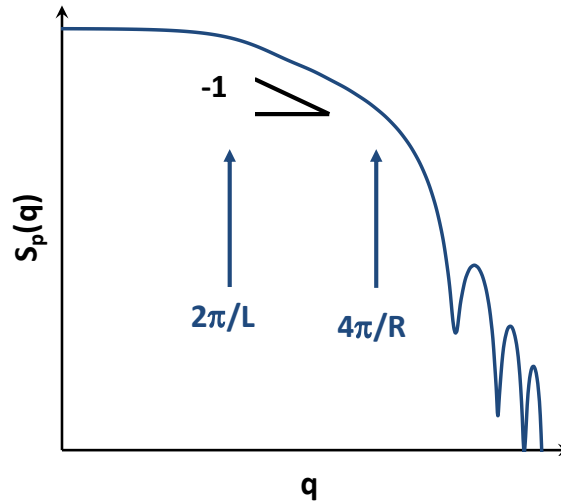


Figure 2.11 : Evolution du facteur de forme d'un bâtonnet en fonction de q (Echelle log/log)

L'évolution de l'équation Eq 2.32 est illustrée Figure 2.11. La signature typique d'un bâton est donnée par une décroissance en $1/q$ de $S_p(q)$, ce domaine est encadré par le régime de Guinier à faible q et celui de Porod à grand q , le passage d'un régime à l'autre étant indicatif du rayon et de la longueur des cylindres.

La fonction de Bessel rend cette équation difficile à utiliser d'un point de vue analytique. Nous avons utilisé une approximation de cette équation pour analyser la forme locale des cylindres :

$$S_p(q) = \frac{\pi}{q \cdot L} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 \cdot R^2}{4}\right) \quad \text{Eq 2.33}$$

En tenant compte du contraste et de la concentration l'équation Eq 2.33 devient :

$$M_{w \text{ app}}(q) = \left(\frac{M}{L}\right) \cdot \frac{\pi}{q} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 \cdot R^2}{4}\right) \quad \text{Eq 2.34}$$

Cette équation permet de déterminer la masse molaire par unité de longueur du cylindre (M/L en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$). Elle permet également de calculer la longueur de contour des cylindres à partir de la masse molaire moyenne en masse (M_w). Une autre méthode permet de déterminer la masse molaire par unité de longueur en représentant $M_{w \text{ app}}(q)$ multipliée par q/π en fonction de q (Figure 2.12). M/L est alors la valeur moyenne sur le plateau, qui correspond au régime intermédiaire.

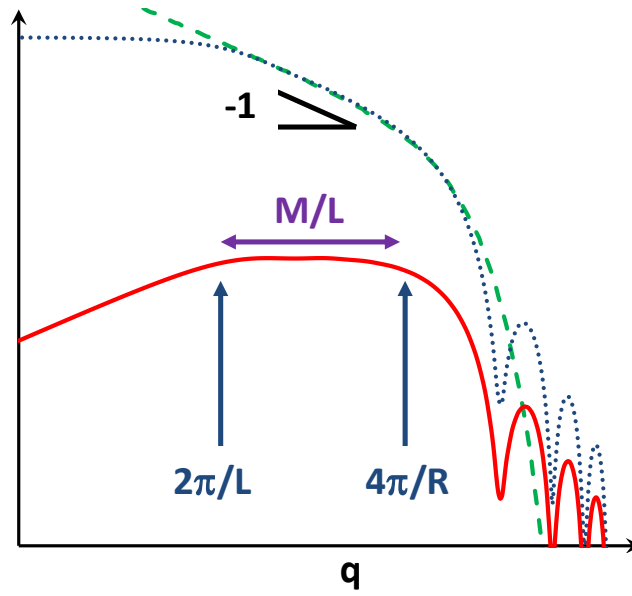


Figure 2.12 : Détermination de M/L pour un bâtonnet. Evolution de $Mw_{app}(q)$ (.....), de l'approximation du facteur de forme (Eq 2.34) (- - -), et de $Mw_{app}(q)*q/\pi$ (—), en fonction de q .

IV. Rhéologie

La rhéologie est la science de la matière en écoulement^[83-84]. Cette technique expérimentale permet de sonder les propriétés viscoélastiques et mécaniques d'un matériau, telles que la viscosité en écoulement ou l'élasticité en régime dynamique.

IV.1. Mesure en régime permanent

En régime permanent, on s'intéresse à la manière dont l'échantillon peut s'écouler en réponse à une contrainte (σ) ou une déformation (γ). Lorsqu'on applique un cisaillement, avec une vitesse V , à un échantillon contenu entre une surface fixe et une surface mobile, le matériau peut être représenté comme une superposition de couches planes s'écoulant parallèlement aux deux surfaces et sans transfert de matière (Figure 2.13). Ceci en considérant que l'écoulement est laminaire et que l'hypothèse de non-glissement aux parois est respectée. Il en résulte alors une force de frottements entre les couches (F) parallèle aux surfaces.

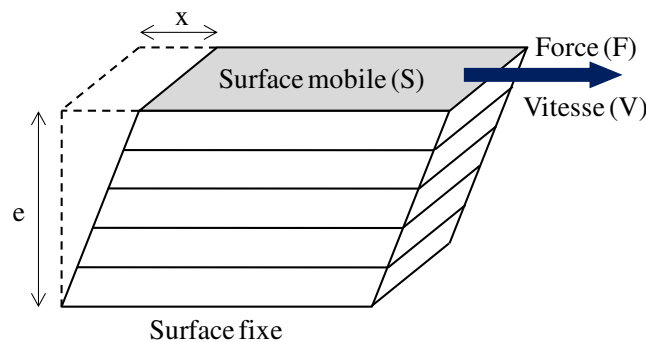


Figure 2.13 : Illustration de l'écoulement laminaire d'un matériau entre deux surfaces

Concrètement, la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et la contrainte de cisaillement (σ) sont deux grandeurs utilisées pour caractériser cet écoulement. Lorsqu'on applique un déplacement x sur un échantillon d'épaisseur e , on peut calculer une déformation (γ) (Eq 2.35). En dérivant par rapport au temps la déformation on obtient la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) (Eq 2.36). La contrainte de cisaillement (σ) est définie comme le rapport des forces résultantes (F) sur la surface (S) (Eq 2.37).

$$\gamma = \frac{x}{e} \quad \text{Eq 2.35}$$

$$\dot{\gamma}(s^{-1}) = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{V}{e} \quad \text{Eq 2.36}$$

$$\sigma(Pa) = \frac{F}{S} \quad \text{Eq 2.37}$$

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

En pratique lorsque l'on applique une vitesse de cisaillement, on observe en réponse la contrainte, et inversement. Lors d'un écoulement, ces deux grandeurs croient simultanément. De manière générale, on peut distinguer 3 types de réponse (Figure 2.14) :

- Fluide Newtonien : L'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement est linéaire. Il est alors possible de déterminer la viscosité de l'échantillon (η) (Eq 2.38) pour une contrainte ou une vitesse de cisaillement donnée.

$$\eta(\text{Pa.s}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq 2.38}$$

- Rhéofluidifiant : La viscosité de l'échantillon décroît avec la vitesse de cisaillement. Le matériau devient moins visqueux et donc plus fluide
- Rhéoépaississant : La viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement. Le matériau devient plus visqueux et donc plus épais.

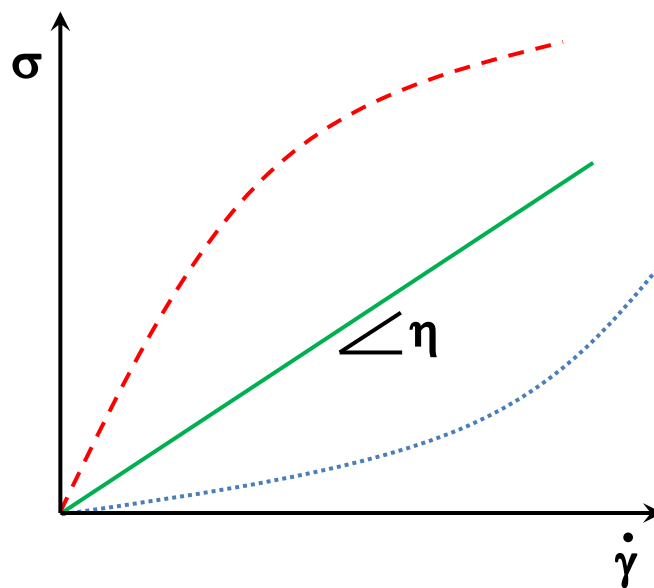


Figure 2.14 : Illustration des 3 types de réponses en écoulement : Newtonien (ligne continue), rhéoépaississant (pointillés) et rhéofluidifiant (tirets)

D'autre part, il est nécessaire de s'assurer que ces mesures sont réalisées dans régime stationnaire d'écoulement. Ceci signifie que la viscosité mesurée ne varie pas avec le temps, et ne dépend pas de l'histoire mécanique du matériau. Ce dernier point est vérifié par des cycles d'écoulement en cisaillement croissant et décroissant.

IV.2. Mesures en régime dynamique

En régime dynamique, on s'intéresse à la viscoélasticité linéaire du matériau. On applique une sollicitation sinusoïdale, afin de ne pas perturber le matériau. L'échantillon est donc soumis à une déformation qui est fonction du temps $\gamma(t)$ de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Eq 2.39}$$

avec ω la pulsation en rad/s et $2\pi/\omega$ la fréquence des oscillations. Dans le domaine de réponse linéaire, la contrainte mesurée $\sigma(t)$ est également une fonction sinusoïdale de même fréquence, mais présentant un déphasage δ :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad \text{Eq 2.40}$$

La valeur du déphasage est caractéristique des propriétés du matériau. Pour un solide élastique idéal, assimilable à un ressort, le déphasage est nul. Dans le cas d'un fluide visqueux idéal, généralement illustré par un amortisseur, le déphasage est égal à $\pi/2$. Lorsque le déphasage est compris entre 0 et $\pi/2$, le matériau a un comportement intermédiaire de liquide viscoélastique. L'équation précédente (Eq 2.40) peut s'écrire également :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \sin \delta \quad \text{Eq 2.41}$$

Ainsi, il apparaît deux termes, l'un en phase avec la sollicitation qui est relié au module élastique (G' , ou module de conservation) et l'autre en quadrature avec la sollicitation qui est relié au module visqueux (G'' , ou module de perte). Par identification on obtient :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{Eq 2.42}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad \text{Eq 2.43}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq 2.44}$$

En utilisant les notations complexes, on peut atteindre d'autres grandeurs viscoélastiques telles que la viscosité complexe η^* :

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \frac{1}{\omega} \sqrt{G''^2 + G'^2} \quad \text{Eq 2.45}$$

avec η' et η'' les parties réelle et imaginaire de η^* .

Les mesures dynamiques sont réalisées dans le domaine linéaire du matériau, c'est-à-dire lorsque les modules de conservation (G') et de perte (G'') ne dépendent pas de la déformation. On peut ainsi sonder l'échantillon dans son état d'équilibre, sans qu'il y ait un effet du cisaillement sur la structure.

IV.3. Le modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell est un modèle analogique qui est souvent utilisé pour décrire le comportement des liquides viscoélastique. Un fluide de Maxwell (Figure 2.15) s'illustre par l'association en série d'un ressort élastique, ayant un module G , et d'un amortisseur visqueux de viscosité η .

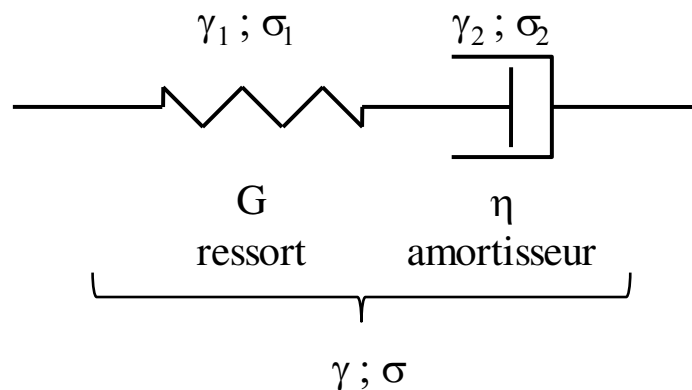


Figure 2.15 : Schématisation du modèle de Maxwell

Le ressort élastique (Eq 2.46), caractéristique des matériaux solides, et l'amortisseur visqueux (Eq 2.47), caractéristique des liquides, ont leur propre loi de comportement décrit comme suit :

$$\sigma_1 = G \cdot \gamma_1 \quad \text{Eq 2.46}$$

$$\sigma_2 = \eta \cdot \dot{\gamma}_2 \quad \text{Eq 2.47}$$

Dans cette association en série, la contrainte (σ) est la même en chaque point, alors que la déformation globale (γ) est partagée entre les deux éléments. A partir des lois de comportements et des lois d'égalité, on peut démontrer que les modules dynamiques de conservation (G') et de perte (G'') s'expriment selon :

$$G'(\omega) = G \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} ; G''(\omega) = G \cdot \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad \text{Eq 2.48}$$

La Figure 2.16 illustre la dépendance en fréquence des modules dynamiques du modèle de Maxwell. Les modules G' et G'' se croisent à la fréquence angulaire ω_c , qui est égale à l'inverse du temps de relaxation (τ). Le temps de relaxation est relié au module et à la viscosité :

$$\eta = \frac{G}{\tau} \quad \text{Eq 2.49}$$

A basse fréquence ($\omega \cdot \tau < 1$), G' et G'' varient respectivement comme ω^2 et ω^1 , ces variations sont caractéristiques d'un comportement de liquide. La viscosité complexe $|\eta^*|$ est alors constante (Figure 2.16b), et égale à la viscosité (η). Schématiquement, l'amortisseur se déplace, il coule et le ressort n'est pas perturbé, il n'y a pas d'élasticité. A haute fréquence ($\omega \cdot \tau > 1$), G'' décroît en ω^{-1} , alors que G' tend vers une valeur plateau égale au module (G), ces variations caractérisent un comportement solide. L'amortisseur est bloqué, il ne peut pas couler, le ressort se déforme, l'élasticité devient de plus en plus forte.

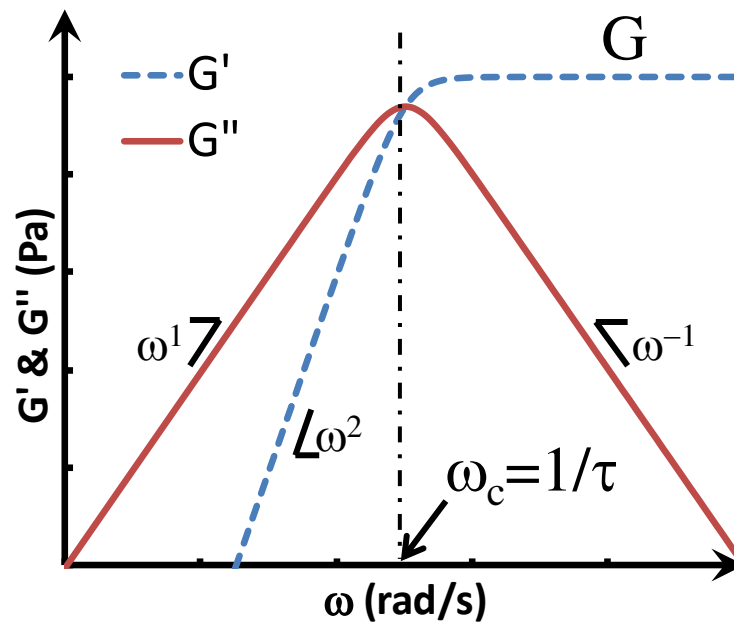


Figure 2.16 : Modèle de Maxwell : Evolution des modules de conservation (G' , tirets) et de perte (G'' , ligne continue)

En pratique, les matériaux ayant un comportement viscoélastique ne peuvent pas être considérés comme des fluides de Maxwell « parfaits ». Il est possible d'utiliser des modèles analogiques plus complexes, dit modèles généralisés, en associant plusieurs éléments en série ou/et en parallèle. L'analyse mathématique de ces modèles devient alors complexe. Enfin, d'autres modes de relaxation, comme la relaxation du solvant à haute fréquence, peuvent être attribués à l'écart par rapport au modèle de Maxwell.

IV.4. Rhéomètres utilisés

Les mesures en régimes permanents et dynamiques ont été réalisées sur deux rhéomètres à contrainte imposée : AR-G2 de TA instrument et MCR301 d'Anton Paar. Ils possèdent un système de régulation de la température par effet Peltier. Pour éviter l'évaporation de l'eau, la géométrie a été recouverte soit d'huile de paraffine, soit d'une cloche anti-évaporation.

Un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposée, le Low Shear 40 de Contraves a été utilisé pour déterminer la viscosité en régime permanent des solutions ayant une très faible viscosité. La température est alors régulée par un bain thermostaté.

Selon la viscosité des solutions, plusieurs géométries de différentes formes et dimensions ont été utilisées Le Tableau 2.3 résume les caractéristiques de ces géométries :

Rhéomètre	Type de géométrie	Diamètre (mm)	Angle (°)	Longueur (mm)	Entrefer (μm)
AR-G2	Cône-plan	20	4	-	118
	Cône-plan	40	2	-	54
	Cône-plan	60	1	-	27
MCR 301	Cône-plan	25	2	-	103
Low Shear 40	Couette	12	-	18	500

Tableau 2.3 : Caractéristiques des géométries utilisées pour chaque rhéomètre

V. Microscopie Cryo-MET

Pour des solutions de 80Cn peu visqueuses, des clichés de Cryo-microscopie électronique en transmission (Cryo-MET) ont été réalisés au laboratoire Biopolymères Interactions Assemblages (INRA, Nantes) et à l'Institut des Matériaux et Molécules du Mans. Sur ces deux sites, le matériel et les protocoles utilisés sont similaires.

La préparation des échantillons en Cryo MET a été réalisée par la technique de Cryo-fixation à l'aide d'une station automatique de cryogénéisation (Gatan) permettant la préparation d'échantillons vitrifiés et hydratés dans un environnement parfaitement contrôlé. Cette technique consiste à déposer une goutte d'une solution aqueuse contenant les agrégats de 80Cn à analyser sur une grille MET de type « Lacey carbon coated Grill » ou « holey carbon-coated grids » (Ted Pella Inc., USA). Les grilles de dépôt se composent d'une grille en cuivre sur laquelle est déposé une membrane de carbone trouée et qui va contenir la solution à vitrifier. Après avoir exercée une pression rapide (1s) de la goutte, la grille ainsi préparée est

rapidement plongée dans un récipient d'éthane liquide et maintenue à froid avec de l'azote liquide. La grille est ensuite montée dans un porte-objet Cryo Gatan 910 permettant de la maintenir à une température inférieure à -172 °C . Le porte objet va finalement être inséré dans le microscope en utilisant le système CT-3500-cryotransfer (Gatan). Afin d'obtenir des images MET de l'échantillon, les trous de la membrane de carbone contenant la glace avec l'échantillon en suspension ont été cherchés sur la grille.

Les échantillons ont été observés avec un Microscope Electronique à Transmission MET JEM 1230 à Nantes ou JEM 2100 HR au Mans (Jeol, Japan) opérant à des tensions d'accélération de 80 kV (Nantes), 120 kV (Le Mans) et de 200 kV (Le Mans), et équipés d'une pointe LaB6. Pour les expériences de Cryo, nous avons travaillé avec des conditions dites « faible dose » ($<10\text{ e/A}^2$, à -172 °C). Les images ont été acquises avec des caméras CCD de type Gatan (ORIOUS 200D, et ULTRA SCAN) idéales pour le mode faible dose.

Chapitre 3 : Le système 80C12

Dans ce chapitre on s'intéresse au comportement dans l'eau du polysavon 80C12. Il se compose de 80 %mol d'unités tensioactives portant une chaîne alkyle pendante de 12 carbones. Dans le chapitre bibliographie, nous avons vu que les polysavons 80Cn s'auto-assemblent en micelles cylindriques. Nous nous sommes intéressés à comprendre les effets de concentration, température et force ionique sur l'organisation et les propriétés rhéologiques du 80C12 en solution.

Dans une première partie nous observerons l'aspect macroscopique des solutions de 80C12 reporté dans un diagramme d'état. Ensuite, nous sonderons l'organisation à différentes échelles par une étude structurale. Nous vérifierons entre autre la forme locale de ces micelles cylindriques. Pour suivre, nous nous intéresserons à leurs propriétés rhéologiques.

I. Diagramme d'état

Le diagramme d'état du 80C12 (Figure 3.1) rend compte de l'aspect des solutions à 20°C, en fonction de la concentration en polymère (C) et de la concentration en sel (Cs). Les solutions sont préparées selon le protocole décrit dans le chapitre matériels et méthodes, et donc observées dans leur état d'équilibre thermodynamique.

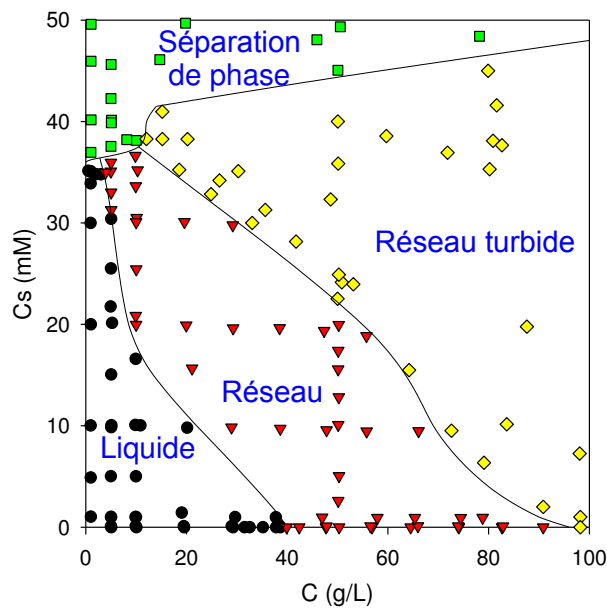


Figure 3.1 : Diagramme d'état macroscopique du 80C12, dans l'eau à 20°C

Chapitre 3 : Le système 80C12

Les observations macroscopiques des solutions de 80C12 dans l'eau laissent apparaître 4 états distincts (Figure 3.2) que l'on définit comme suit :

- Liquide : Les liquides sont peu visqueux et semblables au solvant.
- Réseau : L'échantillon ne coule pas de façon spontanée sous son propre poids.
- Réseau turbide : Ils ont le même aspect que les « gels », mais présentent une turbidité visible à l'œil nu.
- Séparation de phase : Une phase dense en polymère sédimente et une phase similaire au liquide surnage

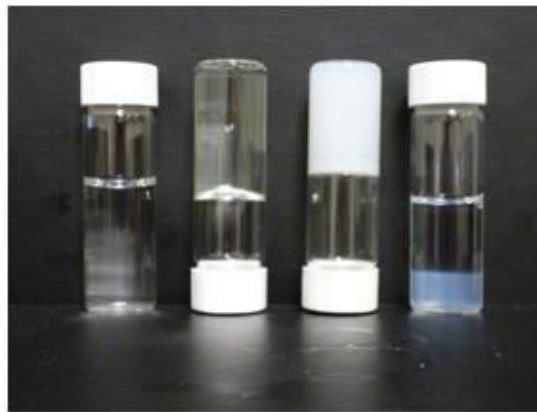


Figure 3.2 : Photo des solutions représentant chaque état (de gauche à droite) : Liquide, réseau, réseau turbide et séparation de phase

En l'absence de sel (NaCl), les solutions obtenues sont des liquides à faible concentration en polymère. Puis, au-dessus de 40 g/L en polymère, les solutions s'écoulent de plus en plus lentement, ceci est dû à la formation d'un réseau transitoire. L'observation entre un polariseur et analyseur croisés de ces réseaux montre une biréfringence, ce qui est le signe de la formation d'une mésophase. Enfin, pour des concentrations importantes en polymère, les solutions deviennent turbides.

L'ajout de sel (NaCl) permet de déplacer les transitions d'états vers des concentrations en polymère plus faibles. En présence de 35 mM de sel, la transition liquide/réseaux diminue de 40 à 5 g/L. De même, la turbidité apparaît autour de 20g/L. Lorsque la force ionique est trop importante, il se produit une séparation de phase. La cinétique de séparation de phase est lente, l'équilibre thermodynamique peut être atteint après une semaine à 20°C

Lorsque la température augmente, les limites entre ces états se déplacent vers de plus fortes concentration en polymère et en sel. A haute température (80°C), un état liquide turbide apparaît entre les états liquides et séparation de phase.

II. Etude Structurale

L'étude structurale des solutions 80C12 a été réalisée à plusieurs échelles. Dans un premier temps, la forme locale des objets a été sondée par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). Ensuite, l'organisation des objets à grandes échelles a été étudiée par diffusion de la lumière et Cryo-microscopie électronique à transmission.

II.1. Etude de la structure locale par DNPA

Le 80C12 a été analysé en solution dans D_2O . Le diagramme d'état dans D_2O présente les mêmes états que dans H_2O . Pour les solutions présentant une séparation de phase dans D_2O , la phase dense en polymère surnage plutôt que de sédimenter comme dans l'eau, confirmant que la masse volumique du polymère est bien comprise entre 1 et 1,1 g/mL. Cependant, les transitions du diagramme d'état macroscopique se font à des concentrations en polymère et en sel plus faibles que dans H_2O . A partir des observations macroscopiques, ainsi que de mesures comparatives D_2O/H_2O en rhéologie et diffusion de la lumière, on peut considérer que cet effet est similaire à une variation de la température de $5^\circ C$. On peut attribuer ce décalage à une modification des interactions avec le solvant. En effet, à une même température, les liaisons hydrogène sont un peu plus nombreuses^[85] dans D_2O que dans H_2O , ce qui renforce l'agrégation des groupements hydrophobes. Cependant, on peut supposer que la structure locale sera identique dans l'eau et l'eau lourde.

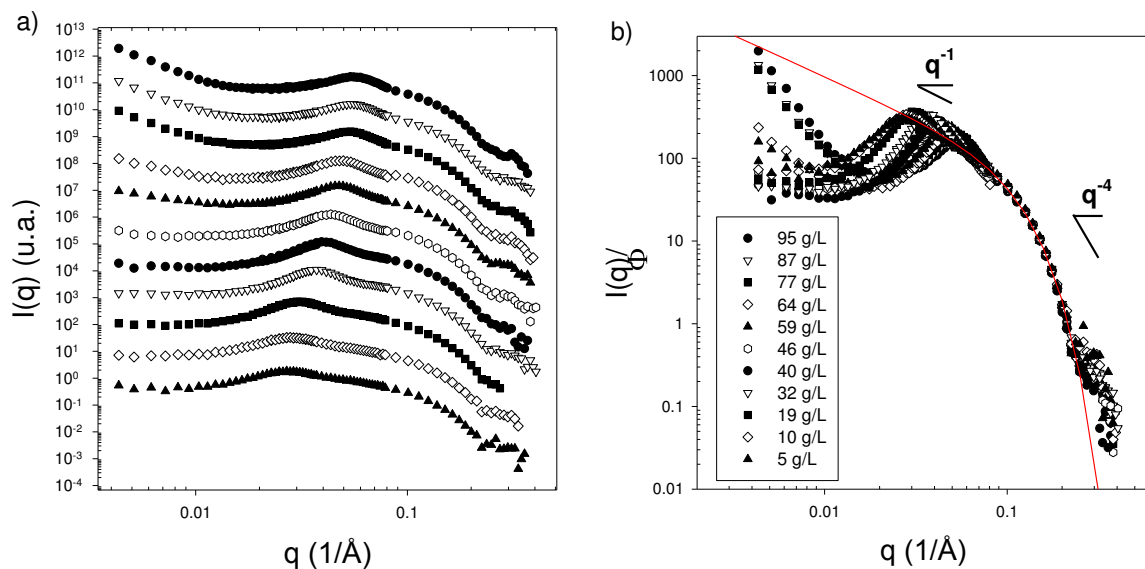


Figure 3.3 : Intensité diffusée par les solutions de 80C12 en fonction de q à différentes concentrations a) Décalage arbitraire vertical pour plus clarté ; b) Normalisation de l'intensité diffusée par la fraction

volumique en polymères. La courbe rouge correspond à un ajustement des données avec le facteur de forme d'un cylindre de rayon $R_c = 1,8$ nm.

La Figure 3.3a montre l'intensité diffusée par les solutions de 80C12 en fonction du vecteur de diffusion q . Après normalisation par la fraction volumique en polymère, les résultats obtenus à plusieurs concentrations se superposent parfaitement à grand q ($q > 0,07 \text{ \AA}^{-1}$). Ceci indique que la structure locale est la même quelle que soit la concentration en polymère. L'évolution en q^{-1} est la signature d'une forme cylindrique, dont la longueur L est très grande devant le rayon de cœur R_c . Puis la décroissance en q^{-4} , typique du régime de Porod, est le signe d'une interface nette entre le cylindre et le solvant. Dans ce domaine de vecteurs de diffusion, les données peuvent être ajustées avec le facteur de forme d'un cylindre (Eq 2.33). Ceci confirme la forme cylindrique des objets, dont le rayon de cœur est de 1,8 nm.

Dans la gamme des q intermédiaires ($0,01 < q < 0,07 \text{ \AA}^{-1}$), la présence d'un pic de structure à q^* , indique une organisation entre les cylindres. Cependant, nous n'observons pas de pic d'ordre supérieur, ce qui indique que l'organisation est locale. Cette organisation peut correspondre à un ordre nématique et se traduit à une échelle macroscopique par de la biréfringence qui augmente sous cisaillement.

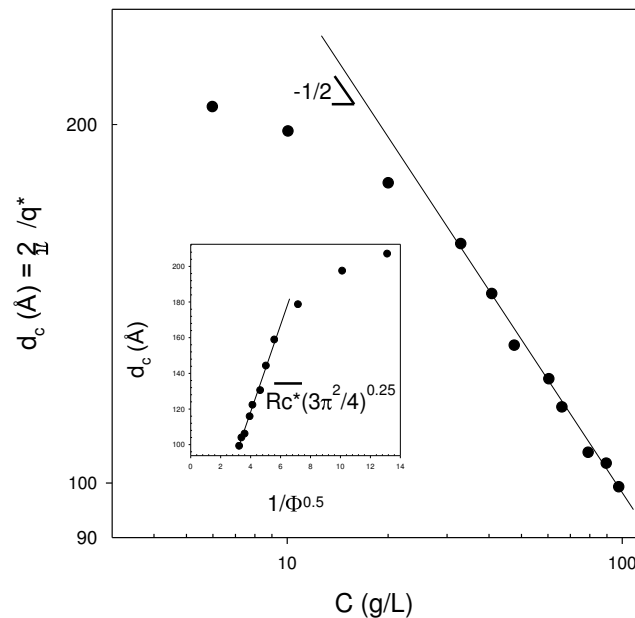


Figure 3.4 : Distance moyenne entre les objets en fonction de la concentration, En insert, autre représentation graphique des données permettant de calculer le rayon de cœur.

La Figure 3.4 décrit l'évolution de la distance moyenne entre les cylindres $d_c = 2\pi/q^*$ en fonction de la concentration en polymère. Au-dessus de 25 g/L, cette distance est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration. La loi d'échelle $d_c \propto C^{-1/2}$ est

caractéristique d'un ordre nématique. Cela permet de déterminer d'une autre façon le rayon de cœur des cylindres selon la loi de dilution suivante (Eq 3.1) :

$$d_c = \left(\frac{3\pi^2}{4} \right)^{1/4} * \frac{Rc}{\sqrt{C}} \quad \text{Eq 3.1}$$

Les rayons de cœur Rc obtenus par la loi de dilution et par le facteur de forme sont identiques soit 1,8nm.

Enfin, aux faibles q ($q < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$), l'intensité diffusée augmente lorsque q diminue (Figure 3.3). Cet effet est d'autant plus important pour les fortes concentrations et indique la présence d'hétérogénéités à grande échelle. Nous reviendrons par la suite sur l'origine de ces hétérogénéités.

L'effet de la température sur la structure locale a été sondé par DNPA, entre 20 et 40°C. On observe que la forme locale des cylindres reste la même quelle que soit la température. De même, le pic de structure n'est pas modifié pour des mesures réalisées à 20 et 40°C. En revanche, nous verrons, dans l'étude par diffusion de la lumière, que la température a un effet important sur l'organisation des cylindres à plus grande échelle.

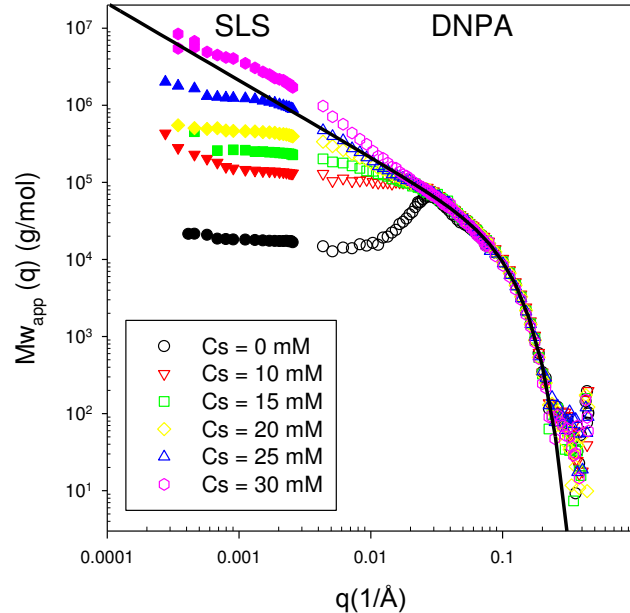


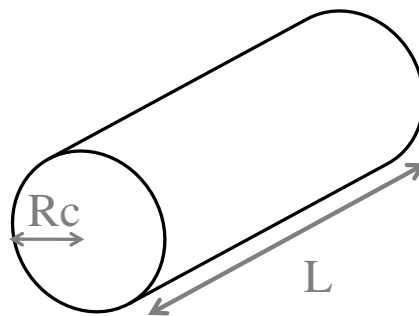
Figure 3.5 : Mesures DNPA (symboles ouverts) et SLS (symboles fermés) : Dépendance en q de la masse apparente $Mw_{app}(q)$ pour des solutions de 80C12 à 10 g/L, pour différentes concentrations en sel ; La ligne noire correspond à un ajustement des données par un facteur de forme de cylindre ($Rc = 1,8 \text{ nm}$ et $M/L = 6700 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$).

La Figure 3.5 montre l'effet du sel sur la structure, par ajout de NaCl à une concentration fixe en polymère (10g/L). Pour cette série de mesures, l'intensité diffusée ($I(q)$) a

été normalisée par le facteur de contraste ($K_N^2 = 4,817.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{mol}.\text{g}^{-2}$) et la concentration ($C = 1,1.10^{-2} \text{ g/cm}^3$), afin d'obtenir la masse apparente $Mw_{app}(q)$ des objets (Eq 2.30). Les mesures de neutrons s'accordent alors très bien avec celles de diffusion de la lumière.

Aux grands q ($q > 0,07 \text{ \AA}^{-1}$), on observe que les courbes se superposent parfaitement, ce qui indique que la forme locale de micelles cylindriques est identique quelle que soit la concentration en sel. Dans la gamme des q intermédiaires ($0,01 < q < 0,07 \text{ \AA}^{-1}$), le pic de structure disparaît avec l'ajout de sel. Le sel diminue la répulsion électrostatique entre les objets, par écrantage des charges cationiques présentes à la surface des cylindres, ce qui affecte leur ordre local. Aux petits q ($q < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$), la masse apparente augmente lorsque q diminue, d'autant plus lorsque la concentration en sel est importante. Cette augmentation de $Mw_{app}(q)$ est liée à la diminution du facteur de structure *inter-particulaire* ($S_{ip}(q)$). En effet, lorsque les objets sont en phase organisée, $S_{ip}(q)$ est faible, ce qui diminue fortement la masse molaire apparente. De plus, cette forte dépendance en q de la masse apparente, peut aussi être causée par une augmentation de l'état d'agrégation.

Les données de DNPA ($Mw_{app}(q)$) ont été ajustées avec l'équation (Eq 2.34) correspondant au facteur de forme d'un cylindre, dans sa forme approximée. Cet ajustement a permis de déterminer la masse molaire par unité de longueur $M/L = 6700 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$. Il est possible de vérifier cette valeur par le calcul à partir du rayon de cœur ($R_c = 1,8 \text{ nm}$) et de la masse volumique du cylindre, qui est égale à celle du polymère 80C12 ($\rho_c = \rho_{80C12} = 1,1 \text{ g/cm}^3$).



Pour un cylindre de rayon R_c et de longueur L , la masse volumique est définie comme :

$$\rho_c = \frac{m_{cylindre}}{V_{cylindre}} = \frac{m_{cylindre}}{\pi * R_c^2 * L} \quad \text{Eq 3.2}$$

On en déduit la masse par unité de longueur du cylindre :

$$\frac{m_{cylindre}}{L} = \rho_c * \pi * R_c^2 = 1,12. 10^{-20} \text{ g.nm}^{-1} \quad \text{Eq 3.3}$$

Enfin la masse molaire par unité de longueur calculée est :

$$\frac{M}{L} = \frac{m_{cylindre}}{L} * N_A = 6740 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1} \quad \text{Eq 3.4}$$

La masse molaire par unité de longueur calculée est en accord avec celle déterminée par ajustement des données de DNPA. L'estimation cohérente de cette grandeur nous permet de discuter de l'organisation des chaînes polymères à l'intérieur du cylindre (Figure 3.6). Le caractère hydrophobe de la chaîne polystyrène et celui des chaînes alkyles pendantes C12 font qu'elles ne peuvent se positionner qu'à l'intérieur du cylindre. Tandis que l'ammonium quaternaire, avec ses 2 groupements méthyles, se positionne à l'interface avec le solvant. On remarque que la longueur de la chaîne alkyle^[86] (~ 1,7 nm), complètement étirée, est égale au rayon du cylindre, ce qui indique que la chaîne C12 s'étend de l'interface jusqu'au centre du cylindre. Alors que les groupements aromatiques de la chaîne polystyrène, de part leur taille (~ 0,3 nm) et leur proximité avec les têtes polaires ammonium (2 liaisons C-C ~ 0,3 nm), ne peuvent occuper que le premier tiers en dessous de l'interface.

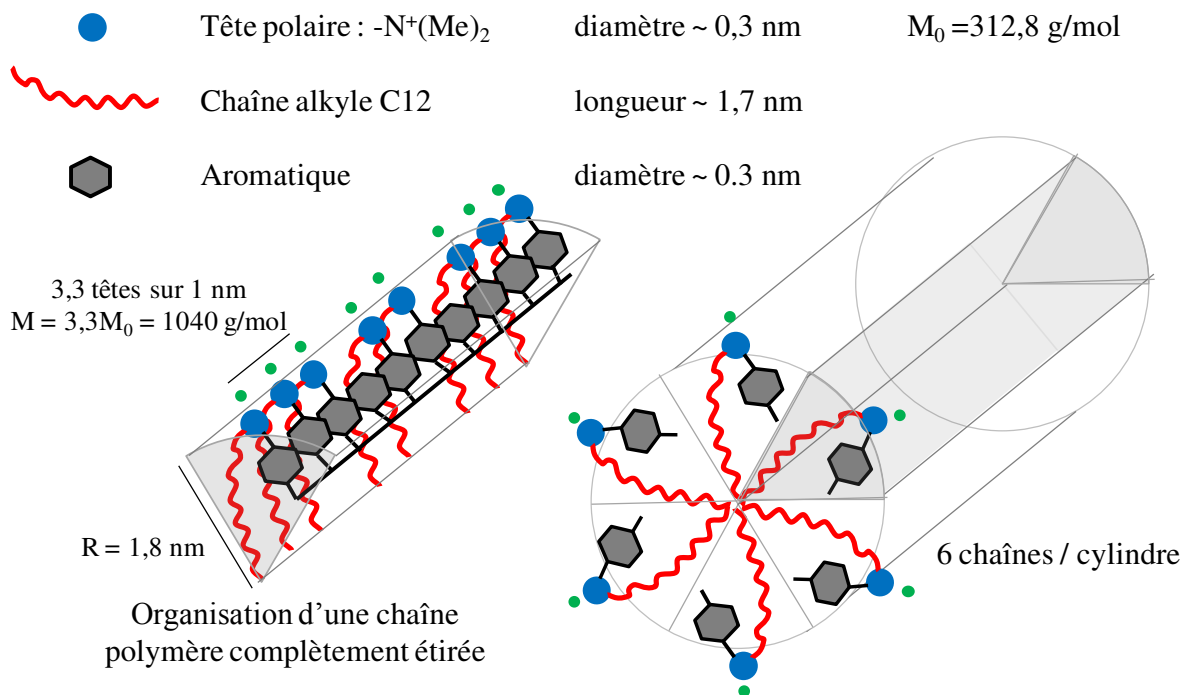


Figure 3.6 : Illustration de l'organisation des chaînes 80C12 au sein des cylindres

On fait l'hypothèse que les têtes polaires sont alignées, sans espacement, selon l'axe du cylindre (Figure 3.6). Il y a alors 3,3 têtes polaires sur un nanomètre, ce qui représente un sixième de la masse molaire par unité de longueur. On en déduit que 6 chaînes polymères adoptant une conformation étirée s'associent pour former le cylindre. Il n'est toutefois pas exclu que les chaînes polystyrène puissent également exister sous une conformation

hélicoïdale plutôt qu'étirée, ce qui conduirait à une association impliquant moins de chaînes polymères.

A partir de la masse molaire par unité de longueur (M/L) et de la masse molaire moyenne de l'unité de répétition ($M_0 = 312,8$ g/mol), on détermine une densité linéaire en monomère de $21,6$ nm⁻¹. Ceci correspond à une densité linéaire en tête polaire de $17,2$ nm⁻¹. Rapportée à la surface externe du cylindre, on en déduit que la densité surfacique est de $1,5$ tête polaire par nm². La surface d'une tête polaire est donc de $0,67$ nm², ce qui est un peu plus faible en comparaison des tensioactifs homologues ($0,91$ nm² pour le monomère tensioactif non polymérisé)^[67]. On peut supposer que cette densité n'est pas homogène sur toute l'interface, car 20 %mol des cycles aromatiques ne sont pas liés à une tête polaire. Ceci occasionne quelques défauts à la surface où certains groupements hydrophobes se retrouvent directement en contact avec le solvant. Nous allons voir dans la section suivante que ces défauts hydrophobes impactent l'organisation des cylindres à plus grande échelle.

II.2. Etude de l'organisation à grande échelle

La partie précédente nous a permis d'observer la forme locale des auto-assemblages de 80C12. Nous allons maintenant nous intéresser à l'organisation de ces micelles cylindriques à une plus grande échelle. Nous avons observé celles-ci par diffusion de la lumière, complétée de photographies de Cryo-MET.

II.2.1. Etude par diffusion de la lumière

De manière générale, pour mesurer le comportement d'un polyélectrolyte dans l'eau en diffusion de la lumière, il est nécessaire d'ajouter un large excès de sel. Ceci afin de limiter la fluctuation de la pression osmotique due au relargage par le polyélectrolyte de ses contre-ions, pouvant provoquer l'apparition d'un second mode de relaxation, souvent appelé « effet polyélectrolyte »^[30]. Cependant, le diagramme d'état du polysavon 80C12 montre que l'ajout de sel a un effet spectaculaire sur l'état macroscopique. En effet, l'ajout d'un excès de sel (~ 40 mM de NaCl) provoque une séparation de phase. Nous avons donc mesuré des séries de solutions de 80C12 préparées sur la plus large gamme de concentrations (C) mesurable, pour différentes force ionique (C_s), afin de comprendre l'effet de C et de C_s sur l'agrégation du copolymère.

II.2.1.1. Influence de la concentration sur l'agrégation à différentes forces ioniques

Dans un premier temps, on s'intéresse à la diffusion dynamique de la lumière, afin de connaître le nombre modes de relaxation en présence. Un mode de relaxation peut être associé à une population d'objets diffusants.

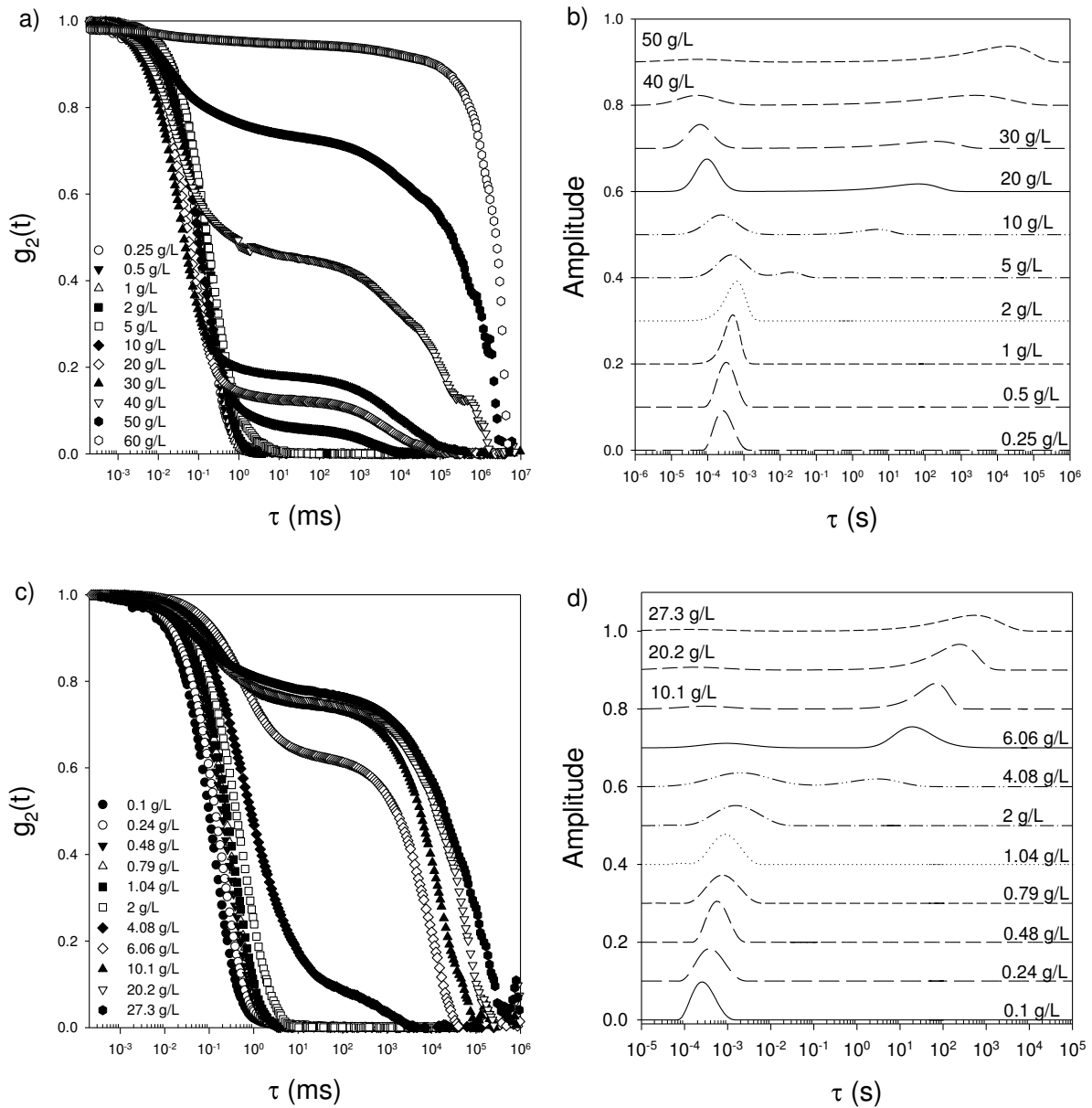


Figure 3.7 : Superposition des fonctions de corrélation mesurées à 80° (a et c) et distribution des temps de relaxation correspondant (b et d) pour des solutions de 80C12 à différentes concentrations. $C_s = 20$ mM (a et b) et $C_s = 35$ mM (c et d)

La dépendance en concentration des fonctions d'auto-corrélations est représentée Figure 3.7, à deux forces ioniques (20 et 35mM), ainsi que les distributions des temps de relaxation correspondantes. Aux faibles concentrations ($C < 2$ g/L), les fonctions d'auto-corrélations

sont caractérisées par un seul mode de relaxation. La fréquence de relaxation associée à ce mode varie proportionnellement avec q^2 , ce mode de relaxation est donc diffusif et reflète la diffusion des objets dans la solution. Le temps de relaxation augmente avec la concentration. La distribution des temps de relaxation de ce mode est relativement large, ce qui induit une certaine dispersité de la taille des objets.

Pour les solutions plus concentrées ($C > 2$ g/L), on observe l'apparition d'un second mode de relaxation plus lent. La concentration à laquelle apparaît ce mode est directement corrélée avec la transition liquide/réseau observée macroscopiquement. L'amplitude et le temps de relaxation de ce mode augmentent fortement avec la concentration. Ce mode lent est lui aussi diffusif, son amplitude décroît fortement lorsque l'angle d'observation augmente. Il peut être attribué à la diffusion de quelques gros objets ($R_{h,app} > 100$ nm) qui sont alors plus sensibles à la viscosité macroscopique des solutions qu'à celle du solvant. Enfin, le temps de relaxation du mode rapide atteint un maxima à 2 g/L puis diminue avec la concentration.

Le temps de relaxation du mode rapide peut être utilisé pour calculer un rayon hydrodynamique apparent ($R_{h,app,rapide}$) des objets en présence à partir de la relation de Stokes-Einstein (Eq 2.19). L'amplitude de ce mode est utilisée pour corriger la valeur moyenne de l'intensité (statique) et ainsi obtenir la masse molaire apparente du mode rapide ($M_{w,app,rapide}$). Les dépendances en concentration de $R_{h,app,rapide}$ et $M_{w,app,rapide}$ sont reportées Figure 3.8, pour différentes forces ioniques. On observe que ces deux grandeurs suivent les mêmes évolutions en fonction de la concentration.

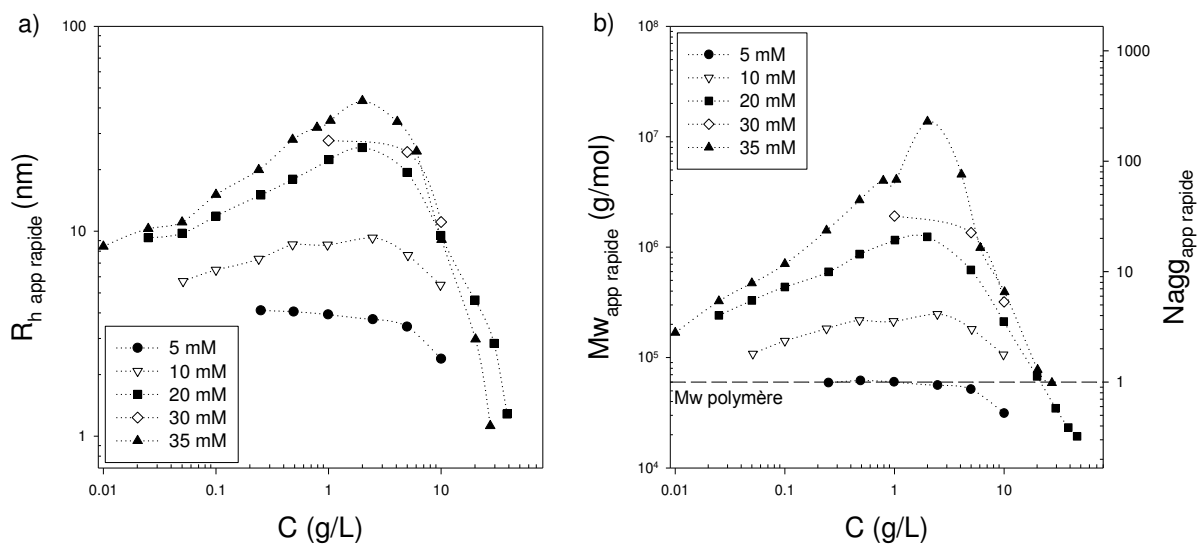


Figure 3.8 : Evolution du rayon hydrodynamique apparente (a) et de la masse molaire apparent (b) du mode rapide en fonction de la concentration, à différentes forces ioniques

Au-dessus de 10mM en sel ajouté, les masses molaires apparentes du mode rapide sont supérieures à la masse molaire moyenne en masse du copolymère (unimère) (Figure 3.8b), ceci indique que le copolymère est agrégé. Avec 5 mM de sel, $M_{w,app}$ est égale à la masse molaire de l'unimère, ce qui peut laisser penser que le polymère 80C12 est sous forme d'unimère libre à cette force ionique ce qui n'est pas cohérent avec les résultats de DNPA. Cette faible quantité de sel ajoutée n'est pas suffisante pour écranter les répulsions électrostatiques, ce qui entraîne une sous-estimation des masses molaires. En milieu dilué ($C < 2$ g/L) et quelle que soit la concentration en sel au-dessus de 10mM, $R_{h,app,rapide}$ et $M_{w,app,rapide}$ augmentent avec la concentration et ce de manière d'autant plus marquée que la concentration en sel est élevée en raison d'interactions attractives. Cette augmentation ne semble pas liée uniquement à la croissance en longueur des cylindres. Si on fait l'hypothèse que les cylindres sont non ramifiés, il est possible de transcrire $M_{w,app,rapide}$ et $R_{h,app,rapide}$ respectivement en longueur de contour (L_c) et en longueur de contour efficace (L_{ce}), à partir des relations présentées dans le chapitre Matériels et Méthodes.

C (g/L)	1	2
$M_{w,app,rapide}$ (g/mol)	$4 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^7$
$^a L_c$ (nm)	610	2050
$R_{h,app,rapide}$ (nm)	35	43
$^b L_{ce}$ (nm)	350	424

Tableau 3.1 : Grandeurs mesurées et estimation des longueurs associées pour un cylindre sans ramification, pour deux solutions en présence de 35 mM de sel. ^a Longueur de contour déduite à partir de $M_{w,app,rapide}$ et de la masse molaire unité de longueur (M/L) (Eq 2.34). ^b Longueur de contour efficace estimé à partir du $R_{h,app,rapide}$ l'aide du modèle de Broersma (Eq 2.22).

Le Tableau 3.1 résume les différentes longueurs obtenues pour deux solutions à 1 et 2 g/L, en présence de 35 mM de sel. Pour ces deux solutions, l'intensité diffusée est importante, et la répulsion est négligeable, ce qui permet de discuter de la forme des agrégats. On observe que les longueurs estimées sont supérieures à 300 nm. Un tel objet cylindrique et rigide ayant une très grande longueur de contour efficace devrait présenter une variation de son intensité diffusée en q^{-1} sur toute la gamme d'angle mesurée en SLS. Cependant, les dépendances angulaires de ces 2 solutions montrent un régime de Guinier aux petits angles, puis une décroissance de l'intensité diffusée en q^{-2} aux grands angles. Une telle variation de l'intensité laisse plutôt suggérer la présence d'agrégats ayant une dimension fractale de 2. De plus, les mesures de SANS nous confirment que ces objets ont une forme locale de cylindre. On peut

donc en conclure, qu'en présence de sel les cylindres s'agrègent entre eux. Nous verrons par la suite que ces micelles cylindriques peuvent se brancher, ce qui explique l'observation de ces agrégats fractals de cylindres.

En milieu semi-dilué, $Mw_{app\ rapide}$ et $R_{h\ app\ rapide}$ passent par un maximum (Figure 3.8) d'autant plus marqué que la concentration en sel augmente et s'approche de la concentration en sel critique où une séparation de phase apparaît (38 mM). Ce maximum est le résultat du contre-balancement des interactions attractives par des interactions répulsives qui l'emportent aux concentrations en polymères plus élevées. Il convient de noter que le maximum, autour de 2 g/L, n'est pas corrélé aux transitions liquide/réseau du diagramme d'état. Les faibles valeurs de $R_{h\ app\ rapide}$ à forte concentration montrent que les réseaux sont homogènes à petite échelle indépendamment de la force ionique. Le $R_{h\ app\ rapide}$ peut être associé à la longueur de corrélation dynamique de ces réseaux.

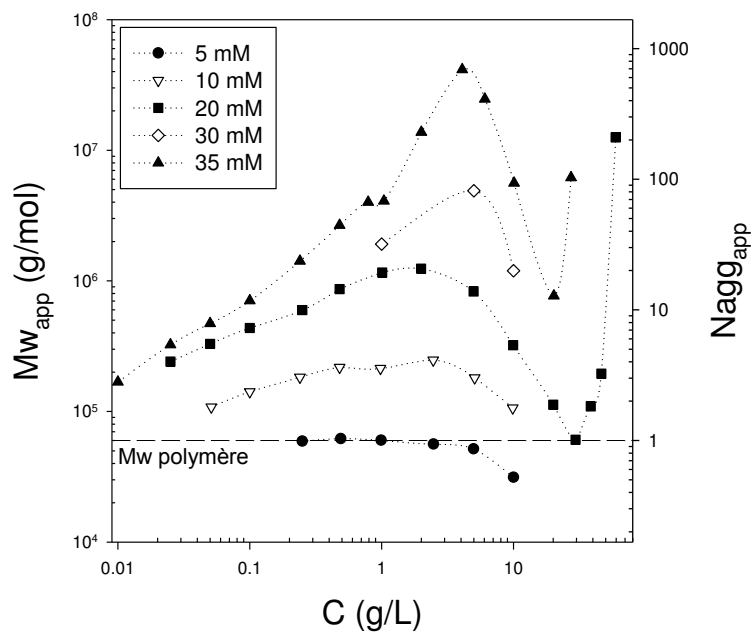


Figure 3.9 : Evolution de la masse molaire apparente en fonction de concentration à plusieurs forces ioniques à 20°C ; le nombre d'agrégation apparent est présenté sur le second axe en ordonnée (droite)

L'intensité totale diffusée, sans tenir compte de l'amplitude des modes de relaxation, peut être transcrite en masse molaire apparente, qui rend compte de l'agrégation générale du système. La Figure 3.9 représente l'évolution de cette masse molaire apparente (Mw_{app}) en fonction de la concentration en 80C12, à différentes concentration en sel. La variation de Mw_{app} est très similaire à celle de la masse molaire apparente du mode rapide. La position du pic d'interaction est légèrement décalée vers une plus forte concentration (4 g/L) pour les plus

grandes force ionique. Ceci s'explique par la forte contribution du mode lent, alors que les interactions répulsives ne sont pas encore trop importantes. A forte concentration, Mw_{app} augmente une seconde fois brusquement et diverge lorsque la solution devient turbide. Les dépendances angulaires de l'intensité diffusée à cette concentration montrent une forte augmentation de l'intensité aux petits angles faisant état de la présence de très gros objets. Ces gros objets évoqués précédemment et attribués au mode lent en dynamique, peuvent être considérés comme des agrégats très denses de cylindres. Il est probable que plusieurs cylindres se collent latéralement donnant à l'agrégat un aspect de fagot. Ces fagots, de par leur très grande taille et leur densité élevée, provoquent l'apparition de la turbidité.

II.2.1.2. Effet de la température sur l'agrégation

L'effet de la température a été sondé par diffusion de la lumière en présence de 35 mM de sel. La Figure 3.10 représente la superposition des fonctions de corrélation de ces solutions à 40 et 60°C. Comme à 20°C, on observe l'apparition d'un second mode de relaxation lorsque la concentration augmente. A 40 et 60°C, le mode lent apparait respectivement à 6 et 10 g/L. Là encore, l'apparition de ce second mode correspond à la transition liquide/réseau observée avec le diagramme d'état des systèmes.

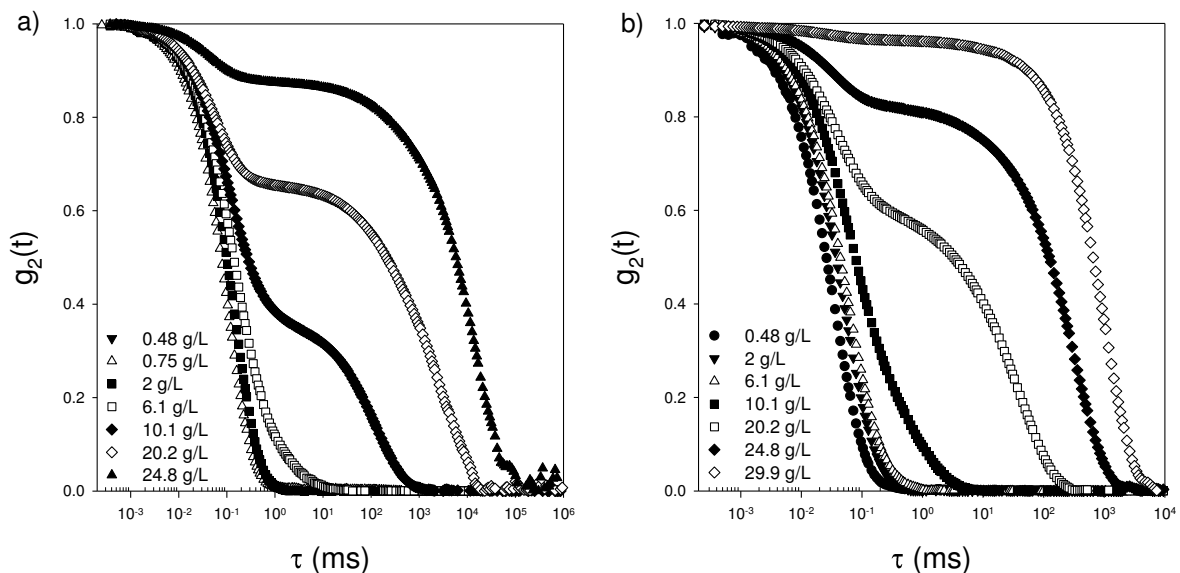


Figure 3.10 : Superposition des fonctions de corrélation mesurées à 80° pour des solutions de 80C12 à différentes concentrations, en présence de 35 mM de sel ; a) à 40°C ; b) à 60°C

La Figure 3.11 représente l'évolution du rayon hydrodynamique apparent ($R_{h, app, rapide}$) et de la masse molaire apparente ($Mw_{app, rapide}$) du mode rapide en fonction de la concentration. Comme observé précédemment, la masse molaire augmente avec la concentration jusqu'à un

maximum à 2 g/L, puis chute à cause des interactions répulsives. La position du pic d'interaction ne change pas avec la température, contrairement à la transition liquide/réseau. L'amplitude de ce pic diminue avec la température, ce qui est cohérent avec le fait que la concentration en sel critique de séparation de phase augmente avec la température. Les interactions attractives sont moins importantes lorsque la température augmente. L'augmentation de la température réduit donc l'état d'agrégation du système 80C12. Comme nous l'avons énoncé précédemment, à cette force ionique la forte agrégation du copolymère 80C12 est due à la formation d'agrégats de cylindres via de multiple branchements. On peut en conclure que le nombre de branchements entre les cylindres diminue avec la température.

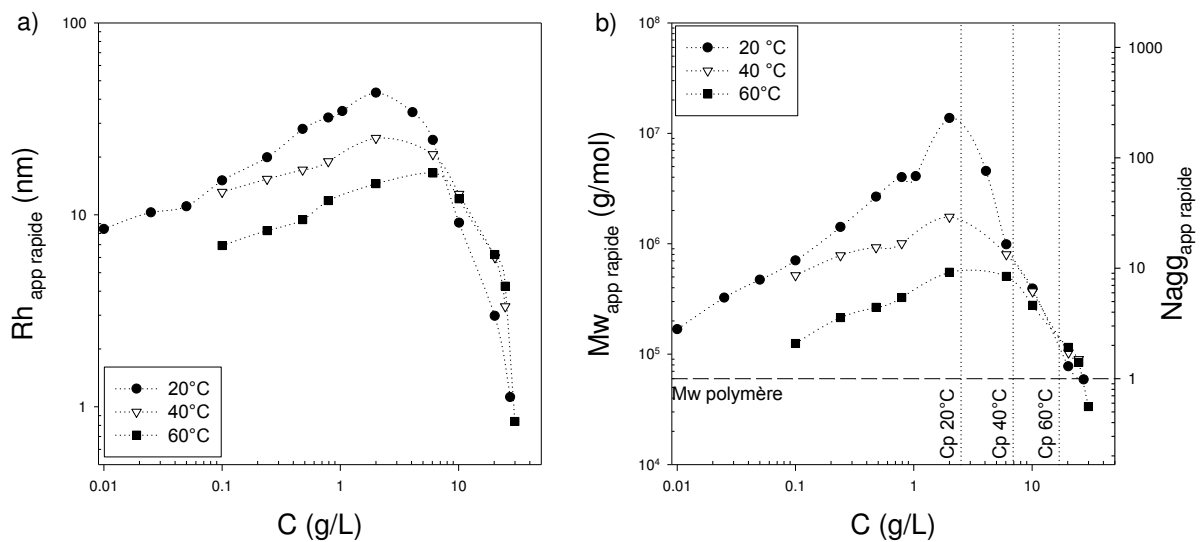


Figure 3.11 : Evolution du rayon hydrodynamique apparente (a) et de la masse molaire apparente (b) du mode rapide en fonction de la concentration, à différentes température et en présence de 35 mM de sel.

La dépendance en concentration de la masse molaire apparente $M_{w, \text{app}}$, qui rend compte de l'état d'agrégation général, est reportée Figure 3.12. Elle reste similaire à celle du mode rapide. On note que la divergence de la masse molaire apparente à forte concentration, correspondant à l'apparition de la turbidité, qui intervient autour de la même concentration comme le laissait présager le diagramme d'état du système.

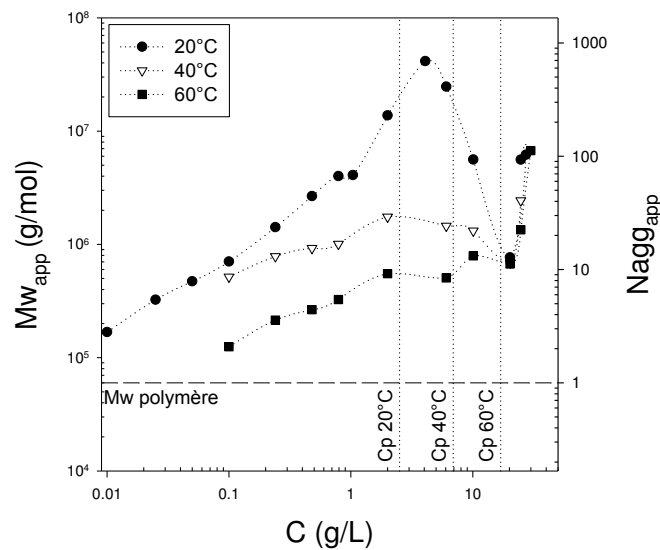


Figure 3.12 : Evolution de la masse molaire apparente en fonction de la concentration à plusieurs températures, en présence de 35 mM de sel ; le nombre d'agrégation apparent est présenté sur le second axe en ordonnée (droite)

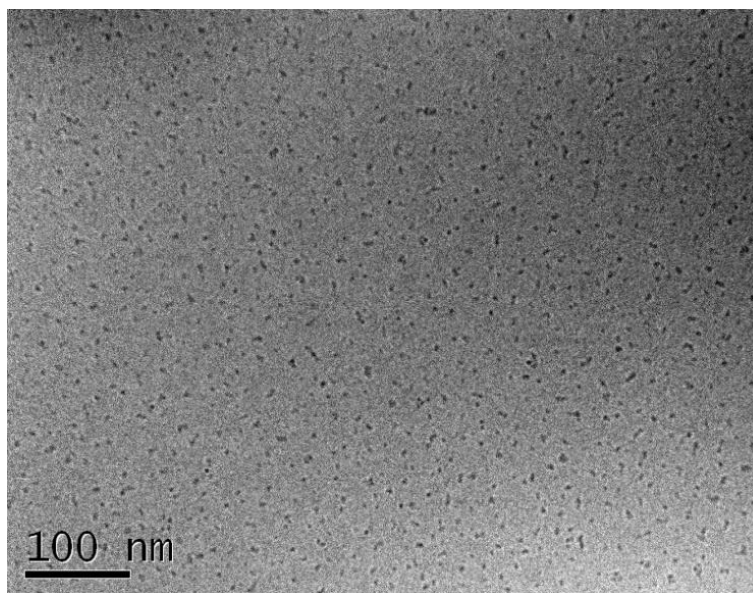
II.2.2. Etude par Cryo-MET

Pour compléter l'étude structurale nous avons observé plusieurs solutions de 80C12, dont la viscosité est relativement faible par Cryo-microscopie. Cette technique nous a permis d'observer les solutions de 80C12 sans sel, leur étude par diffusion de la lumière étant impossible à réaliser compte tenu de la nature polyélectrolyte des systèmes.

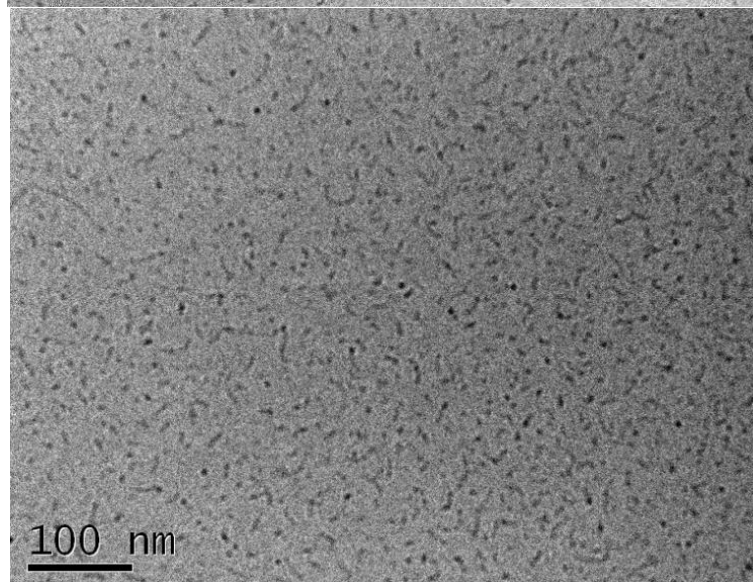
La Figure 3.13 montre les clichés Cryo-MET obtenus pour des solutions de 80C12 entre 1 et 10 g/L. A 1 g/L (Figure 3.13a), on observe la présence de petites sphères de taille relativement homogène, ayant un diamètre d'environ 4 nm. De par leur taille, on peut supposer que ces sphères sont dues à l'*intra*-agrégation d'une seule chaîne polymère, comme le font les polysavons en milieu dilué. A 5 g/L (Figure 3.13b), on observe encore quelques petites sphères de 4 nm, mais en plus apparaissent de petits bâtonnets ayant une longueur d'une dizaine de nanomètres. Sur le troisième cliché à 10 g/L, on observe une multitude de bâtonnets fins. A cette concentration, il est probable que l'on observe la superposition de ces bâtonnets sur plusieurs plans. La dimension et la forme de ces objets s'accordent avec les mesures de DNPA. Ces bâtonnets ne s'organisent pas à ces concentrations, ce qui concorde avec l'évolution de $d_c=f(C)$ (Figure 3.4).

Dans l'eau, il semble donc que le polymère 80C12 s'auto-assemble à des concentrations faibles sous la forme d'objets sphériques qui se transforment en cylindres à concentration en polymère plus élevée. La longueur des cylindres augmente avec la concentration ce qui se traduit macroscopiquement par une augmentation de la viscosité des solutions.

a)
C = 1 g/L



b)
C = 5 g/L



c)
C = 10 g/L

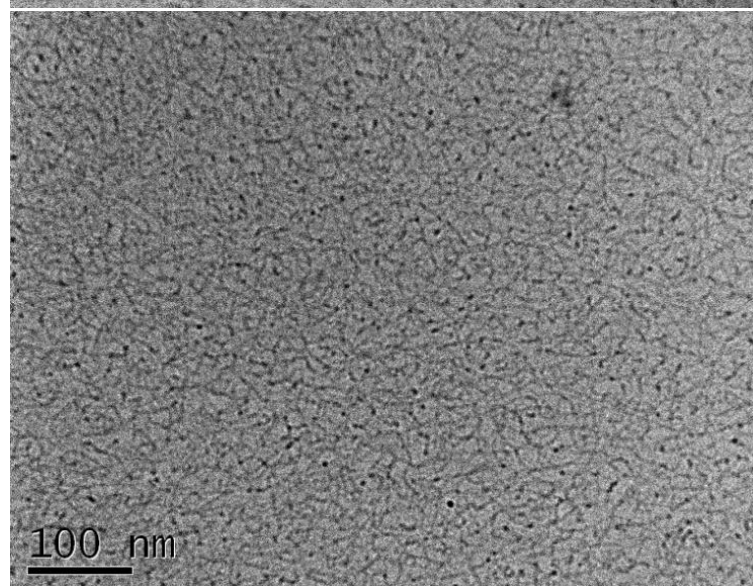


Figure 3.13 : Clichés Cryo-MET de solution de 80C12. a) C = 1 g/L ; b) C = 5 g/L ; c) C = 10 g/L

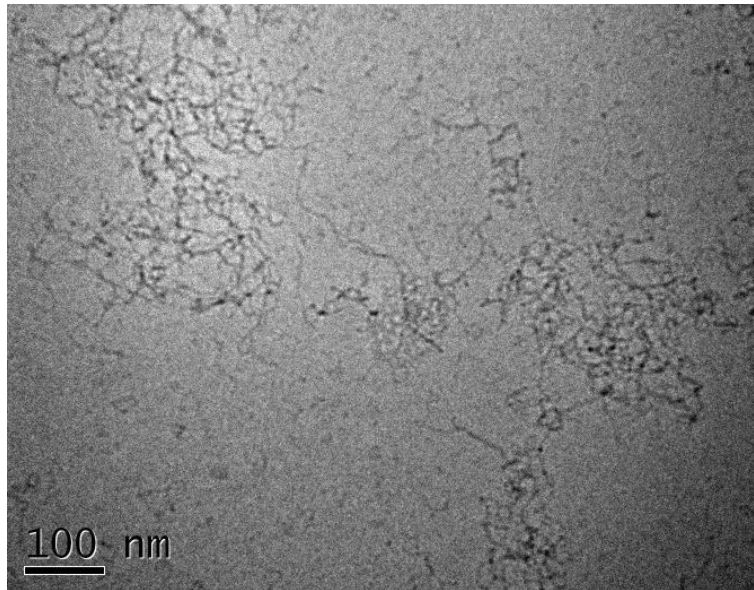


Figure 3.14 : Cliché Cryo-MET d'une solution de 80C12 à $C = 2$ g/L et $C_s = 35$ mM

La Figure 3.14 représente le cliché Cryo-MET d'une solution de 80C12 en présence de 20 mM de sel. Comme observé en diffusion de la lumière et des neutrons, l'ajout de sel a un effet important sur l'agrégation du 80C12. On observe quelques longs bâtons isolés au centre de la photo, mais surtout deux zones sur les cotés, où plusieurs cylindres sont connectés entre eux et conduisent à des agrégats plus denses en termes de contraste électronique.

Nous allons à présent suivre l'influence d'une telle structuration sur les propriétés rhéologiques des systèmes.

III. Propriétés rhéologiques du 80C12 dans l'eau

La partie précédente nous a permis d'observer la structuration du 80C12 dans l'eau. Le polymère s'auto-assemble pour former des micelles cylindriques, qui ont tendance à se brancher lorsque la concentration ou/et la force ionique augmentent. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés rhéologiques de ces solutions de micelles cylindriques branchées. Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'état stationnaire. Nous n'avons pas observé d'évolution des propriétés rhéologiques au cours du temps, pouvant être liée à un éventuel effet de vieillissement. Cela nous permet d'affirmer que les solutions mesurées sont à l'état stationnaire.

III.1. Viscosité

Les solutions « liquides » ont un comportement sous écoulement purement newtonien. Le comportement des solutions « réseaux » dépend du taux de cisaillement appliqué. Leurs

courbes d'écoulement (Figure 3.15) se caractérisent par un régime newtonien aux faibles vitesses de cisaillement, suivi d'un régime de rhéo-épaississement, conclu par une brusque chute de la viscosité. Pour les réseaux, nous avons pu comparer la viscosité complexe ($|\eta^*|$) à fréquence nulle avec la viscosité en écoulement (η) dans le régime newtonien qui donnent des valeurs identiques (Figure 3.15).

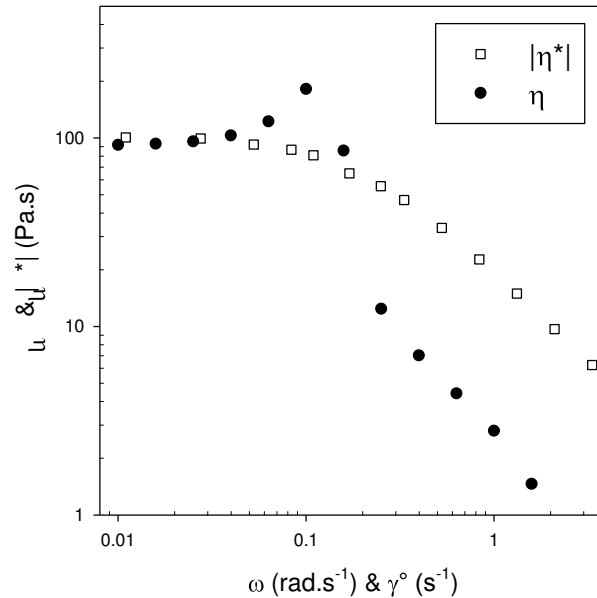


Figure 3.15 : Mesure la viscosité en écoulement (●) et en régime dynamique (□), pour une solution de 80C12 à 10 g/L avec 35 mM de NaCl.

Les viscosités newtoniennes mesurées ont été normalisées par la viscosité du solvant (η_s), afin d'obtenir la viscosité relative (η_r) définie comme suit :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \quad \text{Eq 3.5}$$

III.1.1. Influence de la concentration à différentes températures

La Figure 3.16a montre l'évolution de la viscosité relative en fonction de la concentration à 5, 20, 40 et 60°C. Dans un premier temps, on s'intéresse aux mesures réalisées à 20°C (●). A faible concentration ($C < 20$ g/L), la viscosité des liquides est proche de celle de l'eau. On peut supposer que l'agrégation du 80C12 est faible pour ces concentrations, et donc que les objets formés contribuent peu à la viscosité. Puis, la viscosité augmente brutalement, il y a formation d'un réseau. On détermine la concentration de percolation (C_p) au point d'inflexion de la courbe. A 20°C, la concentration de percolation du 80C12 est ainsi de 43 g/L. Au-dessus de C_p , la viscosité continue d'augmenter fortement

jusqu'à 55 g/L ($1,3 \cdot C_p$). Aux fortes concentrations, la viscosité continue d'augmenter moins fortement, le réseau est bien formé, il se renforce. Il est important de noter qu'à la différence des micelles géantes de tensioactif^[8], la viscosité des solutions ne passe pas par une valeur maximale.

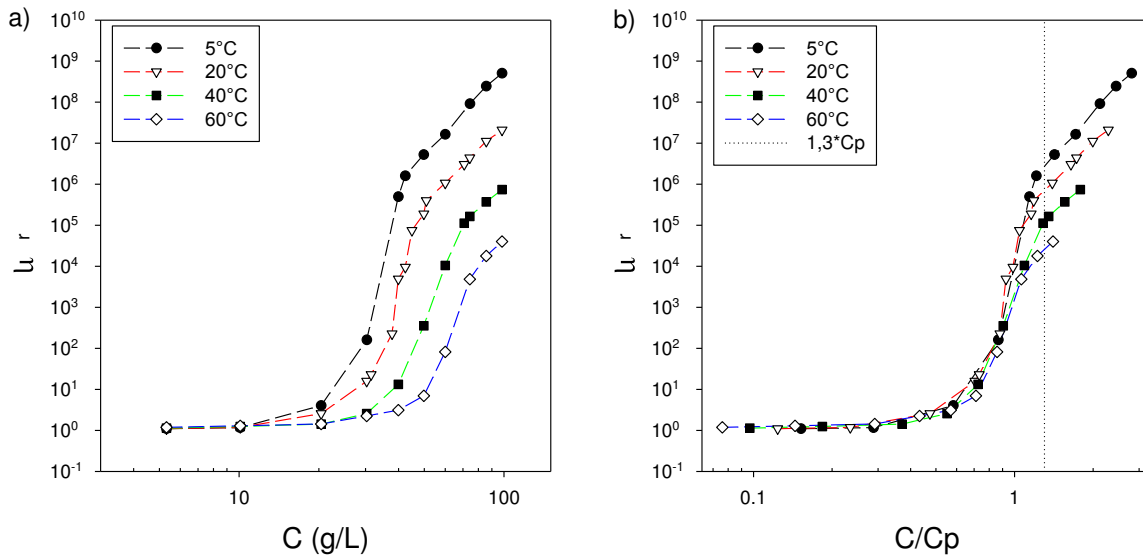


Figure 3.16 : a) Viscosité relative des solutions de 80C12 en fonction de la concentration à différentes températures. b) Données identiques après normalisation de la concentration par la concentration de percolation, la ligne pointillée correspond à $1,3 \cdot C_p$.

La concentration de percolation augmente avec la température. Ceci peut s'expliquer par la diminution de l'agrégation quand la température augmente, ce qui décale en concentration la formation du réseau de cylindres branchés. Lorsque l'on normalise la concentration par C_p pour chacune des séries (Figure 3.16b), on observe une bonne superposition des courbes au-dessous de C_p . Ceci montre que le phénomène de percolation reste le même quelle que soit la température.

III.1.2. Influence de la force ionique

Afin d'observer l'effet de la force ionique, nous avons réalisé la même série de mesures que précédemment en présence de 35 mM de sel. L'évolution de la viscosité relative en fonction de la concentration (Figure 3.17a) obéit à un phénomène de percolation similaire à celui décrit précédemment. La normalisation par C_p (Figure 3.17b) montre que la gamme de concentration où le réseau se forme est là aussi comprise entre C_p et $1,3 \cdot C_p$.

Il est important de noter que l'ajout de sel a permis de diminuer C_p (Figure 3.18a). Cet effet important sur la transition liquide/réseau concorde avec les observations macroscopiques

du diagramme d'état. On peut corrélérer ce décalage à la forte augmentation de l'agrégation, observée dans l'étude structurale, lorsque la concentration en sel augmente. L'ajout de sel diminue la concentration en polymère nécessaire à la formation d'un réseau, en favorisant les branchements entre micelles cylindriques.

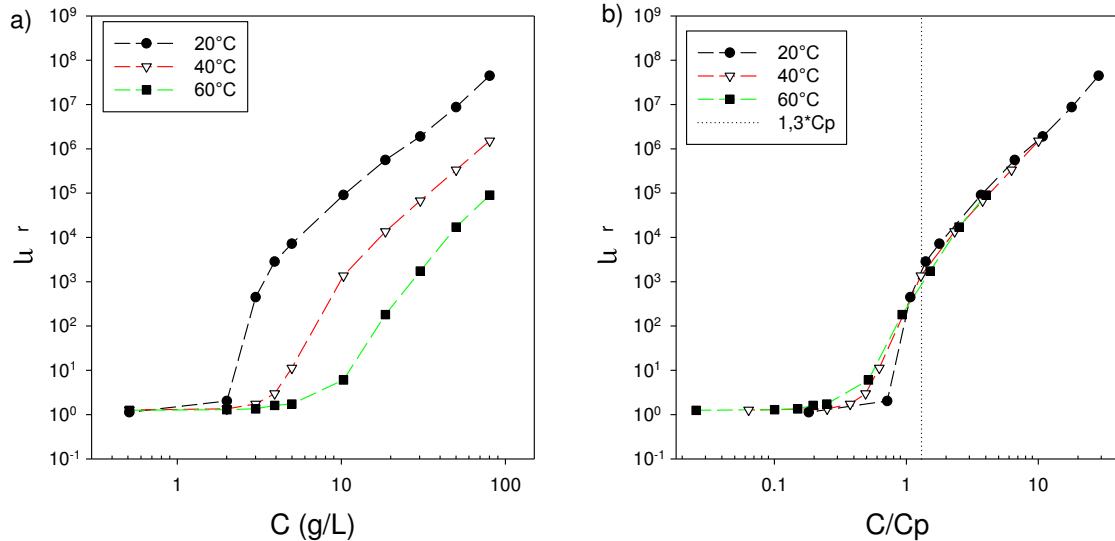


Figure 3.17 : a) Viscosité relative des solutions de 80C12 en fonction de la concentration à différentes températures, en présence de 35 mM de sel. b) Données identiques après normalisation de la concentration par la concentration de percolation.

On observe Figure 3.18b que la dépendance en température de la concentration de percolation est sensiblement la même pour les deux forces ioniques. On en conclut que la percolation est provoquée par des connections thermosensibles qui ont la même nature quelle que soit la force ionique.

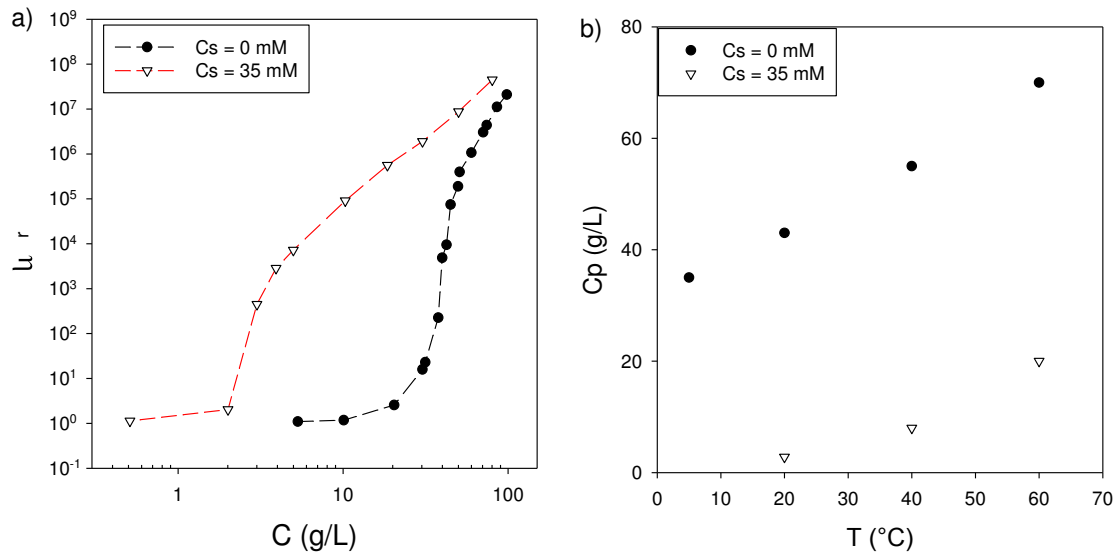


Figure 3.18 : a) Superposition de la variation de la viscosité relative en fonction de la concentration à deux forces ioniques et à 20°C. b) Dépendance en température de la concentration de percolation.

III.2. Propriétés viscoélastiques

Nous venons de voir que la viscosité ne diverge pas lors de la percolation, le temps de vie des réseaux n'est donc pas infini comme dans le cas de gel chimique. Pour sonder l'origine de la relaxation de ces réseaux, nous avons réalisé des mesures en oscillation dans le régime linéaire du matériau.

III.2.1. Influence de la température

La Figure 3.19a montre l'évolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire (ω), à plusieurs températures, pour une solution de 80C12 à 100 g/L. A basse température (5°C), la solution a un comportement solide ($G' > G''$) sur une large gamme de fréquence, puis les modules élastiques et visqueux se croisent à une fréquence angulaire ω_c , montrant un comportement liquide à basse fréquence ($G'' > G'$). Un processus de relaxation d'une contrainte par le réseau est ainsi sondé, qui est caractérisé par un temps de relaxation moyen τ correspondant à l'inverse de ω_c . Ce comportement de liquide viscoélastique est identique à celui d'une solution de micelles géantes^[8-9].

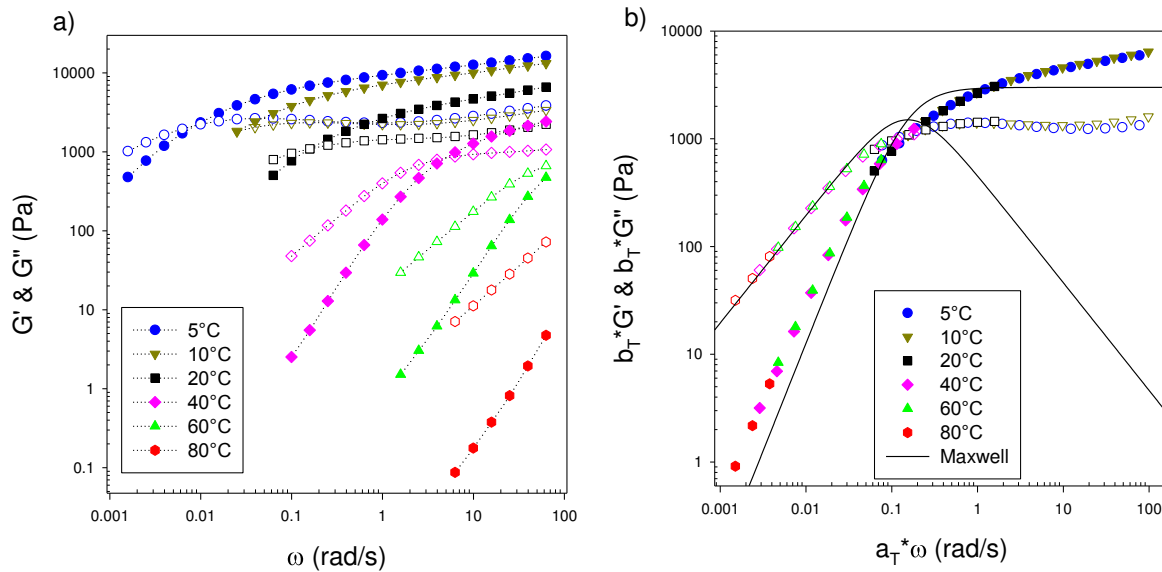


Figure 3.19 : Mesures en dynamiques pour une solution de 80C12 à 100 g/L : a) Evolution des modules élastiques (G' ; symboles fermés) et visqueux (G'' ; symboles ouverts) en fonction de la fréquence angulaire à plusieurs températures. b) Courbe maîtresse de ces mesures, avec 20°C comme température de référence. Les deux lignes continues représentent le modèle de Maxwell.

Lorsque la température augmente, le point de croisement des modules se décale vers les plus hautes fréquences, la relaxation devient donc plus rapide. A haute température ($T > 60^\circ\text{C}$), le module visqueux est toujours supérieur au module élastique, les variations en fréquence de G' et G'' tendent respectivement vers ω^2 et ω^1 , on observe alors uniquement le comportement liquide sur l'échelle de fréquence mesurable.

A partir de ces mesures, il est possible de construire une courbe maîtresse (Figure 3.19b) par superposition des courbes G' et G'' en utilisant des facteurs de glissement horizontaux (a_T) et verticaux (b_T). Ceci montre que le comportement viscoélastique suit un même modèle de relaxation, quelle que soit la température. Le modèle de Maxwell ne permet pas d'ajuster la courbe maîtresse (ligne continue Figure 3.19b). Il ne peut pas être utilisé pour analyser ces données pour plusieurs raisons. D'une part, il y a une distribution relativement étroite des temps relaxation pour ce système, alors que le modèle de Maxwell tient compte d'un temps de relaxation unique. D'autre part, on observe à haute fréquence que le module visqueux G'' ne diminue pas et que le module élastique G' ne tend pas vers un plateau. Cela peut être attribué à l'existence de modes de relaxation rapides tels que des modes de Rouse^[9, 87]. Par la suite, nous nous intéresserons seulement au temps terminal de relaxation τ . Le module G' n'atteignant pas un plateau à haute fréquence, nous définissons le module du réseau G comme étant la valeur de G' à 100 fois la fréquence de croisement.

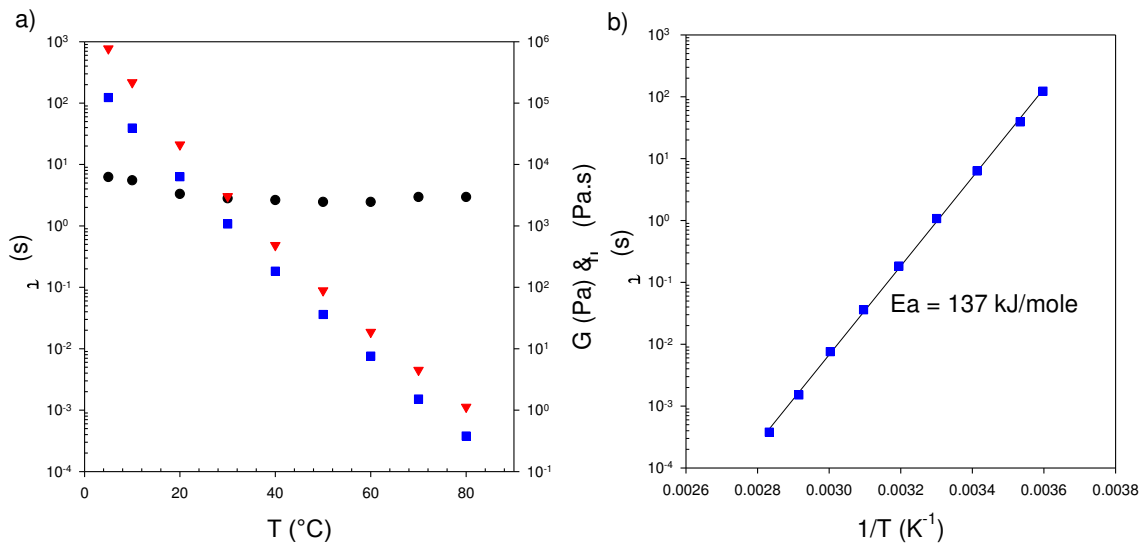


Figure 3.20 : Pour une solution de 80C12 à 100 g/L : a) Dépendance en température du temps de relaxation (■), du module (●) et la viscosité (▼) en fonction de la température. b) Représentation du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. La ligne continue la régression utilisée pour déterminer l'énergie d'activation.

La courbe maîtresse nous permet d'élargir la gamme de fréquence, et ainsi déterminer pour chaque température le module et du temps de relaxation à partir de la référence (20°C) et des facteurs de glissement. On observe que la dépendance en température du module est négligeable, alors que le temps de relaxation varie de 5 décades entre 5 et 80°C (Figure 3.20a). La dépendance avec la concentration de la viscosité obtenue à partir de la viscosité complexe ($|\eta^*|$) à fréquence nulle est similaire à celle du temps de relaxation, ce qui est conforme à la relation entre les 3 grandeurs discutées auparavant (Eq 2.49). L'évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (Figure 3.20b) est décrite par un processus de relaxation thermiquement activé de type Arrhénien, avec une énergie d'activation de 137 kJ/mole.

III.2.2. Effet de la concentration

L'étude en température que nous venons de décrire a été réalisée pour plusieurs solutions dont la concentration en 80C12 est comprise entre 40 et 100 g/L. Pour chacune de ces concentrations, on peut construire une courbe maîtresse en température, celles-ci sont représentées Figure 3.22. On observe que toutes les solutions de 80C12 ont le même comportement de liquide viscoélastique. Cependant, le mode de relaxation secondaire, caractérisé par un minima du G'' à haute fréquence, varie avec la concentration. Entre 40 et 100g/L, on remarque que la valeur « plateau » de G' , qui s'apparente au module G , augmente de 4 ordres de grandeur. Le point de croisement des modules G' et G'' , qui définit la

fréquence de relaxation, varie de deux ordres de grandeur, mais il faut noter que la variation est plus faible entre 45 et 100 g/L.

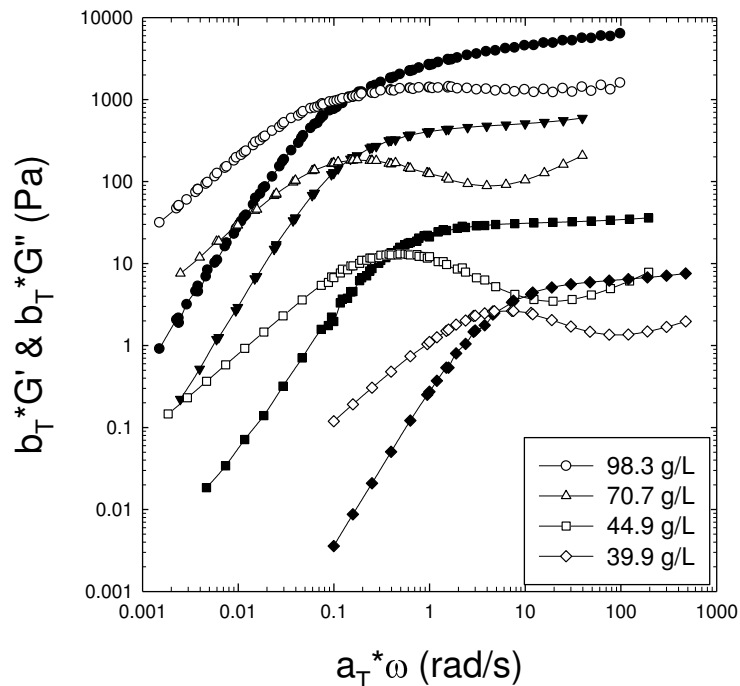


Figure 3.21 : Superposition des courbes maîtresses en température des dépendances en fréquence des modules G' et G'' pour différentes concentrations, avec 20°C la température de référence.

Les effets de température sont similaires à celui observé pour la solution à 100 g/L. La Figure 3.22a montre l'évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. On observe un processus de relaxation thermiquement activé de type Arrhénien, avec une énergie d'activation de 130 kJ/mole. L'énergie d'activation est la même quelle que soit la concentration. Cependant, pour les concentrations proches de C_p la variation du temps de relaxation avec la température conduit à une énergie d'activation légèrement supérieur sur un domaine de température accessible restreint. Pour toutes les concentrations, le module varie peu avec la température au-dessus de $1,3 \cdot C_p$ (Figure 3.22b). Au-dessous de $1,3 \cdot C_p$, les modules diminuent fortement avec la température.

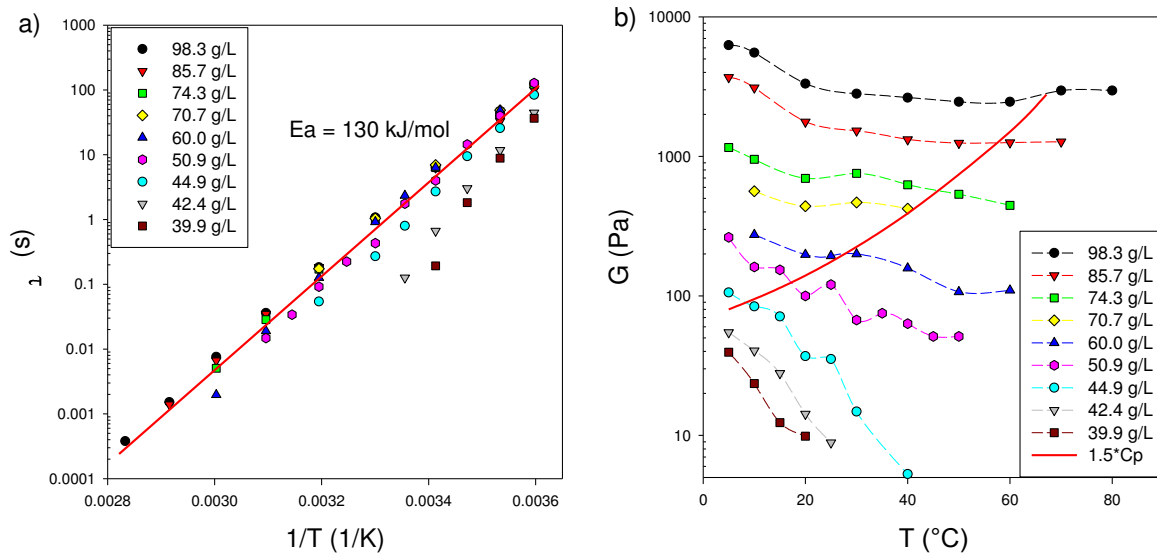


Figure 3.22 : Pour plusieurs concentrations : a) Evolutions du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. b) Evolution du module en fonction de la température.

Les résultats pour les concentrations situées au-dessous de $1,3 \cdot C_p$ s'expliquent par le fait qu'une élévation de température au-dessus de 20°C conduit rapidement à une dépercolation des réseaux. En effet, comme nous l'avons observé précédemment, la concentration de percolation augmente avec la température. Lorsque l'on chauffe des réseaux proches de la percolation, ils se fragilisent entre $1,3 \cdot C_p$ et C_p , pour finir par être complètement détruits au-dessous de C_p .

L'effet de la concentration sur le module G et le temps de relaxation τ à 20°C est reporté de manière plus quantitative Figure 3.23. En dessous $1,3 \cdot C_p$, le temps de relaxation et le module augmentent fortement avec la concentration. Cette forte variation sur cette gamme étroite de concentration est similaire à celle observée pour la viscosité. On peut l'attribuer à la formation du réseau, qui présente quelques irrégularités. Ensuite, lorsque la concentration devient plus importante ($C > 1,3 \cdot C_p$), le temps de relaxation ne dépend plus de la concentration et atteint une valeur plateaux d'environ 7 secondes. L'évolution du module avec la concentration reste encore forte mais avec une ampleur relativement moindre que précédemment.

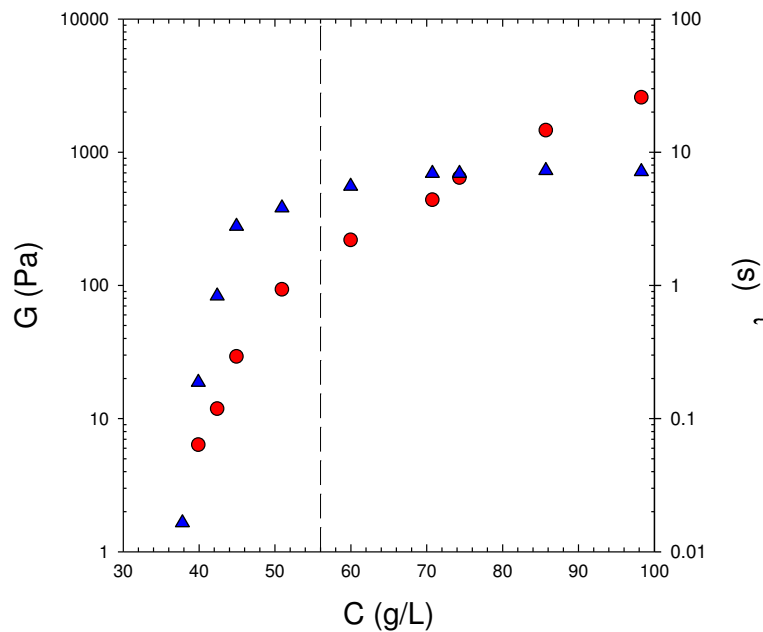


Figure 3.23 : Evolutions du module (●) et du temps de relaxation (▲) en fonction de la concentration, à 20°C. La ligne verticale indique la limite $1,3 \cdot C_p$.

III.2.3. Effet de la force ionique

Afin d'observer l'effet de la force ionique sur le comportement des réseaux, nous avons réalisé une étude en concentration entre 5 et 80 g/L, en présence de 35 mM de sel. Les courbes maîtresses en température correspondantes sont présentées Figure 3.24a. Là encore, les solutions ont un comportement de liquide viscoélastique. Pour cette force ionique, le diagramme d'état nous indique une transition transparent/turbide autour de 20 g/L (Figure 3.1). Cette transition n'influence pas le comportement rhéologique des solutions. Les effets de température sur le module et le temps de relaxation sont identiques à ceux obtenus dans l'eau pure : le module est indépendant de la température au-dessus de $1,3 \cdot C_p$ tandis que l'énergie d'activation est proche de 130kJ/mole (Figure 3.24b) et indépendante de la force ionique.

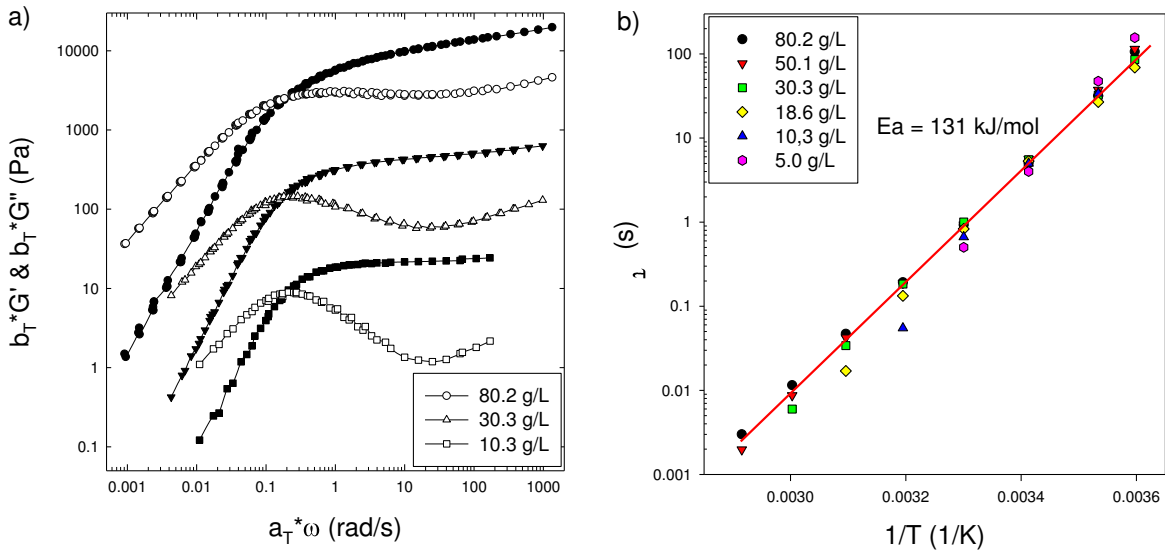


Figure 3.24 : a) Superposition des courbes maîtresses en température des dépendances en fréquence des modules G' et G'' pour différentes concentrations de 80C12 en présence de 35mM de NaCl avec 20°C comme température de référence. b) Superposition des évolutions du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température.

Les effets de concentration sur le module et le temps de relaxation à 35mM sont similaires à ceux observés en l'absence de sel (Figure 3.25a). Au-dessus de la concentration de percolation, on distingue les mêmes transitions de régime autour de $1,3 \cdot C_p$, sans effet apparent de la transition transparent/turbide. La valeur plateau du temps de relaxation est égale à 6 secondes, valeur proche de celle mesurée sans sel ajouté.

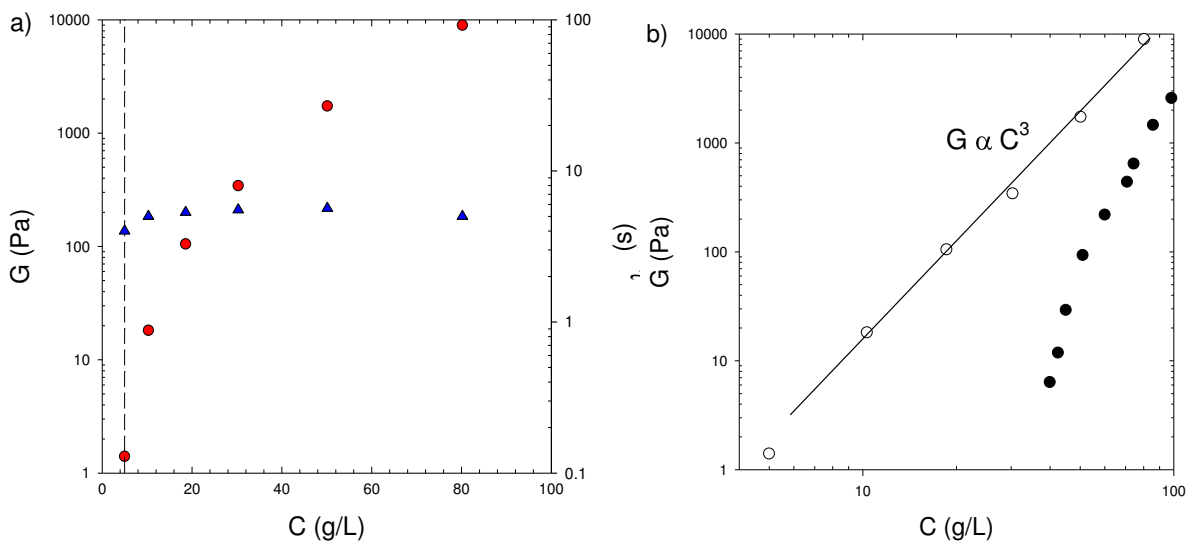


Figure 3.25 : a) Dépendance en concentration du module (●) et du temps de relaxation (▲) pour 80C12 en présence de 35mM de NaCl. La ligne verticale indique la limite $1,3 \cdot C_p$. b) Comparaison de la dépendance en concentration du module avec 35mM (○) et sans (●) NaCl ajouté.

Chapitre 3 : Le système 80C12

La Figure 3.25b montre l'évolution du module en fonction de la concentration avec et sans sel ajouté. Dans une telle représentation, on observe pour la série avec 35mM de sel que le module suit une loi de puissance $G\alpha C^3$ et que ces valeurs sont systématiquement plus élevées à concentration en polymère identique. Pour les mesures sans sel ajouté, l'évolution du module semble tendre vers une telle variation à forte concentration, cependant la gamme de concentration trop étroite ne permet pas de déterminer la loi de puissance de manière fiable.

IV. Conclusions

Le diagramme d'état du 80C12 dans l'eau, établi en fonction de la concentration en polymère et en sel, présente 4 aspects macroscopiques distincts : liquide, réseau, réseau turbide et biphasique.

Les mesures de DNPA nous ont montré que le copolymère 80C12 s'auto-assemble spontanément en milieu aqueux, pour former des micelles cylindriques ayant une interface franche avec le solvant. Le rayon de cœur de ces cylindres est de 1,8nm, il ne varie pas avec la température, la concentration en sel et la concentration en polymère. Cette forme locale a été confirmée par les observations en Cryo-MET. En l'absence de sel et à faible concentration (1 g/L), nous avons observé par Cryo-microscopie que le polymère s'agrège en *intra* pour former des sphères. En l'absence de sel (NaCl), les micelles cylindriques commencent à se former autour de 5 g/L, avec une transition sphère/bâton progressive. Au-dessus de la transition liquide/réseau et en l'absence de sel, l'observation d'un pic de structure en DNPA indique que les micelles cylindriques s'organisent localement en phase nématique. Cette organisation est due aux forces répulsives, et est détruite par l'ajout de sel.

Les mesures de diffusion de la lumière indiquent que l'ajout de sel augmente fortement l'agrégation du copolymère 80C12. Cette forte agrégation ne provient pas que d'une croissance linéaire des cylindres, mais s'explique aussi par la formation de branchements entre les cylindres, observés par Cryo-microscopie. Les jonctions entre cylindres peuvent être dues à la présence de défauts hydrophobes à la surface des cylindres. La multiplication de ces jonctions conduit à la formation d'agrégats fractals. Ces branchements sont d'autant plus nombreux que la force ionique augmente. Enfin, la turbidité provoque une divergence de l'intensité en diffusion de la lumière, indiquant la présence d'objet de très grande taille. Nous supposons que la formation de « fagots », due à l'agrégation de plusieurs cylindres, peut être l'origine de la turbidité.

La rhéologie nous a permis d'associer un comportement rhéologique au diagramme d'état. La forte augmentation de la viscosité sur une gamme de concentration étroite correspond à la formation d'un réseau selon un processus de percolation. La concentration de percolation (C_p) augmente avec la température et diminue avec la force ionique, en suivant toujours le même processus. Au-dessus de C_p , la viscosité ne diverge pas, parce que le réseau a un temps de vie fini. Les mesures en dynamique le confirment, avec l'observation d'un comportement de liquide viscoélastique pour le réseau caractérisé par un temps terminal de relaxation (τ) ayant une distribution relativement étroite, et un module (G). Le processus de relaxation est thermiquement activé et caractérisé par une énergie d'activation de 130 kJ/mol, qui ne dépend ni de la concentration, ni de la force ionique. Le module varie faiblement avec la température. Autour de la concentration de percolation le module et le temps de relaxation augmentent fortement avec la concentration, puis leur comportement change au-dessus de $1,3 \cdot C_p$. Pour ces réseaux au-dessus de $1,3 \cdot C_p$, que nous qualifions de « forts » et « réguliers », G et τ suivent deux lois de puissance (Tableau 3.2) indépendantes de la force ionique.

$G \propto C^3$	Eq 3.6
$\tau \propto C^0$	Eq 3.7
$\tau \propto \eta \propto \exp\left(\frac{1}{T}\right)$	Eq 3.8
$G \propto T^0$	Eq 3.9

Tableau 3.2 : Lois de comportement des réseaux forts de 80C12 ($C > 1,3 \cdot C_p$).

Les chaînes alkyles pendantes semblent avoir un rôle clé sur l'auto-association des copolymères 80Cn dans l'eau. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à l'effet de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n) sur les propriétés en solution.

Chapitre 4 : Système 80Cn, influence de la chaîne alkyle

Dans le chapitre précédent, le comportement dans l'eau du polysavon 80C12 a été longuement décrit, avec l'étude des effets de la concentration, de la température et de la force ionique sur la structure et les propriétés rhéologiques. Il en résulte que le 80C12 s'auto-assemble en micelles cylindriques pouvant se brancher, ce qui conduit à la formation de réseaux transitoires. Ces derniers ont un comportement de liquide viscoélastique, avec un temps terminal de relaxation ayant une distribution relativement étroite. La présence de défauts hydrophobes à l'interface des cylindres semble être à l'origine de ces branchements.

Dans le présent chapitre, on s'intéresse à l'influence de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n) du polysavon sur les propriétés structurales et rhéologiques des systèmes 80Cn. Nous avons donc synthétisé plusieurs polysavons 80Cn portant des chaînes alkyles linéaires de 12 à 18 carbones. Les caractéristiques chimiques de ces polysavons et leur méthode de synthèse sont décrites dans le Chapitre 2. Il est important de préciser que tous les polysavons 80Cn ont été synthétisés à partir d'un précurseur unique. Ils ont donc tous la même taille (D_p), le même taux d'unité CMS et la même dispersité (\mathbb{D}).

Nous allons nous intéresser à comprendre l'effet de la chaîne alkyle pendante sur les propriétés rhéologiques et structurales, en étudiant parallèlement les polysavons 80C14, 80C16 et 80C18. Comme le 80C12, ces 3 polysavons s'auto-assemblent en micelles cylindriques branchées. Nous avons procédé de la même manière que pour l'étude du copolymère 80C12. Cependant, nous verrons que l'étude systématique des effets de concentration, de température et de force ionique, n'est pas toujours possible pour ces 3 nouveaux systèmes.

I. Diagrammes d'état des polysavons 80C14, 80C16 et 80C18

Les diagrammes d'états (Figure 4.1) du 80C14, 80C16 et 80C18 rendent compte de l'aspect des solutions, préparées selon les protocoles décrits dans le chapitre matériels et méthodes, après 10 jours à 20°C. On retrouve les 4 mêmes états précédemment décrits dans le cas du 80C12, avec cependant quelques spécificités que nous allons discuter. A l'exception du système 80C18, les transitions d'état sont aussi sensibles à la température.

Pour commencer on s'intéresse aux solutions sans ajout de sel (NaCl). Dans le cas du 80C12, pour les réseaux proches de la transition liquide/réseau à 20°C, la formation du réseau à 20°C est instantanée en partant initialement d'une solution liquide à 80°C. En revanche,

pour les solutions de 80C14 et 80C16 proches de la concentration de percolation (C_p), la formation du réseau est observée respectivement au bout de 2 et 10 jours à 20°C. Dans le cas des solutions de 80C18 proches de C_p , les liquides préparés à 80°C ne forment jamais de réseaux quand on revient à 20°C, la transition liquide/réseau ne varie pas entre 20 et 80°C. Ces premières observations nous indiquent que la cinétique de structuration des réseaux est extrêmement ralentie lorsque n augmente. Pour le 80C18, la cinétique d'échange semble infiniment lente et le système peut donc être considéré comme gelé à 20°C. Les réseaux de 80C12 et 80C14, à $C > C_p$, s'écoulent lentement sous leur propre poids à 20°C. En revanche, on n'observe pas d'écoulement pour les réseaux de 80C16 et 80C18 à 20°C, ils semblent se comporter comme des gels permanents. Ces observations résultent d'une influence spectaculaire de la taille de la chaîne alkyle sur la viscosité que nous détaillerons par la suite.

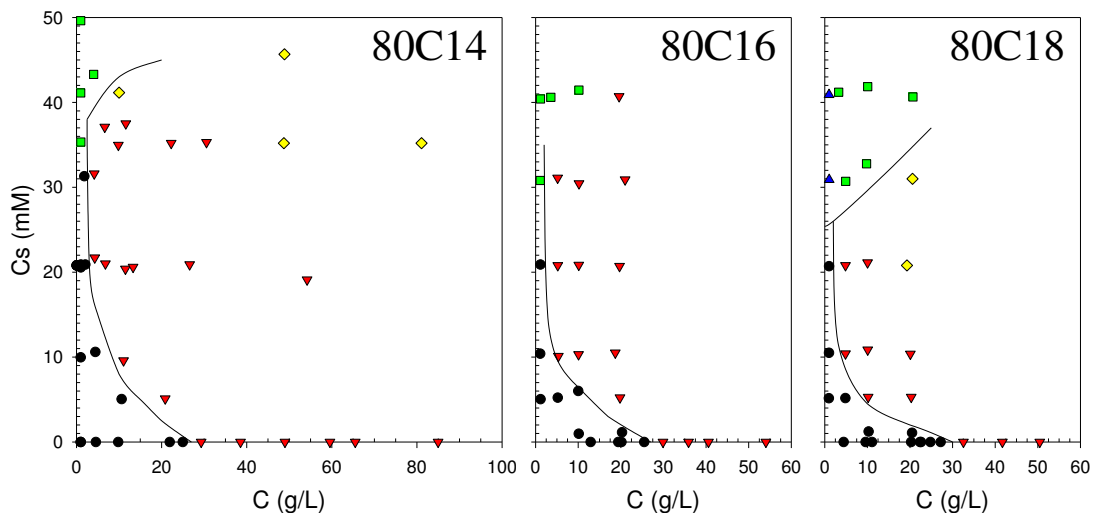


Figure 4.1 : Diagrammes d'état macroscopiques des polysavons 80C14, 80C16 et 80C18, dans l'eau après 10 jours à 20°C. Le diagramme d'état du 80C18 représente uniquement l'aspect des solutions préparées selon la méthode indirecte. ● Liquide ; ▼ Réseau ; ◆ Réseau turbide ; ▲ Liquide turbide.

Lorsque l'on prépare des solutions de 80C14 ou de 80C16, en présence de sel (NaCl), l'aspect des solutions ne dépend pas du chemin de préparation. En revanche, pour les solutions de 80C18, comme dans l'eau, le chemin de préparation a un impact sur l'aspect macroscopique des solutions. Par exemple, pour une solution de 80C18 à 10 g/L avec 20 mM de sel, la méthode indirecte conduit à un réseau transparent, alors que la méthode directe conduit à un liquide turbide. Les solutions de 80C18 ne sont donc pas à l'équilibre, le temps nécessaire à leur équilibration est bien plus long que le temps expérimental (> 1 mois), même à 80°C. La concentration critique en sel correspondant à la séparation de phase est sensiblement la même lorsque n varie. De même, en comparant les diagrammes d'état du 80C12 et du 80C14, la turbidité semble apparaître dans les mêmes zones de concentration.

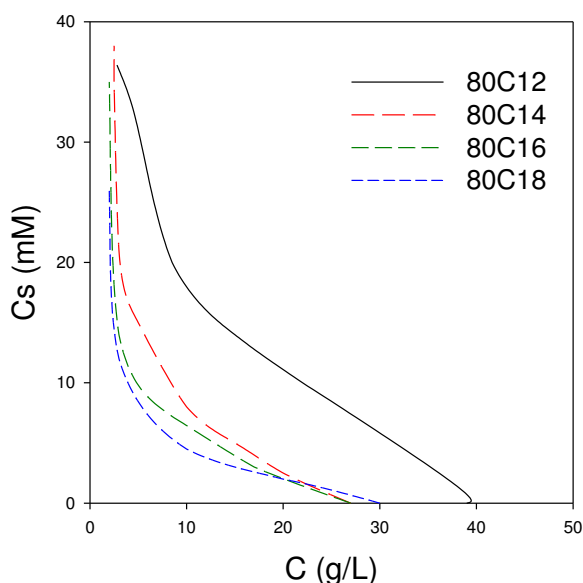


Figure 4.2 : Superposition des transitions liquide/réseau à 20°C des 4 polysavons 80Cn

La Figure 4.2 montre que la transition liquide/réseau à 20°C est décalée vers de plus faibles concentrations lorsque n augmente de 12 à 14. En revanche, cette transition à 20°C est sensiblement identique pour les polymères 80C14, 80C16 et 80C18. On a vu précédemment que C_p était fonction de la température pour le 80C12. Cependant, nous verrons avec la rhéologie que lorsque n augmente, la variation de C_p est de plus en plus restreinte aux fortes températures, ce qui nous indique que les solutions de 80C16 et 80C18 sont probablement figées à 20°C.

II. Structuration des 80Cn dans l'eau

II.1. Structure locale

Les structures locales des auto-assemblages des copolymères 80C16 et 80C18 ont été mesurées par DNPA lors de précédents travaux^[68-69, 71]. Comme pour 80C12, les mesures DNPA montrent une forme locale de cylindre, avec une organisation à plus grande échelle en phase nématique. La structure locale des 80Cn ne dépend donc pas de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n). La seule variation observée est une légère augmentation des paramètres structuraux des cylindres avec n en termes de rayon de cœur (R_c) et de masse molaire par unité de longueur (M/L), qui est due à la présence de groupes alkyles plus grands dans le cœur hydrophobe. Ces paramètres structuraux sont résumés dans le Tableau 4.1. La densité linéaire en tête polaire augmente légèrement avec n , ce qui ne remet pas en cause l'interprétation sur l'organisation des différents éléments constitutifs des chaînes de polysavons à l'intérieur des

micelles décrite dans le chapitre précédent. Aucune mesure de DNPA n'a été réalisée pour les systèmes 80C14. Cependant, il est raisonnable d'admettre que la structure locale du 80C14 devrait être identique à celles des 3 autres 80Cn. Nous avons donc estimé ses paramètres structuraux par interpolation.

n (carbone)	Rc (nm)	M/L (g.mol ⁻¹ .nm ⁻¹)	Densité linéaire (nm ⁻¹)	
			Monomère	Tête polaire
12	1,8	6700	21,6	17,2
14	^a 1,9	7500	22,4	17,9
16	2,0	8300	23,3	18,6
18	2,1	9100	24,1	19,3

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des paramètres structuraux des micelles cylindriques de 80Cn.
^a Valeurs obtenues par interpolation pour le 80C14.

II.2. Organisation à grande échelle

Dans l'étude rhéologique, nous verrons que la relaxation des réseaux de 80Cn est fortement ralentie quand n augmente. Comme nous l'avons observé pour les diagrammes d'état, ceci a pour conséquence de fortement ralentir la cinétique de réorganisation. Le temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire à une faible température peut alors tendre vers l'infini lorsque n augmente. Dans un premier temps nous comparerons l'organisation à grande échelle des systèmes 80C12 et 80C14, pour lesquels des solutions à l'équilibre ont pu être obtenues sur une échelle de temps raisonnable. Par la suite, nous verrons que la forte dépendance en température de la cinétique de réorganisation, qui fait passer un système de dynamique à figé en baissant la température, a été exploitée pour nous permettre d'observer et comprendre le processus de formation des micelles cylindriques.

II.2.1. Interactions attractives et répulsives

Comme pour l'étude du 80C12 en diffusion de la lumière, une série de solutions à différentes concentrations en 80C14 a été préparée, en présence de 20 mM de NaCl. Pour les solutions 80C12, l'équilibre thermodynamique est rapidement atteint quelle que soit la température. En revanche, pour une solution de 80C14 préchauffée à 80°C puis rapidement refroidie à 20°C, la masse molaire apparente augmente lentement avec le temps et devient constante seulement après 10 jours. L'équilibre est alors atteint. Pour les solutions de 80C16

et 80C18 ayant subi le même cycle de chauffage, l'équilibre à 20°C n'est toujours pas atteint après un mois.

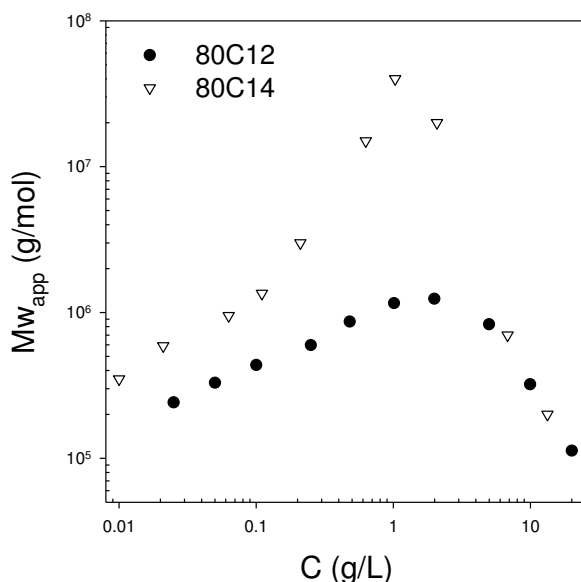


Figure 4.3 : Evolution de la masse molaire apparente en fonction de la concentration pour les solutions de 80C12 et 80C14, à 20°C et en présence de 20 mM de sel

La dépendance en concentration de la masse molaire apparente ($M_{w,app}$) des solutions de 80C14, en présence de 20 mM de NaCl, est comparée à celle de 80C12 sur la Figure 4.3. Les mesures ont été réalisées à l'équilibre à 20°C pour les 2 systèmes. Dans les deux cas, l'augmentation de $M_{w,app}$ avec la concentration en milieu dilué ($C < 1$ g/L) est due aux forces attractives donc à l'agrégation du polymère, puis l'apparition des forces répulsives dues à la compression osmotique en milieu semi-dilué ($C > 4$ g/L) provoque une chute de $M_{w,app}$ avec la concentration. La masse molaire apparente augmente plus fortement avec la concentration pour le 80C14. En conséquence, le pic d'interaction est plus important pour 80C14. Il convient également de noter qu'il est positionné à une concentration légèrement plus faible. Comme nous l'avons observé précédemment, la densité linéaire en tête polaire est sensiblement la même pour tous les systèmes 80Cn. Les répulsions électrostatiques sont donc a priori similaires et ne peuvent expliquer ces écarts entre les $M_{w,app}$. En revanche, le polymère 80C14 est plus hydrophobe, et on en conclut que l'augmentation de $M_{w,app}$ est due à une agrégation plus forte du 80C14. Cette agrégation plus importante peut expliquer le décalage de la transition liquide-réseau vers des concentrations plus faibles lorsque que l'on passe du 80C12 au 80C14.

Chapitre 4 : Système 80Cn, influence de la chaîne alkyle

Les mesures en diffusion de la lumière dynamique montrent un seul mode de relaxation pour les liquides à base de 80C14, comme pour le 80C12. Pour les réseaux de 80C14, un second mode de relaxation apparaît, qui est beaucoup plus lent que celui observé pour les réseaux de 80C12. Lorsque le réseau de 80C14 est fort ($C \gg C_p$), le temps de relaxation lent devient plus grand que le temps de mesure ($\tau > 10^5$ s), la solution est considérée comme non-ergodique et semble se comporter comme un gel.

II.2.2. Formation et croissance des micelles cylindriques

L'association du 80C12 est dynamique, ainsi que celle du 80C14 comme nous venons de le voir, malgré une cinétique de réorganisation plus lente. En conséquence, la structure change rapidement lorsque l'on dilue ces solutions ce qui est un problème inhérent à beaucoup d'autres polymères associatifs. Il est donc impossible de s'affranchir des interactions pour des solutions de polymères « dynamiques » ce qui ne permet pas d'estimer la taille (R_h et R_g) et la masse molaire des objets (M_w) qui nécessitent une extrapolation à concentration nulle.

A l'opposé, lorsque les systèmes sont gelés, ils ne se réorganisent pas lorsqu'on les dilue. On peut donc fabriquer les systèmes à une concentration et les diluer pour s'affranchir des interactions sans pour autant modifier leur taille et leur structure à la dilution. L'association et la réorganisation du système 80C16 sont extrêmement lentes à 20°C, le polymère peut alors être considéré comme gelé à cette température. Nous avons exploité cette caractéristique pour étudier la structure des agrégats de 80C16 formés à différentes concentrations (de 1 à 40 g/L). Les solutions ont été préparées dans l'eau pure et préchauffées à 80°C pendant 10 minutes. A 80°C, le système 80C16 est dynamique, l'équilibre de ces solutions est rapidement atteint. Elles sont ensuite ramenées rapidement à 20°C, puis diluées dans l'eau pure.

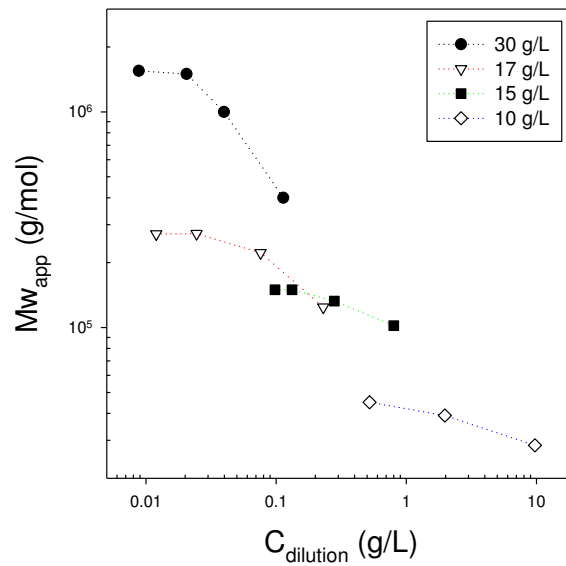


Figure 4.4 : Evolution de la masse molaire apparente en fonction de la concentration après dilution à 20°C, pour 4 solutions de 80C16 préparées à une concentration donnée (indiquée dans la légende) à 80°C.

La masse molaire apparente (Mw_{app}) est très faible avant dilution pour les solutions de 80C16 dans l'eau pure, à cause de la forte répulsion. Lorsque l'on dilue plusieurs fois ces solutions, Mw_{app} augmente jusqu'à ce que les interactions répulsives deviennent négligeables et on mesure ainsi la masse molaire « vraie » des agrégats (Mw). La Figure 4.4 nous montre que le facteur de dilution nécessaire pour éliminer la répulsion est d'autant plus important que l'agrégat est grand. L'intensité diffusée par les solutions diluées ne varie pas de façon significative sur une période 12h. Cependant, des solutions diluées plus vieilles présentent une diminution de l'intensité diffusée.

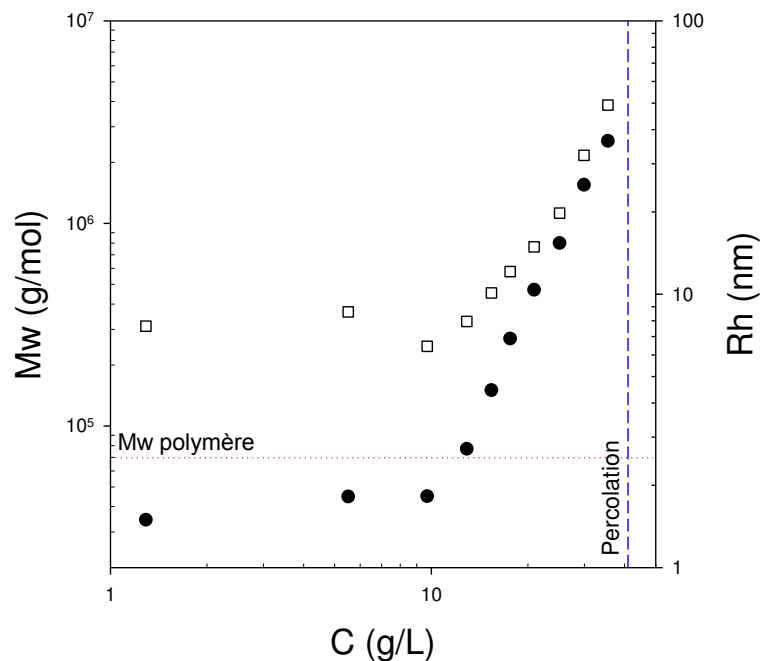


Figure 4.5 : Masse molaire (●) et rayon hydrodynamique (□) en fonction de la concentration de préparation en 80C16. La ligne horizontale indique la masse molaire moyenne en masse du polymère non agrégé et la ligne verticale représente la concentration de percolation à 80°C

La Figure 4.5 reporte l'évolution de M_w et R_h en fonction de la concentration de préparation, ces deux grandeurs sont déterminées après plusieurs dilutions comme indiqué auparavant. En-dessous d'une concentration de préparation de 10 g/L, M_w et R_h ne varient pas avec la concentration. La masse molaire de ces solutions est proche de celle du polymère non agrégé ($M_w = 69800$ g/mole), ce qui indique que le 80C16 est à l'état d'unimère. On suppose que les chaînes de polymères s'associent de manière intramoléculaire ce qui est compatible avec les résultats de Cryo-microscopie obtenus pour le polymère 80C12 et typique des polysavons^[27] à faible concentration. Le rayon hydrodynamique de ces « unimères » est de l'ordre de 8nm que nous comparerons par la suite avec les données de microscopie.

M_w et R_h augmentent fortement avec la concentration au-dessus d'une concentration de préparation de 10 g/L. Ces deux grandeurs divergent autour de 40 g/L, ce qui est corrélé avec la concentration de percolation ($C_{p80^\circ C} = 41$ g/L). Au-dessus de 40 g/L, les solutions sont des gels et ne peuvent plus être dispersées par dilution à 20°C. Pour la solution d'agrégats formés à 40 g/L et diluée fortement ($C_{dilution} = 0,01$ g/L), l'intensité diffusée montre une dépendance angulaire en q^{-1} sur toute la gamme de vecteurs d'onde mesurable (Figure 4.6a). Une telle variation signifie que des cylindres sont formés à cette concentration, avec une longueur supérieure à 100 nm. Par normalisation de l'intensité diffusée par q/π (Insert Figure 4.6a), on

retrouve une masse molaire par unité de longueur (M/L) en accord avec les mesures de DNPA, ce qui confirme la forme locale de cylindre.

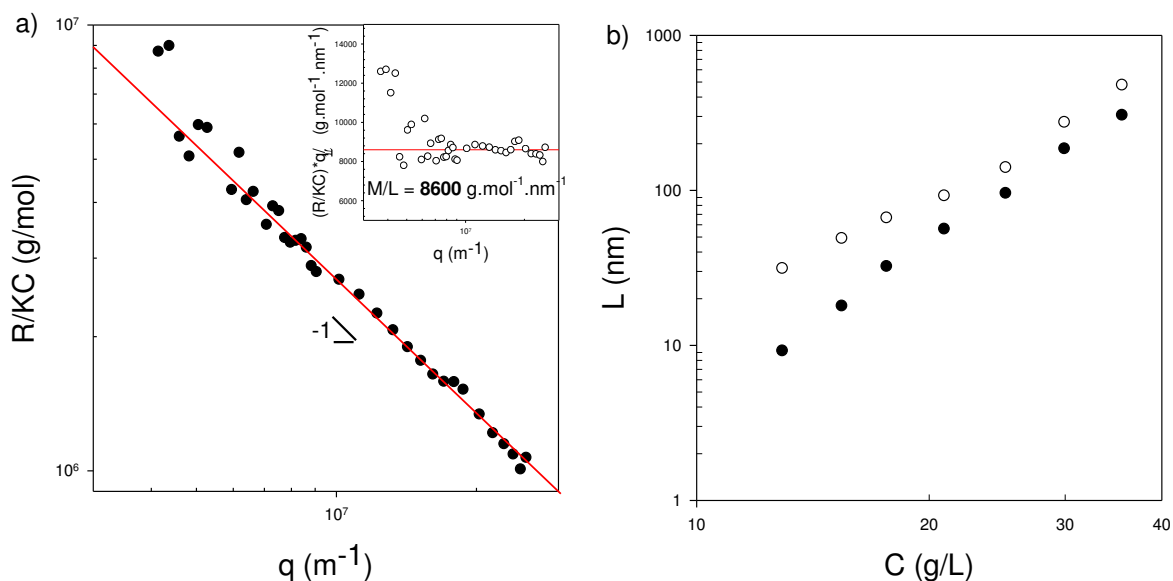


Figure 4.6 : a) Dépendance angulaire de R/KC pour une solution de 80C16 préparée par chauffage à $80^\circ C$ à $40 g/L$ après plusieurs dilutions. La ligne continue représente une pente de q^{-1} . En insert, les mêmes données sont représentées différemment pour estimer la masse molaire par unité de longueur des cylindres ; b) Longueur de contour (●) déduite de M_w et longueur de contour efficace (○) déduite de R_h , pour un objet cylindrique, en fonction de la concentration de préparation.

Le 80C16 s'auto-assemble en micelle cylindrique à partir de $10g/L$, en l'absence de sel. Nous verrons par la suite que la microscopie Cryo-MET confirme ce résultat. Ceci nous permet de déterminer deux longueurs caractéristiques des cylindres à partir des paramètres M_w et R_h . Comme énoncé dans le chapitre Matériels et Méthodes, M_w permet d'accéder à la longueur de contour des cylindres (L_c). R_h peut lui être transcrit en longueur de contour efficace (L_{ce}) de l'objet cylindrique. Toutefois, la valeur des longueurs de contour efficace est à relativiser en raison de la polydispersité, dont le modèle de Broersma^[79-80] ne tient pas compte. De plus, ces deux longueurs sont calculées en considérant un cylindre sans ramification et avec un rayon de section constant. Cependant, on observe Figure 4.6b que ces deux longueurs sont proches, ce qui indique que les micelles cylindriques de 80C16 sont relativement rigides. Cette rigidité s'explique par le nombre important de charges cationiques à la surface des cylindres, qui par leur répulsion augmente l'anisotropie de l'objet, ainsi que par la présence du squelette polystyrène rigide au sein du cœur hydrophobe.

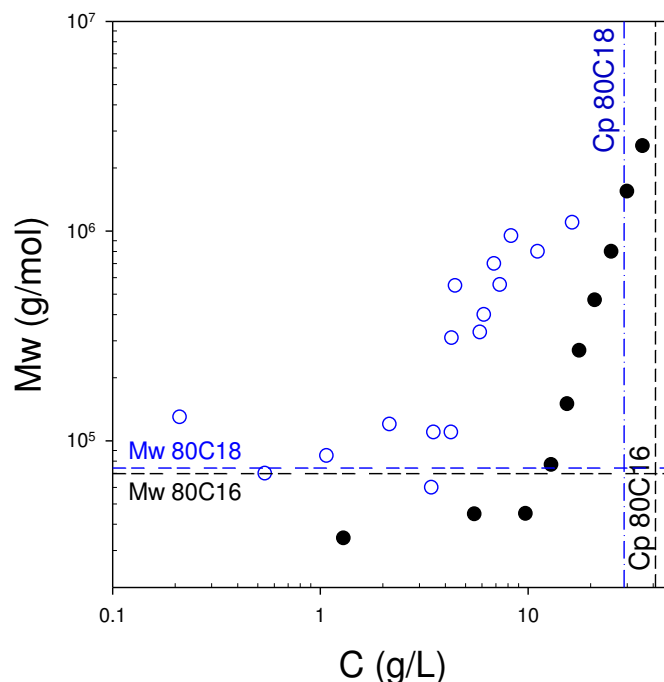


Figure 4.7 : Evolution de la masse molaire en fonction de la concentration de préparation pour 80C16 (●) et 80C18 (○). Les lignes verticales représentent les concentrations de percolation à 80°C, et les lignes horizontales représentent la masse molaire de chaque unimère.

Le protocole de mesure mis au point avec 80C16 a également été utilisé pour caractériser les agrégats de 80C18 par diffusion de la lumière. La Figure 4.7 montre la superposition des dépendances en concentration de Mw pour les deux polymères. La masse molaire des agrégats de 80C18 varie avec la concentration de façon similaire à celle du 80C16. A faible concentration, Mw est indépendante de la concentration et proche de celle de l'unimère, ce qui indique que le 80C18 est associé de façon intramoléculaire. Au-dessus de 4 g/L, la masse augmente fortement avec la concentration. La concentration à laquelle se produit cette transition est plus faible que pour le 80C16, ce qui semble indiquer que les micelles cylindriques se forment plus tôt. Ceci peut être attribué au fait que le polymère 80C18 est plus hydrophobe que 80C16. Comme pour le 80C16, nous avons observé la présence d'agrégats cylindriques ayant une longueur supérieure à 100 nm, à partir des dépendances angulaires de l'intensité diffusée par les solutions proches de la concentration de percolation. Enfin, on remarque que les mesures pour 80C18 ne présentent pas une bonne reproductibilité ce qui entraîne un bruit plus important sur les données. Comme indiqué précédemment, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n) ralentit fortement la cinétique d'association et de réorganisation de la structure. Nous pensons donc

que les objets formés à 80°C, et maintenus à 80°C entre 12 et 48 heures, n'ont pas atteint l'équilibre, à cause de leur nature quasi-gelée, même à 80°C.

Pour compléter cette étude, nous avons observé plusieurs solutions de 80C16 par Cryo-microscopie électronique à transmission (Figure 4.8 à Figure 4.11). Afin de pouvoir comparer les résultats avec les mesures de diffusion de la lumière, les échantillons ont subi le même protocole avant la préparation des grilles : conditionnement à 80°C pendant un minimum de 30 minutes, suivi d'une trempe à 20°C. Lorsque cela est possible, les solutions ont été diluées dix fois pour diminuer la densité en objets observés, et ainsi améliorer la visualisation des plus grands d'entre eux.

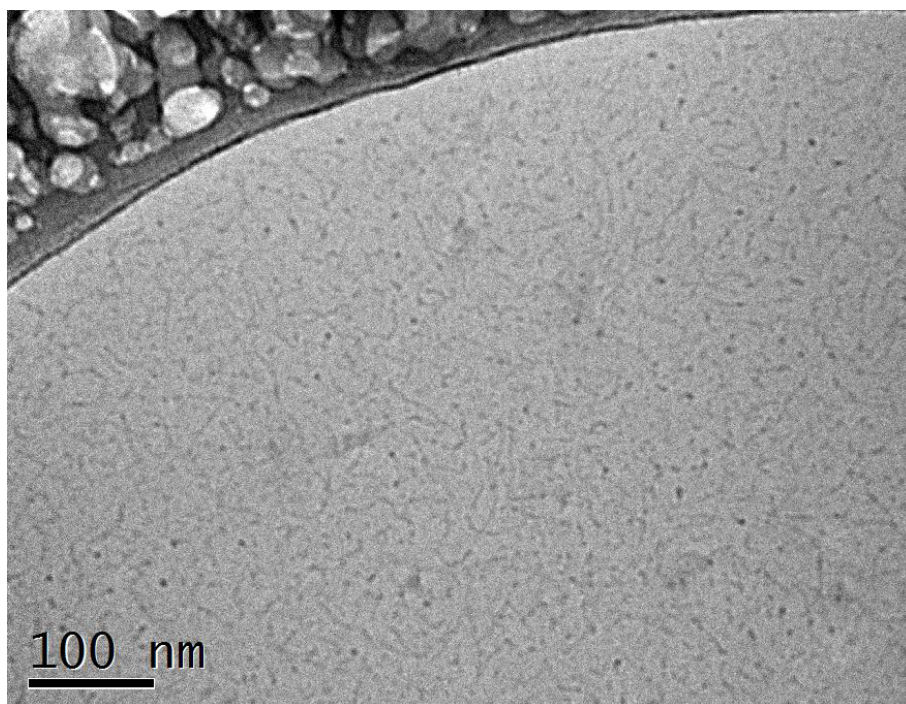


Figure 4.8 : Photo Cryo-MET d'une solution de 80C16 à 12 g/L

Dans un premier temps, on s'intéresse à la solution préparée à 12 g/L, qui permet d'expliquer la transition observée à 10 g/L en diffusion de la lumière. On observe plusieurs sphères denses, ayant un diamètre d'environ 5 nm. Comme évoqué précédemment, ces sphères sont formées par l'agrégation intramoléculaire d'une seule chaîne polymère. Leur taille est cohérente avec ce que l'on attend pour un agrégat unimoléculaire de 80C16. En effet, en tenant compte de la densité du polymère, on estime que l'agrégat, assimilé à une sphère dure, devrait avoir un diamètre d'environ 6 nm. On observe aussi quelques petits cylindres d'une cinquantaine de nanomètres de longueur, avec un diamètre sensiblement égal à celui des sphères. Ces derniers peuvent expliquer les tailles plus grandes mesurées par diffusion de la lumière, car dans ce dernier cas, ce sont des tailles moyennes en poids (SLS) et z (DLS) qui

sont mesurées (alors que la moyenne est en nombre en microscopie) à laquelle ils contribuent beaucoup. Ces observations à 12 g/L montrent que la transition sphère-cylindre est progressive, car les deux morphologies coexistent.

A 17 g/L (Figure 4.9), on n'observe plus aucune sphère dense, les « points » noirs semblent plus correspondre aux bouts arrondis des cylindres. Les cylindres observés ont aussi un diamètre d'environ 5 nm, et leur longueur est en moyenne de 100 nm en cohérence avec les résultats de diffusion de la lumière. La croissance des cylindres avec la concentration est forte, leur longueur croît d'un facteur 20 entre 12 et 17 g/L. Ces longueurs mesurées sont comparable à celles estimées par diffusion de la lumière (voir Figure 4.6b).

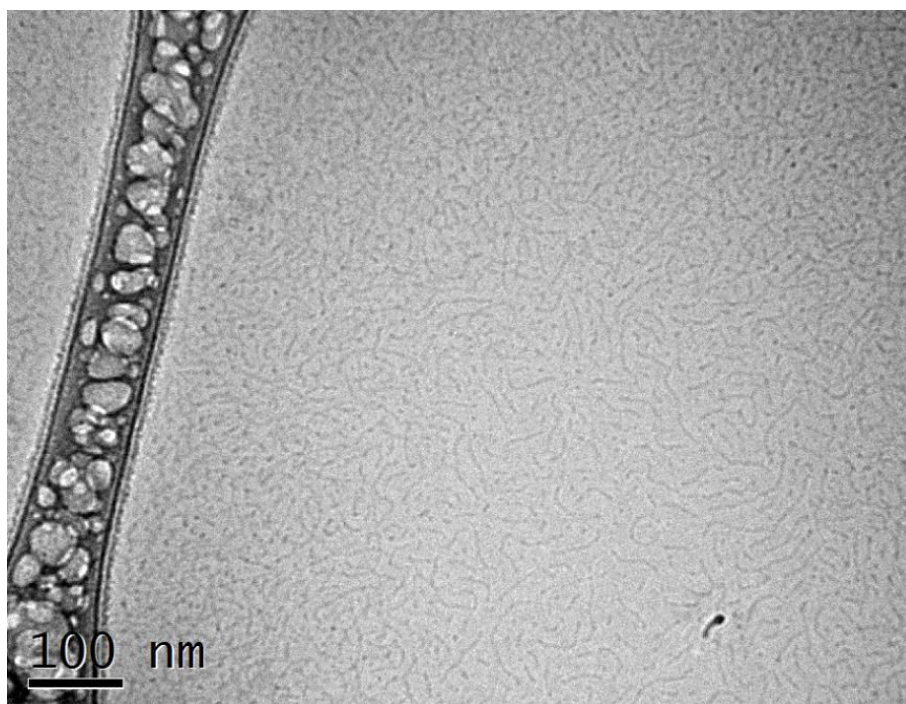


Figure 4.9 : Photo Cryo-MET d'une solution de 80C16 à 17 g/L

Pour la solution à 40 g/L (Figure 4.10 et Figure 4.11), on observe des cylindres ayant une longueur supérieure à 400 nm. Cependant, on remarque que la concentration d'objets est étonnamment basse en comparaison des solutions avec des agrégats formés à plus faible concentration. On suppose qu'une partie des objets, de taille importante, a été retirée du support pendant le processus de cryogénéisation de l'échantillon. La viscosité relativement importante, due à la proximité de la concentration de percolation, peut être la raison de cette perte au cours de la préparation des grilles de microscopie.

Les cylindres ont une longueur très importante ($L > 400$ nm), ce qui est cohérent avec les résultats de diffusion de la lumière. De plus, on observe que les cylindres se branchent entre eux. Les branchements ont l'apparence d'un « Y » qui suggère qu'ils se forment soit à

partir d'une extrémité de cylindre qui vient se coller sur un second cylindre, soit par la présence d'un défaut lors de la croissance. On observe aussi des branchements en forme de « X », qui peuvent aussi correspondre à une superposition de deux chaînes sans connexion physique.

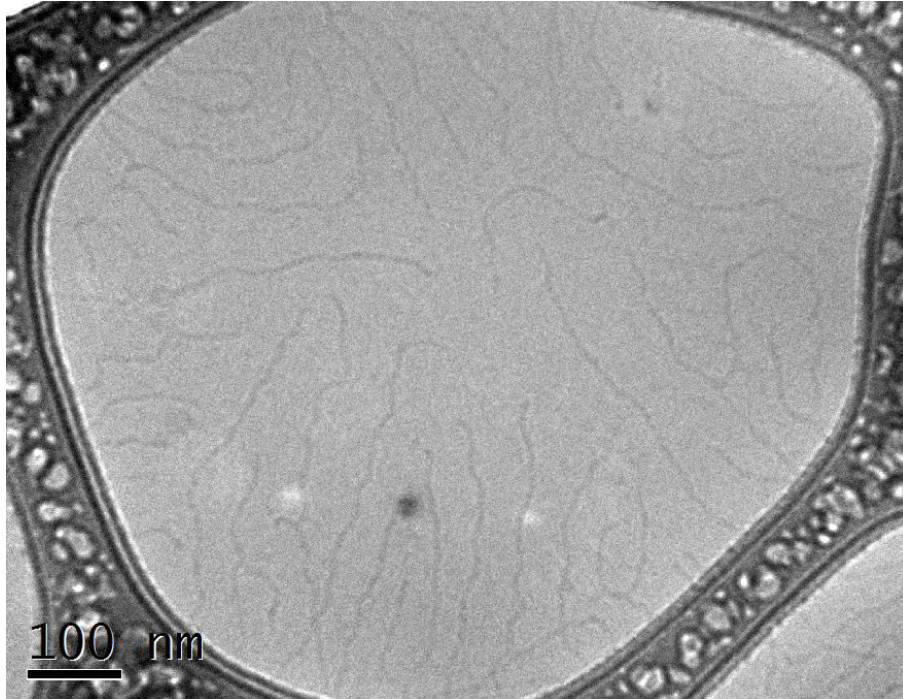


Figure 4.10 : Photo Cryo-MET d'une solution de 80C16 à 40 g/L

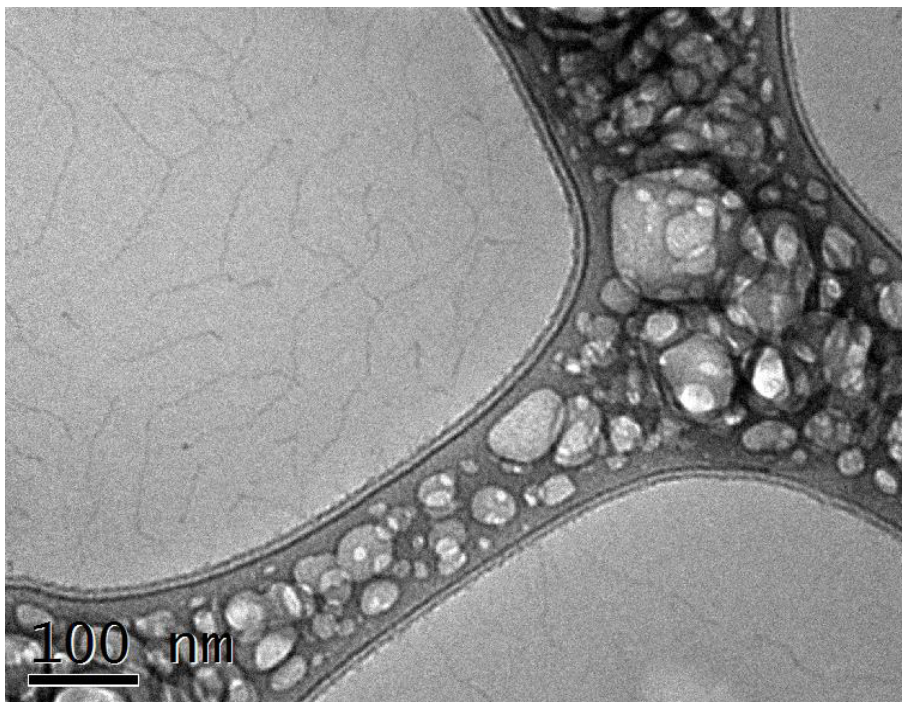


Figure 4.11 : Photo Cryo-MET d'une solution de 80C16 à 40 g/L, après dilution 1/10

Chapitre 4 : Système 80Cn, influence de la chaîne alkyle

Bien qu'elle ne soit pas à l'équilibre, un cliché Cryo-MET à été réalisé pour une solution de 80C18 préparée à 25 g/L, puis diluée 5 fois (Figure 4.12). Des structures similaires à celle du 80C16 sont observées. L'observation de cylindres très longs est parfaitement cohérente avec les mesures de diffusion de la lumière.

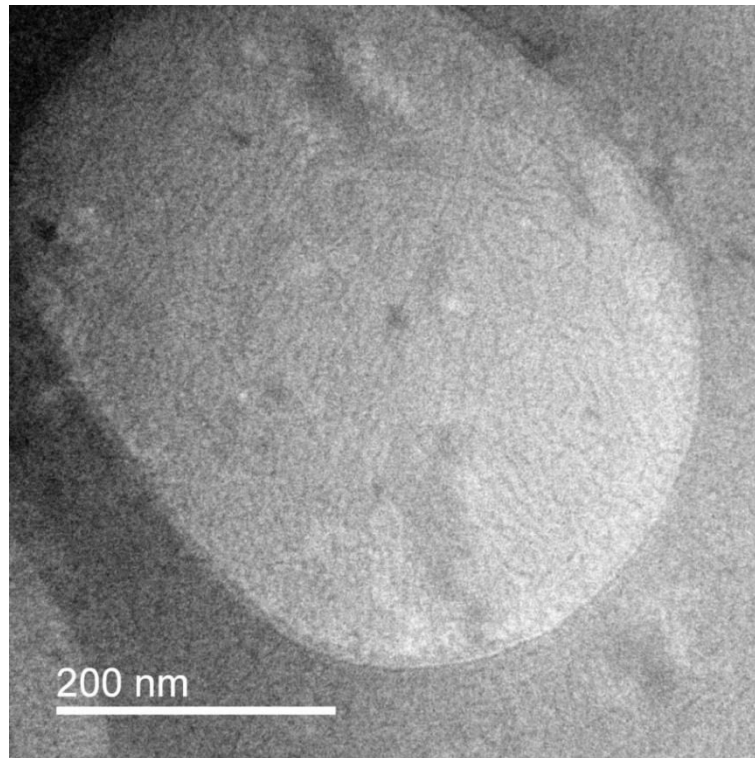


Figure 4.12 : Photo Cryo-MET d'une solution de 80C18 à 25 g/L, après dilution 1/5

II.3. Conclusion de l'étude structurale

Cette étude structurale des différents polymères 80Cn nous donne une vision précise de la façon dont se forment et s'organisent les micelles cylindriques. Quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle (n), les polymères 80Cn s'auto-assemblent dans l'eau de la même manière. L'évolution de la structuration de ces polymères en fonction de la concentration est schématisée Figure 4.13. A faible concentration, on observe des micelles sphériques formées par l'agrégation intramoléculaire d'une seule chaîne polymère. Lorsque la concentration augmente, une transition progressive entre des micelles sphériques et cylindriques a été visualisée par microscopie Cryo-MET. Après cette transition, les micelles cylindriques croissent fortement en longueur avec la concentration. Ces micelles cylindriques atteignent des longueurs de contour de plusieurs centaines de nanomètre. Leur longueur de persistance tout aussi importante indique une certaine rigidité. Lorsque l'on approche la concentration de

percolation, les cylindres se branchent. Les branchements en forme de « Y » sont créés soit par un cylindre dont une extrémité vient se coller sur un autre cylindre, ou bien ils sont le résultat d'un défaut survenu lors de la croissance du cylindre. La multiplication de ces branchements conduit à la formation d'un réseau au-dessus de C_p . Parallèlement, les mesures de DNPA montrent pour ces réseaux une organisation locale des micelles cylindrique en phase nématique^[69].

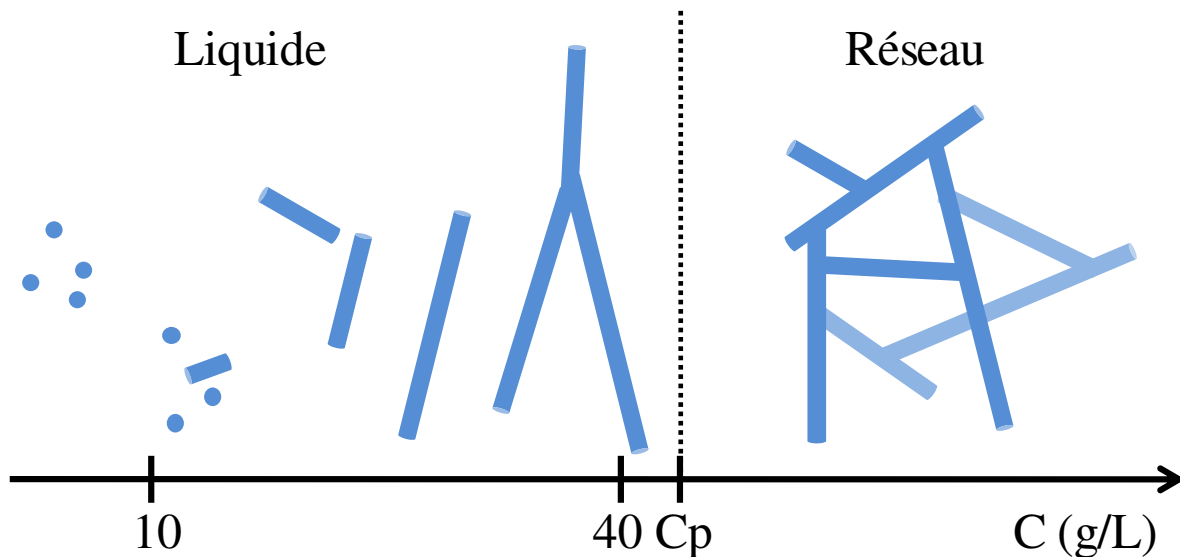


Figure 4.13 : Schéma de l'auto-organisation du 80Cn en fonction de la concentration en polymère (C). Les concentrations sont données pour le cas du 80C16.

L'ajout de sel diminue la répulsion électrostatique, ce qui augmente l'agrégation en favorisant la croissance des cylindres et la formation des branchements. Les branchements en « Y » apparaissent à des concentrations en polymère plus faibles, ce qui diminue la concentration de percolation. Les concentrations critiques de transition sphère/cylindre et de percolation diminuent légèrement avec la longueur de la chaîne alkyle. Lorsque n augmente, l'hydrophobie augmente ce qui favorise la croissance des cylindres.

III. Propriétés rhéologiques

L'étude structurale précédente nous a permis de comprendre la structuration des copolymères 80Cn dans l'eau. Indépendamment de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n), ces polysavons s'auto-assemblent pour former des micelles cylindriques, qui se branchent soit lorsque leur longueur devient importante soit lorsque l'on ajoute du sel. Nous allons maintenant chercher à comprendre l'influence de n sur les propriétés rhéologiques. Comme indiqué précédemment, la cinétique d'association des 80Cn dans l'eau est fortement ralentie

lorsque n augmente. L'équilibre devient donc plus difficile, voire impossible à atteindre. Les mesures rhéologiques que nous allons discuter dans cette partie ont été obtenues à l'état stationnaire, c'est-à-dire que les propriétés rhéologiques n'évoluent pas au cours de la mesure. Ceci ne permet pas, toutefois, de s'assurer qu'on est à l'équilibre thermodynamique. Nous précisons donc lorsque celui-ci n'est pas atteint, le cas échéant.

III.1. Percolation

Afin de déterminer la concentration de percolation, la viscosité des solutions (η) a été mesurée pour chaque système à différentes concentrations et températures. Comme il est décrit dans le chapitre Matériels et Méthodes, les solutions de 80Cn ont été préparées dans l'eau à 80°C, puis ramenées à 20°C. Les solutions ont été conservées un minimum de 10 jours à 20°C, avant d'être mesurées dans un rhéomètre. Les mesures à 20, 40 et 60°C, ont été réalisées par ordre croissant, car l'état stationnaire est rapidement atteint après une élévation de la température. La viscosité des liquides a été mesurée par écoulement. Comme dans le cas du 80C12, tous les liquides ont un comportement purement newtonien. Pour les réseaux, la viscosité a été déterminée à partir des mesures en oscillation de la même façon que pour 80C12. Cependant, la majorité des réseaux se comporte comme des gels, la viscosité a donc été considérée comme infinie.

La Figure 4.14 montre les dépendances en concentration de la viscosité des solutions à 20, 40 et 60°C, avant et après normalisation de la concentration par la concentration de percolation. On observe une similitude entre les 4 systèmes, avec une viscosité proche de celle de l'eau pour les liquides à faible concentration, suivie d'une augmentation brusque de la viscosité avec la concentration due à la formation d'un réseau percolé. Dans le cas des systèmes 80C16 et 80C18, la viscosité diverge à l'approche de la concentration de percolation de façon similaire à une transition sol/gel, indiquant que le temps de vie des réseaux tend vers l'infini, ce qui confirme l'aspect « gel » observé macroscopiquement pour les réseaux. En revanche, la viscosité des réseaux de 80C14 reste mesurable, indiquant ici un temps de vie fini des réseaux. Cependant, le bruit observé sur les mesures de viscosité des réseaux de 80C14 à 20°C illustre la difficulté expérimentale liée à des valeurs importantes de la viscosité.

Après normalisation de la concentration par la concentration de percolation, on observe une superposition des courbes en-dessous de $C/C_p = 1$. On en conclut que le processus de percolation est le même pour tous les systèmes 80Cn, quel que soit n .

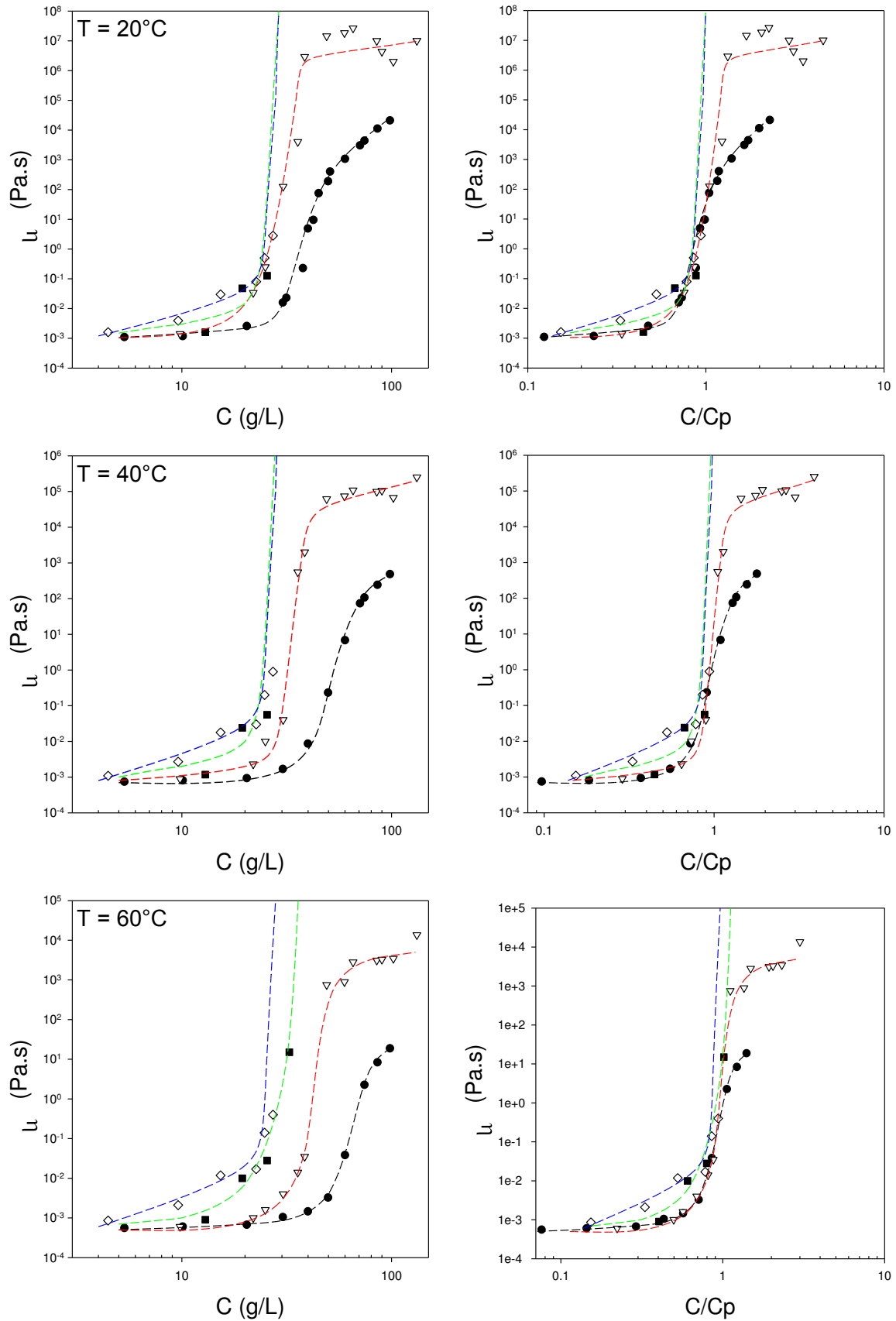


Figure 4.14 : A gauche, viscosité des solutions de 80Cn en fonction de la concentration à 20, 40 et 60°C. A droite, données identiques après normalisation de la concentration par la concentration de percolation. 80C12 (---●---), 80C14 (---▽---), 80C16 (---■---) et 80C18 (---◇---)

La dépendance en température de la concentration de percolation (C_p) pour chaque système 80Cn est reportée Figure 4.15. Pour le 80C12, on observe que C_p augmente linéairement avec la température. Lorsque que la longueur de la chaîne alkyle pendante augmente, la dépendance en température de C_p est observée seulement pour les hautes températures. Lorsque C_p ne dépend plus de la température, le système est cinétiquement gelé. Dans ce cas, la valeur de C_p est apparente, car elle est obtenue hors équilibre, et C_p dépend donc du temps d'attente à la température donnée. Dans le cas du 80C18, la concentration de percolation ne dépend pas de la température, ce système est donc figé à toutes les températures. En revanche, pour 80C14 et 80C16, on peut considérer qu'il y a une transition entre un système figé à basse température et un système dynamique au-dessus respectivement de 20 et 40°C.

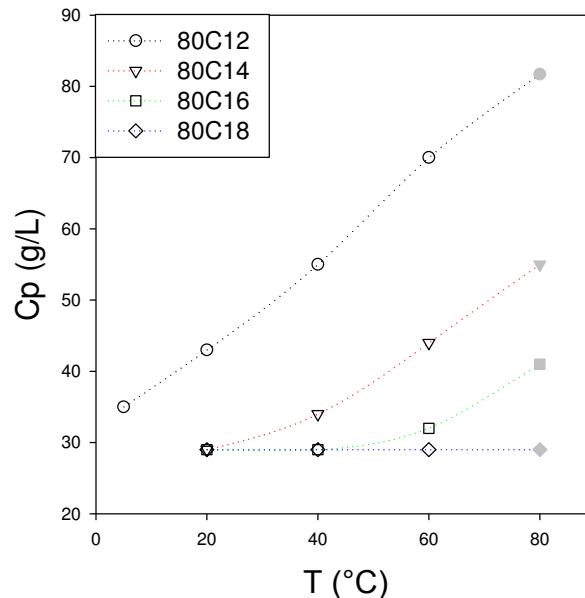


Figure 4.15 : Dépendance en température de la concentration de percolation pour chaque système 80Cn. Les concentrations de percolation à 80°C ont été déterminées par observation visuelle (points gris).

III.2. Viscoélasticité

L'étude de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n) sur la percolation vient de nous montrer que lorsque que n augmente, les systèmes 80Cn restaient dynamiques à haute température, mais sur une gamme de température de plus en plus restreinte. Lorsque n augmente, l'équilibre est ainsi plus difficile à atteindre pour les basses températures, sur une échelle de temps raisonnable. L'exploration systématique des effets de concentration, de température et de force ionique sur les propriétés viscoélastique devient alors impossible à

réaliser pour les systèmes 80C16 et 80C18. Cependant, le système 80C14 est supposé être dynamique au-dessus de 20°C, l'équilibre peut être atteint dans un temps raisonnable. Dans un premier temps, nous avons donc étudié avec ce système les effets de concentration, de température et de force ionique de la même façon que pour le système 80C12, afin de vérifier les éventuelles similitudes. Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur l'influence de n sur les propriétés viscoélastiques.

III.2.1. Généralisation des effets de la température, de la concentration et de la force ionique

Comme pour l'étude rhéologique du système 80C12, nous avons préparé deux séries de solutions avec différentes concentrations en 80C14, dans l'eau pure et en présence de 35 mM de sel. Les solutions ont été conservées un minimum de 10 jours à 20°C, afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Cependant, les réseaux de 80C14 à 20°C ont un aspect de « gel ». Les gels ne coulent pas, et ne peuvent donc pas être déposés au sein du rhéomètre tels quels. Nous nous sommes donc intéressés à la formation de ces gels à 20°C. Pour cela, les solutions ont été préchauffées à 80°C dans le rhéomètre, température où le système 80C14 est dynamique. Ensuite, les modules G' et G'' ont été mesurés dans le temps après que la température ait été abaissée rapidement à 20°C (Figure 4.16).

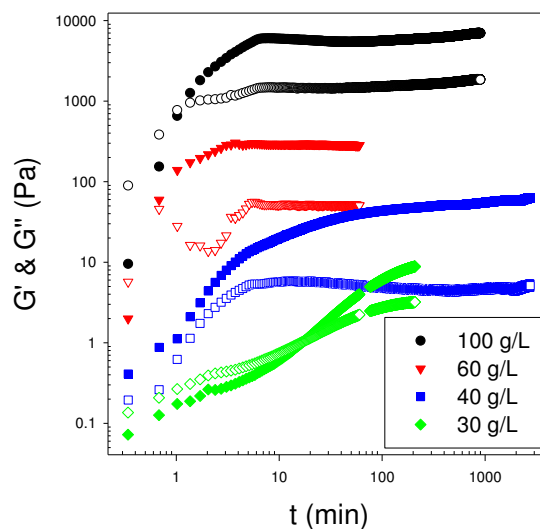


Figure 4.16 : Evolution des modules élastiques (G' ; symboles fermés) et visqueux (G'' ; symboles ouverts) avec le temps à 20°C, après un préchauffage à 80°C ($f = 0,1$ Hz)

Pour les solutions à 60 et 100 g/L, les modules G' et G'' se stabilisent rapidement : après une dizaine de minutes, l'état stationnaire est atteint. En revanche, pour les solutions à

30 et 40 g/L, l'état stationnaire est difficilement atteint après un temps beaucoup plus long. Pour ces dernières, les solutions sont liquides à 80°C.

On observe donc que l'état stationnaire est rapidement atteint lorsque qu'il n'y a pas de changement « d'état » c'est-à-dire lorsque le réseau est déjà formé. Par contre, l'état stationnaire devient plus difficile à atteindre lorsque que le réseau se forme pendant le retour à 20°C. Une fois l'état stationnaire atteint pour ces réseaux à 20°C, il est possible de les caractériser par des mesures en oscillation dans le régime linéaire. Ensuite, les caractéristiques du réseau sont sondées pour les températures supérieures, là encore par ordre croissant.

Les mesures dynamiques réalisées à plusieurs températures pour une solution de 80C14 à 100 g/L sont présentées Figure 4.17a. A 20°C, on n'observe que le réseau a un comportement de solide ($G' > G''$) sur toute la gamme de fréquence mesurée. Lorsque la température augmente, on observe un comportement de liquide viscoélastique, avec un temps terminal de relaxation qui se déplace vers les plus hautes fréquences. Il est possible de construire une courbe maîtresse en température entre 20 et 90°C, par superposition des données (Figure 4.17b). Toutefois, les facteurs de glissement horizontaux des mesures dynamiques à 20°C et parfois à 30°C, présentent une incertitude importante.

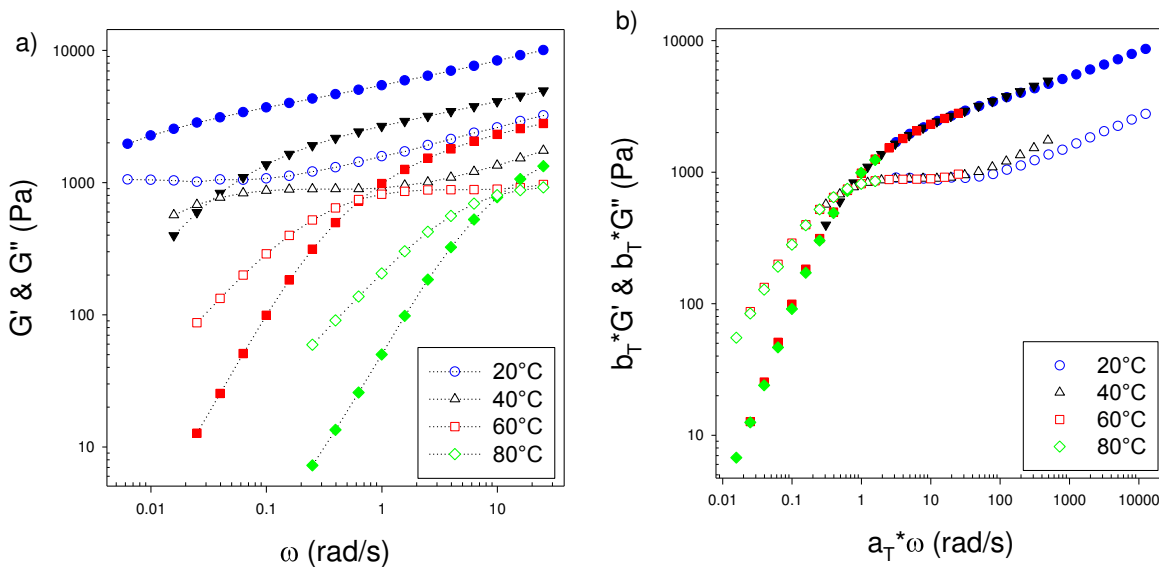


Figure 4.17 : Mesures en dynamique pour une solution de 80C14 à 100 g/L : a) Dépendance en fréquence des modules élastiques (G' ; symboles fermés) et visqueux (G'' ; symboles ouverts). b) Courbe maîtresse de ces mesures, avec 60°C comme température de référence.

Le comportement de liquide viscoélastique observé sur la courbe maîtresse est caractérisé de la même façon que pour le 80C12, avec le module G défini comme la valeur de G' à 100 fois la fréquence de croisement et τ le temps de relaxation égal à l'inverse de la

fréquence angulaire de croisement. Les dépendances en température de G et τ sont similaires à celles observées pour le système 80C12. La variation du module avec la température est faible, le module diminue seulement lorsque le réseau dépercole à haute température, alors que le temps de relaxation varie fortement avec la température. L'évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (Figure 4.18) est décrite par un processus de relaxation thermiquement activé de type Arrhénien. L'énergie d'activation varie avec la concentration et tend vers 130 kJ/mole pour les solutions les plus concentrées de 80C14 (100 et 130 g/L) cette valeur est égale à celle du système 80C12 ce qui indique que le processus de relaxation est identique.

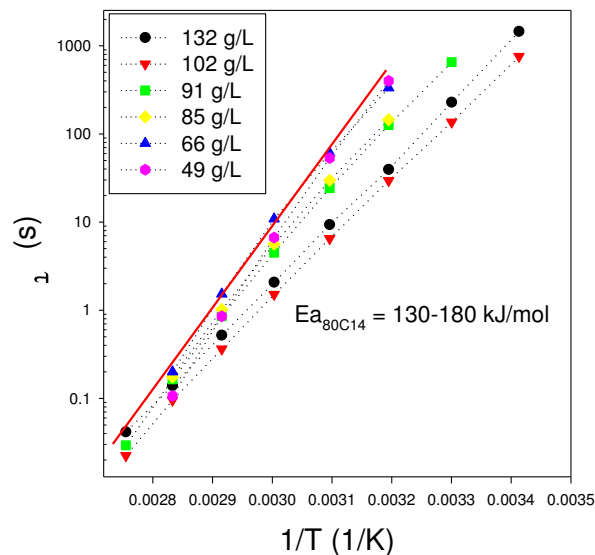


Figure 4.18 : Evolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, pour des solutions de 80C14 à différentes concentrations. Les deux lignes continues représentent les régressions linéaires utilisées pour déterminer les énergies d'activation extrêmes.

La Figure 4.19 montre les dépendances en concentration du module et du temps de relaxation à 60°C pour les systèmes 80C12 et 80C14. On observe que le temps de relaxation du système 80C14 varie peu avec la concentration à 60°C. Nous avons aussi observé que cette variation est quasi-nulle à 80°C. Comme pour 80C12, le temps de relaxation est donc indépendant de la concentration. L'évolution du module avec la concentration est identique pour ces deux systèmes. On en conclut que l'effet de la concentration, comme l'effet de la température, sur les propriétés viscoélastiques sont identiques pour ces deux systèmes.

Toutefois, on remarque que le temps de relaxation plateau augmente d'environ 2 ordres de grandeur lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente de 12 à 14 carbones, alors que

la valeur des modules ne varie pas avec n pour une même concentration. Cela laisse présager d'un effet important de la longueur de la chaîne alkyle pendante sur le temps de relaxation.

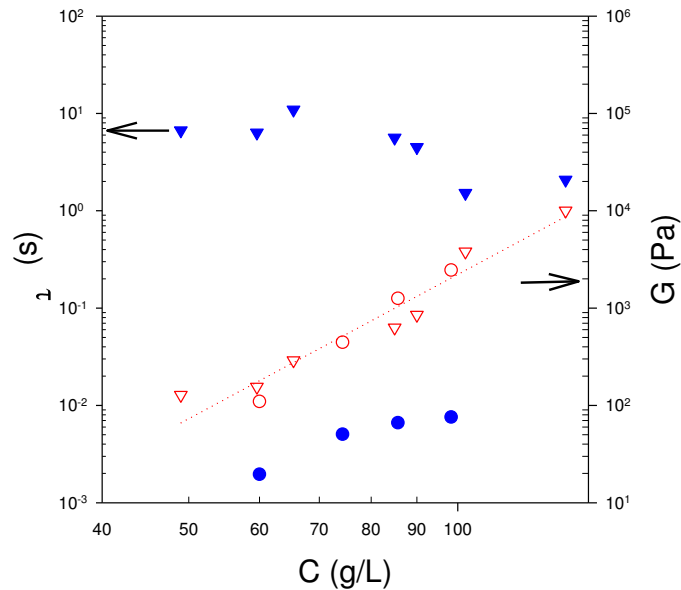


Figure 4.19 : Superposition pour le 80C12 (●) et le 80C14 (▼) des dépendances en concentration du temps de relaxation (symboles fermés) et du module (symboles ouverts), à 60°C.

L'effet de la force ionique sur les propriétés viscoélastiques a été sondé en présence de 35 mM de sel. Comme pour le système 80C12, l'ajout de sel ne modifie pas le comportement de liquide viscoélastique. Le module et le temps de relaxation suivent les mêmes variations que celles précédemment décrites. De même, la transition turbide n'a aucun effet sur les propriétés rhéologiques des réseaux de 80C14.

Cette étude du système 80C14, nous permet de généraliser les effets de concentration, de température et de force ionique à l'ensemble des systèmes 80Cn. On peut avancer que ces effets devraient être identiques pour les systèmes 80C16 et 80C18, du moins lorsque ceux-ci sont dynamiques, c'est-à-dire à des températures très élevées, le paramètre le plus sensible à la longueur de la chaîne alkyle étant le temps de relaxation.

III.2.2. Influence de la longueur de la chaîne alkyle pendante

Afin d'observer l'effet de la longueur de la chaîne alkyle pendante sur les propriétés viscoélastiques, nous avons superposé les mesures dynamiques des systèmes 80C12, 80C14 et 80C16 (Figure 4.20) à une même température (80°C) et une même concentration (100 g/L). La comparaison à 80°C nous assure d'avoir 3 systèmes dynamiques, ce qui permet d'observer la relaxation des liquides viscoélastiques. Pour les systèmes 80C12 et 80C14, les courbes maîtresses ont été transposées à 80°C à l'aide des facteurs de glissement, ce qui permet

d'observer leur comportement viscoélastique sur une large gamme de fréquence. En revanche, la solution de 80C16 a été mesurée en régime dynamique directement à 80°C. Ce système est dynamique sur un domaine restreint de température, ce qui ne permet pas la construction d'une courbe maîtresse en température. Dans le cas du système 80C18, la relaxation est extrêmement lente, le comportement de liquide viscoélastique ne peut être sondé sur un domaine de fréquence raisonnable, même à 80°C. Enfin, la comparaison à 100 g/L permet d'observer les réseaux à une concentration bien supérieure à la concentration de percolation. Ainsi, les réseaux sont forts et réguliers, ce qui exclut en outre une influence de la concentration sur le temps de relaxation.

La Figure 4.20 montre que le comportement de liquide viscoélastique est similaire pour les systèmes 80Cn lorsque n augmente de 12 à 16 carbones. Le module G n'est pas influencé par la longueur de la chaîne alkyle pendante. L'origine de l'élasticité du réseau est donc la même pour les différents systèmes 80Cn. A l'opposé, le temps de relaxation est fortement impacté par la longueur de la chaîne alkyle pendante. Entre 80C12 et 80C16, le temps de relaxation varie sur presque 5 ordres de grandeur, ce qui correspond à une augmentation de τ d'environ un ordre de grandeur par atome de carbone.

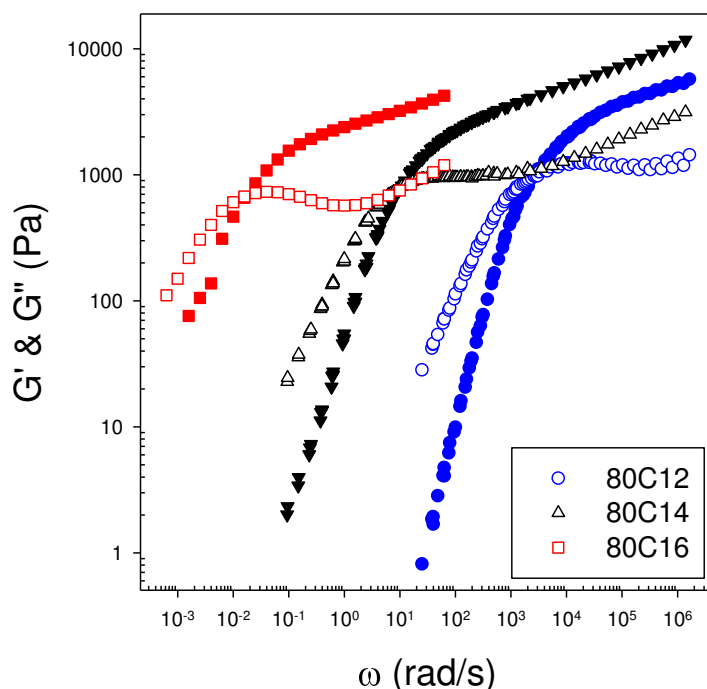


Figure 4.20 : Superposition à 80°C, des dépendances en fréquence de G' (symboles fermés) et G'' (symboles ouverts) pour des solutions de 80Cn à 100g/L.

IV. Corrélation des propriétés rhéologiques et structurales

Les copolymères 80Cn s'auto-assemblent dans l'eau pour former des micelles cylindriques ayant un rayon de cœur qui varie de 1,8 à 2,1 nm respectivement quand la longueur de chaîne alkyle augmente de 12 à 18 carbones. Toutefois, les micelles cylindriques sont formées à des concentrations suffisamment élevées et font suite à des micelles sphériques obtenues par agrégation intramoléculaire d'une seule chaîne polymère à plus faible concentration. Une telle agrégation intramoléculaire est une caractéristique des polysavons^[27]. Les paramètres structuraux des micelles cylindriques de 80Cn sont indépendants de la concentration en polymère, de la force ionique et de la température. L'organisation de la chaîne polymère, que l'on peut considérer comme un polysavon de type tête^[27], à l'intérieur des cylindres est rappelée Figure 4.21. La nature hydrophobe de la chaîne polystyrène et des chaînes alkyles Cn fait qu'elles ne peuvent se situer qu'à l'intérieur du cylindre. Tandis que l'ammonium quaternaire, avec ses 2 groupements méthyle se positionne à l'interface avec le solvant. La densité linéaire en tête polaire à la surface ($\sim 18 \text{ nm}^{-1}$) du cylindre ne suffit pas à recouvrir la totalité de l'interface, ce qui crée des défauts hydrophobes en contact direct avec le solvant. La distance moyenne entre deux ammoniums quaternaires ($\sim 0,9 \text{ nm}$) est plus grande que la longueur de Bjerrum (0,7 nm dans l'eau), ce qui signifie que tous les contre-ions Cl^- peuvent être en théorie libres. Cependant, l'hydrophobie importante des 80Cn peut induire une condensation de ces derniers^[88] et seule une fraction des ions chlorure serait libre de se déplacer dans la solution. Les nombreuses charges cationiques présentes à l'interface des cylindres, ainsi que leur cœur hydrophobe regroupant plusieurs chaînes polystyrène, confèrent une certaine rigidité aux micelles cylindriques de 80Cn.

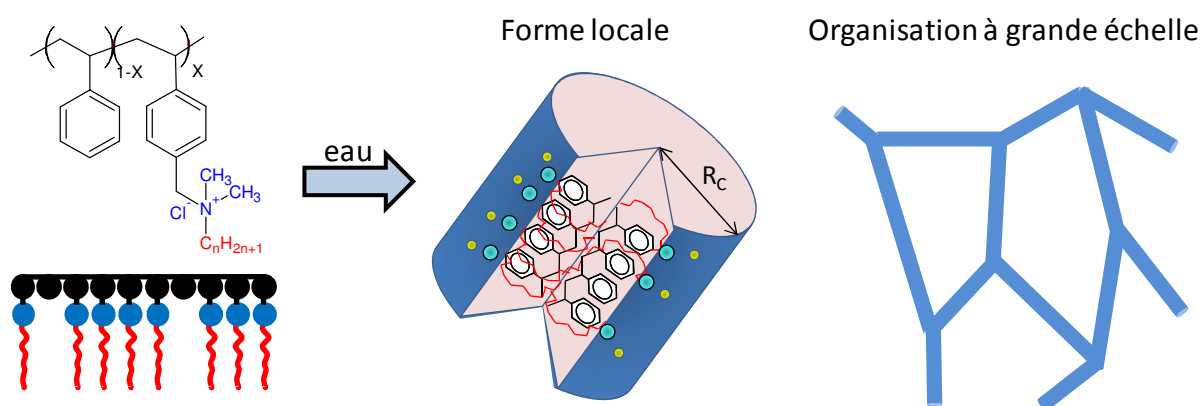


Figure 4.21 : Illustration de l'organisation du 80C12 en solution à différentes échelles

A plus forte concentration, les micelles cylindriques de 80Cn ont tendance à se brancher comme observé pour des micelles géantes de tensioactif. L'augmentation de la force ionique soit par ajout de sel soit par augmentation de la concentration en polymère favorise la formation de ces branchements. Les micelles cylindriques finissent par percoler au sein des solutions conduisant à des réseaux plus ou moins dynamiques selon la longueur de la chaîne alkyle ce qui se traduit par une augmentation très importante de la viscosité.

Dans le cas des micelles géantes de tensioactif, cette structuration se traduit à l'échelle macroscopique par une augmentation de la viscosité et l'apparition de propriétés viscoélastiques. Les solutions se comportent comme des fluides de Maxwell avec un temps de relaxation terminal unique. Le mécanisme proposé pour expliquer la relaxation d'une contrainte mécanique combine la scission/recombinaison des micelles et leur reptation plus lente au sein du réseau pour conduire à un temps de relaxation unique consistant en une moyenne géométrique des deux contributions. Lorsque les branchements apparaissent, à plus forte concentration, la viscosité des solutions de micelles géantes passe par un maximum, et finalement diminue fortement ce qui est attribué au fait que les branchements glissent le long des micelles ce qui diminue le temps de relaxation. Le module élastique quant à lui ne diminue pas et peut être relié au nombre de branchement^[25]. Pour nos systèmes 80Cn, la relaxation mécanique ne peut pas avoir pour origine la reptation des chaînes dans le réseau puisque le temps de relaxation ne varie pas avec la concentration au-dessus de C_p . De plus, la nature fortement branchée des micelles ne le permettrait pas. On peut donc supposer qu'un mécanisme de scission/recombinaison des micelles de 80Cn est à l'origine de la relaxation viscoélastique. Par analogie avec les réseaux transitoires de polymères téléchéliques comportant une chaîne alkyle à chacune des extrémités de leurs macromolécules, on peut imaginer que la scission des cylindres de 80Cn, ou de leurs branchements, résulte du désengagement d'une ou plusieurs chaînes alkyles de l'assemblage. On peut alors comparer les valeurs des temps de relaxation viscoélastiques pour les 80Cn et des polymères associatifs téléchéliques homologues.

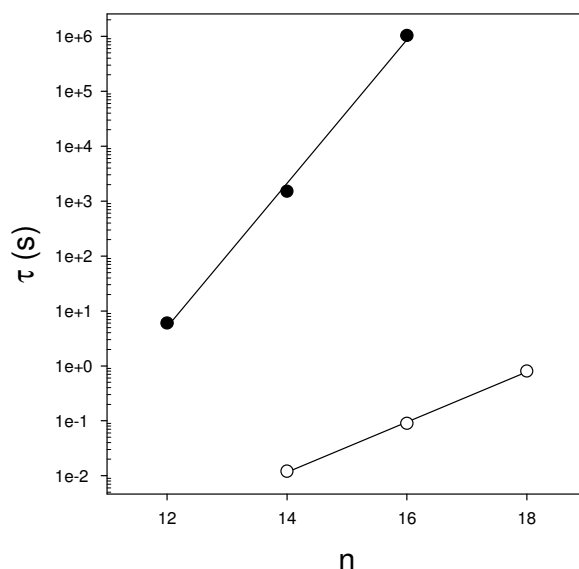


Figure 4.22 : Comparaison de la variation du temps de relaxation à 20°C en fonction de la longueur de la chaîne alkyle en nombre de carbone, pour les systèmes 80Cn (●) et HEUR^[89] (○).

La Figure 4.22 compare la dépendance du temps de relaxation en fonction de la longueur de la chaîne alkyle pendante des systèmes 80Cn, avec celle de polymères téléchéliques fonctionnalisés avec une chaîne alkyle à chaque extrémité (HEURCn)^[89]. D'une part, on observe que les temps de relaxation pour une même longueur de chaîne alkyle sont beaucoup plus grands dans le cas des 80Cn. D'autre part, la variation du temps de relaxation avec n est plus importante dans le cas des 80Cn, la pente est alors trois fois plus forte. Ces deux observations étayent le fait que la scission des micelles de 80Cn nécessite le désengagement coopératif de plusieurs chaînes alkyles. Cela signifierait qu'un minimum de 3 chaînes alkyles doivent se désengager pour conduire à la scission des micelles de 80Cn et relaxer une contrainte mécanique. Une autre indication de l'implication de plusieurs chaînes alkyles pour conduire à la scission des micelles de 80Cn est la valeur de l'énergie d'activation. Celle correspondant au retrait d'une chaîne C12 du cœur hydrophobe est de 41 kJ/mole^[89] pour un HEURC12. L'énergie d'activation plus importante dans le cas du 80C12 (130 kJ/mole) implique que la scission engage plusieurs chaînes alkyles. Dans le cas des HEUR, l'énergie d'activation varie avec la longueur des greffons hydrophobes de 1 kT (2,4 kJ/mole) par méthyle tandis que pour les systèmes 80Cn elle semble indépendante de n. L'analogie avec les HEUR est néanmoins à prendre avec précaution, car l'environnement chimique des alkyles n'est pas le même dans le cas des 80Cn. De façon surprenante, la relaxation par scission s'accélère lorsque la température augmente, alors que les interactions

hydrophobes sont renforcées en chauffant tandis que les répulsions électrostatiques varient peu avec la température.

Discutons à présent de l'origine du module (G) des solutions de 80Cn. Dans le cas des micelles géantes^[8-9], et par analogie avec les polymères en régime semi-dilué, le module provient de l'élasticité d'origine entropique des chaînes flexibles entre enchevêtrements et entre branchements. Ceci se caractérise par la loi d'échelle $G \propto C^{2,2}$, la présence de branchements diminuant l'exposant^[15]. Pour un tel gel le module est lié à la densité de chaînes élastiquement actives entre deux nœuds du réseau (ν_e). L'équation Eq 4.1 permet de déterminer la masse molaire entre enchevêtrements M_e :

$$G = \nu_e \cdot k \cdot T = \frac{C \cdot R \cdot T}{M_e} \quad \text{Eq 4.1}$$

avec C la concentration en polymère et G le module. La masse molaire entre points de réticulation peut ensuite être transcrite en longueur (l_e) à partir de la masse molaire par unité de longueur (M/L). Le Tableau 4.2 regroupe les résultats de ce calcul pour deux réseaux forts et réguliers de 80C12. Les longueurs entre enchevêtrement que l'on calcule ainsi n'ont pas de sens physique au regard des caractéristiques structurales des cylindres. Les longueurs calculées sont plus faibles que la longueur de persistance des cylindres. De plus, en présence de sel, la longueur estimée est de l'ordre de grandeur du diamètre des cylindres. On peut donc exclure que l'élasticité des 80Cn ait une origine l'entropique.

Cs (mM)	C (kg/m ³)	G (Pa)	Me (kg/mol)	l_e (nm)
0	80	1050	186	28
35	80	8910	22	3

Tableau 4.2 : Estimation de la masse molaire et de la longueur entre nœuds de réticulation.

L'élasticité peut avoir pour autre origine la déformation des branchements. Le module doit alors varier comme le nombre de jonctions, c'est à dire comme C^2 . Pour le 80C12 en présence de 35 mM de sel, nous avons mesuré la loi de puissance $G \propto C^3$. Ce sont ces dernières mesures que nous commenterons car elles ont été obtenues sur près d'une décade de concentration, on peut donc avoir raisonnablement confiance dans la valeur de l'exposant (Figure 3.25b), c'est moins le cas pour les mesures réalisées dans l'eau qui sont restreintes en termes de concentration. Pour justifier l'exposant 3, il faut supposer que le nombre de branchement augmente plus fortement qu'une variation en C^2 . Nous n'en n'avons pas de

Chapitre 4 : Système 80Cn, influence de la chaîne alkyle

preuve directe mais on sait qu'en présence de sel les branchements sont beaucoup plus nombreux pour une même concentration en polymère. De plus, quand on augmente la concentration en polymère, dans l'eau ou en présence de sel ajouté, on augmente la force ionique des solutions. Par exemple une solution de 80C12 à 100 g/L générerait une force ionique de 256 mM, si on suppose l'absence de condensation des contre-ions chlorure. En conséquence le nombre de branchement, et donc le module, augmenteraient de façon plus importante que C^2 .

Une dernière possibilité que nous souhaitons discuter quant à l'origine de l'élasticité des réseaux est la flexion des portions de cylindre situées entre deux points de branchement. La longueur de ces portions diminue avec leur densification et donc quand la concentration augmente, leur flexion en deviendrait d'autant plus difficile.

La déformation des branchements et la flexion des cylindres entre les branchements sont donc deux origines possibles de l'élasticité des 80Cn. On note qu'à la différence du temps de relaxation, le module ne dépend pas de la longueur de la chaîne alkyle (n). Cela signifierait alors que la densité de branchement, la résistance à la déformation des branchements ou des cylindres ne dépendent pas de n .

V. Conclusions

Les copolymères 80Cn étudiés, portant des chaînes alkyles de 12 à 18 carbones, se comportent de façon similaire en solution. Ils s'auto-assemblent dans l'eau pour former des micelles cylindriques, et leurs diagrammes d'état présentent les 4 mêmes états macroscopiques : liquide transparente, gel transparent, gel turbide, système biphasique. A faible concentrations, les polymères s'auto-assemblent de façon intramoléculaire pour former des micelles sphériques et unimoléculaires. Au-delà d'une concentration critique, ils forment des agrégats cylindriques avec un rayon d'environ 2 nm. Les cylindres croissent en longueur avec la concentration et se finissent par se brancher entre eux, ce qui conduit à la formation d'un réseau.

Le réseau a un comportement viscoélastique avec un module élastique qui augmente rapidement avec la concentration et un temps de relaxation qui ne dépend pas de la concentration. Le module élastique est probablement causé par la résistance à la déformation des points de branchements ou par la flexion des cylindres. Tandis que la relaxation est rendue possible par la scission et reformation des cylindres ou des branchements.

Chapitre 4 : Système 80Cn, influence de la chaîne alkyle

Le module élastique des réseaux ne varie pas avec la longueur de la chaîne pendante. Par contre, le temps de relaxation varie sur 5 ordres de grandeur entre 80C12 et 80C16, alors même que la dépendance en température n'est pas influencée par n. La relaxation des réseaux de 80C18 n'a pas pu être observée, car ces systèmes se comportent au-delà de la concentration de percolation comme des gels permanents à toutes les températures.

L'ajout de sel favorise la formation des branchements, sans modifier le temps de relaxation. A plus fortes concentrations en sel des agrégats denses sont formés qui rendent les solutions turbides, mais leur présence n'influence pas le comportement mécanique des réseaux. Au-delà d'une concentration critique l'ajout de sel induit une séparation de phase.

Chapitre 5 : Modulation des propriétés rhéologiques des systèmes 80Cn

Précédemment, nous avons caractérisé le comportement rhéologique des réseaux de chaque polymère 80Cn. Ces réseaux ont un comportement de liquide viscoélastique, caractérisé par un temps de relaxation terminal. La relaxation est liée au temps de vie des micelles cylindriques ou de leurs branchements qui engagent plusieurs alkyles pour les former. De fait, l'influence de la longueur de la chaîne alkyle (n) sur le temps de relaxation est importante, τ varie d'environ un ordre de grandeur par carbone. Ceci a pour conséquence lorsque l'on passe du 80C12 au 80C18 de transiter d'un comportement de liquide viscoélastique pouvant s'écouler lentement à un comportement de gel permanent. La longueur de la chaîne alkyle est donc un « outil » qui permet de moduler les propriétés rhéologiques, cependant la variation du temps de relaxation de plusieurs ordres de grandeurs avec n ne permet pas de moduler ces propriétés finement à une température donnée.

Nous nous sommes donc intéressés à moduler les propriétés rhéologiques des réseaux de 80Cn par la formulation. Dans ce chapitre, nous allons décrire deux stratégies que nous avons développées pour affiner les propriétés rhéologiques. La première piste consiste à mélanger deux polymères 80Cn, portant chacun des alkyles de longueur différente. Après s'être assuré que le mélange de ces deux polyélectrolytes est possible et ne conduit pas à une séparation de phase, nous étudierons ses propriétés rhéologiques. Nous nous attendons soit à une addition des propriétés rhéologiques de chacun des systèmes comme dans le cas de réseaux interpénétrés, soit à une synergie. La seconde piste concerne l'ajout d'un tensioactif moléculaire aux polymères.

I. Mélanges de 80Cn

Pour l'étude des mélanges 80Cn, des solutions 80C12-80Cn ont été préparées, en utilisant le copolymère 80C12 et un copolymère 80Cn portant une chaîne alkyle longue de 14, 16 ou 18 carbones. Les solutions ont été préparées selon le protocole décrit dans le chapitre Matériels et Méthodes. Nous avons choisi d'incorporer le 80C12 dans tous les mélanges, car ce système est dynamique à toutes les températures, et sa relaxation est la plus rapide des 4 systèmes.

I.1. Compatibilité des copolymères 80Cn

Pour commencer, nous nous sommes assurés que les copolymères 80Cn étaient compatibles, c'est à dire que leurs mélanges ne conduisaient pas à une séparation de phase. En effet, des solutions de polyélectrolytes modifiés hydrophobiquement avec des taux d'hydrophobies différents ne sont pas toujours miscibles^[90]. Pour cela, nous avons observé l'état macroscopique des mélanges et réalisé des mesures de diffusion de la lumière sur des solutions de 80C12-80C14 en milieu dilué.

I.1.1. Observations macroscopiques

Lorsque l'on mélange une solution de 80C12 à 50 g/L et une solution de 80C14 à 50 g/L dans les mêmes proportions massiques, on obtient, après un chauffage à 80°C, un réseau homogène à 20°C ayant le même aspect que les deux réseaux initiaux (biréfringent et transparent). Après plusieurs jours, l'aspect de ce mélange n'évolue pas. Le mélange s'écoule presque aussi rapidement que le réseau de 80C12 à 50 g/L. Ces observations macroscopiques semblent indiquer que les 2 copolymères sont compatibles dans l'eau. De plus, il semble que les propriétés rhéologiques du mélange 80C12-80C14 50/50 w/w (52/48 mol/mol) soient proches de celles de la solution de 80C12. Nous avons également préparé un mélange identique en mélangeant d'abord les poudres de 80C12 et de 80C14 qui sont ensuite dispersées dans l'eau. La solution obtenue a le même aspect que le premier mélange, ce qui nous indique que le chemin de préparation n'a à priori pas d'influence.

Dans une seconde expérience, nous avons versé sur un gel de 80C18 à 30 g/L, un liquide de 80C12 à 30 g/L, dans des proportions identiques. Sous agitation à 20°C et sans préchauffage, on observe que le gel de 80C18, qui est insoluble dans l'eau pure à 20°C se disperse progressivement dans la solution de 80C12. Au bout d'une heure à 20°C, la solution ne contient plus que des petits morceaux de gel. Après chauffage pendant 10 min à 80°C, la solution ramenée à 20°C a un aspect de liquide homogène. Cette observation spectaculaire indique qu'un système dynamique peut rendre dynamique un système initialement gelé.

Ces expériences montrent que d'un point de vue macroscopique les copolymères 80Cn sont compatibles lorsqu'on les mélange. Les mélanges de copolymères 80Cn ne conduisent pas à une séparation de phase, du moins à l'échelle macroscopique. Nous allons maintenant nous intéresser à comprendre comment cela se traduit en termes de structure.

1.1.2. Diffusion de la lumière

Des mélanges 50/50 w/w (52/48 mol/mol) de 80C12-80C14 ont été préparés en présence de 20 mM de sel. A cette force ionique, les solutions dont la concentration totale en polymère varie de 0,01 à 2 g/L ont un aspect de liquide transparent. Après un conditionnement à 80°C, l'intensité diffusée par ces solutions ramenées à 20°C atteint une valeur constante après quelques secondes, comme pour les solutions de 80C12. Les mélanges ont donc été mesurés par diffusion de la lumière à l'état stationnaire.

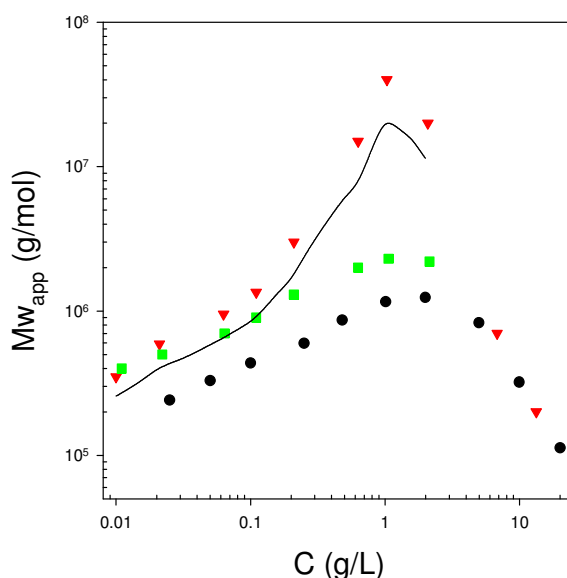


Figure 5.1 : Evolution de la masse molaire apparente en fonction de la concentration totale en polymère, pour 80C12 (●), 80C14 (▼) et des mélanges 80C12-80C14 50/50 w/w (■), en présence de 20 mM de sel et à 20°C. La ligne continue correspond à la réponse additive attendue.

La Figure 5.1 compare la dépendance en concentration de la masse molaire apparente (Mw_{app}) de ces mélanges avec celle des solutions de 80C12 et de 80C14 à la même concentration en sel. En milieu dilué ($C < 1$ g/L), on observe que Mw_{app} du mélange 80C12-80C14 augmente avec la concentration de la même manière que pour les systèmes individuels. Les mélanges en milieu semi-dilué ($C > 1$ g/L) non pas été mesurés, mais une chute de Mw_{app} avec la concentration due à la compression osmotique est attendue. Lorsque l'on compare la valeur des maxima, autour de 1 g/L, on note que l'intensité diffusée par les mélanges est inférieure à la moyenne. Comme pour l'étude des systèmes 80C12 et 80C14, on peut considérer que la répulsion électrostatique est identique pour ces trois séries. La masse molaire apparente intermédiaire nous indique donc qu'il n'y a pas de séparation de phase entre les deux copolymères. En effet, si les deux copolymères s'associaient séparément, l'intensité diffusée par le mélange serait supérieure à celle que l'on mesure en réalité.

En conclusion, lorsque l'on mélange deux copolymères 80Cn, il semble qu'ils s'auto-assemblent dans l'eau pour former des micelles mixtes. Bien que la forme locale n'ait pas été vérifiée, nous supposons que ces micelles conservent une forme cylindrique. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés rhéologiques de ces micelles cylindriques hybrides.

I.2. Propriétés rhéologiques des mélanges 80C12-80Cn

Les observations macroscopiques précédentes nous laissent entrevoir que les propriétés rhéologiques des mélanges 80C12-80Cn semblent être un compromis entre celles du système « rapide » 80C12 et du système « lent » 80Cn. On suppose que la concentration de percolation des mélanges est intermédiaire entre celles des deux copolymères qui le composent. Pour l'étude rhéologique, des mélanges de copolymères 80C12-80Cn ont été préparés avec différentes proportions molaires, mais en respectant une concentration totale en copolymère de 100 g/L. Comme pour l'étude rhéologique de l'influence de n, les mesures à 100 g/L permettent d'observer des réseaux réguliers, puisque cette concentration est bien supérieure à la concentration de percolation. De plus, cette concentration permet une comparaison des mesures avec celles des solutions individuelles de 80Cn. Les mélanges ont été préparés en mélangeant les poudres avant dispersion dans l'eau pure, pour des raisons pratiques, la non influence du chemin de préparation sur les propriétés rhéologiques des mélanges ayant auparavant été vérifiée avec un mélange 52/48 mol/mol (50/50 w/w) 80C12-80C14 ayant une concentration totale en copolymère de 50 g/L.

De la même façon que nous avons étudié les systèmes 80Cn, les mesures rhéologiques des mélanges 80C12-80Cn ont été réalisées à l'état stationnaire. A partir des mesures dynamiques obtenues à différentes températures des courbes maîtresses en température ont pu être construite pour chaque solution. Les courbes maîtresses sont présentées à la température de référence de 80°C, pour permettre une comparaison avec les solutions individuelles de 80Cn.

Pour commencer, on s'intéresse à la série de mélanges 80C12-80C14. La Figure 5.2a montre la superposition de la dépendance en fréquence des modules G' et G'' pour un mélange 80C12-80C14 30/70 mol/mol, avec celle des solutions individuelles d'homopolymères. On observe que le mélange possède lui aussi un comportement de liquide viscoélastique. Il est défini par un seul temps de relaxation qui se situe à une valeur intermédiaire entre celles des systèmes 80C12 et 80C14. Cette relaxation unique indique une hybridation des deux copolymères qui s'auto-assemblent pour former des micelles

cylindriques mixtes. L'énergie d'activation de ces mélanges, qui est d'environ 130 kJ/mole est identique à celles des systèmes 80C12 et 80C14. Enfin, le module du mélange est égal à celui des réseaux de 80C12 et 80C14, ce qui suggère que les réseaux mixtes ont une structure similaire, avec une même densité de branchement.

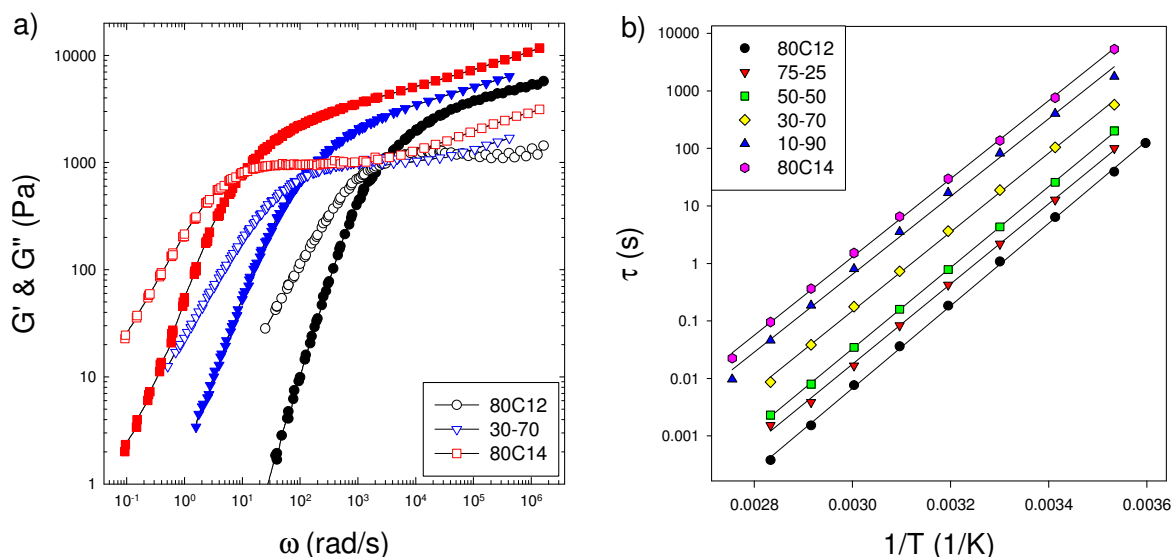


Figure 5.2 : a) Superposition à 80°C des courbes maîtresses des dépendances en fréquence de G' (symboles fermés) et G'' (symboles ouverts) pour un mélange 80C12-80C14 (30/70 mol/mol) et les solutions d'homopolymères, à une concentration totale de 100 g/L ; b) Evolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs mélange 80C12-80C14.

Les mélanges 80C12-80C16 et 80C12-80C18 ont été préparés et mesurés de la même manière. La superposition des résultats est donnée Figure 5.3, tous les mélanges ont un comportement de liquide viscoélastique caractérisé par un temps terminal de relaxation. Cependant, on observe qu'aux basses fréquences, les pentes des modules G' et G'' s'écartent du comportement liquide jusqu'ici observé. Ceci peut être dû à un élargissement de la distribution du temps de relaxation terminal. Les mélanges de 80C12-80C16, et surtout de 80C12-80C18, présentent une turbidité légèrement plus importante que les solutions individuelles qui peut être causée par des inhomogénéités locales. Les cinétiques lentes de réorganisation des systèmes 80C16 et 80C18, ainsi que la viscosité importante des mélanges à 100 g/L, peuvent être à l'origine de ces inhomogénéités.

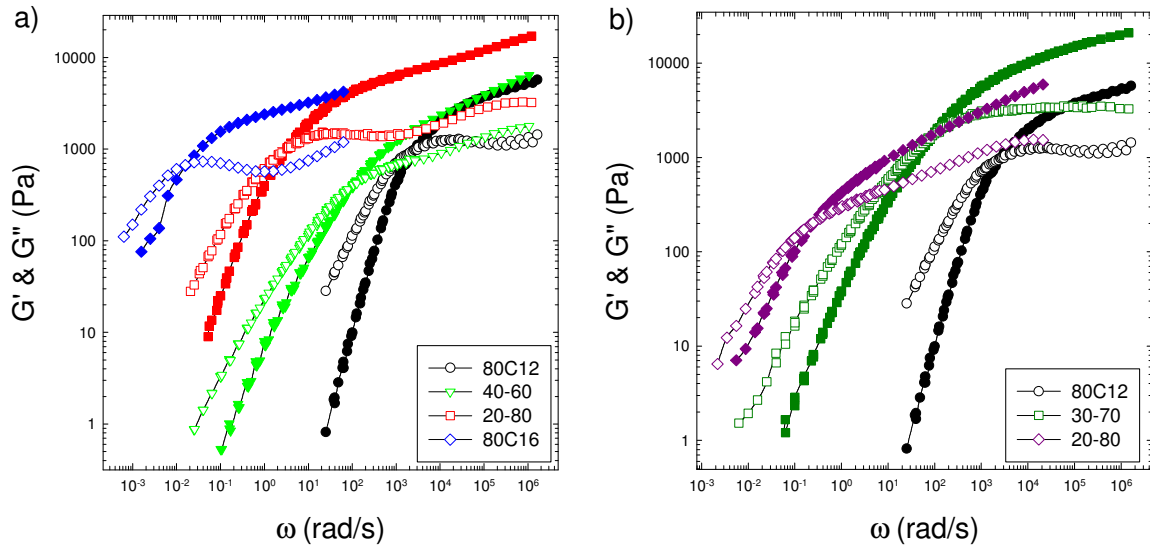


Figure 5.3 : Superposition à 80°C des dépendances en fréquence de G' (symboles fermés) et G'' (symboles ouverts) : a) Pour des mélanges 80C12-80C16 ; b) Pour des mélanges 80C12-80C18.

La Figure 5.4 reporte l'évolution du module (G) et du temps de relaxation (τ) en fonction de la fraction molaire en 80Cn dans les mélanges 80C12-80Cn. On observe que le module de tous les mélanges ne dépend pas de leur composition. Pour tous les mélanges, on observe une variation de τ faible entre 0 et 50% d'incorporation du système lent et des valeurs du même ordre de grandeur que celles du 80C12, aux erreurs de mesure près. Puis, τ augmente brusquement lorsque le système lent devient majoritaire dans le mélange. La reproductibilité des mesures pour les mélanges 80C12-80C16 et 80C12-80C18 n'est pas très bonne, probablement parce qu'il est difficile de former des mélanges homogènes.

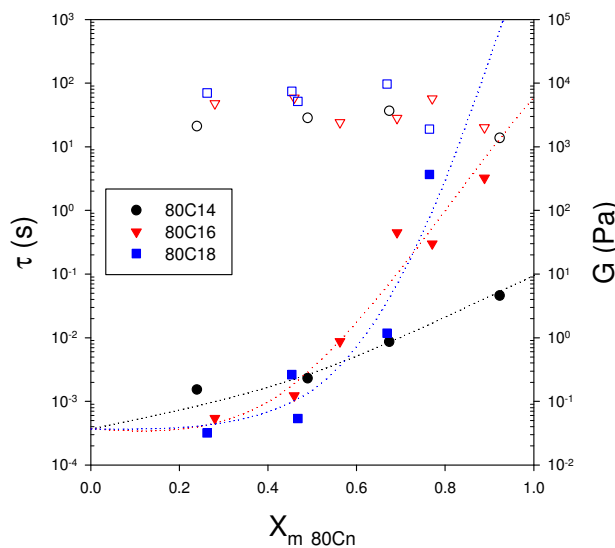


Figure 5.4 : Evolution du module (symboles ouverts) et du temps de relaxation (symboles fermés) des mélanges de 80C12-80Cn en fonction de la fraction molaire en 80Cn, à 80°C.

I.3. Conclusion

Les copolymères 80Cn portant des chaînes alkyles de longueurs différentes sont compatibles et s'auto-assemblent au sein des mélanges pour former des micelles cylindriques mixtes. Le comportement viscoélastique de ces micelles mixtes est proche des systèmes individuels. La formulation d'un mélange de 80Cn permet de faire varier le temps de relaxation entre les valeurs de τ de chacun des polymères individuels. Cependant, l'homogénéité des mélanges n'est pas garantie et pose problème lorsque l'on travaille avec les systèmes 80C16 et 80C18. L'une des pistes envisageable pour résoudre ce problème serait de réaliser la synthèse de copolymères hybrides 80Cn portant deux longueurs différentes de chaînes alkyles réparties de façon statistique le long des macromolécules.

II. Ajout d'un tensioactif

Dans la formulation des polymères amphiphiles, les tensio-actifs sont souvent utilisés comme agents de contrôle des propriétés rhéologiques des fluides complexes. Notre objectif est ici de voir si on peut moduler plus finement les propriétés dynamiques des 80Cn qu'en faisant varier la longueur de la chaîne Cn.

Afin de ne pas modifier les interactions électrostatiques, nous avons choisi d'utiliser un tensioactif neutre, le Brij C₁₂E₈. En effet, l'usage d'un tensioactif cationique, comme le DTAC, générerait des contre-ions supplémentaires, ce qui augmenterait la force ionique. Comme nous le savons, l'ajout de sel a un effet considérable sur la transition liquide/réseaux, la compréhension de ces mélanges serait alors plus complexe. Le Brij C₁₂E₈ est un tensioactif de petite taille composé d'une chaîne poly(oxyde d'éthylène) de 8 unités liée à une chaîne alkyle linéaire de 12 carbones, soit la même longueur que les chaînes alkyles pendantes du 80C12.

Cette étude a été réalisée uniquement sur le système 80C12, car ce système dynamique devrait permettre d'atteindre rapidement l'état stationnaire. Comme nous l'avons défini dans le chapitre Matériels et Méthodes (Eq 2.6), le rapport R_{TA} correspond au nombre de chaînes alkyles provenant du tensioactif rapporté au nombre de chaînes alkyles provenant du polymère. Pour cette étude réalisée avec le 80C12 et le Brij C₁₂E₈, la concentration massique en Brij ajoutée (C_b) est proportionnelle à la concentration en polymère et est donnée par la relation :

$$C_b = 1,38 \cdot R_{TA} \cdot C \quad \text{Eq 5.1}$$

Il est à noter que les solutions de Brij se troublent lorsque que la température est proche de 80°C. Cependant, la solution redevient homogène rapidement lorsque la température diminue.

II.1. Aspect macroscopique

Les mélanges de 80C12 avec un tensioactif ont été préparés selon le protocole décrit dans le chapitre Matériels et Méthodes. Les propriétés des mélanges obtenus sont indépendantes du chemin de préparation, ce qui indique qu'ils sont à l'équilibre thermodynamique.

La photo Figure 5.5 montre une série de solutions de 80C12 à 50 g/L, en présence de 35 mM de sel, auxquelles du Brij a été ajoutée en quantité croissante. La solution initiale, sans

Brij, est un réseau fort et très turbide. Lorsque la quantité de Brij (R_{TA}) augmente, la turbidité disparaît progressivement jusqu'à $R_{TA} = 0,2$. Parallèlement, le réseau devient plus faible, il coule de plus en plus rapidement jusqu'à $R_{TA} = 0,25$. Au-dessus de $R_{TA} = 0,3$, la solution est semblable à un liquide.

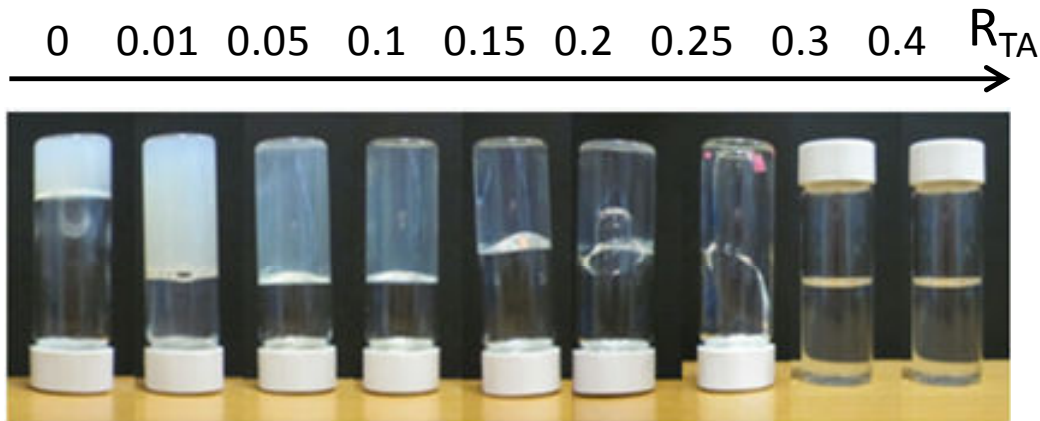


Figure 5.5 : Photo de solutions de 80C12 à 50 g/L, en présence de 35 mM de sel et de différentes quantités de Brij C12E8. La photo est prise juste après avoir retourné les tubes.

La solution de 80C12 à 10 g/L avec 50 mM de sel conduit à une séparation de phase. On observe Figure 5.6 que l'ajout de Brij permet d'éviter la séparation de phase macroscopique. Cependant, cet effet est limité, il est impossible d'éviter une séparation de phase lorsque la concentration en sel est trop importante (~ 100 mM).

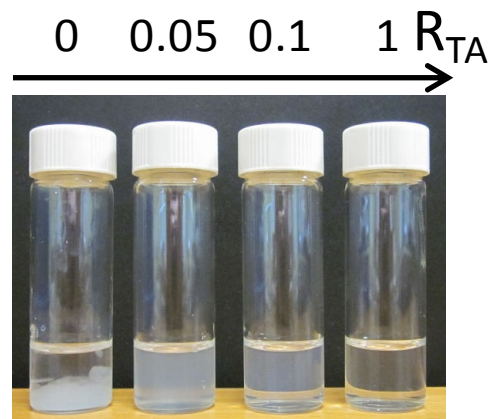


Figure 5.6 : Photo de solutions de 80C12 à 10 g/L, en présence de 50 mM de sel, avec l'ajout de différentes quantités de Brij C12E8.

Les observations macroscopiques montrent donc que l'ajout de tensioactif produit un effet spectaculaire sur les propriétés des réseaux de 80C12. Avant de quantifier cet effet par rhéologie, nous allons observer comment la structuration du 80C12 est impactée.

II.2. Structuration du 80C12 en présence du Brij C₁₂E₈

Dans un premier temps, on s'intéresse à l'évolution de l'état d'agrégation du 80C12 avec l'ajout de Brij. Pour cela, on part d'une solution de 80C12 à 2g/L avec 35 mM de sel, qui présente les objets les plus gros que nous ayons mesurés. Comme la plupart des Brijs, C₁₂E₈ s'auto-assemble dans l'eau pour former des micelles sphériques au-dessus de la c.m.c.^[91] ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ g/L). Par diffusion de la lumière nous avons observé ces micelles qui ont une masse molaire d'environ 47000 g/mol, soit un nombre d'agrégation de 87, et un rayon hydrodynamique de 3,3 nm. Par conséquent, même si une fraction du Brij forme ses propres micelles lorsque R_{TA} augmente, l'intensité diffusée par celles-ci sera négligeable en comparaison de l'intensité diffusée par les micelles de 80C12.

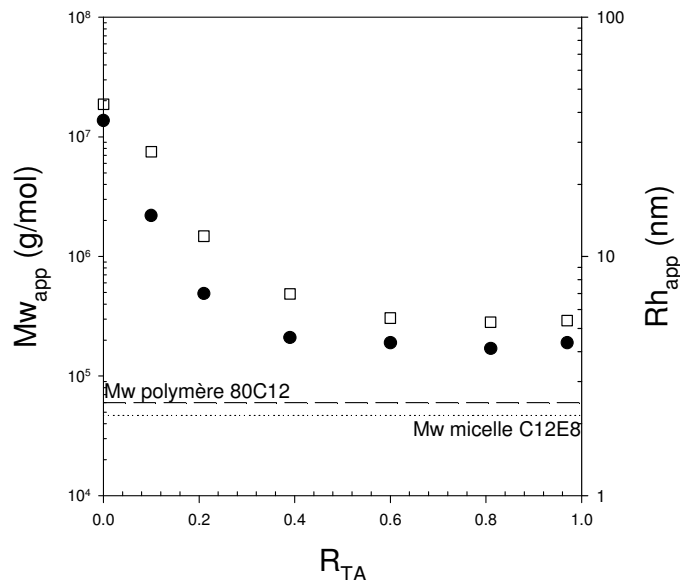


Figure 5.7 : Evolution de la masse molaire apparente (●) et du rayon hydrodynamique apparent (□) d'agrégats de 80C12 (C = 2 g/L et C_s = 35 mM) en fonction de l'ajout de Brij

Les mesures de diffusion de la lumière dynamique des solutions de 80C12 avec le Brij montrent un seul mode de relaxation, la largeur de la distribution des temps de relaxation de ce mode ne varie pas avec R_{TA} . Pour les mesures en statique, nous avons utilisé le dn/dc du 80C12 (0,14 ml/mg) pour calculer la masse molaire apparente des agrégats, ceci tient compte de l'hypothèse que la diffusion du Brij est négligeable, y compris lorsque celui-ci est agrégé avec le 80C12. Sur la Figure 5.7, on observe que l'état d'agrégation des micelles de 80C12 diminue fortement lorsque l'on ajoute du Brij. Il est probable que l'ajout de tensioactif réduit progressivement le nombre de branchements entre les cylindres ce qui réduit la taille des agrégats jusqu'à $R_{TA} = 0,4$. Pour R_{TA} compris entre 0,4 et 1, la masse molaire et la taille

apparentes des agrégats ne varient plus malgré l'ajout supplémentaire de Brij. Lorsque l'on dilue la solution à $R_{TA} = 1$ jusqu'à atteindre la limite de détection de l'appareil, la masse molaire et la taille des objets ne varient pas. On suppose alors que les micelles hybrides 80C12-Brij ont atteint une taille minimale limite, et que les molécules de Brij supplémentaires forment leurs propres micelles dont la contribution au signal est négligeable. A ce stade, la diffusion de la lumière ne nous permet pas de connaître ni la morphologie des micelles hybrides, ni la fraction de Brij qui participe aux micelles hybrides.

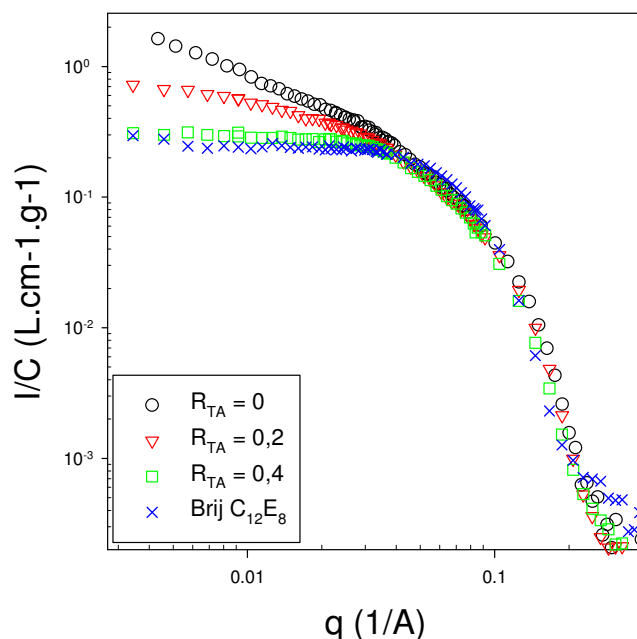


Figure 5.8 : Intensité diffusée par les solutions normalisée par la concentration totale (80C12 + Brij) en fonction de q , pour 3 solutions de 80C12 ($C = 10$ g/L et $C_s = 20$ mM) à différent R_{TA} et une solution de Brij $C_{12}E_8$ à 5,5 g/L équivalent à la concentration en Brij pour un $R_{TA} = 0,4$.

Afin de vérifier la forme locale des micelles hybrides, des mesures de DNPA ont été réalisées sur des solutions de 80C12 avec différentes quantités de Brij. La Figure 5.8 montre l'intensité diffusée par les solutions, après normalisation par la concentration, en fonction du vecteur de diffusion (q). Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3, en l'absence de Brij ($R_{TA} = 0$), on observe une dépendance en q^{-1} de l'intensité typique des micelles cylindriques, puis une décroissance en q^{-4} significative d'une interface franche avec le solvant. Les mesures de la solution à $R_{TA} = 0,2$ se superposent aux grands q ($q > 0,04 \text{ \AA}^{-1}$) avec celles de la solution à $R_{TA} = 0$, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement de la forme locale. En revanche, l'intensité plus faible aux petits q et la décroissance en q^{-1} de l'intensité sur une gamme q plus restreinte indiquent que les micelles cylindriques sont plus courtes en présence de Brij. Pour la solution à $R_{TA} = 0,4$ on observe que les cylindres semblent encore plus courts, mais

Chapitre 5 : Modulation des propriétés rhéologiques des systèmes 80Cn

l'interprétation est plus compliquée, car l'intensité diffusée semble correspondre à des micelles hybrides 80C12-Brij, mais aussi à une fraction de micelles sphériques de Brij. En effet, les micelles sphériques de Brij ont une densité de longueur de diffusion comparable à celle du 80C12, ce qui complexifie le traitement du signal lorsque la fraction en micelles sphériques de Brij n'est plus négligeable.

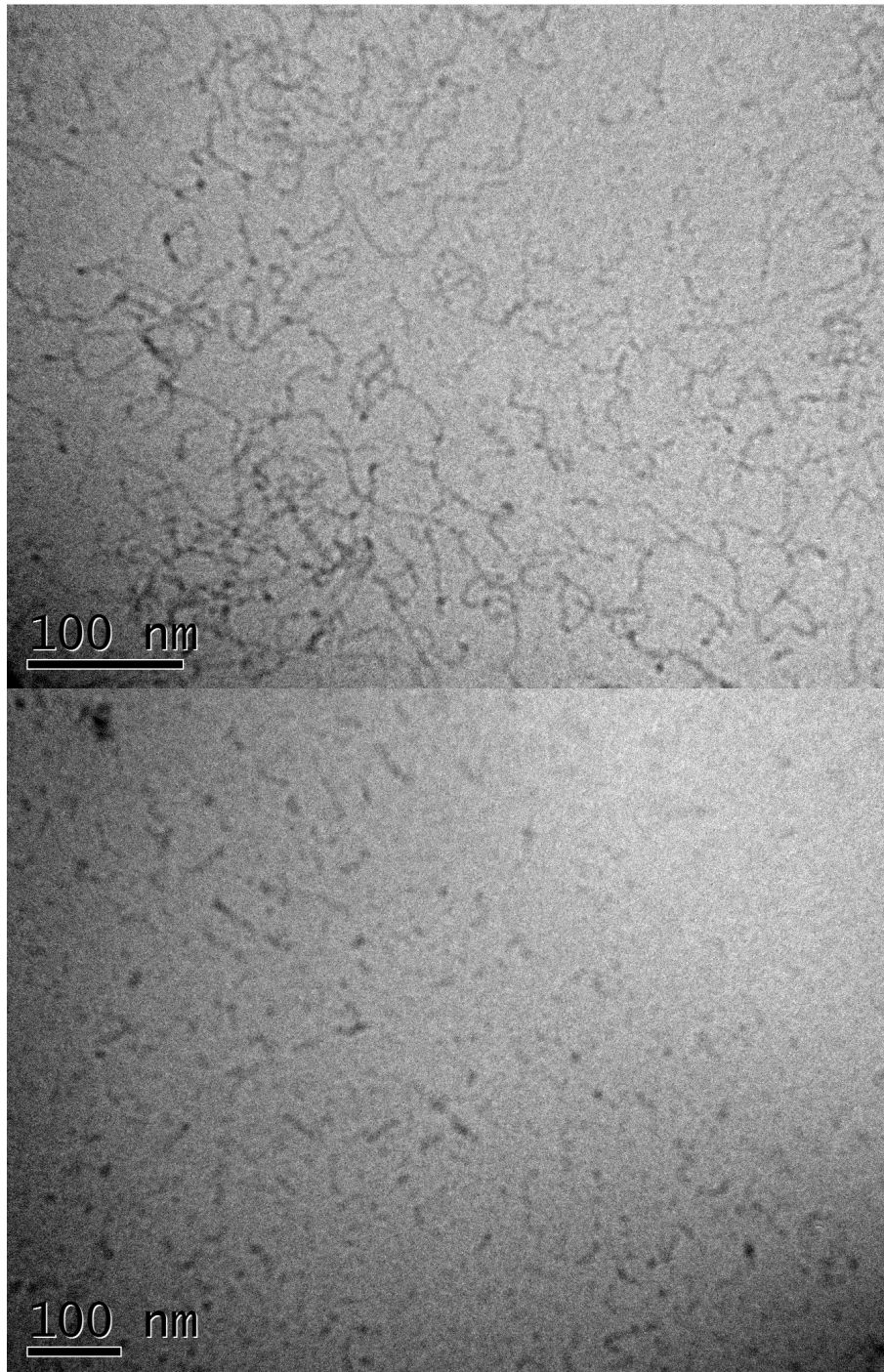


Figure 5.9 : Clichés de microscopie Cryo-MET d'une solution de 80C12 ($C = 2\text{g/L}$ et $C_s = 35\text{ mM}$) avec R_{TA} égal 0 (haut) et 0,4 (bas).

Afin d'avoir une vision plus précise de la structure des agrégats, nous avons observé par Cryo-microscopie une solution de 80C12 ($C_p = 2\text{g/L}$ et $C_s = 35\text{mM}$) sans et avec du Brij (Figure 5.9). En l'absence de Brij ($R_{TA} = 0$), on retrouve les micelles cylindriques qui sont fortement branchées à cette concentration en sel. On note que pour cette solution, aucune sphère pouvant provenir de l'intra-agrégation des chaînes polymère n'est observée. Les petits points denses correspondent aux extrémités des cylindres. Après ajout de Brij ($R_{TA} = 0,4$), on observe un mélange de petites sphères d'environ 5 nm de diamètre et de cylindres assez courts. A $R_{TA} = 0,4$, il semble que les micelles mixtes 80C12-Brij conservent leur forme locale de micelles cylindriques mais les branchements semblent avoir disparus. Ces résultats confirment les mesures de DNPA, en Cryo-MET, la présence de petites sphères peut être attribuée à la fois à la formation de micelles de Brij, indiquant que seule une fraction du Brij ajouté va participer à l'hybridation du 80C12. Cependant, il n'est pas non plus exclu qu'une partie des sphères puissent contenir du 80C12.

Le Brij a donc un effet important sur la structuration du 80C12, il inhibe la croissance des agrégats de 80C12 et permet de casser les branchements entre micelles cylindriques. Les micelles cylindriques hybrides deviennent plus courtes et coexistent avec des micelles sphériques de Brij. Cependant, les mesures de DNPA indiquent que la forme locale des micelles cylindrique est conservée au moins jusqu'à $R_{TA} \leq 0.2$.

II.3. Propriétés rhéologiques des hybrides 80C12-Brij

Nous venons de voir que l'ajout de Brij réduit l'état d'agrégation du 80C12. Les observations macroscopiques et l'étude structurale nous montrent que l'effet du Brij est important pour des rapports R_{TA} compris entre 0 et 0,40. Dans un premier temps, nous allons vérifier si les réseaux de micelles cylindriques en présence de Brij ont le même comportement rhéologique que celui du 80C12 pur. Pour cela, nous allons travailler à R_{TA} constant (0,1) et mesurer l'influence de la concentration et de la température. Dans un deuxième temps, nous observerons la destruction d'un réseau fort avec l'ajout progressif de Brij en faisant varier R_{TA} .

II.3.1. Etude à $R_{TA} = 0,1$

Au cours de cette étude, nous allons observer le comportement des micelles cylindriques hybrides en termes de percolation et de viscoélasticité. Pour cela, une série de solutions de 80C12 à différentes concentrations a été préparée, en présence de 35 mM de sel

et avec une quantité de Brij tel que $R_{TA} = 0,1$. Les mesures rhéologiques de cette série sont comparées à celle obtenues en l'absence de Brij présentées dans le Chapitre 3.

II.3.1.1. Percolation

La viscosité des solutions de 80C12, en présence de Brij, a été déterminée dans leur régime newtonien, comme pour 80C12. Le comportement des liquides sous écoulement reste purement newtonien tandis que les réseaux présentent une zone de rhéo-épaississement. La Figure 5.10 reporte la dépendance en concentration de la viscosité des solutions de 80C12-Brij à 20°C. Comme pour le système 80C12 initial, la viscosité des solutions diluées est proche de celle de l'eau, puis augmente fortement à l'approche de la concentration de percolation. Dans des conditions identiques, la percolation est retardée par l'ajout de Brij, le réseau se forme à des concentrations en polymère plus fortes.

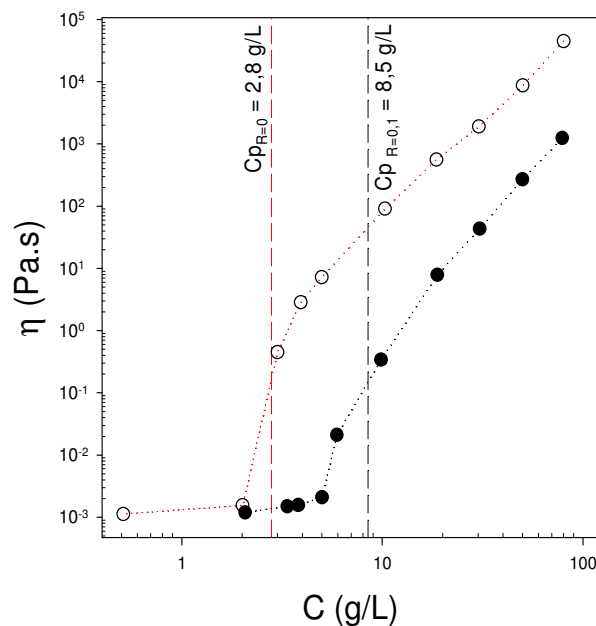


Figure 5.10 : Superposition de la variation de la viscosité à 20°C en fonction de la concentration en 80C12, en présence de 35 mM de sel, avec (●) et sans Brij (○).

II.3.1.2. Viscoélasticité

Des mesures en oscillation ont été réalisées sur les réseaux de 80C12-Brij avec $R_{TA} = 0,1$ à différentes températures. A partir de ces mesures dynamiques, il est possible de construire une courbe maîtresse en température pour chaque concentration, celles-ci sont reportées Figure 5.11. Les variations des modules G' et G'' avec la fréquence angulaire montrent un comportement de liquide viscoélastique à chaque concentration. Ce

comportement très similaire à celui des réseaux de 80C12, est caractérisé là encore par un temps de relaxation (τ) défini comme l'inverse de la fréquence angulaire de croisement des modules, et par un module (G) qui correspond à la valeur du G' à 100 fois la fréquence angulaire de croisement.

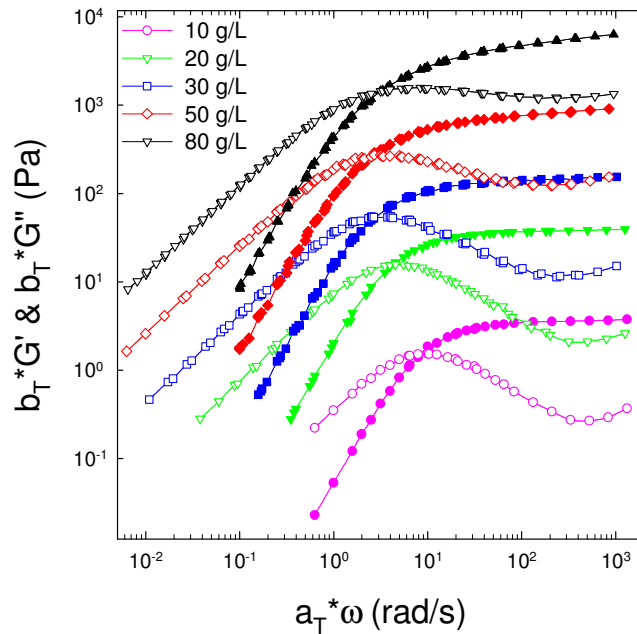


Figure 5.11 : Courbes maîtresses des dépendances en fréquence des modules G' (symboles fermés) et G'' (symboles ouverts) obtenues par superposition fréquence- température pour des solutions de 80C12-Brij à différentes concentrations en 80C12, avec 35 mM de sel, $R_{TA} = 0,1$ et 20°C la température de référence.

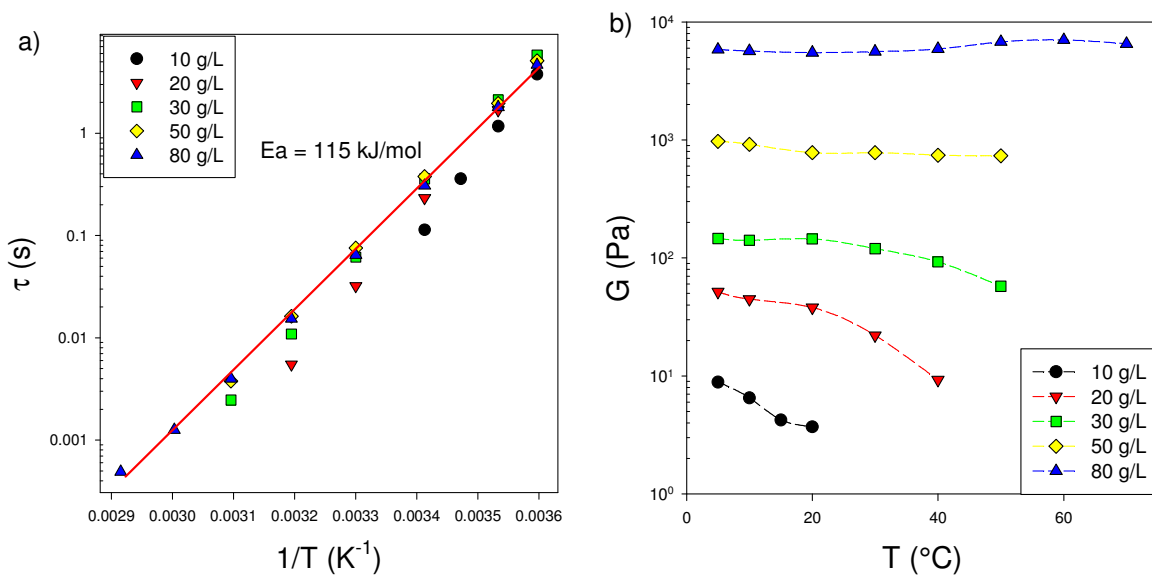


Figure 5.12 : Pour des mélanges 80C12-Brij ($C_s = 35$ mM et $R_{TA} = 0,1$) à différentes concentrations en 80C12 : a) Evolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. b) Evolution du module en fonction de la température.

L'influence de la température sur le temps de relaxation et le module est similaire à celle observée pour le système 80C12 sans Brij. La variation du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température est décrite par un processus de relaxation thermiquement activé de type Arrhénien, avec une énergie d'activation de 115 kJ/mole qui ne dépend pas de la concentration en 80C12 (Figure 5.12a). L'énergie d'activation des réseaux de 80C12-Brij est légèrement plus faible que celles des réseaux de 80C12. La dépendance en température du module G est encore une fois faible, tant que les réseaux ne dépercolent pas.

La Figure 5.13 compare les dépendances en concentration du module et du temps de relaxation pour les systèmes 80C12 et 80C12-Brij à $R_{TA} = 0,1$. Les temps de relaxation des réseaux hybrides 80C12-Brij sont indépendants de la concentration en 80C12 mais leur valeur plateau est un ordre de grandeur plus faible que pour le système 80C12 individuel. Il semble donc que la présence de Brij favorise la scission des cylindres ou des branchements. De même, les modules des réseaux hybrides de 80C12-Brij sont légèrement plus faibles que ceux des réseaux de 80C12. Dans les deux cas, la dépendance du module avec la concentration reste proportionnelle à C^3 .

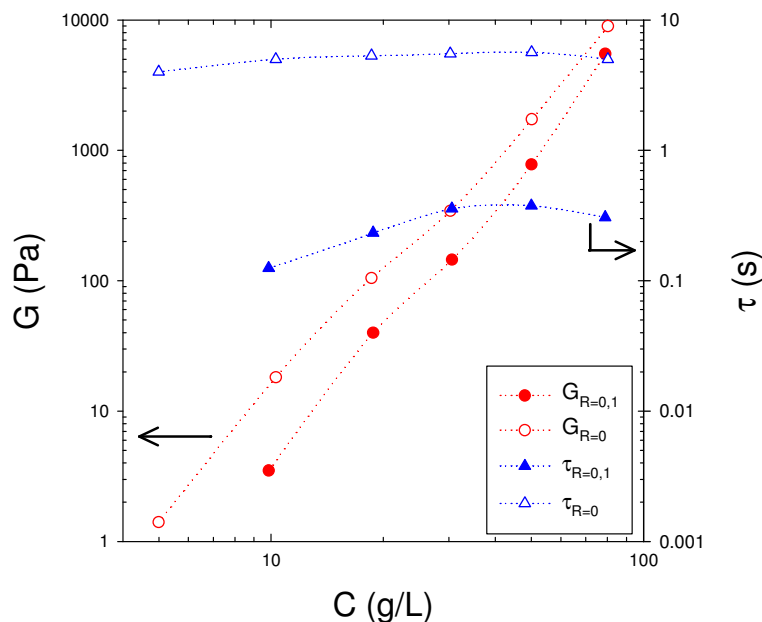


Figure 5.13 : Dépendance en concentration du module et du temps de relaxation des solutions de 80C12 (symboles ouverts) et de 80C12-Brij $R_{TA} = 0,1$ (symboles fermés), à 20°C et avec 35mM de sel.

En conclusion, l'ajout de Brij ne modifie pas le comportement viscoélastique des réseaux de 80C12, les effets de température et de concentration sont identiques. La relaxation peut encore être attribuée aux branchements entre les micelles cylindriques. Cependant, le temps de relaxation et l'énergie d'activation laisse entrevoir que la nature de ces

branchements est affectée par la présence de Brij. Pour compléter cette étude et avoir une vision plus précise de l'effet du Brij, nous allons à présent faire varier R_{TA} .

II.3.2. Influence du rapport en Brij R_{TA}

Pour étudier l'influence de R_{TA} , on part d'une solution de 80C12 à 50 g/L et avec 35 mM de sel, qui est un réseau fort et turbide, à laquelle on ajoute progressivement du Brij de telle sorte que R_{TA} varie de 0 à 0,4 tout en maintenant constantes les concentrations en 80C12 et en sel. Ces solutions ont été mesurées en régime dynamique à différentes températures. L'effet spectaculaire sur l'aspect macroscopique des solutions a été décrit précédemment. Pour $R_{TA} = 0,4$ la solution est peu visqueuse ce qui rend difficile les mesures en régime dynamique. Pour des rapports R_{TA} plus importants, la mesure des modules dynamiques n'a pas pu être réalisée, car ils sont trop faibles.

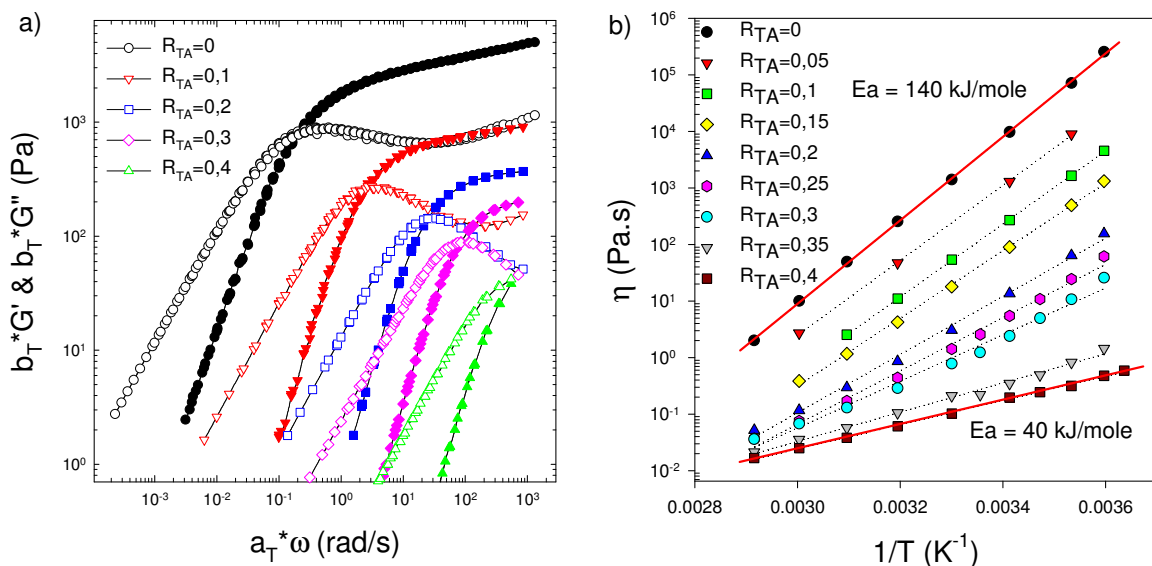


Figure 5.14 : Pour des solutions de 80C12 ($C = 50 \text{ g/L}$ et $C_s = 35 \text{ mM}$) à différents R_{TA} : a) Courbes maîtresses en température des mesures dynamiques, avec 20°C la température de référence. b) Superposition des évolutions de la viscosité en fonction de l'inverse de la température. Les deux lignes continues représentent les régressions linéaires utilisées pour déterminer les énergies d'activation extrêmes.

A partir des dépendances en fréquences des modules dynamiques G' et G'' , nous avons construit une courbe maîtresse en température pour chaque solution, avec cependant une gamme de température de plus en plus restreinte lorsque que R_{TA} augmente. Les courbes maîtresses sont reportées Figure 5.14a, pour une température de référence de 20°C . On observe que toutes ces solutions ont un même comportement viscoélastique quel que soit R_{TA} . Lorsque R_{TA} augmente, le point de croisement des modules G' et G'' est décalé vers les plus

hautes fréquences, le temps de relaxation est de plus en plus rapide. Jusqu'ici, nous définissons le module (G) comme la valeur de G' à 100 fois la fréquence de relaxation. Pour les valeurs les plus élevées de R_{TA} , le module G' n'a pas pu être mesuré à des fréquences supérieures à la relaxation, ce qui ne permet pas de déterminer le module de cette manière. On estime ici le module en prenant le double de la valeur du G' à la fréquence de relaxation. Les modules obtenus par ces deux méthodes sont sensiblement égaux. On constate que le module diminue lui aussi avec l'ajout de Brij.

Pour tous les mélanges, le module reste indépendant de la température, alors que le temps de relaxation diminue fortement avec la température. La difficulté de réaliser la mesure des modules dynamiques lorsque R_{TA} augmente, ne permet pas la détermination de τ sur une large gamme de température. En revanche, la viscosité (η) peut être mesurée plus facilement. Le module étant indépendant de la température, on peut considérer que la variation de la viscosité avec la température sera identique à celle du temps de relaxation, tant que le réseau reste percolé. La Figure 5.14b montre la superposition des dépendances de la viscosité en fonction de l'inverse de la température. Quelle que soit la composition des mélanges, la dépendance de la viscosité avec la température suit un processus de type Arrhénien. L'énergie d'activation diminue progressivement avec l'ajout de Brij de 140 à 40 kJ/mole.

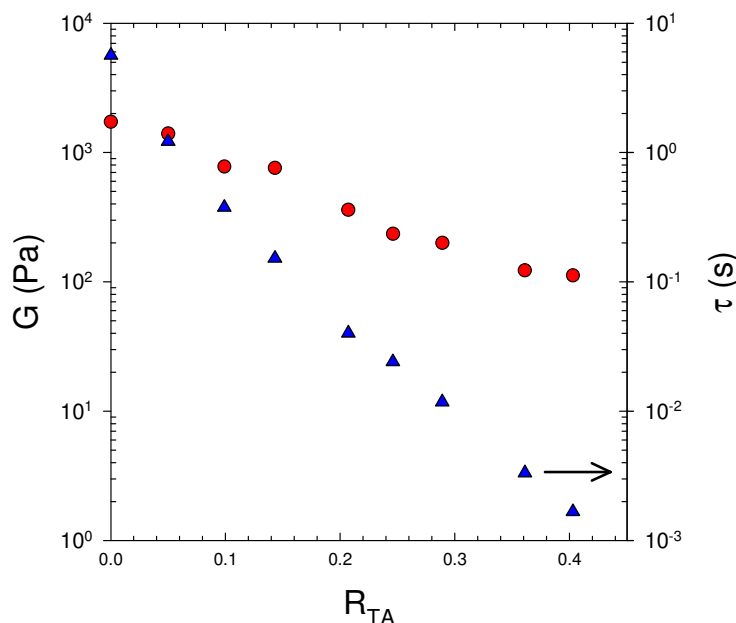


Figure 5.15 : Evolution du module (●) et du temps de relaxation (▲) en fonction du rapport en Brij R_{TA} à 20°C pour des mélanges 80C12-Brij.

L'évolution du module et du temps de relaxation des réseaux de 80C12-Brij à 20°C en fonction du rapport en Brij R_{TA} est reportée Figure 5.15. L'ajout de Brij provoque la

diminution du module élastique et du temps de relaxation. Lorsque R_{TA} augmente de 0 à 0,4, le module et le temps de relaxation chutent respectivement de 1 et 5 ordres de grandeur. La forte chute du temps de relaxation est liée à l'augmentation du phénomène de scission des cylindres ou de leurs branchements par l'ajout de Brij. L'origine de la diminution de G pour une concentration donnée de 80C12 est probablement liée à l'augmentation de la concentration de percolation. L'origine de la diminution du module peut être due soit à la diminution du nombre de branchements, soit à la diminution de la résistance à la déformation des branchements ou à la flexion des cylindres entre deux jonctions.

II.4. Conclusion

L'ajout de Brij $C_{12}E_8$ est un moyen de moduler les propriétés rhéologiques des réseaux de 80C12, sans modification de la structure locale du cylindre pour des quantités ajoutées faibles. Le Brij semble inhiber la croissance des agrégats ce qui fait que plus de polymère est nécessaire pour conduire à un réseau de même module. Le Brij rend la scission des cylindres et de leurs branchements plus facile ce qui accélère la relaxation et diminue la viscosité pour des réseaux de module identique. L'utilisation d'autres tensioactifs de petite taille devrait produire un effet similaire. L'ajout de Brij n'a pas été étudié sur les autres systèmes 80Cn, mais on suppose que l'effet devrait être encore plus spectaculaire lorsque n augmente. Il paraît envisageable de rendre dynamiques les réseaux gelés de 80C18 avec l'ajout d'un petit tensioactif. De plus, l'ajout de Brij permet de diminuer la sensibilité du système au sel, ce qui retarde la séparation de phase.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de caractériser quantitativement les propriétés rhéologiques des solutions de XC_n, puis de les corrélérer à leur structure. Les polysavons XC_n sont des copolyélectrolytes amphiphiles en peigne composés de styrène (1-X mol% ; unité hydrophobe) et de chlorométhylstyrène quaternisé par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle longue de n carbones (X mol% ; unité tensioactive). L'étude a été concentrée sur les systèmes 80C_n car leurs auto-assemblages cylindriques formés en milieu aqueux, par analogie avec les micelles géantes, présentaient un potentiel intéressant. De plus, au contraire des solutions de 45C_n qui conduisent à des séparations de phase dans l'eau pure sur une large gamme de concentration, les solutions de 80C_n se séparent en deux phases seulement avec un excès de NaCl.

L'étude bibliographique a permis de rappeler quelques généralités sur les auto-assemblages de molécules amphiphiles et d'introduire les concepts de micelles géantes et de polysavons. Cette étude a révélé que l'oligomérisation de tensioactifs cationiques induit la croissance des micelles géantes et permet de diminuer la concentration critique d'enchevêtrement (C^*) ce qui favorise la formation de gel à plus faible concentration. Cependant, l'oligomérisation des tensioactifs semble avoir des limites. D'une part, l'augmentation du degré d'oligomérisation favorise la formation de structure branchée, ce qui semble diminuer la viscosité à forte concentration. D'autre part, les polysavons de type « tête » basés sur des tensioactifs cationiques ne sont plus solubles dans l'eau, à cause des fortes contraintes conformationnelles que les macromolécules doivent subir. En revanche, de précédentes études sur les polysavons XC_n ont montré que ces polysavons de type « tête » était solubles dans l'eau, à condition d'incorporer des unités styrènes. En fonction de la composition en comonomère, une phase cylindrique et une phase lamellaire ont été observées. Cependant, la rhéologie de ces systèmes n'avait pas encore été rapportée.

A partir des conditions de synthèses préétablies, des polysavons 80C_n portant une chaîne alkyle pendante de 12 à 18 carbones ont été synthétisés. Un protocole de préparation des solutions a été établi, afin de s'assurer que l'équilibre thermodynamique pour ces solutions de 80C_n était atteint lorsque cela était possible. Les effets de la concentration en polymère, de la force ionique et de la température sur les propriétés rhéologiques et sur la structuration des 80C_n en solution ont été sondés par rhéologie, diffusion des neutrons aux petits angles, diffusion de la lumière et microscopie Cryo-TEM.

Conclusion générale

Dans une première approche, l'étude du système 80C12 a permis d'avoir une vue d'ensemble des propriétés rhéologiques et structurales de ce polysavon en solution. En fonction de la concentration, l'aspect macroscopique des solutions de 80C12 présente 3 états distincts : liquide, réseau et réseau turbide. L'ajout de sel (NaCl) décale les transitions d'état vers des concentrations plus faibles, mais l'excès de sel (~ 40 mM) conduit à une séparation de phase.

A très faible concentration et en l'absence de sel, la morphologie sphérique des agrégats du copolymère 80C12, observés en Cryo-microscopie, suggère une agrégation *intra* et unimoléculaire comme rapporté pour la plupart des polysavons en milieu très dilué. Puis, lorsqu'on augmente la concentration ($C \geq 5$ g/L), les copolymères 80C12 s'auto-assemblent pour former des micelles cylindriques dont le rayon de cœur de 1,8nm, mesuré par diffusion des neutrons aux petits angles, est indépendant de la concentration, de la force ionique et de la température. A forte concentration, ces micelles cylindriques s'organisent localement en phase nématique, l'ajout de sel détruit cette organisation. En milieu dilué, les mesures de diffusion de la lumière ont montré que l'augmentation de la force ionique, par ajout de sel, conduit à la formation d'agrégats fractals. Les observations de Cryo-MET confirment la forme locale de micelle cylindrique, et montrent la présence de multiples branchements entre les cylindres. Enfin, la turbidité peut être attribuée à la formation de « fagots » due à l'agrégation de plusieurs cylindres, bien que de tels objets n'aient pas été directement observés.

En l'absence de sel, la viscosité des solutions de 80C12 augmente fortement autour de 40 g/L selon un processus de percolation et conduit à la formation d'un réseau. La concentration de percolation (C_p) augmente avec la température alors que l'ajout de sel la diminue, mais le processus de percolation reste identique. Les réseaux ont un comportement de liquide viscoélastique caractérisé par un temps terminal de relaxation et un module. La relaxation est décrite par un processus thermiquement activé de type Arrhénien, caractérisé par une énergie d'activation de 130 kJ/mole indépendante de la concentration et de la force ionique. Le module ne varie pas avec la température, mais diminue lorsque le réseau dépercole à forte température. Pour des réseaux « forts », bien au dessus de C_p , le temps de relaxation ne dépend pas de la concentration ($\tau \propto C^0$) et la variation du module tend vers une loi de puissance en C^3 .

Dans un second temps, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle pendante (n) sur les propriétés en solution a été sondé. Pour cela, les polysavons 80Cn portant des chaînes alkyles

de 12 à 18 carbones ont été étudiés. Le comportement en solution des 80Cn présente plusieurs similitudes. Leurs diagrammes d'état présentent les 4 mêmes états macroscopiques. A très faible concentration, les chaînes polymères forment des micelles sphériques par agrégation *intra*-moléculaire. Puis, lorsque la concentration augmente, les micelles sphériques disparaissent progressivement pour former des micelles cylindriques avec un rayon compris entre 1,8 et 2,1 nm selon n. En l'absence de sel, la croissance en longueur des cylindres avec la concentration est forte. Ces micelles cylindriques sont semi-rigides. A l'approche de Cp, les micelles cylindriques se branchent, ce qui est à corrélérer avec la formation d'un réseau. Dans le cas du 80C12, Cp varie avec la température, cette variation se restreint aux hautes températures lorsque n augmente, ce qui est dû à une transition vers des systèmes gelés.

Les réseaux ont un comportement de liquide viscoélastique caractérisé par un temps de relaxation et un module. Les effets de concentration, de température et de force ionique sur les propriétés rhéologiques sont similaires pour tous les 80Cn, lorsqu'ils sont dynamiques. Le temps de relaxation augmente de 5 ordres de grandeur entre le 80C12 et le 80C16. La relaxation du 80C18 n'a pu être sondée, car il se comporte comme un gel permanent. La relaxation des réseaux est attribuée à un mécanisme de scission/recombinaison des micelles cylindrique ou de leurs branchements. L'origine du module est probablement liée à la résistance à la déformation des branchements ou à la flexion des cylindres.

Afin de moduler les propriétés rhéologiques des réseaux de 80Cn, deux pistes de formulation ont été explorées, le mélange de deux polymères 80Cn et l'ajout d'un tensioactif. Des copolymères 80Cn portant chacun des alkyles de longueurs différentes ne présentent pas d'incompatibilité lorsqu'on les mélange et les différents 80Cn s'auto-assemblent pour former des micelles mixtes. Les propriétés rhéologiques des réseaux mixtes se caractérisent par un seul temps de relaxation, dont la valeur varie entre celles des polymères individuels. Cependant, les réseaux mixtes de 80Cn présentent quelques inhomogénéités dues à la viscosité importante à forte concentration. Dans le cas des mélanges de 80C12 et de tensioactif, l'ajout de Brij inhibe la croissance des micelles cylindriques sans modification de leur structure locale tant que la quantité en tensioactif ajoutée reste faible. L'effet produit sur les propriétés rhéologiques est important, le temps de relaxation diminue de plusieurs ordres de grandeur, comme le module mais dans une moindre mesure. L'ajout de Brij favorise la cassure des micelles cylindriques ou/et de leurs branchements et diminue le nombre de branchements ou/et rend plus flexible les cylindres.

Conclusion générale

Ce travail de thèse nous a permis d'explorer largement les propriétés rhéologiques et structurales des polysavons 80Cn, mais laisse également place à de nombreuses perspectives.

Il conviendrait de mieux connaître la localisation des différents éléments des 80Cn dans le cœur hydrophobe des micelles cylindriques, et plus précisément la conformation de la chaîne polystyrène. On peut s'attendre soit à une conformation étirée selon l'axe du cylindre dirigée par le π -stacking des noyaux aromatiques, soit à une conformation hélicoïdale.

L'effet de la masse molaire du squelette polystyrène semble avoir un effet important. En effet, un polysavon 80C12 avec un degré de polymérisation 4 fois plus petit a été synthétisé. La solution de ce dernier à 100 g/L est très turbide, et le temps de relaxation est diminué d'un facteur 40. En revanche, la masse molaire du squelette ne semble pas faire varier le module.

Une autre piste possible au regard des résultats obtenus sur les mélanges de 80C12-80Cn, concerne la synthèse de copolymères hybrides 80Cn-m portant deux chaînes alkyles de longueurs différentes pour éviter de passer par un mélange de solutions individuelles lorsqu'on veut atteindre une rhéologie « mixte ». Nous avons pu synthétiser ce type de copolymères hybrides qui s'avèrent être dispersables dans l'eau. Les réseaux de 80Cn-m hybrides ont un comportement viscoélastique caractérisé par une distribution de temps de relaxation plus étroite que celle des mélanges. Le temps de relaxation semble varier de façon monotone avec la composition des hybrides 80Cn-m et entre les deux valeurs limites des homologues 80Cn correspondants.

Une autre façon de générer des assemblages mixtes pourrait consister à mélanger des polysavons de compositions différentes 45-80Cn pour générer des morphologies autres que cylindriques. On rappelle que les polysavons 45Cn forment des auto-assemblages de morphologie lamellaire dans l'eau. Le comportement en solution du 45C12, notamment en termes de rhéologie, a été étudié et est similaire à celui des 80Cn, mais il se distingue sur deux points. D'une part, les solutions de 45C12 conduisent à des séparations de phase sur une large gamme de concentration et sans ajouter de sel, les gels étudiés en rhéologie se formant à très forte concentration en polymère sont turbides. D'autre part, les réseaux de 45C12 sont aussi des fluides viscoélastiques, mais leurs propriétés rhéologiques sont sensibles au vieillissement. La séparation de phase et l'effet de vieillissement sont réversibles, les solutions peuvent être « rajeunies » après un conditionnement à haute température. Malheureusement, les premiers essais conduits sur des mélanges de 80C12 et 45C12 conduisent à des solutions qui deviennent très rapidement hétérogènes ce qui semble indiquer que les deux polymères n'arrivent pas à créer des assemblages communs.

La possibilité d'élaborer des nano-bâtons chargés positivement offre également de nouvelles pistes. Par exemple, il serait possible de complexer des sels d'or en leur présence de façon à générer des nano-bâtons d'or comme il est déjà rapporté avec des micelles géantes de tensioactifs. La nature polymère de nos auto-assemblages pourrait peut être avoir un impact sur les caractéristiques des nano-bâtons d'or.

Enfin, d'un point de vue applicatif, les résultats de l'étude rhéologique permettent d'envisager une utilisation des polymères 80Cn dans la formulation comme agent texturant, à condition de contrôler la force ionique qui peut induire une séparation de phase. Les mesures en régime non linéaire montrent des propriétés de rhéoépaississement que nous n'avons pas étudiées en détail, avec une viscosification pouvant atteindre jusqu'à 200%. Enfin, les systèmes anisotropes, comme les micelles cylindriques semi-rigides de 80Cn, peuvent être utilisés pour réduire les frictions dans le transport de fluide.

Références

- [1] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", John Wiley & Sons, Ltd, 2003, p. i.
- [2] J. Yang, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 276.
- [3] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, 72, 1525.
- [4] J. N. Israelachvili, "20 - Soft and Biological Structures", in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, J.N. Israelachvili, Ed., Academic Press, San Diego, 2011, p. 535.
- [5] A. Halperin, S. Alexander, *Macromolecules* **1989**, 22, 2403.
- [6] T. Nicolai, O. Colombani, C. Chassenieux, *Soft Matter* **2010**, 6, 3111.
- [7] S. J. Candau, R. Oda, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 183–185, 5.
- [8] J.-F. Berret, "Rheology of Wormlike Micelles: Equilibrium Properties and Shear Banding Transitions
Molecular Gels", R.G. Weiss and P. Terech, Eds., Springer Netherlands, 2006, p. 667.
- [9] C. A. Dreiss, *Soft Matter* **2007**, 3, 956.
- [10] M. E. Cates, S. J. Candau, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1990**, 2, 6869.
- [11] M. E. Cates, *Macromolecules* **1987**, 20, 2289.
- [12] A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott, W. Urbach, *Langmuir* **1993**, 9, 933.
- [13] I. Kadoma, C. Ylitalo, J. van Egmond, *Rheol Acta* **1997**, 36, 1.
- [14] J. F. Berret, J. Appell, G. Porte, *Langmuir* **1993**, 9, 2851.
- [15] S. Candau, J., A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, *J. Phys. IV France* **1993**, 03, C1.
- [16] J. Appell, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, S. J. Candau, *J. Phys. II France* **1992**, 2, 1045.
- [17] R. Zana, *Advances in Colloid and Interface Science* **2002**, 97, 205.
- [18] A. Laschewsky, L. Wattebled, M. Arotçaréna, J.-L. Habib-Jiwan, R. H. Rakotoaly, *Langmuir* **2005**, 21, 7170.
- [19] M. In, V. Bec, O. Aguerre-Chariol, R. Zana, *Langmuir* **1999**, 16, 141.
- [20] D. Danino, Y. Talmon, R. Zana, *Langmuir* **1995**, 11, 1448.
- [21] A. Bernheim-Groswasser, R. Zana, Y. Talmon, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 4005.
- [22] L. Wattebled, A. Laschewsky, *Langmuir* **2007**, 23, 10044.
- [23] F. Kern, F. Lequeux, R. Zana, S. J. Candau, *Langmuir* **1994**, 10, 1714.
- [24] D. Danino, Y. Talmon, H. Levy, G. Beinert, R. Zana, *Science* **1995**, 269, 1420.
- [25] M. In, G. G. Warr, R. Zana, *Physical Review Letters* **1999**, 83, 2278.
- [26] M. In, O. Aguerre-Chariol, R. Zana, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 7747.
- [27] A. Laschewsky, "Molecular concepts, self-organisation and properties of polysoaps
Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR", Springer Berlin / Heidelberg, 1995, p. 1.
- [28] D. Cochin, F. C. De Schryver, A. Laschewsky, J. van Stam, *Langmuir* **2001**, 17, 2579.
- [29] I. Iliopoulos, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1998**, 3, 493.
- [30] H. Dautzenberg, B. Philipp, "Polyelectrolytes: Formation, Characterization, and Application", Hanser Publishers, 1994.
- [31] P. Anton, P. Köberle, A. Laschewsky, *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, 194, 1.
- [32] O. V. Borisov, A. Halperin, *Langmuir* **1995**, 11, 2911.
- [33] C. L. McCormick, Y. Chang, *Macromolecules* **1994**, 27, 2151.

- [34] Y. Chang, C. L. McCormick, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6121.
- [35] P. A. FitzGerald, G. G. Warr, *Advances in Colloid and Interface Science* **2012**, *179–182*, 14.
- [36] M. Summers, J. Eastoe, *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *100–102*, 137.
- [37] K. Nagai, *Trends in Polymer Science* **1996**, *4*, 122.
- [38] K. Nagai, I. Fujii, N. Kuramoto, *Polymer* **1992**, *33*, 3060.
- [39] D. Cochin, F. Candau, R. Zana, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5755.
- [40] D. Cochin, R. Zana, F. Candau, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5765.
- [41] X. Su, Y. Feng, B. Wang, Z. Lu, L. Wei, *Colloid Polym Sci* **2011**, *289*, 101.
- [42] D. Cochin, F. Candau, R. Zana, Y. Talmon, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4220.
- [43] L. B. Shih, E. Y. Sheu, S. H. Chen, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1387.
- [44] P. A. FitzGerald, K. Chatjaroenporn, X. Zhang, G. G. Warr, *Langmuir* **2011**, *27*, 11852.
- [45] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. R. Perez, G. Battaglia, *Nano Today* **2008**, *3*, 38.
- [46] S. J. Holder, N. A. J. M. Sommerdijk, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1018.
- [47] L. Zhang, A. Eisenberg, *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, *9*, 677.
- [48] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5969.
- [49] W. J. Zhang, F. D'Agosto, O. Boyron, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584.
- [50] W. J. Zhang, F. D'Agosto, O. Boyron, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4075.
- [51] W. Zhang, F. D'Agosto, P.-Y. Dugas, J. Rieger, B. Charleux, *Polymer* **2013**, *54*, 2011.
- [52] W. J. Zhang, B. Charleux, P. Cassagnau, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5273.
- [53] W. Zhang, B. Charleux, P. Cassagnau, *Rhéologie* **2013**, *23*, 16.
- [54] W. Zhang, B. Charleux, P. Cassagnau, *Soft Matter* **2013**, *9*, 2197.
- [55] P. Cassagnau, W. Zhang, B. Charleux, *Rheol Acta* **2013**, *52*, 815.
- [56] Y.-Y. Won, H. T. Davis, F. S. Bates, *Science* **1999**, *283*, 960.
- [57] Y.-Y. Won, K. Paso, H. T. Davis, F. S. Bates, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8302.
- [58] S. Jain, F. S. Bates, *Science* **2003**, *300*, 460.
- [59] S. Jain, F. S. Bates, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1511.
- [60] I. W. Hamley, J. S. Pedersen, C. Booth, V. M. Nace, *Langmuir* **2001**, *17*, 6386.
- [61] M. Duval, G. Waton, F. Schosseler, *Langmuir* **2005**, *21*, 4904.
- [62] G. Waton, B. Michels, A. Steyer, F. Schosseler, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2313.
- [63] V. Castelletto, P. Parras, I. W. Hamley, P. Bäverbäck, J. S. Pedersen, P. Panine, *Langmuir* **2007**, *23*, 6896.
- [64] V. V. A. Fernández, N. Tepale, J. G. Álvarez, J. H. Pérez-López, E. R. Maciás, F. Bautista, F. Pignon, Y. Rharbi, R. Gámez-Corrales, O. Manero, J. E. Puig, J. F. A. Soltero, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *336*, 842.
- [65] Y. Rouault, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Polymer Bulletin* **1997**, *39*, 741.
- [66] Y. Deng, Z. Yan, N. Yang, *Colloid Polym Sci* **1999**, *277*, 227.
- [67] X.-a. Fu, S. Qutubuddin, *Langmuir* **2002**, *18*, 5058.
- [68] C. Morel-Limouzin, "Structuration en solution de polymères amphiphiles très hydrophobes cationiques : Latex, vésicules, lamelles.", Université Paris VI, Paris, 2004.
- [69] C. Limouzin-Morel, F. Dutertre, W. Moussa, C. Gaillard, I. Iliopoulos, D. Bendejacq, T. Nicolai, C. Chassenieux, *Soft Matter* **2013**, *9*, 8931.
- [70] M. Manguian, M. Save, C. Chassenieux, B. Charleux, *Colloid Polym Sci* **2005**, *284*, 142.
- [71] W. Moussa, "Etude multi-échelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne", Université du Maine, Le Mans, 2010.

- [72] M. Manguian, "Synthèses de copolymères amphiphiles cationiques par polymérisation radicalaire contrôlée. Etudes de quelques propriétés en milieu aqueux.", Université Paris VI, Paris, 2005.
- [73] A. Dazzazi, Y. Coppel, M. In, C. Chassenieux, P. Mascalchi, L. Salome, A. Bouhaouss, M. L. Kahn, F. Gauffre, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 2158.
- [74] N. D. Koromilas, G. C. Lainioti, E. K. Oikonomou, G. Bokias, J. K. Kallitsis, *European Polymer Journal* **2014**, *54*, 39.
- [75] C. Chassenieux, J. Fundin, G. Ducouret, I. Iliopoulos, *Journal of Molecular Structure* **2000**, *554*, 99.
- [76] D. Espinat, "Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux", in *Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*, TECHNIP, Ed., 1992.
- [77] J. P. Patterson, M. P. Robin, C. Chassenieux, O. Colombani, R. K. O'Reilly, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 2412.
- [78] W. Brown, "Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications", in *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, W. Brown, Ed., 1993.
- [79] S. Broersma, *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *32*, 1632.
- [80] S. Broersma, *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *32*, 1626.
- [81] L.L.B., "Documentation : Le Laboratoire Léon Brillouin", 1999.
- [82] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, *3*, 26.
- [83] P. Coussot, J. L. Grossiord, "*Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*", EDP Sciences, 2002.
- [84] G. Couarraze, J. L. Grossiord, "*Initiation à la rhéologie*", Lavoisier - Tec & Doc, 1991.
- [85] S. McQueenmason, D. J. Cosgrove, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1994**, *91*, 6574.
- [86] C. Tanford, *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 3020.
- [87] J. Prince E. Rouse, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1272.
- [88] A. R. Khokhlov, K. A. Khachaturian, *Polymer* **1982**, *23*, 1742.
- [89] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, D. Whittlestone, *Journal of Rheology (1978-present)* **1993**, *37*, 695.
- [90] F. Petit, "Etude du comportement de polyelectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes", Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1996, p. Thèse de doctorat/.
- [91] M. J. Rosen, A. W. Cohen, M. Dahanayake, X. Y. Hua, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 541.

Thèse de Doctorat

Fabien DUTERTRE

Structures et propriétés rhéologiques d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne

Structures and rheological properties of cationic amphiphilic comb-like copolymers self-assemblies

Résumé

Une famille de copolyélectrolytes amphiphiles en peigne (polysavon) composés de styrène (unité hydrophobe) et de chlorométhylstyrène quaternisé par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle longue (unité tensioactive) a été étudiée. Dans l'eau, les chaînes polymères forment des auto-assemblages dont la morphologie dépend de la fraction en unité tensioactive. Pour une composition de 80 %mole de ces dernières, les micelles ont une forme cylindrique ce qui au niveau macroscopique se traduit par des propriétés rhéologiques intéressantes. L'objectif principal de cette thèse a consisté à caractériser les propriétés rhéologiques et structurales des auto-assemblages cylindriques, puis de les corrélés à la structure chimique du polysavon.

L'étude structurale, par diffusion de rayonnement (Lumière et Neutrons) et microscopie (Cryo-TEM), a montré que la longueur des cylindres croît avec la concentration. La présence de défauts hydrophobes à la surface des micelles induit des branchements entre les cylindres, et conduit à la formation d'un réseau. L'écrantage des charges par l'ajout de sel, augmente le nombre de jonctions et favorise la percolation, jusqu'à une séparation de phase.

L'étude rhéologique de ces réseaux montre des propriétés viscoélastiques, caractérisées par une distribution relativement étroite des temps de relaxation. Le processus de relaxation d'une contrainte macroscopique est attribué à un mécanisme de cassure/recombinaison des micelles et des jonctions. La variation de la longueur de la chaîne alkyle greffée ou l'ajout d'un tensioactif neutre permet de modifier le temps de relaxation des réseaux sur plusieurs ordres de grandeur.

Mots clés

Polymère, polysavon, amphiphile, auto-assemblage, micelle géante, réseaux, viscoélastique, rhéologie, diffusion de la lumière, diffusion des neutrons.

Abstract

Comb-like amphiphilic copolyelectrolytes (polysoap) based on styrene (hydrophobic unit) and N,N dimethylalkyl(vinylbenzyl)ammonium chloride (surfactant-like unit) have been studied. In aqueous solution, the comonomer ratio influences the morphology of the self-assemblies displayed by these polymers. For a composition of 80 %mol of the surfactant-like unit, the micelles have a cylindrical shape; such topology displays interesting rheological properties at the macroscopic scale. The main goal of this thesis has consisted in characterizing the rheological and structural properties of these self-assembly, in order to correlate them with the chemical structure of the polysoaps.

The structural study, with scattering techniques (Light and Neutron) and Cryo-microscopy, have shown that the cylindrical micelles grow in length with increasing polymer concentration and display some hydrophobic defects at their interface which induce their connection leading to the formation of a network. Addition of salt screens cationic charges, increases the density of junction, and leads to a phase separation.

Branched cylindrical micelles networks display viscoelastic behaviors, with a narrow distribution of relaxation times. Break-up of the micelles and of the junctions accounts for the origin of the relaxation. Increasing the length of the alkyl side chain affects as well as adding a neutral surfactant affects deeply the relaxation time of the gels.

Key Words

Polymer, polysoap, amphiphilic, self-assembly, giant micelle, network, viscoelastic, rheology, light scattering, neutron scattering