



HAL
open science

Floculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux

Yasine Sakhawoth

► **To cite this version:**

Yasine Sakhawoth. Floculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066195 . tel-01758928v2

HAL Id: tel-01758928

<https://theses.hal.science/tel-01758928v2>

Submitted on 26 Apr 2018

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

Pour l'obtention du grade de Docteur
de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Floculation – Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux

Yasine Sakhawoth

Directrice de thèse : Natalie Malikova

Thèse soutenue le 03 octobre 2017

Membres du jury :

Mme.	Vanessa	Prevot	Rapporteur
M.	Jérôme	Combet	Rapporteur
Mme.	Hélène	Pernot	Examineur
Mme.	Sophie	Combet	Examineur
M.	François	Ribot	Examineur
M.	Miha	Luksic	Examineur
M.	Laurent	Michot	Co-encadrant
Mme.	Natalie	Malikova	Directrice de thèse

Remerciements

Par ces quelques mots, je vais maintenant pouvoir exprimer ma gratitude envers les personnes qui ont participé à cette thèse mais aussi les personnes qui ont partagé mon quotidien durant ces 3 années de thèse.

Je tiens à remercier Hélène Pernot d'avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je remercie Vanessa Prevot ainsi que Jérôme Combet d'avoir pris le temps de rapporter mon travail. Sophie Combet, merci d'avoir accepté de faire partie de ce jury et merci pour le temps que tu as passé à m'aider lors des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ainsi que tous les conseils que tu as pu me donner. Je remercie également François Ribot ainsi que Miha Luksic d'avoir fait partie de ce jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude envers Pierre Levitz, directeur du laboratoire PHENIX, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire. Merci aussi pour avoir participé à l'encadrement de cette thèse. Pierre est pour moi un grand scientifique et c'était donc un honneur de pouvoir travailler avec vous. De plus, Pierre n'a jamais hésité à donner de son temps malgré sa fonction au laboratoire. Je souhaite maintenant remercier Lauren Michot, qui a co-encadré cette thèse. Laurent est une personne qui pour moi est un puit de science, tout comme Pierre. Merci pour tout le temps que tu m'as consacré afin de pouvoir faire avancer mon travail. Merci pour m'avoir transmis un peu de ton savoir sur les expériences de diffusion. Laurent m'a contaminé et m'a transmis sa passion pour les expériences en synchrotron.

Un énorme merci à ma directrice de thèse, Natalie Malikova, de m'avoir fait confiance pendant ces 3 ans. Tu as toujours été présente pour moi et surtout, tu m'as appris énormément de choses. Pour un doctorant, il est extrêmement agréable de pouvoir compter sur une directrice de thèse comme toi. Merci pour tout le temps que tu m'as consacré. Merci pour tous tes précieux conseils et ton investissement lors des expériences de diffusion. Cette nouvelle passion pour les expériences en synchrotron c'est aussi grâce à toi.

Je tiens à remercier Anne-Laure Rollet qui a énormément contribué à ce travail. Merci pour tout le temps que tu m'as consacré. Je fais référence à toutes ses journées à faire des expériences de RMN, de diffusion de neutrons et rayons X (LLB et ESRF), en Pologne pour la relaxométrie mais aussi en Slovénie, où encore une fois, tu as pu me donner de précieux

conseils. Il est donc facile de s'apercevoir qu'Anne-Laure a grandement participé à ces 3 années de thèse.

Je remercie Juliette pour tous ses conseils en synthèse des ionènes mais aussi pour le temps que tu as passé à m'aider en diffusion de neutrons au LLB. Merci pour ta bonne humeur quotidienne qui résonne dans le laboratoire. Merci Ali, mon père spirituel au laboratoire. Merci de m'avoir poussé à faire une thèse. Sans toi, je n'en serai peut-être pas là aujourd'hui.

Merci à Fabrice Cousin, pour ses conseils mais aussi d'avoir réalisé quelques expériences en diffusion de neutrons qui m'ont beaucoup aidé. Merci à José Teixeira pour ses conseils au LLB. Je remercie également Patrick Davidson pour ses conseils et son aide lors des expériences à l'ESRF. Merci à Daniel Hermida Merino pour son aide au synchrotron. Merci à Jean Michel Guigner pour les expériences en cryo-tem. Merci aussi à Emmanuel Aubry pour toutes les analyses en TOC et sa gentillesse.

Je souhaite remercier Nadia, qui a commencé cette thèse en même temps que moi, partagé le même bureau et que je connais depuis le master. Merci d'avoir été une amie fidèle durant tout ce temps. Merci de m'avoir supporté. Merci d'avoir été là quand il le fallait. Ton soutien a toujours été au rendez-vous dans les bons et mauvais moments de la thèse. J'ai eu la chance de t'avoir comme amie et je suis sûr que cela sera le cas même après. Je suis sûr que cette thèse n'aurait pas pu se faire dans d'aussi bonnes conditions si tu n'avais pas été là !

Je tiens à remercier Aude, qui est un peu comme ma sœur au laboratoire. J'ai découvert une très belle personne et qui était toujours contente quand elle me voyait et c'était réciproque ! Merci pour tout, sans toi, mon quotidien n'aurait pas pu être aussi bien. Merci vraiment, ma fidèle amie.

Un merci spécial pour mon ami Gérard Guillard, que j'ai pu rencontrer dès le début de cette thèse. Depuis le jour où tu es venu vers moi pour sympathiser, tu es devenu mon plus fidèle ami ! Sache que cette thèse n'aurait pas du tout été la même si tu n'avais pas été là. Il est très difficile d'exprimer tous les moments qu'on a pu partager par écrit mais tu sais déjà qu'on a fait les 400 coups durant ces 3 ans, en dehors du laboratoire.

Merci à Jamoowantee d'avoir été une amie sur qui on peut compter. Tu as toujours été là et surtout, tu m'as toujours donné de très bons conseils ! Une fois de plus, cette thèse n'aurait pas pu se faire dans d'aussi bonnes conditions sans toi. Merci également à Nebewia, qui a largement contribué à mon quotidien au laboratoire. Merci pour ta bonne humeur et

tous les moments qu'on a pu partager. Je n'oublierai jamais tout ce que je t'ai fait subir ! Merci d'avoir été là quand il le fallait et j'ai vraiment découvert une personne formidable.

Merci à toi Sofia pour toute ton aide mais aussi d'avoir partagé mon quotidien. On aime bien se chamailler mais au fond tu sais que je t'apprécie énormément ! Je remercie Blandine (Dine-Blan) d'avoir été une très bonne amie. Tu es toujours souriante et agréable donc ne change pas ! Merci pour tout Dine-blan. Merci Esther pour tous les moments qu'on a pu partager. J'ai une fois de plus fait la rencontre d'une amie sincère. Merci Jérôme pour tous tes conseils et ta bonne humeur.

Merci Amandine pour toutes ces discussions et l'aide que tu as pu m'apporter. Merci Sandrine, ma maman du laboratoire. J'avoue que tu es une personne vraiment formidable. Merci Ana d'avoir toujours été gentille et agréable avec moi. Merci Cécile et Laurent Gaillon pour votre gentillesse et votre bonne humeur au laboratoire. Merci Véronique pour toute ton aide. Merci à Christine, Delphine, Agnès, Sébastien, Sophie, Frédéric, Karol, Charlotte, Yoann, Emilie. Je tiens également à remercier Pauline S, Pauline B, Wilfried, Clarisse, Antonin, Clément Guibert, Clément Cousin, Jean-Baptiste, Agathe, Marie, Seb, Stéphane, Nicolas, Damien, Didier, Vincent, Véronica, Emmanuelle, Guillaume, Caterina, Adelchi, Vivien, Nidhal, Anastasia, Nathaly, David, José, Benjamin et Serge. Merci vraiment à tout le laboratoire PHENIX.

Enfin, merci à ma famille et mes amis qui m'ont supporté durant ces 3 ans.

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Généralités

I- Les argiles	8
I.1- La structure des argiles.....	8
I.1.1- La couche tétraédrique	8
I.1.2- La couche octaédrique	9
I.1.3- Classification des Phyllosilicates.....	9
I.1.4- Les Phyllosilicates 2:1	11
I.1.5- La capacité d'échange cationique (CEC).....	12
I.1.6- Hydratation des smectites.....	12
I.1.7- Stabilité colloïdale	14
II- Les polyélectrolytes	17
II.1- Quelques caractéristiques physiques.....	18
II.1.1- Condensation des contre-ions.....	18
II.1.2- Longueur de persistance et longueur de Debye.....	20
II.2- Qualité du solvant	22
II.3- Cas des polyélectrolytes faiblement chargés.....	22
II.4- Interactions entre chaînes : solution semi-diluée	23
III- Flocculation des argiles	24
III.1- Introduction à la flocculation	25
III.2- Flocculation par ajout de sel	26
III.2.1- Déstabilisation d'une suspension colloïdale.....	26
III.2.2- La concentration critique de coagulation (CCC)	27
III.2.3- Structure des agrégats.....	27
III.2.4- Influence des cations	29
III.3- Flocculation par des polyélectrolytes	30
III.3.1- Adsorption des polyélectrolytes sur une surface chargée	30
III.3.2- Quantité optimale de polyélectrolyte	32
III.3.3- Potentiel zêta	33
III.3.4- Mécanismes mis en jeu lors de la flocculation.....	34
III.3.5- Densité des agrégats	38
Références:	40

Chapitre II : Présentation du système

I- La suspension d'argile	47
II- Les polyélectrolytes	48
Références :	55

Chapitre III : Les grands instruments

I- La diffusion aux petits angles	59
I.1- Principe	59
I.2- La section efficace de diffusion	62
I.3- Diffusion de rayons X aux petits angles.....	62
I.4- Diffusion de neutrons aux petits angles.....	65
I.4.1- Le neutron	66
I.4.2- Interaction d'un neutron avec des particules.....	67
I.5- Cas d'une solution diluée	72
I.6- Particules corrélées	73
I.7- Cas d'une suspension de montmorillonite	74
II- La résonance magnétique nucléaire	75
II.1- Quelques bases théoriques	76
II.2- Mesure du coefficient d'autodiffusion.....	78
Références :	81

Chapitre IV : Flocculation des argiles par les polyélectrolytes

I- Caractérisation de la flocculation.....	87
I.1- Protocole	87
I.2- Description des mesures	90
I.3- Effet de la densité de charge des chaînes.....	92
I.4- Effet du paramètre de la taille	99
I.4.1- Influence de la taille des particules d'argile	99
I.4.2- Effet de la longueur des chaînes.....	101
II- Etude de la structure des agrégats par SAXS	105
II.1- Déroulement des expériences	105
II.2- Influence de la densité de charge sur la structure des agrégats.....	108
II.3- Variation du volume de floccs	117
II.4- Influence de la longueur de chaîne sur la structure des agrégats	118
II.5- Evolution de la structure des agrégats en fonction de la quantité de polyélectrolyte.....	120
II.6- Influence de la concentration en argile sur la structure des agrégats	125
II.7- Influence de la taille des plaquettes sur la structure des agrégats.....	131
II.8- Etude cinétique de la flocculation	135
III- Etude de la conformation des chaînes dans les agrégats.....	136
Références :	142

Chapitre V : Effet spécifique des ions sur les ionènes

I- Introduction.....	148
I.1- Caractéristique des polyélectrolytes en diffusion de neutrons aux petits angles	148

I.2- Effet spécifique des ions sur les ionènes	149
I.3- Série de Hofmeister	150
I.4- Préparation des échantillons	151
II- Etude du comportement des ionènes en fonction des contre-ions	152
II.1- Influence de la concentration en polyélectrolytes sur la dynamique des chaînes	153
II.1.1- Effet des halogénures	153
II.1.2- Effet des halogénures en fonction de la densité de charge des ionènes	162
II.1.3- Effet des contre-ions divalents	166
II.2- Compétition entre deux contre-ions	170
II.2.1- Compétition entre F^- et Br^-	170
II.2.2- Compétition entre F^- et $C_2O_4^{2-}$	175
Références :	179
Conclusion	181

Introduction

La floculation est un processus que l'on retrouve dans de nombreuses applications comme la purification de l'eau, la fabrication du papier, le traitement des minéraux et les produits cosmétiques. La compréhension du mécanisme de floculation est d'une grande importance si l'on souhaite l'optimiser dans des applications industrielles. La floculation est un phénomène qui déstabilise une suspension colloïdale par ajout d'un agent floculant. Il en résulte la formation d'agrégats accompagnée d'une sédimentation des particules. Cela permet d'avoir une séparation solide-liquide et c'est ce principe que l'on retrouve dans le traitement des eaux usées pour éliminer les impuretés.

Dans le cas de suspensions de particules chargées, le moyen le plus simple pour induire la floculation est d'augmenter la force ionique en ajoutant des électrolytes. Cependant, il a été montré que l'utilisation de polymères et plus particulièrement de polyélectrolytes comme agent floculant est généralement plus efficace. La floculation de particules par des polyélectrolytes implique des mécanismes d'agrégation qui vont au-delà d'un simple écrantage de charges, que l'on retrouve dans le cas d'ajout d'un électrolyte. Les mécanismes généraux de floculation induite par des polyélectrolytes sont :

- La floculation par pontage
- La floculation par patch de particules
- La floculation par déplétion

Le but de cette thèse est d'étudier la floculation dans un système modèle. Dans ce système, les particules proviennent d'une suspension colloïdale d'argile (chargée négativement) et l'agent floculant que nous utilisons sont des polyélectrolytes cationiques appelés ionènes. Dans la littérature, la majorité des études portant sur la floculation concernent des particules sphériques. Peu de modèles sont proposés pour les particules anisotropes. C'est pour cela que nous nous intéressons aux particules d'argile qui sont de forme plaquettaire. Il s'agit de particules colloïdales naturelles et abondantes. L'argile utilisée dans notre système modèle est la montmorillonite du Wyoming.

Les ionènes peuvent être considérés comme des polyélectrolytes modèles en raison de leur structure chimique simple, sans groupe latérale au niveau des chaînes et surtout, une densité de charge régulière et modulable. Cette dernière caractéristique est rare dans le domaine des polyélectrolytes, où en général, la répartition des charges est aléatoire le long de la chaîne. Les ionènes sont des polyélectrolytes cationiques composés d'ammonium quaternaire. Ces sites sont les centres chargés de la chaîne et ils sont séparés par une chaîne carbonée composé uniquement de $-CH_2$. Les ionènes ont déjà été étudiés comme agents antibactérien, détecteur d'humidité, template dans la synthèse de silice mésoporeuse, etc...

Ce système modèle nous a permis d'étudier la floculation de particules d'argile en modulant différents paramètres tels que la densité de charge des chaînes, la taille des particules et la longueur des chaînes en utilisant un polyélectrolyte commercial (poly(chlorure de diallyldiméthylammonium)).

Ce manuscrit se présente de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, nous avons abordé les caractéristiques physiques et chimiques des différents composants qui constituent notre système : les argiles et les polyélectrolytes. Nous avons ensuite discuté de la floculation de particules d'argile. Ce dernier point permet de présenter la floculation par ajout de sel puis la floculation par ajout de polyélectrolyte. Les différents mécanismes de floculation y seront présentés.
- Le second chapitre est une présentation de notre système modèle. Il permet tout d'abord de définir les caractéristiques de l'argile que nous avons utilisé tout au long de cette thèse. Ensuite, le protocole expérimental des ionènes que nous avons synthétisé au laboratoire y sera décrite.
- Dans le troisième chapitre, nous avons décrit le principe théorique des grands instruments utilisés dans cette thèse. Il s'agit de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

- Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la floculation. Les paramètres que l'on a modulés sont la densité de charge des polyélectrolytes, la longueur des chaînes, la taille des particules et la concentration en argile. Dans un premier temps, nous avons identifié les conditions de floculation optimale selon les paramètres que l'on a modulé. Ensuite, nous avons discuté des mécanismes de floculation mis en jeu. Puis, nous avons étudié l'influence de ces différents paramètres sur la structure des agrégats au moyen de la diffusion des rayons X aux petits angles. Nous nous sommes également intéressés à la conformation des chaînes au sein des agrégats. Pour cela, nous avons utilisé la diffusion de neutrons aux petits angles.
- Le cinquième chapitre est une étude qui porte sur le comportement des ionènes en solution aqueuse. De précédentes études ont montré qu'il existe un effet spécifique des contre-ions sur les ionènes. Pour aller plus loin, nous avons étudié la dynamique des chaînes et des contre-ions dans l'eau au moyen de la diffusion de neutrons aux petits angles ainsi que la RMN. Dans cette étude, nous avons modulé différents paramètres comme la densité de charge des ionènes, la nature des contre-ions et la concentration en chaîne. De plus, nous avons étudié la compétition entre deux contre-ions de nature différente au sein d'une même chaîne.

Chapitre I :

Généralités

Chapitre I :

I- Les argiles	8
I.1- La structure des argiles	8
I.1.1- La couche tétraédrique	8
I.1.2- La couche octaédrique	9
I.1.3- Classification des Phyllosilicates.....	9
I.1.4- Les Phyllosilicates 2:1	11
I.1.5- La capacité d'échange cationique (CEC).....	12
I.1.6- Hydratation des smectites.....	12
I.1.7- Stabilité colloïdale	14
II- Les polyélectrolytes	17
II.1- Quelques caractéristiques physiques	18
II.1.1- Condensation des contre-ions.....	18
II.1.2- Longueur de persistance et longueur de Debye.....	20
II.2- Qualité du solvant	22
II.3- Cas des polyélectrolytes faiblement chargés	22
II.4- Interactions entre chaînes : solution semi-diluée	23
III- Flocculation des argiles	24
III.1- Introduction à la flocculation	25
III.2- Flocculation par ajout de sel	26
III.2.1- Déstabilisation d'une suspension colloïdale.....	26
III.2.2- La concentration critique de coagulation (CCC)	27
III.2.3- Structure des agrégats.....	27
III.2.4- Influence des cations	29
III.3- Flocculation par des polyélectrolytes	30
III.3.1- Adsorption des polyélectrolytes sur une surface chargée	30
III.3.2- Quantité optimale de polyélectrolyte	32
III.3.3- Potentiel zêta	33
III.3.4- Mécanismes mis en jeu lors de la flocculation.....	34
III.3.5- Densité des agrégats	38
Références:	40

Liste des figures :

Figure I-1. Structure de la couche tétraédrique. 1) O_2^- apical ; 2) Cavité tétraédrique ; 3) O_2^- basal.	9
Figure I-2. Structure de la couche octaédrique. 1) O_2^- ou OH^- ; 2) Cavité octaédrique	9
Figure I-3. Empilement de type TOT des smectites.....	12
Figure I-4. Représentation de la double couche diffuse ainsi que l'évolution du potentiel électrique avec la distance par rapport à une surface chargée en solution.	15
Figure I-5. Modèle DLVO.	17
Figure I-6. Régime dilué lorsque $c < c^*$; Interpénétration des chaînes lorsque $c = c^*$; Régime semi-dilué lorsque $c > c^*$	18
Figure I-7. Evolution de la charge effective en fonction de la charge chimique des polyélectrolytes.	20

Figure I-8. Schéma d'un alignement de blobs électrostatiques de taille ξ_e et de longueur totale L.	23
Figure I-9. Réseau de chaînes formé par interpénétration, laissant apparaître une longueur de corrélation ξ	24
Figure I-10. Mécanisme général de floculation des particules dans l'eau par l'ajout d'un agent floculant.	26
Figure I-11. Mode d'association de plaquettes d'argile en solution. A) Association face-côté (FC) B) Association côté-côté (CC) C) Association face-face (FF)	28
Figure I-12. Adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface chargée laissant apparaître des trains, des boucles et des queues.	31
Figure I-13. Adsorption d'une chaîne de polyélectrolyte (en gras) sur une surface où il y a déjà des polyélectrolytes adsorbés sur une surface chargée. L'adsorption se fera sur les sites disponibles en ajustant sa configuration pour l'adsorption se fasse.	32
Figure I-14. Modèle de floculation par pontage des particules.	35
Figure I-15. Re-conformation des chaînes après adsorption, augmentant ainsi le nombre de monomères adsorbés.....	36
Figure I-16. Modèle de floculation par neutralisation de charge. En surface apparaît des patches électrostatiques positifs et des surfaces négatives où il n'y a pas de polyélectrolytes adsorbés.	37
Figure I-17. Exemple de structure d'agrégat de particules sphériques en solution. Ces agrégats sont constitués d'agrégats primaires qui s'assemblent entre eux pour former des agrégats secondaires.	39

Ce premier chapitre est composé de 3 parties. La première partie porte sur la structure des argiles et leur comportement en milieu aqueux. La seconde partie aborde de la même façon la structure des polyélectrolytes en solution aqueuse et la dernière partie traite de la floculation d'argiles par différentes méthodes.

I- Les argiles

Les argiles sont des minéraux naturels présents dans la majorité des sols. On peut les distinguer par leurs compositions chimiques et leurs structures. Toutefois, les argiles naturelles sont très hétérogènes en composition. Les argiles sont utilisées par les humains depuis l'antiquité et sont essentielles dans la vie de tous les jours. On les retrouve dans les céramiques, le plastique, la peinture, le papier et les cosmétiques. Au niveau scientifique, les argiles sont assez pluridisciplinaires et dans cette partie, nous allons principalement nous intéresser à la structure des argiles, leurs charges, leurs propriétés et les interactions mises en jeu.

I.1- La structure des argiles

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates décrivant une structure en feuillet comme son nom d'origine grec l'indique (« phyllon » signifie feuille)^[1]. Les feuillets des phyllosilicates sont composés d'un empilement de couches de composition chimiques différentes : couche tétraédrique (T) et octaédrique (O)^[2].

I.1.1- La couche tétraédrique

Cette couche de coordinence 4 est composée de tétraèdres occupés par des cations Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Les tétraèdres sont liés entre eux par les trois oxygènes basaux. Le quatrième oxygène restant libre est appelé oxygène apical. La mise en commun des oxygènes basaux décrit des cavités hexagonales. De ce fait, les oxygènes apicaux se retrouvent tous du même côté du plan (figure I-1)^[3].

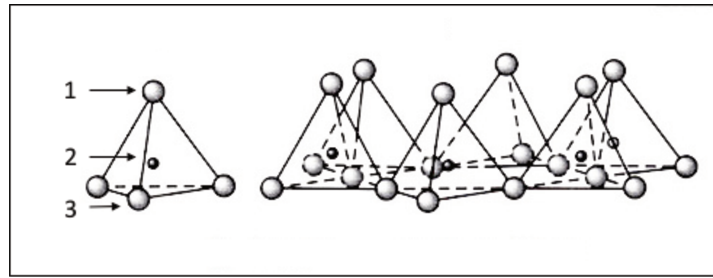


Figure I-0-1. Structure de la couche tétraédrique. 1) O_2^- apical ; 2) Cavité tétraédrique ; 3) O_2^- basal.

I.1.2- La couche octaédrique

La couche octaédrique (O) est composée d'octaèdres dont les sommets sont soit des oxygènes ou des hydroxyles. Ces octaèdres sont occupés par un cation central comme Al^{3+} ou Fe^{3+} mais encore Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Les octaèdres sont liés entre eux par tous les sommets contrairement à la couche tétraédrique. Lorsque le cation central est divalent, les anions (O^{2-} et HO^-) sont liés à trois cations et la couche est dite trioctaédrique. Lorsque le cation central est trivalent, les anions sont liés à deux cations et la couche est dite dioctaédrique (figure I-2)^[4].

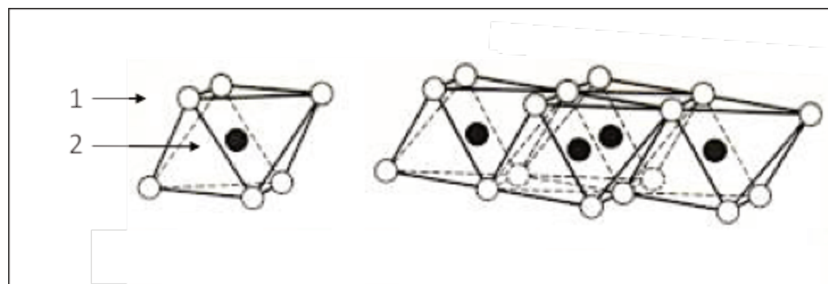


Figure I-0-2. Structure de la couche octaédrique. 1) O_2^- ou OH^- ; 2) Cavité octaédrique

I.1.3- Classification des Phyllosilicates

La formation des Phyllosilicates se fait par l'assemblage des couches tétraédriques et octaédriques. On distingue les Phyllosilicates par l'empilement des couches O et T, l'occupation des sites octaédriques, le taux de substitutions. En effet, des substitutions peuvent avoir lieu dans la couche tétraédrique (Si^{4+} par des ions trivalents comme Al^{3+}) ou

dans la couche octaédrique (Al^{3+} par des ions divalents comme Mg^{2+}). Tous ces points mènent à une nomenclature visant à classer les différents phyllosilicates selon le type d'empilement des couches.

- La structure 1 :1 (TO) est formée par l'empilement d'une couche (T) et d'une couche (O).
- La structure 2 :1 (TOT) est composée d'une couche (O) entourée de deux couches (T). Des charges négatives apparaissent lorsque des substitutions isomorphiques ont lieu : Si^{4+} est substitué par Al^{3+} dans la couche (T) et Al^{3+} est substitué par Mg^{2+} dans la couche (O). Ces charges sont ainsi compensées par des cations situés dans l'espace interfoliaire, qui est la cavité entre deux feuillets (figure I-3).
- La structure 2 :1 :1 (TOTO) est comparable aux Phyllosilicates 2 :1 où l'on retrouve une alternance de couches TOT et une couche octaédrique interfoliaire.

Ces différentes structures sont représentées dans le tableau I-1. On y retrouve les minéraux associés à ces structures, le nombre de charges par maille.

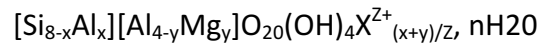
Structure	Charge par maille	Minéraux Dioctaédriques	Minéraux Trioctaédriques
1:1	0	Kaolinite	Antigorite, Antigorite
2:1	Smectites		
	0	Pyrophyllite	Talc
	0.2-0.6	Montmorillonite	Hectorite
		Beidellite	Saponite
	0.6-0.9	Vermiculites	Vermiculites
	0.9	Illite	
	Micas		
	1	Muscovite	Phlogopite
2	Margarite		
2:1:1	Chlorites		
	Charge variable	Donbassite	Chamosite

Tableau I-1. Classification des phyllosilicates selon leurs structures.

I.1.4- Les Phyllosilicates 2:1

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés seulement aux Phyllosilicates 2:1 et plus précisément aux smectites dioctaédriques. Ainsi, nous nous focaliserons sur ce type d'argile.

Rappelons que la structure des Phyllosilicates 2:1 est composée d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques. Les minéraux les plus importants dans la famille des Smectites sont la Montmorillonite, la Beidellite et la Saponite. La charge négative présente dans les feuillets est due aux substitutions qui ont lieu majoritairement dans la couche octaédrique pour la Montmorillonite et dans la couche tétraédrique pour la Beidellite. Dans le cas de la Montmorillonite, la substitution d'un cation trivalent par un divalent dans la couche tétraédrique va induire la présence de charges négatives dans les feuillets. Ces charges permanentes sont compensées par des cations dans l'espace interfoliaire. La formule générale des smectites dioctaédriques s'écrit de la manière suivante^[5] :



X désigne la nature des cations interfoliaires, x et y désignent le taux de substitution dans les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement.

Au niveau des dimensions, l'épaisseur d'un feuillet est d'environ 1nm pour une longueur pouvant aller jusqu'à 1 µm. La charge est ainsi localisée sur toute la surface basale.

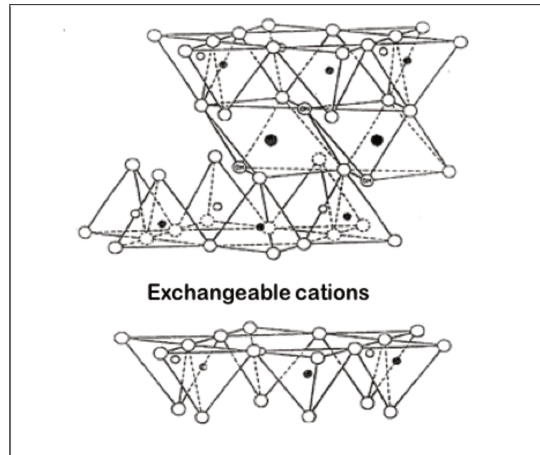


Figure I-0-3. Empilement de type TOT des smectites.

I.1.5- La capacité d'échange cationique (CEC)

Toujours dans le cas des smectites, les feuillets étant chargés négativement, l'électroneutralité est assurée par la présence de cations interfoliaires. La quantité de cations interfoliaires est donnée par la capacité d'échange cationique (CEC). On peut assimiler cette grandeur au nombre de sites accessibles aux cations et elle peut être déterminée expérimentalement^[6]. Il existe plusieurs méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique et elles sont basées sur l'échange des cations compensateurs. Par exemple, il est possible de saturer l'argile avec des ions NH_4^+ et la quantité d'ions ammonium adsorbée est déterminée par spectrophotométrie^[7]. La CEC est exprimée en centimol de charges positives par kilogramme d'argile. L'unité traditionnelle utilisée est le mEq pour 100 g d'argile.

I.1.6- Hydratation des smectites

Les smectites ont la particularité d'être des argiles gonflantes. Cela signifie qu'en présence d'eau, il y a écartement des feuillets par entrée d'eau dans l'espace interfoliaire. L'hydratation des feuillets dépend de plusieurs facteurs comme l'hydratation des cations interfoliaires et l'interaction de la surface argileuse avec les molécules d'eau et les cations interfoliaires^{[8][9]}.

L'intercalation de l'eau entre les feuillets induit une augmentation de la distance interlamellaire que l'on peut appeler la distance basale d_{001} . Cette distance basale peut être déterminée par DRX^[10] ou encore diffraction des neutrons^[11]. De plus, cette distance peut évoluer selon les différents états d'hydratation. En effet, Cebula et al.^[11] ont montré par diffraction de neutrons que pour une montmorillonite au sodium, les distances basales pour une, deux et trois couches d'eau sont de 12, 15 et 18 Å respectivement. De plus, il est intéressant de noter que par simulation, ces résultats concordent bien avec les expériences^[12]. La nature du cation interfoliaire a un impact sur le gonflement des smectites. En effet, des études ont montré qu'il existe deux groupes de cations compensateurs. Le premier contient les cations qui permettent d'obtenir un fort gonflement de l'espace interfoliaire et qui présentent de bonnes propriétés d'hydratation : Na^+ , Li^+ . Le deuxième groupe renseigne les cations qui permettent un gonflement limité et donc une hydratation limitée à quelques couches d'eau (entre 2 et 4) : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ^{[13]-[19]}. L'énergie d'hydratation est donc un facteur à prendre en compte au niveau du gonflement des smectites.

Selon le contre-ion associé à la smectite, il existe deux types de gonflement : Le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

I.1.6.1- Le gonflement cristallin

Considérons une smectite à l'état sec. La cohésion des feuillets est assurée par un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques existant entre les feuillets chargés et les cations interfoliaires. En milieu aqueux, les molécules d'eau vont pénétrer dans l'espace interfoliaire et l'énergie d'hydratation des cations va rompre cet équilibre et donc induire l'écartement entre les feuillets. Il en résulte la formation de différents états d'hydratation^{[10][20][21]}. Il peut en effet y avoir entre une et quatre couches d'eau entre les feuillets. L'écartement entre les feuillets est d'autant plus faible que le rayon du cation hydraté est petit. Ceci correspond au gonflement cristallin et nous pouvons citer comme exemple la montmorillonite-Ca où le phénomène de gonflement est réduit à ce mécanisme.

I.1.6.2- Le gonflement osmotique

Selon la teneur en eau, la Montmorillonite-Na passe par le gonflement cristallin mais lorsque cette quantité augmente, le gonflement osmotique apparaît. Une fois hydratés, les ions sodium situés dans l'espace interfoliaire deviennent mobiles et par différence de concentration de Na^+ dans l'espace interfoliaire et dans la solution externe, l'eau de la solution externe à l'espace interfoliaire va entrer dans la cavité afin de combler cette différence de pression osmotique^[22]. De ce fait, l'insertion de l'eau va au-delà de 4 couches et se traduit soit par une augmentation de la distance interlamellaire à 30Å et au-delà^{[23]–[26]} ou alors pour la montmorillonite-Na, par une dispersion des feuillets. A ce stade, les cations sont très mobiles et se distribuent autour de la surface des feuillets et forment ainsi la double couche diffuse.

I.1.7- Stabilité colloïdale

Dans le cas du gonflement osmotique où les cations sont monovalents, il est important de comprendre les différentes interactions permettant d'avoir une stabilité colloïdale dans une suspension d'argile. Nous allons donc aborder les paramètres affectant cette stabilité.

Cette stabilité dans l'eau repose sur les répulsions entre les doubles couches diffuses des feuillets. La stabilité colloïdale des particules chargées repose sur le modèle de la double couche diffuse électrique et la théorie Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO). Ils permettent d'avoir une meilleure compréhension des interactions entre les feuillets.

I.1.7.1- La double couche diffuse

Considérons toujours le cas de la montmorillonite-Na. Les feuillets sont chargés négativement et en surface, ils sont en interactions avec les cations interfoliaires. La population des cations en surface peut être séparée en deux couches. La première couche correspond à la couche de Stern. Dans cette couche, les cations sont liés à la surface et ne sont pas mobiles. La seconde couche est la couche diffuse. Dans cette couche, les cations sont au voisinage de la surface mais ils sont mobiles^{[27][28]}. La séparation entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan d'Helmoltz ou plan de cisaillement. C'est l'ensemble des deux couches qui constitue la double couche diffuse (figure I-4). À la surface,

le potentiel électrique vaut « Ψ_0 » est décroît jusqu'au plan de cisaillement. Le potentiel à ce point correspond au potentiel zêta ξ .

Ensuite, ce potentiel décroît exponentiellement jusqu'à une distance où ce potentiel s'annule puisque l'électroneutralité est respectée. La stabilité des particules est assurée par l'effet répulsif de la double couche diffuse lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre. L'épaisseur de la double couche diffuse a un impact sur cette stabilité. En effet, en augmentant la concentration en électrolyte dans la solution, cette épaisseur diminue et peut induire l'agrégation des particules.

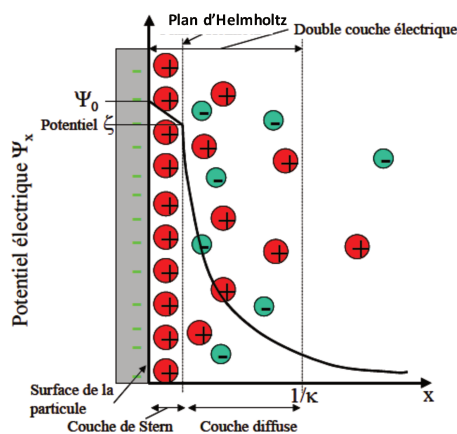


Figure I-0-4. Représentation de la double couche diffuse ainsi que l'évolution du potentiel électrique avec la distance par rapport à une surface chargée en solution.

I.1.7.2- Modèle DLVO

Le modèle DLVO décrit les interactions entre particules en considérant les forces répulsives induites par la double couche diffuse et les forces attractives de Van der Waals^{[29][30]}. Ainsi, l'énergie d'interaction totale est la somme des potentiels de répulsions et d'attractions :

$$V_T = V_R + V_A \quad (\text{éq. I-1})$$

où V_T est l'énergie totale d'interaction, V_R l'énergie de répulsion dû à la double couche et V_A est l'énergie attractive dû aux interactions de Van der Waals.

Si on considère deux particules anisotropes (plaquettes), l'énergie attractive s'écrit de la manière suivante :

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2t)^2} - \frac{1}{(H+t)^2} \right) \quad (\text{éq. I-2})$$

où A est la constante de Hamaker, H la distance entre plaquettes et t l'épaisseur d'une plaquette.

Energie répulsive :

L'énergie de répulsion V_R entre deux plaquettes s'écrit :

$$V_R = \frac{64ck_B T}{\kappa} \left(\tanh \frac{ze\psi_s}{4k_B T} \right)^2 e^{-\kappa H} \quad (\text{éq. I-3})$$

où c est la concentration en contreion, k_B la constante de Boltzmann, T la température, κ l'inverse de la longueur de Debye, ψ_s le potentiel de la couche de Stern et e la charge d'un électron.

L'inverse de la longueur de Debye se définit par la relation suivante :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 cz^2}{\varepsilon_0 k_B T}} \quad (\text{éq. I-4})$$

où c est la concentration en ions de valence z et ε la constante diélectrique du milieu.

Tout l'intérêt de ce modèle repose sur le fait de prévoir si entre deux particules, il y a attraction ou répulsion en fonction de la distance qui les sépare. Dans la figure I-5, la partie attractive est négative et positive pour la partie répulsive. Il est intéressant de préciser que les interactions attractives ne sont pas impactées par la force ionique et que celles-ci diminuent de façon hyperbolique avec la distance interparticule. En revanche, les interactions répulsives

diminuent de façon exponentielle avec la force ionique. Ceci est dû à un écrantage de la double couche et c'est ce qui va déterminer la stabilité ou non de la suspension.

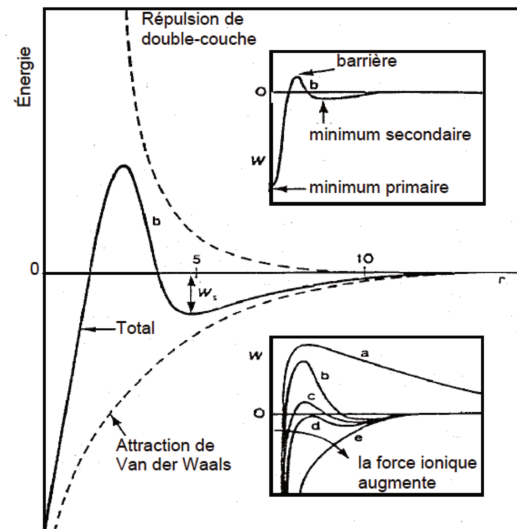


Figure I-0-5. Modèle DLVO.

Il faut noter que dans le cas des argiles et d'autres systèmes lamellaires chargés, la théorie DLVO décrit de façon correcte le comportement en présence de contreions monovalents mais décrit de façon très imparfaite le cas des ions multivalents. Ceci est dû aux corrélations ioniques qui ne sont pas prises en compte dans le modèle DLVO.

II- Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes (PE) sont des polymères possédant des groupes ionisables en solvant polaire tel que l'eau^{[31][32]}. Dans l'eau ces groupes peuvent se dissocier et traduisent donc la présence de chaînes de polymères chargés et de contre-ions qui viennent compenser ces charges dans la solution. Un polyélectrolyte peut être chargé positivement ou négativement selon le groupe ionisable qui constitue la chaîne. Ces charges induisent des interactions électrostatiques entre elles et c'est cela qui va différencier le comportement des chaînes par rapport aux polymères neutres. Dans tous les cas, il existe différents régimes liés à la concentration en chaînes lorsque celles-ci sont en solution : le régime dilué et semi-dilué. Le régime dilué se traduit par des chaînes isolées les unes des autres en solution. Lorsque la concentration en chaînes augmente, elles vont se rapprocher jusqu'à atteindre une

concentration critique de recouvrement c^* . À partir de cette concentration, les chaînes vont commencer à s'interpénétrer. Le régime semi-dilué se situe à une concentration en chaîne supérieure à c^* . Dans ce régime, les chaînes s'interpénètrent et forment ainsi un réseau (figure I-6). La concentration en chaîne pour passer d'un régime dilué à un régime semi-dilué est beaucoup plus petite pour les polyélectrolytes. On y trouve aussi la contribution des contre-ions en solution^[33]. En effet, la pression osmotique d'une solution de polyélectrolyte est supérieure à celle des polymères neutres et cela est principalement dûe aux contre-ions. La viscosité des polyélectrolytes est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en PE^[34] alors que pour les polymères neutres, elle est directement proportionnelle à la concentration en chaîne.

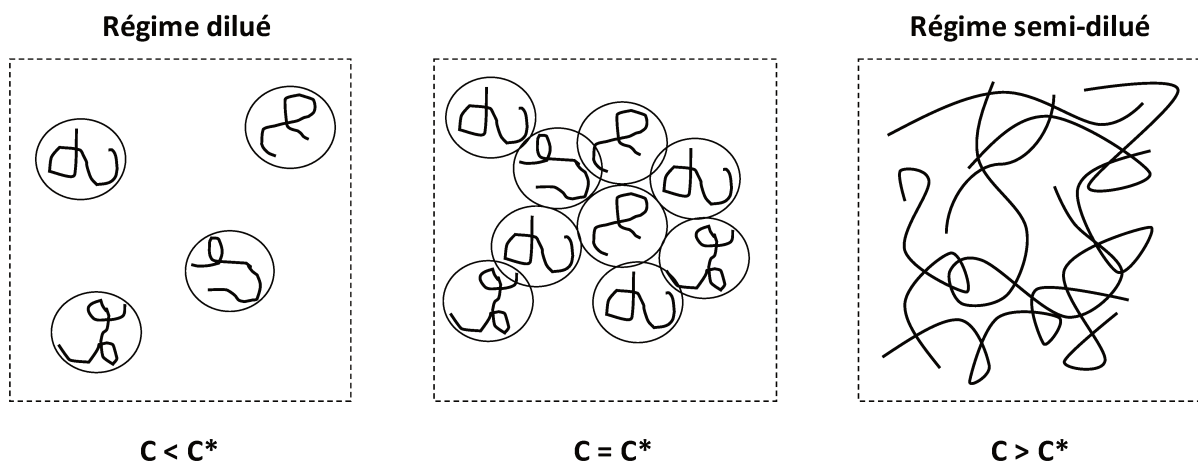


Figure I-0-6. Régime dilué lorsque $c < c^*$; Interpénétration des chaînes lorsque $c = c^*$; Régime semi-dilué lorsque $c > c^*$

II.1- Quelques caractéristiques physiques

II.1.1- Condensation des contre-ions

Considérons un polyélectrolyte (PE) cationique composé de monomères chargés de taille b où la distance entre les charges vaut a . Tous les polyélectrolytes possèdent une grandeur caractéristique qui va définir le comportement d'un polyélectrolyte par rapport à un autre. Cette grandeur est la fraction de groupements ionisables, qui, après dissociation donne le taux de charge chimique f_{chem} du polyélectrolyte qui est le rapport entre le nombre de monomères chargés et le nombre total de monomères. On distingue deux types de

polyélectrolytes. Les PE forts et faibles. Dans le cas des PE forts, la fraction de charge chimique est définie par la synthèse et est indépendante du pH. En revanche, pour un PE faible, il est possible de faire varier le taux de groupements ionisables en faisant varier le pH. Prenons le cas d'un polyélectrolyte très chargé avec un f_{chem} élevé. Le potentiel électrostatique au niveau des chaînes devient important et c'est alors qu'une partie des contre-ions est piégée au sein de la chaîne et l'interaction chaîne-contre-ions est supérieure à $k_B T$. On parle alors de contre-ions condensés. L'autre partie des contre-ions est libre et l'énergie d'interaction est inférieure à $k_B T$. La chaîne subit alors une renormalisation de la charge. Ce phénomène est appelé la condensation de Manning-Oosawa^{[35][36]}. Les contre-ions se condensent de manière à ne conserver qu'une charge tous les l_B . Ce dernier paramètre est appelé Longueur de Bjerrum. Il s'agit de la distance à partir de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges devient inférieure à l'énergie thermique $k_B T$. Cette distance est définie de la façon suivante :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (\text{éq. I-5})$$

Où e_0 est la charge élémentaire, ϵ et ϵ_0 sont la permittivité du milieu et du vide, respectivement, k_B la constante de Boltzmann, et T la température.

À 25 °C dans l'eau pure, $l_B = 7,14 \text{ \AA}$. Ainsi, dans l'eau, cette condensation permet d'avoir une distance d'au moins 7 Å entre deux charges successives. Pour des PEs très chargés, si la distance entre les charges est inférieure à l_B , il y a condensation des contre-ions afin d'écranter les charges de manière à avoir une charge effective tous les l_B . Suite à la condensation des contre-ions le PE porte ainsi une charge effective f_{eff} :

$$f_{eff} = \frac{b}{l_B} \quad (\text{éq. I-6})$$

Cependant, cet effet de condensation des contre-ions peut être observé ou non si le polyélectrolyte est fortement chargé ou non. En effet, la condensation a lieu si la fraction de charge chimique f_{chem} du PE est au-dessus d'une valeur seuil que l'on appelle seuil de Manning,

qui est donné par l'équation 1.2. Ce phénomène est représenté schématiquement en figure I-7^[37].

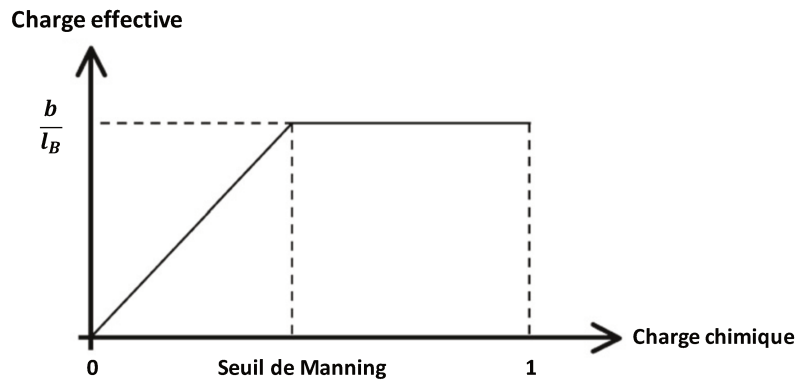


Figure I-0-7. Evolution de la charge effective en fonction de la charge chimique des polyélectrolytes.

Les polyélectrolytes fortement chargés ($f_{\text{chem}} > \text{seuil de Manning}$) subissent une renormalisation de la charge tandis que les polyélectrolytes faiblement chargés dont la fraction de charge chimique est en dessous du seuil de Manning, ont une charge effective qui est égale à la fraction chimique. Une fois que le seuil de Manning est atteint, une augmentation de la fraction en charge chimique ne modifiera pas la structure des solutions de PEs^{[38][39]}.

La condensation des contre-ions est un phénomène important qui va avoir un impact sur le comportement des polyélectrolytes en solution et nous verrons ce phénomène plus loin dans le manuscrit.

II.1.2- Longueur de persistance et longueur de Debye

Dans cette thèse, nous nous intéresserons au comportement des polyélectrolytes et plus particulièrement aux conformations qu'ils peuvent adopter. Nous savons que le solvant a un impact non négligeable sur les conformations. Il y a cependant d'autres facteurs qui impactent ces conformations. Les polyélectrolytes étant chargés, les interactions électrostatiques ont un effet majeur sur le comportement des polyélectrolytes et c'est ce qui complexifie la compréhension des conformations qu'ils peuvent adopter comparé aux

polymères neutres. Un des paramètres liés à la conformation d'une chaîne de PE est la longueur de persistance L_p . Cette longueur caractéristique d'un PE caractérise la longueur sur laquelle le PE est considéré comme rigide. Pour les polyélectrolytes très chargés, les interactions électrostatiques tendent à étirer la chaîne. Pour ces PEs rigides, Odijk^[40], Skolnick et Fixman^[41] ont établi un modèle que l'on appelle le modèle OSF. Ce modèle prend en compte la contribution des interactions électrostatiques sur la longueur de persistance totale. On définit alors la longueur de persistance comme la somme de deux termes. Le premier est la longueur de persistance intrinsèque L_{int} du PE et prend en compte seulement la rigidité de la chaîne sans prendre en considération les charges. Le deuxième terme est la longueur de persistance électrostatique L_e et prend en compte la rigidité de la chaîne due aux interactions électrostatiques.

$$L_p = L_{int} + L_e \quad (\text{éq. I-7})$$

Le modèle OSF définit la longueur de persistance électrostatique L_e comme :

$$L_e = \frac{f_{eff}^2 \kappa^{-2}}{4l_B} \quad (\text{éq. I-8})$$

On peut voir que cette longueur varie avec le carré de la longueur d'écran de Debye κ^{-1} . Cette dernière caractérise la portée des interactions électrostatiques. Nous reviendrons plus loin sur ce point. Expérimentalement, les longueurs de persistance peuvent être déterminées par diffusions de rayons X^[42], de neutrons^{[43][44]} et de lumière^{[45][46]}.

Barrat et Joanny^[47] ont mis en évidence deux domaines : la chaîne est rigide, où $L_p \sim \kappa^{-2}$, et lorsque la chaîne est flexible, où $L_p \sim \kappa^{-1}$. Pour les chaînes flexibles ou semi-flexibles, Kuhn, Kunzle et Katchalsky ont aussi montré que $L_p \sim \kappa^{-1}$ ^[48].

Les interactions électrostatiques ont un impact majeur sur la longueur de persistance et donc sur la conformation des PEs. Ces interactions ont une portée qui correspond à la longueur d'écran de Debye κ^{-1} . Il est possible de modifier cette portée en ajoutant du sel et en augmentant ainsi la force ionique I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (\text{éq. I-9})$$

Où z_i est la valence des électrolytes et c_i la concentration en mol/L.

La longueur d'écran de Debye s'écrit de la manière suivante :

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_b I)^{-1/2} \quad (\text{éq. I-10})$$

En augmentant la force ionique, on peut donc changer cette longueur et faire ainsi évoluer la rigidité de la chaîne.

II.2- Qualité du solvant

L'interaction chaîne/solvant est un paramètre à prendre en compte si on s'intéresse à la conformation des chaînes en solution. Dans le cas de chaînes en solution, il faut tenir compte de l'interaction entre :

- monomère/monomère
- monomère/solvant
- solvant/solvant

Il faut prendre en compte un terme d'énergie potentielle d'interaction à l'énergie libre du système. Ce terme regroupe les interactions ci-dessus. La condition dite de bon solvant a lieu lorsque l'interaction entre le monomère et les molécules de solvant est attractive. La conformation de la chaîne est déterminée par l'équilibre entre les répulsions entre monomères et l'interaction attractive monomère/solvant, qui tend à étirer la chaîne.

Lorsque l'interaction entre les monomères et les molécules de solvant est répulsive et tend à contracter la chaîne elle-même : c'est la situation de mauvais solvant.

II.3- Cas des polyélectrolytes faiblement chargés

La qualité du solvant influence grandement la conformation des chaînes en solution et nous allons considérer ici le cas d'un bon solvant et nous verrons qu'un autre paramètre peut avoir un impact sur la conformation des chaînes en solution : le taux de charges des chaînes.

Un PE fortement chargé aura tendance à adopter une conformation linéaire du fait de la rigidité de la chaîne due aux interactions électrostatiques entre les charges. Lorsque le PE devient moins chargé, il devient plus flexible et peut adopter, pour un taux de charge très faible, la conformation d'un polymère neutre (pelote statique). Pour des taux de charges suffisamment faibles, les PE adoptent une conformation intermédiaire. En effet, les chaînes s'organisent en « blob électrostatique »^{[49][50][51]} de taille ξ_e dans lequel les interactions électrostatiques sont négligeables et la chaîne décrit une statique Gaussienne puisque c'est l'énergie thermique qui domine (figure I-8)^[52]. À l'intérieur du blob, en présence d'un bon solvant la chaîne est sensible aux effets de volume exclu. Au-delà de l'échelle du blob, les interactions électrostatiques l'emportent et induisent un alignement des blobs de taille L , proportionnel au degré de polymérisation D_p . Ces caractéristiques s'appliquent ici en bon solvant. La qualité du solvant va principalement influencer la taille du blob mais nous aborderont seulement le cas du bon solvant dans ce manuscrit.

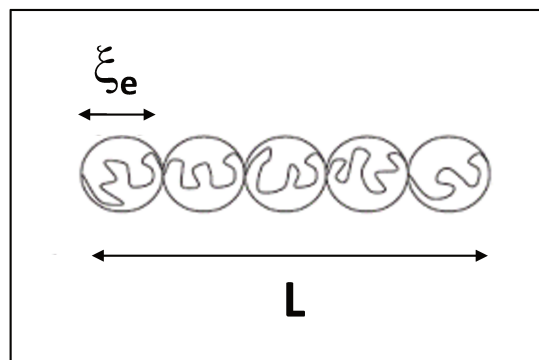


Figure I-0-8. Schéma d'un alignement de blobs électrostatiques de taille ξ_e et de longueur totale L .

II.4- Interactions entre chaînes : solution semi-diluée

Nous avons précédemment seulement évoqué le cas où les polyélectrolytes sont en solution diluée. Lorsque la concentration en polyélectrolyte C_p est supérieure à la concentration de recouvrement C^* , les chaînes s'interpénètrent entre elles et ceci traduit le régime semi-dilué. Cela va induire des interactions électrostatiques entre elles. Les chaînes

vont ainsi former un réseau tridimensionnel laissant apparaître une longueur de corrélation notée ξ (Figure I-9). Cette longueur mesure la portée des interactions de type volume exclu et diminue lorsque la concentration en PE augmente. Il existe une loi d'échelle, introduite par De Gennes^[53] ou encore Pfeuty^[54] qui considère une chaîne de blobs électrostatiques. Cette longueur de corrélation varie avec la concentration tel que :

$$\xi \propto C_p^{-1/2} \quad (\text{éq. I-11})$$

Lorsque l'on est à échelle plus grande que ξ , la chaîne peut se mettre à se courber et adopte ainsi une conformation Gaussienne.

Cette longueur de corrélation est mesurable selon différentes techniques de diffusion et nous aborderons plus loin dans le manuscrit sa mesure par diffusion de neutrons.

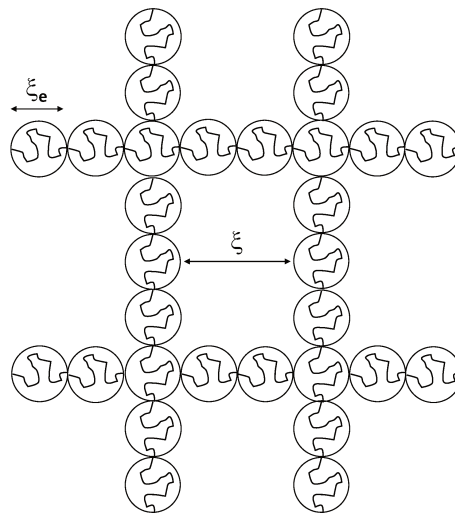


Figure I-0-9. Réseau de chaînes formé par interpénétration, laissant apparaître une longueur de corrélation ξ .

III- Flocculation des argiles

Dans la littérature, il y a de nombreuses études qui portent sur la flocculation de particules sphériques. La théorie y est très bien développée et des modèles d'agrégation ont été mis en place. En revanche, en ce qui concerne les particules anisotropes, la théorie n'est

pas aussi avancée et c'est pour cela que notre étude fait intervenir des suspensions colloïdales de montmorillonite, où les particules sont anisotropes.

III.1- Introduction à la floculation

Tout d'abord, faisons la différence entre 3 termes qui sont souvent confondus : l'agrégation, la coagulation et la floculation.

- L'agrégation fait référence au résultat de la formation de plusieurs particules élémentaires peu importe le moyen utilisé.
- La coagulation fait référence à une agrégation spécifique qui conduit à la formation d'agrégats qui sont compacts.
- La floculation quant à elle, concerne l'agrégation de particules qui conduit à la formation d'agrégats où la structure est dite ouverte et peu dense.

Nous avons vu précédemment que l'hydratation de la montmorillonite lorsque le contre-ion est monovalent (Na^+), induit une stabilité colloïdale au sein de la dispersion d'argile. Cependant, il est possible de déstabiliser cette dispersion colloïdale. En effet, il est possible de faire floculer les particules à travers différentes méthodes.

La floculation a lieu par exemple lorsque l'on ajoute un flocculant dans un milieu stable. Ce flocculant va permettre la déstabilisation des particules. Elles vont se regrouper entre elles pour former de plus grosses particules que l'on appelle des « floccs ». Ces floccs se retrouvent vers au fond par sédimentation.

La floculation est un processus très utilisé dans de nombreux procédés industriels liés à l'environnement par exemple. On la retrouve dans la purification de l'eau, la fabrication du papier, les cosmétiques, etc...

Il existe plusieurs méthodes pour déstabiliser une suspension colloïdale comme faire varier le pH, augmenter la force ionique ou encore en introduisant des polyélectrolytes. En figure I-10 est représenté schématiquement le mécanisme général de la floculation d'une

suspension colloïdale dans l'eau. Le flocculant peut être du sel, des molécules organiques ou encore des polyélectrolytes.

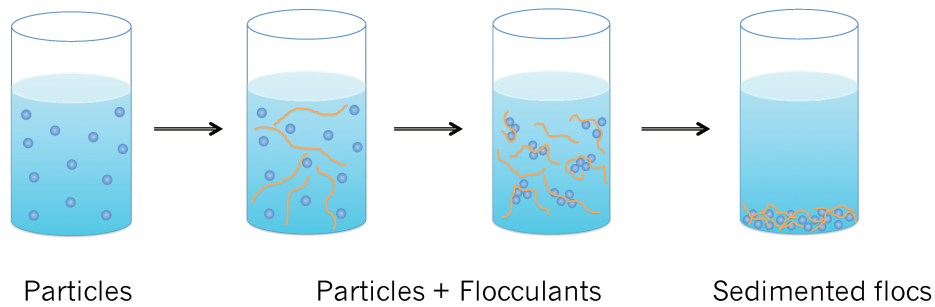


Figure I-0-10. Mécanisme général de flocculation des particules dans l'eau par l'ajout d'un agent flocculant.

Pour étudier plus en profondeur la flocculation des argiles, nous allons nous intéresser à la flocculation par deux méthodes :

- Par ajout de sel inorganique
- Par ajout de polyélectrolyte

III.2- Flocculation par ajout de sel

III.2.1- Déstabilisation d'une suspension colloïdale

Le modèle DLVO est au cœur de la théorie expliquant une stabilité colloïdale. Cependant, certaines conditions sont favorables à la déstabilisation d'une suspension colloïdale. Nous avons vu précédemment que les interactions répulsives diminuent exponentiellement avec la force ionique. En effet, en augmentant la force ionique, l'épaisseur de la double couche κ^{-1} diminue et la répulsion devient plus faible. De plus, cette épaisseur est inversement proportionnelle à la valence des cations en solution ainsi qu'à la racine carrée de la concentration en cation^[55] :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 RT}{F^2 \sum_{i=n} c_i z_i^2}} \quad (\text{éq. I-12})$$

où F est la constante de Faraday, c_i la concentration en électrolyte, z_i la valence des ions, ϵ_0 la constante diélectrique, R la constante des gaz parfaits et T la température.

À faible concentration en électrolytes, la barrière d'énergie entre les particules reste importante et est supérieure à l'énergie thermique. Pour que les particules puissent s'agréger, les particules doivent subir des collisions multiples afin de franchir cette barrière énergétique. Nous sommes ici dans le cas où l'agrégation des particules est lente et nous sommes dans le cas du régime RLCA (reaction limited colloidal aggregation), référence à une agrégation lente^[56].

À concentration plus élevée, l'épaisseur de la double couche diminue, ainsi la barrière énergétique diminue et la probabilité de collision entre particules augmente.

À forte concentration, la barrière d'énergie disparaît et les particules s'attirent facilement et la collision y est très favorable. C'est le régime DLCA (diffusion limited colloidal aggregation) et c'est un régime d'agrégation rapide^[57].

III.2.2- La concentration critique de coagulation (CCC)

La concentration à partir de laquelle la barrière d'énergie s'annule s'appelle la concentration critique de coagulation (CCC). Elle dépend de la nature et de la valence des ions mais aussi du pH de la solution. Elle est aussi définie comme étant la concentration seuil entre une coagulation lente et rapide^[58].

La règle de Schulze-Hardy définit une corrélation entre la CCC et la valence des cations présents en solution^[59] :

$$CCC \propto \frac{1}{z^6} \quad (\text{éq. I-13})$$

Où z correspond à la valence du cation en solution.

III.2.3- Structure des agrégats

La théorie explique très bien le phénomène d'agrégation de particules dans une suspension colloïdale. Cependant, cette théorie décrit moins bien le comportement des argiles lorsque celles-ci s'agrègent. Pour une suspension de montmorillonite dans un électrolyte 1 :1, on trouve selon le modèle DLVO, une CCC beaucoup plus grande que les valeurs obtenues expérimentalement. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence. En effet, si on regarde les différents modes d'association d'une suspension d'argile, on distingue trois types d'organisation (Figure I-11)^{[55][60][61][62]} :

- Association Face – Face (FF)
- Association Face – Côté (FC)
- Association Côté – Côté (CC)

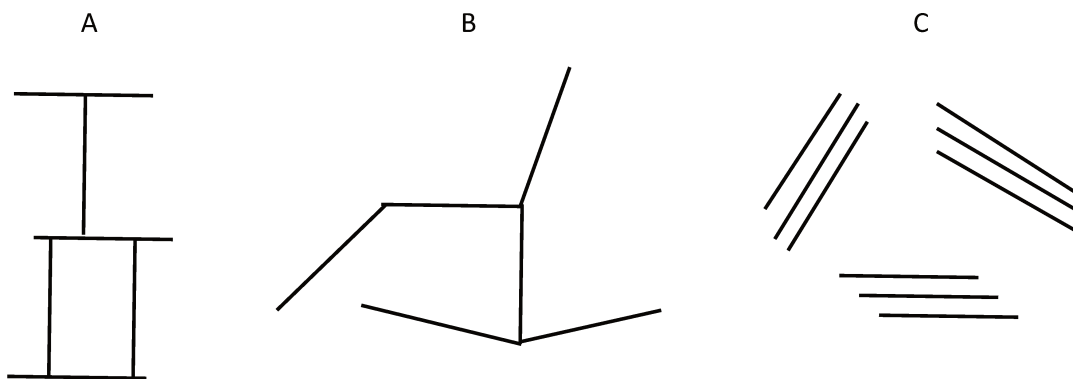


Figure I-0-11. Mode d'association de plaquettes d'argile en solution. A) Association face-côté (FC) B) Association côté-côté (CC) C) Association face-face (FF)

L'état de surface des particules est un paramètre à prendre en compte pour décrire les différents modes d'association. En effet, sur les particules de Montmorillonite, on retrouve sur les côtés des charges dépendantes du pH. On observe un point de charge nul sur les côtés à un pH situé entre 5 et 6. À bas pH, on considère que les côtés sont chargés positivement et négativement lorsque le pH est supérieur à 6. Rappelons que la surface basale est chargée négativement.

Lors de la floculation, il faut donc prendre en compte le pH de la solution mais aussi regarder la concentration en électrolyte. En effet, Lagaly et al.^[62] ont détaillé les différents mode d'association en fonction de ces différents paramètres.

À faible salinité et lorsque les bords sont positifs ($\text{pH} < 5$), il y a attraction électrostatique avec les faces chargées négativement : on obtient l'association FC. Toujours à faible salinité mais en étant au point de charge nul des bords, ceux-ci ne sont pas chargés. Ainsi, les faces se repoussent et les bords présentent une interaction attractive par forces de Van der Waals et on obtient une association CC. Enfin, toujours à la même salinité mais avec à un pH supérieur au point de charge nulle des bords, ces derniers sont chargés négativement et du fait des répulsions électrostatiques, il n'y a pas d'association des particules^[63].

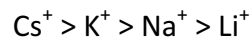
À forte salinité, les doubles couches sont écrantées et les répulsions électrostatiques sont donc négligeables comparées aux interactions attractives de Van der Waals. Le mode d'association privilégié sera FF car l'aire de contact entre deux faces est plus grande qu'entre un côté et une face^{[64][65]}.

Le décalage entre théorie et expérience peut donc s'expliquer par le fait que le modèle DLVO prend en compte les répulsions électrostatiques et les interactions attractives de type Van der Waals. Cependant, le modèle ne prend pas en compte les interactions attractives de type électrostatique. Ce modèle est donc adapté pour les modes d'association FF et CC mais pas pour les associations FC, où l'interaction attractive mise en jeu est de type électrostatique.

III.2.4– Influence des cations

Nous avons vu que la valence des cations en solutions est un paramètre à prendre en compte lors de la floculation des argiles. En effet, elle a une influence sur la CCC mais aussi sur la compression de la double couche qui permet la stabilisation des particules. Plus la valence est élevée, plus la double couche est comprimée et donc plus faibles seront les interactions répulsives. Nous avons aussi vu que la CCC diminue lorsque la valence des cations augmente. Cependant, cette règle ne s'applique pas toujours. La théorie DLVO ne prend pas en compte les effets possibles selon la nature des cations. Une première étude^[66] a montré que la règle de Schulze-Hardy n'était pas toujours respectée. Il en va de la même conclusion pour l'étude de Michot et al.^[67] Selon Swartzen-Allen et Matijevic^[68], pour faire floculer de la montmorillonite, la CCC est moins importante pour l'ion Cs^+ que pour l'ion Na^+ . Cela signifie

que l'ion césium a un plus grand pouvoir flocculant que l'ion sodium. Il est possible de classer les cations monovalents selon leur pouvoir flocculant suivant la série d'Hofmeister^[69] :



Nous reviendrons plus en détail sur la série d'Hofmeister plus loin dans le manuscrit. Cependant, il faut retenir que c'est l'affinité entre l'argile et l'ion qui va influencer le pouvoir flocculant de ce dernier^[69]. Plus l'affinité sera grande et plus l'adsorption sera importante. Cette adsorption dépend du rayon hydrodynamique du cation. En effet, plus ce rayon sera faible et moins le cation sera hydraté, donc plus l'adsorption sera importante^[70].

III.3- Flocculation par des polyélectrolytes

III.3.1- Adsorption des polyélectrolytes sur une surface chargée

En solution, les polyélectrolytes étant chargés, ils peuvent s'adsorber sur une surface de charge opposée^[71]. L'adsorption se fait par interaction électrostatique de manière à neutraliser la surface de charge opposée. La surface étant chargée, on retrouve la double couche qui est donc constituée de contre-ion. Lorsqu'un polyélectrolyte s'adsorbe à la surface, celui-ci vient remplacer les contre-ions condensés à la surface, et ces contre-ions sont relargués en solution. De cette manière, le système gagne en entropie. Cela suppose donc que l'interaction surface/contre-ion lié à la surface est suffisamment faible pour que le polyélectrolyte vienne s'adsorber à la surface. Une chaîne adsorbée laisse apparaître différentes conformations^[72] :

- Les trains, où tous les segments de la chaîne sont en contact direct avec la surface,
- Les boucles, qui ne sont pas en contact avec la surface et qui connectent deux trains,
- Les queues, qui sont les bouts de chaînes non-adsorbés (Figure I-12).

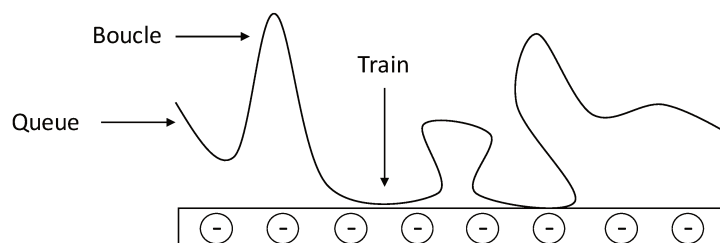


Figure I-0-12. Adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface chargée laissant apparaître des trains, des boucles et des queues.

Plusieurs propriétés des polyélectrolytes peuvent influencer l'adsorption sur une surface chargée. En effet, selon le taux de charge d'un polyélectrolyte, la couche de PE adsorbée n'aura pas la même épaisseur. Pour un PE très chargé, du fait des répulsions électrostatiques entre les charges au sein du PE, la conformation de la chaîne sera étirée et cela entraînera une adsorption du PE à plat sur la surface. L'épaisseur de la couche adsorbée sera de l'ordre de la taille du monomère. Pour les PEs moins chargés, l'épaisseur de la couche adsorbée sera quant à elle plus grande^[73]. Cette épaisseur est principalement due à la formation de boucles après adsorption des PEs. De plus, pour les PEs très chargés, il faudra moins de PE pour neutraliser les charges de surface^[74]. Le taux de charge est donc un paramètre à prendre en compte lorsque l'on s'intéresse à la configuration des chaînes adsorbées à la surface.

La masse molaire du PE a aussi une influence sur l'adsorption. Si on considère une surface lisse et très chargée, l'adsorption va augmenter avec la masse molaire. En revanche, sur une surface poreuse, on observe le phénomène inverse. En effet, il est plus facile pour les petits PEs de s'adsorber sur la surface car la présence de pores va créer plusieurs petits domaines chargés, facilement accessibles pour les petits PEs^[75].

Il faut maintenant prendre en compte le cas où plusieurs chaînes de polyélectrolytes sont en solution. Des études théoriques^[76] et expérimentales^{[77][78]} ont permis de montrer qu'au début du phénomène d'adsorption, les premières chaînes qui viennent s'adsorber ont une fraction de monomères adsorbés φ plus importante que celles qui arrivent après. Les auteurs sont parvenus à montrer que les premières chaînes viennent s'adsorber à plat sur la surface chargée, réduisant ainsi le nombre de sites chargés disponibles. Les PEs qui arrivent

ensuite doivent donc former des boucles et des queues pour s'adsorber sur les sites disponibles. Ces sites sont de moins en moins disponibles et c'est alors que les PEs doivent former des boucles de plus en plus grandes au-dessus de la surface (Figure I-13).

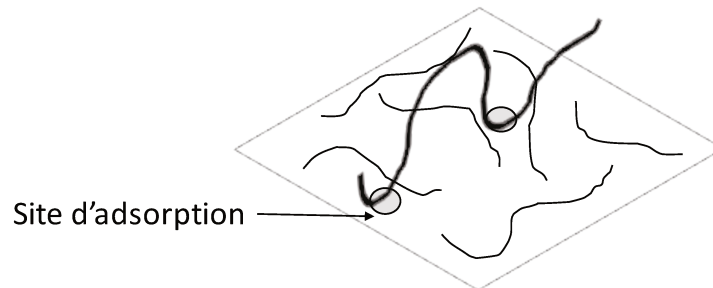


Figure I-0-13. Adsorption d'une chaîne de polyélectrolyte (en gras) sur une surface où il y a déjà des polyélectrolytes adsorbés sur une surface chargée. L'adsorption se fera sur les sites disponibles en ajustant sa configuration pour l'adsorption se fasse.

III.3.2- Quantité optimale de polyélectrolyte

Les polyélectrolytes étant chargés, ils interagissent fortement par interactions électrostatiques sur une surface de charge opposée. En mettant en contact des PEs cationiques et des particules stables chargées négativement, ces dernières seront ainsi déstabilisées par l'adsorption des PEs à la surface des particules. Nous verrons plus loin les mécanismes mis en jeu lors de ce phénomène. Cependant, il existe une quantité optimale de polyélectrolyte lors de la floculation de particules comme les argiles. Lors que cette quantité est atteinte, on considère que la quantité de PE introduit en solution est suffisante pour atteindre le maximum de particules floculées^[79]. Cette quantité est corrélée au fait qu'il puisse y avoir suffisamment de particules dites « nues » c'est-à-dire sans polyélectrolyte, qui entrent en collision avec des particules dites « recouvertes » de polyélectrolytes. Cela entraîne la formation de floccs^[80]. Cette quantité optimale peut varier selon les différentes propriétés des polyélectrolytes. En effet, Durand-Piana et al.^[81] ont montré que la quantité optimale dépend fortement de la densité de charge du polyélectrolyte. En effet, plus la densité de charge est importante (fort taux de charge), plus la quantité optimale est petite^[82]. Cela signifie que pour un nombre de particules donné, la quantité de PE pour faire floculer le plus grand nombre de

particules est moindre pour un PE très chargé. De plus, cela montre aussi le rôle prédominant des interactions électrostatiques lors de la floculation des particules.

La quantité optimale varie aussi avec la masse molaire des PEs. En effet, la quantité diminue lorsque la masse molaire augmente^[82]. L'adsorption des PEs sur une particule va réduire la charge de cette dernière. Un excès de PE sur la même particule peut engendrer une inversion de charge de celle-ci et restabiliser les particules entre elles, par les répulsions électrostatiques entre les chaînes de PEs.

Dans cette thèse, à l'aide d'un système modèle, nous allons nous intéresser davantage à cette quantité optimale en considérant différents paramètres comme la densité de charge des PE, leur masse molaire ou encore la taille des particules d'argile.

III.3.3- Potentiel zêta

Nous savons que la charge des polyélectrolytes et des particules est un paramètre à prendre en compte dans la compréhension du phénomène de floculation. C'est pour cela que nous allons maintenant nous intéresser au paramètre qui permet de lier les particules floculées avec leurs charges : le potentiel zêta.

Nous avons vu précédemment l'existence de la double couche dans une suspension colloïdale en solution. Considérons que la couche de liquide qui entoure une particule est constituée de deux couches : La première couche correspond à celle qui est située à la surface de la particule où les ions y sont liés (couche de Stern) et la seconde couche est externe à la première et les ions y sont plus mobiles (couche diffuse).

La mesure de potentiel zêta des particules est basée sur la mesure de sa mobilité électrophorétique. En effet, en présence d'un champ électrique dans la solution, les particules chargées se déplacent dans la solution à une vitesse V qui dépend de l'intensité du champ électrique, de la constante diélectrique du milieu, sa viscosité et du potentiel zêta des particules. La mobilité électrophorétique d'une particule se définit par le rapport entre sa vitesse V et la valeur de l'intensité du champ électrique appliqué :

$$U_e = \frac{V}{E} \quad (\text{éq. I-14})$$

La valeur du potentiel zêta est ainsi calculée à partir de la mobilité électrophorétique par application de la loi de Henry :

$$U_e = \frac{\varepsilon \zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a) \quad (\text{éq. I-15})$$

où ε est la constante diélectrique du milieu, η sa viscosité, U_e la mobilité électrophorétique, ζ le potentiel zêta et le facteur κa est égal au produit de l'inverse de la longueur de Debye et du rayon a de la particule.

Dans les systèmes colloïdaux, le potentiel zêta est assimilable à un indice de stabilité. Plus la valeur du potentiel zêta est importante en valeur absolue, plus la suspension est stable et inversement, plus la valeur est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules.

Dans notre étude, nous nous intéresserons à l'évolution du potentiel zêta avec l'adsorption des PEs sur les particules d'argile.

Dans le cas des argiles, le potentiel zêta est un paramètre important permettant de se rendre compte de la stabilité d'une suspension^{[83][84][85]}. Le potentiel zêta des particules étant impacté par l'adsorption des PEs^[86], ce paramètre est donc important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption causant ainsi le phénomène de floculation.

Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène lorsque nous aborderons les mécanismes mis en jeu lors de la floculation dans le chapitre IV.

III.3.4- Mécanismes mis en jeu lors de la floculation

L'adsorption des PEs sur des particules au sein d'une suspension colloïdale peut déstabiliser cette dernière. Dans la littérature, il existe deux grands mécanismes possibles décrivant le phénomène de floculation de particules par des polyélectrolytes :

- Bridging ou pontage des particules par les chaînes des PEs
- Neutralisation de charge par adsorption des PEs

III.3.4.1- Flocculation par pontage des particules

Les longues chaînes de PEs auront tendance à former après adsorption à la surface d'une particule, des boucles et des queues. Celles-ci pourront ensuite s'adsorber à d'autres particules et donc lier les particules entre elle par pontage (Figure I-14)^[87].

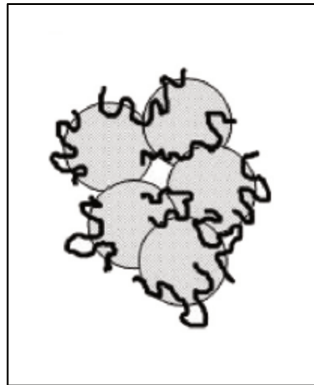


Figure I-0-14. Modèle de flocculation par pontage des particules.

La condition nécessaire permettant la flocculation par pontage est qu'il faut que la surface des particules ne soit pas être saturée en polyélectrolytes, afin de permettre aux PEs de s'adsorber à d'autres particules. Si les particules sont saturées en PEs, il ne peut y avoir de pontage mais il peut aussi y avoir restabilisation des particules. Cependant, la quantité de PE adsorbé ne doit pas être trop faible car sinon, il n'y aurait pas assez de contact entre les PEs et les particules. C'est pour cela que La mer^[88] a introduit la notion de quantité optimale correspondant au « half surface coverage » (la moitié de surface couverte). En considérant que le taux de surface couverte est θ , alors le taux de surface « nue » est $1-\theta$ et le taux de contact entre une particule nue et une particule ayant une couche de PE est proportionnel à $\theta(1-\theta)$. On en déduit donc que la quantité optimale pour la flocculation par pontage correspond à un taux de couverture $\theta=0,5$, d'où la notion de « half surface coverage ».

Cette notion de couverture n'est pas si simple à définir car celle-ci dépend fortement de la configuration du PE adsorbé, qui elle-même dépend de la quantité adsorbée. En effet, une chaîne seule aura tendance à adopter une configuration plate lors de l'adsorption. Alors qu'en milieu plus concentré en PE, les chaînes auront tendance à moins s'étaler et couvriront

donc moins de surface. Si on considère un taux de couverture optimal à $\theta=0,5$, du fait de la configuration des PEs, les chaînes peuvent couvrir plus de la moitié de la surface. Barany et al.^[89] ont observé l'optimum de floculation à 20% en taux de couverture et ce résultat peut s'expliquer par une reconfiguration des PEs après adsorption des chaînes, augmentant ainsi la quantité de chaînes adsorbés (Figure I-15)^[90]. Cependant, cette reconfiguration des chaînes est possible lorsque la concentration en PE est élevée ou à forte force ionique et nous considérons que dans notre cas, cela ne s'applique pas.

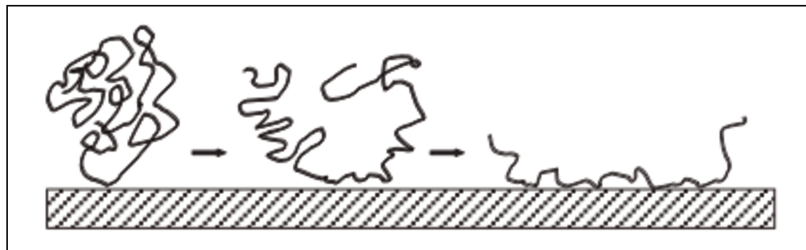


Figure I-0-15. Re-conformation des chaînes après adsorption, augmentant ainsi le nombre de monomères adsorbés.

La floculation par pontage des particules permet d'avoir des agrégats beaucoup plus stables que des agrégats formés par l'ajout de sel par exemple. La force de rupture des floccs a été étudié par Yeung et al.^[91] et il a été montré que la force de rupture des floccs est de quelques centaines de nN. Il faut savoir que la force pour rompre une liaison C-C et de l'ordre de 10nN et ce sont les nombreux pontages entre les PEs et particules qui augmentent cette force de rupture. De plus, la force de rupture est en particulier élevée grâce à la flexibilité des chaînes qui permet de faire les pontages. De ce fait, les floccs peuvent s'étirer avant la rupture.

En revanche, la rupture des floccs ne permet pas une reformation des floccs^[92]. Cette rupture irréversible est due à la rupture de chaînes de PE^[93] ou le détachement d'une chaîne adsorbée qui va ensuite s'adsorber différemment^[94].

Il a été montré que les PEs ayant de grandes masses molaires favorisent la floculation par pontage des particules^[95]. De plus, la densité de charge des PEs a aussi une influence sur le mécanisme. Si la densité de charge est élevée, cela va permettre à la chaîne d'adopter une configuration plate après adsorption, réduisant ainsi les chances d'avoir un pontage avec les particules^{[96][97]}.

III.3.4.2- Flocculation par neutralisation de charge

Dans le cas de la flocculation de particules chargées par des PE de charges opposées, la principale interaction est l'interaction électrostatique. En considérant un PE cationique et une particule chargée négativement, l'interaction entre ces deux composés sera très forte et l'adsorption du PE peut amener à une neutralisation de charge de la particule. En présence d'un excès de PE, il se produit une inversion de charge et donc une restabilisation du système. Pour les polyélectrolytes flexibles, il a été montré que l'optimum de flocculation coïncide avec un potentiel zêta du système proche de zéro^{[98][99]}. Dans ce mécanisme, la densité de charge est un paramètre important. En effet, plus le PE sera chargé plus la quantité optimale sera petite. Cependant, pour les PEs très chargés, il n'y a pas de correspondance entre le point isoélectrique et l'optimum de flocculation^[98]. Cela laisse supposer que la flocculation a lieu par pontage à cause de la rigidité de la chaîne.

Pour les polyélectrolytes très chargés, il peut y avoir un décalage entre la densité de charge du PE cationique avec celui de la particule chargée négativement. Si on considère que la distance entre les charges du PE est inférieure à la distance entre les charges de la particule, après adsorption de la chaîne du PE sur la particule, des charges positives seront en excès. On peut donc assimiler cette couche de PE à un « patch » de charges positives. Il en résulte une partie positive et une partie négative sur la particule. La collision entre plusieurs particules de cette configuration entrainera une flocculation par interaction entre la partie « patch » positive d'une particule avec la partie négative d'une autre particule (Figure I-16)^[87].

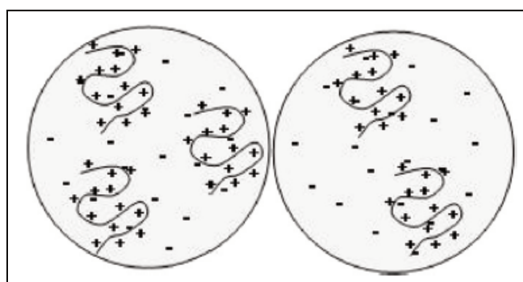


Figure I-0-16. Modèle de flocculation par neutralisation de charge. En surface apparaît des patches électrostatiques positifs et des surfaces négatives où il n'y a pas de polyélectrolytes adsorbés.

III.3.5- Densité des agrégats

Dans cette thèse, nous nous intéresserons à l'évolution de la densité des agrégats en fonction de différents paramètres comme la densité de charge des ionènes ou encore la taille des argiles. La densité des agrégats à l'échelle microscopique sera étudiée par diffusion de rayons X aux petits angles. Cette technique fait intervenir la dimension fractale et c'est pour cela que nous allons maintenant définir ce terme.

Dans le cas des floccs, la structure est assez compliquée à décrire (figure I-17) à cause des arrangements irréguliers, et est assimilée à une géométrie fractale. La particularité de cette géométrie est que peu importe l'échelle d'observation, la forme de la structure reste la même. Il en sort une dimension propre à cette géométrie permettant de mieux caractériser les structures. Cette dimension est la dimension fractale. Pour les agrégats, la dimension fractale est « une mesure » permettant de définir comment les particules au sein de l'agrégat occupent l'espace. D'une certaine manière, cela permet de nous renseigner sur la densité des agrégats dans un système.

Des modèles d'agrégations de particules sphériques ont été mis en place. Ces modèles permettent de corréler la dimension fractale, soit la densité des agrégats avec les différents régimes d'agrégation qui existent et que nous avons abordés précédemment^[100] :

- Le régime d'agrégation DLCA (diffusion-limited cluster aggregation) => agrégation rapide
- Le régime d'agrégation RLCA (reaction-limited cluster aggregation) => agrégation lente

Les modèles prédisent la valeur de la dimension fractale selon le régime d'agrégation. Les agrégats induits par DLCA ont une dimension fractale proche de 1,8. Cette dimension vaut 2,1 pour les agrégats induits par RLCA^[101]. En termes de densité des agrégats, cela signifie que les agrégats sont peu denses avec le régime DLCA alors que pour le régime RLCA, les agrégats sont plus denses.

N'oublions pas que ce modèle s'adapte aux particules sphériques. Par la suite, nous comparerons seulement ce modèle avec nos résultats qui font intervenir des particules anisotropes.

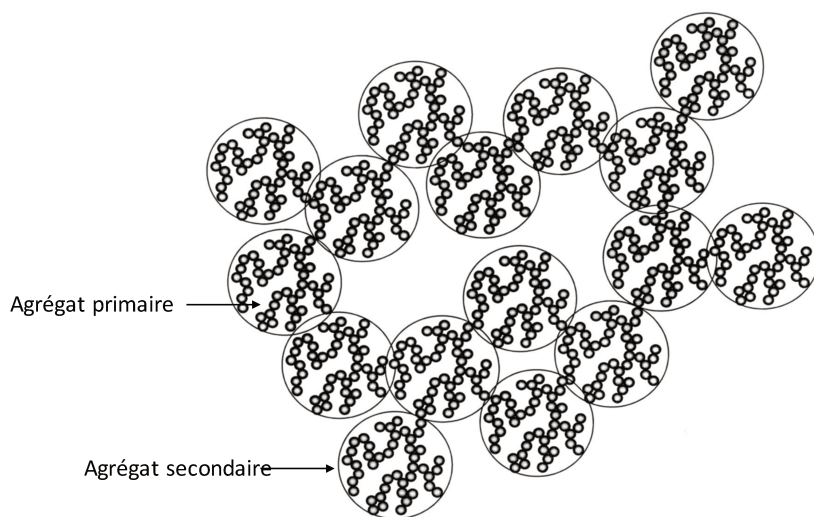


Figure I-0-17. Exemple de structure d'agrégat de particules sphériques en solution. Ces agrégats sont constitués d'agrégats primaires qui s'assemblent entre eux pour former des agrégats secondaires.

Références:

- [1] S. W. Bailey, "SUMMARY OF RECOMMENDATIONS OF AIPEA NOMENCLATURE COMMITTEE ON CLAY-MINERALS," *Am. Mineral.*, vol. 65, no. 1–2, pp. 1–7, 1980.
- [2] S. Caillère, S. Hénin, and others, *Clay minerals. I. Structure and physicochemical properties*. Masson, 1982.
- [3] "GEOL342 - Sedimentation and Stratigraphy." [Online]. Available: <https://www.geol.umd.edu/~jmerck/geol342/lectures/07.html>. [Accessed: 14-Mar-2017].
- [4] "Clays and asbestos: sheet silicates." [Online]. Available: <http://condor.wesleyan.edu/ethomas/ees123/Clays.htm>. [Accessed: 14-Mar-2017].
- [5] N. Güven and S. W. Bailey, "Hydrous Phyllosilicates," *Ed Bailey SW*, pp. 497–560, 1988.
- [6] L. Orsini and J. C. Remy, "Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols," *Sci Sol*, vol. 4, pp. 269–275, 1976.
- [7] A. J. Metson, "Methods of chemical analysis for soil survey samples Bull NZ Dept," *Sci. Md Res Soil Bur*, vol. 12, 1956.
- [8] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot, and V. A. Drits, "Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location," *Am. Mineral.*, vol. 92, no. 10, pp. 1731–1743, Oct. 2007.
- [9] E. Ferrage, B. Lanson, L. J. Michot, and J.-L. Robert, "Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 10, pp. 4515–4526, 2010.
- [10] R. W. Mooney, A. G. Keenan, and L. A. Wood, "Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. II. Effect of Exchangeable Ions and Lattice Swelling as Measured by X-Ray Diffraction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 6, pp. 1371–1374, Mar. 1952.
- [11] D. J. Cebula, R. K. Thomas, S. Middleton, R. H. Ottewill, and J. W. White, "Neutron Diffraction from Clay-Water Systems," *Clays Clay Miner.*, vol. 27, no. 1, pp. 39–52, 1979.
- [12] E. J. M. Hensen and B. Smit, "Why Clays Swell," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 49, pp. 12664–12667, Dec. 2002.
- [13] F. Salles *et al.*, "Hydration sequence of swelling clays: Evolutions of specific surface area and hydration energy," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 333, no. 2, pp. 510–522, May 2009.
- [14] F. Salles *et al.*, "Ionic Mobility and Hydration Energies in Montmorillonite Clay," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 36, pp. 14001–14009, Sep. 2008.
- [15] K. Norrish, "The swelling of montmorillonite," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 18, pp. 120–134, 1954.
- [16] J. Méring and R. Glaeser, "Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite," *Bull. Société Fr. Minéralogie Cristallogr.*, vol. 77, pp. 519–530, 1954.
- [17] H. SUQUET, "Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite," 1978.
- [18] L. Warr and J. Berger, "Hydration of bentonite in natural waters: application of 'confined volume' wet-cell X-ray diffractometry," *Phys. Chem. Earth Parts ABC*, vol. 32, no. 1, pp. 247–258, 2007.
- [19] D. A. Young and D. E. Smith, "Simulations of clay mineral swelling and hydration: dependence upon interlayer ion size and charge," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 39, pp. 9163–9170, 2000.
- [20] J. M. Cases, I. Berend, M. Francois, J. P. Uriot, L. J. Michot, and F. Thomas, "Mechanism

- of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite .3. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ exchanged forms," *Clays Clay Miner.*, vol. 45, no. 1, pp. 8–22, Feb. 1997.
- [21] C. T. Chiou and D. W. Rutherford, "Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays," *Clays Clay Miner.*, vol. 45, no. 6, pp. 867–880, Dec. 1997.
- [22] T. A. Egloffstein, "Ion exchange in geosynthetic clay liners," *Geotech. Fabr. Rep.*, vol. 15, no. 5, 1997.
- [23] C. H. Pons, H. Ben Rhaiem, D. Tessier, and C. Clinard, "Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux," *Soil Micromorphol.*, vol. 1987, pp. 37–42, 1987.
- [24] B. Rhaiem, "Factors affecting the microstructure of smectites—role of cation and history of applied stresses," in *Proceedings of the International Clay Conference*, 1985, pp. 292–7.
- [25] D. Tessier, "Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux: Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation," 1984.
- [26] M. Morvan, "Macrostructure des systèmes smectites-eau. Influence de polyélectrolytes anioniques sur l'organisation de suspensions de montmorillonite," 1993.
- [27] O. Stern, "Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht," *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 30, no. 21–22, pp. 508–516, 1924.
- [28] D. C. Grahame, "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity.," *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.
- [29] B. Derjaguin and L. Landau, "The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions," *Acta Physicochim URSS*, vol. 14, no. 633–52, p. 58, 1941.
- [30] E. J. W. Verwey, *Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having and electric double layer*. Elsevier, 1948.
- [31] S. Förster and M. Schmidt, "Polyelectrolytes in solution," in *Physical Properties of Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, 1995, pp. 51–133.
- [32] J.-L. Barrat and F. Joanny, "Theory of Polyelectrolyte Solutions," in *Advances in Chemical Physics*, vol. 94, I. Prigogine and S. A. Rice, Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1996, pp. 1–66.
- [33] A. Katchalsky, "Polyelectrolytes," *Pure Appl. Chem.*, vol. 26, no. 3–4, Jan. 1971.
- [34] R. M. Fuoss, "Viscosity function for polyelectrolytes," *J. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 96–96, Feb. 1949.
- [35] G. S. Manning, "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 924–933, Aug. 1969.
- [36] F. Oosawa, "Polyelectrolytes," in *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, 1971.
- [37] J. Combet, "Structure des solutions de polyélectrolytes: apport de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles," *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, pp. 153–176, 2010.
- [38] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya, and others, "Charge-Density Dependence of Correlation Length Due to Electrostatic Repulsion in Polyelectrolyte Solutions," *Macromolecules*, vol. 28, no. 7, pp. 2472–2475, 1995.
- [39] W. Essafi, F. Lafuma, and C. E. Williams, "Structural evidence of charge renormalization in semi-dilute solutions of highly charged polyelectrolytes," *Eur. Phys. J. B-Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 9, no. 2, pp. 261–266, 1999.
- [40] T. Odijk, "Polyelectrolytes near the rod limit," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 15, no. 3, pp. 477–483, Mar. 1977.

- [41] J. Skolnick and M. Fixman, "Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte," *Macromolecules*, vol. 10, no. 5, pp. 944–948, 1977.
- [42] Y. Muroga, I. Noda, and M. Nagasawa, "Investigation of local conformations of polyelectrolytes in aqueous solution by small-angle x-ray scattering. 1. Local conformations of poly (sodium acrylates)," *Macromolecules*, vol. 18, no. 8, pp. 1576–1579, 1985.
- [43] E. Buhler and F. Boué, "Persistence length for a model semirigid polyelectrolyte as seen by small angle neutron scattering: a relevant variation of the lower bound with ionic strength," *Eur. Phys. J. E*, vol. 10, no. 2, pp. 89–92, 2003.
- [44] K. Nishida, H. Urakawa, K. Kaji, B. Gabrys, and J. S. Higgins, "Electrostatic persistence length of NaPSS polyelectrolytes determined by a zero average contrast SANS technique," *Polymer*, vol. 38, no. 24, pp. 6083–6085, 1997.
- [45] W. F. Reed, S. Ghosh, G. Medjahdi, and J. Francois, "Dependence of polyelectrolyte apparent persistence lengths, viscosity, and diffusion on ionic strength and linear charge density," *Macromolecules*, vol. 24, no. 23, pp. 6189–6198, Nov. 1991.
- [46] L. W. Fisher, A. R. Sochor, and J. S. Tan, "Chain characteristics of poly (2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) polymers. 1. Light-scattering and intrinsic-viscosity studies," *Macromolecules*, vol. 10, no. 5, pp. 949–954, 1977.
- [47] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, "Persistence length of polyelectrolyte chains," *EPL Europhys. Lett.*, vol. 24, no. 5, p. 333, 1993.
- [48] A. Katchalsky, O. Künzle, and W. Kuhn, "Behavior of polyvalent polymeric ions in solution," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 283–300, 1950.
- [49] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, and F. Brochard, "Remarks on polyelectrolyte conformation," *J. Phys.*, vol. 37, no. 12, pp. 1461–1473, 1976.
- [50] A. R. Khokhlov and K. A. Khachaturian, "On the theory of weakly charged polyelectrolytes," *Polymer*, vol. 23, no. 12, pp. 1742–1750, 1982.
- [51] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, M. Rubinstein, and others, "Scaling theory of polyelectrolyte solutions," *Macromolecules*, vol. 28, no. 6, pp. 1859–1871, 1995.
- [52] "Despre polielectroliti." [Online]. Available: <http://www.scribub.com/tehnica-mecanica/Despre-polielectroliti20124171524.php>. [Accessed: 27-Mar-2017].
- [53] P.-G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [54] P. Pfeuty, "CONFORMATION DES POLYÉLECTROLYTES ORDRE DANS LES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES," *J. Phys. Colloq.*, vol. 39, no. C2, pp. C2-149-C2-160, Jun. 1978.
- [55] P. F. Luckham and S. Rossi, "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 82, no. 1, pp. 43–92, 1999.
- [56] M. Kolb and R. Jullien, "Chemically limited versus diffusion limited aggregation," *J. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 20, pp. 977–981, 1984.
- [57] M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien, "Scaling of Kinetically Growing Clusters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, no. 13, pp. 1123–1126, Sep. 1983.
- [58] D. Hesterberg and A. L. Page, "Flocculation series test yielding time-invariant critical coagulation concentrations of sodium illite," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 54, no. 3, pp. 729–735, 1990.
- [59] R. J. Hunter, *Introduction to modern colloid science*. Oxford University Press, 1993.
- [60] H. Van Olphen and others, *Introduction to clay colloid chemistry*. Wiley, 1977.
- [61] R. Keren and D. L. Sparks, "The role of edge surfaces in flocculation of 2: 1 clay minerals," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 59, no. 2, pp. 430–435, 1995.
- [62] G. Lagaly and S. Ziesmer, "Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100, pp. 105–128, 2003.

- [63] B. Rand and I. E. Melton, "Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 60, no. 2, pp. 308–320, Jun. 1977.
- [64] R. Keren, I. Shainberg, and E. Klein, "Settling and flocculation value of sodium-montmorillonite particles in aqueous media," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 52, no. 1, pp. 76–80, 1988.
- [65] H. Heller and R. Keren, "Rheology of Na-rich montmorillonite suspension as affected by electrolyte concentration and shear rate," *Clays Clay Miner.*, vol. 49, no. 4, pp. 286–291, 2001.
- [66] H. Jenny and R. F. Reitemeier, "Ionic exchange in relation to the stability of colloidal systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 39, no. 5, pp. 593–604, 1935.
- [67] L. J. Michot *et al.*, "Coagulation of Na-montmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study," *Langmuir*, vol. 29, no. 10, pp. 3500–3510, 2013.
- [68] S. L. Swartzen-Allen and E. Matijevic, "Colloid and surface properties of clay suspensions. III. Stability of montmorillonite and kaolinite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 56, no. 1, pp. 159–167, Jul. 1976.
- [69] P. C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*. M. Dekker, 1977.
- [70] R. E. Grim, *Clay Mineralogy.*, vol. 76. LWW, 1953.
- [71] H. G. Van de Steeg, M. A. Cohen Stuart, A. De Keizer, and B. H. Bijsterbosch, "Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces," *Langmuir*, vol. 8, no. 10, pp. 2538–2546, 1992.
- [72] G. Fleer, M. C. Stuart, J. Scheutjens, T. Cosgrove, and B. Vincent, *Polymers at interfaces*. Springer Science & Business Media, 1993.
- [73] I. Borukhov, D. Andelman, and H. Orland, "Scaling Laws of Polyelectrolyte Adsorption," *Macromolecules*, vol. 31, no. 5, pp. 1665–1671, Mar. 1998.
- [74] O. J. Rojas, M. Ernstsson, R. D. Neuman, and P. M. Claesson, "Effect of Polyelectrolyte Charge Density on the Adsorption and Desorption Behavior on Mica," *Langmuir*, vol. 18, no. 5, pp. 1604–1612, Mar. 2002.
- [75] L. Wagberg, "Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres-A review," *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 15, no. 5, pp. 586–597, 2000.
- [76] B. O'Shaughnessy and D. Vavylonis, "Irreversibility and polymer adsorption," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 5, p. 56103, 2003.
- [77] H. M. Schneider, P. Frantz, and S. Granick, "The bimodal energy landscape when polymers adsorb," *Langmuir*, vol. 12, no. 4, pp. 994–996, 1996.
- [78] J. F. Douglas, H. M. Schneider, P. Frantz, R. Lipman, and S. Granick, "The origin and characterization of conformational heterogeneity in adsorbed polymer layers," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 37, p. 7699, 1997.
- [79] R. A. Ruehrwein and D. W. Ward, "Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes," *Soil Sci.*, vol. 73, no. 6, pp. 485–492, 1952.
- [80] T. W. Healy and V. K. La Mer, "The energetics of flocculation and redispersion by polymers," *J. Colloid Sci.*, vol. 19, no. 4, pp. 323–332, Apr. 1964.
- [81] G. Durand-Piana, F. Lafuma, and R. Audebert, "Flocculation and adsorption properties of cationic polyelectrolytes toward Na-montmorillonite dilute suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 119, no. 2, pp. 474–480, Oct. 1987.
- [82] A. A. Baran, "Flocculation of cellular suspensions by polyelectrolytes," *Colloids Surf.*, vol. 31, pp. 259–264, Jan. 1988.
- [83] M. del Mar Ramos-Tejada, A. Ontiveros, R. del Carmen Plaza, A. V. Delgado, and J. D. G. Durán, "A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions,"

Rheol. Acta, vol. 42, no. 1–2, pp. 148–157, Jan. 2003.

- [84] F. Yang, S. Liu, J. Xu, Q. Lan, F. Wei, and D. Sun, “Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, no. 1, pp. 159–169, Oct. 2006.
- [85] S. García-García, M. Jonsson, and S. Wold, “Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 298, no. 2, pp. 694–705, Jun. 2006.
- [86] A. Alemdar, N. Öztekin, N. Güngör, Ö. I. Ece, and F. B. Erim, “Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 252, no. 2–3, pp. 95–98, Jan. 2005.
- [87] B. Bolto and J. Gregory, “Organic polyelectrolytes in water treatment,” *Water Res.*, vol. 41, no. 11, pp. 2301–2324, Jun. 2007.
- [88] V. K. La Mer, “Filtration of colloidal dispersions flocculated by anionic and cationic polyelectrolytes,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 248, 1966.
- [89] S. Barany, R. Meszaros, L. Marcinova, and J. Skvarla, “Effect of polyelectrolyte mixtures on the electrokinetic potential and kinetics of flocculation of clay mineral particles,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 383, no. 1, pp. 48–55, 2011.
- [90] J. Gregory and S. Barany, “Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, no. 1, pp. 1–12, 2011.
- [91] A. K. Yeung and R. Pelton, “Micromechanics: a new approach to studying the strength and breakup of flocs,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 184, no. 2, pp. 579–585, 1996.
- [92] S.-Y. Yoon and Y. Deng, “Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 278, no. 1, pp. 139–145, 2004.
- [93] M. D. Sikora and R. A. Stratton, “The shear stability of flocculated colloids,” *Tappi*, vol. 64, no. 11, pp. 97–101, 1981.
- [94] S. H. Chang and I. J. Chung, “Effect of shear flow on polymer desorption and latex dispersion stability in the presence of adsorbed polymer,” *Macromolecules*, vol. 24, no. 2, pp. 567–571, 1991.
- [95] J. A. Caskey and R. J. Primus, “The effect of anionic polyacrylamide molecular conformation and configuration on flocculation effectiveness,” *Environ. Prog.*, vol. 5, no. 2, pp. 98–103, 1986.
- [96] B. Alince and T. G. M. Van de Ven, “Stability of clay suspensions—effect of pH and polyethylenimine,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 155, no. 2, pp. 465–470, 1993.
- [97] D. Horn, *Polyethylenimine-physicochemical properties and applications*. Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [98] S. Barany and A. Szepesszentgyörgyi, “Flocculation of cellular suspensions by polyelectrolytes,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 111, no. 1, pp. 117–129, 2004.
- [99] J. Kleimann, C. Gehin-Delval, H. Auweter, M. Borkovec, and others, “Superstoichiometric charge neutralization in particle-polyelectrolyte systems,” *Langmuir*, vol. 21, no. 8, pp. 3688–3698, 2005.
- [100] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung, “Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 13, p. 1416, 1985.
- [101] M. Y. Lin, H. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin, “Universality in colloid aggregation,” *Nature*, vol. 339, no. 6223, pp. 360–362, 1989.

Chapitre II :

Présentation du système

Chapitre II :

I- La suspension d'argile	47
II- Les polyélectrolytes	48
Références :	55

Liste des figures :

Figure II-1. Représentation schématique d'une plaquette de montmorillonite. Des charges négatives sont en surface des plaquettes, qui sont compensées par des contre-ions Na^+ . L'épaisseur d'une plaquette est de 1nm et sa taille latérale est variable : T1=490nm ; T2=240nm ; T3=100nm.	48
Figure II-2. Structure d'un x,y-ionène où x et y représentent le nombre de $-\text{CH}_2$ entre les sites chargés. Les contre-ions de la chaîne sont des ions Br^-	49
Figure II-3. Principe de la réaction d'une diamine et d'un dihalogénoalcane pour former les ionènes où x et y sont fixés par le choix des monomères de départ.	49
Figure II-4. Principe de la réaction menant à la formation du N,N,N',N'-tétraméthyl-1,12-dodécanediamine.....	50
Figure II-5. Représentation schématique d'un motif de répétition d'une chaîne de PDADMAC.	53

Le but de cette thèse est d'étudier l'effet de différents paramètres sur la floculation de suspensions colloïdales d'argile. Les différents paramètres que nous souhaitons moduler sont la densité de charge des polyélectrolytes, la taille des particules ou encore la taille des chaînes de polyélectrolyte. Pour y arriver, il faut mettre au point un système modèle.

I- La suspension d'argile

La suspension d'argile que nous avons utilisé dans notre étude est la montmorillonite-Na du Wyoming (cf structure dans le chapitre I). Elle a été obtenue à l'université Purdue dans l'Indiana. La suspension, d'une concentration de 50 g/L a d'abord été échangée trois fois dans du NaCl à 1M. Elle a ensuite été centrifugée plusieurs fois et redispersée dans de l'eau ultra pure jusqu'à ce que le surnageant soit exempt de chlorure. Après chaque centrifugation, les résidus au fond des tubes de centrifugation ont été éliminés. La concentration de la suspension finale a été ajustée à 12 g/L^[1].

Les particules ont ensuite été triées en taille par centrifugation :

- Argile T1 : dimension latérale de 490nm
- Argile T2 : dimension latérale de 240nm
- Argile T3 : dimension latérale de 100nm

Les particules sont considérées comme des plaquettes où seule la dimension basale varie. En revanche, l'épaisseur est la même pour toutes les fractions de taille (T1, T2 et T3) et vaut 1nm (Figure II-1). Pour toutes les plaquettes, la capacité d'échange cationique (CEC) est de 96mmol/100g^[2]. Les trois fractions de taille ont ensuite été diluées pour ajuster la concentration à 12 g/L. Les suspensions de ces plaquettes d'argile sont stables dans l'eau. Cependant, on y observe une légère sédimentation des particules après plusieurs semaines. Les suspensions sont facilement redispersées après agitation durant quelques minutes.



Average size : 100, 240 and 490 nm

Figure II-1. Représentation schématique d'une plaquette de montmorillonite. Des charges négatives sont en surface des plaquettes, qui sont compensées par des contre-ions Na^+ . L'épaisseur d'une plaquette est de 1nm et sa taille latérale est variable : $T_1=490\text{nm}$; $T_2=240\text{nm}$; $T_3=100\text{nm}$.

II- Les polyélectrolytes

Les ionènes :

Dans notre système, les chaînes de polyélectrolytes cationiques que nous allons utiliser sont les ionènes. Ils sont considérés comme des polyélectrolytes modèle du fait de leur structure relativement simple et de la densité de charge régulière et modulable. Ce dernier point n'est pas commun à tous les polyélectrolytes. En effet, en général, la distribution de charge se fait de manière aléatoire et il n'est pas si simple de pouvoir moduler la densité de charge.

Les ionènes sont des polyélectrolytes cationiques composés d'ammonium quaternaire. Ces sites sont les centres chargés de la chaîne et ils sont séparés par une chaîne carbonée composée uniquement de $-\text{CH}_2$ (Figure II-2)^[3]. Les ionènes sont obtenus par réaction de polycondensation d'un dihalogénoalcane avec une diamine (Figure II-3). La nomenclature des ionènes est x,y-ionène, où x et y représentent le nombre de $-\text{CH}_2$ entre les centres chargés. En d'autres termes, x représente le nombre de groupement $-\text{CH}_2$ qui constitue la chaîne du dihalogénoalacane et y représente le nombre de groupement $-\text{CH}_2$ qui constitue la chaîne de la diamine. En changeant la longueur de chaîne des monomères (diamine et dihalogénoalcane), il est ainsi possible de modifier la densité de charge ionènes. Les ionènes peuvent donc être symétriques ($x=y$) ou asymétriques ($x\neq y$). Pour les synthèses, nous utilisons

des dibromoalcanes. De ce fait, le contre-ion des ionènes est l'ion Br^- . Nous étudierons dans le dernier chapitre l'impact de différents contre-ions sur le comportement des chaînes en solution aqueuse.

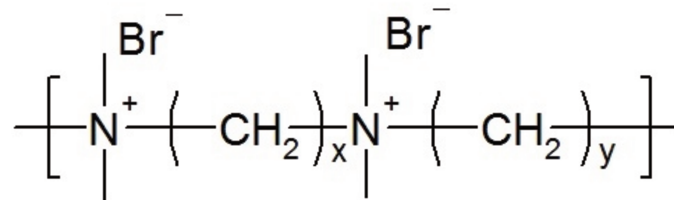


Figure II-2. Structure d'un x,y -ionène où x et y représentent le nombre de $-\text{CH}_2$ entre les sites chargés. Les contre-ions de la chaîne sont des ions Br^- .

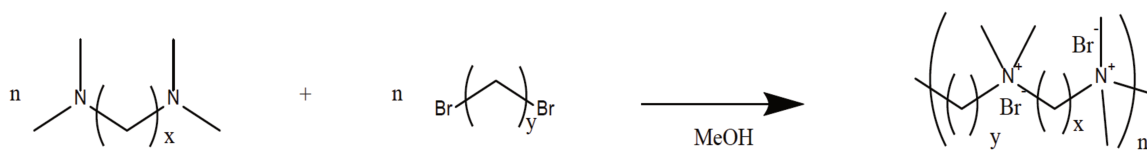


Figure II-3. Principe de la réaction d'une diamine et d'un dihalogénoalcanane pour former les ionènes où x et y sont fixés par le choix des monomères de départ.

Les ionènes ont déjà été étudiés en tant qu'agent antibactérien, détecteur d'humidité^[4], template dans la synthèse de silice mésoporeuse^[5] ou de médicament contre le cancer^[6].

Le paramètre le plus important pour les ionènes est la densité de charge des chaînes. Nous pouvons discuter de cette densité de charge en termes de distance entre charges au sein d'une chaîne que l'on peut noter a . Cette distance se calcule facilement selon l'expression :

$$a = \frac{b}{f_{chem}} \quad (\text{éq. II-1})$$

où b est la taille d'un monomère et f_{chem} le taux de charge chimique (Tableau II-1).

Ionène	a (Å)	f _{chem}
3,3-	5.00	0.50
6,6-	8.75	0.29
6,9-	10.63	0.24
6,12-	12.50	0.20
12,12-	16.25	0.15

Tableau II-1. Liste des ionènes synthétisés en laboratoire. A chaque ionène est associé la séparation de charge au sein des chaînes ainsi que la fraction de charge chimique f_{chem} .

Lors de nos synthèses, pour la plupart des ionènes, tous les réactifs sont commercialisés. Cependant, pour le ionène le moins chargé, le 12,12-ionène, nous devons synthétiser la diamine. C'est pour cela que nous allons présenter dans un premier temps la synthèse de cette diamine. Et dans un second temps, nous présenterons le protocole expérimental pour la synthèse des ionènes.

Pour synthétiser le 12,12-ionène, nous avons à disposition du 1,12-dibromododécane. Nous avons alors dû synthétiser uniquement la diamine qui est le N,N,N',N'-tétraméthyl-1,12-dodécanediamine. Cette synthèse nécessite de travailler avec une solution aqueuse de diméthylamine concentré, que nous n'avons pas à disposition et que nous avons donc préparée.

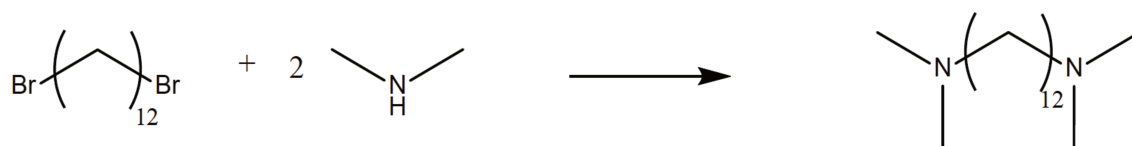


Figure II-4. Principe de la réaction menant à la formation du N,N,N',N'-tétraméthyl-1,12-dodécanediamine.

Préparation de la solution aqueuse de diméthylamine :

Du chorhydrate de diméthylamine (86.0g, 1.05 mol) a été transféré dans un ballon bicol à fond rond de 500 mL équipé d'un agitateur magnétique. Le ballon est connecté à une ampoule d'addition qui contient une solution aqueuse de soude (50 mL, 23M, 1.15 mol). Le

ballon est aussi relié à un tuyau qui plonge dans un autre ballon qui contient de l'eau glacée (18 mL). Ensuite, pendant que le ballon bicol est maintenu à une température de 10°C, la solution aqueuse de soude est ajoutée goutte à goutte au chlorhydrate de diméthylamine sous agitation. Puis, le mélange est chauffé dans un premier temps jusqu'à 55°C et ensuite lentement amené à 90°C. Les vapeurs de diméthylamine (DMA) passent par le tuyau qui est relié au bicol et se condensent dans le deuxième ballon, qui est plongé dans un bain de glace. Cette méthode conduit à une solution aqueuse de DMA concentrée à 57%.

Synthèse du N,N,N',N'-tétraméthyl-1,12-dodecanediamine^[7] :

Du 1,12-dibromododecane (8,35g, 25mmol) dissous dans du tétrahydrofurane (70 mL) est introduit dans un ballon à fond rond de 250 mL et la solution est refroidie à -78°C. Une solution aqueuse de DMA (57%, 0.5mol) est ajoutée dans le ballon et le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution est ensuite amenée à température ambiante et l'agitation se poursuit pendant 48 heures. Puis, les composés volatils sont éliminés par un évaporateur à pression réduite et le contenu du ballon est dissout dans une solution aqueuse de NaOH à 2M (200 mL). Après dissolution, une extraction liquide-liquide est effectuée plusieurs fois avec de l'éther diéthylique. La phase organique est récoltée puis concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, laissant une huile jaune qui est ensuite purifiée à l'aide d'une distillation à pression réduite (100°C, P=1mbar). Cela, après avoir introduit du CaH₂ dans le ballon contenant l'huile jaune (rendement=90%, 4,5g).

Synthèse du 12,12-ionène^[7] :

Du 1,12-dibromododecane (7.52g, 22.5 mmol), du méthanol (55 mL) et du N,N,N',N'-tétraméthyl-1,12-dodecanediamine (4.5g, 22.5 mmol) sont introduits dans un ballon de 100 mL équipé d'un barreau aimanté. Le ballon est fermé à l'aide d'un bouchon et la réaction est maintenue pendant 3 jours à 45°C. Ensuite, le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif et le produit restant est précipité avec de l'éther diéthylique. Puis, de l'eau est ajouté dans le ballon et le mélange est placé dans une ampoule à décanter pour y éliminer la phase organique. La phase aqueuse est lyophilisée, menant à un rendement de 95% qui est déterminé par dosage potentiométrique avec du nitrate d'argent.

Synthèse du 12,3-, 6,12-, 6,9-, 6,6-, et 3,3-ionène^[7] :

Ces ionènes sont synthétisés comme décrit pour le 12,12-ionène, à partir du mélange du dibromoalcane et de la diamine. Dans le cas du 3,3-ionène, une petite quantité d'eau est ajoutée plusieurs fois dans le mélange réactionnel, lorsque le mélange devient trouble pour faciliter la dissolution des composés.

Détermination de la masse molaire :

Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique à l'institut Charles Sadron (Strasbourg). L'appareil est équipé de 3 colonnes PSS Nevema 10 μm et d'une pré-colonne avec une zone de séparation entre 800 et 5 000 000 g/mol, ainsi qu'un réfractomètre différentiel OPTILA rEX (Wyatt Techn.) et un détecteur de diffusion de lumière multi-angle DAWN HELEOS II (Wyatt Techn.). L'analyse des polyélectrolytes cationiques par chromatographie d'exclusion stérique n'est pas si simple à réaliser. L'adsorption des chaînes dans la phase stationnaire doit être minimisée par le choix d'un solvant approprié^[6]. Dans notre cas, parmi tous les essais, le meilleur solvant était adapté pour le 6,9-ionène où la composition est un mélange de H₂O (54%)/CH₃COOH (23%)/CH₃COONa (0.5M)/Acétonitrile (23%)/pH=4. L'analyse conduit à une masse molaire moyenne en nombre $M_n = 39\,500$ g/mol et une masse molaire moyenne en poids $M_w = 48\,500$ g/mol, ainsi qu'un indice de polydispersité de 1.23. En tenant de l'écart type de M_n , cela correspond à une masse molaire comprise entre 20 000 et 60 000 g/mol^[8]. En termes de longueur de chaîne, cela correspond à une taille comprise entre 100 et 300 nm.

Les mesures n'ont abouti que pour le 6,9-ionène et c'est pour cela que par la suite, nous allons supposer que cette gamme de masse molaire et longueur de chaîne s'applique aux autres ionènes que l'on a synthétisé dans les mêmes conditions que pour le 6,9-ionène.

Dans cette étude, la taille des chaînes est considérée comme identique pour tous les ionènes. Cependant, nous souhaitons étudier l'impact de la longueur des chaînes sur la floculation. Pour cela, nous nous sommes dirigé vers un polyélectrolyte cationique disponible dans le commerce : le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) = PDADMAC

PDADMAC :

Dans notre étude, nous avons utilisé des chaînes de PDADMAC de deux masses molaires différentes : masse molaire moyenne et élevée de chez Sigma Aldrich. Le PDADMAC à masse molaire moyenne a une teneur de 20% en masse dans l'eau et sa masse molaire est comprise entre 200 000 et 350 000 g/mol. La PDADMAC de masse molaire élevée a une teneur de 20% en masse dans l'eau et sa masse molaire est comprise entre 400 000 et 500 000 g/mol. Par la suite, ces polyélectrolytes seront appelés « PDADMAC med MW » et « PDADMAC high MW » respectivement. Il est important de noter que la densité de charge du PDADMAC est la même que le 3,3-ionène. La structure du PDADMAC se différencie des ionènes par le fait que les sites chargés sont portés par des cycles (Figure II-5).

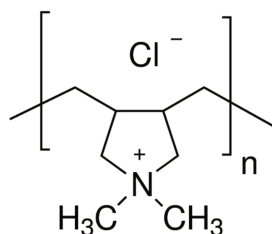


Figure II-5. Représentation schématique d'un motif de répétition d'une chaîne de PDADMAC.

Une fois notre système modèle constitué, il est désormais possible de comparer les différents paramètres des composés.

Montmorillonite	Longueur plaquette (nm)	CEC (mmol/100g)	Séparation de charge (Å)
T1	490	96	8
T2	240		
T3	100		

Tableau II-2. Caractéristiques des plaquettes T1, T2 et T3. Pour les 3 tailles, la séparation de charge au sein d'une plaquette est identique.

Polyélectrolyte	Masse molaire (g/mol)	Longueur de chaîne (nm)	Nombre de site chargé par chaîne	Séparation de charge (Å)
3,3-ionène	20000-60000	100-300	200-600	5.00
6,6-ionène			110-340	8.75
12,12-ionène			60-190	16.25
PDADMAC med MW	200000-350000	700-1200	1200-2200	5.50
PDADMAC high MW	400000-500000	1400-1700	2500-3100	5.50

Tableau II-3. Caractéristiques des polyélectrolytes du système modèle. Les polyélectrolytes sont le 3,3- ; 6,6- ; 12,12- ; PDADMAC med MW et PDADMAC high MW.

Dans les tableaux II-2 et 3 sont indiquées les caractéristiques des argiles et polyélectrolytes respectivement. Il est intéressant de noter que dans notre système, il est possible de faire varier la densité de charge des chaînes en trois catégories :

- En dessous de la densité de charge des argiles
- Au-dessus de la densité de charge des argiles
- Identique à la densité de charge des argiles

Notre étude sera ainsi la plus complète possible puisqu'une partie porte sur l'effet de la densité de charge lors de la floculation.

Dans le même sens, notre système comprend 3 tailles de plaquette et permet ainsi d'avoir une longueur de chaîne qui est en dessous, au-dessus et de l'ordre de la dimension basale d'une plaquette.

Références :

- [1] L. J. Michot *et al.*, "Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy," *Langmuir*, vol. 20, no. 25, pp. 10829–10837, 2004.
- [2] E. Paineau *et al.*, "Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions," *Langmuir*, vol. 27, no. 9, pp. 5562–5573, 2011.
- [3] H. Noguchi and A. Rembaum, "Ionene polymers. II. Formation of cyclic and linear compounds or polymers from N, N, N', N'-tetramethyl- α , ω -diaminoalkanes and α , ω -dibromoalkanes," *J. Polym. Sci. [B]*, vol. 7, no. 5, pp. 383–394, 1969.
- [4] T. Erdmenger, I. Perevyazko, J. Vitz, G. Pavlov, and U. S. Schubert, "Microwave-assisted synthesis of imidazolium ionenes and their application as humidity absorbers," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 18, pp. 3583–3585, 2010.
- [5] I. Berezovska, V. Yanishpolskii, V. Tertykh, M. Burmistr, and K. Sukhyy, "Role of ionene in composition of porous structure of template-synthesized silicas," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 86, no. 1, pp. 93–96, 2006.
- [6] J. M. Layman, E. M. Borgerding, S. R. Williams, W. H. Heath, and T. E. Long, "Synthesis and characterization of aliphatic ammonium ionenes: Aqueous size exclusion chromatography for absolute molecular weight characterization," *Macromolecules*, vol. 41, no. 13, pp. 4635–4641, 2008.
- [7] S. Čebašek, M. Lukšič, C. Pohar, and V. Vlachy, "Thermodynamics of dilution and the Hofmeister series in aqueous solutions of aliphatic ionenes with halide counterions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 4, pp. 1282–1292, 2011.
- [8] S. S. Rane and P. Choi, "Polydispersity Index: How Accurately Does It Measure the Breadth of the Molecular Weight Distribution?," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 926–926, Feb. 2005.

Chapitre III :

Les grands instruments

Chapitre III :

I- La diffusion aux petits angles	59
I.1- Principe	59
I.2- La section efficace de diffusion	62
I.3- Diffusion de rayons X aux petits angles.....	62
I.4- Diffusion de neutrons aux petits angles	65
I.4.1- Le neutron	66
I.4.2- Interaction d'un neutron avec des particules.....	67
I.5- Cas d'une solution diluée	72
I.6- Particules corrélées	73
I.7- Cas d'une suspension de montmorillonite.....	74
II- La résonance magnétique nucléaire	75
II.1- Quelques bases théoriques	76
II.2- Mesure du coefficient d'autodiffusion	78
Références :	81

Liste des figures :

Figure III-1. Principe général d'une expérience de diffusion de rayonnement.	60
Figure III-2. Schéma représentant le vecteur d'onde incident k_i , le vecteur d'onde diffusé k_d et le vecteur de diffusion q	60
Figure III-3. Échelles de tailles accessibles par différentes techniques de diffusion.	61
Figure III-4. Suspension de particules de densité de longueur de diffusion ρ_1 dans un solvant de longueur de diffusion ρ_2	65
Figure III-5. Particules en solution où lorsqu'il n'y a pas de corrélation, l'intensité diffusée prend en compte les centres diffuseur $i-j$ et $i'-j'$ sur la même particule. Si on considère qu'il y a corrélation entre les particules, alors l'intensité diffusée prend en compte aussi les corrélations entre centres diffuseur des particules voisines ($i-i'$, $i-j'$, $j-i'$, $j-j'$).	73
Figure III-6. Courbe théorique de diffusion de rayons X aux petits angles d'une suspension de montmorillonite de 300nm de longueur et 1nm d'épaisseur	75
Figure III-7. Représentation schématique de la séquence PFG-SE	79
Figure III-8. Représentation schématique de la séquence PFG-STE	80

I- La diffusion aux petits angles

La diffusion aux petits angles permet d'avoir des informations structurales à différentes échelles spatiales. Le principe d'une expérience de diffusion est d'envoyer un faisceau incident sur un échantillon et analyser le faisceau diffusé. Le type de rayonnement est variable et leur longueur d'onde aussi. Ce qui permet d'aller sonder la matière à différentes échelles spatiales. Dans cette thèse nous avons utilisé deux types de rayonnement. Le premier est la diffusion des rayons X, qui sont diffusés par les électrons des différents constituants en solution. Le deuxième est la diffusion de neutrons qui eux, sont diffusés par les noyaux des différents atomes de nos échantillons. Avant d'entrer plus en détails dans ces deux techniques, nous allons tout d'abord aborder la diffusion aux petits angles. Le principe de la diffusion aux petits angles pour les rayons X ou les neutrons est la même. Ce qui différencie ces deux méthodes est l'interaction entre l'onde incidente et la matière.

I.1- Principe

Le schéma décrivant le principe de diffusion aux petits angles est donné en figure III-1^[1]. Un faisceau incident de longueur d'onde λ_i , de vecteur d'onde \mathbf{k}_i et d'énergie E_0 traverse l'échantillon. Une partie du faisceau de longueur d'onde λ_d , de vecteur d'onde \mathbf{k}_d et d'énergie E est ensuite diffusé par un élément diffuseur comme un atome ou un monomère et le détecteur compte le nombre de photons dans le cas d'un rayonnement X ou de neutrons dans le cas de la diffusion de neutron dans un angle solide Ω . Une autre partie du faisceau est transmis et pour éviter la saturation des capteurs qui composent le détecteur, un dispositif appelé « beamstop » est placé devant le détecteur. Une partie du faisceau incident peut aussi être adsorbée par les éléments diffuseurs de l'échantillon. Afin d'éviter toute adsorption et la diffusion du faisceau par l'air, la partie avant l'échantillon et après l'échantillon est sous vide.

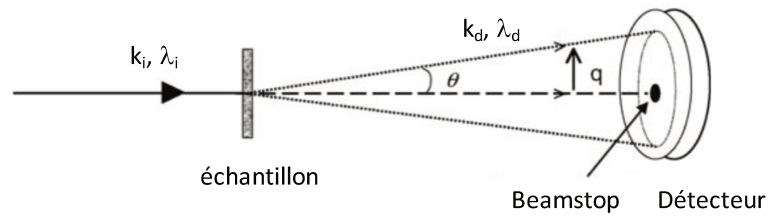


Figure III-1. Principe général d'une expérience de diffusion de rayonnement.

Les modules de vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i et diffusé \mathbf{k}_d sont définis par les relations suivantes :

$$|\mathbf{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i} \qquad |\mathbf{k}_d| = \frac{2\pi}{\lambda_d} \qquad (\text{éq. III-1})$$

Nous pouvons introduire le vecteur de diffusion \mathbf{q} qui est la différence entre le vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i et le vecteur d'onde diffusé \mathbf{k}_d et est relié à l'angle de diffusion θ :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d \qquad (\text{éq. III-2})$$

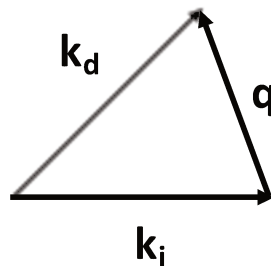


Figure III-2. Schéma représentant le vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i , le vecteur d'onde diffusé \mathbf{k}_d et le vecteur de diffusion \mathbf{q} .

Lorsque la diffusion est élastique^[2], c'est-à-dire sans échange d'énergie entre le faisceau et l'échantillon ($\lambda_i = \lambda_d$), les modules de vecteur d'onde sont égaux.

$$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_d| \qquad (\text{éq. III-3})$$

Dans ce cas, le module de vecteur de diffusion s'écrit de la manière suivante^[3] :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{éq. III-4})$$

Le vecteur de diffusion q est associé à l'échelle d'observation de l'échantillon. En réalité, la résolution spatiale (d) est inversement proportionnelle à q ($d \sim 2\pi/q$). L'échelle que l'on peut sonder dépend de la distance entre l'échantillon et le détecteur mais elle dépend aussi de la longueur d'onde du faisceau incident. Aux petits angles, la distance échantillon-détecteur est de l'ordre de quelques mètres et l'échelle d'observation se situe entre 10 et 1000 Å. Pour situer cette technique, en comparaison avec la microscopie qui elle, permet de visualiser directement des objets, la diffusion aux petits angles permet d'étudier des structures et des dynamiques dans l'espace de Fourier ou l'espace réciproque. À titre de comparaison au niveau de l'échelle d'observation, dans la figure III-3 sont mentionnées différentes techniques permettant les études dans l'espace réciproque.

Les mesures de diffusions aux petits angles se résument à mesurer l'intensité diffusée par l'ensemble des diffuseurs élémentaires de l'échantillon en fonction du vecteur de diffusion. Cette diffusion est liée à une hétérogénéité de l'échantillon mais aussi à des corrélations à différentes échelles. En termes d'hétérogénéité de l'échantillon, en diffusion de lumière ce sont les variations d'indices de réfraction. En rayon X, ce sont les variations de densité électronique et en diffusion de neutrons, ce sont les variations de longueur de diffusion des noyaux atomiques. Nous reviendrons sur ces deux derniers points plus en détail lorsque nous aborderons spécifiquement ces deux techniques.

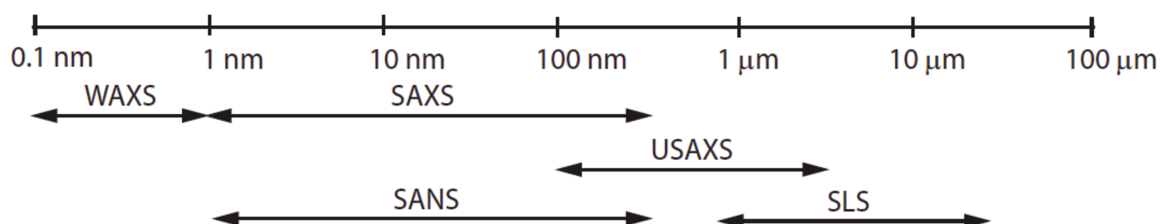


Figure III-3. Échelles de tailles accessibles par différentes techniques de diffusion.

1.2- La section efficace de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion, nous avons vu qu'une partie du faisceau incident I_0 (nombre de particules incidentes par unité de surface et par unité de temps) est diffusé par l'échantillon. Une partie du flux I_s est diffusée élastiquement dans un angle solide $\Delta\Omega$, traversant un volume V de l'échantillon, d'épaisseur e :

$$I_s = I_0 \cdot Tr \cdot e \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (\text{éq. III-5})$$

où Tr est la transmission de l'échantillon, et $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace différentielle de diffusion. Cette dernière est caractéristique de l'interaction du rayonnement avec l'échantillon. En normant l'intensité diffusé par unité de volume V , on obtient :

$$I = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_s}{I_0} \frac{1}{Tr \cdot e \cdot \Delta\Omega} \quad (\text{éq. III-6})$$

On obtient ainsi une intensité absolue (cm^{-1}) et se mesure directement lors d'une expérience de diffusion si la transmission, l'épaisseur et le flux de photons incident et diffusé dans l'angle solide $\Delta\Omega$ sont connus. Le fait de travailler en échelle absolue permet par la suite de déterminer des grandeurs telles que la fraction volumique ou la masse molaire des composants de l'échantillon.

1.3- Diffusion de rayons X aux petits angles

Comme il a été dit précédemment, la diffusion des rayons X aux petits angles est une méthode très utilisée afin de caractériser l'organisation de particules dans une dispersion sur une échelle comprise entre 1 à 100 nm.

Si on considère un ensemble d'éléments diffuseurs, chaque élément est caractérisé par une longueur de diffusion b qui caractérise l'interaction rayonnement-matière. Cette longueur de diffusion est elle-même associée à une grandeur que l'on appelle la densité de longueur de diffusion $\rho(r)$.

En diffusion, si on considère un volume V irradié, l'amplitude totale diffusée $A(q)$ est définie comme la somme de l'amplitude de chaque élément diffuseur^[3].

$$A(q) = \int_V \rho(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (\text{éq. III-7})$$

Nous pouvons remarquer que l'amplitude diffusée est la transformée de Fourier de la densité de longueur de diffusion.

L'intensité diffusée qui est une grandeur accessible par le détecteur, est le produit de l'amplitude totale diffusée $A(q)$ avec son complexe conjugué $A^*(q)$. L'intensité diffusée par unité de volume s'écrit donc de la manière suivante :

$$I(q) = \frac{A(q)A^*(q)}{V} = \int_V \int_V \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{éq. III-8})$$

Les photons du rayon incident interagissent avec les électrons présents dans l'échantillon étudié^{[4][5]}. La diffusion est donc associée à une variation de densité électronique au sein même de l'échantillon. Ainsi, l'amplitude de diffusion est en lien direct avec la densité électronique de l'élément diffuseur. $\rho(r)$ est donc le nombre d'électrons par unité de volume à une position r .

Posons maintenant la fonction d'autocorrélation spatiale $\gamma(r)$ ^[3] :

$$\gamma(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (\text{éq. III-9})$$

On remarque par la suite que l'intensité diffusée est donc la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la densité.

$$I(q) = \int_V \gamma(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{éq. III-10})$$

Les expériences de diffusion se font donc dans l'espace indirect de Fourier.

Si on considère un système statistiquement isotrope, le facteur de phase $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ peut être remplacé par sa moyenne, prise dans toutes les directions de $r^{[6]}$:

$$\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (\text{éq. III-11})$$

L'équation III.10 prend alors la forme suivante :

$$I(q) = 4\pi \int \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (\text{éq. III-12})$$

La fonction d'autocorrélation peut être obtenue en faisant une transformée de Fourier inverse :

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (\text{éq. III-13})$$

Lorsque $q=0$ et $r=0$, les équations III-12 et 13 peuvent s'écrire :

$$I(0) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (\text{éq. III-14})$$

$$\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q^2 dq = V_p \overline{(\Delta\rho)^2} \quad (\text{éq. III-15})$$

où V_p est le volume d'une particule.

L'équation III-15 montre que l'intégrale de l'intensité dans tout l'espace réciproque est directement reliée au carré de la fluctuation de densité électronique $\Delta\rho$.

Cas d'un système contenant deux phases :

Si on considère une suspension de particules dans un solvant, le milieu est constitué de deux phases : la densité électronique ρ_1 correspond aux particules et la densité électronique ρ_2 correspond au solvant (Figure III-4). La fluctuation de densité s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta\rho^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (\text{éq. III-16})$$

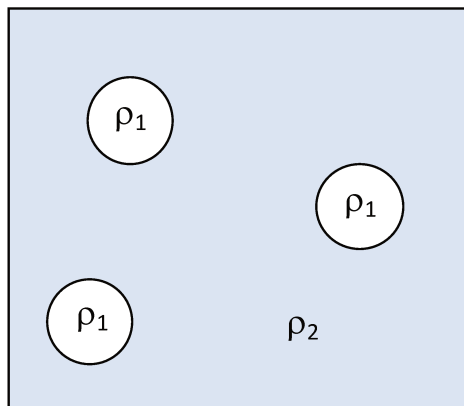


Figure III-4. Suspension de particules de densité de longueur de diffusion ρ_1 dans un solvant de longueur de diffusion ρ_2 .

$(\rho_1 - \rho_2)^2$ est appelée « terme de contraste ». Plus ce terme est grand, plus l'intensité diffusée sera élevée.

I.4- Diffusion de neutrons aux petits angles

Le principe de la diffusion de neutrons aux petits angles est globalement le même que celui de la diffusion des rayons X. Cependant, nous allons voir que ces deux techniques sont relativement complémentaires et que l'interaction du rayonnement avec la matière est différente de la partie précédente. C'est pour cela qu'il semble préférable d'expliquer la définition du neutron, les interactions avec la matière et les méthodes qui seront pour nous intéressantes dans notre étude.

I.4.1- Le neutron

Le neutron est à la fois une onde et une particule de longueur d'onde sous forme de l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{éq. III-17})$$

où h est la constante de Planck, m la masse du neutron et v sa vitesse.

Le neutron est une particule neutre et n'interagit donc pas avec les champs électriques contrairement au rayonnement X mais avec le noyau atomique. Ainsi, les neutrons peuvent pénétrer la matière et interagir avec les noyaux atomiques.

L'énergie cinétique d'un neutron s'écrit de la forme^[7] :

$$E = k_B T = \frac{1}{2} m v^2 = \left(\frac{h^2}{2m} \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad (\text{éq. III-18})$$

En diffusion de neutrons sont utilisés des neutrons « thermiques ». Cela signifie que leur vitesse a été préalablement diminuée par interaction avec un milieu « thermalisé » :

- Neutrons « froids » => 20 K
- Neutrons « thermiques » => 300 K
- Neutrons « chauds » => 1500 K

En tenant compte de la masse m du neutron ($1,675 \times 10^{-24}$ g) et de la température T , on peut déduire la vitesse v des neutrons selon la relation de de Broglie (éq. III-18) qui relie le moment mv d'une particule à celui d'une onde plane donc à une longueur d'onde (Tableau III-1). Les longueurs d'ondes accessibles sont comprises entre 0,5 et 20 Å et sont comparables aux distances inter-atomiques. En revanche, comparée à l'intensité des sources pour la diffusion des rayons X, celle des neutrons est beaucoup plus faible de plusieurs ordres de grandeur.

λ (Å)	v (km/s)	E (meV)
1	3.96	81.81
4	0.99	5.11
10	0.40	0.818

Tableau III-2. Vitesses et énergies des neutrons selon la longueur d'onde du faisceau de neutrons.

I.4.2- Interaction d'un neutron avec des particules

Considérons un faisceau de neutrons monochromatique de longueur d'onde λ qui est considéré comme une onde plane. Après interaction avec la matière, celui-ci émet une onde diffusée sphérique. Rappelons que la différence entre le vecteur d'onde incidente et le vecteur d'onde diffusée est le vecteur de diffusion q . De plus, nous avons vu dans la partie diffusion de rayons X que pour caractériser la diffusion, on considère une section efficace de diffusion, qui est obtenue lorsque l'échantillon reçoit un flux de neutrons $\Phi(\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1})$ et une partie du flux est diffusée dans un angle solide $\Delta\Omega$ sur une surface S située à une distance r ($\Delta\Omega=S/r^2$). On obtient ainsi l'expression de l'intensité diffusée (éq. III-6).

Les neutrons peuvent être adsorbés, diffusés ou traverser l'échantillon sans interactions. Le nombre de neutron diffusé par seconde (par l'échantillon) I_s s'écrit :

$$I_s = 4\pi\Phi\sigma_s \quad (\text{éq. III-19})$$

où σ_s est la section de diffusion.

Interaction des neutrons avec un noyau atomique :

La fonction d'onde des neutrons incidents peut être décrite comme une onde plane :

$$\psi_{inc} = e^{-ik_i z} \quad (\text{éq. III-20})$$

où l'axe z est orienté selon k_i , le vecteur d'onde des neutrons incidents.

Lorsque les neutrons entrent en contact avec l'échantillon, l'onde diffusée est sphérique et la fonction d'onde des neutrons diffusés au point r est de la forme :

$$\psi_s = -\frac{b}{r} e^{-ik_d r} \quad (\text{éq. III-21})$$

où b est la longueur de diffusion du noyau.

En considérant une diffusion élastique et en considérant les équations III-6, III-20 et III-21, on peut calculer σ_s ^[8] :

$$\sigma_s = 4\pi|b|^2 \quad (\text{éq. III-22})$$

Le potentiel d'interaction neutron-noyau $V(\mathbf{r})$ est appelé le pseudo potentiel de Fermi et peut être modélisé par une fonction Dirac $\delta(\mathbf{r})$ ^[7] :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2 b}{m} \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{éq. III-23})$$

où b est la longueur de diffusion, \hbar la constante de Planck, m la masse du neutron et \mathbf{r} le vecteur position associé au neutron.

Considérons maintenant un système composé de N atomes de même élément aux positions \mathbf{R}_j , de longueur de diffusion b_j . Les valeurs de b_j varient pour chaque isotope d'un élément donné. De ce fait, les valeurs de b_j peuvent varier s'il y a différents isotopes dans le système. Le pseudo potentiel de Fermi devient :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2 b}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (\text{éq. III-24})$$

En utilisant la règle d'or de Fermi pour calculer la probabilité de transition d'une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k}_i en une onde de vecteur \mathbf{k}_d , la section différentielle de diffusion est de la forme^[9] :

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \sum_{j,j'} e^{-iq(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \overline{b_{j'}^* b_j} \quad (\text{éq. III-25})$$

où $\overline{b_{j'}^* b_j}$ représente la moyenne de $b_{j'}^* b_j$ des éléments diffusant. $\overline{b_{j'}^* b_j} = |\bar{b}|^2$ que l'on nommera b_{coh}^2 si $j \neq j'$ et $\overline{b_{j'}^* b_j} = \overline{|b|^2}$ que l'on appellera b_{inc}^2 si $j = j'$. Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \sum_{j,j'} \left[|\bar{b}|^2 + \delta_{j,j'} \left(\overline{|b|^2} - |\bar{b}|^2 \right) \right] e^{-iq(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \quad (\text{éq. III-26})$$

Cette expression peut être divisée en deux parties :

- La section cohérente $\left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_c$
- La section incohérente^[9] $\left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_i$

$$\left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_c = b_{coh}^2 \sum_{j,j'} e^{-iq(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \quad (\text{éq. III-27})$$

$$\left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_i = N b_{inc}^2 \quad (\text{éq. III-28})$$

où N est le nombre de noyaux.

La section cohérente donne des informations sur la structure de l'échantillon et est dépendante de q alors que la section incohérente est indépendante de la structure.

On retrouve comme dans le cas de la diffusion de rayons X, la même définition de l'intensité totale diffusée que l'on a abordé en équation III-8, qui est la transformée de Fourier de la densité de longueur de diffusion. Cette dernière peut être exprimée en fonction de la longueur de diffusion b_i comme nous l'avons déjà vu et ainsi, on peut exprimer l'intensité diffusée de la manière suivante :

$$I(q) = N b_{inc}^2 + b_{coh}^2 \sum_{j,j'} e^{-iq(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \quad (\text{éq. III-29})$$

L'intensité diffusée est la somme de termes : le premier est le terme de diffusion incohérente et le second le terme de diffusion cohérente.

La diffusion incohérente est due à deux contributions : l'incohérence de spin des différents noyaux et l'incohérence isotopique. L'incohérence de spin est due à la répartition aléatoire du spin nucléaire si l'échantillon et le faisceau incident ne sont pas polarisés. L'incohérence isotopique est due au fait que chaque isotope possède sa propre longueur de diffusion $b^{[10]}$. Il existe donc une moyenne (et des fluctuations) de cette longueur de diffusion pour un atome donné.

Dans notre étude, nous n'aborderons pas la diffusion incohérente, qui permet de renseigner sur la dynamique du système. Dans notre cas, nous nous sommes seulement intéressé à la diffusion cohérente qui permet d'avoir des informations au niveau de la structure du système. Cependant, il faudra prendre en compte la diffusion incohérente dans les traitements des données car nous avons pu voir que celle-ci est indépendante de q et est considérée comme un bruit de fond constant. Il faudra alors soustraire ce bruit de fond pour ne garder que la diffusion cohérente.

Pour limiter la diffusion incohérente, nous pouvons comparer deux isotopes : l'hydrogène ^1H et le deutérium ^2H . Il a été montré que la contribution cohérente est plus faible que la contribution incohérente pour l'hydrogène. Alors que pour le deutérium, nous avons le phénomène inverse. La contribution cohérente est plus importante que la contribution incohérente. C'est pour cela que si nous travaillons dans l'eau, il est plus intéressant d'utiliser de l'eau lourde (D_2O) pour limiter la contribution incohérente dans notre système.

La discussion précédente porte sur les propriétés atomiques. De plus, la longueur d'échelle que l'on sonde est plus grande. Pour tout un ensemble de diffuseur atomique, il est préférable d'utiliser un autre terme qui est la densité de longueur de diffusion $\rho(r)$. Ce terme est relié à la longueur de diffusion par la relation suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{éq. III-30})$$

ou

$$\rho = \frac{\sum_i^n b_i}{V} \quad (\text{éq. III-31})$$

où b_i est la longueur de diffusion et V le volume contenant N atomes.

Considérons 2 phases de densité de longueur de diffusion ρ_1 et ρ_2 dans un volume V_1 et V_2 respectivement et que $V=V_1+V_2$. En remplaçant les longueurs de diffusion dans les équations précédentes nous obtenons :

$$I(q) = \frac{1}{V} (\rho_1 - \rho_2)^2 \left| \int_{V_1} e^{-iq \cdot r} dr_1 \right|^2 \quad (\text{éq. III-32})$$

Nous retrouvons le terme de contraste comme dans le cas de la diffusion des rayons X. Le terme dans l'intégrale décrit l'arrangement spatiale des noyaux dans l'échantillon.

Contraste :

Nous savons que la diffusion a lieu lorsqu'un objet présente un contraste avec le milieu dans lequel il se trouve comme par exemple entre une particule et le solvant utilisé. Nous avons vu que le contraste se définit par une différence de densité de longueur de diffusion qui elle-même dépend de la longueur de diffusion des objets. Ces valeurs sont tabulées et déterminées expérimentalement et s'expriment généralement en $\text{cm}^{-2[11]}$. Il existe un solvant très utilisé qui permet de tirer certains avantages pour cette technique de diffusion. Ce solvant est l'eau. L'eau légère (H_2O) possède une densité de longueur de diffusion de $-0.56 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ et la valeur pour l'eau lourde (D_2O) est de $6.33 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. Cette différence s'explique par la différence isotopique car selon l'isotope de l'hydrogène (^1H ou ^2H), la longueur de diffusion est positive ou négative. Ceci s'explique par le fait que l'interaction neutron-matière peut être attractive ou négative contrairement à l'interaction rayon X-matière. C'est pour cela que cette technique est très adapté pour les composés fortement hydrogénés comme les polyélectrolytes par exemple. En effet, il sera intéressant d'étudier un composé hydrogéné dans un solvant dont la densité de longueur de diffusion est très différente dans le D_2O par exemple. Cela permettra de maximiser le contraste et donc l'intensité diffusée, qui est proportionnelle au carré du contraste.

Il est possible d'utiliser cette dernière propriété afin de masquer un des composants du système. Si la densité de longueur de diffusion d'un composant se situe entre celle de H₂O et de D₂O, avec un mélange D₂O/H₂O dans les proportions adéquates, il est possible d'ajuster la densité de longueur de diffusion du solvant avec un des composants. Ainsi, ne sera observable que le signal des autres composants restants résultant d'un contraste entre ce dernier et le solvant/composant masqué.

Cette dernière méthode est un avantage considérable dans notre étude. En effet, en s'intéressant aux argiles, nous verrons plus tard que cette dernière est un élément diffuseur important dans le cas de la diffusion des rayons X mais qu'il est aussi possible de masquer son signal en diffusion de neutrons par effet de contraste, permettant ainsi d'observer seulement le signal des polyélectrolytes^[12]. Dans cette étude, ces techniques sont assez complémentaires en termes de caractérisation de structure des différents composants.

1.5- Cas d'une solution diluée

Considérons une solution suffisamment diluée pour qu'il n'y ait pas de corrélation entre particules dans la même solution (Figure III-5). Si on admet que les particules sont identiques, l'intensité diffusée comprend les centres diffuseurs d'une même particule (i et j sur la même particule).

Prenons le cas d'une particule de volume V_p , ainsi, l'intensité diffusée par la particule s'écrit :

$$I_p(\mathbf{q}) = V_p^2 P(\mathbf{q}) \quad (\text{éq. III-33})$$

où $P(q)$ est le facteur de forme de la particule et décrit la géométrie de la particule diffusante.

L'intensité diffusée par unité de volume d'une solution contenant N particules identiques dans un volume V est de la forme^[13] :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} V_P \Delta\rho^2 P(\mathbf{q}) \quad (\text{éq. III-34})$$

Et le facteur de forme $P(\mathbf{q})$ est de la forme :

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_P^2} \left| \int_{V_P} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (\text{éq. III-35})$$

Le facteur de forme tend vers 1 lorsque $q=0$.

Dans le cas où il n'y a pas de corrélation entre les particules, le facteur de forme permet d'avoir des informations sur la forme et la taille des particules.

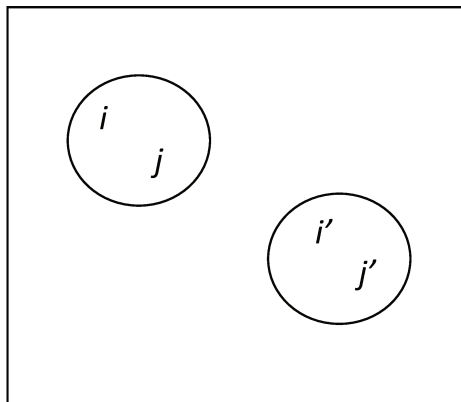


Figure III-5. Particules en solution où lorsqu'il n'y a pas de corrélation, l'intensité diffusée prend en compte les centres diffuseur $i-j$ et $i'-j'$ sur la même particule. Si on considère qu'il y a corrélation entre les particules, alors l'intensité diffusée prend en compte aussi les corrélations entre centres diffuseur des particules voisines ($i-i'$, $i-j'$, $j-i'$, $j-j'$).

I.6- Particules corrélées

Considérons maintenant le cas d'un ensemble de N particules corrélées dans l'espace. Il faut alors prendre en compte la modification de l'intensité d'une particule puisqu'elle est influencée par la présence des particules voisines. L'intensité diffusée prend en compte les diffuseurs au sein d'une même particule mais aussi entre différentes particules (Figure III-5). L'expression de l'intensité diffusée devient :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} V_P \Delta\rho^2 P(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \quad (\text{éq. III-36})$$

où $S(q)$ est le facteur de structure et s'écrit de la façon suivante :

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-iq \cdot (r_i - r_j)} \rangle \quad (\text{éq. III-37})$$

Le facteur de structure $S(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires $g(r)$. Cela nous renseigne sur la probabilité de trouver deux particules distantes de r . Cette fonction nous donne une information directe sur la corrélation entre les particules.

En milieu dilué, le facteur de structure tend vers 1 puisque l'on considère qu'il n'y a pas de corrélation entre les particules. Et peu importe la condition du système, ce facteur tend vers 1 aux grands q puisque l'on considère à cette échelle, être à la taille des particules et les organisations structurales se font à une échelle supérieure donc aux plus petits q . Il en résulte une forte contribution du facteur de structure aux petits q lorsqu'il y a des interactions entre particules.

I.7- Cas d'une suspension de montmorillonite

Considérons le cas d'une suspension de particules de montmorillonite non floclées de taille latérale de 300 nm pour 1 nm d'épaisseur. La courbe théorique de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q se présente de la manière suivante :

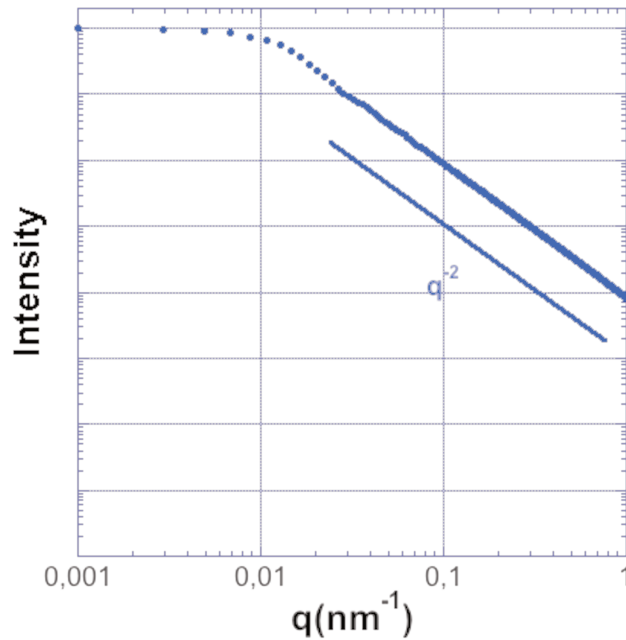


Figure III-6. Courbe théorique de diffusion de rayons X aux petits angles d'une suspension de montmorillonite de 300nm de longueur et 1nm d'épaisseur.

Dans cette courbe théorique, nous pouvons observer aux petits q ($< 0,01 \text{ nm}^{-1}$) un plateau décrit par la loi de Guinier et permet de remonter au rayon de giration d'une particule. Au-delà de $0,01 \text{ nm}^{-1}$, l'intensité diffusé évolue en q^{-2} , ce qui est caractéristique des plaquettes en suspension. De plus, cette évolution en q^{-2} décrit le facteur de forme $P(q)$ des plaquettes.

Si on considère que l'intensité diffusée correspond au produit $I=P(q).S(q)$, il est alors possible de remonter au facteur de structure $S(q)$ et ainsi remonter aux informations concernant l'organisation dans la suspension.

II- La résonance magnétique nucléaire

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés au comportement des chaînes de polyelectrolytes selon le contre-ion qui lui est associé. En complément de l'étude structurale nous avons mesuré les coefficients d'autodiffusion des chaînes et des contre-ions. Nous avons utilisé la technique des gradients de champ pulsé en Résonance magnétique nucléaire (PGF-NMR pour l'acronyme anglo-saxon). Les coefficients d'autodiffusion ainsi obtenus rendent compte du transport des espèces à longue échelle (micromètre).

La spectroscopie RMN présente l'avantage d'être une technique non-invasive. De plus, la technique des gradients de champ pulsé donne accès aux valeurs des coefficients d'autodiffusion sans avoir recours à des modèles a priori sur le transport des espèces dans le milieu considéré.

Dans cette partie, nous aborderons brièvement la théorie de cette technique, afin de mieux comprendre l'aspect expérimental et les résultats que nous détaillerons dans le dernier chapitre.

II.1- Quelques bases théoriques

La technique de la RMN est basée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. En effet, on s'intéresse au spin I des noyaux des atomes, pour lesquels est associé un moment magnétique μ . Les spins des noyaux atomiques sont variés contrairement à celui de l'électron qui a toujours un spin égal à $1/2$. Lorsqu'un système de spins nucléaires I est placé dans un champ magnétique statique B_0 . Le système acquiert ensuite une aimantation M qui dépend de l'intensité du champ magnétique B_0 et de la température (loi de Curie) :

$$M = N \frac{\gamma^2 h^2 B_0 I(I+1)}{3kT} \quad (\text{éq. III-38})$$

où N est le nombre de spins par unité de volume, γ le rapport gyromagnétique des noyaux, h la constante de Planck et k la constante de Boltzmann.

L'interaction entre le moment magnétique et le champ magnétique B_0 est décrite selon :

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu_z B_0 = \gamma h I B_0 \quad (\text{éq. III-39})$$

et dans ce cas, z désigne la direction du champ magnétique B_0 . Il y a levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau en $(2I+1)$ niveaux distincts, plus connu sous le nom de l'effet Zeeman. Ces niveaux d'énergie sont séparés de $h\nu$ où ν est la fréquence de

Larmor. Sous l'influence du champ magnétique B_0 , l'aimantation magnétique M est créée par la présence des moments magnétiques du système, où M est la somme des moments magnétiques. Cette aimantation est animée par un mouvement de précession autour de B_0 avec une fréquence appelée fréquence de Larmor qui est décrite par :

$$\nu = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi} \quad (\text{éq. III-40})$$

où σ est la constante d'écran représentant les modifications de champs subies par le noyau, dépendant de l'environnement des noyaux et ν est la fréquence de Larmor.

Le mouvement des spins est décrit selon :

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \wedge B_0 \quad (\text{éq. III-41})$$

Considérons le champs B_0 selon l'axe z . L'aimantation M ainsi créée va subir un mouvement de précession le long de l'axe z . Si on applique une induction radiofréquence B_1 , perpendiculaire à B_0 , il est possible d'amener l'aimantation dans le plan xOy . On parle alors d'une impulsion $\pi/2$. L'aimantation bascule d'un angle par rapport à l'axe z et vaut $\gamma \chi B_1 t_{\pi/2}$ où $t_{\pi/2}$ est la durée d'application du champ radiofréquence d'impulsion $\pi/2$. Si on effectue une impulsion π , alors l'aimantation sera alignée selon la direction $-z$.

Lorsque l'aimantation suit la direction de B_0 , on parle de composante longitudinale notée M_z (magnétisation longitudinale). Lorsque l'aimantation est perpendiculaire à B_0 , on parle de composante transversale noté M_{xy} (magnétisation transversale).

Après l'impulsion de $\pi/2$, il faut prendre en compte la composante transversale qui n'existait pas avant. Cette aimantation revient ensuite à sa position d'équilibre (le long de B_0) : c'est le phénomène de la relaxation et il en existe deux types :

- La relaxation longitudinale (concerne la composante M_z)
- La relaxation transversale (concerne la composante M_{xy})

II.2- Mesure du coefficient d'autodiffusion

De nombreuses séquences d'impulsions RMN ont été développées depuis la séquence proposée par Stekjal et Tanner^[14] pour mesurer les coefficients d'autodiffusion à l'aide de gradients de champ pulsé. L'idée de base est de marquer les spins au départ de l'expérience en fonction de leur position dans le tube en utilisant un gradient de champ magnétique (cf figure III-6). On laisse le système évoluer pendant un temps Δ , c'est-à-dire qu'on laisse les spins diffuser dans l'échantillon. Puis on lit leur position dans le tube à l'aide d'une autre impulsion de gradient de champ magnétique. Dans cette section, deux séquences seront décrites : la séquence de base et celle que nous avons employée pour ces mesures.

Séquence d'écho de spin :

La première méthode est la séquence d'écho de spin, aussi appelée PFG-SE^[14] (Pulse Field Gradient Spin Echo).

La séquence PFG-SE se caractérise par : une première impulsion radiofréquence à 90° est appliquée et est suivie par une impulsion de gradient d'intensité g et de durée δ qui entraîne un déphasage progressif et proportionnel à l'amplitude du gradient appliqué. Après un temps τ , une impulsion à 180° est appliquée afin de renverser l'effet du gradient précédent. Les molécules diffusent ainsi pendant un temps Δ . A la fin de ce dernier, une seconde impulsion de gradient présentant les mêmes caractéristiques que la première, est appliquée dans le but de refocaliser les spins (Figure III-6)^[15]. Ensuite, deux cas sont possibles :

- Si les spins ne diffusent pas, le signal est maximum car la refocalisation est complète.
- Si les spins diffusent, le signal est atténué car la refocalisation ne se fait pas complètement.

Dans cette expérience, les spins relaxent transversalement. L'équation décrivant le signal de l'écho de spin fait intervenir le temps de relaxation T_2 . Cependant, l'atténuation de l'écho est indépendante du temps T_2 ^{[14][16]} :

$$\frac{M_t(G)}{M_t(0)} = \exp \left[-\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \right] \quad (\text{éq. III-42})$$

où D est le coefficient d'autodiffusion, γ le rapport gyromagnétique, G l'amplitude des gradients, δ la durée d'application des gradients et Δ le temps de diffusion.

Le tracé de $\ln \left[\frac{M_t(G)}{M_t(0)} \right]$ en fonction de G^2 permet d'obtenir le coefficient d'autodiffusion D qui est défini par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{éq. III-43})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, η la viscosité et R_h le rayon hydrodynamique de la molécule.

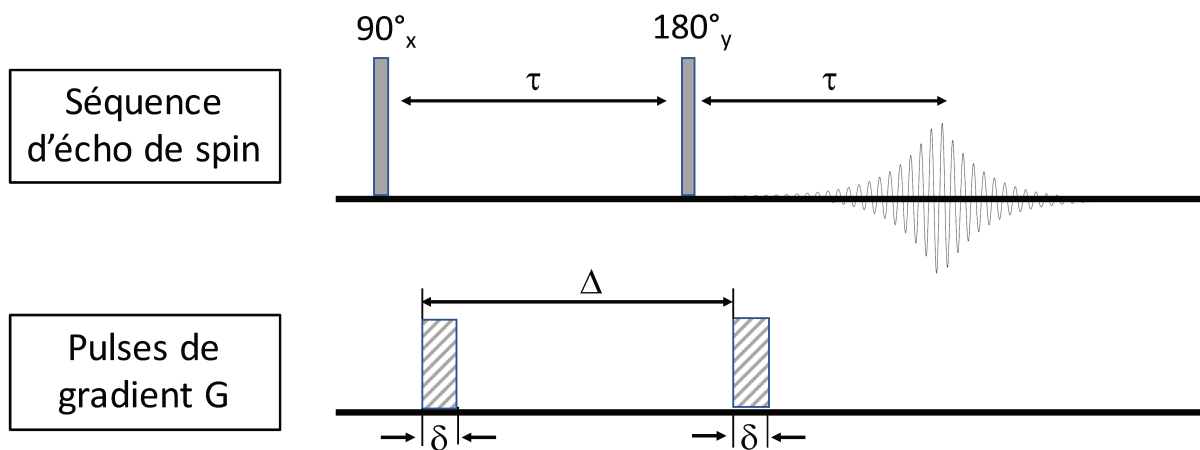


Figure III-7. Représentation schématique de la séquence PFG-SE

Séquence d'écho stimulé :

Dans cette thèse, nous avons utilisé une des séquences d'écho stimulé (PFG-STE) avec des gradients bipolaires les plus utilisées pour déterminer les coefficients d'autodiffusion : BPP-LED. Dans cette séquence, l'impulsion de gradient est divisée en deux sous impulsions séparées par 180° ce qui permet de gommer les problèmes de gradients de champ résiduel. De plus, l'aimantation est remontée selon z (echo stimulé) pendant la phase de diffusion ce

qui est intéressant lorsque $T_2 < T_1$. Enfin, une dernière impulsion est ajoutée pour éliminer les courants de foucault dans la bobine de radiofréquence suite aux impulsions de gradients.

L'équation décrivant l'atténuation du signal reste la même que pour la séquence PFG-SE (éq. III-42).

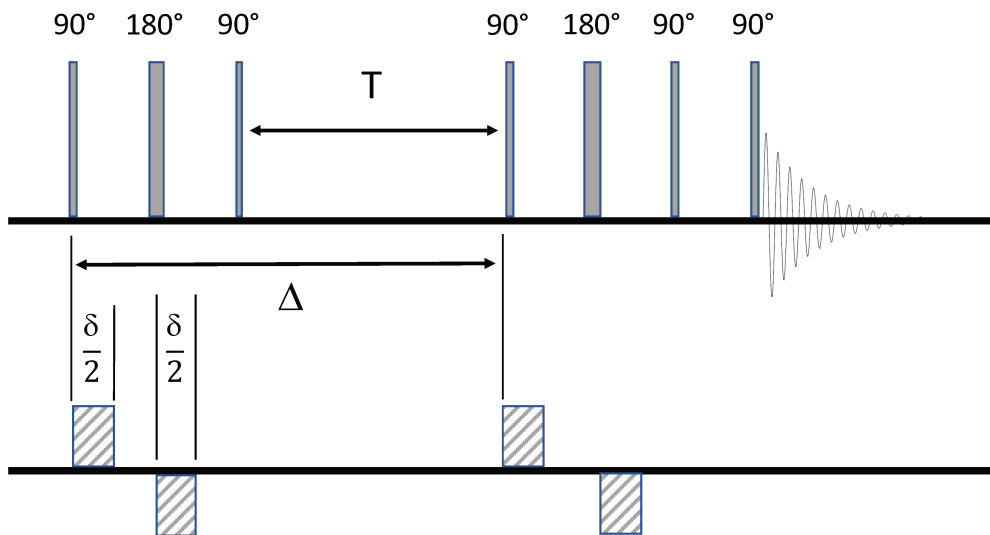


Figure III-8. Représentation schématique de la séquence PFG-STE

Références :

- [1] T. Narayanan, "Synchrotron small-angle X-ray scattering," in *Soft matter characterization*, Springer, 2008, pp. 899–952.
- [2] D. S. Sivia, *Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users*. Oxford University Press, 2011.
- [3] P. Debye and A. M. Bueche, "Scattering by an inhomogeneous solid," *J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 6, pp. 518–525, 1949.
- [4] P. Lindner and T. Zemb, "Neutron, X-rays and light," *Neutron X-Rays Light Scatt. Methods Appl. Soft Condens. Matter Delta Ser. Elsevier N.-Holl.*, p. 24, 2002.
- [5] D. Espinat, *Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*. Editions TECHNIP, 1991.
- [6] P. Debye, "Scattering from non-crystalline substances," *Ann Phys*, vol. 46, pp. 809–823, 1915.
- [7] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge university press, 2012.
- [8] P. A. Egelstaff, *Thermal neutron scattering*. Academic Press New York, 1965.
- [9] D. Richter, "Properties of the Neutron, Elementary Scattering Processes," *Neutron Scatt. T Brückel G Heger Richter R Zorn Jül. Forschungszentrum Jül. GmbH*, 2005.
- [10] G. E. Bacon, "Neutron diffraction. 3," 1975.
- [11] V. F. Sears, "Neutron scattering lengths and cross sections," *Neutron News*, vol. 3, no. 3, pp. 26–37, 1992.
- [12] F. Cousin, V. Cabuil, and P. Levitz, "Magnetic colloidal particles as probes for the determination of the structure of laponite suspensions," *Langmuir*, vol. 18, no. 5, pp. 1466–1473, 2002.
- [13] I. Grillo, "Small-angle neutron scattering and applications in soft condensed matter," in *Soft matter characterization*, Springer, 2008, pp. 723–782.
- [14] E. O. Stejskal and J. E. Tanner, "Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 288–292, 1965.
- [15] C. S. Johnson, "Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 34, no. 3, pp. 203–256, 1999.
- [16] W. S. Price, "Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory," *Concepts Magn. Reson. Part A*, vol. 9, no. 5, pp. 299–336, 1997.

Chapitre IV:

Floculation des argiles par les polyélectrolytes

Chapitre IV :

I- Caractérisation de la floculation.....	87
I.1- Protocole	87
I.2- Description des mesures	90
I.3- Effet de la densité de charge des chaînes.....	92
I.4- Effet du paramètre de la taille	99
I.4.1- Influence de la taille des particules d'argile	99
I.4.2- Effet de la longueur des chaînes.....	101
II- Etude de la structure des agrégats par SAXS	105
II.1- Déroulement des expériences	105
II.2- Influence de la densité de charge sur la structure des agrégats.....	108
II.3- Variation du volume de floccs	117
II.4- Influence de la longueur de chaîne sur la structure des agrégats	118
II.5- Evolution de la structure des agrégats en fonction de la quantité de polyélectrolyte	120
II.6- Influence de la concentration en argile sur la structure des agrégats	125
II.7- Influence de la taille des plaquettes sur la structure des agrégats.....	131
II.8- Etude cinétique de la floculation	135
III- Etude de la conformation des chaînes dans les agrégats.....	136
Références :	142

Liste des figures :

- Figure IV-1. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction de la quantité de ionène ajoutée. Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Ce système concerne la floculation de particules d'argile de taille $T_1=490\text{nm}$ à une concentration de 0.4 g/L par du 6,6-ionène. L'axe secondaire des x représente le ratio de charge positive (des ionènes) et de charge négative (des argiles) C^+/C^- . Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0. ... 90
- Figure IV-2. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction du ratio C^+/C^- . Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Il s'agit de la floculation d'argile de taille $T_1=490\text{nm}$ à une concentration de 0.4 g/L par différents ionènes pour étudier l'influence de la densité de charge (3,3 ; 6,6 et 12,12-). Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0. ... 93
- Figure IV-3. Isothermes d'adsorption du 3,3 ; 6,6 et 12,12 sur les particules d'argiles. Ces isothermes permettent d'avoir le nombre de monomères chargés adsorbé en fonction du ratio C^+/C^- . Pour les 3 ionènes, la concentration en argile est de 2 g/L . Le trait en pointillé représente l'allure lorsque que nous considérons une adsorption totale des ionènes ajoutés. 95
- Figure IV-4. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction du ratio C^+/C^- . Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Il s'agit de la floculation de 3 tailles d'argile ($T_1=490\text{nm}$; $T_2=240\text{nm}$;

T3=100nm) à une concentration de 0.4 g/L par le 6,6-ionène. Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0.	100
Figure IV-5. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction du ratio C^+/C^- . Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Il s'agit de la floculation de particules d'argile (T1=490nm) à une concentration de 0.4 g/L par différents PE pour étudier l'influence de la taille des chaînes : le 3,3-ionène, PDADMAC med MW et PDADMAC high MW. Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0.	102
Figure IV-6. Evolution de l'intensité diffusée (cm^{-1}) de l'argile seule et des agrégats induits par le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène à l'optimal de floculation où la concentration en argile est de 5 g/L.....	109
Figure IV-7. Evolution du facteur de structure en fonction du vecteur de diffusion q. Les pics de corrélations des agrégats sont mieux définis et permettent une interprétation plus précise.	110
Figure IV-8. Ajout de la partie obtenue sur ID02 qui permet d'étendre la gamme de q jusqu'à $0,01 nm^{-1}$. A) Courbes d'intensité diffusée des floes induits par le 3,3-ionène, 6,6-ionène et 12,12-ionène dans une suspension d'argile à 5 g/L. B) Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion.....	114
Figure IV-9. Intensité diffusée des agrégats formés par le 3,3-ionène et le PDADMAC dans les conditions de floculation optimale où la concentration initiale d'argile est de 5 g/L. .	119
Figure IV-10. Représentation de $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion de la figure IV-9.	119
Figure IV-11. Suivi par SAXS de la structure des agrégats formés par le 3,3-ionène en fonction du ratio C^+/C^- . La concentration de la solution initiale d'argile est de 5 g/L et le ratio à l'optimum de floculation est marqué par un astérisque.....	121
Figure IV-12. Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des différents agrégats formés par le 3,3-ionène à plusieurs ratio C^+/C^- . La concentration de la solution initiale d'argile est de 5 g/L et le point de floculation optimal est marqué par un astérisque.....	121
Figure IV-13. Courbes de diffusion des floes induits par 6,6-ionène à différents ratio C^+/C^- . Le ratio optimal est marqué d'un astérisque. La concentration initiale d'argile est de 5 g/L.	123
Figure IV-14. Courbes de diffusion des floes induits par 12,12-ionène à différents ratio C^+/C^- . Le ratio optimal est marqué d'un astérisque. La concentration initiale d'argile est de 5 g/L.....	124
Figure IV-15. Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion de la figure IV-14.	124
Figure IV-16. Intensité diffusée des floes formés par le 3,3-ionène à l'optimum de floculation pour différentes concentrations en montmorillonite : 2, 5, 8 et 27 g/L.	126
Figure IV-17. Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des agrégats formés par le 3,3-ionène à l'optimum de floculation pour différentes concentrations en montmorillonite où $I(q)$ est normalisée par la fraction volumique des suspensions initiales d'argile.	127
Figure IV-18. A) Courbes de diffusion des floes induits par 6,6-ionène à l'optimum de floculation, pour différentes concentrations en argiles. B) Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion, normalisées par la fraction volumique en argile.	129
Figure IV-19. A) Courbes de diffusion des floes induits par 12,12-ionène à l'optimum de floculation, pour différentes concentrations en argiles. B) Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion, normalisées par la fraction volumique en argile.	130
Figure IV-20. A) Courbes de diffusion des floes d'argile de taille T1 et T2 induits par 3,3-ionène à l'optimum de floculation. Les solutions d'argile sont de taille T1 (490nm) et T2	

(240nm) de concentration 8 g/L. B) Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion.	132
Figure IV-21. A) Courbes de diffusion des floccs d'argile de taille T1 et T2 induits par 6,6-ionène à l'optimum de floculation. Les solutions d'argile sont de taille T1 (490nm) et T2 (240nm) de concentration 8 g/L. B) Courbes de diffusion des floccs d'argile de taille T1 et T2 induits par 12,12-ionène à l'optimum de floculation. Les solutions d'argile sont de taille T1 (490nm) et T2 (240nm) de concentration 8 g/L.	134
Figure IV-22. Courbes de diffusion obtenues par utilisation du stopped-flow. Les agrégats sont induits par le 3,3-ionène dans une suspension d'argile à 8 g/L de taille T1 et dans les conditions de l'optimum de floculation.	136
Figure IV-23. Courbe d'intensité diffusée d'une suspension de montmorillonite à 27 g/L dans un mélange de H ₂ O/D ₂ O où la proportion en volume varie de 0 à 100% en D ₂ O afin de déterminer le ratio optimal pour masquer le signal des argiles.	137
Figure IV-24. Intensité diffusée (SANS en échelle logarithmique) des flocculats induits par le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène. Seul le signal des ionènes dans les agrégats est observé.	139

Dans ce chapitre, nous allons étudier la floculation de plaquettes d'argile par des polyélectrolytes dans un système modèle constitué de :

- Montmorillonite
- Polyélectrolytes (ionène et PDADMAC)

Dans ce système modèle, nous allons pouvoir moduler la densité de charge des polyélectrolytes, la taille des chaînes ou encore la taille des plaquettes dans le but d'étudier l'effet de ces différents paramètres sur la floculation et les mécanismes mis en jeu mais aussi, l'effet sur la structure des agrégats.

Dans un premier temps, l'étude portera sur la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la floculation en fonction des différents paramètres cités précédemment. Ensuite, pour aller plus loin, nous étudierons l'influence de ces paramètres sur la structure des agrégats. Pour sonder l'organisation des plaquettes dans les agrégats, nous utiliserons la diffusion de rayons X aux petits angles. Quant à la conformation des chaînes au sein des agrégats, nous l'étudierons par de la diffusion de neutrons aux petits angles.

I- Caractérisation de la floculation

Concernant la première partie de cette étude, il faut d'abord identifier les conditions de floculation optimale, qui se traduit par la quantité optimale de polyélectrolytes à ajouter pour faire floculer le maximum de particules en solution.

En fonction des différents paramètres que l'on pourra moduler, nous observerons leur impact sur cette quantité optimale. Pour cela, nous combinerons des mesures d'absorbance avec des mesures de potentiel zêta, auxquelles s'ajouteront des études par analyse gravimétrique ou encore des isothermes d'adsorption.

I.1- Protocole

Tests de floculation :

Pour identifier les conditions de floculation optimale, nous avons tout d'abord commencé par effectuer des tests de floculation. Ces tests ont été réalisés dans des tubes coniques de 15 mL contenant la suspension d'argile, dans de l'eau déionisée. Dans cette solution sont ajoutés plusieurs volumes de solution aqueuse de polyélectrolyte. La solution initiale de polyélectrolyte à une concentration de 20 g/L et les volumes ajoutés sont compris entre 5 μ L et 100 μ L. Dans chaque tube, le mélange polyélectrolyte/argile est complété par de l'eau déionisée afin d'avoir un volume final de 10 mL et une concentration en argile constante (0.4 g/L) ainsi qu'une concentration en polyélectrolyte comprise entre 0.01 et 0.2 g/L. Après l'ajout du polyélectrolyte ainsi que l'eau dans la suspension d'argile, le mélange est agité manuellement pendant 20 secondes. Ensuite, nous laissons le mélange décanter dans les tubes pendant 30 minutes. Lorsque les agrégats ont décanté, nous prélevons le surnageant pour effectuer nos premières analyses : mesure de l'absorbance et du potentiel zêta.

Mesure de la turbidité et du potentiel zêta :

La turbidité du surnageant a été quantifiée par des mesures d'absorbance au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible. L'appareil, un AvaSpec-2048 est équipé d'une source lumineuse au Deutérium-Halogène. La longueur d'onde se situe à 350 nm et se trouve dans la région d'absorption des particules d'argile. Pour nos mesures, l'eau est choisie comme référence. Nous avons vérifié au préalable que les polyélectrolytes ne contribuent pas au signal d'absorption à la longueur d'onde choisie, dans l'ensemble de la gamme de concentration étudiée.

Dans le surnageant, nous avons aussi réalisé des mesures de potentiel zêta. Elles ont été effectuées à l'aide d'un Malvern NanoZs (Malvern Instruments) où une partie du surnageant y est introduit par l'intermédiaire d'une cellule capillaire jetable. Toutes les mesures ont été réalisées à 298 K. Bien que la quantité directement mesurée est la mobilité électrophorétique de la particule étudiée, plusieurs hypothèses doivent être prises en compte pour faire un lien entre cette mobilité avec la valeur du potentiel zêta^[1]. Dans notre système, nous avons analysé les données électrophorétiques du surnageant en utilisant la limite de Smoluchowski pour les doubles couches compactes. Cette limite, correspondant à $\kappa a \gg 1$, (a

est le rayon de la particule et $1/k$ est l'épaisseur de la double couche électrique de la particule) fait que la relation suivante est valide :

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{3 \cdot \eta} \quad (\text{éq. IV-1})$$

où U_E est la mobilité électrophorétique, ε la constante diélectrique du milieu, ζ le potentiel zêta, η la viscosité et $f(\kappa a)$ la fonction de Henry^[1]. Nous discuterons des limites de cette analyse lorsque nous présenterons les résultats.

Les analyses classiques pour caractériser la floculation de nanoparticules sont les mesures d'absorbance ainsi que les mesures de potentiel zêta^{[2]-[7]}. Dans notre étude, toutes ces mesures sont réalisées dans le surnageant, que l'on prélève après décantation des floccs.

Turbidité :

Les mesures d'absorbance permettent d'avoir une mesure indirecte de la concentration en particules d'argile dans le surnageant. Elles sont représentées sous une forme normalisée (par rapport à l'absorbance de la suspension d'argile de départ, sans ajout de polyélectrolyte) et est une mesure de la turbidité résiduelle, qui permet ainsi de suivre l'efficacité de la floculation. En effet, plus la turbidité résiduelle du surnageant est faible, plus l'efficacité de la floculation est grande.

Potentiel zêta :

Le potentiel zêta est la valeur du potentiel électrique au plan de cisaillement dans la double couche électrique entourant la particule^[1]. Ce potentiel permet d'avoir des informations sur la charge de l'ensemble des particules/agrégats de la solution. Les mesures de potentiel zêta sur les agrégats sédimentés ont donné un signal qui n'était pas exploitable. Ceci est dû à la géométrie mal définie des agrégats formés. Ainsi, tout comme il l'a déjà été montré dans la littérature^{[5]-[7]}, nous effectuons les mesures de potentiel zêta sur les particules ou agrégats restant dans le surnageant afin de déduire des informations sur les agrégats

sédimentés. Dans d'autres études, les mesures de potentiel zêta se font dans des agrégats qui ont sédimentés avant d'être redispersés^{[8]-[11]}. Si on veut se focaliser sur les agrégats sédimentés, ces deux approches sont considérées comme indirectes. Il a été montré que ces approches présentent des tendances similaires entre elles. Cependant, il a été observé un décalage du point isoélectrique pour les agrégats restant dans le surnageant, pour des concentrations en polyélectrolytes plus importantes^[4].

I.2- Description des mesures

Pour une meilleure compréhension des résultats, un exemple d'une série de mesure (absorbance et potentiel zêta) sera détaillé. Cet exemple est représenté dans la figure IV-1. Il s'agit d'une combinaison des mesures d'absorbance et potentiel zêta de particules d'argile T1 (490 nm) floculées par le 6,6-ionène.

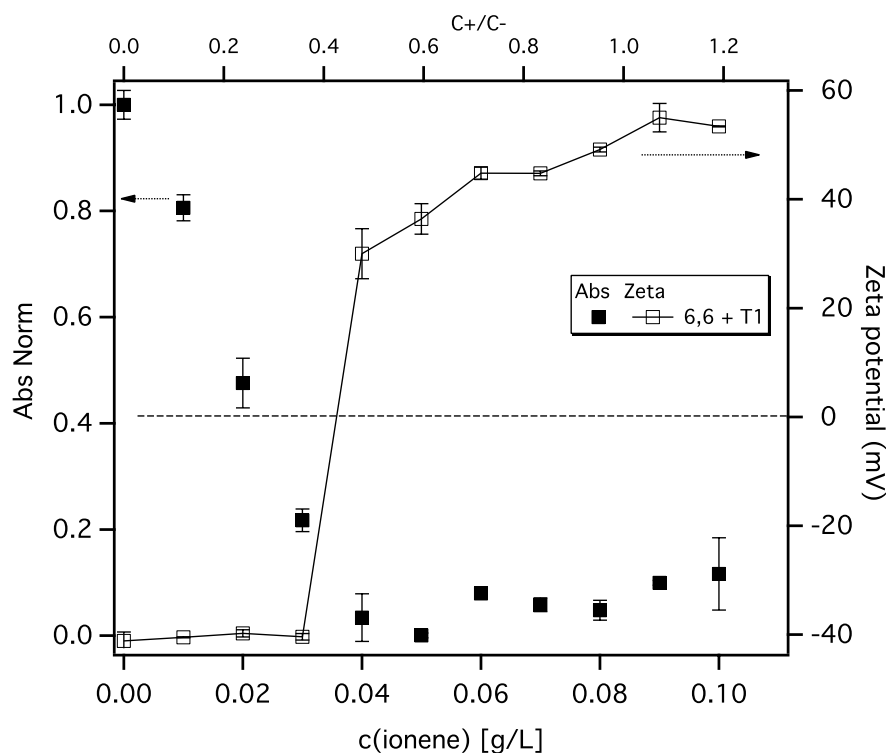


Figure IV-1. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction de la quantité de ionène ajoutée. Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Ce système concerne la floculation de particules d'argile de taille T1=490nm à une concentration de 0.4 g/L par du 6,6-ionène. L'axe secondaire des x représente le ratio de charge positive (des ionènes) et de charge négative (des argiles) C^+/C^- . Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0.

Lorsque la quantité de polyélectrolyte ajoutée augmente, il y a une nette diminution de l'absorbance (turbidité) dans le surnageant, montrant ainsi que l'efficacité de la floculation augmente. L'absorbance diminue jusqu'à atteindre un plateau. Le début du plateau traduit la concentration à partir de laquelle le minimum d'absorbance est atteint. Ceci est le point de floculation optimale. Pour le 6,6-ionène, cela correspond à une concentration de 0.035 g/L.

Sur la même figure, commentons maintenant les mesures de potentiel zêta. Le potentiel zêta des particules de montmorillonite dans l'eau est de -40 mV, ce qui est en accord avec la littérature^[12]. Cette valeur est constante après avoir ajouté de petites quantités de polyélectrolyte, puis, elle augmente brusquement vers +30 mV lorsque la quantité de polyélectrolyte ajoutée correspond à la quantité nécessaire pour atteindre le point de floculation optimale déterminé par les mesures d'absorbance. Enfin, le potentiel zêta augmente progressivement vers des valeurs atteignant +50 mV à +60 mV pour les plus hautes concentrations en polyélectrolyte ajoutées.

D'un premier coup d'œil, les données de la figure IV-1 pointent vers la neutralisation de charge des particules d'argile par les ionènes puisque le point de charge nul (potentiel zêta=0 mV) se situe autour du point de floculation optimale déterminé par les mesures d'absorbance. Cependant, si l'on tient compte de la concentration exacte des charges positives et négatives dans le système, il en sort un résultat différent. Pour cela, intéressons-nous maintenant à l'axe secondaire des x de la figure IV-1 qui représente C^+/C^- , le rapport des concentrations de charges positives (des chaînes d'ionène) et de charges négatives (des particules d'argile) dans le système. La concentration des charges positives (C^+) est déterminée directement à partir de la concentration en ionène. La concentration de charges négatives (C^-) est calculée à partir de la concentration en argile et de sa CEC (chapitre I et II). Ce ratio ne prend pas en compte les contre-ions des particules d'argiles et des ionènes qui sont Na^+ et Br^- respectivement. En tenant compte du ratio C^+/C^- , nous pouvons observer que le point de floculation optimale et l'inversion de charge observée par les mesures de potentiel zêta se situent à un ratio autour de 0.4. Ceci indique que les agrégats sont pauvres en ionène, au moins en termes de charge provenant des chaînes.

En conclusion, nous ne pouvons utiliser les valeurs de potentiel zêta pour nous informer sur la stœchiométrie au sein des agrégats. Alors qu'une seule partie des charges négatives des argiles dans les agrégats est neutralisée par les ionènes, les agrégats ne sont pas globalement chargés négativement. La condition de l'électroneutralité étant une contrainte très forte, le reste des charges négatives doit être neutralisé par les contre-ions Na^+ . Ainsi, il n'est pas simple d'identifier ce que les valeurs de potentiel zêta représentent au niveau des agrégats. En l'absence de chaînes, l'anisotropie des particules d'argile rend la valeur du potentiel zêta déterminée à partir de la mobilité électrophorétique (éq. IV-1) approximative. Dès que les chaînes de polyélectrolyte commencent à s'adsorber sur la surface des plaquettes, le système perd les caractéristiques d'une interface solide bien définie. La position du plan de cisaillement dans la double couche électrique d'une particule d'argile contenant des chaînes adsorbées n'est pas facilement déterminée. En fonction de son épaisseur et de sa compacité, la couche d'ionène adsorbée est plus ou moins pénétrable pour les petits ions et les molécules de solvant. Des études sur les mesures électrocinétique sur des interfaces polymériques molles indiquent que le plan de cisaillement peut se situer à l'intérieur de la couche polymérique et le potentiel zêta mesuré ne représente pas la charge globale particule/polymère^{[13][14]}. Les agrégats formés par des polymères peuvent être poreux. Ainsi, les mesures électrocinétique deviennent plus compliquées. Le flux électro-osmotique est possible à travers les agrégats, ce qui modifie significativement les mesures avec des concentrations basses et hautes en électrolyte^[15]. Un intérêt particulier est porté sur la comparaison entre l'effet de la porosité des agrégats sur la réponse électrocinétique et la sédimentation des agrégats^[16]. Alors que le premier est régi par l'échelle de la longueur de Debye, pour le second, l'échelle de longueur est la taille du complexe colloïde/polymère.

I.3- Effet de la densité de charge des chaînes

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'intérêt d'utiliser des ionènes est la distribution de charge régulière et modulable sur les chaînes. Ce n'est pas une caractéristique commune à tous les polyélectrolytes et elle nous permet d'étudier l'effet de la densité de charge des ionènes au niveau de la floculation.

La figure IV-2 représente les mesures d'absorbance et de potentiel zêta en fonction du ratio C^+/C^- pour des particules d'argile de taille T1 flocculées par des ionènes de densités de charge différentes (3,3- ; 6,6- et 12,12-ionène). La figure IV-2 montre clairement que les agrégats sont pauvres en ionène pour les 3 ionènes de notre système. Nous nous sommes demandé comment le ratio C^+/C^- au point de flocculation optimale pouvait nous donner des informations sur ce déficit en ionène dans les agrégats. Pour cela, nous avons effectué des analyses de carbone organique total sur les différents mélanges argile-ionène. Cela nous a permis de mesurer la concentration d'ionène libre (non adsorbé) dans la solution pour construire une isotherme d'adsorption.

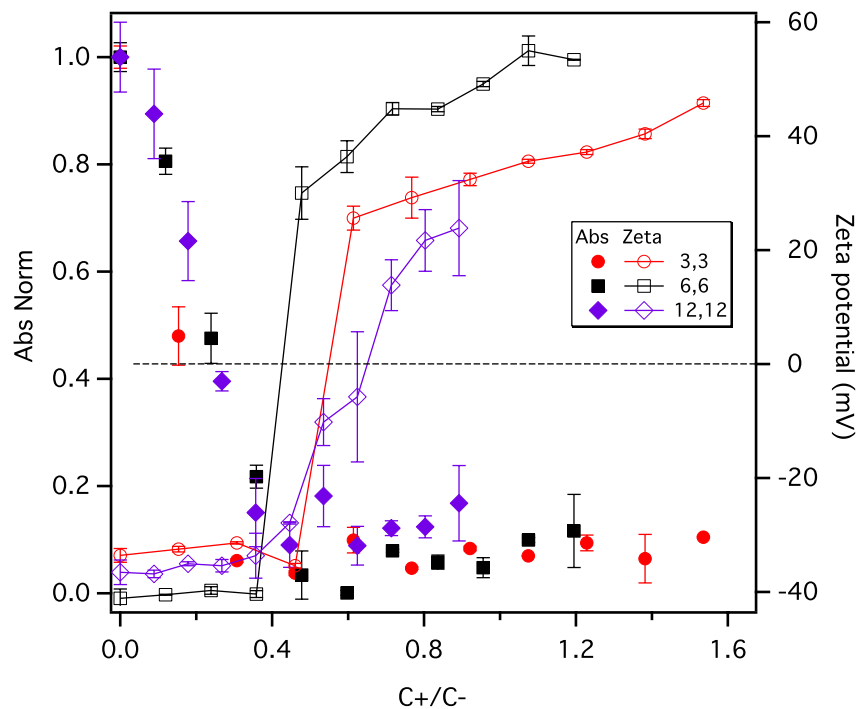


Figure IV-2. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction du ratio C^+/C^- . Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Il s'agit de la flocculation d'argile de taille $T1=490\text{nm}$ à une concentration de 0.4 g/L par différents ionènes pour étudier l'influence de la densité de charge (3,3 ; 6,6 et 12,12-). Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0.

Isotherme d'adsorption :

Pour quantifier la quantité d'ionène adsorbée sur les particules d'argile, nous avons préparé nos échantillons avec une concentration en argile de 2 g/L afin de pouvoir augmenter la quantité de ionène ajoutée et ainsi minimiser les barres d'erreur sur les isothermes

d'adsorption. Le mélange a ensuite été centrifugé à 2000 tr/min pendant 5 minutes, ce qui élimine du surnageant toutes les particules d'argile non flocculées restantes. La concentration d'ionène libre dans le surnageant a ensuite été déterminée par analyse du carbone organique total au laboratoire METIS (UPMC, Paris). La quantité de polyélectrolyte adsorbée (Q_e) a été obtenue par différence entre la concentration initiale (C_i) et la concentration d'équilibre (C_e) en utilisant la formule :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m_{argile}} \quad (\text{éq. IV-2})$$

où m_{argile} est la masse d'argile et V le volume total.

Pour pouvoir comparer les différents ionènes, Q_e a ensuite été converti en nombre de monomères chargés adsorbés (un motif de répétition comportant un seul site chargé N^+).

Les résultats sont dans la figure IV-3, sous forme d'isothermes d'adsorption du 3,3- ; 6,6- et 12,12-ionène sur les particules d'argile de taille T1. On y retrouve le nombre de monomères chargés adsorbés en fonction du ratio C^+/C^- . Les trois systèmes suivent la même tendance, ce qui correspond à une adsorption totale de toutes les chaînes ajoutées jusqu'à un ratio C^+/C^- de 1.25. Il est évident qu'ici, l'interaction électrostatique est l'effet dominant.

Pour un C^+/C^- donné, la masse d'ionène adsorbée est plus grande pour les ionènes les plus faiblement chargés (la masse molaire d'un seul monomère chargé augmente de 3,3- à 12,12-ionène, cf chapitre II). L'ensemble de ces mesures permettent de relier la quantité de ionène dans les agrégats directement avec le ratio C^+/C^- pour tous les systèmes jusqu'à un ratio de 1.25.

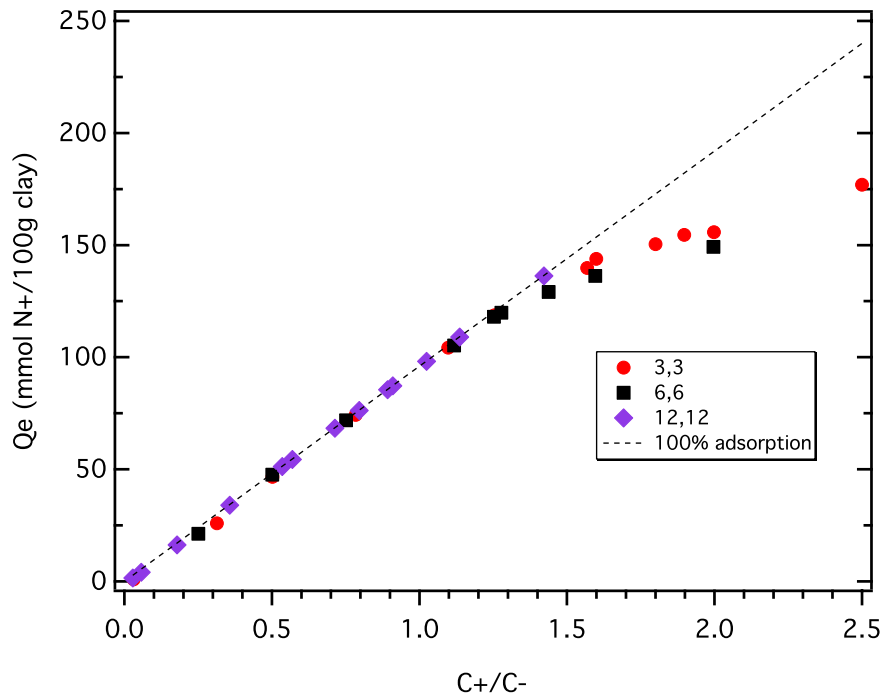


Figure IV-3. Isothermes d'adsorption du 3,3 ; 6,6 et 12,12 sur les particules d'argiles. Ces isothermes permettent d'avoir le nombre de monomères chargés adsorbé en fonction du ratio C^+/C^- . Pour les 3 ionènes, la concentration en argile est de 2 g/L. Le trait en pointillé représente l'allure lorsque que nous considérons une adsorption totale des ionènes ajoutés.

Du fait de la forte adsorption des ionènes sur les particules d'argile, indépendamment de leur densité de charge, proposons maintenant une interprétation des tendances observées à travers les mesures de turbidité et de potentiel zêta sur les figures IV-1 et 2. Comme mentionné précédemment, les particules d'argile seules présentes des valeurs de potentiel zêta autour de -40 mV, conformément à la littérature^[12]. Notre première hypothèse est qu'en raison du fort régime d'adsorption, une adsorption homogène dans toutes les particules d'argile est très peu probable lorsque nous ajoutons de petites quantités d'ionène. Cette adsorption devient de plus en plus homogène lorsque de plus grandes quantités d'ionène sont introduites. Notre deuxième hypothèse est que les particules qui ont atteint un certain seuil de couverture de ionène, vont pouvoir s'agréger pour former de plus grosses particules, qui vont ensuite sédimenter. Les mélanges d'argile-ionène lorsque C^+/C^- est à environ 0.1 correspond à 80-200 chaînes de ionène par particule d'argile. Ce n'est donc pas un manque de ionène qui serait la raison de l'inhomogénéité de la couverture, mais la forte adsorption de ionène sur les particules d'argile qui créer un manque de ionène libre avant même que toutes les particules d'argile puissent rencontrer les chaînes dans la solution. De plus, comme c'est généralement le cas dans l'adsorption de polyélectrolytes sur des surfaces chargées de

manière opposée, dans des conditions de faible salinité, l'adsorption de ionène est irréversible^[17]. Ainsi, l'inhomogénéité initiale de la couverture de ionène sur les plaquettes d'argile ne peut être atténué par simple mélange supplémentaire de la solution.

En utilisant ces hypothèses, nous pouvons expliquer la première partie des courbes de la figure IV-1 et 2, où il y a une nette diminution de la turbidité pendant que les valeurs de potentiel zêta restent constantes. Ces deux tendances suggèrent que les particules d'argile restantes dans le surnageant sont dépourvues de chaînes d'ionène. A mesure que la quantité d'ionène ajoutée augmente, de plus en plus de plaquettes atteignent le seuil de couverture pour former des agrégats capables de sédimenter ensuite. Au ratio C^+/C^- d'environ 0.4, la concentration de ionène ajoutée est suffisante pour flocculer plus de 90% des particules d'argile présentes. Cela ne signifie pas forcément que la couverture d'ionène sur les particules sédimentées est homogène. Mais le ratio C^+/C^- a la floculation optimale est une bonne indication du seuil de couverture en ionène pour faire flocculer les plaquettes d'argile.

La seconde partie des courbes en figure IV-1 et 2, au-delà du point de floculation optimale, concerne les particules restantes dans le surnageant (10%). Ces particules résiduelles semblent avoir une charge globale qui est positive. Cette charge augmente de plus en plus à mesure que le ratio C^+/C^- augmente. Nous pouvons ainsi supposer que dans le surnageant, les particules restantes sont des particules où des chaînes de ionène sont adsorbées. Cependant, comme il l'a été précisé précédemment, nous ne pouvons pas utiliser les valeurs de potentiel zêta pour avoir une idée sur la stœchiométrie au sein des agrégats/particules restantes. Ce ne sont donc pas nécessairement des agrégats riches en ionène. Pour vérifier cela, nous avons effectué des analyses thermogravimétriques (ATG) sur le surnageant. Ces analyses ont permis de montrer que les agrégats résiduels dans le surnageant ne sont pas plus riches en ionène que dans les agrégats sédimentés.

La conformation des ionènes sur ces particules résiduelles pourrait être la raison de la charge globale positive. En effet, si la conformation des chaînes adsorbées induit un déplacement du plan de cisaillement de la double couche électrique de la surface des plaquettes, la charge globale peut apparaître moins négative et peut être même positive. Ceci est l'idée de l'écrantage de la surface des particules d'argile par des polyélectrolytes que l'on

retrouve dans la littérature^[11]. Il est important de noter qu'il n'y a aucune raison pour que les particules résiduelles dans le surnageant soient très différentes des particules constituant les agrégats déjà sédimentés. Nous pouvons supposer que les particules du surnageant ne s'agrègent pas en particules suffisamment grosses et denses pour sédimer. Une fois que le surnageant est peu peuplé en particules, la probabilité de rencontre entre particules est faible et ainsi, les particules restent dans le surnageant (10%). Ceci est fortement appuyé par le fait que lorsqu'une partie du surnageant est introduite dans une suspension d'argile dépourvue de polyélectrolyte, il y a apparition de floccs sédimentés dans cette nouvelle suspension d'argile.

Après avoir mis en évidence les différentes parties des courbes, revenons aux différences observées lors de la floculation des plaquettes avec les 3 ionènes où les densités de charge sont différentes. Il y a plusieurs points importants à noter dans la figure IV-2. Bien que la floculation optimale soit observée pour C^+/C^- en dessous de 1 pour tous les systèmes, la diminution de la turbidité est plus rapide pour le 3,3-ionène. Ensuite, pour le 6,6- et 12,12-ionène, le ratio au point de floculation optimale déterminé par turbidité coïncide avec le ratio au point de charge nul alors que pour le 3,3-ionène, l'inversion de charge se fait après le point de floculation optimale. Enfin, l'inversion de charge se fait progressivement dans le cas du 12,12-ionène.

L'adsorption d'une chaîne sur la surface d'une plaquette est influencée par la densité de charge ainsi que la conformation de la chaîne. La densité de charge du 3,3- ; 6,6- et 12,12-ionène correspond à une séparation de charges de 5 Å, 8.75 Å et 16.25 Å respectivement, au sein des chaînes. Ces valeurs peuvent être comparées à la séparation de charges au sein des plaquettes d'argile qui, pour une capacité d'échange cationique de 96 mmol/100g est d'environ 8 Å. La séparation de charge sur les chaînes du 6,6-ionène correspond donc avec celle des plaquettes de montmorillonite. Les chaînes du 3,3-ionène sont très chargées. Si on considère la condensation de Manning^{[18][19]}, la séparation de charge passe de 5Å à 7Å.

Quand on parle de conformation des chaînes de polyélectrolytes / polymères en solution, on associe souvent la longueur de persistance. Rappelons que pour une chaîne chargée, cette longueur comprend une contribution intrinsèque et électrostatique, reflétant

respectivement la rigidité de la chaîne non chargée et la répulsion des centres chargés sur la chaîne. La contribution électrostatique dépend de la force ionique^[20]. La contribution intrinsèque peut être estimée à partir de la rigidité d'une chaîne carbonée non chargée, qui s'étend à environ quatre $-CH_2$, donc 5Å ^{[21][22]}. Dans notre système, l'absence de sel signifie que la longueur de persistance des ionènes fortement chargés sera dominée par la contribution électrostatique, ce qui signifie une longueur de quelques dizaines de nanomètres^{[23]-[25]}. Nous estimons le rapport entre la longueur totale d'une chaîne et la longueur de persistance entre 5 et 10.

Ainsi, nous nous attendons à ce que les ionènes très chargés soient adsorbés en configuration étirée (bâton) à la surface des argiles. En considérant ce dernier point, il est envisageable d'évoquer la possibilité d'un mécanisme de floculation par patch de polyélectrolyte sur les particules (patch positif) qui interagit avec une partie négative d'une plaquette (chapitre I). D'après des mesures de turbidité et de potentiel zêta, il a été montré qu'il y a floculation par patch de polyélectrolyte sur les particules lorsque le point de floculation optimale se situe avant l'inversion de charge^{[8][26]}. Notons que c'est le cas pour le 3,3-ionène, qui est le polyélectrolyte le plus chargé. De plus, pour que la floculation par patch ait lieu, il faut que le taux de couverture des ionènes à la surface des particules soit faible^{[27][28]}. Cette condition est de nouveau satisfaite par les ionènes puisque les chaînes sont courtes (100 à 300 nm) par rapport à la taille des particules d'argile de taille T1 (490 nm). La floculation par patch de 3,3-ionènes entre les particules d'argile pourrait expliquer la rapide diminution de la turbidité par rapport au 6,6- et 12,12-ionène (Figure IV-2).

Le cas du 12,12-ionène est différent. La flexibilité des chaînes ($12-CH_2$) entre les centres chargés est significativement plus grand en solution aqueuse comparés aux ionènes plus chargés. Ceci a été montré à l'aide de précédentes mesures par diffusion de neutrons sur des solutions aqueuses de ionène^[29]. En plus de la flexibilité, la séparation de charge du 12,12- est deux fois plus grande que celle des plaquettes d'argile. Il est alors probable que les chaînes adsorbées à la surface des plaquettes présentent des petits segments de train et des ondulations, laissant apparaître une couche de polyélectrolyte plus épaisse à la surface d'une plaquette. Ceci peut avoir des conséquences sur l'écrantage électrostatique à la surface des plaquettes, que l'on a discuté précédemment. Il est clair que cet écrantage est moins efficace

pour les chaînes moins chargées comme le 12,12-. Cela correspond à la tendance observée à partir des mesures du potentiel zêta : Lorsque le ratio C^+/C^- augmente, le potentiel zêta augmente progressivement comparé au 3,3 et 6,6-ionène.

Il serait intéressant de pouvoir discuter de nos observations avec le cas de la floculation d'argile par des sels. Le fait d'avoir le point de floculation à un ratio C^+/C^- inférieur à 1 rappelle la floculation de particules d'argile par des ions multivalents (La^{3+})^[30]. Pour les ions de valences inférieures (Ca^{2+} et Na^+), la floculation optimale se produit à un ratio beaucoup plus élevé, de l'ordre de 100 dans le cas de Na^{+} ^[30]. Plusieurs études portent sur la floculation mais pas forcément en termes d'efficacité. Elles portent sur la modification de charge au niveau de la surface des particules d'argile lors de la floculation des particules. Ces études montrent que l'inversion de charge en présence d'ions monovalents a lieu à un ratio C^+/C^- au-dessus de 1^{[11][31]}. Ces différentes observations sur l'efficacité de floculation et la modification de charge au sein des particules permettent de distinguer le comportement des ions monovalents d'une part et les polyélectrolytes (ou les ions multivalents) d'autre part.

I.4- Effet du paramètre de la taille

I.4.1- Influence de la taille des particules d'argile

La figure IV-4 représente les mesures d'absorbance et de potentiel zêta pour une série de particules d'argile de trois tailles différentes, floculées par du 6,6-ionène. La longueur d'une chaîne est comprise entre 100 et 300 nm. Ainsi, le système permet de dissocier trois catégories :

- La taille d'une chaîne est inférieure à la taille d'une plaquette d'argile (T1=490 nm)
- La taille d'une chaîne est comparable à la taille d'une plaquette (T2=240 nm)
- La taille d'une chaîne est supérieure à la taille d'une plaquette (T3=100 nm)

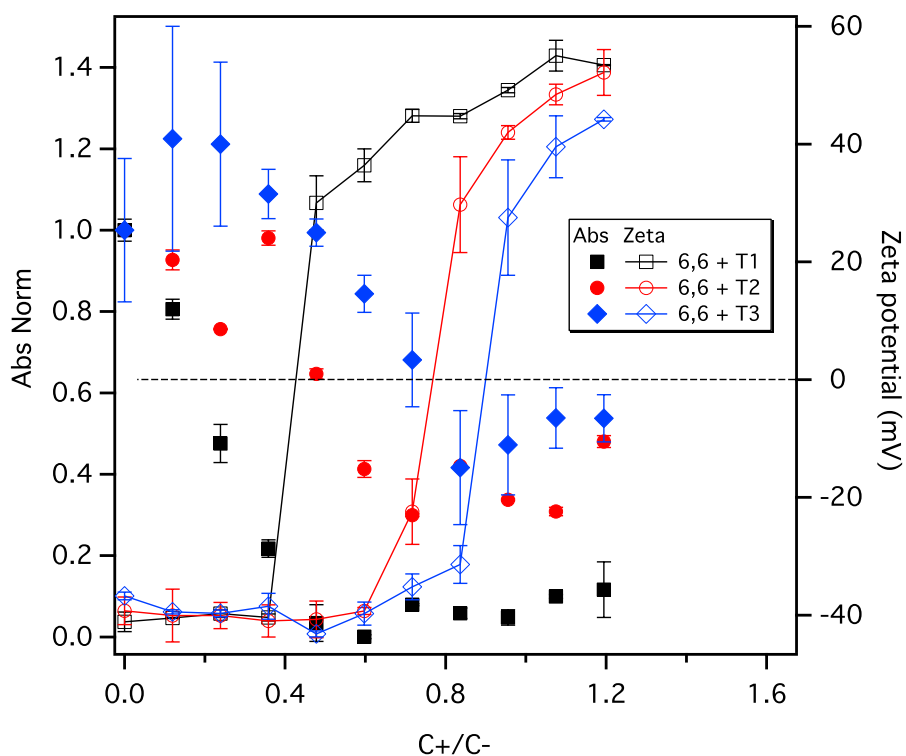


Figure IV-4. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction du ratio C^+/C^- . Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Il s'agit de la floculation de 3 tailles d'argile (T1=490nm ; T2=240nm ; T3=100nm) à une concentration de 0.4 g/L par le 6,6-ionène. Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0.

De plus, notons que dans notre système, la séparation de charge dans les chaînes du 6,6-ionène (8.75Å) coïncide avec la séparation de charge des particules d'argile (~8Å). Dans la figure IV-4, lorsque la taille des plaquettes diminue, le signal observé par mesures d'absorbance est de plus en plus bruité (le signal perd en intensité à mesure que la taille des plaquettes diminue) mais une tendance apparaît : le point de floculation optimal est décalé vers des ratios C^+/C^- de plus en plus élevés lorsque la taille des plaquettes diminue. Les mesures de potentiel zêta confirment cette tendance en termes de point de charge nul, qui se décale aussi vers les plus grands ratios C^+/C^- . Ce décalage est significatif puisque pour les argiles de taille T1, ce ratio vaut 0.4 alors que pour les argiles de taille T3, ce ratio passe à 0.9. Nous avons pu confirmer la tendance observée avec d'autres ionène (12,12 et 12,3). Nous avons donc observé que le ratio C^+/C^- doit être de plus en plus élevé pour atteindre la floculation optimale à mesure que la taille des plaquettes diminue. Cependant, le 3,3-ionène ne présente pas un décalage très prononcé de ces ratios.

En tenant compte que la séparation de charge du 6,6-ionène correspond à la même séparation de charge que les plaquettes d'argile, il est très probable que les chaînes adsorbées à la surface des particules soient en conformation étirée. Bien que la quantité en masse soit la même pour les trois tailles d'argile, il y a de plus en plus de plaquettes en solution lorsque l'on passe des argiles T1 aux argiles T3. En supposant que la floculation des particules d'argiles nécessite un seuil de couverture par les ionènes qui est de plus en plus grand lorsque la taille des plaquettes diminue, il est donc nécessaire que la quantité d'ionène ajoutée soit plus importante pour atteindre la floculation optimale. Nous pouvons aborder ce point en termes de probabilité d'adsorption des ionènes. En effet, cette probabilité diminue lorsque la taille des particules diminue. De plus, il faut atteindre le seuil de couverture sur un plus grand nombre de particules, ce qui signifie qu'il faut une distribution plus homogène des ionènes dans la suspension d'argile. Une tendance similaire a été observé dans le cas de la floculation d'argile par des sels inorganiques : une concentration en ions plus élevée est nécessaire pour faire floculer les plus petites particules^[30]. Contrairement aux sels inorganiques, dans le cas des ionènes, la floculation optimale se fait dans des conditions où les agrégats sont pauvres en ionène ($C^+/C^- < 1$), même pour les argiles de taille T3. Concernant le 3,3-ionène, l'absence de décalage du ratio en fonction de la taille des plaquettes renvoie à nouveau vers un mécanisme de floculation différent dans le cas des polyélectrolytes très chargés.

I.4.2- Effet de la longueur des chaînes

Il existe une autre façon de jouer sur le paramètre de taille dans notre système. Pour cela, nous avons utilisé des chaînes de polyélectrolytes plus longues (masse molaire élevée). Nous savons que la réaction de polycondensation menant aux ionènes donne des chaînes à faible poids moléculaire^{[32]-[34]}. C'est pour cela que nous nous sommes orienté vers le PDADMAC où le poids moléculaire est suffisamment élevé pour étudier l'effet de la taille des chaînes. De plus, pour plus de cohérence dans notre étude et ne pas jouer sur d'éventuels effets de densité de charge des chaînes, la séparation de charge du PDADMAC est la même que pour le 3,3-ionène. C'est pour cela que nous allons comparer les résultats obtenus pour le PDADAMAC avec le 3,3-ionène.

La figure IV-5 présente les mesures d'absorbance et de potentiel zêta de particules de montmorillonite T1 floculées avec 3 types de chaînes : le 3,3- ; PDADMAC à poids moléculaire moyen (med MW) et le PDADMAC à haut poids moléculaire (high MW). Les mesures d'absorbance montrent encore une fois une diminution du signal suivie d'un plateau. La chute de la turbidité semble être plus rapide lorsque la taille des chaînes augmente. Dans tous les cas, le point de floculation optimale se situe à ratio C^+/C^- inférieur à 1 (entre 0.2 et 0.3). La plus grande différence de comportement entre le 3,3- et le PDADMAC se situe au niveau des mesures de potentiel zêta. Comme nous l'avons déjà observé précédemment, l'inversion de charge pour le 3,3-ionène se situe après le point de floculation optimale. Pour le PDADMAC, l'inversion de charge coïncide avec le point de floculation optimale déterminé par les mesures d'absorbance, tout comme nous l'avons vu pour le 6,6-ionène sauf que pour le PDADMAC, le ratio C^+/C^- est plus petit.

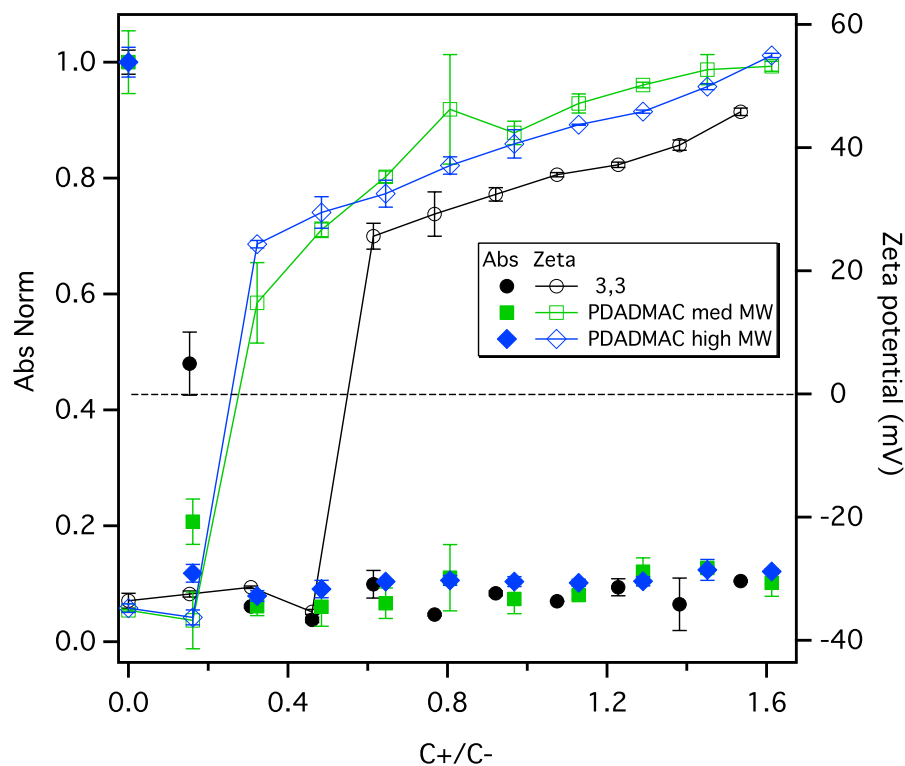


Figure IV-5. Courbes représentant l'absorbance normalisée (axe y de gauche) et le potentiel zêta (axe y de droite) en fonction du ratio C^+/C^- . Les mesures sont réalisées dans le surnageant. Il s'agit de la floculation de particules d'argile (T1=490nm) à une concentration de 0.4 g/L par différents PE pour étudier l'influence de la taille des chaînes : le 3,3-ionène, PDADMAC med MW et PDADMAC high MW. Le trait en pointillé permet de situer le potentiel zêta lorsqu'il vaut 0.

Le 3,3- et PDADMAC sont très chargés et leur séparation de charge correspond à une distance de 5Å. La seule différence entre ces chaînes est leur taille. Tout d'abord, les chaînes de PDADMAC (med MW et high MW) sont plus grandes qu'une plaquette d'argile T1 (par un facteur 1.6 et 2.8 respectivement). Ensuite, les chaînes de PDADMAC sont largement plus grandes que la longueur de persistance (que nous estimons à 10-30 nm dans le cas des ionènes). Cela traduit plus de flexibilité pour le PDADMAC par rapport aux ionènes. Bien que les segments de chaînes adsorbés du PDADMAC sur les particules soient localement étirés (comme le 3,3-ionène), il est peu probable de parler ici de floculation par patch de particules puisque cela se produit pour de faibles taux de couverture de chaînes sur les particules^{[27][28]}. De plus, les chaînes sont suffisamment longues et flexibles pour s'enrouler autour des particules ou même s'adsorber sur plusieurs particules. Pour toutes ces raisons, nous pouvons penser que le mécanisme de floculation par le PDADMAC est complètement différent du 3,3-ionène. Pour le PDADMAC, la floculation par pontage serait en accord avec le fait d'avoir un point de floculation optimale à un ratio C^+/C^- assez faible (0.2) par rapport aux autres polyélectrolytes de notre système. De plus, une étude a déjà montré que le PDADMAC présente une floculation optimale pour un ratio correspondant à 0.27^[10].

Nous avons étudié la floculation d'argile par des polyélectrolytes dans un système modèle qui comprend des particules d'argile de différentes fractions en taille et des polyélectrolytes avec une densité de charge modulable. Les mesures d'absorbance et de potentiel zêta ont permis de mettre en évidence les effets de la densité de charges des chaînes, la taille des particules d'argile et la longueur de chaîne sur la floculation.

Notre système modèle nous permet d'avoir connaissance du rapport entre les charges positives et négatives dans les mélanges argile-polyélectrolyte (C^+/C^-). Dans tous les cas, la floculation optimale a lieu à un ratio C^+/C^- inférieur à 1. Cela indique que les agrégats sont pauvres en polyélectrolyte.

Les mesures de potentiel zêta nous ont permis d'affirmer que ces données ne peuvent nous informer sur la stœchiométrie des différents composants au sein des agrégats. Cependant, les isothermes d'adsorption ont pu mettre en évidence que toutes les chaînes ajoutées s'adsorbent jusqu'à un ratio C^+/C^- de 1.25 pour toutes les densités de charge.

De plus, le fait d'avoir un point de floculation pour des ratios inférieurs à 1 rappelle le comportement des sels multivalents, qui se différencient des sels monovalents où la quantité en sel pour atteindre la floculation optimale est beaucoup plus importante (C^+/C^- de l'ordre de 100).

Il y a des différences claires lors de la floculation en fonction de la densité de charge. La densité de charge a un impact sur le mécanisme de floculation mis en jeu où nous avons vu que le 3,3-ionène induit la floculation par patch entre particules.

Pour poursuivre cette étude, nous devons maintenant étudier la structure des agrégats pour avoir connaissance de l'impact de la densité de charge sur l'organisation des plaquettes. Nous avons pu corrélérer la floculation des argiles par des polyélectrolytes avec le cas de la floculation par des sels multivalents. Il serait alors intéressant de s'interroger sur le fait que la structure de ces agrégats induits par ces différentes méthodes floculations soit similaire dans ces deux méthodes de floculation.

II- Etude de la structure des agrégats par SAXS

L'étude des interactions entre PEs et argile nous a permis de montrer quelques effets sur l'adsorption des chaînes et l'efficacité de la floculation. Intéressons-nous maintenant à l'impact de ces effets sur la structure des agrégats. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'organisation des plaquettes d'argile au sein des agrégats. Pour cela, nous avons utilisé la diffusion des rayons X aux petits angles puisque les plaquettes d'argiles sont les éléments de notre système permettant de contribuer majoritairement au signal obtenu lors de nos expériences. En effet, la montmorillonite est composée majoritairement de silicium et d'aluminium, qui sont des éléments lourds comparés aux éléments comme le carbone ou l'hydrogène constituant les ionènes.

Nous allons voir que cette technique très puissante nous permettra d'avoir des informations qualitatives sur la structure des agrégats. En combinant des hypothèses et des faits expliqués tout au long de ce manuscrit, nous pourrons nous rendre compte de la richesse de cette technique.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit la notion de géométrie fractale, qui est beaucoup employée quand on parle d'agrégat. Dans le cas où la géométrie des flocs est fractale, en SAXS, l'intensité diffusée varie en q^{-n} où n désigne la dimension fractale^[35]. Rappelons que cette dimension permet de nous renseigner sur la densité des agrégats. Cependant, pour qu'une structure soit fractale, il faut que la valeur de n soit constante sur une décade dans une gamme de vecteur de diffusion donnée. Nous pouvons tout de suite affirmer que dans notre cas, il n'est pas possible de considérer que nos flocs sont fractals car la fenêtre d'observation couvre une distance comprise entre 1 et 780nm. Si les plaquettes étudiées ont une taille de 490 nm, il est impossible d'affirmer que les flocs sont fractals puisque la fenêtre d'observation est du même ordre que la dimension d'une plaquette. C'est pour cela que par la suite, nous allons seulement considérer les pentes des courbes d'intensité diffusée comme une indication de la densité des agrégats.

II.1- Déroulement des expériences

Concernant les floccs étudiés, nous avons opéré de la même façon que le mode opératoire que nous avons détaillé précédemment dans la partie des tests de floculation. Nous nous sommes intéressés à l'étude de la floculation en modulant la densité de charge des PEs en utilisant le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène. De plus, nous avons étudié à nouveau l'influence du paramètre de la taille (chaînes et particules). Nous avons aussi voulu étudier l'effet de la concentration en argile sur la structure des agrégats (0,4 à 8 g/L) sachant que nos mesures d'absorbance et potentiel zêta n'ont révélé aucun effet majeur. A ces études nous avons ajouté l'évolution de la structure des agrégats en fonction de la quantité de PE ajoutée. Pour plus de clarté dans la présentation des résultats, nous détaillerons principalement les résultats obtenus dans les conditions où la floculation optimale est atteinte.

Au début de notre étude, nous avons utilisé un SAXS de laboratoire du LPS afin d'avoir nos premières mesures sur les agrégats. La conclusion de ces premières expériences nous ont conduit à nous diriger vers des expériences à réaliser en synchrotron de par la quantité importante de flux de photons accessible permettant ainsi d'avoir un signal d'intensité convenable pour le traitement et l'interprétation des résultats. La gamme de vecteur de diffusion que nous avons sélectionnée est comprise entre $8 \cdot 10^{-2}$ et 5 nm^{-1} . Pour atteindre cette gamme de q , nous avons combiné l'acquisition des données à deux distances échantillon – détecteur : 1m pour les plus grands q et 3m pour les plus petits et la longueur d'onde du faisceau est de $1,033 \text{ \AA}$. Les expériences ont été réalisées sur la ligne BM26B à l'ESRF en utilisant les paramètres définis précédemment. Le détecteur est un Pilatus 1M, permettant d'avoir une résolution temporelle de l'ordre du msec/cliché. Le principe du détecteur est basé sur le « single photon counting » qui signifie que chaque photon est détecté individuellement. Le Pilatus est composé d'un million de pixels et permet d'avoir un très bon rapport signal sur bruit.

Les échantillons ont été préparés quelques jours avant les expériences en respectant le protocole décrit précédemment lors des tests de floculation et à la différence des mesures d'absorbance ou de potentiel zéta, les mesures se font ici dans le flocculat. Avant tout prélèvement, nous avons bien laissé sédimenter le système par gravité.

Mesures :

Pour effectuer les mesures, le support que nous avons utilisé est une cellule cylindrique en plastique dans lequel est déposée 100 μL de solution de notre flocculat. L'échantillon est placé entre deux fenêtres en mica. Un joint torique permet l'étanchéité de la cellule et l'épaisseur de l'échantillon est gardée constante par un espaceur de 0,87mm.

Afin d'avoir les mesures les plus « propres » possible, nous avons déterminé la durée d'exposition pour chaque image pour faire en sorte d'avoir un maximum d'intensité diffusée sans atteindre la saturation. Pour chaque échantillon, 2 images (frames) sont enregistrées et additionnées afin d'avoir une bonne statistique. La résolution temporelle du détecteur permet de faire des acquisitions assez rapides et nous permet ainsi d'avoir une durée très courte en comptabilisant 2 images par échantillon.

Après réalisation des mesures, le détecteur donne le résultat de la diffusion sous forme d'une image de 981 x 1043 pixels. Pour passer de l'image 2D à un spectre 1D représentant l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q , il faut procéder à une intégration radiale. Pour cela, il faut connaître exactement la position du centre du faisceau et que les vecteurs de diffusion q soient calibrés à l'aide d'une référence dont on connaît bien la structure. En effet, la structure de celui-ci se traduit par des pics de d'intensité diffusée à vecteur de diffusion connu. Pour cela, nous avons utilisé le biphénate d'argent^[36]. Il faut aussi corriger les bruits de fond du détecteur. Tout cela nous permet ainsi d'avoir un spectre de diffusion 1D. Ce sont ces spectres que nous allons utiliser pour interpréter nos résultats.

Une fois les spectres 1D obtenus, il faut ensuite procéder à plusieurs traitements. En effet, l'intensité diffusée de nos échantillons est le résultat de plusieurs contributions. Il faut prendre en compte la contribution de l'eau présente dans le système, qui se traduit par une intensité indépendante de q et est considérée comme plate dans nos spectres. Il faut aussi prendre en compte la contribution de la cellule vide. Ces contributions peuvent dans notre cas fausser nos résultats en masquant une partie du signal apporté par les agrégats. Il est possible d'obtenir le signal des agrégats seuls après traitement des spectres. En effet, lors de nos expériences, nous avons mesuré un échantillon d'eau seul ainsi qu'une cellule vide. Cela nous a ensuite permis de soustraire le signal de la cellule ainsi que de l'eau pour ne garder que le signal des agrégats.

Lors de ces expériences, l'intensité diffusée est mesurée en unité arbitraire. Elle dépend du flux incident de photons, de la transmission de l'échantillon mais aussi du bruit du détecteur. Il est assez intéressant de travailler en intensité absolue. En effet, cela permet de comparer directement l'intensité diffusée de plusieurs échantillons mesurés dans différentes lignes de SAXS par exemple. De plus, cela permet la détermination de tailles ou de masse molaires de particules pour certains systèmes. Nous sommes parvenus à travailler en intensité absolue (cm^{-1}) en soustrayant le bruit de l'intensité mesurée et en divisant par la transmission de l'échantillon. Après cela, il suffit de connaître un coefficient de proportionnalité dépendant du flux de photons que l'on a calculé en utilisant un échantillon de référence qui est le carbone vitreux^[37]. Mais il est aussi possible d'utiliser l'eau pure car l'intensité absolue de l'eau est connue et elle vaut $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

II.2- Influence de la densité de charge sur la structure des agrégats

Dans cette partie, nous présenterons les résultats impliquant les floculats d'une taille d'argile T1 (490nm) en fonction de différents ionènes afin de pouvoir étudier l'évolution structurale des agrégats par rapport à la densité de charge des polyelectrolytes.

La figure IV-6 présente l'intensité absolue diffusée en fonction du vecteur de diffusion. A ce stade, toutes les soustractions ont été effectuées. Les résultats concernent les floccs induits par le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène à l'optimum de floculation dans une solution en argile T1 de concentration initiale 5 g/L.

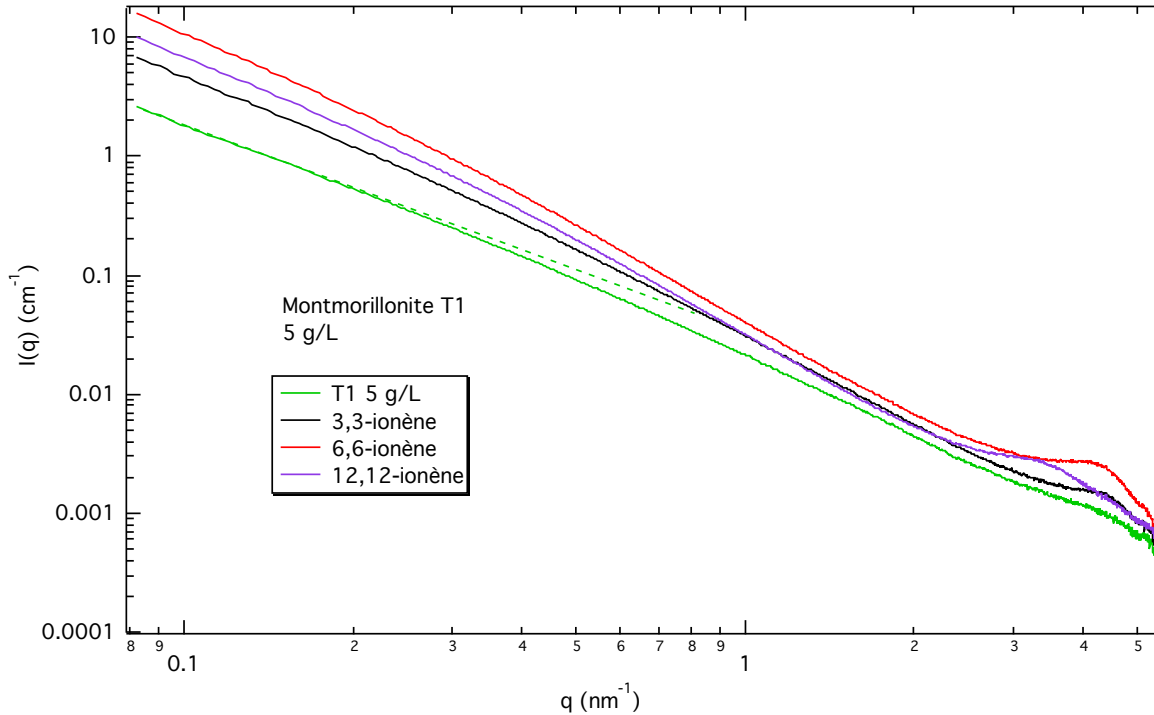


Figure IV-6. Evolution de l'intensité diffusée (cm^{-1}) de l'argile seule et des agrégats induits par le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène à l'optimal de floculation où la concentration en argile est de 5 g/L.

Rappelons que l'intensité diffusée a deux principales contributions : le facteur de forme $P(q)$ et le facteur de structure $S(q)$. Le facteur de structure nous renseigne sur la corrélation entre particules dans le système (chapitre III). En observant nos courbes, la contribution du facteur de structure laisse apparaître un pic à partir de $q = 3\text{nm}^{-1}$. Ce pic est un pic de corrélation. Il apparaît lorsque les particules (ici les plaquettes) s'alignent entres-elles et s'arrangent de manière périodique. Cela signifie que dans un arrangement de plaquettes, celles-ci sont distantes entres-elle d'une distance interlamellaire d . La première information est que pour les plaquettes d'argiles, ce pic apparaît lorsque les plaquettes s'empilent en configuration face-face. La position du maximum du pic intervient à q_{max} . Il est alors possible de calculer la distance d selon la position du pic :

$$d = \frac{2\pi}{q_{\text{max}}} \quad (\text{éq. IV-3})$$

Pour l'argile seule, nous pouvons dire qu'en échelle logarithmique, l'intensité varie en q^{-2} lorsque q est compris entre 8.10^{-2}nm^{-1} et 4.10^{-1}nm^{-1} . Il est possible de dire que le facteur de forme (introduit précédemment) vaut :

$$P(q) = q^{-2} \quad (\text{éq. IV-4})$$

Afin de mieux pouvoir repérer et étudier les pics de corrélation, nous nous sommes affranchi du facteur de forme en multipliant l'intensité diffusé par q^2 . De cette manière, il est possible de visualiser le facteur de structure en fonction du vecteur de diffusion q (Figure IV-7).

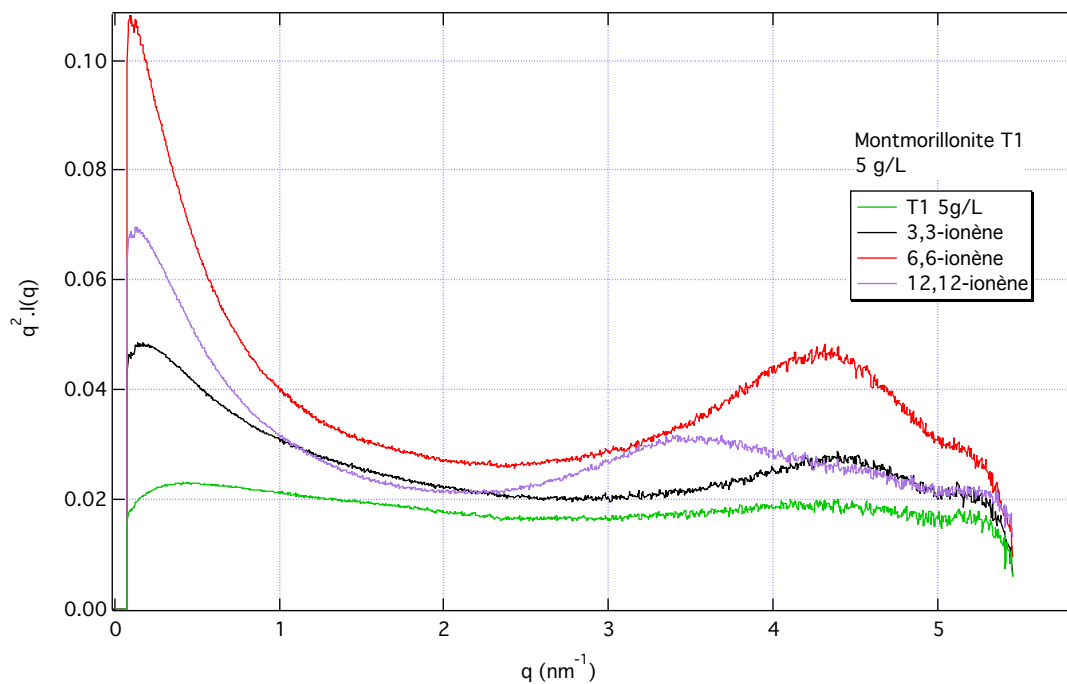


Figure IV-7. Evolution du facteur de structure en fonction du vecteur de diffusion q . Les pics de corrélations des agrégats sont mieux définis et permettent une interprétation plus précise.

Notons la présence d'un pic pour la solution d'argile seule à 4.3 nm^{-1} . Il est alors possible de constater la présence d'agrégats impliquant alors une organisation des plaquettes pour la concentration de la suspension mise en jeu. Cependant, au vu de la faible intensité du pic, nous pouvons soumettre l'hypothèse que les agrégats ne sont pas majoritaires dans la solution. De plus, ce pic peut être lié à la présence d'impuretés persistantes dans la suspension initiale d'argile. Notons également que la courbe est plate sur le reste de la gamme de q confirmant ainsi qu'il ne reste que la contribution du facteur de structure.

Les positions des pics et les distances d sont présentées dans le tableau IV-1.

Ionène	q max (nm ⁻¹)	d (nm)	2w x 10 ⁻⁴ (rad)	N
3,3-ionène	4.30	1.43	2.37	10.58
6,6-ionène	4.26	1.46	2.97	8.31
12,12-ionène	3.41	1,84	3.87	5.15

Tableau IV-1. Valeurs des distances interlamellaires d en nm, des largeurs à mi-hauteur (2w) en radian déterminées à partir des pics de corrélations et N, le nombre de plaquettes par agrégat.

Nous pouvons dire que la distance interlamellaire des agrégats induits par le 3,3-ionène et le 6,6-ionène est similaire. En revanche, ce n'est pas le cas pour le 12,12-ionène. En effet, la distance d est plus importante lorsque les particules sont floculées par ce ionène. Rappelons que ce ionène est le moins chargé de notre étude et il est celui qui a la plus grande probabilité de former des « boucles » (ou ondulations) après adsorption sur les plaquettes du fait de sa faible densité de charge comparé à celle des plaquettes. L'épaisseur d'une chaîne est d'environ 5 Å et si l'on regarde la distance d pour le 3,3 et 6,6-ionène, cela correspond à l'intercalation d'une seule couche de chaîne entre les plaquettes de montmorillonite sachant que l'épaisseur d'une plaquette vaut 1 nm. La présence d'ondulations pour le 12,12-ionène peut donc s'expliquer si on considère une seule couche de ionène. Pour montrer que la différence de d est significative entre le 12,12-ionène et les autres ionènes, nous pouvons comparer la distance d d'une montmorillonite au sodium à l'état sec qui vaut 9.5 Å⁻¹. Selon les différents états d'hydratation de la montmorillonite, cette distance d vaut 12, 15 et 18 Å respectivement pour une, deux et trois couches d'eau dans l'espace interfoliaire^[38].

Selon la formule de Scherrer^[39], il est possible de déterminer le nombre N de plaquettes par agrégat :

$$N = \frac{q_{max}}{w} \quad (\text{éq. IV-5})$$

où 2w est la largeur à mi-hauteur du pic de corrélation. Cependant, le nombre N reste très approximatif du fait de la résolution du pic. En étant dans l'espace réciproque, plus le pic sera large, plus le nombre d'empilement sera faible et inversement. En regardant les valeurs de 2w du tableau IV-1, on peut voir que la largeur à mi-hauteur augmente lorsque la densité

de charge du ionène diminue. Cela signifie qu'une forte densité de charge des ionènes favorise un plus grand nombre d'empilement de plaquettes. De plus, le système qui présente le pic le plus intense et le mieux défini est celui qui fait intervenir le 6,6-ionène. Cela signifie que pour ce système, il peut y avoir une meilleure organisation entre les plaquettes ou alors le nombre d'agrégat augmente et cela reste plausible puisque s'il y a plus d'objets, l'intensité diffusée doit être plus importante sur toute la gamme de q . De plus, tout comme nous l'avons signifié dans la partie précédente, la densité de charge du 6,6-ionène est comparable à celle des plaquettes. Il est alors possible de soumettre l'hypothèse que cette similarité puisse induire des agrégats les plus ordonnés et ayant le plus d'objets.

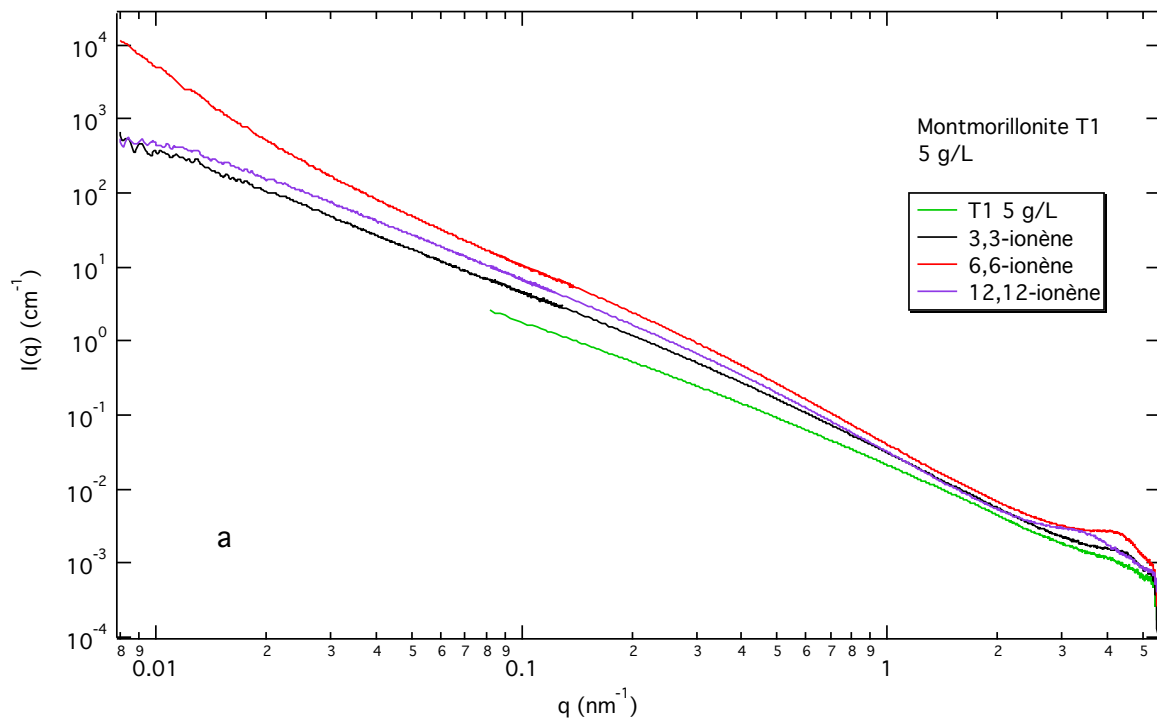
Nous observons une largeur à mi-hauteur et une distance d similaire avec le 3,3-ionène. En revanche, pour les agrégats induits par le 3,3-ionène, l'intensité diffusée est plus faible et le pic de corrélation n'est pas aussi bien défini et peut donc traduire la présence d'agrégats impliquant moins de plaquettes et/ou avec une moins bonne organisation dans les agrégats. On pourrait tout de même donner un nombre de plaquette par agrégat pour avoir un ordre d'idée sur cette évolution de ce nombre puisque la largeur à mi-hauteur reste assez vague sur le plan quantitatif. Pour le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène, le nombre $N=8, 7$ et 5 respectivement.

Quant à la présence du pic pour l'argile seule, si on compare la courbe de diffusion des agrégats, nous pouvons observer d'une part que l'intensité diffusée aux petits q tend vers de plus hautes valeurs et d'autre part, le pic des agrégats est beaucoup plus intense et permet de montrer que la formation d'agrégats est en quantité suffisante pour contribuer à cette intensité diffusée.

Afin d'étendre notre étude sur une plus grande échelle d'observation et donc élargir la gamme de q , nous avons mesuré quelques échantillons sur la ligne SAXS ID02 de l'ESRF. Cela nous a permis d'étendre la gamme de q jusqu'à 8.10^{-3}nm^{-1} (Figure IV-8 a et b).

Dans la figure IV-8a sont représentées les courbes de diffusion de l'argile seule et des agrégats induits par le 3,3-, 6,6- et 12,12-ionène dans les mêmes conditions que précédemment. Dans la figure IV-8b, nous avons représenté les mêmes données sous forme de $q^2 \cdot I(q)$ pour s'affranchir du facteur de forme. Notons que l'argile seule ne contient pas les

données issues de la ligne ID02 car elles n'étaient pas exploitables. Dans tous les cas, lorsque nous annulons le facteur de forme $P(q)$, nous pouvons observer un plateau traduisant bien la dépendance du facteur de forme en q^{-2} et c'est le cas pour le 3,3-ionène et le 12,12-ionène. En revanche, nous observons une remontée de l'intensité diffusée aux plus petits vecteurs de diffusion pour le 6,6-ionène. Cela signifie qu'il n'y a pas vraiment de dépendance en q^{-2} pour les agrégats induits par le 6,6-ionène. Nous avons alors déterminé les pentes des courbes d'intensité diffusée et les valeurs sont dans le tableau IV-2.



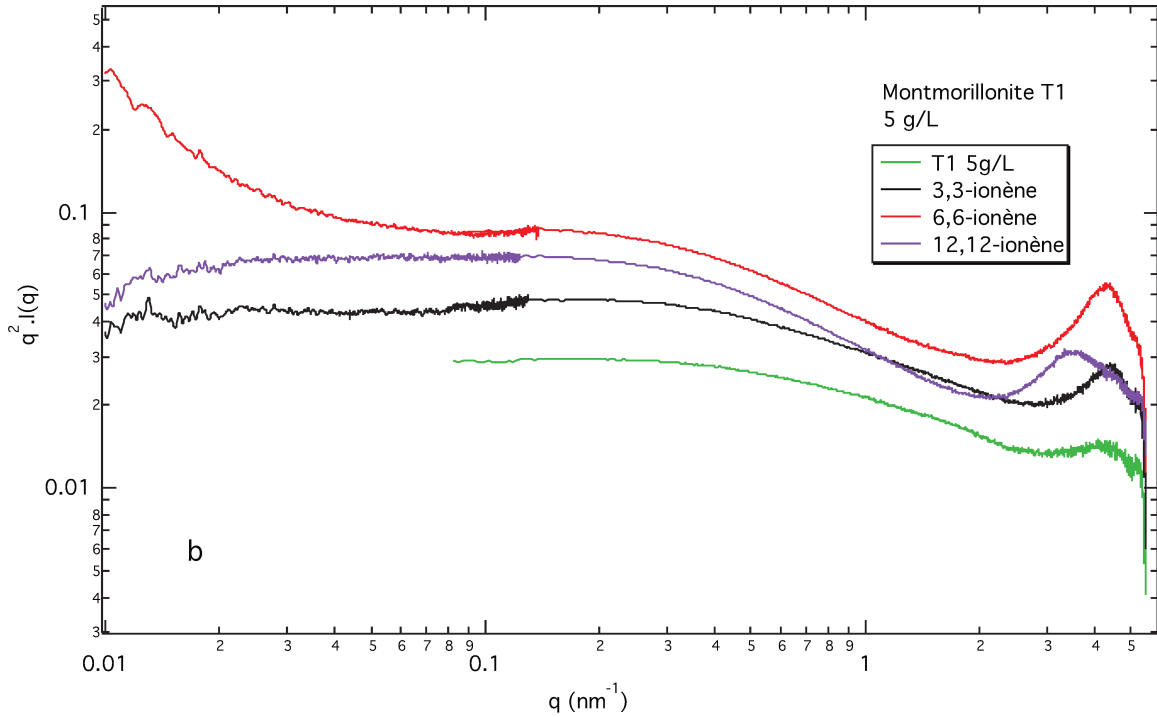


Figure IV-8. Ajout de la partie obtenue sur ID02 qui permet d'étendre la gamme de q jusqu'à $0,01 \text{ nm}^{-1}$. A) Courbes d'intensité diffusée des flocs induits par le 3,3-ionène, 6,6-ionène et 12,12-ionène dans une suspension d'argile à 5 g/L. B) Représentation en $q^2.I(q)$ des courbes de diffusion.

Ionène	Pente aux petits q
3,3-ionène	2.0
6,6-ionène	2.2
12,12-ionène	2.0

Tableau IV-2. Valeurs des pentes aux petits q déterminées sur la figure IV-3a lorsque q est compris entre 3.10^{-2} et $2.10^{-1} \text{ nm}^{-1}$.

Les valeurs du tableau IV-2 correspondent aux pentes de l'intensité diffusée lorsque q est compris entre 3.10^{-2} et $2.10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ pour les agrégats induits par le 3,3-ionène, 6,6-ionène et 12,12-ionène. (Figure IV-8a).

Nous remarquons que les flocs induits par 3,3- et 12,12- ont les mêmes pentes. En revanche, elle est plus élevée pour les flocs induits par le 6,6-ionène. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, il est possible de corréler la pente avec la densité des agrégats. En effet, plus la valeur absolue de la pente est grande, plus les flocs sont compacts. De ce fait, nous pouvons affirmer que les flocs induits par le 6,6-ionène sont les plus denses.

Concernant les pentes à plus grand q juste avant les pics, il est difficile d'en discuter car dans cette zone, nous sommes en dessous de la valeur de la compressibilité de l'eau ($0,0165 \text{ cm}^{-1}$). Cela signifie qu'il y a une incertitude non négligeable au niveau de ces valeurs.

La densité de charge des ionènes agit sur la densité des agrégats. En effet, le 6,6-ionène induit les agrégats les plus denses et la densité des agrégats induits par le 3,3 et le 12,12-ionène est comparable entre eux. Pour essayer de mieux comprendre les phénomènes qui impliquent ces différences de compacité, intéressons-nous aux mécanismes d'agrégations de particules en solution.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit les mécanismes DLCA (diffusion-limited cluster aggregation) et RLCA (reaction-limited cluster aggregation)^[40]. Rappelons que ces mécanismes s'appliquent aux particules sphériques. La particularité de ces mécanismes est qu'ils se distinguent par une différence de densité des agrégats. En effet, le régime DLCA, qui est un régime d'agrégation rapide où les répulsions entre particules sont suffisamment faibles afin que les particules puissent s'attirer facilement et s'agréger pour donner des agrégats qui sont peu denses. Le régime RLCA est un régime d'agrégation lente où les répulsions électrostatiques sont assez importantes et plusieurs collisions entre particules sont nécessaires afin d'observer une agrégation des particules et les agrégats formés sont plus denses.

Dans notre système, les agrégats induits par le 6,6-ionène se démarquent des agrégats induits par le 3,3- et 12,12-ionène puisque pour le premier, les agrégats sont plus denses. Nous ne pouvons associer les différents régimes d'agrégation à notre cas puisque ces modèles n'ont pas été développés pour les particules anisotropes.

Cependant, nous pouvons tout de même essayer de faire une analogie avec ces mécanismes. Tout d'abord, discutons de la différence de compacité entre le système impliquant le 3,3 et le 6,6-ionène. En effet, ces deux ionènes ont des densités de charge suffisamment proches pour que les chaînes adoptent la même conformation après adsorption sur une plaquette, mais suffisamment différentes pour induire des mécanismes de floculation différents. Nous avons précédemment étudié l'interaction ionène/argile en termes de charge. Si l'on considère le modèle DLVO, on peut dire que l'adsorption d'une chaîne de ionène à la

surface d'une plaquette va réduire les répulsions électrostatiques entre deux plaquettes. Plus ces répulsions seront réduites et plus l'agrégation sera favorable. En comparant encore l'adsorption du 3,3 et du 6,6-ionène, on pourrait discuter de la différence d'atténuation des interactions répulsives entre des plaquettes. Rappelons que la densité de charge du 6,6-ionène coïncide avec celle des plaquettes d'argile et que la densité de charge du 3,3-ionène est plus importante que celle des plaquettes. Après adsorption du 3,3-ionène sur une particule, il restera un excès de charge positive à la surface des particules (patch positif) alors que pour le 6,6-ionène, on considère que toutes les charges de la chaîne contribuent à la neutralisation de charge de la portion de la particule où le ionène est adsorbé. Dans les deux cas, l'adsorption a permis de réduire les interactions répulsives entre particules mais dans le cas du 3,3-ionène, il faut prendre en compte qu'il reste un excès de charges positives en surface. Et cet excès peut contribuer à des interactions attractives avec la surfaces d'autres particules. De ce fait, on peut considérer que la barrière d'énergie pour que deux particules s'agglomèrent entre elles est suffisamment faible et donc les particules s'attirent facilement. Dans le cas du 6,6-ionène, la barrière d'énergie est plus importante que dans le cas précédent et donc plusieurs collisions entre particules sont nécessaires pour qu'elles puissent s'agglomérer. En considérant ces hypothèses, cela pourrait expliquer la différence de compacité entre les agrégats.

Pour continuer d'expliquer la raison sur cette différence de compacité, considérons les travaux de Michot et al^[30]. Lorsque les plaquettes sont flocculées par des sels, la densité des agrégats varie avec la valence des sels. Plus la valence augmente, plus l'interaction entre les ions et la plaquette est grande et ainsi, la densité des agrégats est la plus grande. De la même manière, le 6,6-ionène induit des agrégats plus denses et donc, nous pouvons supposer que l'interaction avec les plaquettes est la plus forte. Nous pouvons affirmer cette forte interaction puisque le 6,6-ionène est le seul PE de notre système où la densité de charge coïncide avec la densité de charge des plaquettes d'argile.

Le 12,12-ionène présente des agrégats ayant une compacité similaire à ceux induits par le 3,3-ionène. C'est aussi le ionène ayant la densité de charge la plus faible dans notre système, ce qui fait de lui le plus flexible et qui présente *a priori*, des ondulations entre les plaquettes d'argiles dans les agrégats. La flexibilité des chaînes permet ainsi plus de mobilité

entre les plaquettes, d'où les agrégats moins denses que pour le 6,6-ionène. De plus, si nous reprenons la discussion sur la corrélation entre densité des agrégats et interaction PE/plaquette, le 12,12-ionène serait le PE qui présenterait les interactions les plus faibles avec les plaquettes et encore une fois, ceci pourrait expliquer la différence de densité des agrégats.

En résumé, nous avons observé des différences structurales selon la densité de charge du polyélectrolyte mis en jeu. Le 12,12-ionène induit des distances interlamellaires supérieures à celles induites par le 3,3 et le 6,6-ionène. En effet, la présence d'ondulations entre les plaquettes peuvent expliquer cette différence. De plus, la distance d est similaire pour le 3,3 et le 6,6-ionène et correspond à l'épaisseur d'une couche de ionène entre les plaquettes. En revanche, le pic de corrélation pour le système faisant intervenir le 6,6-ionène semble montrer des agrégats présentant une meilleure organisation des plaquettes ou plus d'agrégats puisque l'intensité diffusée est la plus élevée et le pic est le mieux résolu.

Les agrégats induits par le 6,6-ionène sont les plus denses et cela peut s'expliquer par la forte interaction entre le ionène et les plaquettes puisque les densités de charge sont similaires.

II.3- Variation du volume de floccs

La caractérisation multi-échelle des floccs est un point important dans une étude comme celle-ci puisque l'on peut sonder l'effet des interactions à une échelle locale et voir les répercussions de ces effets à plus grande échelle. De cette manière, cela permet de maîtriser en tout point, la compréhension des phénomènes à toutes les échelles.

Les études par SAXS permettent d'avoir des informations sur la densité des agrégats à une échelle microscopique. Nous avons pu identifier les effets de la densité de charge sur la densité des agrégats. Pour aller plus loin et sonder cet effet à l'échelle macroscopique, au laboratoire, nous avons déterminé le volume qu'occupe un flocculat. Pour cela, nous avons simplement mesuré à l'aide de récipients gradués, le volume qu'occupe un flocculat dans une suspension d'argile. De cette manière, cela nous renseigne sur la densité des agrégats à grande échelle. Les fractions volumiques occupées par les agrégats sont renseignées dans le tableau IV-3.

Ionène	Pente (SAXS)	Fraction volumique occupée par le floculat
3,3-ionène	2.0	90%
6,6-ionène	2.2	74%
12,12-ionène	2.0	94%

Tableau IV-3. Fraction volumique occupée par les différents agrégats formés par le 3,3-ionène, 6,6-ionène et le 12,12-ionène à partir d'une suspension d'argile de taille $T1=490$ nm à 5 g/L.

Rappelons qu'à l'échelle microscopique, par la diffusion des rayons X, nous avons observé les floccs les plus denses pour le 6,6-ionène. A l'échelle macroscopique, nous observons les mêmes conclusions où le 6,6-ionène induit les floccs les plus denses et inversement pour le 3,3- et 12,12-ionène. Il y a une forte corrélation entre les effets sur la structure à l'échelle microscopique et macroscopique. Par exemple, en SAXS, les pentes des courbes de diffusion des floccs induits par 3,3- et 12,12-ionène sont identiques et macroscopiquement, les densités d'agrégats induits par ces ionènes sont très similaires.

II.4- Influence de la longueur de chaîne sur la structure des agrégats

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de la longueur de chaîne du polyélectrolyte sur la structure des agrégats formés. Pour cela, nous avons utilisé le PDADMAC (décrit précédemment). La masse molaire de celui-ci est comprise entre 200000 et 350000 g/mol et cela correspond à une longueur de chaîne comprise entre 700 et 1200 nm. Dans cette étude, ce polymère est intéressant puisque l'on peut directement comparer l'effet de la longueur de chaîne car la densité de charge de ce PE est similaire à celle du 3,3-ionène. C'est pour cela que dans cette partie, nous allons comparer seulement ces deux polyélectrolytes.

Dans ces études structurales, nous étions limités par la taille des ionènes relativement petites (100-300nm) comparée à la longueur des plaquettes (490nm). Dans le cas du PDADMAC, la taille de la chaîne est largement supérieure à la taille d'une plaquette d'argile (700-1200nm).

De la même façon que dans la partie précédente, nous allons comparer les structures aux points de floculation optimale, que nous avons déterminé par les mesures de turbidité.

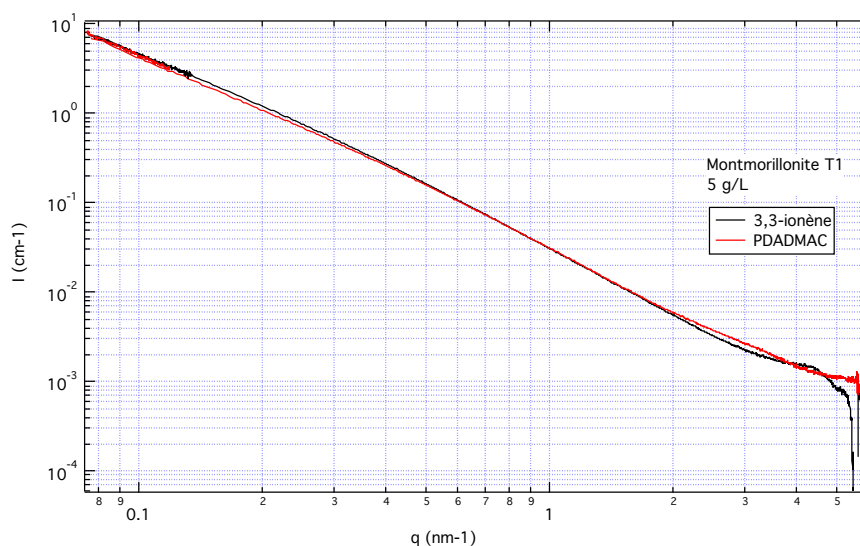


Figure IV-9. Intensité diffusée des agrégats formés par le 3,3-ionène et le PDADMAC dans les conditions de floculation optimale où la concentration initiale d'argile est de 5 g/L.

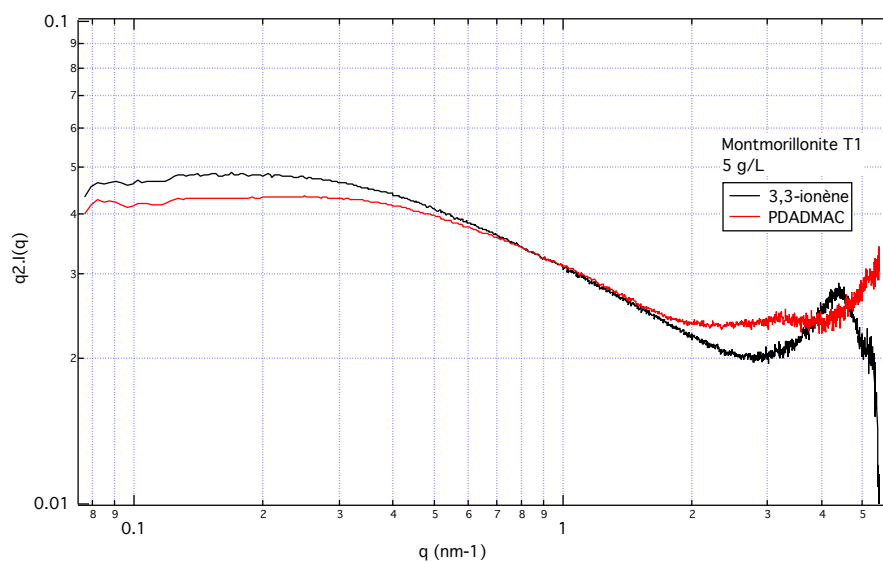


Figure IV-10. Représentation de $q^2.I(q)$ des courbes de diffusion de la figure IV-9.

Dans les figures IV-9 et 10 sont représentés respectivement l'intensité diffusée des agrégats formés par le 3,3-ionène et le PDADMAC ainsi qu'une représentation en $q^2.I(q)$ de ces agrégats. Nous pouvons souligner la grande similitude de l'intensité diffusées pour ces deux échantillons lorsque $q < 2 \text{ nm}^{-1}$. Pour le 3,3-ionène, le pic est bien défini alors que pour le PDADMAC, le pic possède une faible résolution. Ce léger pic peut être attribué à la suspension

d'argile seule. De ce fait, nous ne pouvons confirmer la présence d'agrégat de plaquettes en configuration face-face.

Le fait d'utiliser une longue chaîne nous permet d'ajouter le paramètre de flexibilité à cette étude. Dans l'étude des charges entres composés par mesure du potentiel zeta, nous avons observé des comportements différents pour ces deux polyélectrolytes. Nous aurions pu supposer un effet de la flexibilité sur la densité des agrégats mais la similitude des courbes d'intensité diffusée (lorsque $q < 2\text{nm}^{-1}$) prouve le contraire (pentes identiques). En revanche, la plus grande taille et flexibilité pourrait permettre au PDADMAC de « s'enrouler » autour des plaquettes, permettant ainsi d'avoir un arrangement aléatoire entre les plaquettes, d'où l'absence d'un pic bien défini sur la courbe de diffusion des floccs induits par le PDADMAC.

II.5- Evolution de la structure des agrégats en fonction de la quantité de polyélectrolyte

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à suivre par SAXS la structure des agrégats en fonction de la quantité de polyélectrolyte ajoutée. Après chaque ajout, le flocculat sera étudié par SAXS, de la même façon que nous avons procédé pour les études par mesure de la turbidité et du potentiel zéta ou encore les mesures par analyseur de carbone organique total. De cette façon, nous pouvons suivre l'évolution des agrégats avant et après le point de floculation optimal.

Nous avons procédé au suivi de la structure des agrégats pour le 3,3-ionène, le 6,6-ionène, le 12,12-ionène. Pour plus de clarté, nous allons discuter dans un premier temps des résultats pour le 3,3-ionène et essayer d'en tirer le plus d'information possible. Ensuite, nous montrerons les résultats obtenus pour les autres systèmes.

Dans la figure IV-11 sont représentées les différentes courbes d'intensité diffusée à différent ratio C^+/C^- . Le ratio C^+/C^- optimal est marqué d'un astérisque. Tout d'abord, lorsque le ratio C^+/C^- augmente jusqu'à dépasser le point de floculation optimale, nous pouvons voir que le pic est de plus en plus marqué et gagne en intensité (Figure IV-12). Cela nous montre aussi qu'une petite quantité de ionène ($C^+/C^-=0,1$) est suffisante pour induire un arrangement des plaquettes. Même après avoir dépassé le point de floculation optimale, les agrégats semblent avoir une meilleure organisation puisque le pic est le mieux défini lorsque $C^+/C^-=0,8$.

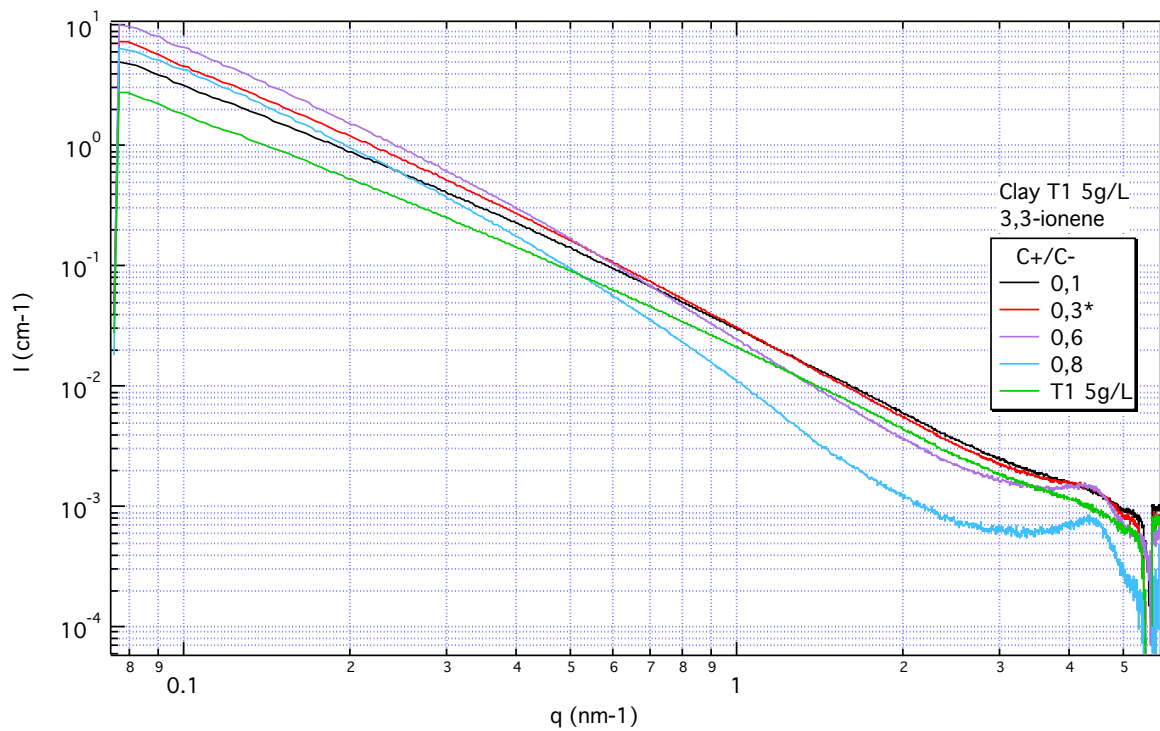


Figure IV-11. Suivi par SAXS de la structure des agrégats formés par le 3,3-ionène en fonction du ratio C+/C-. La concentration de la solution initiale d'argile est de 5 g/L et le ratio à l'optimum de floculation est marqué par un astérisque.

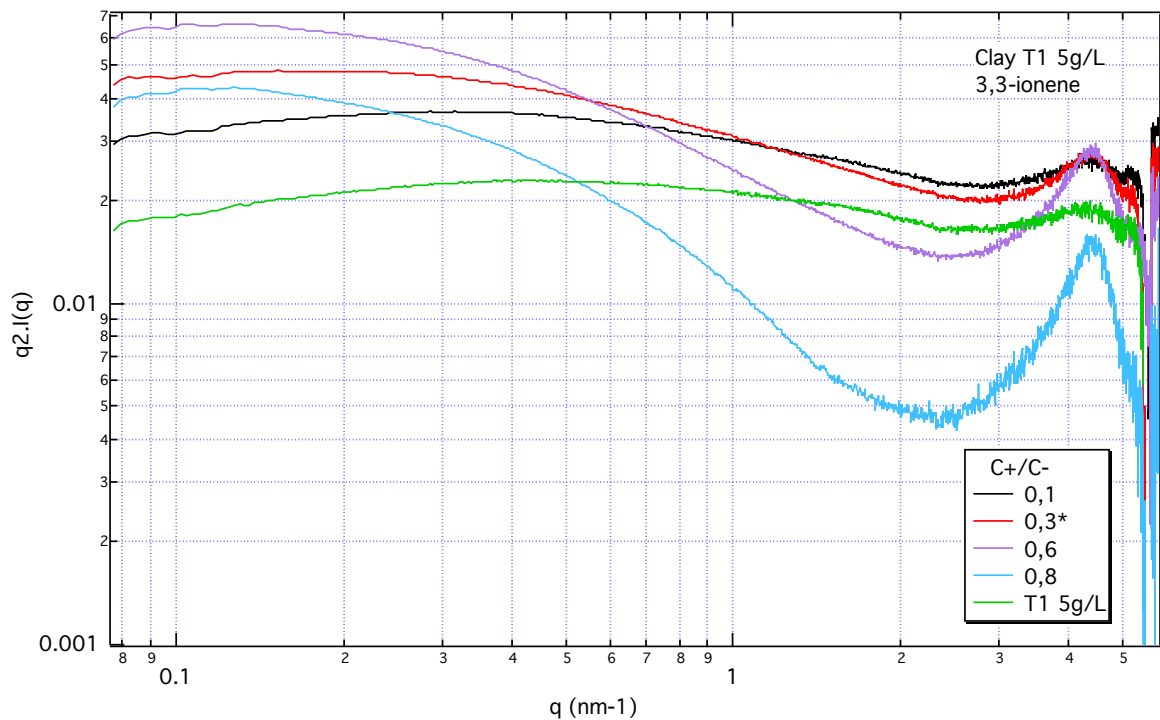


Figure IV-12. Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des différents agrégats formés par le 3,3-ionène à plusieurs ratio C+/C-. La concentration de la solution initiale d'argile est de 5 g/L et le point de floculation optimal est marqué par un astérisque.

Dans le tableau IV-4 sont données les valeurs des distances interlamellaires, $2w$, les pentes ainsi que le nombre N de plaquettes par agrégat.

C+/C-	Pente	d (nm)	2w x 10 ⁻⁴ (rad)	N
0,1	2,07	1,46	2,11	11,89
0,3*	2,00	1,46	2,37	10,58
0,6	2,07	1,45	2,50	10,08
0,8	2,13	1,45	2,71	9,26

Tableau IV-4. Récapitulatif des valeurs des dimensions fractales, des pentes à grands q , des distances interlamellaires d et des valeurs de $2w$ pour les agrégats formés par le 3,3-ionène à différents ratio C+/C-. Le ratio au point de floculation optimale est marqué d'un astérisque.

La quantité de polyélectrolyte n'a pas d'influence sur la distance interlamellaire dans les agrégats. Ce premier résultat nous montre que la distance interlamellaire dépend uniquement de la conformation de la chaîne adsorbée sur les plaquettes.

La largeur à mi-hauteur des pics augmente et donc le nombre de plaquettes par agrégat diminue même lorsque le ratio C+/C- est supérieur au point de floculation optimale. Nous passons de N=11,89 plaquettes pour C+/C-=0,1 à N=9,26 pour C+/C-=0,8. Cela laisse prétendre qu'un excès de chaîne en solution favorise la formation de petits agrégats.

Nous pouvons remarquer que la région autour du pic de corrélation diminue en intensité lorsque la quantité de ionène augmente. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il y a de moins en moins d'objets par agrégats. En revanche, le pic est de plus en plus grand lorsque la quantité en ionène augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait d'avoir des agrégats de plus en plus organisés lorsque la quantité de ionène augmente.

Dans l'étude sur l'adsorption des ionènes, nous avons vu que l'affinité des ionènes avec les plaquettes implique que tous les ionènes ajoutés s'adsorbent sur les plaquettes. Avant le point optimal, nous savons donc que tous les ionènes sont adsorbés et les courbes d'intensité diffusée nous permettent de nous rendre compte que les empilements de plaquettes se font même avec une faible quantité de polyélectrolyte dans le système. Rappelons toutefois que malgré l'existence d'un léger pic pour l'argile seule, le fait que l'intensité du pic soit supérieure lorsque C⁺/C⁻=0.1 nous permet de dire qu'il y a bien de l'agrégation à ce stade. De plus, un excès de ionène (C⁺/C⁻=0.8) réduit ainsi le nombre de

plaquettes « nues », favorisant donc la formation d'agrégats avec moins d'objets et mieux organisé.

En termes de compacité, entre le point de floculation optimale et $C^+/C^- = 0.8$, le système tend vers des agrégats plus denses puisque la pente passe de 2 à 2.13. Rappelons que lorsque $C^+/C^- = 0.8$, il y a moins d'objets par agrégats et donc il y a de plus en plus d'agrégats dans le système. Dans notre système, les petits agrégats conduisent à un ensemble d'agrégat compact entre eux. Et inversement lorsque la taille des agrégats augmente.

Vérifions maintenant si la tendance est la même pour les autres PEs.

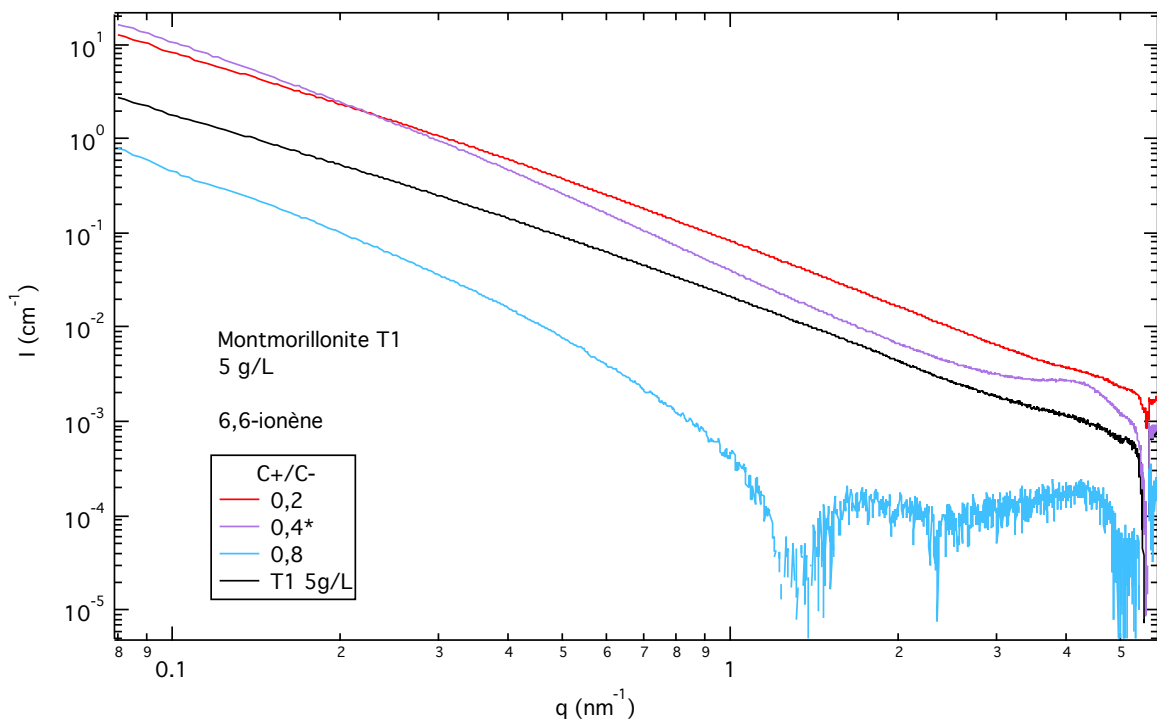


Figure IV-13. Courbes de diffusion des floccs induits par 6,6-ionène à différents ratio C^+/C^- . Le ratio optimal est marqué d'un astérisque. La concentration initiale d'argile est de 5 g/L.

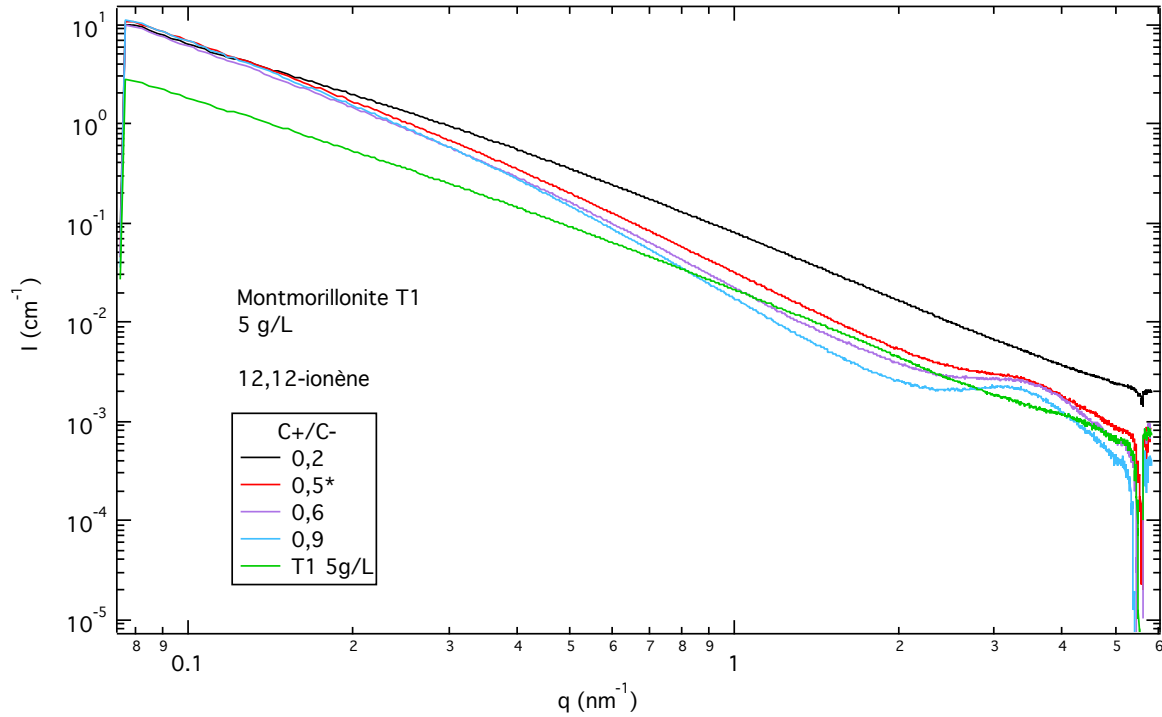


Figure IV-14. Courbes de diffusion des floes induits par 12,12-ionène à différents ratio C^+/C^- . Le ratio optimal est marqué d'un astérisque. La concentration initiale d'argile est de 5 g/L.

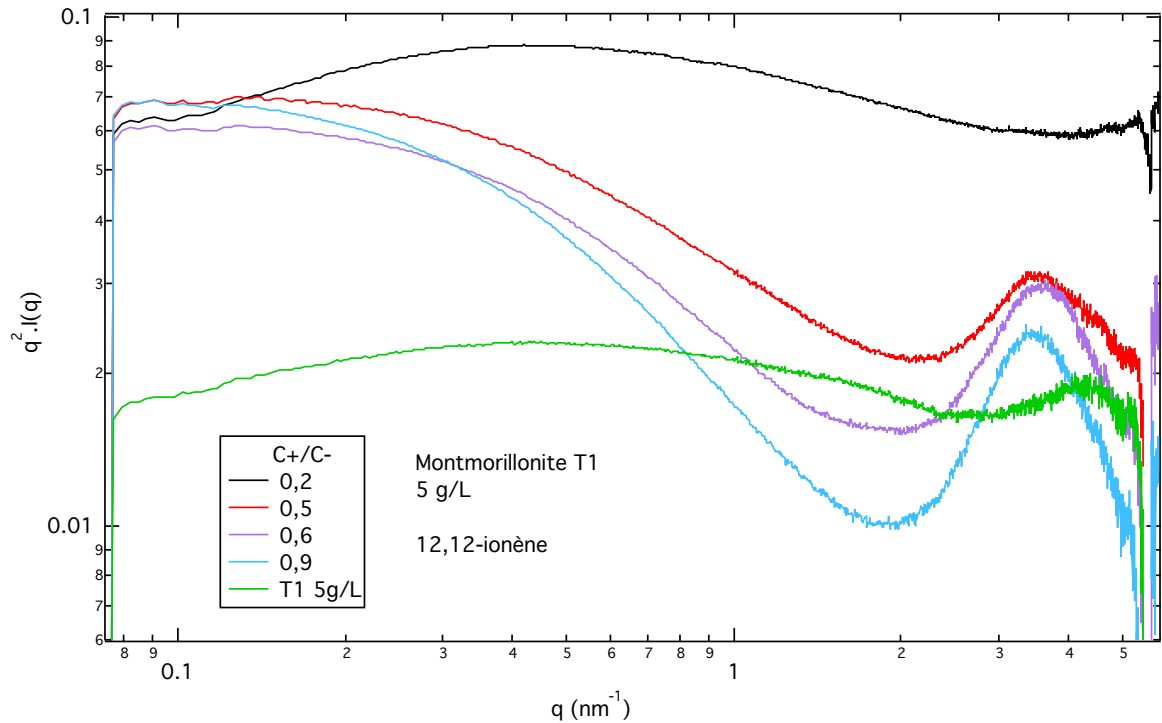


Figure IV-15. Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion de la figure IV-14.

Pour le 6,6-ionène (Figure IV-13), suite à un problème de soustraction/d'acquisition pour $C^+/C^- = 0,8$, nous ne pouvons aller plus loin dans l'interprétation.

En revanche, pour le 12,12-ionène (Figure IV-14 et 15), comme dans le cas du 3,3-ionène, lorsque la quantité d'ionène ajoutée augmente, l'intensité du pic diminue et est de plus en plus marqué.

C+/C-	Pente	d (nm)	2w x 10 ⁻⁴ (rad)	N
0,2	2.00	1,84	/	/
0,5*	2.00	1,84	3,87	5,15
0,6	2,07	1,84	4,19	4,78
0,9	2,18	1,84	4,08	4,90

Tableau IV-5. Valeurs des pentes, des distances d, des 2w et du nombre N de plaquettes pour les floccs induits par le 12,12-ionène à différents ratio C⁺/C⁻.

De plus, les valeurs du tableau IV-5 nous permettent de dire qu'une fois encore, le nombre d'objets par agrégat tend à diminuer avec la quantité d'ionène ajoutée. La densité des agrégats suit la même tendance que pour le 3,3-ionène. Les agrégats sont de plus en plus denses lorsque la taille des agrégats diminue.

Cette étude a permis de montrer que dans tous les cas (en supposant que le 6,6-ionène suit la même tendance que les autres ionènes), le système tend à diminuer la taille des agrégats lorsque la quantité d'ionène ajoutée augmente. Cela s'accompagne par la formation d'agrégats plus denses. De plus, la distance interlamellaire ne semble pas être influencée par la quantité de ionène et ne dépend que de la conformation du ionène adsorbé entre les plaquettes.

Nous aurions pu supposer que pour un système donné, la variation du niveau d'intensité diffusée pouvait être dû à une variation de fraction volumique de floccs prélevés. Néanmoins, nous pouvons écarter cette hypothèse puisque dans tous les cas, le niveau d'intensité autour du pic de diffusion diminue lorsque la quantité d'ionène ajoutée augmente.

II.6- Influence de la concentration en argile sur la structure des agrégats

Les systèmes d'argiles gonflantes présentent la particularité de suivre une loi de gonflement en fonction de la concentration en plaquettes lorsque celles-ci sont en solution et que le contre-ion qui est associé ne permet pas la délamination des plaquettes^[41]. Dans ce cas-là, la solution est constituée d'empilement de plaquettes en configuration face-face. Selon

la loi de gonflement, la concentration en argile peut faire varier la distance interlamellaire. Plus la suspension est diluée, plus la distance interlamellaire devient grande et inversement. En revanche cette loi ne prédit une modification du nombre de plaquettes par agrégat.

Dans cette partie, nous allons discuter de l'effet de la concentration en argile sur la structure des agrégats formés par les ionènes. Les concentrations mises en jeu ici sont les suivantes :

- 2 g/L ($\phi=0,074\%$)
- 5 g/L ($\phi=0,19\%$)
- 8 g/L ($\phi=0,30\%$)
- 27 g/L ($\phi=1\%$)

où ϕ est la fraction volumique.

Nous discuterons dans un premier temps des résultats obtenus avec le 3,3-ionène à la floculation optimale.

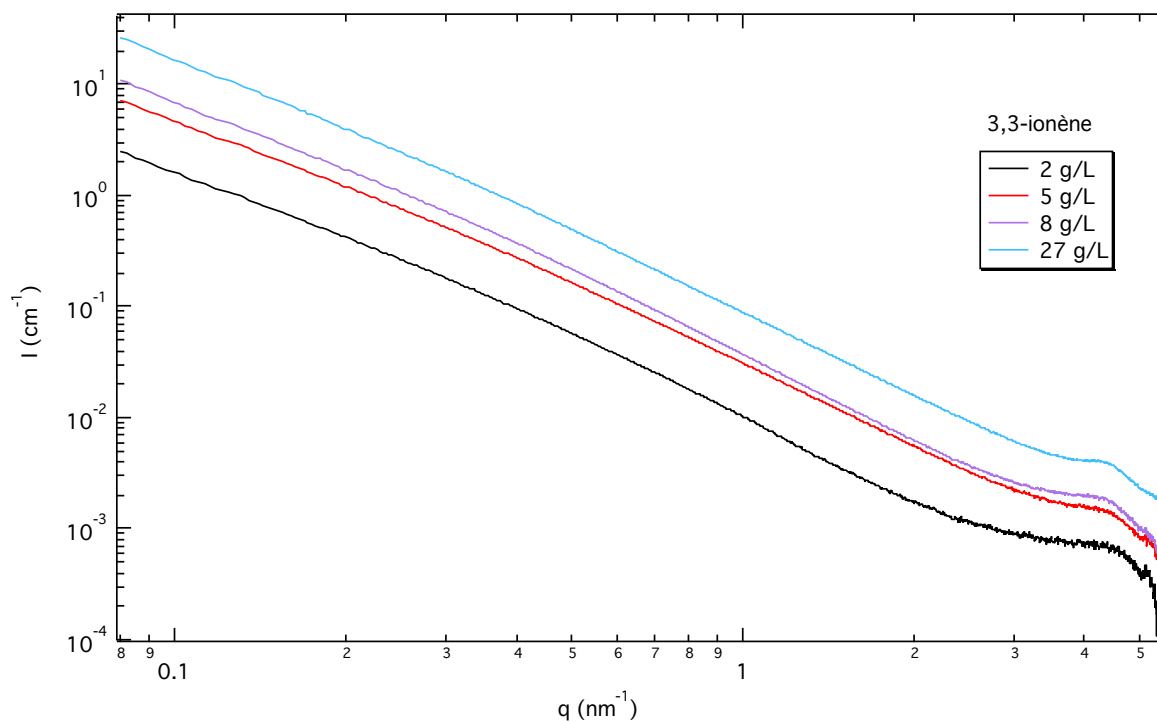


Figure IV-16. Intensité diffusée des floes formés par le 3,3-ionène à l'optimum de floculation pour différentes concentrations en montmorillonite : 2, 5, 8 et 27 g/L.

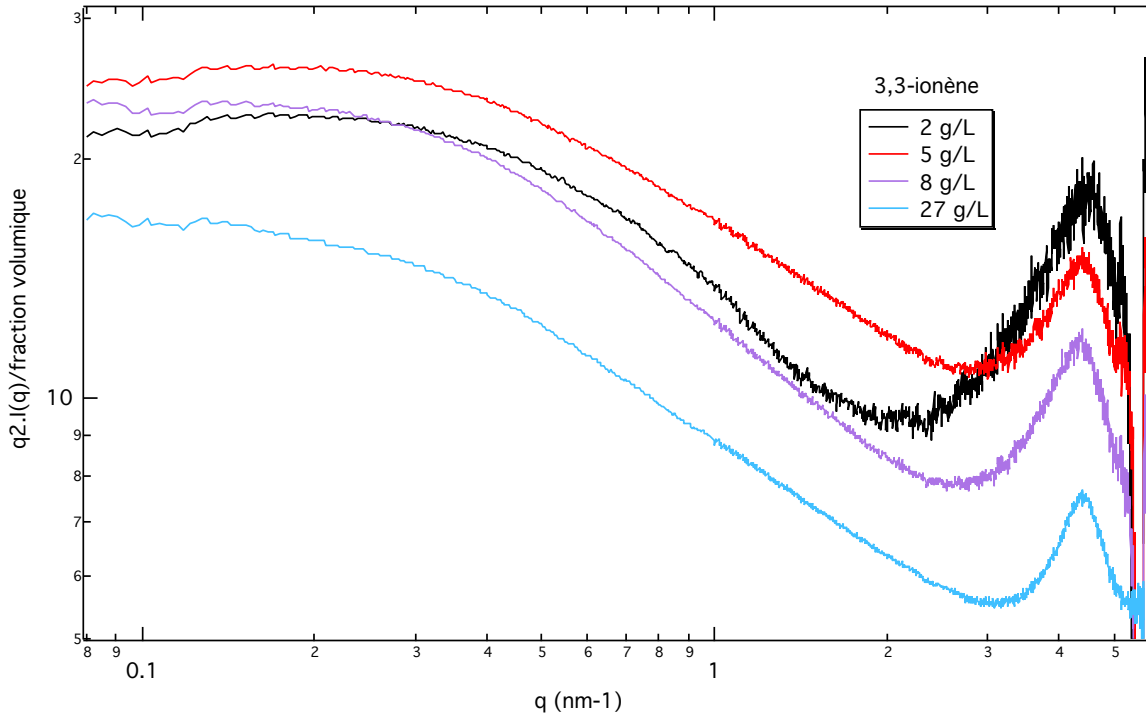


Figure IV-17. Représentation en $q^2.I(q)$ des agrégats formés par le 3,3-ionène à l'optimum de floculation pour différentes concentrations en montmorillonite où $I(q)$ est normalisée par la fraction volumique des suspensions initiales d'argile.

Dans la figures IV-16 est représentée l'intensité diffusée des agrégats formés par le 3,3-ionène à différentes concentrations en montmorillonite et dans la figure IV-17 se trouve la représentation en $q^2.I(q)$ où $I(q)$ est normalisée par les fractions volumiques des solutions d'argiles seules.

La position du pic pour chaque concentration en argile reste constante et correspond à une distance interlamellaire de 14 Å. Contrairement à la loi de gonflement des argiles où la distance interlamellaire diminue lorsque concentration en argile augmente, dans notre cas, cette distance ne dépend pas de la concentration en argile et nous permet de confirmer qu'elle dépend uniquement de la conformation de la chaîne adsorbée.

Les pentes sont les mêmes dans tous les cas et valent 2. Cela montre que la densité des agrégats ne dépend pas de la concentration. Cependant, la concentration en argile semble avoir une influence sur le nombre de plaquettes par agrégat. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics de corrélation tend à diminuer lorsque la concentration augmente. Ainsi nous pouvons estimer un nombre $N=10.58$ à 5 g/L qui passe à $N=11.55$ à 27 g/L (Tableau IV-6). Nous

n'avons pu déterminer une largeur à mi-hauteur pour le système à 2 g/L du fait de la résolution du pic de corrélation.

C argile (g/L)	Pente	$2w \times 10^{-4}$ (rad)	N
2	-2.0	/	/
5	-2.0	2.37	10.58
8	-2.0	2.41	10.50
27	-2.0	2.18	11.55

Tableau IV-6. Valeurs des pentes, $2w$ et N pour les floes induits par le 3,3-ionène à l'optimum de floculation pour différentes concentrations en argile.

En normalisant les courbes de diffusion par les fractions volumiques (Figure IV-17), nous pouvons nous rendre compte que les courbes de diffusion ne se superposent pas. Nous avons vu précédemment que le système favorise des agrégats avec plus d'objets lorsque la concentration en argile augmente. Cela devrait se traduire par une intensité diffusée la plus élevée pour le système le plus concentré (27 g/L) dans la représentation normalisée et ce n'est pas le cas ici. Au contraire, pour le système à 8 et 27 g/L, les courbes d'intensité diffusée sont les plus faibles. Nous pouvons imaginer que nous avons ce phénomène dû à une surestimation de la fraction volumique de floc prélevé. Nous allons tout de même vérifier cela en comparant ces résultats avec le 6,6 et 12,12-ionène.

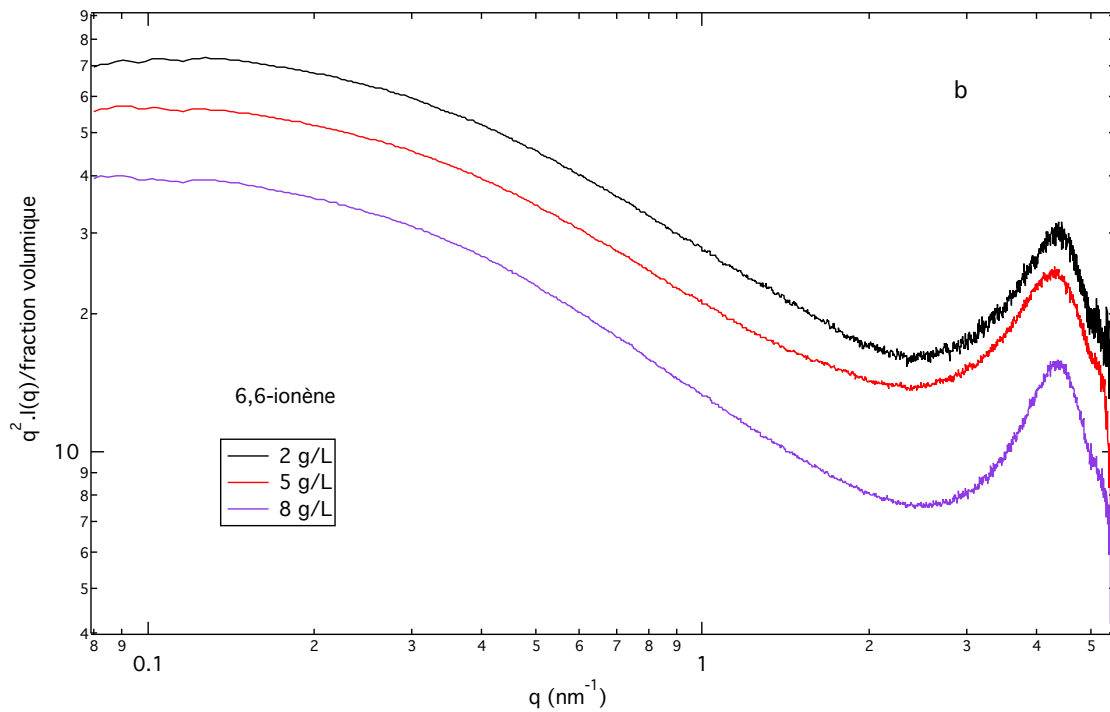
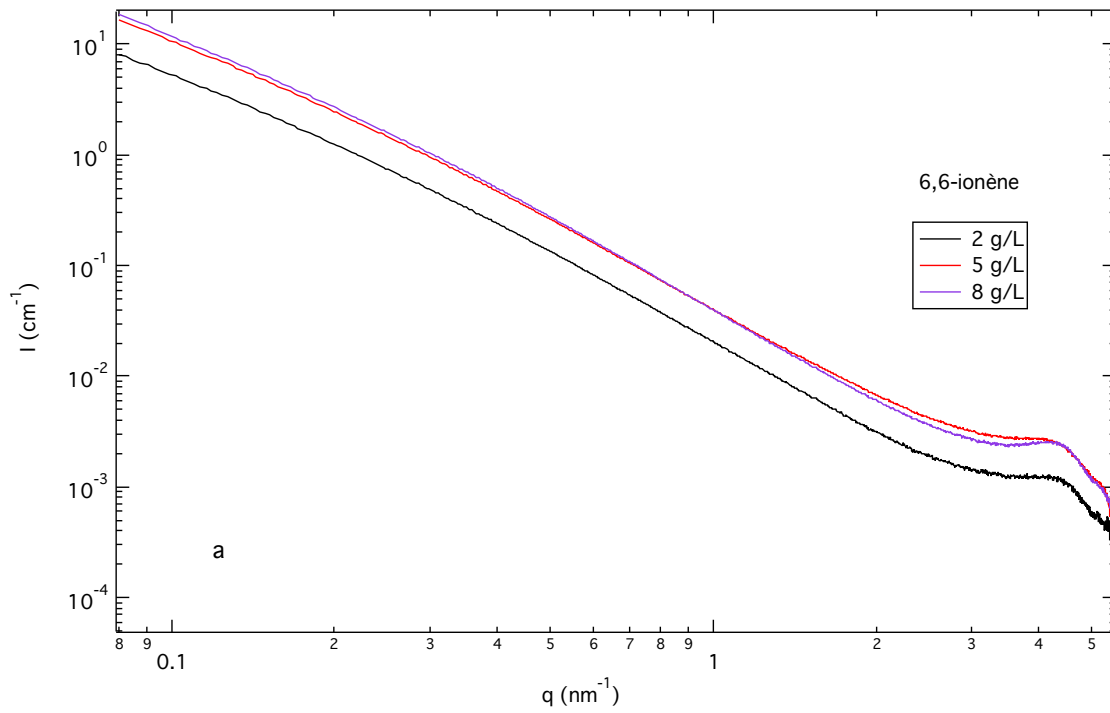


Figure IV-18. A) Courbes de diffusion des floccs induits par 6,6-ionène à l'optimum de flocculation, pour différentes concentrations en argiles. B) Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion, normalisées par la fraction volumique en argile.

C argile (g/L)	Pente	$2w \times 10^{-4}$ (rad)	N
2	-2.2	2.93	8.36
5	-2.2	2.97	8.31
8	-2.2	2.55	9.68

Tableau IV-7. Valeurs des pentes, $2w$ et N obtenues à partir des courbes de diffusion des floccs induits par 6,6-ionène à l'optimum de floculation à différentes concentrations en argile.

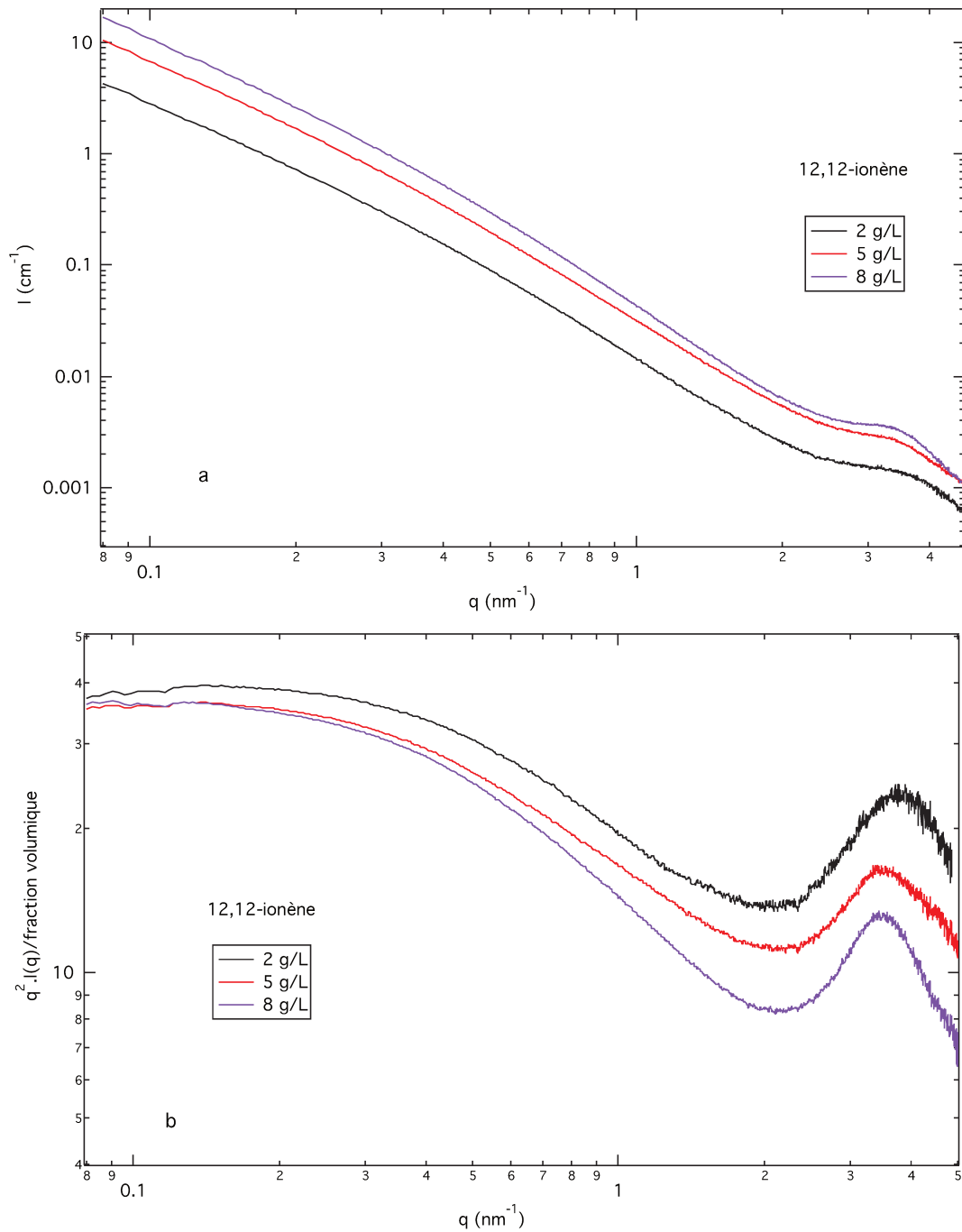


Figure IV-19. A) Courbes de diffusion des floccs induits par 12,12-ionène à l'optimum de floculation, pour différentes concentrations en argiles. B) Représentation en $q^2 \cdot I(q)$ des courbes de diffusion, normalisées par la fraction volumique en argile.

C argile (g/L)	Pente	$2w \times 10^{-4}$ (rad)	N
2	-2	4.38	4.95
5	-2	3.87	5.15
8	-2	2.88	6.94

Tableau IV-8. Valeurs des pentes, $2w$ et N obtenues à partir des courbes de diffusion des flocs induits par 12,12-ionène à l'optimum de floculation à différentes concentrations en argile.

Dans tous les cas, l'augmentation de la concentration en argile induit une augmentation du nombre d'objets par agrégat. Et encore une fois, cela devrait se traduire par une augmentation de l'intensité diffusée pour les systèmes les plus concentrés dans la représentation normalisée et ce n'est toujours pas le cas. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'à forte concentration, nous avons une mauvaise estimation de la fraction volumique de floc prélevé.

Cependant, nous pouvons remarquer que la diminution de la largeur à mi-hauteur est la plus marquée pour les agrégats induits par le 12,12-ionène. Cela laisse penser qu'un polyélectrolyte de faible densité de charge favorise plus facilement l'augmentation du nombre d'objets par agrégat lorsque la proportion en argile augmente. Pour vérifier cela, dans les futures recherches, il faudrait travailler avec des chaînes de moins en moins chargées.

Concernant la densité des agrégats, nous avons la confirmation que la proportion en argile n'a aucune influence puisque pour tous les ionènes, elle reste constante à toutes les concentrations en argile (Tableau IV-6-7-8).

II.7- Influence de la taille des plaquettes sur la structure des agrégats

Dans cette étude, nous allons comparer la structure des agrégats en fonction de la taille que nous avons déjà utilisée principalement dans cette étude de SAXS qui est la T1 (490nm) avec la T2 (240nm). Comme précédemment, nous allons discuter des résultats obtenus pour le 3,3-ionène (Figure IV-20) avec une concentration en argile à 8 g/L car pour la taille T2, le signal obtenu est bruité pour des concentrations inférieures, réduisant ainsi les précisions sur le pic de corrélation. Tous les échantillons sont au point de floculation optimale.

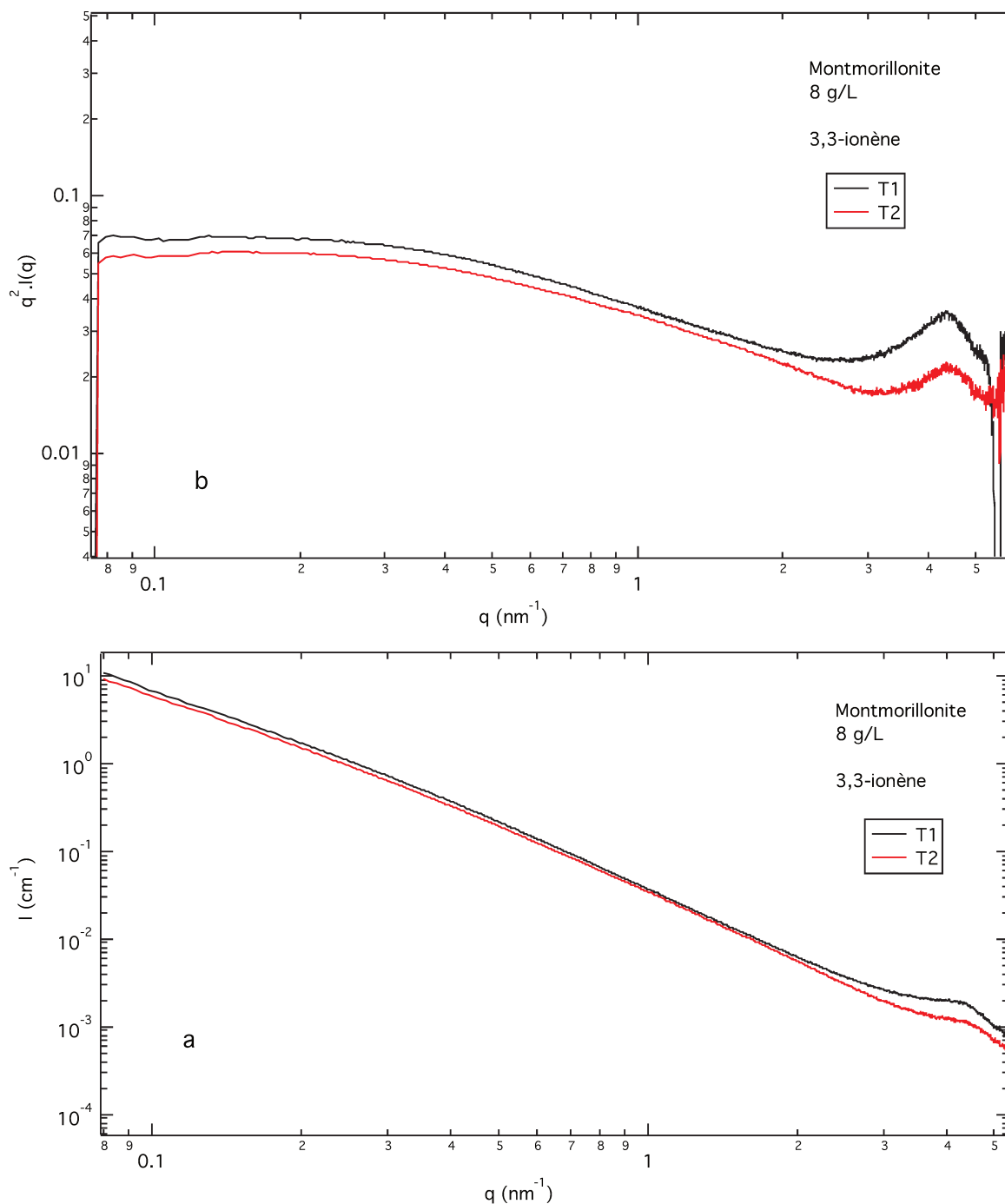


Figure IV-20. A) Courbes de diffusion des floccs d'argile de taille T1 et T2 induits par 3,3-ionène à l'optimum de floculation. Les solutions d'argile sont de taille T1 (490nm) et T2 (240nm) de concentration 8 g/L. B) Représentation en $q^2.I(q)$ des courbes de diffusion.

Taille argile	penste	d (nm)	$2w \times 10^{-4}$ (rad)	N
T1=490nm	-2.0	1.43	2.41	10.50
T2=240nm	-2.0	1.42	1.99	12.76

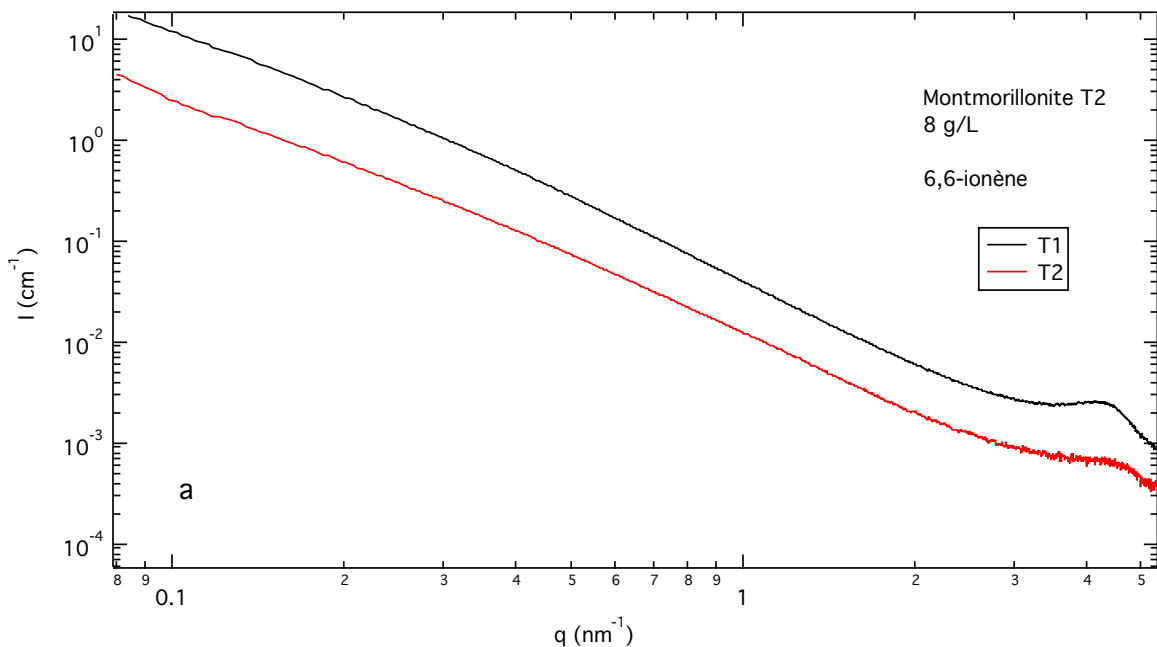
Tableau IV-9. Valeurs des penstes, des distances d, 2w et N pour les floccs d'argile de taille T1 et T2 induits par 3,3-ionène à l'optimum de floculation.

Le premier point est que la distance interlamellaire d ne varie pas avec la taille des plaquettes, confirmant une fois de plus, qu'elle ne dépend que de la conformation des chaînes adsorbées (Tableau IV-9).

La densité des agrégats n'évolue pas non plus avec la taille des plaquettes puisque les pentes sont les mêmes pour les floccs avec des argiles de taille T1 et T2.

En revanche, la largeur à mi-hauteur semble diminuer lorsque les plaquettes sont plus petites (Figure IV-20b). Cela traduit une augmentation du nombre d'objets par agrégats. Cependant, le pic de corrélation obtenu pour les argiles T1 sont mieux définis et sont supérieurs en intensité diffusée. Cela peut s'expliquer par le fait que puisque les plaquettes d'argiles T1 sont plus grandes, elles diffusent plus que les plaquettes T2. De ce fait, il est difficile de corréler l'intensité des pics avec la taille des agrégats (nombre d'objets par agrégat).

Vérifions maintenant si ces observations s'appliquent aux autres ionènes.



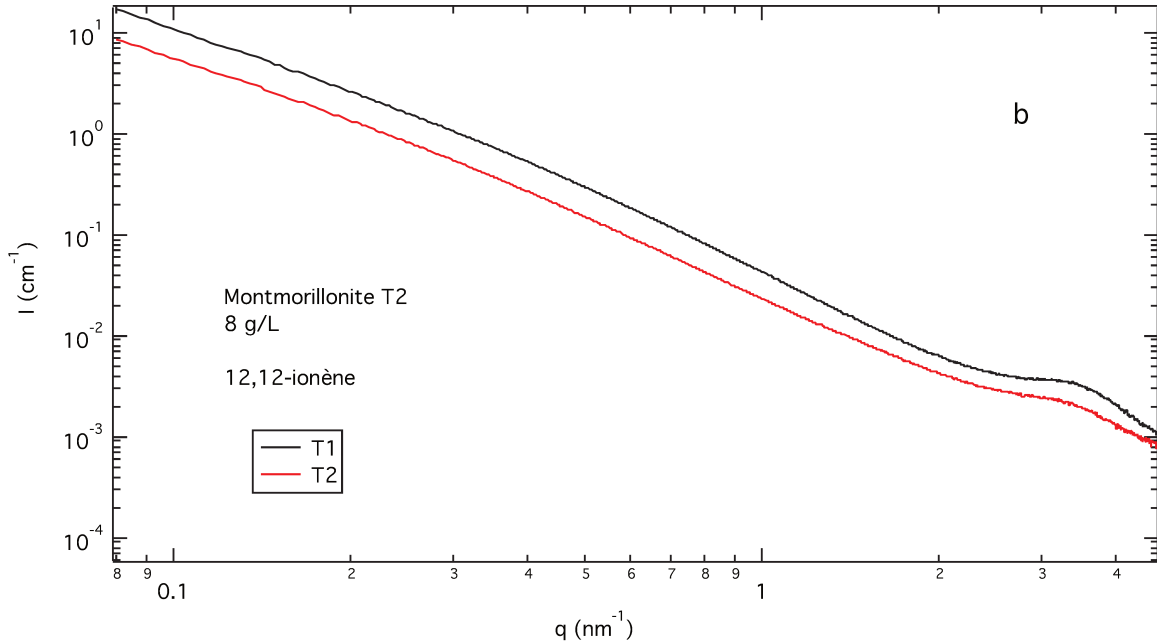


Figure IV-21. A) Courbes de diffusion des floccs d'argile de taille T1 et T2 induits par 6,6-ionène à l'optimum de floculation. Les solutions d'argile sont de taille T1 (490nm) et T2 (240nm) de concentration 8 g/L. B) Courbes de diffusion des floccs d'argile de taille T1 et T2 induits par 12,12-ionène à l'optimum de floculation. Les solutions d'argile sont de taille T1 (490nm) et T2 (240nm) de concentration 8 g/L.

	Ionène	pente	d (nm)	2w x10 ⁻⁴ (rad)	N
3,3-ionène	T1=490nm	-2.0	1.43	2.41	10.50
	T2=240nm	-2.0	1.42	1.99	12.80
6,6-ionène	T1=490nm	-2.2	1.46	2.55	9.70
	T2=240nm	-2.2	1.44	2.30	10.70
12,12-ionène	T1=490nm	-2.0	1.84	2.88	6.94
	T2=240nm	-2.0	1.86	3.35	5.80

Tableau IV-10. Valeurs des pentes, des distances d, 2w et N pour les floccs d'argile de taille T1 et T2 induits par 3,3-ionène, 6,6-ionène et 12,12-ionène à l'optimum de floculation.

Dans tous les cas (Figure IV-21 a et b), il apparaît que la distance d ne varie pas avec la taille des plaquettes et la densité des agrégats non plus. Pour le 3,3- et 6,6-ionène, la tendance est que la taille des agrégats augmente lorsque la taille des plaquettes diminue. En revanche, pour le 12,12-ionène, nous observons un phénomène inverse. En effet, la largeur à mi-hauteur augmente lorsque la taille des plaquettes diminue. Nous ne pouvons émettre une hypothèse car la résolution du pic pourrait engendrer des erreurs sur la détermination de 2w (Tableau IV-10).

En résumé, le seul paramètre influant sur la distance interlamellaire et la densité des agrégats est la densité de charge des polyélectrolytes. En effet, ces paramètres n'évoluent pas avec la quantité de chaînes ajoutée, la concentration en argile ou encore la taille des plaquettes. En revanche, la taille des agrégats évolue avec la quantité d'argile, de chaîne et la taille des plaquettes.

Il faudrait poursuivre l'étude avec des chaînes moins chargées pour vérifier si cela influencera la distance interlamellaire et la densité des agrégats. De plus, il faudrait travailler avec des argiles de tailles inférieures aux chaînes d'ionène. En effet, comparé au PDADMAC, les ionènes sont petits et rigides. De ce fait, nous éliminons le paramètre de flexibilité qui est apporté par le PDADMAC (chaîne longue) et ainsi, nous pouvons vérifier s'il est possible d'observer des arrangements face-face entre les plaquettes.

II.8- Etude cinétique de la floculation

Nous avons précédemment émis l'hypothèse de deux régimes d'agrégation (RLCA et DLCA) impliquant deux types de cinétiques d'agrégation. Intéressons-nous alors à la cinétique de floculation. Pour cela, nous avons étudié la floculation des plaquettes par les ionènes en combinant la technique de stopped-flow et le SAXS, toujours à l'ESRF.

Le stopped-flow (SFM-400) est un appareil permettant de mélanger plusieurs constituants à l'aide de seringues. Ensuite, à l'aide d'un mélangeur, les constituants sont mis en contact et enfin, le mélange est introduit dans une cuve. Cependant, il existe un temps mort entre le mélange des constituants et l'arrivée dans la cuve (environ 2 ms). Nous avons utilisé cet appareil au sein de la ligne BM26 afin de pouvoir mesurer à différents temps, l'évolution de la structure des agrégats.

Dans notre cas, la cuve est un capillaire en Kapton et les floculats y sont mesurés directement à une position donnée du faisceau de photons. Pour plus de cohérence dans notre étude, nous avons étudié des échantillons au stade de la floculation optimale. L'échantillon que nous allons montrer correspond au 3,3-ionène floculant une suspension de montmorillonite T1 à 8 g/L.

Nous avons utilisé deux entrées reliées à deux seringues afin de pouvoir mettre en contact l'argile et le ionène une fois arrivé dans le mélangeur. Après le temps mort de 2ms, des acquisitions sont faites toutes les 0,05 ms.

Après avoir fait nos mesures (Figure IV-22), nous remarquons rapidement qu'il n'y a pas d'évolution entre la première et la dernière mesure et le temps écoulé entre ces deux mesures est de 10 minutes.

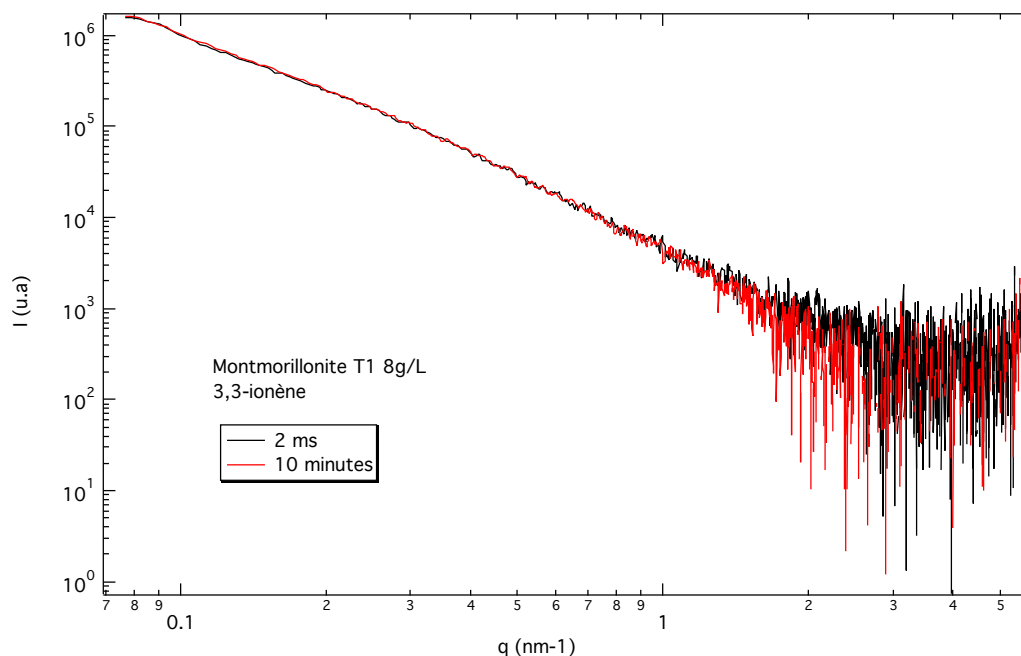


Figure IV-22. Courbes de diffusion obtenues par utilisation du stopped-flow. Les agrégats sont induits par le 3,3-ionène dans une suspension d'argile à 8 g/L de taille T1 et dans les conditions de l'optimum de floculation.

La pente déterminée entre 1.10^{-1} et 3.10^{-1} vaut 2 pour les deux temps et correspond bien aux pentes obtenues précédemment pour ce ionène et cette argile. Cela nous permet d'affirmer que la cinétique de floculation est bien trop rapide pour observer une évolution avec le temps en utilisant cette technique. Ces résultats mettent en évidence la rapidité d'adsorption des ionènes sur les plaquettes.

Il serait judicieux de passer par la microfluidique couplée au SAXS afin d'avoir une meilleure résolution temporelle. La microfluidique permet d'ajouter et mettre en contact deux constituants en continu. De ce fait en ajustant la position du capillaire où les agrégats se forment, il est possible de mesurer différentes portions du capillaire. Puisque le flux est continu, chaque position du capillaire correspond à un temps de « réaction ». De cette façon il est possible de suivre l'évolution de la structure seulement en changeant la position du capillaire par rapport au faisceau de photons.

III- Etude de la conformation des chaînes dans les agrégats

L'étude par SAXS nous a permis de mieux comprendre l'organisation des plaquettes au sein des agrégats. Cependant, l'organisation des plaquettes est induite par les polyélectrolytes et plus particulièrement par la conformation des chaînes. C'est pour cela que nous avons étudié la conformation des chaînes par diffusion de neutrons aux petits angles. De cette manière, nous sommes parvenus à mesurer uniquement le signal des polyélectrolytes au sein des agrégats.

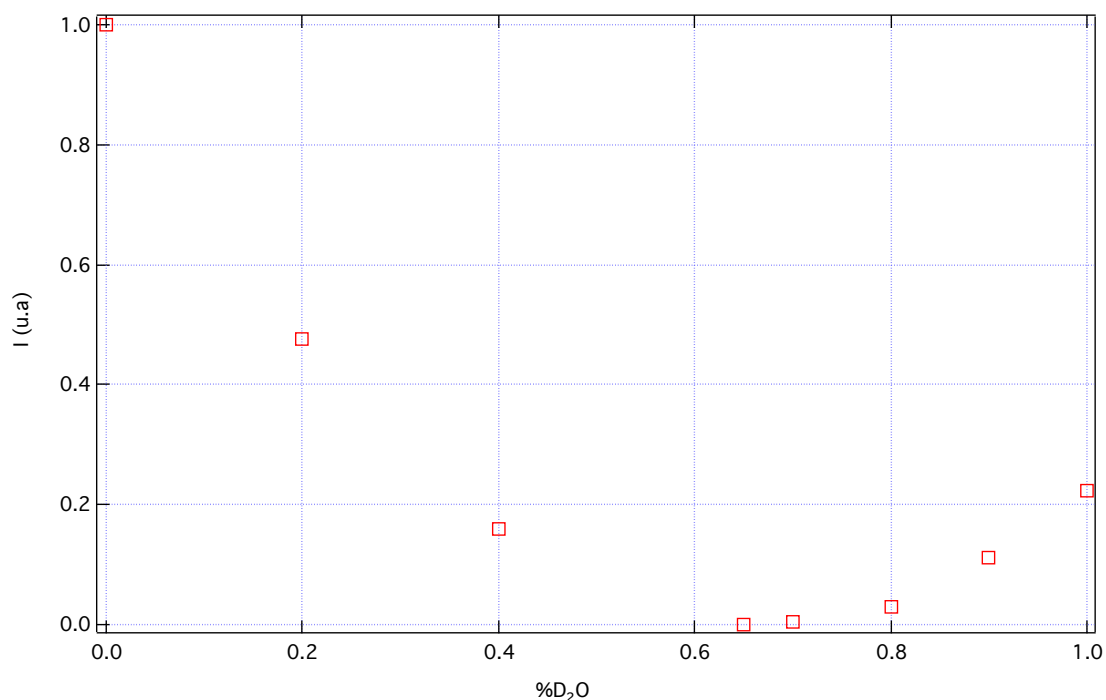


Figure IV-23. Courbe d'intensité diffusée d'une suspension de montmorillonite à 27 g/L dans un mélange de H₂O/D₂O où la proportion en volume varie de 0 à 100% en D₂O afin de déterminer le ratio optimal pour masquer le signal des argiles.

Dans cette étude, nous avons fait intervenir dans nos systèmes le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène et une seule taille d'argile (T1). Le principe de la préparation des échantillons reste le même que pour l'étude par SAXS. Cependant, afin de pouvoir mesurer uniquement le signal des polyélectrolytes, nous nous sommes mis dans des conditions spécifiques. En effet, pour « masquer » le signal des argiles, il faut que la densité de longueur de diffusion du solvant soit égale à celle des plaquettes d'argile et que cette densité soit suffisamment distincte afin d'avoir un signal convenable provenant du polyélectrolyte^[42].

Pour cela, nous avons utilisé un mélange de H₂O/D₂O comme solvant. En effet, la grande différence de densité de longueur de diffusion entre H₂O et D₂O permet, en ajustant le ratio entre ces deux composants, de moduler la densité de longueur de diffusion des plaquettes

d'argile. Nous avons une extinction complète du signal de l'argile pour un ratio 35%/65% en volume en H₂O et D₂O respectivement (Figure IV-23).

Traitement des données :

Tout comme les expériences de diffusion des rayons X, il est nécessaire d'effectuer un traitement des données pour la diffusion des neutrons. En effet, la présence du signal incohérent de l'eau qui est un signal plat, synonyme d'une constante de bruit de fond et est une gêne pour l'interprétation des données. De plus pour travailler en intensité absolue il faut mesurer l'intensité diffusée de l'eau, prendre en compte la transmission des échantillons et soustraire la diffusion due à la cellule en quartz utilisée :

$$I_{abs} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{H_2O} \times \left(\frac{\frac{I_{ech}}{T_{ech} \cdot e_{ech}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv} \cdot e_{ech}}}{\frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O} \cdot e_{H_2O}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv} \cdot e_{H_2O}}} \right)$$

où T désigne la transmission et e les différentes épaisseurs des cellules.

Nous avons aussi soustrait l'intensité incohérente provenant de nos échantillons. Pour cela, il faut prendre en compte la partie incohérente apportée par les ionènes mais aussi du mélange H₂O/D₂O.

Les échantillons ont été préparés de manière à avoir suffisamment de ionènes en solution pour avoir un signal correct lors de nos acquisitions. Pour cela, nous avons utilisé une suspension d'argile à 27 g/L ($\phi=1\%$). C'est aussi pour cela que lors de nos expériences en SAXS, nous avons utilisé une suspension de même concentration. De cette manière, il sera possible d'avoir une complémentarité entre les résultats de ces deux expériences. Encore une fois, les échantillons étudiés sont considérés à la floculation optimale. La quantité de ionène reste assez faible en solution et c'est pour cela que la durée des expériences était relativement longue (8 heures par échantillon).

Dans la figure IV-24, on observe l'intensité diffusée des ionènes au sein des agrégats. Nous avons pu déterminer les pentes (Tableau IV-11) pour des valeurs de q comprises entre $2,86 \cdot 10^{-2}$ et $7,15 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

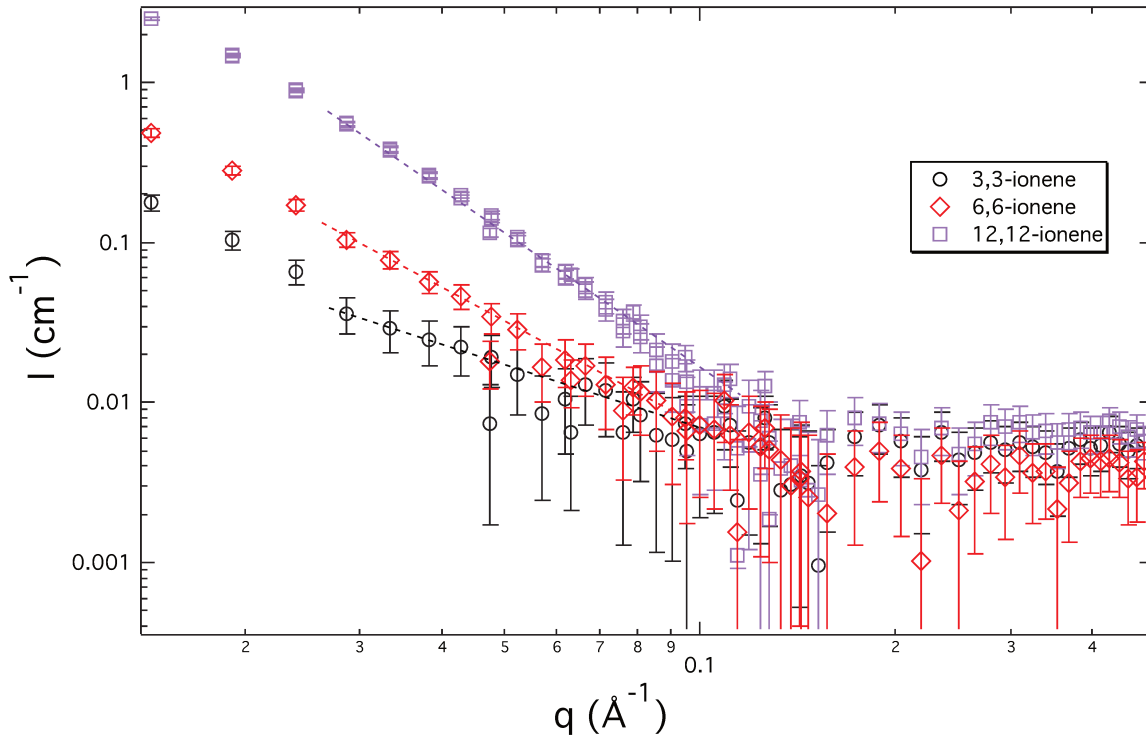


Figure IV-24. Intensité diffusée (SANS en échelle logarithmique) des flocculats induits par le 3,3-ionène, le 6,6-ionène et le 12,12-ionène. Seul le signal des ionènes dans les agrégats est observé.

Ionène	Pente
3,3-ionène	-1.0
6,6-ionène	-2.1
12,12-ionène	-3.0

Tableau IV-11. Tableau récapitulatif des pentes déterminées à différentes régions : la région 1 est comprise entre $1,43 \cdot 10^{-2}$ et $2,39 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et la région 2 est comprise entre $2,86 \cdot 10^{-2}$ et $7,15 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Le tableau contient aussi les valeurs de la longueur de persistance de tous les ionènes.

Pour le 3,3-ionène, la pente est de -1 et peut être assimilée à un polyelectrolyte rigide de conformation en « bâton ». La pente du 6,6-ionène et du 12,12-ionène est de -2,1 et -3 respectivement. En comparant le 3,3-ionène et le 6,6-ionène, on remarque une diminution de la rigidité pour le 6,6. Pour une pente en -2, cela correspond à une conformation en pelote. Une pente qui vaut -3 n'est pas commune dans les courbes de diffusion concernant les

polyélectrolytes. Il faut savoir que dans notre cas, la concentration en ionène est assez faible et la soustraction de la partie incohérente est complexe. Il faut tenir compte des fractions volumique de chaque composant. Ce paramètre est difficile à estimer puisque dans les agrégats, les chaînes peuvent former des « paquets » entre les plaquettes. Nous supposons donc que nos soustractions ne sont pas parfaites. En revanche, la tendance dans les agrégats est réelle. Dans les agrégats, à partir du 3,3-ionène jusqu'au 12,12-ionène, les chaînes sont de moins en moins rigides.

En diffusion de neutrons, il est possible de déterminer les longueurs de persistance des chaînes et ainsi discuter de la rigidité des chaînes. Cependant, pour y arriver, il faut travailler dans des conditions particulières : la méthode du contraste moyen nul ou « Zero Average Contrast » en anglais. Cette méthode consiste à travailler par exemple dans un mélange de chaînes à base d'hydrogène et de deutérium permettant ainsi de s'affranchir des corrélations intermoléculaires et permet de remonter au facteur de forme. Dans ces conditions, on distingue deux domaines selon la gamme de vecteur de diffusion que l'on sonde : le domaine de Guinier ($q.R_g < 1$) et le domaine asymptotique ($q.R_g > 1$).

Dans le domaine asymptotique, il est possible de remonter à la longueur de persistance l_p . Ainsi, cela pourrait nous permettre de comparer plus précisément la conformation des chaînes dans les agrégats.

Cependant, dans notre cas, cette méthode est assez délicate puisque nous sommes déjà dans des conditions permettant de masquer le signal des plaquettes d'argile.

Les pentes nous ont permis tout de même d'avoir des informations sur les conformations des chaînes adsorbées au sein des agrégats.

Si on considère que le 3,3-ionène est plat du fait de sa rigidité (pente = -1), alors cela va dans le sens des résultats obtenus par SAXS où l'on a considéré une seule couche de ionène adsorbée sur les particules et la distance interlamellaire correspond à l'épaisseur d'une chaîne de conformation plate.

De même pour le 6,6-ionène, la distance interlamellaire est limitée par l'épaisseur d'une couche de ionène de conformation plate malgré la valeur de la pente plus élevée, que nous pouvons attribuer à une soustraction qui n'était pas parfaite. Les résultats de SAXS nous

laissent penser que la conformation du 6,6-ionène est en « bâton » puisque la distance interlamellaire des agrégats induits par le 6,6-ionène est la même que pour les agrégats formés par le 3,3-ionène.

La tendance des pentes nous laisse supposer que le 12,12-ionène est le moins rigide et tend plus favorablement à former des ondulations entre les plaquettes d'argile. Cela confirmerait ainsi la valeur de la distance interlamellaire dans les agrégats.

Références :

- [1] T. F. Tadros, *Applied surfactants: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] G. Petzold and S. Schwarz, "Polyelectrolyte complexes in flocculation applications," in *Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state II*, Springer, 2013, pp. 25–65.
- [3] S. Schwarz, S. Bratskaya, W. Jaeger, and B.-R. Paulke, "Effect of charge density, molecular weight, and hydrophobicity on polycations adsorption and flocculation of polystyrene latices and silica," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 5, pp. 3422–3429, Sep. 2006.
- [4] D. Bauer *et al.*, "Stability of colloidal silica, sikron and polystyrene latex influenced by the adsorption of polycations of different charge density," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 156, no. 1, pp. 291–305, 1999.
- [5] M. S. Nasser and A. E. James, "The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, no. 2, pp. 241–252, 2006.
- [6] L. Liang, J. Tan, Y. Peng, W. Xia, and G. Xie, "The role of polyaluminum chloride in kaolinite aggregation in the sequent coagulation and flocculation process," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, pp. 57–61, 2016.
- [7] B. J. Lee, M. A. Schlautman, E. Toorman, and M. Fettweis, "Competition between kaolinite flocculation and stabilization in divalent cation solutions dosed with anionic polyacrylamides," *Water Res.*, vol. 46, no. 17, pp. 5696–5706, 2012.
- [8] K. E. Bremmell, G. J. Jameson, and S. Biggs, "Polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface: interaction forces and stability," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 139, no. 2, pp. 199–211, 1998.
- [9] Y. Zhou and G. V. Franks, "Flocculation mechanism induced by cationic polymers investigated by light scattering," *Langmuir*, vol. 22, no. 16, pp. 6775–6786, Aug. 2006.
- [10] A. Radian and Y. G. Mishael, "Characterizing and Designing Polycation–Clay Nanocomposites As a Basis for Imazapyr Controlled Release Formulations," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5, pp. 1511–1516, Mar. 2008.
- [11] D. Zadaka, A. Radian, and Y. G. Mishael, "Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 352, no. 1, pp. 171–177, 2010.
- [12] Y. Tsujimoto, C. Chassagne, and Y. Adachi, "Comparison between the electrokinetic properties of kaolinite and montmorillonite suspensions at different volume fractions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 407, pp. 109–115, 2013.
- [13] J. F. Duval, C. Werner, and R. Zimmermann, "Electrokinetics of soft polymeric interphases with layered distribution of anionic and cationic charges," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, pp. 1–12, 2016.
- [14] J. F. Duval and H. Ohshima, "Electrophoresis of diffuse soft particles," *Langmuir*, vol. 22, no. 8, pp. 3533–3546, 2006.
- [15] N. P. Miller, J. C. Berg, and R. W. O'Brien, "The electrophoretic mobility of a porous aggregate," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 153, no. 1, pp. 237–243, 1992.
- [16] Y. Adachi, "Sedimentation and electrophoresis of a porous floc and a colloidal particle coated with polyelectrolytes," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, pp. 72–78, 2016.
- [17] O. J. Rojas, M. Ernstsson, R. D. Neuman, and P. M. Claesson, "Effect of Polyelectrolyte Charge Density on the Adsorption and Desorption Behavior on Mica," *Langmuir*, vol. 18, no. 5, pp. 1604–1612, Mar. 2002.

- [18] G. S. Manning, "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 924–933, Aug. 1969.
- [19] G. S. Manning, "Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions II. Self-diffusion of the small ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 934–938, 1969.
- [20] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, "Persistence length of polyelectrolyte chains," *EPL Europhys. Lett.*, vol. 24, no. 5, p. 333, 1993.
- [21] W. Rawicz, K. C. Olbrich, T. McIntosh, D. Needham, and E. Evans, "Effect of chain length and unsaturation on elasticity of lipid bilayers," *Biophys. J.*, vol. 79, no. 1, pp. 328–339, 2000.
- [22] D. Bhowmik, N. Malikova, G. Mériguet, O. Bernard, J. Teixeira, and P. Turq, "Aqueous solutions of tetraalkylammonium halides: ion hydration, dynamics and ion–ion interactions in light of steric effects," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 26, p. 13447, 2014.
- [23] H. Dautzenberg, E. Görnitz, and W. Jaeger, "Synthesis and characterization of poly (diallyldimethylammonium chloride) in a broad range of molecular weight," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 199, no. 8, pp. 1561–1571, 1998.
- [24] A. N. Zelikin, O. V. Davydova, N. I. Akritskaya, S. I. Kargov, and V. A. Izumrudov, "Conformation of Polyelectrolyte Chains in Dilute Aqueous Solutions Investigated by Conductometry. 4.† Influence of Molecular Mass and Charge Density of the Chains on Conformation of Symmetrical Aliphatic Ionene Bromides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 1, pp. 490–495, 2004.
- [25] M. N. Spiteri, F. Boué, A. Lapp, and J. P. Cotton, "Persistence length for a PSSNa polyion in semidilute solution as a function of the ionic strength," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 26, p. 5218, 1996.
- [26] P. M. Claesson, E. Poptoshev, E. Blomberg, and A. Dedinaite, "Polyelectrolyte-mediated surface interactions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 114, pp. 173–187, 2005.
- [27] Y.-K. Leong and B.-C. Ong, "Polyelectrolyte-mediated interparticle forces in aqueous suspensions: Molecular structure and surface forces relationship," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 101, pp. 44–55, 2015.
- [28] I. Szilágyi, D. Rosická, J. Hierrezuelo, and M. Borkovec, "Charging and stability of anionic latex particles in the presence of linear poly (ethylene imine)," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 2, pp. 580–585, 2011.
- [29] N. Malikova, A.-L. Rollet, S. Čebašek, M. Tomšič, and V. Vlachy, "On the crossroads of current polyelectrolyte theory and counterion-specific effects," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 5650–5658, 2015.
- [30] L. J. Michot *et al.*, "Coagulation of Na-montmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study," *Langmuir*, vol. 29, no. 10, pp. 3500–3510, 2013.
- [31] B. Schampera *et al.*, "External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 478, pp. 188–200, 2016.
- [32] J. M. Layman, E. M. Borgerding, S. R. Williams, W. H. Heath, and T. E. Long, "Synthesis and characterization of aliphatic ammonium ionenes: Aqueous size exclusion chromatography for absolute molecular weight characterization," *Macromolecules*, vol. 41, no. 13, pp. 4635–4641, 2008.

- [33] S. R. Williams and T. E. Long, "Recent advances in the synthesis and structure–property relationships of ammonium ionenes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 762–782, 2009.
- [34] D. Casson and A. Rembaum, "VII. The effect of ionene polymers on a dilute clay suspension," *J. Polym. Sci. [B]*, vol. 8, no. 11, pp. 773–783, 1970.
- [35] C. S. Johnson and D. A. Gabriel, *Laser light scattering*. Courier Corporation, 1994.
- [36] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, and Y. Wu, "X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 26, no. 2, pp. 180–184, 1993.
- [37] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen, and P. R. Jemian, "Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 41, no. 5, pp. 1151–1158, May 2010.
- [38] D. J. Cebula, R. K. Thomas, S. Middleton, R. H. Ottewill, and J. W. White, "Neutron Diffraction from Clay-Water Systems," *Clays Clay Miner.*, vol. 27, no. 1, pp. 39–52, 1979.
- [39] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, Nov. 1939.
- [40] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung, "Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 13, p. 1416, 1985.
- [41] K. Norrish, "The swelling of montmorillonite," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 18, pp. 120–134, 1954.
- [42] F. Cousin, V. Cabuil, and P. Levitz, "Magnetic colloidal particles as probes for the determination of the structure of laponite suspensions," *Langmuir*, vol. 18, no. 5, pp. 1466–1473, 2002.

Chapitre V:

Effet spécifique des ions sur les ionènes

Chapitre V :

I- Introduction.....	148
I.1- Caractéristique des polyélectrolytes en diffusion de neutrons aux petits angles	148
I.2- Effet spécifique des ions sur les ionènes	149
I.3- Série de Hofmeister	150
I.4- Préparation des échantillons	151
II- Etude du comportement des ionènes en fonction des contre-ions	152
II.1- Influence de la concentration en polyélectrolytes sur la dynamique des chaînes	153
II.1.1- Effet des halogénures.....	153
II.1.2- Effet des halogénures en fonction de la densité de charge des ionènes	162
II.1.3- Effet des contre-ions divalents	166
II.2- Compétition entre deux contre-ions.....	170
II.2.1- Compétition entre F^- et Br^-	170
II.2.2- Compétition entre F^- et $C_2O_4^{2-}$	175
Références :	179

Liste des figures :

Figure V-1. Courbe de diffusion du 3,3-ionène dans du D_2O . Un pic de corrélation est présent à $q^*=0.25 \text{ \AA}^{-1}$	149
Figure V-2. Classification des ions selon la série de Hofmeister. De la droite vers la gauche, les ions déstabilisent de plus en plus les protéines.....	151
Figure V-3. Courbes d'intensité diffusée du : a) 3,3-F où c_p est comprise entre 0.10 et 2 M ; b) 3,3-Cl où c_p est comprise entre 0.01 et 2 M ; c) 3,3-Br où c_p est comprise entre 0.036 et 1.91 M ; d) 3,3-I où c_p est comprise entre 0.01 et 2 M. Les échantillons sont préparés dans du D_2O et l'intensité cohérente est divisée par c_p	155
Figure V- 4. Evolution de q^* en fonction de la c_p pour le 3,3-F ; 3,3-Cl ; 3,3-Br ; 3,3-I. La droite en pointillés représente une évolution de q^* en $c_p^{1/2}$. Les valeurs de q^* ont été déterminées en prenant le maximum des pics de diffusion.	156
Figure V- 5. Représentation des courbes de diffusion du 3,3-ionène avec différents contre-ions (F^- , Cl^- , Br^- et I^-) où la concentration c_p est de : a) 0.4 M ; b) 2 M.	157
Figure V- 6. Evolution du coefficient de diffusion du proton en fonction de la concentration c_p . Les ionènes concernés sont le 3,3-F ; 3,3-Cl ; 3,3-Br ; 3,3-I.	159
Figure V-7. Courbes de diffusion du : a) 3,3-F ; b) 3,3-Br ; c) 6,9-F ; d) 6,9-Br ; e) 12,12-F ; f) 12,12-Br. L'intensité cohérente est divisée par la c_p	165
Figure V-8. Evolution de q^* en fonction de c_p pour le 3,3 ; 6,9 ; 12,12. Les ionènes représentés sont à chaque fois associés à deux contre-ions différents : F^- et Br^-	166
Figure V-9. Courbes de diffusion du : a) 3,3- SO_4 ; b) 6,9- C_2O_4 ; c) 12,12- C_2O_4 . L'intensité cohérente est divisée par c_p	168
Figure V-10. Courbes de diffusions des ionènes où les contre-ions sont F^- , Br^- et $C_2O_4^{2-}/SO_4^{2-}$: a) 3,3- ; b) 6,9- ; c) 12,12-. Les échantillons sont mesurés à $c_p=0.4M$	169
Figure V- 11. a)–c) : Courbes de diffusion du 3,3-Br/ F^- , 6,9-Br/ F^- et 12,12-Br/ F^- où x_F varie de 0 à 1. La figure e) représente les valeurs des coefficients de diffusion des ionènes	

correspondants et la figure f) représente les coefficients de diffusion du Fluor de ces mêmes ionènes.	173
Figure V-12. Combinaison linéaire des courbes de diffusion du 3,3 Br/F à $c_p=2M$	174
Figure V-13. Courbes de diffusion du 6,9-F/C ₂ O ₄ (a), 6,9-Br/F (b), 12,12-F/ C ₂ O ₄ (c) et 12,12-Br/F.....	176
Figure V-14. Evolution du coefficient de diffusion du proton pour le 6,9-F/Br et 6,9-F/C ₂ O ₄ à $c_p=2 M$ (a) et pour le 12,12-F/Br et 12,12- F/C ₂ O ₄ à $c_p=0.4 M$ (b).	177

I- Introduction

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des ionènes seuls en solution aqueuse. En combinant la diffusion de neutrons aux petits angles et la RMN, nous avons mis en avant l'influence de différents contre-ions sur la chaîne macromoléculaire. Deux techniques nous ont permis de mener cette étude. La première est la diffusion de neutrons aux petits angles qui permet d'avoir des informations structurales sur une échelle spatiale allant de 1 à 100 nm. La deuxième technique est la RMN. Elle permet la détermination du coefficient d'autodiffusion des contre-ions mais aussi de la chaîne macromoléculaire, qui renseigne sur les propriétés de transport. Notons tout de même que ce dernier paramètre se mesure à l'échelle du micron avec une résolution temporelle de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. Il est donc naturel de se demander s'il est possible d'avoir une corrélation au niveau des résultats avec ces deux techniques qui sondent deux échelles différentes.

I.1- Caractéristique des polyélectrolytes en diffusion de neutrons aux petits angles

En régime semi-dilué, nous avons vu dans le premier chapitre qu'il y a interpénétration des chaînes induisant ainsi des interactions électrostatiques entre elles. Ces chaînes forment un réseau laissant apparaître une longueur de corrélation. On parle alors de modèle de trou de corrélation. Cette caractéristique ne se reflète pas dans le cas des polymères neutres et est propre aux polyélectrolytes. En diffusion de neutrons aux petits angles, l'intensité diffusée laisse apparaître un pic de corrélation à la position q^* . La position du pic permet de remonter directement à la longueur de corrélation (Figure V-1).

Selon la théorie des solutions de polyélectrolytes développée par de Gennes et Pfeuty^{[1][2]}, il existe une loi d'échelle permettant de relier la longueur de corrélation à la concentration en polyélectrolytes. En régime dilué, la position du pic q^* suit une loi de puissance en $c_p^{1/3}$ et en régime semi-dilué, elle varie en $c_p^{1/2}$.

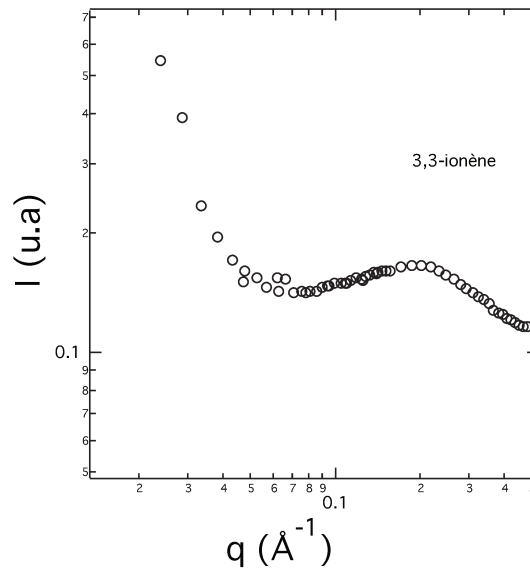


Figure V-1. Courbe de diffusion du 3,3-ionène dans du D_2O . Un pic de corrélation est présent à $q^*=0.25 \text{ \AA}^{-1}$.

En diffusion de neutrons aux petits angles et notamment dans le cas des solutions de polyélectrolytes, il existe une remontée importante pour les faibles valeurs de q (Figure V-1). Cette remontée se retrouve dans de nombreuses études et sa présence reste assez ambiguë^{[3]-}^[5]. En générale, une remontée de l'intensité diffusée aux faibles valeurs de q traduit la présence d'agrégats dans le système. Cependant, ces agrégats ne sont pas forcément visibles à l'échelle macroscopique.

I.2- Effet spécifique des ions sur les ionènes

Différentes études ont mis en avant l'effet spécifique des contre-ions halogénés sur les ionènes. Luksic *et al*^{[6] [7]}, ont examiné la relaxation diélectrique des contre-ions en solution aqueuse de ionènes bromés et fluorés. Les mesures ont montré une forte déviation des prédictions théoriques basées sur le modèle de solvant continu de solution de polyélectrolytes. Il a été montré que ces déviations proviennent de la densité de charge du ionène mais aussi de la nature du contre-ion qui lui est associé. De plus, des études consistant à mesurer des enthalpies de dilution de ionènes ont permis de montrer un changement de signe de l'enthalpie en passant d'un ionène-F à un ionène-Br, traduisant ainsi des effets des contre-ions sur les ionènes^[8].

L'effet des contre-ions sur les ionènes a déjà été étudié par diffusion de neutrons aux petits angles^{[9][10]}. Cette étude traite le cas d'un ionène avec deux contre-ions différents et il

s'agit du 6,9-Br ainsi que du 6,9-F. Les mesures sont effectuées sur une gamme de concentration comprise entre 0.02 et 3M. Dans le cas du 6,9-F, le pic de corrélation est présent sur toute la gamme de concentration (0,02 à 3M) comme pour d'autres polyélectrolytes^[11]. En revanche, pour le 6,9-Br, le pic de corrélation n'est plus présent au-delà de $c_p=1M$. Ce genre de phénomène se produit lorsque du sel est ajouté dans le milieu et n'a jusqu'à présent, pas été observé pour les solutions de polyélectrolytes pures.

De plus, par RMN, Malikova *et al.*^[10] ont mis en avant des différences de dynamique des contre-ions par rapport à un ionène donné soulignant ainsi l'affinité d'un contre-ion par rapport à un autre vis-à-vis de la chaîne.

Tous ces résultats nous poussent ainsi à étudier plus en détail l'effet des contre-ions sur les interactions entre chaînes de ionènes par diffusion de neutrons mais aussi en s'appuyant sur des expériences de RMN à gradient de champ pulsé afin d'y étudier la dynamique des contre-ions et des chaînes tout en sondant l'environnement local des contre-ions à l'aide du déplacement chimique.

Maintenant que nous avons vu qu'il y a bien un effet des contre-ions sur les ionènes, il va falloir se servir de ce qui est connu dans la littérature sur l'effet spécifique des ions pour avoir une meilleure compréhension de notre système. C'est pour cela que nous allons maintenant aborder quelques généralités sur l'effet des contre-ions sur les macromolécules.

1.3- Série de Hofmeister

Dans le domaine de la biologie, l'influence des électrolytes a beaucoup été étudiée. Concernant les protéines, un effet de la nature de l'anion qui compose un sel induit un changement de conformation de la macromolécule. En 1888, il en découle un effet spécifique des ions que l'on nomme série de Hofmeister. En effet, il a été montré sur un exemple simple que la solubilité du blanc d'œuf dépendait de la force ionique, mais aussi de la nature de l'anion utilisé. Toujours dans le domaine des protéines, il existe deux effets notables concernant cette série d'ions :

A concentration égale, certains sels peuvent avoir un effet « salting-in » où les ions sont dits chaotropes, favorisant ainsi la solubilisation des protéines et d'autres, un effet « salting-out » qui favorise la précipitation des protéines et les ions sont dits cosmotropes.

La série de Hofmeister (Figure V-2)^[12] a permis de classer les anions et les cations selon leur capacité à solubiliser les protéines. En regardant cette série, il y a augmentation de la solubilité des protéines lorsque l'on passe du CO_3^{2-} au SCN^- . (salting-in).

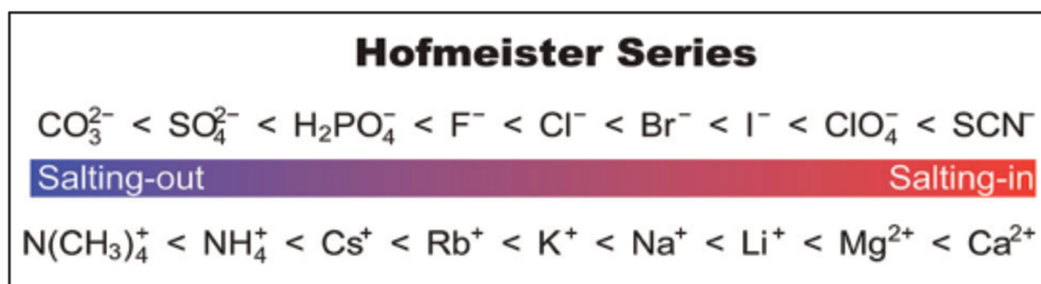


Figure V-2. Classification des ions selon la série de Hofmeister. De la droite vers la gauche, les ions déstabilisent de plus en plus les protéines.

Un ion chaotrope aura tendance à céder plus facilement sa couche d'hydratation lorsqu'il est en interaction avec une protéine et le phénomène inverse a lieu pour les ions cosmotropes où les ions ne cèdent pas leur couche d'hydratation. Cette tendance à céder ou non la couche d'hydratation d'un ion est liée à son énergie d'hydratation.

I.4- Préparation des échantillons

Dans cette étude, les ionènes ont été synthétisés comme décrit dans le chapitre II. Ensuite, pour pouvoir échanger les contre-ions issus de la synthèse (Br^-) par des ions halogénures, nous avons procédé par dialyse.

Dans un premier temps, pour séparer tous les oligomères des plus longues chaînes, une première dialyse a été réalisée dans une solution de NaBr à 0.05M. La concentration en monomère chargé de la solution de ionène-Br dans le tube de dialyse est de 0.025M. Cette première dialyse se fait pendant 2 fois 24h, puis le tube est placé dans un bain d'eau distillée et la dialyse se fait pendant 10 fois 24h. Au vu de la faible masse molaire des ionènes et afin d'éviter des pertes trop importantes, nous avons utilisé une membrane avec une taille de pore comprise entre 6000 et 8000 g/mol.

Nous avons échangé les ions Br^- par différents contre ions : F^- en utilisant du NaF, Cl^- avec NaCl, I^- avec NaI et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ avec $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Pour réaliser les échanges, nous avons à nouveau effectué des dialyses. Une fois la purification (élimination des oligomères) effectuée, nous reprenons le même tube afin de le placer dans un bain à 0.05M du sel adéquat selon le contre-ion à échanger. La dialyse se fait pendant 10 fois 24h dans la solution de sel puis pendant 10 fois 24h dans de l'eau distillée.

Enfin, le contenu du tube de dialyse est lyophilisé afin d'éliminer toute l'eau, puis les solutions de ionènes associés à différents contre-ions sont préparées par pesée dans du D_2O . Les échantillons à mesurer sont ensuite placés dans une cuve en quartz de 2mm d'épaisseur pour les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Ensuite, pour les mesures en RMN, les échantillons sont placés dans des tubes de 4mm de diamètre.

Les expériences de diffusions de neutrons ont été effectuées au LLB (CEA Saclay) sur PACE. Les mesures ont été effectuées sur deux configurations afin d'avoir une gamme de q comprise entre $1,43 \cdot 10^{-2}$ et $4,81 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. La longueur d'onde du faisceau de neutrons incident est de $4,6 \text{ \AA}$ et la distance échantillon/détecteur est de respectivement 1m et 3m.

Les expériences RMN ont été menées sur deux spectromètres RMN Bruker 7 T et 11.7 T. Le spectromètre 11.7 T est piloté par une console avance I et est équipé d'une sonde BBO ou TXI avec des gradients de 50 G/cm. Seules les expériences sur le ^1H ont pu être menées sur cet appareil. Le spectromètre 7 T est piloté par une console avance III et est équipé d'une sonde BBFO avec des gradients de 55 G/cm. L'ensemble des noyaux étudiés dans cette thèse a pu être étudié sur ce spectromètre. Les mesures de coefficients d'autodiffusion ont été réalisées en utilisant une séquence de gradients de champ pulsé. Des gradients bipolaires ont été employés, ainsi qu'un bloc d'élimination des courants de Foucault^[13].

Les paramètres de la séquence d'impulsions ont été ajustés pour chaque échantillon et chaque noyau, mais les valeurs typiques sont : durée des gradients de 2 à 5 ms, intensité des gradients de 2% à 80% de la valeur maximale (55G/cm), temps de diffusion à 100ms pour ^{19}F et 500 ms pour ^1H , temps de recyclage de 1 à 5 s.

II- Etude du comportement des ionènes en fonction des contre-ions

II.1- Influence de la concentration en polyélectrolytes sur la dynamique des chaînes

II.1.1- Effet des halogénures

Dans toutes les études qui vont suivre, nous allons systématiquement comparer les données obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles avec les expériences de RMN à gradient de champ pulsé.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord nous intéresser à l'effet de la concentration c_p en 3,3-ionène avec différents contre-ions : F^- , Cl^- , Br^- et I^- . Dans tout ce chapitre, les concentrations seront sous forme de nombre de moles de monomères (neutres et chargés) par litre. Cette concentration c_p est déterminée à partir de la concentration en monomère chargé c_m :

$$c_m = c_p \cdot f_{chem} \quad (\text{éq. V-1})$$

La concentration en monomère d'ionène c_p est comprise entre 0.01 et 2M.

L'intensité diffusée est en unité absolue, corrigée par les transmissions et épaisseurs des échantillons. Une fois les mesures par diffusion de neutrons effectués, nous avons soustrait le signal incohérent apporté par les hydrogènes du ionène ainsi que la compressibilité du solvant qui est ici le D_2O puis divisée par la concentration c_p . Dans les figures V-3 a à d sont représentées les courbes d'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q pour le 3,3-F, 3,3-Cl, 3,3-Br et 3,3-I. Toutes ces données permettent ainsi de tracer l'évolution de q^* en fonction de c_p pour tous les 3,3-ionènes (Figure V-3 et 4). La position q^* a été déterminée en se plaçant au niveau du maximum du pic de corrélation.

Rappelons qu'en régime dilué, q^* varie en $c_p^{1/3}$ et cette dépendance avec la concentration varie en $c_p^{1/2}$ en régime semi-dilué. Le croisement entre ces deux lois d'échelle permet ainsi de déterminer la concentration critique de recouvrement c_p^* . De plus, ces dépendances de q^* sont valables pour les polyélectrolytes hydrophiles.

Pour le 3,3-F, sur la gamme de c_p , la variation de q^* suit une loi en $c_p^{1/2}$. Cela confirme le caractère hydrophile et le régime semi-dilué pour le 3,3-ionène. Au-delà de $c_p=0.1M$ pour les autres ionènes où les contre-ions sont différents de F^- , q^* ne suit plus la loi en $c_p^{1/2}$.

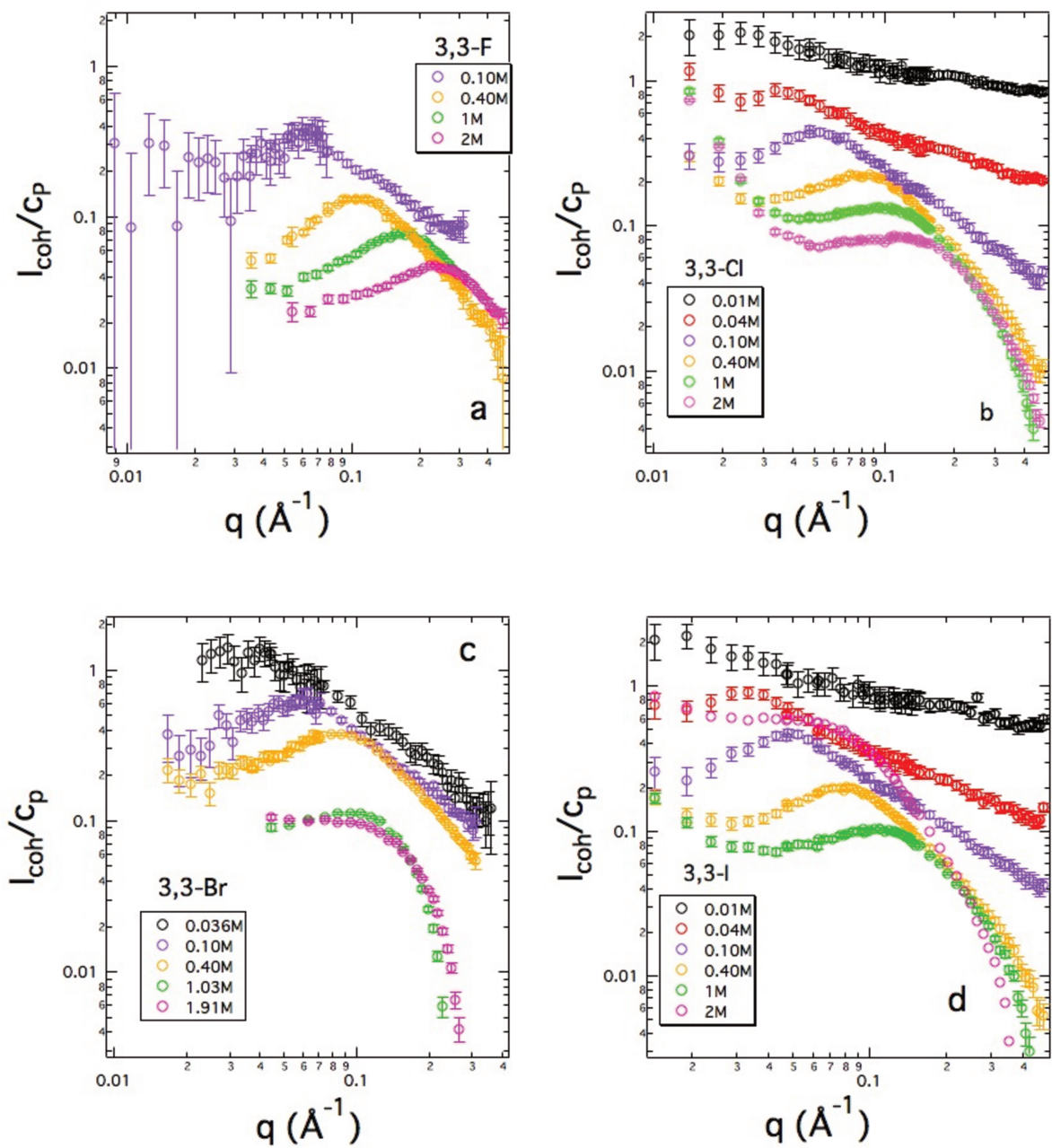


Figure V-3. Courbes d'intensité diffusée du : a) 3,3-F où c_p est comprise entre 0.10 et 2 M ; b) 3,3-Cl où c_p est comprise entre 0.01 et 2 M ; c) 3,3-Br où c_p est comprise entre 0.036 et 1.91 M ; d) 3,3-I où c_p est comprise entre 0.01 et 2 M. Les échantillons sont préparés dans du D_2O et l'intensité cohérente est divisée par c_p

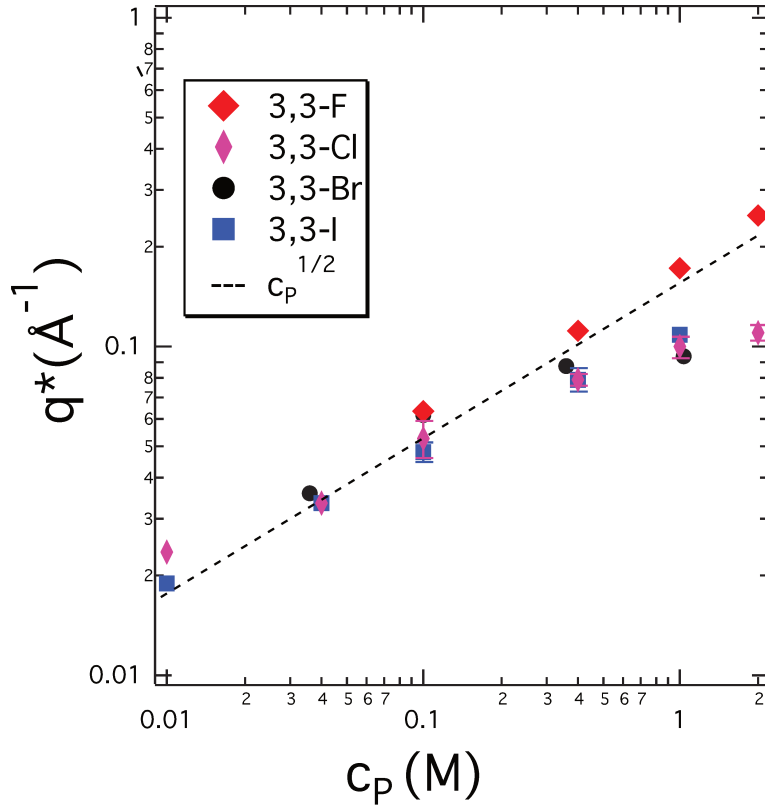


Figure V- 4. Evolution de q^* en fonction de la c_p pour le 3,3-F ; 3,3-Cl ; 3,3-Br ; 3,3-I. La droite en pointillés représente une évolution de q^* en $c_p^{1/2}$. Les valeurs de q^* ont été déterminées en prenant le maximum des pics de diffusion.

Cela montre tout d'abord que l'ion fluorure se démarque des autres contre-ions puisque c'est le seul qui induit une dépendance de q^* en $c_p^{1/2}$ sur toute la gamme de concentration. On pourrait penser que le fait d'avoir une nouvelle loi d'échelle au-delà de $c_p=0.1M$ signifie qu'il y a un changement de régime mais cela ne peut pas être le cas dans notre système puisque le 3,3-F est en régime semi-dilué au moins jusqu'à $c_p=2 M$. De plus, un changement de contre-ion ne peut pas induire un changement de régime dans une solution de polyélectrolyte. Nous pouvons attribuer le changement en loi de puissance à la disparition progressive du pic de corrélation dans les courbes de diffusion. Pour ces contre-ions, lorsque la concentration augmente, le pic perd en résolution puis disparaît totalement.

Focalisons-nous maintenant sur cette disparition progressive du pic de corrélation.

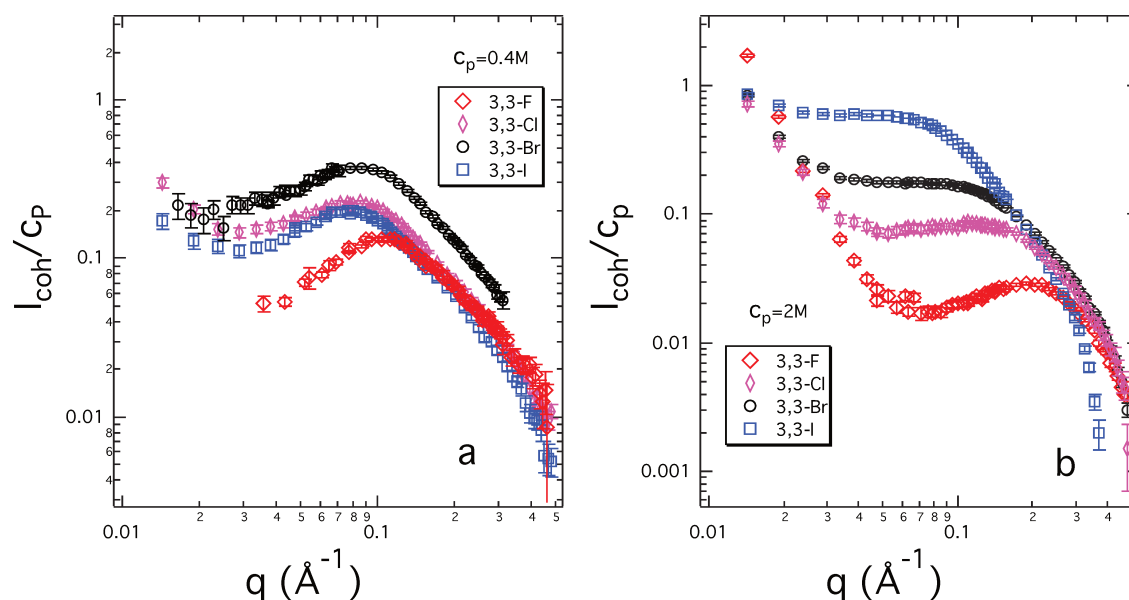
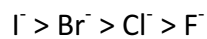


Figure V-5. Représentation des courbes de diffusion du 3,3-ionène avec différents contre-ions (F^- , Cl^- , Br^- et I^-) où la concentration c_p est de : a) 0.4 M ; b) 2 M.

La figure V-5 montre les courbes de diffusion du 3,3-ionène avec les différents contre-ions (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) à $c_p=0.4$ et 2 M. Nous pouvons observer qu'à 0.4 M, tous les ionènes présentent un pic de corrélation. En revanche, en concentrant notre système, nous pouvons voir qu'à $c_p=2$ M, il y a disparition complète du pic de corrélation pour le 3,3-Br et le 3,3-I. Ce n'est pas un phénomène courant dans les solutions de polyélectrolytes exemptes de sels où les ions sont monovalents. En général, dans une solution de polyélectrolyte, le pic disparaît lorsque du sel est ajouté. Dans notre cas, cette disparition est associée à une perte de corrélation entre les chaînes de ionènes.

Malikova *et al.*^[10] se sont intéressés au cas des ions fluorure et bromure. Ils ont mis en avant les propriétés d'hydratation des contre-ions pour expliquer les effets spécifiques de ces ions. La présence d'un contre-ion faiblement hydraté aura tendance à avoir un environnement assez proche de la chaîne carbonée et inversement pour un contre-ion plus hydraté. Les ions F^- sont les plus hydratés puisque leur énergie libre d'hydratation est la plus négative par rapport au Br^- ^[14]. Par conséquent, les ions bromure seront les ions les plus proches de la chaîne d'ionène et ceci a été confirmé par simulation^{[15][16]}. Ainsi, au-delà de $c_p=1M$, il y a une perte de corrélation entre les chaînes pour le 3,3-Br, où les ions Br^- induisent un écrantage entre les chaînes et donc une disparition du pic.

Pour aller plus loin et vérifier cette explication, notre étude porte aussi sur le 3,3-I où les ions iodure ont l'énergie libre d'hydratation la plus élevée. De cette manière, cela se traduirait par une proximité des ions I^- vis-à-vis de la chaîne encore plus grande qu'avec les ions Br^- . En regardant les courbes de diffusion (Figure V-5), à $c_p=0.4M$, il y a présence d'un pic de corrélation pour le 3,3-I et tout comme pour le 3,3-Br, il disparaît au-delà de $c_p=2M$. Le phénomène précédent peut donc logiquement s'appliquer aux ions I^- puisque la proximité avec la chaîne est plus grande. Si on regarde la série de Hofmeister et l'énergie libre d'hydratation des ions, il est possible de classer les ions par ordre croissant des valeurs absolues des énergies libre d'hydratation :



De cette manière, le comportement des ions suit la série de Hofmeister puisque l'on observe une disparition du pic de plus en plus marquée lorsque l'on passe des ions F^- aux ions I^- (Figure V-5b).

La diffusion de neutrons aux petits angles nous a permis d'étudier l'effet des contre-ions sur la structure des ionènes en solution à l'échelle nanométrique. Afin de corréler l'environnement des contre-ions et la dynamique des chaînes en solution à l'échelle mésoscopique, nous avons mesuré les coefficients d'autodiffusion des espèces à l'aide de la technique des gradients de champ pulsé (RMN).

Les mesures ont été réalisées sur les échantillons de ionènes utilisés pour les expériences de diffusion de neutrons dans le mois qui a suivi, pour s'affranchir au maximum des éventuels problèmes de stabilité.

La figure V-6 représente les coefficients de diffusion du 1H des ionènes en fonction de la concentration c_p .

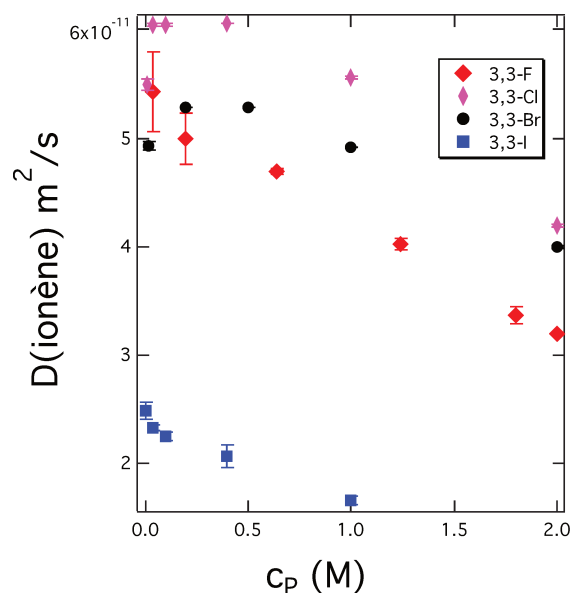


Figure V- 6. Evolution du coefficient de diffusion du proton en fonction de la concentration c_p . Les ionènes concernés sont le 3,3-F ; 3,3-Cl ; 3,3-Br ; 3,3-I.

Dans tous les cas, lorsque l'on concentre le système en ionène, le coefficient de diffusion diminue assez logiquement puisque celui-ci est relié à la viscosité. Dans cette figure, nous pouvons observer deux régions dont la frontière se situe à $c_p=0.4M$. Au-delà de ce point, la variation du coefficient de diffusion est linéaire alors que ce n'est pas le cas avant. En dessous de $c_p=0.4M$, la concentration est assez faible et les erreurs sur la préparation des échantillons ne sont pas négligeables. Ceci peut expliquer la non-linéarité lorsque $c_p<0.4M$. Mais encore, notons pour le 3,3-F que les barres d'erreur des mesures lorsque $c_p<0.4M$ sont plus importantes que les autres. Ceci est lié à une durée d'acquisition qui n'était pas suffisante.

Sur l'ensemble de c_p , nous observons :

$$D(3,3-Cl) > D(3,3-F) > D(3,3-Br) > D(3,3-I)$$

Ces résultats sont surprenants car si on considère que les chaînes sont d'autant plus étirées que le contre-ion est petit et hydraté, l'ordre des coefficients d'autodiffusion devrait être :

$$D(3,3-I) > D(3,3-Br) > D(3,3-Cl) > D(3,3-F)$$

En effet, plus une chaîne est rigide, plus le coefficient d'autodiffusion du proton est lent.

Ainsi, seule les séquences du 3,3-Cl et 3,3-F suivent ce que l'on attend. Nous pouvons supposer l'existence d'agglomérat de chaînes avec 3,3-Br et 3,3-I. En effet, pour le 3,3-I, nous avons rencontré des problèmes de stabilité. Des précipités ont été observés au bout d'un mois après les expériences de diffusion de neutrons. La présence d'éventuels agglomérats pourrait ainsi expliquer les faibles valeurs de D obtenues pour le 3,3-I.

Soulignons la différence de coefficients de diffusion entre 3,3-I et 3,3-Br. Comment expliquer cette différence sachant que les données en diffusion de neutrons ont à première vue des comportements similaires. Cependant, si nous regardons les courbes de diffusion de plus près, nous pouvons nous rendre compte de la différence d'intensité entre le 3,3-Br et le 3,3-I. A concentration égale, une telle différence d'intensité diffusée peut se traduire par la présence de plus gros objets pour le 3,3-I. Essayons maintenant de prouver cela en poussant un peu plus le traitement de nos données.

En diffusion de neutrons aux petits angles, il est possible de remonter au degré de polymérisation N des polymères en analysant le niveau du plateau dans la zone de Guinier.

Considérons uniquement le cas général d'une diffusion cohérente d'une solution de polymère (en supposant que la composante incohérente a été soustraite). La section efficace différentielle cohérente est de la forme^[11] :

$$\Sigma^{coh}(q) = K^2 S(q) \quad (\text{éq. V-2})$$

où K est la longueur de contraste et S(q) le facteur de structure totale qui comprend deux termes associés aux corrélations intramoléculaire et intermoléculaire :

$$S(q) = c_P \cdot g_1(q) + c_P^2 \cdot g_2(q) \quad (\text{éq. V-3})$$

où $g_1(q)$ et $g_2(q)$ sont le facteur de forme et la fonction de corrélation intermoléculaire.

Si on suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les chaînes, alors la fonction de corrélation intermoléculaire est négligeable et ainsi, $S(q)$ devient :

$$S(q) = c_p \cdot g_1(q) \quad (\text{éq. V-4})$$

Il est alors possible d'extraire $g_1(q)$:

$$g_1(q) = \frac{\Sigma^{coh}(q)}{K^2 \cdot c_p \cdot N_a} \quad (\text{éq. V-5})$$

où N_a est la constante d'Avogadro, $\Sigma^{coh}(q)$ est en cm^{-1} , K^2 en cm^2 , c_p en mol.L^{-1} et donc $g_1(q)$ est sans dimension.

$g_1(q)$ peut aussi prendre la forme :

$$g_1(q) = N \cdot P(q) \quad (\text{éq. V-6})$$

où N est le degré de polymérisation et $P(q)$ le facteur de forme. De plus, lorsque q tend vers 0, $P(q)$ tend vers 1 et ainsi, il est possible de déterminer N .

Revenons maintenant aux courbes de diffusion du 3,3-Br et 3,3-I. Il est possible de déterminer $g_1(q)$ lorsque nous sommes dans le régime de Guinier. Dans notre cas, nous allons appliquer le formalisme précédent aux plateaux observés à petit q (Figure V-5b). Notons que nous ne sommes pas dans le régime de Guinier et que nous ne pouvons pas supposer qu'il n'y ait pas d'interaction entre les chaînes. Cela aboutit à $N=10.7$ et $N=35.7$ pour le 3,3-Br et 3,3-I respectivement. Rappelons que la longueur de chaîne est d'environ 150 nm et correspond à $N=300$ donc les calculs ne mènent pas à l'observation d'une chaîne de ionène. Mais en comparant ces deux systèmes, l'espèce qui est à l'origine du plateau contient plus de monomères dans le cas du 3,3-I. Cela indique qu'il peut y avoir plus d'agrégation entre les monomères dans une chaîne ou entre chaînes. De plus, lors de la préparation des échantillons, nous avons observé une solubilité du 3,3-I moins importante que le 3,3-Br. Cela signifie que le 3,3-I tend à s'agréger plus facilement. Précisons qu'à l'échelle macroscopique, nous n'avons

pas observé de séparation de phase pour le 3,3-I mais cela n'empêche pas la formation d'éventuels agrégats qui expliquerait donc les faibles valeurs de $D(3,3-I)$.

II.1.2- Effet des halogénures en fonction de la densité de charge des ionènes

L'un des avantages de l'utilisation des ionènes est de pouvoir faire varier la densité de charge des chaînes. Nous allons nous servir de cette caractéristique afin d'étudier l'effet des contre-ions en fonction de la densité de charge des ionènes. Pour cela, nous allons comparer deux contre-ions qui présentaient précédemment des effets significativement différents en diffusion de neutrons : les ions F^- et les ions Br^- dont, selon la concentration c_p , le premier présente toujours un pic de corrélation et l'autre non. Les ionènes étudiés sont le 3,3-, 6,6- et 12,12-ionène.

Dans les figures V-7 a à f sont représentées les courbes de diffusion du 3,3-, 6,6- et 12,12-ionène où les contre-ions sont le F^- et Br^- , et la concentration c_p varie de 0.02 à 2.1M. Les courbes de diffusion montrent que, pour tous les ionènes où les contre-ions sont des fluorures, le pic persiste à toutes les concentrations. De plus, la variation de q^* avec la concentration varie en $c_p^{1/2}$ (Figure V-8) sauf pour le 12,12- $F^{[10]}$. L'évolution de q^* pour le 12,12-ionène s'approche d'une variation en $c_p^{1/3}$ et pourrait être liée à un caractère hydrophobe de la chaîne carbonée.

Pour les ionènes où les contre-ions sont des bromures, le 3,3- et 6,9- ne présentent pas de pic au-delà de $c_p=1$ M, et ce pic disparaît aussi progressivement pour le 12,12, mais le pic persiste toujours à $c_p=2$ M. Avec des chaînes moins chargées, cela implique qu'avec des contre-ions Br^- , il y a un décalage de la disparition du pic vers les plus grandes concentrations.

Nous avons ensuite déterminé les coefficients d'autodiffusion du ionène (Tableau V-1) et du fluor (Tableau V-2) pour sonder la dynamique des chaînes mais aussi des contre-ions F^- .

Ionènes	D(ionène) x 10 ⁻¹¹ m ² /s
3,3-Br	4,1
6,9-Br	1,64
12,12-Br	4,8
3,3-F	3,3
6,9-F	0,5
12,12-F	3,6

Tableau V-1. Valeurs des coefficients d'autodiffusion du proton pour le 3,3-, 6,6- et 12,12- où les contre-ions sont Br⁻ ou F⁻. La concentration c_p=2M pour tous les ionènes.

Ionènes	D(F) x 10 ⁻¹⁰ m ² /s
3,3-F	8,23
6,9-F	8,8
12,12-F	9,61

Tableau V-2. Valeurs des coefficients d'autodiffusion du fluor pour le 3,3-F, 6,9-F et 12,12-F. La concentration c_p=2M pour tous les ionènes.

Dans le tableau V-1, nous pouvons remarquer que pour un contre-ion donné, les valeurs de D(ionène) varient dans le sens :

$$D(12,12\text{-ionène}) > D(3,3\text{-ionène}) > D(6,9\text{-ionène})$$

Ces résultats semblent surprenants car si on compare la densité de charge des ionènes, celle-ci varie dans le sens :

$$3,3\text{-ionène} > 6,9\text{-ionène} > 12,12\text{-ionène}$$

Nous savons qu'une chaîne rigide aura tendance à présenter un coefficient d'autodiffusion lent comparé à une chaîne en conformation globulaire. Nous savons aussi que le 3,3-ionène, qui est le ionène le plus chargé, présente une conformation en bâton alors que le ionène le moins chargé, le 12,12-, aura tendance à présenter une conformation globulaire grâce à sa plus haute contribution hydrophobe entre les charges.

Ainsi, nous nous attendions à :

$$D(12,12\text{-ionène}) > D(6,9\text{-ionène}) > D(3,3\text{-ionène}).$$

Rappelons que la masse molaire des ionènes a été déterminée uniquement pour le 6,9-ionène. Nous avons ensuite émis l'hypothèse que la masse molaire était la même pour tous les ionènes. Et si cela ne s'avérait pas exact, il faudrait alors considérer la différence de taille entre les chaînes. Cette différence de taille peut aussi impacter les valeurs des coefficients d'autodiffusion. Pour s'assurer de l'effet des contre-ions en fonction de la densité de charge des ionènes, il faudrait être sûr de travailler avec des ionènes de mêmes tailles.

Regardons maintenant les valeurs de $D(F)$ obtenues dans le tableau V-2. Nous pouvons observer que les valeurs varient dans le sens :

$$D(F)_{12,12} > D(F)_{6,9} > D(F)_{3,3}$$

Cela nous permet de dire que plus le ionène est chargé, plus les contre-ions sont en interaction avec la chaîne.

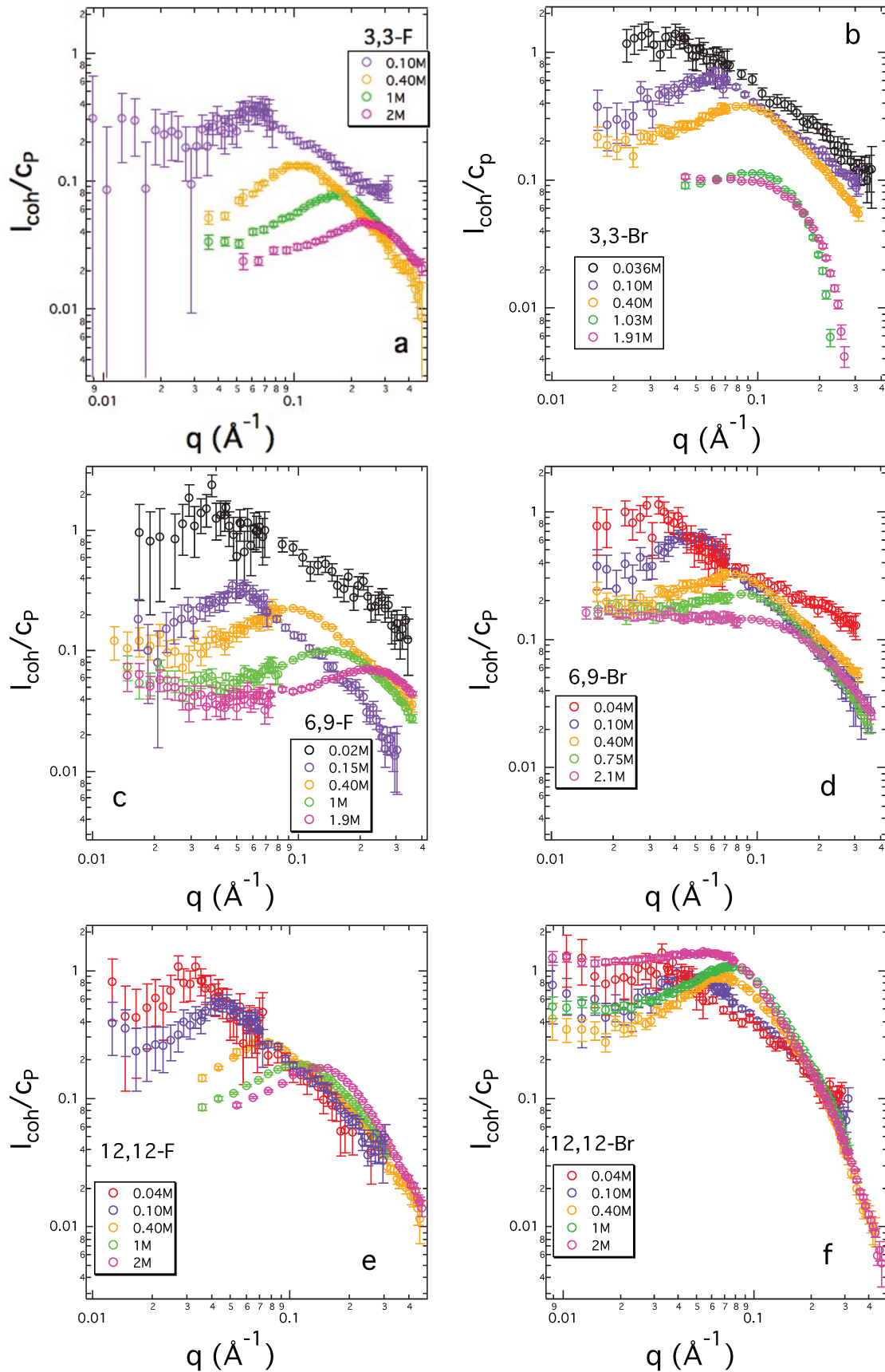


Figure V-7. Courbes de diffusion du a) 3,3-F ; b) 3,3-Br ; c) 6,9-F ; d) 6,9-Br ; e) 12,12-F ; f) 12,12-Br. L'intensité cohérente est divisée par la C_p .

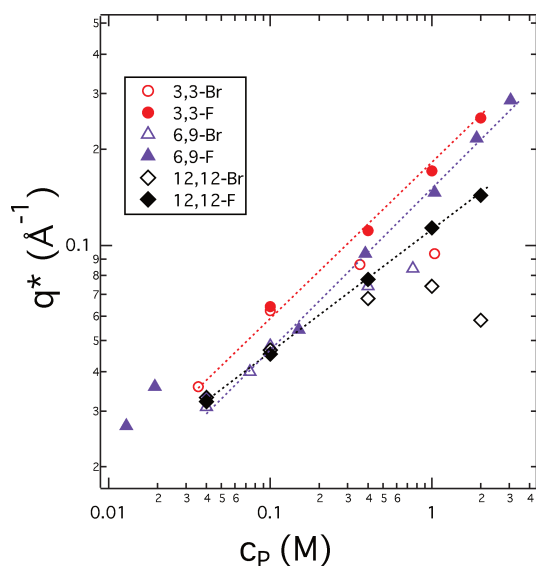


Figure V-8. Evolution de q^* en fonction de c_p pour le 3,3 ; 6,9 ; 12,12. Les ionènes représentés sont à chaque fois associés à deux contre-ions différents : F^- et Br^- .

II.1.3- Effet des contre-ions divalents

L'effet des contre-ions divalents n'a jamais été étudié dans le cas des ionènes. Dans cette partie, nous allons nous intéresser au 3,3- SO_4 , 6,9- C_2O_4 et 12,12- C_2O_4 afin d'étudier l'effet des contre-ions divalents en fonction de la densité de charge des chaînes. Nous ne sommes pas parvenus à la préparation du 3,3- $C_2O_4^{2-}$ et nous ne pouvons comparer les données du 6,9- C_2O_4 et 12,12- C_2O_4 qu'avec 3,3- SO_4 .

Dans les figures V-9 (a, b et c) sont représentées les courbes de diffusion du 3,3- SO_4 , 6,9- C_2O_4 et 12,12- C_2O_4 respectivement, où la concentration c_p varie de 0.01 à 2M. Cependant, nous avons rencontré des problèmes de solubilité pour le 12,12- C_2O_4 pour les plus grandes concentrations. Nos mesures pour ce ionène se limitent à des concentrations qui vont jusqu'à 0.4M.

Contrairement aux ions monovalents, les courbes de diffusion ne présentent pas de pics de corrélation sur la gamme de c_p . Tout comme Combet *et al.*^[17], nous observons un simple épaulement sur les courbes de diffusion. Cela est vrai pour tous les ionènes étudiés dans cette partie. En revanche, dans son étude, lorsque la concentration en chaîne augmente, un pic de corrélation apparaît. Dans notre cas, en augmentant la concentration c_p , la tendance des courbes laissent penser qu'un pic de corrélation pourrait apparaître à plus haute concentration.

Pour mieux nous rendre compte de l'effet des ions divalents, nous allons comparer ces courbes avec celles qui impliquent les ionènes avec des contre-ions monovalents (Figure V-10).

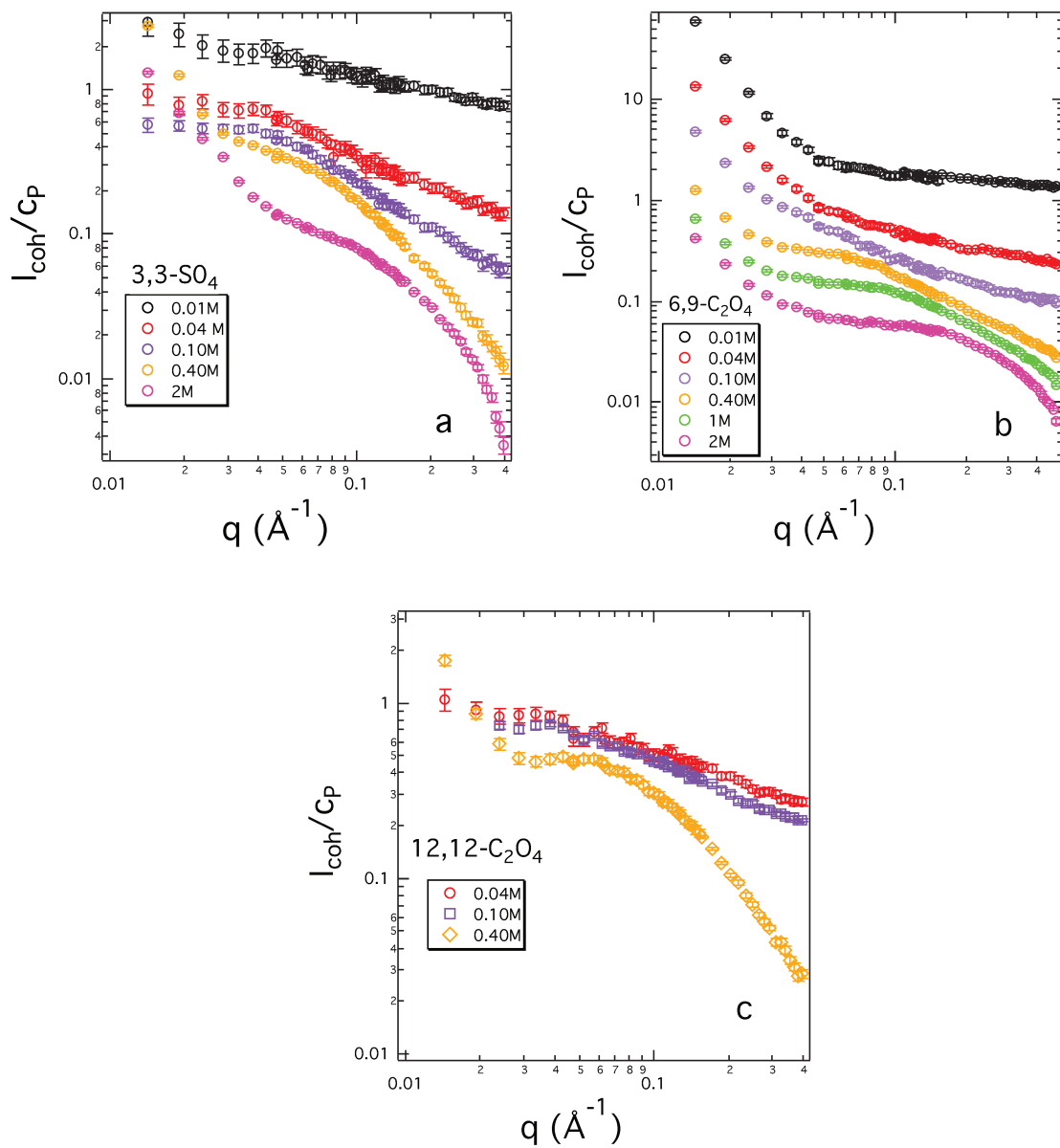


Figure V-9. Courbes de diffusion du : a) 3,3-SO₄; b) 6,9-C₂O₄; c) 12,12-C₂O₄. L'intensité cohérente est divisée par c_p .

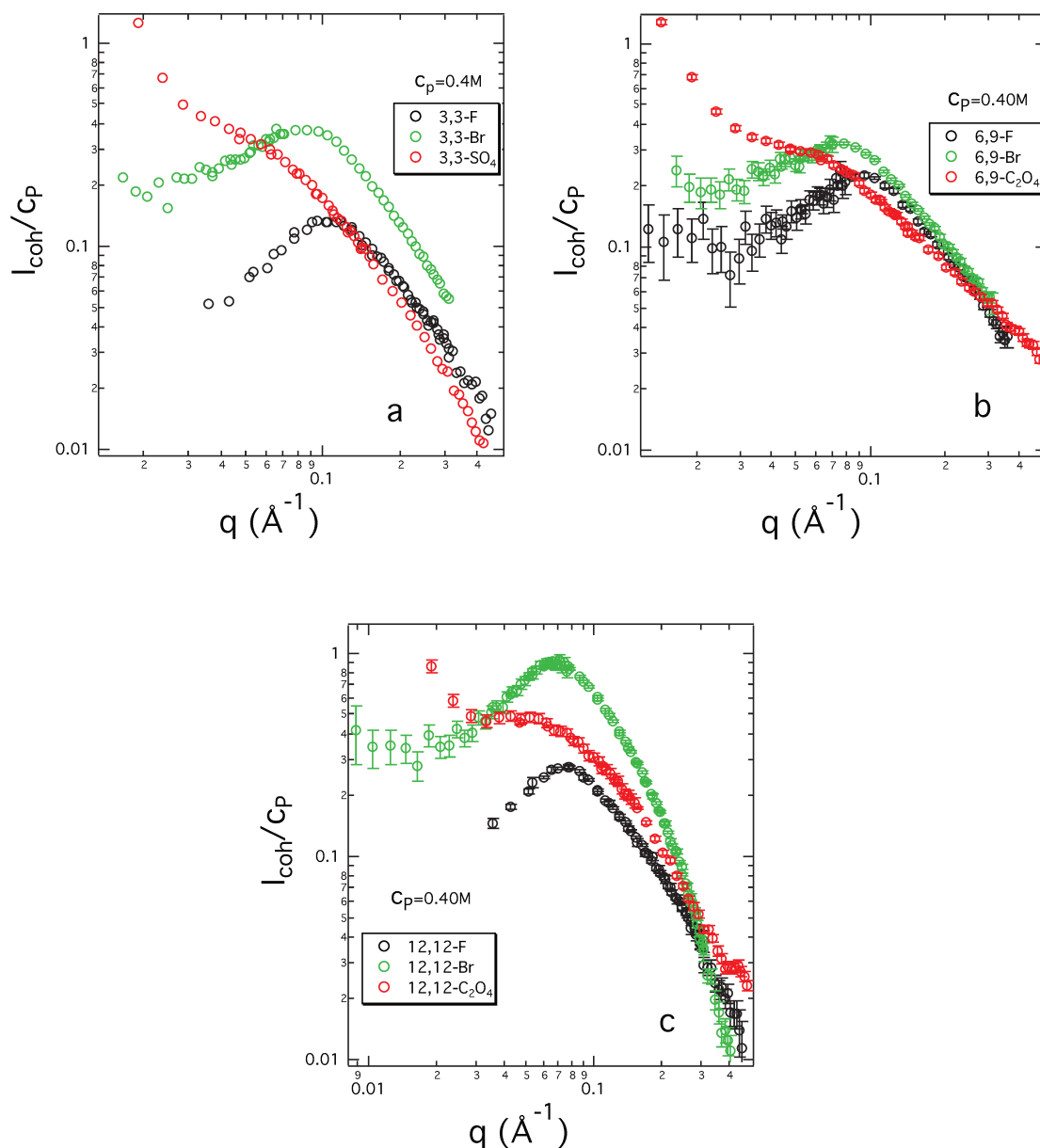


Figure V-10. Courbes de diffusions des ionènes où les contre-ions sont F^- , Br^- et $C_2O_4^{2-}/SO_4^{2-}$: a) 3,3- ; b) 6,9- ; c) 12,12-. Les échantillons sont mesurés à $c_p=0.40M$.

Dans la figure V-10, nous comparons les ionènes à $c_p=0.40M$. Toutes les courbes montrent un pic de corrélation lorsque le contre-ion est monovalent. En revanche, il n'y a pas de pic pour les divalents mais ils présentent une remontée aux petits q plus prononcée que les autres ions.

Rappelons que dans le cas des ionènes-Br, le pic disparaît à partir d'une certaine concentration. Cependant, cette absence de pic pour le Br provient du fait que les contre-ions induisent un écrantage des charges entre les chaînes. Ainsi, le polyélectrolyte se comporte

comme un polymère neutre. Pour les ions divalents, l'origine de cette absence de pic n'est pas la même que celle des ions monovalents. En effet, il a été montré qu'en présence d'ions divalents, il peut y avoir attraction entre chaînes par un effet pontage du contre-ion^[18]. Cela peut mener à l'agrégation des chaînes entre elles. De plus, pour les divalents, la remontée aux petits q semble aller dans le sens où les chaînes sont agrégées.

En plus de la remontée aux petits q pour les ions divalents, le plateau est moins bien défini que pour les ions monovalents.

Pour aller plus loin sur l'environnement local des contre-ions, on peut se demander si la RMN de l'oxygène 17 apporterait des informations intéressantes.

En résumé, les contre-ions monovalents ont un environnement spécifique par rapport à la chaîne et suivent la série de Hofmeister où il est possible de corréler l'énergie libre d'hydratation des ions avec leur proximité auprès de la chaîne. Pour les petits ions, l'interaction avec la chaîne est moindre. Il en résulte une répulsion entre les chaînes, d'où la présence d'un pic de corrélation en diffusion de neutrons. En diminuant la densité de charge du ionène (12,12-ionène), il semblerait que la disparition du pic se produit à une concentration plus importante que les autres ionènes. Cependant, Malikova *et al.*^[10] ont montré qu'en traçant q^* en fonction de la concentration en monomère chargé c_m et en tenant compte de la condensation de Manning, la disparition du pic de corrélation se produit à la même concentration pour tous les ionènes.

Les contre-ions divalents ne présentent pas de pic de corrélation et semblent induire de l'agrégation entre les chaînes. Pour une meilleure compréhension sur l'impact des divalents sur la dynamique des chaînes, il faudrait poursuivre notre étude avec de la RMN.

II.2- Compétition entre deux contre-ions

II.2.1- Compétition entre F^- et Br^-

Nous nous sommes intéressés à la compétition entre deux contre-ions au sein d'un même ionène. Cela a déjà été étudié en simulation numérique avec l'analyse d'une fonction

de distribution radiale^[19]. Lorsque les contre-ions F^- et Br^- sont en compétition, les ions bromures se rapprochent de la chaîne au détriment des ions fluorures. Des mesures du coefficient d'autodiffusion du fluor ont permis de vérifier ce dernier point. Lorsque le rapport Br^-/F^- augmente, les coefficients d'autodiffusion du fluor augmentent vers la valeur d'une référence (NaF) indiquant un comportement des ions indépendants de la chaîne.

Nous avons poursuivi cette étude par diffusion de neutrons et RMN sur tous les ionènes de cette étude. De cette manière il est possible, d'une part d'étudier l'interaction des ions avec la chaîne lorsqu'ils sont mis en compétition et d'autre part, vérifier si ces interactions varient avec la densité de charge du ionène.

Dans ces expériences, nous faisons varier pour chaque ionène la fraction molaire x_F de F^- par rapport à Br^- , de 0 à 1. De cette manière, il est possible de suivre l'évolution structurale par diffusion de neutrons et l'environnement des ions par RMN entre les ionènes-Br et ionènes-F. Les expériences font intervenir des solutions de ionènes à $c_p=2M$. Précisons tout de même que pour le 12,12-ionène, les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées sur des échantillons où $c_p=0.4 M$, car nous avons encore une fois rencontré des problèmes de solubilité lors de la préparation des solutions de 12,12-ionène à $c_p=2 M$.

Dans les figures V-11 a,b et c, nous pouvons remarquer que plus x_F diminue, plus le pic de corrélation tend à disparaître. Cela s'accompagne par un décalage du pic de corrélation pour le 3,3 et 6,9-ionène alors que pour le 12,12-ionène, la position du pic ne change pas. Cependant, la concentration du 12,12- est de 0.4M. Ainsi, nous ne pouvons affirmer que cette observation est significative. Pour mieux nous rendre compte de la compétition entre les deux ions sur les interactions auprès de la chaîne, nous avons effectué une combinaison linéaire pour le 3,3-ionène (Figure V-12). Ces courbes théoriques montrent que le pic de corrélation disparaît déjà à partir de $x_F=0.8$. La combinaison linéaire ne permet pas d'expliquer les courbes obtenues expérimentalement.

La figure V-11d représente l'évolution du coefficient d'autodiffusion du proton en fonction de x_F . Cette fois-ci, toutes les solutions d'ionènes sont à une concentration $c_p=2 M$.

En effet, nous avons utilisé des échantillons de 12,12-ionène à $c_p=2M$ qui a servi lors d'une précédente étude. L'échantillon a été préparé dans l'eau. Nous avons donc corrigé les valeurs des coefficients de diffusion par la viscosité afin de pouvoir comparer les résultats avec les autres ionènes qui sont dans du D_2O . Dans tous nos systèmes, l'augmentation de x_F induit une diminution des coefficients d'autodiffusion de la chaîne. En d'autres termes, lorsque que la proportion en bromure augmente, le coefficient d'autodiffusion de la chaîne devient de plus en plus grand. La chaîne se comporte comme une chaîne rigide lorsqu'il n'y a que des ions fluorures et cela se traduit par une plus faible valeur de coefficient d'autodiffusion. Ce coefficient augmente avec la proportion en bromure, laissant penser que la chaîne devient de plus en plus flexible. Cela va dans le sens de ce qui a déjà été dit sur l'interaction préférentielle des ions Br^- par rapport aux ions F^- .

Il y a un fort décalage des valeurs de coefficient d'autodiffusion pour le 6,9-ionène par rapport aux autres ionènes. Nous n'avons pas d'explications pour le moment à par le fait qu'il faudrait travailler avec des ionènes de même masse molaire pour s'assurer de la cohérence de nos résultats.

Regardons maintenant si la densité de charge des ionènes a un impact sur cette compétition entre les ions. Pour cela, comparons les pentes des évolutions de $D(\text{ionène})$ pour les 3 ionènes étudiés (Tableau V-3).

Les pentes sont comparables entre les différents ionènes. Rappelons que les mesures de coefficients d'autodiffusion sondent à une échelle macroscopique. De ce fait, s'il y a un éventuel effet de la densité de charge sur la compétition entre les ions, on peut se demander si l'échelle de mesure est adéquate pour sonder un quelconque effet.

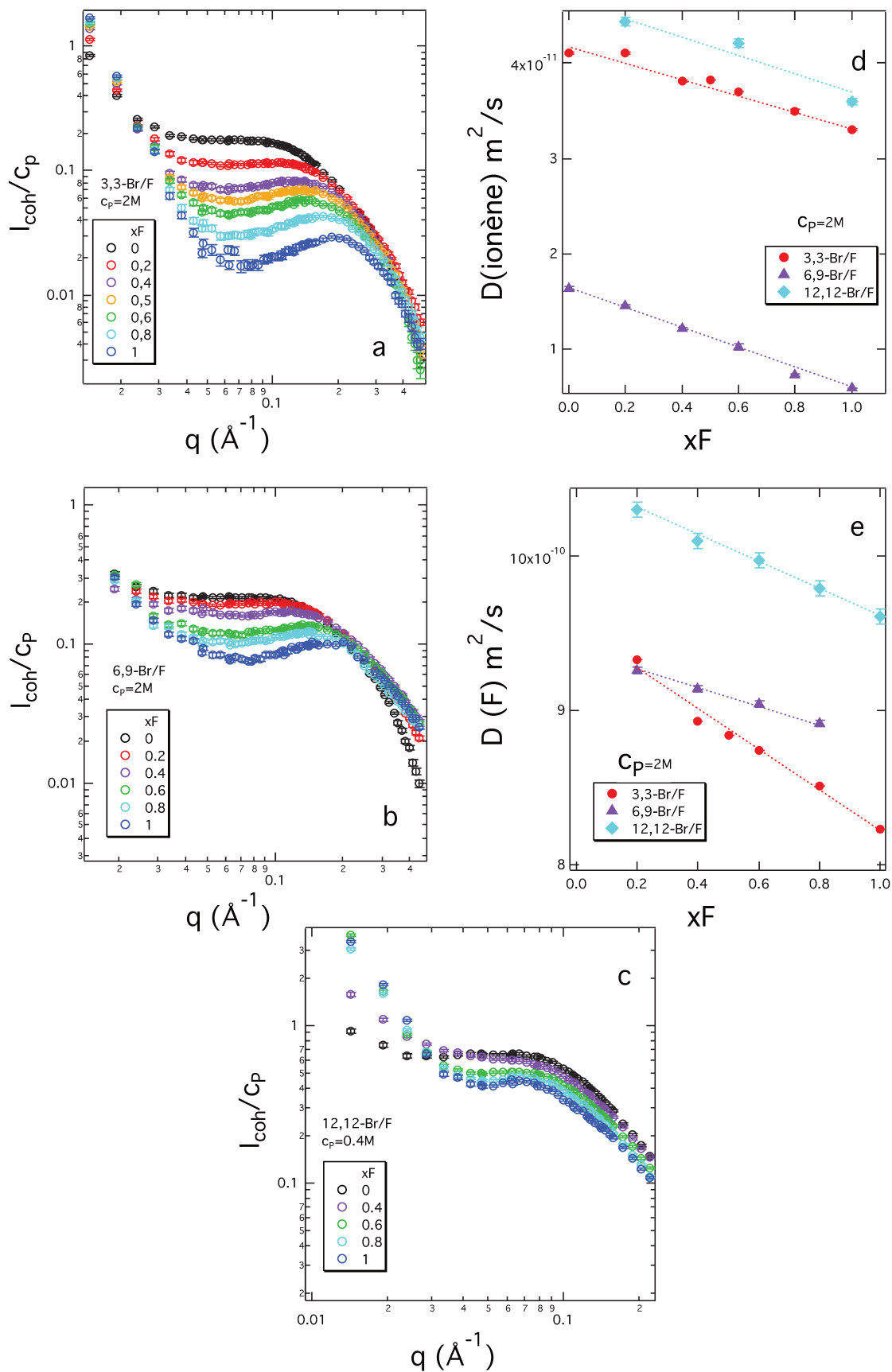


Figure V- 11. a)–c) : Courbes de diffusion du 3,3-Br/F, 6,9-Br/F et 12,12-Br/F où x_F varie de 0 à 1. La figure e) représente les valeurs des coefficients de diffusion des ionènes correspondants et la figure f) représente les coefficients de diffusion du Fluor de ces mêmes ionènes.

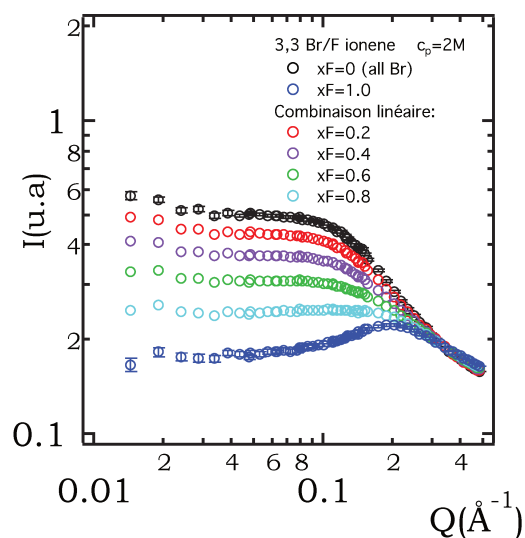


Figure V-12. Combinaison linéaire des courbes de diffusion du 3,3 Br/F à $c_p=2M$.

Pentes $\times 10^{-11}$ (m^2/s)	0.9	3,3-Br/F
	1.08	6,9-Br/F
	1.04	12,12-Br/F

Tableau V-3. Valeurs des pentes déterminées dans la figure V-11 d (coefficient de diffusion du proton) pour le 3,3-Br/F, 6,9-Br/F et 12,12-Br/F

Regardons maintenant les coefficients d'autodiffusion du fluor. La figure V-11e représente l'évolution du coefficient d'autodiffusion des contre-ions F⁻. Dans tous les cas, lorsque x_F diminue, le coefficient d'autodiffusion du fluor augmente. Cela traduit des pertes d'interaction entre les ions fluorure et la chaîne lorsque des ions bromure sont ajoutés. Ceci confirme que les ions bromure prennent la place des fluorures aux abords de la chaîne lorsque les deux contre-ions sont en interaction avec la chaîne.

Concernant l'influence de la densité de charge sur la compétition entre les ions, expliquons maintenant pour quelle raison nous attendons un effet. Pour cela, il est possible ici de reprendre la discussion de Druchok *et al.*^[19] où il compare la séparation de charge entre le 3,3- et 12,12-. Cette séparation est de 5 Å pour le 3,3-ionène et de 16.25 Å pour le 12,12-ionène. Il est ainsi possible de considérer que pour le 3,3-, deux centres chargés sont couplés. Dans le cas du 12,12-ionène, ils sont considérés comme indépendants. Les chaînes où les centres chargés sont couplés favorisent les interactions contre-ions/chaînes et les données

obtenues en RMN vont dans ce sens. En effet, les valeurs de coefficient d'autodiffusion augmentent quand on passe du 3,3- au 12,12-ionène.

Au niveau de la compétition entre les contre-ions, l'auteur poursuit en disant que la concentration locale en Br^- influence grandement l'environnement des F^- en présence de la chaîne la plus chargée. Pour vérifier cela, comparons les pentes des évolutions de $D(\text{F})$ dans le tableau V-4.

Pentes $\times 10^{-10}$ (m^2/s)	1.30	3,3-Br/F
	0.56	6,9-Br/F
	0.84	12,12-Br/F

Tableau V-4. Valeurs des pentes déterminées dans la figure V-11e (coefficient de diffusion du fluor) pour le 3,3-Br/F, 6,9-Br/F et 12,12-Br/F

D'après les valeurs obtenues, il est vrai qu'une forte densité de charge est nécessaire pour que l'environnement des ions F^- soit fortement influencé en présence d'ions Br^- . Si nous suivons la discussion de Druchok, nous aurions tendance à supposer que le 12,12-ionène, le ionène le moins chargé, est celui dont les ions Br^- influencent le moins l'environnement des ions F^- . Nos données sont en contradiction avec Druchok puisqu'elles indiquent que c'est le 6,9-ionène qui est le moins impacté par la présence des deux contre-ions.

En résumé, la diffusion de neutrons a permis de montrer l'interaction préférentielle des ions Br^- avec la chaîne par rapport au ions F^- . Les mesures de coefficient d'autodiffusion du proton ainsi que du fluor nous permettent de confirmer ce qui a été obtenu par diffusion de neutrons. De plus, une forte densité de charge influence grandement l'environnement des ions F^- lorsque les deux contre-ions sont en compétition. Le 6,9-ionène ne semble pas pas suivre les tendances attendues ($D(\text{ionène})$ et $D(\text{F})$). Il faudrait travailler avec la même masse molaire pour tous les ionènes. L'effet de la masse molaire devrait influencer principalement les valeurs de $D(\text{ionène})$.

II.2.2- Compétition entre F^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Nous allons étudier ici la compétition entre un contre-ion monovalent et un contre-ion divalent : F^- et $C_2O_4^{2-}$. Afin de mieux comprendre les effets, nous allons comparer la compétition $F^-/C_2O_4^{2-}$ avec la compétition F^-/Br^- . Les ionènes concernés sont le 6,9- et 12,12-ionène.

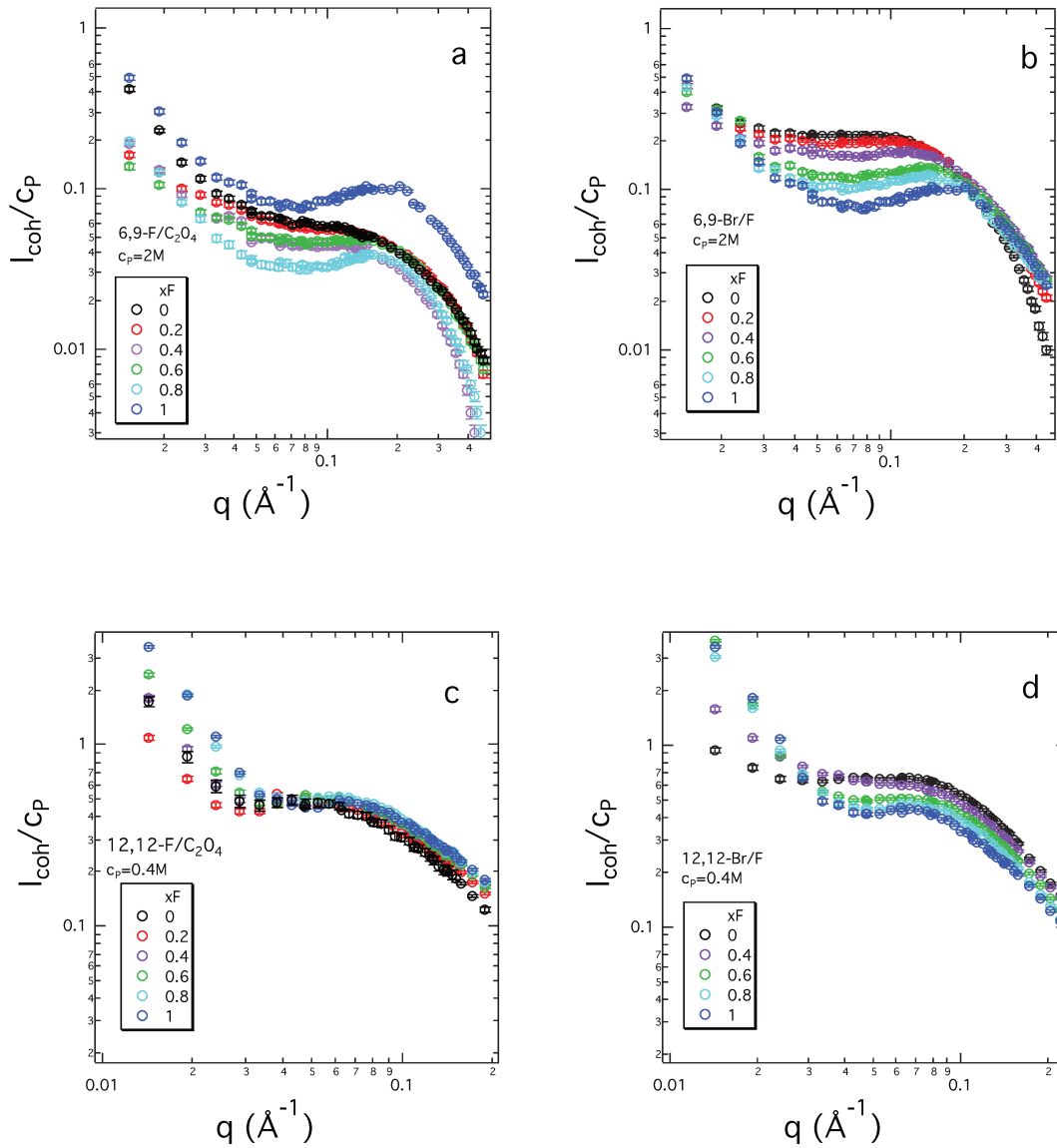


Figure V-13. Courbes de diffusion du 6,9-F/ C_2O_4 (a), 6,9-Br/F (b), 12,12-F/ C_2O_4 (c) et 12,12-Br/F.

La figure V-13 montre les données de diffusion de neutrons aux petits angles du 6,9 et 12,12-ionène. Les concentrations c_p sont à 2 M sauf pour le 12,12 F/ C_2O_4 où la concentration vaut 0.4 M car nous ne sommes pas parvenus à réaliser une solution plus concentrée.

Dans tous les cas, l'ajout de $C_2O_4^{2-}$ dans le système induit une disparition du pic de corrélation. Cela semble aller dans le même sens que pour la mise en compétition des ions F^- / Br^- et nous laisse penser que l'oxalate a une interaction préférentielle avec la chaîne.

Nous avons poursuivi cette étude par RMN comme précédemment.

Nous ne pourrions pas comparer l'effet des contre-ions entre le 6,9- et 12,12-ionène car nous avons mesuré les coefficients de diffusion du proton pour le 12,12- seulement à une concentration $c_p=0.4$ M. Pour le 6,9-, les mesures ont été réalisées pour une concentration $c_p=2$ M. Néanmoins, nous pourrions à une concentration donnée et pour un ionène donné, comparer l'effet de $C_2O_4^{2-}$ et Br^- par rapport au ions F^- . Nous ne discuterons pas de coefficients de diffusion du fluor car nos données ne sont pas complètes.

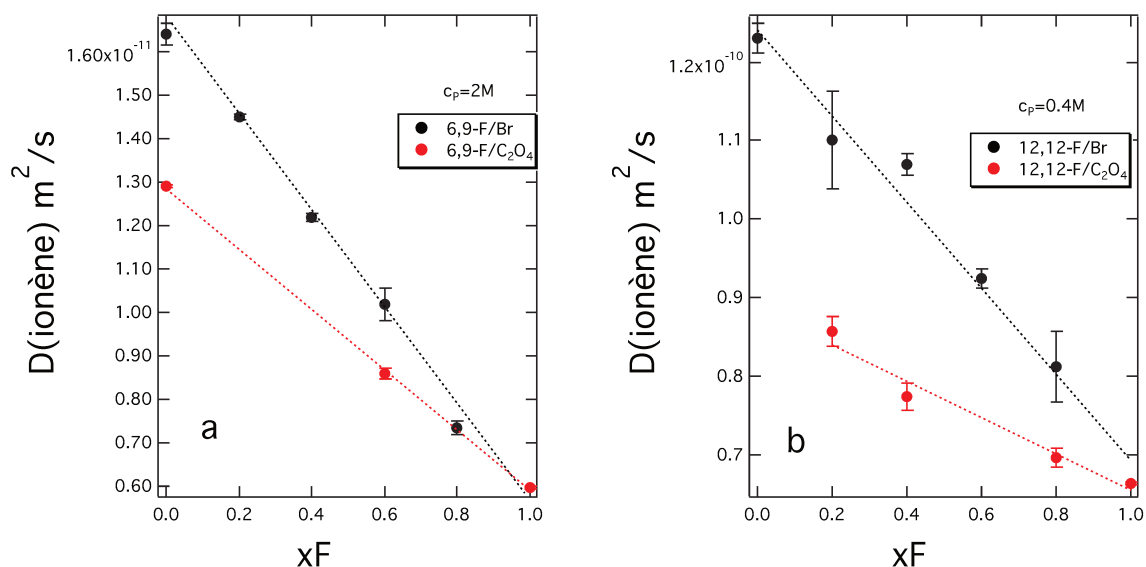


Figure V-14. Evolution du coefficient de diffusion du proton pour le 6,9-F/Br et 6,9-F/ C_2O_4 à $c_p=2$ M (a) et pour le 12,12-F/Br et 12,12-F/ C_2O_4 à $c_p=0.4$ M (b).

Pour tous les systèmes étudiés, lorsque la proportion de F^- diminue au profit de Br^- ou de $C_2O_4^{2-}$, les chaînes diffusent plus vite. En déterminant les pentes des figures V-14 a et b,

nous pouvons voir que pour les deux ionènes, $C_2O_4^{2-}$ influence moins la dynamique des chaînes par rapport à Br^- (tableau V-5).

Pentes $\times 10^{-11}$ (m^2/s)	F/$C_2O_4^{2-}$	F/Br^-	c_p (M)	Ionène
	-0.70	-1.08	2	6,9-
	-2.32	-5.50	0.4	12,12-

Tableau 5. Valeurs des pentes déterminées à partir de la figure V-13 a et b.

En regardant seulement les coefficients de diffusion lorsque les contre-ions sont majoritairement $C_2O_4^{2-}$ et Br^- , pour les deux ionènes, ce sont les ions Br^- qui induisent les chaînes les plus dynamiques. On pourrait donc penser que c'est l'ion bromure qui a l'interaction la plus forte avec la chaîne, comparé au $C_2O_4^{2-}$.

Les ions Br^- sont localisés au plus proche de la chaîne comparés aux ions F^- . Cela induit une flexibilité plus importante pour un ionène-Br. Ainsi, le coefficient de diffusion d'un ionène-Br augmente par rapport à un ionène-F.

Il en est de même pour les ions $C_2O_4^{2-}$. Cependant, avec des contre-ions divalents, il peut y avoir un pontage entre les sites chargés de la chaîne. Ce pontage peut se faire entre les sites chargés d'une même chaîne. Ainsi, la chaîne est repliée sur elle-même. Mais il peut aussi avoir un pontage inter-chaîne. Cela peut permettre la formation d'agrégats de plusieurs chaînes. Cela peut être le cas puisque nous observons une remontée aux petits q en diffusion de neutrons pour les contre-ions divalents. Si les objets sont plus gros avec des contre-ions $C_2O_4^{2-}$, cela peut expliquer le fait que les valeurs de coefficient d'autodiffusion sont plus faibles que les valeurs concernant les ionènes où les contre-ions sont les ions Br^- . Cela peut aussi être la raison de la faible évolution de $D(\text{ionène})$ en fonction de x_F pour un ionène $F^-/C_2O_4^{2-}$ par rapport à un ionène F^-/Br^- .

Il faudrait étudier l'évolution du déplacement chimique du fluor pour pouvoir identifier les effets à un niveau très local lorsqu'il y a présence de Br^- ou de $C_2O_4^{2-}$.

Références :

- [1] P.-G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [2] P. Pfeuty, "CONFORMATION DES POLYÉLECTROLYTES ORDRE DANS LES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES," *J. Phys. Colloq.*, vol. 39, no. C2, pp. C2-149-C2-160, Jun. 1978.
- [3] M. Milas, M. Rinaudo, R. Duplessix, R. Borsali, and P. Lindner, "Small angle neutron scattering from polyelectrolyte solutions: from disordered to ordered xanthan chain conformation," *Macromolecules*, vol. 28, no. 9, pp. 3119–3124, 1995.
- [4] J.-P. Cotton and M. Moan, "Inter-polyionic orientation in polyelectrolyte solution, observed by small angle neutron scattering," *J. Phys. Lett.*, vol. 37, no. 4, pp. 75–77, 1976.
- [5] M. Shibayama and T. Tanaka, "Small-angle neutron scattering study on weakly charged poly (N-isopropyl acrylamide-co-acrylic acid) copolymer solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 23, pp. 9392–9400, 1995.
- [6] M. Lukšič, R. Buchner, B. Hribar-Lee, and V. Vlachy, "Dielectric relaxation spectroscopy of aliphatic ionene bromides and fluorides in water: The role of the polyion's charge density and the nature of the counterions," *Macromolecules*, vol. 42, no. 12, pp. 4337–4342, 2009.
- [7] M. Lukšič, B. Hribar-Lee, R. Buchner, and V. Vlachy, "Modelling fast mode dielectric relaxation of counterions in aqueous solutions of ionene bromides and fluorides," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 43, pp. 10053–10058, 2009.
- [8] S. Čebašek, M. Lukšič, C. Pohar, and V. Vlachy, "Thermodynamics of dilution and the Hofmeister series in aqueous solutions of aliphatic ionenes with halide counterions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 4, pp. 1282–1292, 2011.
- [9] N. Malikova, S. Čebašek, V. Glenisson, D. Bhowmik, G. Carrot, and V. Vlachy, "Aqueous solutions of ionenes: interactions and counterion specific effects as seen by neutron scattering," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 37, pp. 12898–12904, 2012.
- [10] N. Malikova, A.-L. Rollet, S. Čebašek, M. Tomšič, and V. Vlachy, "On the crossroads of current polyelectrolyte theory and counterion-specific effects," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 5650–5658, 2015.
- [11] J. Combet, "Structure des solutions de polyélectrolytes: apport de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles," *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, pp. 153–176, 2010.
- [12] N. Schwierz, D. Horinek, and R. R. Netz, "Anionic and cationic Hofmeister effects on hydrophobic and hydrophilic surfaces," *Langmuir*, vol. 29, no. 8, pp. 2602–2614, 2013.
- [13] C. S. Johnson, "Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 34, no. 3, pp. 203–256, 1999.
- [14] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*. Courier Corporation, 2002.
- [15] M. Druchok, B. Hribar-Lee, H. Krienke, and V. Vlachy, "A Molecular Dynamics study of short-chain polyelectrolytes in explicit water: Toward the origin of ion-specific effects," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 450, no. 4, pp. 281–285, 2008.
- [16] M. Druchok, V. Vlachy, and K. A. Dill, "Computer simulations of ionenes, hydrophobic ions with unusual solution thermodynamic properties. The ion-specific effects," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 43, pp. 14270–14276, 2009.
- [17] J. Combet, M. Rawiso, C. Rochas, S. Hoffmann, and F. Boué, "Structure of Polyelectrolytes with Mixed Monovalent and Divalent Counterions: SAXS Measurements and Poisson-Boltzmann Analysis," *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 3039–3052, 2011.
- [18] L. Belloni, M. Delacruz, M. Delsanti, J. Dalbiez, O. Spalla, and M. Drifford, "Polyelectrolyte Solutions Plus Multivalent Salts = Phase-Separation," *Nuovo Cimento*

Della Soc. Ital. Fis. -Condens. Matter At. Mol. Chem. Phys. Fluids Plasmas Biophys., vol. 16, no. 7, pp. 727–736, Jul. 1994.

- [19] M. Druchok, N. Malikova, A.-L. Rollet, and V. Vlachy, “Counter-ion binding and mobility in the presence of hydrophobic polyions—combining molecular dynamics simulations and NMR,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 6, p. 65214, 2016.

Conclusion

Au cours de cette thèse, à l'aide d'un système modèle, nous avons étudié la floculation de particules d'argile chargées négativement par des polyélectrolytes cationiques. Notre système nous a permis d'étudier l'effet de la densité de charge des chaînes, la taille des plaquettes, la longueur des chaînes et la concentration en suspension d'argile. La première étude a fait intervenir des mesures d'absorbance et de potentiel zêta pour identifier les conditions de floculation optimales en fonction de ces différents paramètres. Pour aller plus loin, des isothermes d'adsorption et des analyses thermogravimétriques ont aidé à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la floculation. Ces premiers résultats nous ont permis de discuter des mécanismes mis en jeu lors de la floculation des plaquettes d'argile.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'influence des différents paramètres que l'on a modulé sur la structure des agrégats au moyen de la diffusion des rayons X aux petits angles. Puis, la diffusion de neutrons aux petits angles nous a permis de discuter de la conformation des ionènes au sein des agrégats.

Indépendamment de la densité de charge des polyélectrolytes, la floculation optimale est atteinte à un ratio C^+/C^- inférieure à 1. Cela montre que les agrégats sont pauvres en ionène. Le 3,3-ionène, qui est le polyélectrolyte le plus chargé de notre système, induit la floculation des plaquettes par patch de particules. Le 6,6- et 12,12-ionène induisent la floculation par neutralisation de charge puisque la floculation optimale a lieu au niveau du point de charge nulle déterminé par les mesures de potentiel zêta. Les mesures de potentiel zêta laissent penser que la conformation du 12,12- dans les agrégats présente des ondulations puisque c'est le seul ionène qui présente une inversion de charge progressive en fonction de la quantité de chaîne ajoutée. Cela a été confirmé par diffusion de rayons X aux petits angles. En effet, le 12,12- implique des agrégats dont la distance interlamellaire est la plus élevée. La diffusion de neutrons aux petits angles a confirmé que le 12,12- est le polyélectrolyte le plus flexible au sein des agrégats. Ceci rejoint les affirmations concernant la conformation du 12,12-ionène entre les plaquettes.

Quant au 3,3- et 6,6-, les chaînes sont étirées entre les plaquettes et les mesures par diffusion de rayons X indiquent qu'il y a une couche de ionène entre les plaquettes qui composent les agrégats.

La densité de charge a un effet sur la taille des agrégats. En effet, plus la densité de charge de la chaîne est élevée, plus le nombre d'objets par agrégat augmente. Le paramètre de densité de charge a aussi un impact sur la densité des agrégats. En effet, le 6,6- induit les agrégats les plus compacts. Il a été montré que plus les agrégats sont compacts, plus l'interaction entre le floculant et les particules est importante. Ceci est vrai pour le 6,6- puisque la séparation de charge au sein des chaînes est comparable à celle des plaquettes d'argile.

La détermination de la fraction volumique occupée par les agrégats à l'échelle macroscopique a permis de corréler la compacité des agrégats à différentes échelles. En effet, macroscopiquement, le 6,6- induit les agrégats les plus compacts.

En changeant la structure et la longueur de la chaîne (PDADMAC), les études en SAXS n'ont pas confirmé la présence d'agrégats où les plaquettes sont en configuration face-face. Pour cette raison, nous pouvons supposer la floculation par pontage puis les chaînes sont plus grandes que la dimension d'une plaquette. Pour aller plus loin au niveau de la structure des agrégats induits par le PDADMAC, il faudrait poursuivre cette étude par microscopie de rayons X à transmission (STXM) ou même par cryo-TEM, pour avoir une idée globale de l'arrangement des plaquettes au sein des agrégats.

Les isothermes d'adsorption nous ont permis d'affirmer que toutes les chaînes s'adsorbent jusqu'à atteindre un ratio C^+/C^- de 1.25 sachant que pour tous les ionènes, le point de floculation optimale est à un ratio inférieure à 1. Les études par SAXS montrent que la structure des agrégats évolue même après avoir dépassé le point de floculation optimale. En effet, plus la quantité de polyélectrolyte augmente, plus les agrégats deviennent compacts. De plus, la taille des agrégats tend à diminuer en rajoutant de plus en plus de chaînes. En revanche, la distance interlamellaire reste identique pour un ionène donné. Ce qui signifie que

la distance interlamellaire dans un agrégat est limitée par la conformation des chaînes adsorbées.

La concentration en argile a un impact sur la taille des agrégats. Plus la concentration en argile est grande, plus la taille des agrégats augmente. Cet effet est le plus prononcé pour les chaînes les moins chargées (12,12-ionène). La distance interlamellaire et la densité des agrégats n'évoluent pas avec la concentration en argile. Il faudrait étudier l'influence de la concentration avec des chaînes moins chargées que le 12,12- pour vérifier si l'augmentation de la taille des agrégats sera plus prononcée.

La taille des particules n'a aucun effet sur la distance intermellaire et la densité des agrégats. Cela permet de confirmer que seule la conformation des chaînes adsorbées a un impact sur la distance interlamellaire. En revanche, la taille des agrégats induits par 3,3- et 6,6- tend à augmenter lorsque la taille des particules diminue.

Pour étudier plus précisément la conformation des chaînes au sein des agrégats, nous devrions nous diriger vers les conditions de variation de contraste en diffusion de neutrons. De cette manière, nous pourrions nous affranchir du facteur de structure intermoléculaire et nous focaliser uniquement sur la conformation des chaînes adsorbées.

Pour continuer cette étude, il serait nécessaire d'approfondir le suivi cinétique de la structure des agrégats. En effet, nos expériences ne nous ont pas permis de suivre l'évolution de la structure des agrégats formés puisque la cinétique de formation est plus rapide que le temps mort de l'expérience. Pour parvenir au suivi cinétique, il faudrait combiner la microfluidique avec de la diffusion de rayons X aux petits angles.

Pour poursuivre les études de structure des agrégats par diffusions de rayons X, il serait préférable de travailler à une échelle d'observation largement supérieure à la taille d'une plaquette d'argile (490nm).

Un effet spécifique des contre-ions au sein des chaînes de ionènes existe. En diffusion de neutrons aux petits angles, cet effet est prononcé pour les grandes concentrations. Les contre-ions monovalents étudiés suivent la série de Hofmeister. Les petits ions sont les plus

hydratés et se retrouvent les plus éloignés de la chaîne comparés aux plus gros ions, qui eux sont moins hydratés et plus proches de la chaîne.

En diffusion de neutrons, les ionènes où les contre-ions sont divalents ne présentent pas de pic sur toute la gamme de concentration. On pourrait supposer qu'il s'agit du même phénomène que pour les ions Br^- ou I^- mais cela est principalement lié à une interaction spécifique des ions divalents. De plus, la remontée aux petits q est plus importante pour les ions divalents. L'interaction des ions divalents peut favoriser l'agrégation entre chaînes par effet de pontage. En termes de mobilité des contre-ions, il faudrait par la suite se diriger vers la RMN de l'oxygène.

La mise en compétition des ions F^- et Br^- se traduit par une interaction préférentielle des ions bromures avec la chaîne. Ceci a été vérifié par diffusion de neutrons ainsi que par la détermination des coefficients d'autodiffusion. De plus, une forte densité de charge des chaînes influence grandement l'environnement des ions F^- lorsqu'ils sont en compétition avec les ions Br^- .

Lorsque des ions F^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont en compétition, les ions divalents ont une interaction préférentielle avec la chaîne. Des études par RMN du fluor sont nécessaires afin de déterminer le déplacement chimique des ions F^- . Cela pourrait permettre de comparer l'influence des ions Br^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sur l'environnement des ions F^- .

Afin de pouvoir comparer l'effet des contre-ions en fonction de la densité de charge des ionènes, il faudrait pouvoir travailler avec des chaînes de même masse molaire. Ainsi, les mesures de coefficients d'autodiffusion pourraient permettre de comparer les valeurs des différents ionènes.

Comparée à l'étude sur la floculation, l'effet des contre-ions se produit pour des concentrations en chaînes très supérieures à la concentration en chaînes ajoutés pour atteindre la floculation optimale.

Il serait intéressant d'étudier la floculation des argiles avec des ionènes où les contre-ions sont de nature différente. Les effets spécifiques des ions sont prononcés pour les grandes concentrations en chaîne. Cela nous oblige donc de travailler avec une concentration importante en argile. De ce fait, nous changerions les conditions de la suspension d'argile puisqu'à forte concentration, elle se présente sous l'état de gel. L'étude dans ces conditions reste envisageable. De plus, l'étude de la conformation des chaînes par diffusions de neutrons serait plus favorable puisque la quantité de ionène est plus importante que dans les expériences décrites dans le manuscrit

