



HAL
open science

Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique

Rémi Fournier

► **To cite this version:**

Rémi Fournier. Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066401 . tel-01908201

HAL Id: tel-01908201

<https://theses.hal.science/tel-01908201>

Submitted on 30 Oct 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 de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité : "Physico-chimie de la Matière Molle"
École doctorale n° 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

M. Rémi FOURNIER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique

Soutenance prévue le 28 octobre 2016 devant le jury composé de :

Mme	Evelyne van RUYMBEKE	Rapporteur
M.	Jean-François TASSIN	Rapporteur
M.	Christophe TRIBET	Examineur
M.	Axel BUGUIN	Examineur
M.	Stéphane JOUENNE	Responsable Industriel
M.	Luc HASPELAGH	Invité
M.	Michel CLOITRE	Directeur de Thèse



Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité : "Physico-chimie de la Matière Molle"

École doctorale n° 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Thèse CIFRE réalisée au sein du laboratoire Matière Molle et Chimie (MMC), CNRS-UMR7167, ESPCI Paris, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, en collaboration avec le centre PERL de l'entreprise TOTAL, 64170 Lacq.

Présentée par

M. Rémi FOURNIER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique

Soutenance prévue le 28 octobre 2016 devant le jury composé de :

Mme	Evelyne van RUYMBEKE	Rapporteur
M.	Jean-François TASSIN	Rapporteur
M.	Christophe TRIBET	Examineur
M.	Axel BUGUIN	Examineur
M.	Stéphane JOUENNE	Responsable Industriel
M.	Luc HASPELAGH	Invité
M.	Michel CLOITRE	Directeur de Thèse

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et l'étude physico-chimique de polymères associatifs hydrosolubles à associations complémentaires. Utilisant la chimie covalente réversible, ce système met en jeu l'association d'un poly(diols) et d'un poly(acrylamide) partiellement hydrolysé portant des fonctions d'acide boronique. Ces dernières sont introduites par une technique de greffage qui a été optimisée et finement caractérisée. Le mélange des deux polymères permet d'obtenir des solutions visqueuses et des gels dynamiques, et ceci pour de faibles concentrations. La possibilité de viscosifier des formulations en-dessous de la concentration de gélification constitue un résultat marquant qui distingue ce système de nombreux polymères à association hydrophobe. Dans le régime de gel, les propriétés rhéologiques linéaires sont analysées en relation avec l'étude de la force des interactions moléculaires qui ont été mesurées par la RMN du bore et une technique de fluorescence. La rhéologie non-linéaire apporte des informations essentielles sur la relation entre le cisaillement et la structure du réseau réversible formé. L'utilisation d'un système de visualisation de l'échantillon sous écoulement permet l'observation d'effets locaux fortement non-linéaires comme le glissement aux parois et l'apparition de bandes de cisaillement. L'influence des différents paramètres, comme le pH et la température, sur les propriétés dynamiques des solutions et gels peut être rationalisée et modélisée en termes de lois d'échelles. L'originalité de ce concept de système associatif par associations complémentaires est mise en perspective au travers d'une revue de la littérature sur la relation entre architecture et interactions moléculaires d'une part, et propriétés rhéologiques des polymères associatifs d'autre part.

This thesis deals with the synthesis and the physical chemistry study of water-soluble complementary associative polymers. Based on reversible covalent chemistry, this system brings into play the association of a poly(diols) and of a partially hydrolyzed poly(acrylamide) bearing boronic acid moieties. The latter are introduced by a grafting technique which has been optimized and finely characterized. The mixing of these two polymers provides viscous solutions and visco-elastic gels at relatively low polymer concentrations. The possibility to make formulations viscous below the gel point represents a remarkable result, which differentiates this system to numerous associative polymers based on hydrophobic interactions. In the gel regime, the linear rheological properties are analyzed with regard to the strength of molecular interactions which have been measured by boron NMR and a fluorescence technique. Non-linear rheology brings essential information about the relationship between shearing and the structure of the formed reversible network. The use of a visualization setup of samples under flow enables the observation of very non-linear local effects such as wall slip and shear-banding. The influence of various parameters, such as pH and temperature, on the dynamical properties of solutions and gels can be rationalized and modeled in terms of scaling laws. The originality of this concept of associative system with complementary associations is put into perspective through a literature review on the relationship between architecture and molecular interactions on one hand, and rheological properties of associative polymers on the other hand.

Introduction	9
1 Étude bibliographique	13
1.1 Introduction	13
1.2 Associative polymers based on micellization of hydrophobic groups	15
1.2.1 Synthesis of micellization-based associative polymers	15
1.2.2 Molecular structure and organization in solution	17
1.2.3 Macroscopic dynamics of telechelic PEO and telechelic polyelectrolytes .	23
1.2.4 Macroscopic dynamics of comblike associative polymers	29
1.2.5 Behavior under flow of associative polymers based on micellization . . .	35
1.3 Associative polymers based on inclusion	43
1.3.1 Introduction to inclusion-based associative polymers	43
1.3.2 Viscoelasticity of inclusion-based APs	46
1.3.3 Flow properties of inclusion-based APs	47
1.4 Associative polymers based on ionic interactions	49
1.4.1 Protein aggregation : mixed electrostatic/hydrophobic interactions . . .	49
1.4.2 "Purely" ionic interactions : polyelectrolyte complex coacervates and charged triblock copolymers	51
1.4.3 Association by metallic coordination	55
1.5 Associative polymers based on reversible covalent association	56
1.5.1 Non-complementary association	56
1.5.2 Complementary association	59
1.6 Conclusion	61
2 Matériels et méthodes	63
2.1 Rhéologie	63
2.1.1 Rhéologie linéaire	65
2.1.2 Rhéologie non-linéaire	72
2.1.3 Rhéo-microscopie	76
2.2 Diffusion dynamique de la lumière	80
2.2.1 Principe de la diffusion simple	80
2.2.2 Diffusion statique vs diffusion dynamique	81
2.2.3 Dispositif expérimental et analyse des données	82
2.3 RMN du bore	86
2.3.1 Présentation des spectres	87
2.3.2 Déconvolution des raies spectrales	89
2.4 Spectroscopies ultraviolet-visible et de fluorescence	90
2.4.1 Spectroscopie ultraviolet-visible	90
2.4.2 Spectroscopie de fluorescence	90
2.5 pH-métrie	92
2.6 Chromatographie d'exclusion stérique	92

3	Synthèse et propriétés physico-chimiques	95
3.1	Propriétés physico-chimiques des polymères	95
3.1.1	L'alcool poly(vinyle)	96
3.1.2	Le poly(acrylamide) partiellement hydrolysé	104
3.2	Synthèse et caractérisation	113
3.2.1	Synthèse et mécanisme réactionnel	113
3.2.2	Evaluation du taux de greffage	116
3.2.3	Optimisation du taux de greffage	119
3.2.4	Etude de stabilité du polymère greffé en milieu alcalin	120
3.3	Acides boroniques : propriétés et complexation avec les diols	122
3.3.1	Complexation diol/acide boronique	122
3.3.2	Équilibres en milieu aqueux	122
3.3.3	Titration des interactions PBA/diol par RMN ^{11}B	126
3.3.4	Titration des interactions PBA/diol par spectroscopie de fluorescence	127
3.3.5	Profil général constante de complexation= $f(\text{pH})$	128
3.3.6	Modulation des interactions	128
3.4	Mélanges : préparation et diagrammes de phase	131
3.4.1	Préparation des mélanges	131
3.4.2	Diagrammes de phase	132
4	Viscosification des solutions diluées	139
4.1	Mise en évidence d'une transition rhéologique	139
4.2	Effets des paramètres physico-chimiques	141
4.2.1	Effet du pH	141
4.2.2	Effet de la composition en polymères	141
4.2.3	Effet du taux de greffage	144
4.2.4	Effet de la force ionique	145
4.3	Interprétation de la transition rhéologique	146
4.4	Etude par DDL : modèle d'agrégats	150
4.5	Conclusion	154
4.5.1	Comparaison avec les systèmes associatifs existant	154
4.5.2	Viscosification des solutions à faibles concentrations	155
5	Rhéologie linéaire des gels covalents réversibles	157
5.1	Variation de la visco-élasticité linéaire	157
5.1.1	Effet de la concentration en polymère	158
5.1.2	Effet du pH	160
5.1.3	Effet de la température	161
5.1.4	Effet du taux de greffage	163
5.1.5	Effet de la force ionique	163
5.2	Modélisation de la rhéologie linéaire	165
5.2.1	Théorie de Rubinstein et Semenov	165
5.2.2	Complémentarité des associations : modèle de Semenov	167

5.2.3	Modèle analytique d'Indei	175
5.3	Confrontation expériences-modèles et discussion	178
5.3.1	Comparaison des spectres visco-élastiques	178
5.3.2	Concentration en polymère : confrontation expériences/modèle	183
5.3.3	Activation thermique	184
5.4	Approche microscopique/macrosopique	186
6	Rhéologie non-linéaire des gels covalents réversibles	193
6.1	Expériences d'écoulement résolues en temps	193
6.1.1	Régime transitoire des réseaux	194
6.1.2	Interprétation de la rhéologie transitoire	196
6.1.3	Discussion	202
6.1.4	Relation force des interactions/rhéologie non-linéaire	203
6.2	Écoulement stationnaire	205
6.2.1	Courbes d'écoulement	205
6.2.2	Relaxations après écoulement	206
6.3	Analyse du rhéo-épaississement	209
6.3.1	Effet de la composition	209
6.3.2	L'influence des forces normales	210
6.3.3	Rhéologie de superposition	211
6.4	Analyse par rhéo-microscopie	214
6.4.1	Introduction à la fracturation des réseaux transitoires	214
6.4.2	Écoulements stables et instables	216
6.4.3	Profils d'écoulement obtenus par rhéo-microscopie	218
	Conclusion générale	225
A	Rhéologie des solutions de polymères neutres : lois d'échelles	229
B	Rhéologie des solutions de polyélectrolytes : lois d'échelles	233

Alas! Alas! Life is full of disappointments; as one reaches one ridge there is always another and a higher one beyond which blocks the view.

Fridtjof Nansen
Explorateur polaire Norvégien
Prix Nobel de la Paix (1922)

Cette thèse porte sur la synthèse, la caractérisation physico-chimique et la rhéologie de polymères associatifs hydrosolubles à associations complémentaires basées sur la chimie covalente réversible. La motivation initiale de ces recherches est une problématique appliquée, liée à la *récupération assistée du pétrole*.

En effet, notre partenaire industriel, la branche Exploration-Production de TOTAL, est intéressé par le développement de nouvelles formulations injectables pour des applications de récupération assistée du pétrole. Quand un puits pétrolifère a déjà produit du pétrole grâce à la surpression naturelle et à l'eau injectée pour le pousser, il reste environ 60% de ce précieux or noir dans la roche. Une solution consiste à injecter des solutions de polymères [1] de hautes masses molaires pour ajuster la viscosité du fluide d'injection avec celle du pétrole, et ainsi éviter toute instabilité d'interface entre les deux fluides. De cette façon, la fraction de pétrole récupérée peut être augmentée de 10 à 20% par rapport à la quantité de pétrole originalement en place [2]. Cependant, les hauts taux de cisaillement rencontrés lors des opérations d'injection provoquent la cassure de ces longues chaînes polymériques. Pour cette application, les polymères doivent être capables de maintenir une bonne viscosification pour des températures entre 50 et 140°C, et des salinités entre 0,4 et 230 $g.L^{-1}$. L'utilisation de chaînes plus courtes de polymères associatifs, *ie.* ayant la capacité de s'associer réversiblement entre elles en solution, constitue alors un choix intéressant car les systèmes ne perdent pas leurs propriétés viscosifiantes de manière irréversible.

Outre l'injection de solutions diluées, les polymères associatifs, à plus hautes concentrations, constituent également un atout lors des opérations de conformance. Ces dernières consistent à diminuer localement la perméabilité de la roche, notamment en bouchant des pores ou fractures de roches indésirables par des gels de polymères. Ainsi un chemin préférentiel pour le déplacement du pétrole est créé.

Le cahier des charges de l'application exige notamment une viscosification à basses concentrations dans les solutions injectées et une faible sensibilité des chaînes au cisaillement. Dans le cas des gels utilisés en conformance, ces derniers doivent être facilement injectables et doivent pouvoir se rigidifier facilement une fois au repos dans les pores de la roche. La conception de nouveaux polymères associatifs satisfaisant ces critères est un défi technologique actuel en récupération assistée du pétrole.

Au laboratoire Matière Molle et Chimie, cette problématique a été initialement abordée par Ulysse Naessens dans sa thèse [3], soutenue en 2012, et par ses encadrants Ilias Iliopoulos et Ludwik Leibler. A l'origine, U. Naessens s'est intéressé à développer de nouveaux systèmes de polymères associatifs en solution aqueuse. L'originalité de ses travaux consiste dans le principe d'une interaction complémentaire de deux types de polymères s'associant par liaisons covalentes réversibles. La chimie retenue est basée sur l'association réversible de molécules d'acide

boronique avec des diols. U. Naessens a synthétisé de tels systèmes et a montré leur intérêt pour la viscosification de solutions aqueuses à basses concentrations en polymères, notamment en utilisant des polymères de grande masse molaire ($M_w > 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$). Il a également été montré que des polymères dans des gammes de masses molaires différentes et/ou de nature différente peuvent être utilisés, généralisant ainsi le concept étudié.

Ce contexte a constitué le point de départ des travaux de thèse présentés dans ce mémoire. Le système de polymères que nous avons étudié est constitué de poly(acrylamide) partiellement hydrolysé de faible masse molaire, appelé *HPAM* par la suite, ($M_w \simeq 500\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) et d'alcool poly(vinyle) totalement saponifié, appelé *PVA*. Sous réserve d'une modification chimique spécifique du HPAM, les deux polymères peuvent s'associer entre eux via des liaisons covalentes réversibles diol/acide boronique. Le premier objectif de cette thèse est d'optimiser la synthèse du HPAM modifié et la préparation du système associatif. Il est notamment important de caractériser la stabilité du système en fonction des paramètres physico-chimiques. Le deuxième objectif est d'établir une relation entre les propriétés rhéologiques, linéaires et en écoulement, et la structure microscopique des polymères ainsi que la force des interactions covalentes réversibles. Enfin, le dernier objectif est d'évaluer le potentiel applicatif et les limites de ce système de polymères associatifs en récupération assistée du pétrole, et de manière plus générale dans les formulations aqueuses.

Les différentes natures de polymères associatifs hydrosolubles existants et leurs propriétés rhéologiques sont décrites dans le **chapitre 1**, qui prend la forme d'une revue de la littérature. L'accent est particulièrement porté sur les liens entre la synthèse, la structure chimique, la structure en solution et la rhéologie des polymères associatifs. La description des différents systèmes est rationalisée en terme de nature d'interaction entre les polymères. Dans ce cadre, nous introduisons et positionnons notre système par rapport à ceux existant dans la littérature.

Le **chapitre 2** présente le matériel et les méthodes utilisés pour mener à bien ce travail.

La synthèse et la caractérisation physico-chimique des polymères et de leurs mélanges est présentée au **chapitre 3**. Ce chapitre décrit également l'interaction diol/acide boronique par un bref résumé de la littérature, et des mesures expérimentales. L'étude des diagrammes de phase des mélanges permet de caractériser les conditions optimales pour l'obtention d'échantillons homogènes et stables dans le temps.

Le **chapitre 4** décrit de manière pragmatique le pouvoir viscosifiant des solutions, et notamment des solutions diluées, de ces polymères associatifs, en fonction de différents paramètres physico-chimiques. Nous comparons notamment notre système à d'autres systèmes de la littérature. La capacité à viscosifier à très basses concentrations en polymères est une caractéristique de ces solutions de polymères associatifs. L'association des polymères en solution est analysée physiquement pour comprendre la nature de la viscosification dans ces conditions.

L'étude de la rhéologie linéaire des mélanges concentrés est abordée au **chapitre 5**. La

visco-élasticité linéaire est analysée à travers la variation des paramètres physico-chimiques à notre disposition. Des modèles théoriques sont présentés et mis en application pour modéliser nos données. En faisant le lien entre l'étude de la force des interactions et la modélisation de la rhéologie, nous présentons une méthode pour prédire le temps de relaxation terminal à partir du pH des mélanges.

Finalement, le *chapitre 6* traite de la rhéologie non-linéaire des mélanges concentrés et de la façon dont ils s'écoulent. Différents phénomènes tels que le rhéo-épaississement et le durcissement sous déformation sont étudiés en profondeur. Nous relierons les propriétés macroscopiques non-linéaires observées et la force des interactions moléculaires. Une technique originale de rhéo-microscopie est mise en œuvre pour révéler les profils d'écoulement de ces matériaux fortement élastiques. Des effets locaux comme le glissement aux parois et l'apparition de bandes de cisaillement sont mis en évidence.

Sommaire

1.1	Introduction	13
1.2	Associative polymers based on micellization of hydrophobic groups	15
1.2.1	Synthesis of micellization-based associative polymers	15
1.2.2	Molecular structure and organization in solution	17
1.2.3	Macroscopic dynamics of telechelic PEO and telechelic polyelectrolytes	23
1.2.4	Macroscopic dynamics of comblike associative polymers	29
1.2.5	Behavior under flow of associative polymers based on micellization	35
1.3	Associative polymers based on inclusion	43
1.3.1	Introduction to inclusion-based associative polymers	43
1.3.2	Viscoelasticity of inclusion-based APs	46
1.3.3	Flow properties of inclusion-based APs	47
1.4	Associative polymers based on ionic interactions	49
1.4.1	Protein aggregation: mixed electrostatic/hydrophobic interactions	49
1.4.2	"Purely" ionic interactions: polyelectrolyte complex coacervates and charged triblock copolymers	51
1.4.3	Association by metallic coordination	55
1.5	Associative polymers based on reversible covalent association	56
1.5.1	Non-complementary association	56
1.5.2	Complementary association	59
1.6	Conclusion	61

Cette étude bibliographique sur les polymères associatifs hydrosolubles vise à clarifier les propriétés rhéologiques de différents systèmes associatifs à l'aune des interactions qui sont à l'œuvre et de l'influence des modes de synthèse sur les propriétés macroscopiques. Outre les caractéristiques propres à chaque système, nous essaierons de dégager une compréhension globale de la rhéologie linéaire et non-linéaire des polymères associatifs en phase aqueuse. Cette étude a pour ambition d'être soumise à publication en tant qu'article de revue, d'où son écriture en anglais.

1.1 Introduction

ASSOCIATIVE polymers (abbreviated APs) is a general term including many different types of polymers, in melt or solution, which possess specific chemical moieties prone to reversibly associate together via physical (hydrophobic interactions, H-bonds, ionic interactions, metallic complexation, ...) or even chemical (dynamic covalent chemistry) interactions. A lot of work has already been dedicated to this wide class of materials and general theoretical concepts have been derived to describe the common notion of dynamical association of macromolecules. In the scope of this review, we will specifically focus on aqueous solutions of

associative polymers. The latter have found considerable interest both from a fundamental and an industrial point of view. Indeed, the use of APs enables to obtain interesting compromises in terms of properties: a high viscosity at rest in AP-containing formulations allows for instance good suspending properties of latexes and fillers; conversely, formulations such as paints are better spread when sheared, due to the shear-thinning behavior of APs. In spite of their rich and complex behavior in commercial formulations, we will only focus on the rheological properties of APs in pure and salted water. The role of surfactants and/or organic or mineral fillers, for instance, will not be studied here.

Several reviews [4–7] have reported about water-soluble associative polymers. The different chemical systems and the synthesis of APs relying on micellization of hydrophobic groups was discussed in [4,6] along with their structuration in solution. As for Chassenieux *et al.* [7] and Grassl *et al.* [5], they described some aspects of the relationship between the structuration of these micellization-based APs in solution and their rheological properties.

In this review, we aim at proposing a global approach by relating the chemistry, the molecular structure, the structure in solution and the rheology of APs solutions. We also wish to include a broader range of APs whose association can be based on inclusion, ionic and reversible covalent interactions. Theoretical interpretations regarding the rheology will also be provided when needed.

The chosen associative systems are not exhaustive of course but we think they span a wide enough range of chemistries and properties so that any other water-soluble associative system could find similarities with one or several systems featured in this paper. We will rationalize all these associative polymers based on the nature of their attractive interactions, and on possibly repulsive interactions such as charge repulsion in polyelectrolytes.

As the informed reader could suspect, the most famous class of water-soluble associative polymers relies on hydrophobic interactions displayed by chemical functions introduced randomly or, on the contrary, very precisely along a hydrophilic polymer backbone. The randomly-grafted polyelectrolyte HASE (hydrophobically-modified alkali-soluble emulsions) and the neutral telechelic HEUR (hydrophobically-modified ethoxylate urethane) have been extensively studied from a rheological point of view, and their particular signatures under linear and non-linear deformations are (almost) taken for granted nowadays. We will come back on these results and extend them regarding the influence of the molecular architecture of polymers and the polyelectrolyte effects. The dynamical junctions in such associative polymers are based on the micellization in water of their hydrophobic blocks. Other cases exist where polymer-supported hydrophobic groups associate by inclusion of one into another, as in the case of cyclodextrin/adamantane-functionalized macromolecules. In a third part, we will focus on water-soluble polymers whose association is driven by ionic interactions such as complex coacervates of polyelectrolytes, protein aggregates and metallic complexes. The last part will finally deal with reversible covalent associative polymers based on the diol/borate - or boronate - complexation, illustrated for instance by the PVA-borax mixture and poly(diols)/

boronic acid-grafted polymers systems.

1.2 Associative polymers based on micellization of hydrophobic groups

Micellization is a self-assembly process in solution which aims at decreasing unfavorable interactions of solvophobic groups with the surrounding medium by gathering them in particular structures called “micelles”. This is well known for surfactants in aqueous solutions: these molecules bear a hydrophilic “head” and a hydrophobic “tail”, and can decrease their free energy by forming micelles of different geometries depending on the shape and size of their heads and tails. Micellization also occurs in hydrophobically-modified polymers. These polymers are generally composed of a hydrophilic backbone which is functionalized with hydrophobic moieties, either located along the contour of the backbone or at its ends. We will limit ourselves to three types of this kind of associating polymers: telechelic hydrophobically-modified poly(ethylene oxide), hydrophobically-modified alkali-swelling emulsions and hydrophobically-modified polyacrylamide. The reason for such a choice is the abundant literature about these polymers. Moreover, they can be considered as model systems for many other associative polymers [8–10].

1.2.1 Synthesis of micellization-based associative polymers

Telechelic PEO Telechelic poly(ethylene oxides) encompass polymers whose main chain consists of poly(ethylene oxide) (PEO) and whose chain-ends are hydrophobic moieties. Two particular types of telechelic PEOs are the well-known hydrophobically-modified ethoxylate urethane (HEUR) and their model counterpart, dubbed α,ω -end-capped PEO; this last notation meaning that the hydrophobic groups are exactly positioned at both ends of the chains.

It is noteworthy that HEUR were initially designed by chemical industries [11] and that academic research labs then got interested in these associative polymers to understand the link between their structure and properties. In this respect, the pioneering studies on HEUR used commercial samples with little information regarding their synthesis and structure. The first reported HEUR polymers to be synthesized and studied were produced by a step-growth procedure [12] where a monodisperse hydroxyl-terminated PEO reacts with diisocyanates to yield an end-functionalized PEO, onto which aminoalkyl or alkanol moieties can be attached. Unfortunately, a poor control on the molecular weight distribution is obtained with this method, due to the possible PEO-PEO linkages through the isocyanate function. This undesired reaction also introduces aliphatic or aromatic parts in the middle of the chain, thus impacting the hydrophilicity of this portion of the polymer. To circumvent these limitations, an excess of diisocyanate was chosen as the right condition to minimize step-growth polymerization and to obtain monodisperse HEUR with a polydispersity index (PDI) of 1.1-1.3: HEUR synthesized by this method are called uni-HEUR [13–15]. Another technique consists in directly adding an alkylisocyanate onto the PEO. The good definition of the structure of the polymers obtained

by these last methods has led HEUR to be considered as a model system for water-soluble associative polymers. The so-called α,ω -end-capped poly(ethylene oxide) [16] are prepared by the reaction of a n-alkyl p-toluene sulfonate onto a potassium salt of PEO; extremely low PDI and full functionalization can be obtained.

The type and structure of the hydrophobic blocks have also been varied. Fluorinated end-blocks have been used as well [17, 18] because of their strong hydrophobicity; the resulting telechelic polymer is coined F-HEUR. Their synthesis imposes to place a hydrocarbon spacer between the fluorinated ends and the central PEO. The existence of this alkyl spacer of variable length must be kept in mind when comparing the properties of different F-HEUR [19, 20]. Peng *et al.* [21] added different numbers of hydrophobic groups (from 1 to 3) at each end of a PEO leading to a dendron hydrophobically-modified ethoxylate urethane or DHEUR. Other telechelic associative polymers, non PEO-based, are described and reviewed in the literature [7].

HASE HASE are generally prepared by emulsion copolymerization of methacrylic acid, ethyl acrylate and a hydrophobic macromonomer [22]. The latter results from the ethoxylation of an alkylalcohol followed by its bonding to an isocyanate-functionalized vinyl polymerizable group. Initially their molecular weight distribution was difficult to establish, either by gel permeation chromatography or static light scattering, because of the strong intramolecular interactions which artificially decreased their measured size in solution. Islam *et al.* [23] found that the addition of cyclodextrins could remove most of these polymeric associations by forming cyclodextrin/hydrophobe inclusion complexes. For the “classical” products which were extensively studied by R.D. Jenkins and his coworkers, they found $M_w \sim 200,000 \text{ g.mol}^{-1}$. HASE could also be synthesized by RAFT, yielding narrow molar mass distributions [24]. Variations around the initial synthetic design of HASE were carried out by replacing ethyl acrylate by different monomers: methyl methacrylate, butyl acrylate [25] and even fluorocarbon segments [26] appear to be good replacement choices in optimizing the balance between monomer toxicity and macroscopic properties.

HMPAM and derivatives The direct synthesis of hydrophobically-modified poly(acrylamide) (HMPAM) was originally performed by micellar copolymerization. In contrast with emulsion polymerization where the monomers are mainly located in surfactant-stabilized droplets, micellar copolymerization involves both water-soluble monomers, which are dissolved in the aqueous continuous phase, and hydrophobic monomers located inside dispersed micelles. The group of Strasbourg (France), led by F. Candau, dedicated a fair share of their work to developing and understanding this polymerization technique for HMPAM and its consequences on their rheological properties in solution. For instance, they showed that the nature of the hydrophobic monomer plays an important role in its incorporation into the polymer chains as the reaction goes. Indeed N-monosubstituted acrylamide hydrophobes induce a compositional drift with the degree of conversion. This was attributed to intramolecular hydrogen bonding between the hydrophobic monomers inside the micelles; this drift was not observed when using N,N-

disubstituted acrylamide derivatives [27,28]. Micellar copolymerization is also known to create blocks of hydrophobic monomers along the chain [29,30]; this impact on the microstructure is due to the segregation of the two types of monomers involved: the hydrophobic one is located in micelles whereas acrylamide is in the continuous phase. HMPAM can be made polyelectrolyte by a partial hydrolysis of acrylamide into acrylic acid groups; the resulting copolymer is coined HMHPAM. Another widespread method for creating polyelectrolyte HMPAM is to copolymerize acrylamide with sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate (NaAMPS) and a hydrophobic monomer. This charged monomer provides HMPAM with a higher stability towards hydrolysis [31]. In that case, a compositional drift is observed and is attributed to the electrostatic repulsions between the negatively charged growing polymeric chains and the hydrophobes-containing micelles which are stabilized by an anionic surfactant [32].

Another alternative for HMPAM synthesis resides in the post-modification of PAM chains as performed by the group of J. François in Pau (France). Activating acrylamide with a strong base and modifying it with an alkylbromide enables the synthesis of HMPAM of easily controllable molecular weight [33]. Moreover this functionalization results in a random distribution of hydrophobes along the chains [34]. This variation of the microstructure has a profound impact on the way these polymers associate, and especially on the extent of intramolecular polymer association. Indeed, a simple model proposed by Feng *et al.* [35,36] takes into account the balance between the free energy linked to the surface tension of a block of hydrophobes and the conformational entropy and steric repulsion penalty to form a loop inside a polymer chain. It is found that the probability of intramolecular association decreases when the block size decreases. In this respect, it explains the absence of intramolecular association signature in post-modified PAM.

1.2.2 Molecular structure of telechelic and comb-like hydrophobically-modified polymers and organization in solution

Telechelic associative polymers Telechelic hydrophobically-modified polymers are composed of a hydrophilic backbone bearing hydrophobic blocks at its ends. We make here a distinction between telechelic polymers, where a central polymeric chain bears two non-polymeric end-groups, and triblock copolymers, such as poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide), which are reviewed in [37]. Various types of central chain have been used [7]. However the most widespread chemical system are telechelic PEOs: their polymer chains are mainly composed of ethylene oxide units which are linked to terminating alkyl chains by urethane functions, in the case of HEUR, or without any linker, in the case of α,ω -end-capped PEO. The general molecular structure of telechelic PEOs is described in figure 1.1.

The range of PEO molecular weights used for telechelic PEOs lies between 5,000 and 40,000 $g.mol^{-1}$. The alkyl chain-ends are generally composed of 6 to 20 carbon units. They are dubbed C_x in the following, x being the number of carbon units. Traditionally in the field of APs, the associating units, as the hydrophobic chain-ends for telechelic PEOs, are coined "stickers".

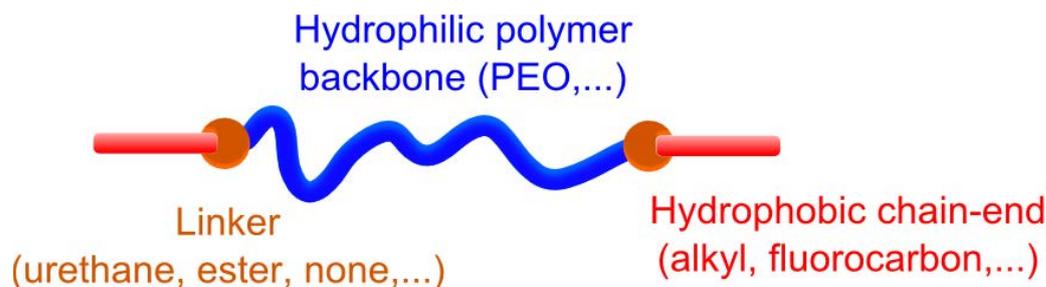


FIGURE 1.1: Schematic structure of a general telechelic associative polymer.

Originated from industrial labs for formulations purposes, HEUR have been the subject of numerous fundamental studies thanks to their relatively simple structure. At very low concentrations, HEUR exist as single molecules in solution; the hydrophobic ends of a chain can also bind together and thus create isolated macromolecular loops [5], especially if the molecular weight of the PEO chain is low [13]. Then, for an initial critical concentration, chains start to associate by pairs, trimers, . . . [38] Above a particular concentration, often referred to as the critical aggregation or micellar concentration [39], HEUR molecules form “flower-like” micelles: their hydrophobic ends are grouped together in a core and their hydrophilic backbones, forming loops, can be seen as petals of a flower. Small angle neutron scattering (SANS) confirms this type of core-shell structure [16, 40, 41] revealed by a low scattering length density due to the alkyl core and a higher scattering length density due to the poly(ethylene oxide) corona. At low polymer content ($< 10g.L^{-1}$), concentration has almost no influence on the size of the hydrophobic microdomains: fluorescence experiments performed by Yekta *et al.* [42], using pyrene or dipyme as a molecular probe, showed that hydrophobic clusters remain unchanged in the low concentration region. The mean hydrodynamic radius of a typical flower-like micelle is evaluated at around $20 - 25 nm$ for a molecular weight $M_w \sim 35,000 g.mol^{-1}$, as measured by pulsed-gradient spin-echo nuclear magnetic resonance (PGSE-NMR) [43, 44] and dynamic light scattering (DLS) [42]. These considerations are valid if the chain-end length is high enough to induce hydrophobic interactions which are sufficiently strong to force HEUR to associate into micelles (valid for a carbon content ≥ 12 carbon units) [40]. Upon increasing polymer concentration, micelles aggregate thanks to the withdrawal of one chain-end from its hydrophobic core and its anchoring into another flower, cf. figure 1.2. This bridging process leads to the formation of multimers of flower-micelles. PGSE-NMR experiments showed that the diffusion coefficient of HEUR decreases with concentration: the size of the aggregates formed by bridged micelles, and its polydispersity, increase continuously with c , and weakly depends on HEUR’s molecular weight [43]. These aggregates can be formed well below the chain overlap concentration c^* [38, 43].

Above c^* , a percolating network of aggregates is created and the viscosity of the solution increases tremendously (see further). A combination of small angle x-ray scattering (SAXS) and SANS experiments handled at high concentrations showed that the hydrophobic cores

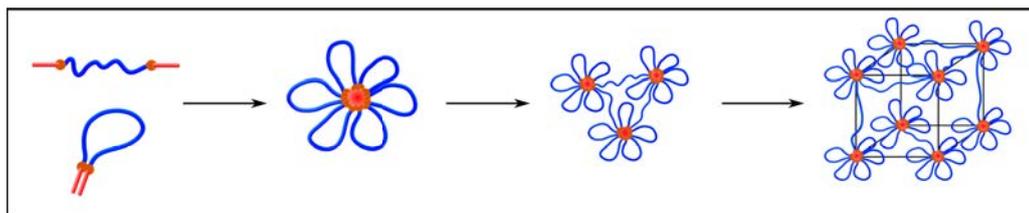


FIGURE 1.2: Schematic representation of the structuration of HEUR with increasing concentration (inspired from Yekta *et al.* [42] and from Grassl *et al.* [5]).

can be described as polydisperse spheres and that the micelles are arranged within the network in a local cubic order [16, 45]. At high concentrations, the aggregation number, *i.e.* the content of hydrophobic moieties in a micelle, increases with polymer concentration [46]. These results are also, at least partly, valid for other telechelic associative polymers with varying types of chain-ends such as fluorinated-HEUR [18, 47] or poly(oxybutylene)-poly(oxyethylene)-poly(oxybutylene) triblock copolymers [48]. Introducing crystallizable end-groups, in poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol)-poly(L-lactide) for instance [49], leads to non-spherical lamellar micelles. Telechelic polymers, although generally neutral, can contain charged monomers in their backbone [50]. Indeed, telechelic associative polyelectrolytes were initially developed by Tsitsilianis *et al.* [50] by end-capping short polystyrene chains to a poly(acrylic acid) and to a poly(*tert*-butyl acrylate) backbone. In addition to the polyelectrolyte nature of their central chains, these associative polymers are different from telechelic PEOs because the polystyrene chain-ends form glassy structures when aggregating together. Gotzamanis *et al.* [51] performed atomic force microscopy (AFM) experiments on a dilute solution of a long poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) end-capped by short poly(methyl methacrylate) blocks, dubbed MMA-*b*-DMAEMA-*b*-MMA. At low pH, this polymer behaves as a cationic telechelic polymer. AFM pictures (figure 1.3) show the existence of hairy aggregates where only one end of the chains is located in the core. The short and charged PDMAEMA middle block seems to prevent the formation of flower-like micelles. End-to-end linear associations of two, three or four macromolecules can also be spotted.

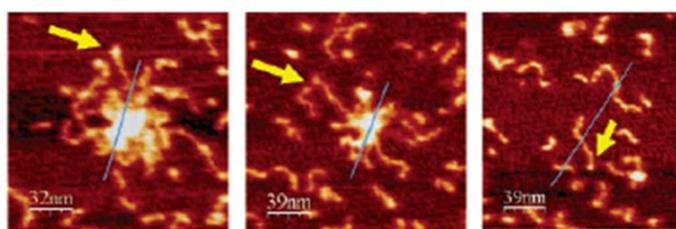


FIGURE 1.3: AFM topography images of a dilute solution of MMA₃₂ – *b* – DMAEMA₂₂₄ – *b* – MMA₃₂. The three pictures show different zones in the solution. Yellow arrows indicate PMMA hydrophobic beads. From [51].

In formulations, HEUR are largely used to suspend latex particles for coatings applica-

tions. Real formulations thus consist in complex mixtures of, at least: HEUR, latex, inorganic pigments and surfactants. Interactions between HEUR and surfactants induce an increase of viscosity with surfactant concentration, followed by a decrease of viscosity at higher loadings, generally above the CMC of the surfactant [52]. The rich but complex interactions of hydrophobically-modified polymers with surfactants are out of the scope of the present study; instead we refer to the review article of Iliopoulos [53]. Whereas HEUR adsorb readily via their hydrophobic blocks onto latex particles, of PMMA for instance, they do not interact with inorganic pigments unless some oligomers are present as dispersing agents [54]. These oligomers adsorb onto the particles and serve as anchoring points for HEUR. Surfactants are known to detach HEUR from suspended particles.

Hydrophobically-modified Alkali-Swellable Emulsions (HASE) HASE are copolymers of methacrylic acid, ethyl acrylate and a hydrophobic macromonomer. The latter, generally introduced in proportion from 1 to 3 mol%, bears a PEO spacer and an alkyl chain, which can both be varied.

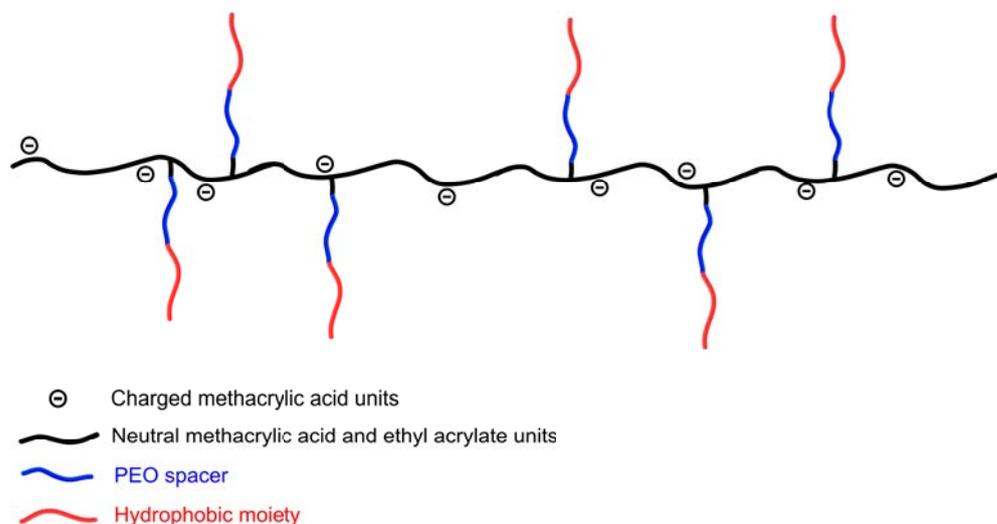


FIGURE 1.4: Schematic structure of a classical HASE at high pH .

Typical molecular weights are $M_w \sim 200,000 \text{ g.mol}^{-1}$. The presence of carboxylic acids in the backbone makes these polymers pH-swellaible. Indeed, after synthesis at $pH = 4$, HASE are in the form of insoluble latexes of a size $\sim 10 \text{ nm}$, resulting from the poor solubility of the backbone and the aggregation of their hydrophobic moieties. As pH is increased, the carboxylic acids are ionized, which leads to a swelling of the latexes and ultimately to their dissolution at high pH [55, 56]. Swelling of the latexes is mainly responsible for the very sharp and large increase of viscosity of HASE solutions from $pH = 6$ [57]. The classical picture is that with the increase of pH, latexes dissolve and large hydrophobic domains appear in solution due to chain association via their hydrophobic moieties.

We should mention here that the general dissolution process of HASE has not been eluci-

dated yet. This is complexified by the observed variable behaviors, depending on the nature of the macromonomer, its number per chain, the carboxylic acid content and the pH of the solution. Indeed, English *et al.* [58] argued that complete solubilization of the latexes may not be reached and that, in that case, swollen latexes govern the rheological response of the solutions even at high pH. This hypothesis is supported by the rheological properties of some solutions of HASE which are very similar to those of crosslinked microgels in suspension in water. Knaebel *et al.* [59] studied a commercial HASE sample at neutral pH: in that case, the degree of neutralization is not sufficient to dissolve the latexes and HASE are present as a colloidal suspension. With increasing concentration, these colloidal particles aggregate with each other, until forming a close-packed structure in the vicinity of the gel point of the solution. At higher concentrations, scattering experiments indicate that the previous liquid-like order disappears: the authors interpret it as the "fusion" of the swollen latexes as they are progressively connecting one another and chains are being solubilized. In the end, a network of physically crosslinked chains is obtained.

In the case of fully solubilized HASE, at extremely low concentrations, both self-associated single polymer chains, termed unimers, and aggregates of a few chains are present, as shown by DLS [60]. Different hypothesis are made concerning the structure of the unimers and aggregates: for instance, Dai *et al.* [60] considered the unimers to have a core-shell structure composed of methacrylate in the shell and various hydrophobic interactions in the core. As for the aggregates of many chains, mixed hydrophobic micelle-like domains are possibly formed [61]. Some authors claim that such domains are composed of hydrophobic macromonomers and/or blocks of ethyl acrylate [62,63]. At higher concentrations, a transient network of polymer chains is formed, whose crosslinking points are micelles of hydrophobes.

Figure 1.5 sums up the effect of pH and concentration of the structure in solution of fully solubilized HASE once in a basic medium and of uncompletely solubilized HASE. Real HASE structuration in solution may be a trade-off between these two pathways.

HASE generally serve for the same coating applications than HEUR, except that HASE are considered to be a low cost solution with disadvantages such as a low film gloss. This is due to the adsorption of carboxylate groups onto the surface of pigments and to the strong hydrophobe interactions in the continuous medium which flocculate the pigment. In his review on the history of associative polymers and their properties in formulations [6], Glass points out that many patents for HASE include, in their design, a crosslinking agent. So, in that case, hydrophobically-modified alkali-swellaable emulsions are microgels composed of both irreversible and reversible crosslinks. This purely industrial formulation (there is no report of academic work on crosslinked HASE) sees its extensional viscosity reduced which results in poor roll and spray applications.

Hydrophobically-modified Poly(acrylamide) HMPAM are copolymers of acrylamide and a hydrophobic monomer, in general a N-alkylacrylamide or a N-alkylphenylacrylamide.

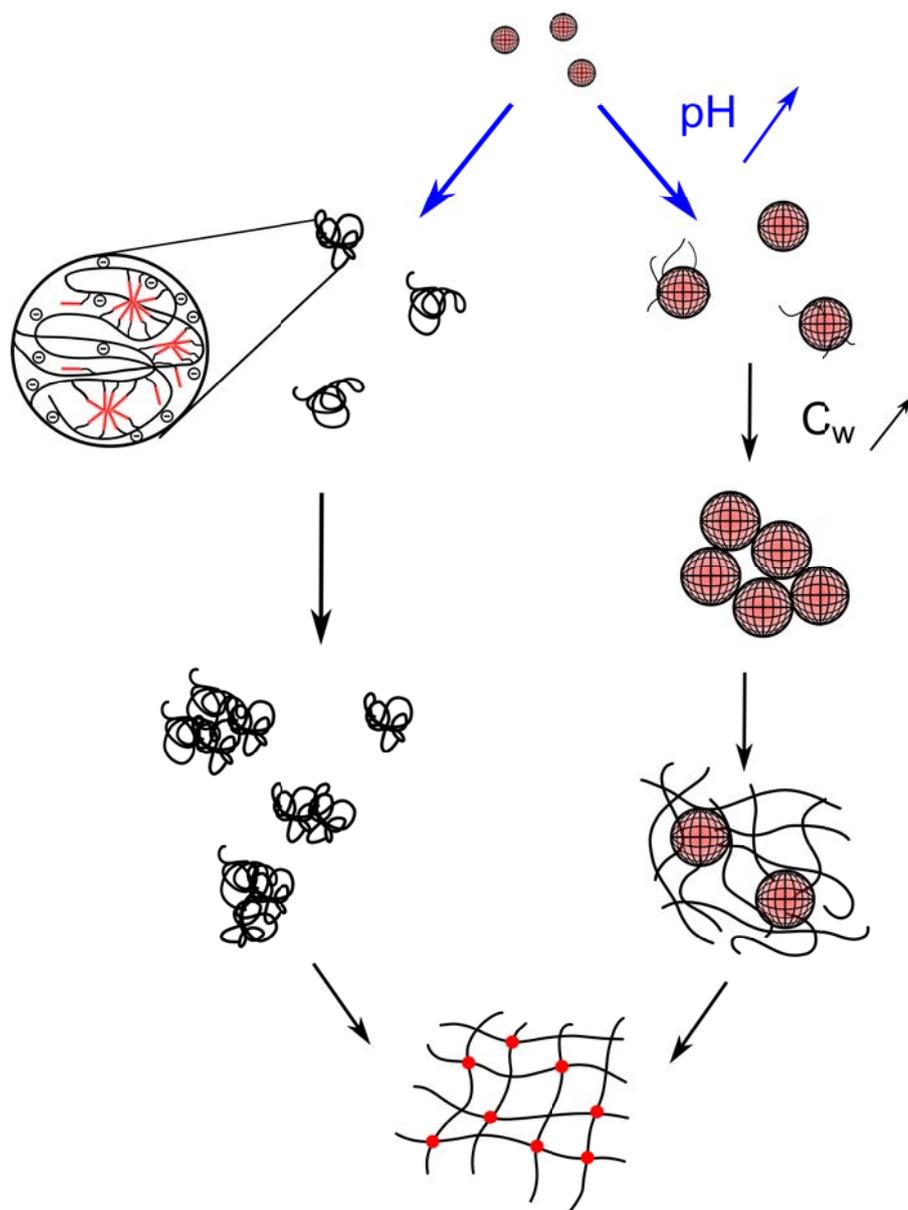


FIGURE 1.5: Representation of the effect of pH and concentration on fully solubilized HASE (left side) and incompletely solubilized HASE (right side). Partly inspired by Knaebel et al. [59].

These neutral associative polymers are efficient thickeners but show solubility issues when using certain amounts of incorporation and/or length of hydrophobic blocks. Contrary to HEUR, the molecular weight of HMPAM can be very high, in the range $M_w \sim 500,000$ to $5,000,000 \text{ g.mol}^{-1}$, providing them with better thickening properties for a lower polymer content. The partial hydrolysis of HMPAM, yielding partially hydrolyzed HMPAM also coined HMHPAM, allows the introduction of carboxylic acids along the polymer backbone and provides this associative polymer with an increased solubility as in the case of HASE.

At very low concentrations, HMPAM form hydrophobic nanodomains through intra-chain association of stickers. However, a study by nonradiative energy transfer [64] between two types

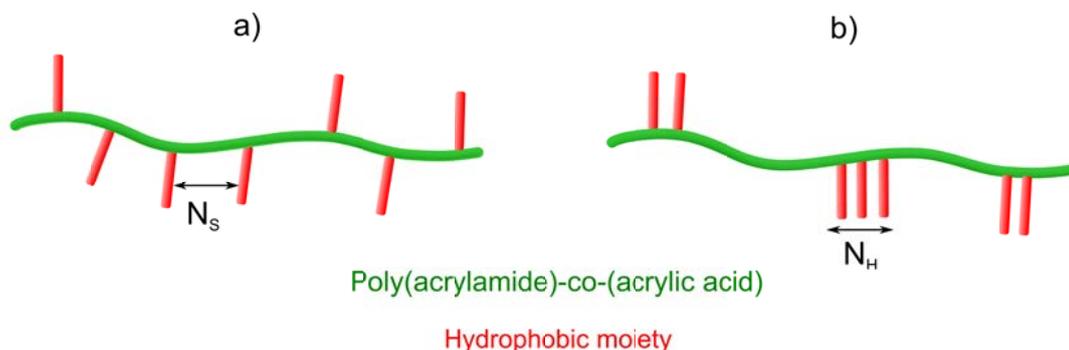


FIGURE 1.6: Schematic view of HMPAM/HMHPAM with two different types of microstructure: a) random, b) blocky. N_S defines the mean number of monomers of acrylamide and acrylic acid between hydrophobic stickers; N_H is the mean number of hydrophobic stickers next to each other and forming a "block".

of HMPAM, functionalized respectively by fluorescence donor or acceptor groups, indicated that interpolymeric association can also exist at very low concentrations, where no viscosity enhancement of the solution is noticeable. Here again, a drastic increase of the viscosity is witnessed above a particular concentration. The microstructure, *i.e.* whether the distribution of hydrophobes along the backbone is blocky or statistical, is controlled by the type of synthesis, as discussed above.

1.2.3 Macroscopic dynamics of telechelic PEO and telechelic polyelectrolytes

The linear rheological properties of telechelic PEO, especially HEUR, have first been described by the seminal work of Annable *et al.* in 1993 [65]. This extensive study involving experiments, theory and simulation has led to some major conclusions, which we will summarize and confront with more recent studies.

Maxwellian-like rheology of HEUR polymers solutions

Solutions of HEUR at sufficient concentrations to form a connected network, in general above 1 wt% (weight percent), have been shown to behave as Maxwellian fluids; their dynamic viscoelastic moduli follow the Maxwell model, consisting of a spring as elastic component and a dashpot as a viscous one. It is a two-parameters model composed of a high-frequency modulus G_∞ and a single relaxation time τ . Although very didactical, this model rarely depicts the complex relaxation processes of most complex fluids, except for wormlike micelles. It should be emphasized that this Maxwellian behavior in HEUR is only found for a given range of frequency, in the vicinity of the moduli crossover. At high frequencies, another relaxation mode, described as a "fast" mode, appears [66]. It has been shown to be related to the local relaxation of the hydrophilic PEO chains [67].

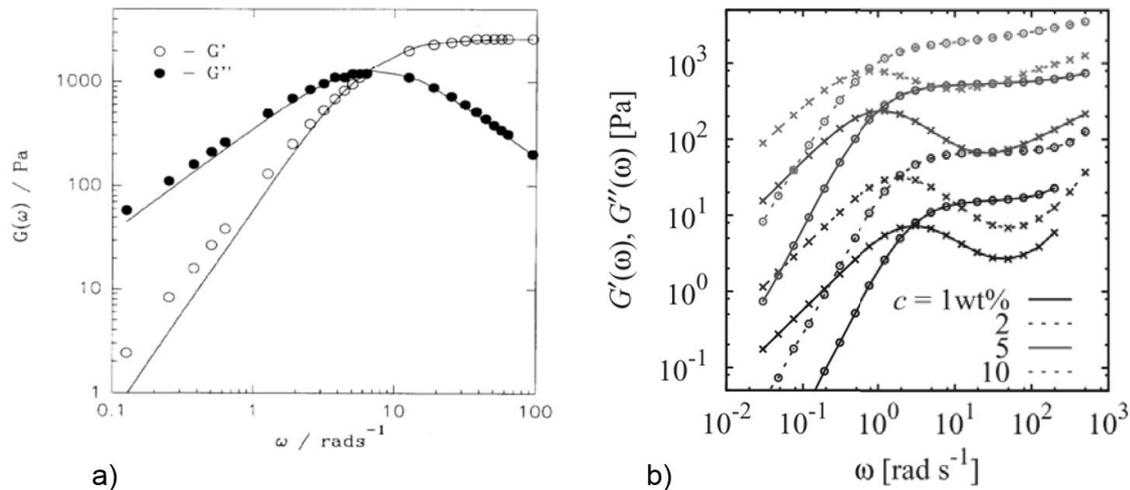


FIGURE 1.7: Oscillatory data for HEUR from Annable et al. [65] superimposed with a Maxwellian fit. Oscillatory data of Uneyama et al. [67] at different polymer concentration.

Microscopic origins of the longest relaxation time

The Tanaka-Edwards model As for the “slow” Maxwellian mode, the single relaxation time τ was originally interpreted as the disengagement time of an hydrophobe from a micellar junction [65], in the framework of the transient network model [68–73]. In this model proposed by Tanaka and Edwards, the disengagement time is related to the activation energy barrier E_m by

$$\tau_{diss} = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1.1)$$

where ω_0 is a fundamental vibrational frequency ($\omega_0 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$) and k is the Boltzmann constant. The full relaxation of the network is controlled by the average lifetime of an hydrophobe in a junction. The relationship (1.1) is experimentally valid as shown in figure 1.8: τ follows an Arrhenian trend with respect to temperature in HEUR [65] and also F-HEUR [19]. The relaxation process is thus thermally-activated and is controlled by association-dissociation dynamics.

In the case $\frac{E_m}{kT} \gg 1$, very few free stickers should be present and the modulus of such a HEUR gel should follow the classical theory of rubber elasticity:

$$G_\infty = \nu kT \quad (1.2)$$

ν is the number of elastically active chains per unit volume. This number is expected to be lower than the polymer concentration because of the loops formed in flower-like micelles, which are elastically inactive. The simple rheology obtained for telechelic PEO seems to be understandable via these elementary concepts.

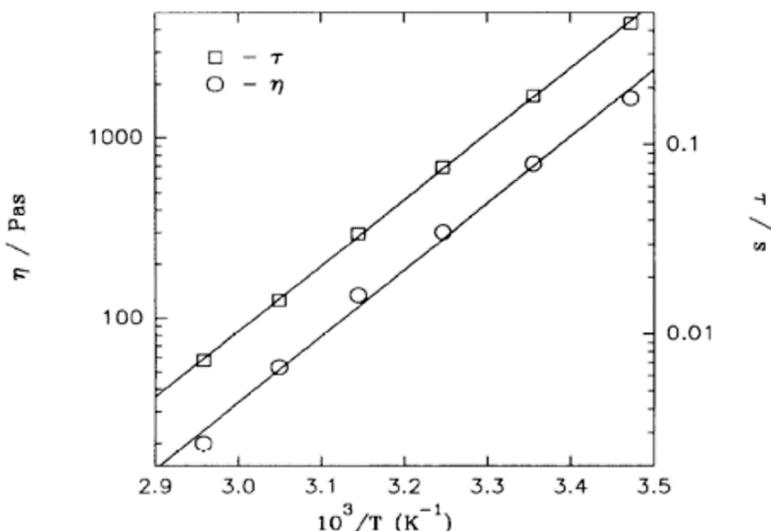


FIGURE 1.8: *The relaxation time and the Newtonian viscosity of HEUR follows an Arrhenius-activated process with temperature (from Annable et al. [65]).*

However, Ng *et al.* [66] remarked the inadequacy between the rheological relaxation times and the hydrophobe lifetime in a micelle, as probed by NMR [74]. Furthermore, τ depends on the polymer concentration and molecular weight, following this scaling law:

$$\tau \sim (cM^{1/2})^{2/3} \quad (1.3)$$

This was also reported by Tripathi *et al.* [75]. Thus τ cannot simply account for the detachment of an hydrophobe from a micelle but must reflect the more complex relaxation process of the transient network.

The "super-chains" model Annable *et al.* already tried to explain the dependence of τ and G_∞ with c , which is not accounted for by the transient network model of Tanaka & Edwards. They supposed it is primarily due to a topological transition from a network made of many loops at low concentration to a network containing many links between micelles at high concentration. The existence of "super-chains", which are long threads of flower-like micelles, is postulated to be valid at low c , and to vanish at higher c in favor of more elastically-active links. Since Annable *et al.* imagined the existence of super-chains, also called "super-bridges", many researchers have invoked them to explain the different rheological behaviors they observed. One way to directly observe these super-chains was brought by Kadam *et al.* [76] who designed telechelic PEOs whose hydrophobic blocks bear polymerizable groups. Once the micelles formed in solution, they could be permanently fixed under UV light. This allowed them to measure the aggregates properties upon dilution in order to avoid excluded-volume interactions, while maintaining their structure. Single micelles, dimers, trimers, and garland-like aggregates, reminiscent of super-chains, can be observed by transmission electron microscopy (TEM). The downside of this method, however, is the unexpected increase of the aggregation number after UV irradiation.

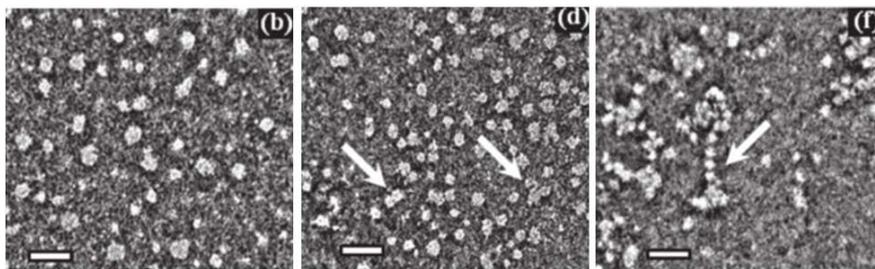


FIGURE 1.9: *Negatively stained TEM images of photocrosslinked telechelic PEOs at 1, 4 and 10 g/L. Databars correspond to 100 nm (from [76]).*

The free path model In 2015, Ianniruberto and Marrucci [77] recalled the validity of equation (1.3) by gathering all the available data onto one master graph (cf. figure 1.10).

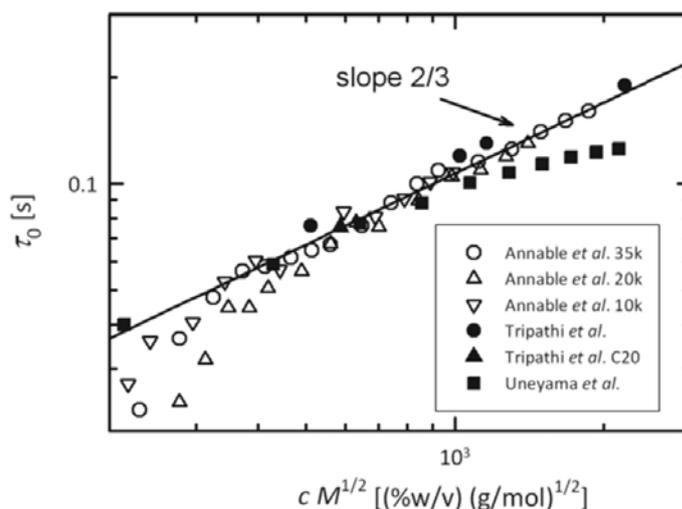


FIGURE 1.10: *Scaling of the relaxation times of HEUR from different studies, gathered by Ianniruberto et al. [77]*

They insist on the fact that the rheological relaxation time should not be confused with the microscopic time of chain disengagement from a micelle. Indeed, the full relaxation of the network rather proceeds in a sequence of detachments than by a unique detachment event, because free chain-ends are rapidly recaptured by neighboring micelles, as postulated by the free-path model [78].

In this model, illustrated in figure 1.11, the free end of a chain can diffuse outside a micelle on a distance roughly equal to the average distance between micellar cores, a . Hence the diffusion coefficient of a chain-end is $D = \beta \cdot a^2$, where β is the detachment frequency of hydrophobes from a micelle. A chain fully relaxes its stresses if free chain-ends diffuse on a

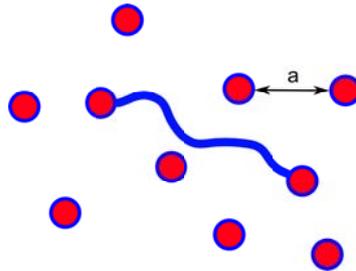


FIGURE 1.11: Illustrative drawing of the free-path model: the circles stand for the HEUR micelles, and one bridging chain is depicted.

distance close to the polymer coil size, *ie.*

$$\tau = \frac{R^2}{D} = \beta^{-1} \frac{R^2}{a^2} \quad (1.4)$$

Assuming $R^2 \propto M$ and $a \sim (\frac{c}{M})^{-1/3}$, because a is linked to the micelle number density and hence to the molecule number density, the authors find the scaling law (1.3) again. Thus rheological relaxation is reached after multiple association-dissociation events. At very low concentrations and molecular weights, experimental data of figure 1.10 deviate from the scaling-law: in these conditions, τ drops down to values closer to β^{-1} , *ie.* relaxation happens in a single detachment event.

Deviations from the Maxwell model

Deviations from a pure Maxwell model occur for relatively high concentrations of HEUR and F-HEUR [19]. This is correlated with a violation of the scaling law (1.3), for $c > 5$ wt% [67]. In the high concentration range, the high density of the network implies a coupling between the association-dissociation dynamics and the spatial correlation of micellar cores: highly functional micelles bridge in an anisotropic fashion because it is easier for one looped chain in a micelle to connect to a neighboring micelle which is already bridged to the former micelle. At lower concentrations, a sparse micellar network gives an isotropic bridging pattern thanks to the small functionality of the micelles and the existence of super-chains which allows to link remote micelles together. This sparse network model reproduces the single Maxwellian dynamics, which, apart from the evoked limits, remains the main rheological signature of telechelic PEO. It should be noted that entanglements are not expected with the usual molecular weight HEUR in the experimental range of concentrations. One convincing proof is the almost single relaxation process encountered in HEUR which is different from the multiple modes relaxation process due to topological interactions in entangled polymer systems [79, 80].

To conclude with theoretical considerations about the linear rheology of HEUR, it should be mentioned that even if the transient network model does not predict correctly the influence of polymer concentration on τ , it does anticipate the relaxation process to be thermally activated and can explain the Maxwellian behavior.

Influence of the size and nature of the hydrophobic block As pointed out by Annable *et al.* [65], the rheological relaxation time τ depends on chain-end length in an exponential fashion: the longer the hydrophobic block is, the longer τ is, as seen in figure 1.12.

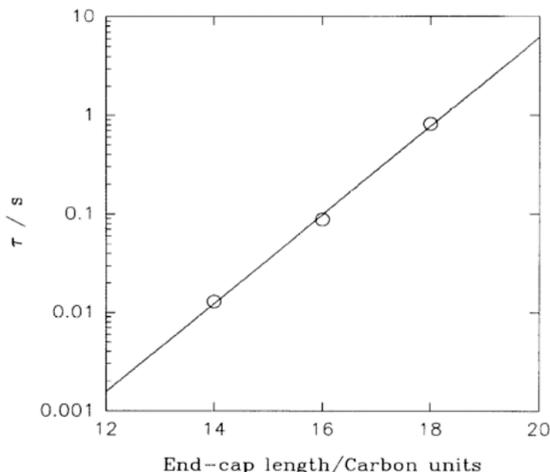


FIGURE 1.12: *b*) Relaxation time as a function of the number of carbon units in a chain-end for HEUR (from Annable *et al.* [65]).

This is also valid for the activation energy: for a C16 HEUR, the activation energy is $E_a \sim 70 \text{ kJ.mol}^{-1}$, and goes down to 42 kJ.mol^{-1} for a C12 HEUR.

Modifying the structure of the blocks impacts the viscoelastic properties. Dendronized-HEUR (DHEUR) [21] with blocks composed of one, two or three C10 chains show a large increase of the relaxation time of at least 4 orders of magnitude between a one-chain, or dendron, DHEUR and a three-dendrons DHEUR. Indeed for a bridging chain to fully relax, all the dendrons must escape from the micellar cores which takes longer amounts of time and slows down dynamics as in the case of longer hydrophobic blocks. The high-frequency modulus G_∞ also increases with the number of dendrons, yet less strongly than the relaxation time. If the aggregation number, *i.e.* the number of hydrophobes present in a micelle, is considered to be constant, then a three-dendrons DHEUR polymer must form less loops and more bridges between micelles than a one-dendron DHEUR; it thus forms more elastically-active links, hence the increase of G_∞ .

When increasing the hydrophobicity of the end-block by incorporating fluorinated chain-ends in F-HEUR, τ can reach values of the orders of minutes [19] whereas in HEUR it is limited to a few seconds. Similar to HEUR, τ in F-HEUR increases as the length of the fluorocarbon group raises [20]. More interestingly, G_∞ does not seem to change when using a $(CF)_8$ instead of a $(CF)_6$ which indicates that the crosslinking density remains constant. One must pay attention to the chemical differences between various F-HEURs to compare their behaviors: the F-HEUR of Xu *et al.* [20] have higher moduli and lower relaxation times than in the study of

Cathébras *et al.* [19] The latter attribute it to the presence of a long hydrocarbon spacer of 22 carbons between the fluorinated ends and the central chain. Asymmetric telechelic PEO [81] (an alkyl group on one side and a perfluorocarbon with an alkyl spacer on the other side) show stronger moduli than their symmetric counterpart, for $c > 3$ wt%. It is thought that an asymmetric chain prefers to be bridging two micelles rather than looping in one micelle, where the two chain-ends are close to each other. Indeed, hydrogenated groups have a poor affinity for fluorinated ones. This partial segregation leads to an increase of the number of elastically-active chains which, according to the theory of rubber elasticity, should account for the observed modulus rise.

Influence of the polyelectrolyte nature of the central chain We extend the comparison of linear rheology to non PEO-based telechelic associative polymers, and especially those whose central chain is a polyelectrolyte. For instance, a poly(acrylic acid) functionalized by small polystyrene (PS) chains shows very high moduli in relatively low concentrated solutions [50]. Furthermore, the linear domain is very short because chains are totally stretched by repulsion of the charges they bear. The relaxation times are long (out of the experimental range in oscillatory measurements) due to the very high hydrophobicity of the polystyrene chain-ends. However the activation energy is quite small, $E_a \sim 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [82], although the PS chains are composed of 23 styrene units. It is believed that the strong stretching of the coils weakens the micelles

1.2.4 Macroscopic dynamics of comblike associative polymers

As a smooth evolution from telechelic PEO, the linear rheological properties of comblike associative PEO have been studied. They do not exhibit a single relaxation process as witnessed by the wide time distribution from their relaxation spectrum [83, 84]. The influence of the global architecture of the chains, independently of the chemical nature of its constituting elements, plays a major role in the relaxation process of associative polymers.

Linear rheology of HASE solutions

HASE are generally far from having Maxwellian dynamics. The elastic modulus G' and the loss modulus G'' rather exhibit power-laws at intermediate angular frequencies ω and have close values [85]; a plateau modulus is sometimes detected at higher frequencies [86, 87]. At long times, a terminal regime, where $G'' > G'$, often appears but the dependence of the moduli on ω can vary from one system to another. The critical gel behavior [88], often encountered at intermediate frequencies (see figure 1.13), underlines the presence of a significant elastic behavior in this timescale.

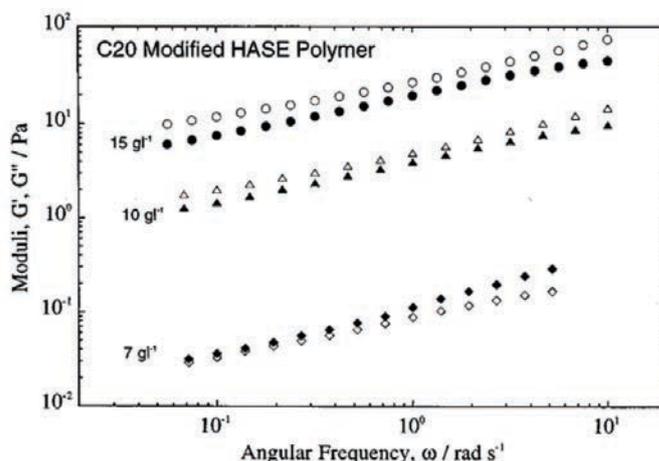


FIGURE 1.13: Frequency sweeps for C20 HASE at different concentrations from English *et al.* [58]; open symbols: G' , filled symbols: G'' .

Influence of the hydrophobic group The elastic modulus increases with increasing carbon content [58, 87] thanks to a higher number of crosslinking micelles in the network. For smaller hydrophobes, the rheological profile of HASE gets closer to the general trend of the Maxwell model (high-frequency modulus, characteristic time at the moduli's crossover) despite the wide G'' and a delayed terminal regime [89, 90]. The effect of the structure of the hydrophobic macromonomer (linear, slightly branched, highly branched...) has rarely been studied [22]. It was recently found [90] that linear rheological data of some HASE with differently shaped hydrophobes collapse onto a single mastercurve (see figure 1.14), suggesting that the architecture of the hydrophobes has little effect on the relaxation times distribution.

Influence of composition Abdala *et al.* [86] systematically varied the methacrylic acid (MAA) content of the backbone and found that both moduli increase with increasing MAA incorporation, but the properties do not seem to be enhanced beyond 35 %mol/mol. More surprisingly, the characteristic relaxation time is longer for lower MAA contents, along with a critical gel behavior and no high-frequency modulus. The authors attribute it to the smaller hydrodynamic sizes of these low-MAA HASE induced by a lower hydrophilicity of the backbone. Thus the accessibility of hydrophobic groups is reduced, which would lead to the formation of swollen microgel-like aggregates instead of a true solution of associative polymers. In that case, the relaxation is driven by the deformation and diffusion of the particles.

Concerning the degree of ethoxylation, *i.e.* the length of the PEO spacer between the hydrophobic macromonomer and the backbone, it has a non-monotonic influence on the viscoelastic properties of the solutions [57]. In the study of Tam *et al.* [91], as the EO content raises, G' and τ increase until about 30 EO units and decrease for higher contents. In the absence of a PEO spacer, the hydrophobes cannot associate together because of the rigidity of the polyelectrolyte backbone. At higher EO content, hydrophobes from different polymer

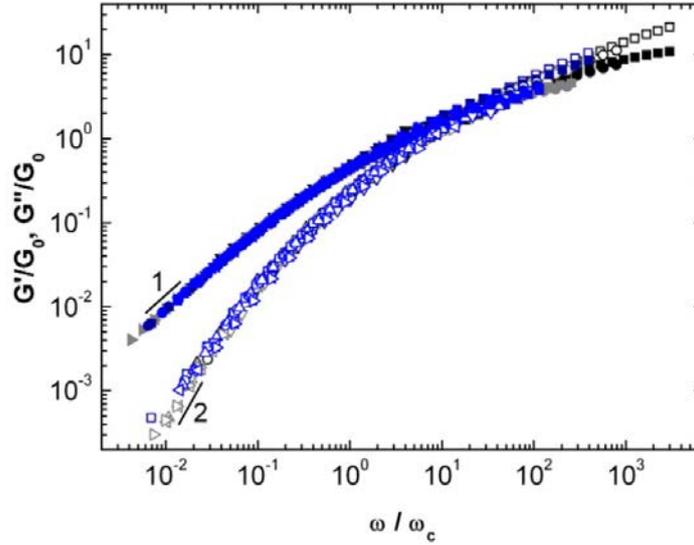


FIGURE 1.14: *Reduced elastic and loss moduli as a function of reduced frequency for HASE comprising a mixture of linear C16 and C18 groups (black and grey data points) and for HASE with branched groups of 16 carbons (blue data points), at different concentrations and temperatures, from [90]*

chains can associate and form micellar junction points which contribute to the elasticity of the structure. However, for a too long PEO spacer, intramolecular associations are facilitated thanks to the higher flexibility of the spacer, and G' and τ plummet.

Linear rheology of HMPAM and its polyelectrolyte derivatives.

The linear rheology of HMPAM is Maxwell-like at low frequencies but shorter relaxation processes are also involved [27, 92, 93].

It is noteworthy that oscillatory data of HMPAM are sometimes studied for concentrations at which chains of poly(acrylamide) of equivalent molecular weight are entangled [93]. In that case, the transient network model cannot be invoked anymore to get molecular insights of the relaxation process. Instead, the theory of *sticky reptation* [94] was developed to take into consideration the influence of entanglements on dynamics.

This theory considers two main relaxation processes: one at high frequencies, due to the detachment of pair-associated stickers, the other one due to the disentanglement of a chain from its tube and accounting for the long-time dynamics. The characteristic relaxation time of this slow process reads

$$\tau_{slow} \simeq \left(\frac{N}{N_e}\right)^{1.5} \frac{2S^2\tau_{diss}}{1 - 9/p + 12/p^2} \quad (1.5)$$

where N is the number of monomers per chain, S is the number of stickers per chain, p is

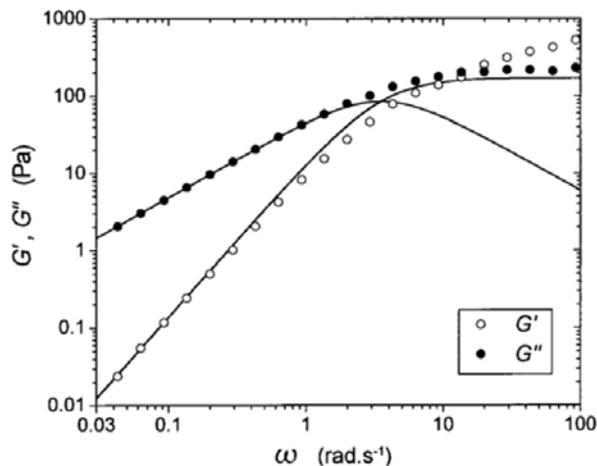


FIGURE 1.15: Frequency sweep experiment from ref. [93] on a solution at 5 wt% of HMPAM with a 2 mol% incorporation of *N,N*-dihexylacrylamide, $N_H = 7$, $M_w \simeq 160,000 \text{ g.mol}^{-1}$. The lines indicate the best Maxwell fit of the data.

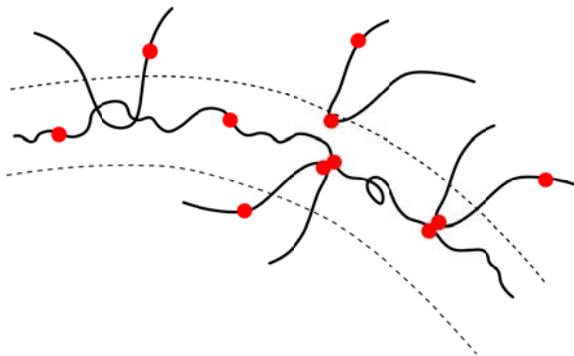


FIGURE 1.16: Schematic representation of an entangled chain of multi-sticker associative polymers. The dashed lines represent the reptation tube created by topological constraints from neighboring chains (inspired from [94]).

the average fraction of stickers that are associated at a given time, and τ_{diss} is the association lifetime. At high frequencies, $\frac{1}{\tau_{diss}} < \omega < \frac{1}{\tau_e}$, where τ_e is the Rouse time of the entanglement strand, the plateau modulus obeys

$$G_1 \simeq cRT \left(\frac{p}{N_S} + \frac{1}{N_e} \right) \quad (1.6)$$

with c the polymer concentration, R the perfect gas constant, N_S the average number of monomers between stickers and N_e the average number of monomers in an entanglement strand. For $\omega < \frac{1}{\tau_{diss}}$, the stress arising from the stickers relaxes and the plateau modulus comes down to the one of a system of identical chains without stickers:

$$G_2 \simeq cRT \left(\frac{1}{N_e} \right) \quad (1.7)$$

The global and complex relaxation profile is summed up in figure 1.17.

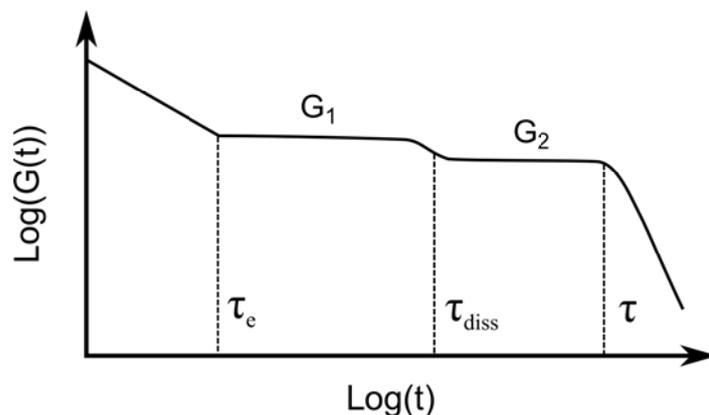


FIGURE 1.17: Schematic of the time-dependent relaxation modulus in the framework of the sticky reptation model.

In the entangled regime, the evolution of the high-frequency modulus with concentration is similar to non-associative entangled polymers [93]. Assuming $N_e \propto c^{-\frac{5}{4}}$ in good solvents, $G_2 \propto c^{\frac{9}{4}}$ and $\tau \propto c^{\frac{15}{8}}$; these scaling laws are indeed found for neutral entangled HMPAM, as predicted by the theory.

In the semi-dilute regime of concentration, when chains are not entangled yet, the *sticky Rouse model* [95–98], and its extensions, is more apt to describe the dynamics of multi-stickers associative polymers. The original model makes the hypothesis that chains are made of many “sticky” monomers which can associate by pairs, although many hydrophobe-based associative systems in solution micellize to create junctions. One main result is the increased effective lifetime of a bond if the association energy is high: if two stickers dynamically detach from each other, they will immediately reattach together given the few non-associated stickers available in their neighborhood. This will delay any topological rearrangement of the network which would enable its full relaxation; thus, the dynamics is slowed down. Semenov and Rubinstein originally assumed a Maxwellian behavior in the low-medium frequency region with the existence of only one plateau modulus, above the overlap concentration. Actually, a broad profile of G'' is obtained in the unentangled semi-dilute regime [99]; only experiments for samples with a very blocky distribution of hydrophobes are presented in the HMHPAM literature. This may induce a distribution of sticker strengths, not compatible with a single relaxation time.

An analytical theory developed by Indei *et al.* [98] predicts the viscoelastic response of polymers carrying many stickers. When the association rate is larger than the dissociation rate [98, 100], the full relaxation of such chains is a very slow process, but subparts of the chains can still relax by association/dissociation dynamics. The resulting spectra differ from Maxwellian behavior by a broad zone which pushes away the terminal regime from the plateau zone. This *associative Rouse mode* is assumed to be a distinctive feature of comb-like associative polymers.

Influence of the microstructure For HMPAM (and derivatives) synthesized by micellar polymerization and using N,N-dihexylacrylamide as hydrophobe, the blockier the repartition of hydrophobic groups is, the higher G_∞ and the longer τ are [92,99]. However, Castelletto *et al.* [101] reported an opposite trend for G_∞ in HMPAM bearing N,N-dipropylacrylamide groups; τ was found to be relatively independent of N_H . It was explained that for identical hydrophobe content, a HMPAM with a higher blockiness has a lower density of hydrophobes and thus a lower density of transient crosslinks. This could explain the fall of G_∞ with N_H , only in the case of N,N-dipropylacrylamide hydrophobes. When using a longer hydrophobic moiety such as N,N-dioctylacrylamide, the influence of N_H was not decorrelated from that of the hydrophobe content, thus its impact on G_∞ could not be determined; also, no trend of τ could be detected. The interpretation of these differences about the effect of N_H on several HMPAM remains therefore elusive. *However, all data agree on the fact that an increase in hydrophobe content enhances the high-frequency modulus and slows down the dynamics.* Although N,N-disubstituted acrylamide derivatives such as dihexylacrylamide are homogeneously incorporated with the degree of conversion, it does not imply that the microstructure is independent on conversion too. Indeed, HMPAM with the same hydrophobe content and same N_H but for different degree of conversion differ in their rheological response [32, 92]. A low conversion sample has a higher plateau modulus and longer relaxation time; this correlates with a higher mean size of hydrophobic blocks along with a narrowing of the size distribution.

Influence of charged monomers The presence of unscreened charges along the polymeric backbones expands the coils by electrostatic repulsion [102, 103]. In the case of non-associative polyelectrolyte, this leads to greater hydrodynamic radii and a greater viscosity enhancement at lower concentrations. Similarly, for polyelectrolyte HMPAM, very strong thickening can be obtained for concentrations which are well below the chain overlap concentration. The terminal regime is delayed in agreement with the sticky, or associative, Rouse model. Moreover, electrostatic repulsion, not taken into consideration in these models, should also account for the observed broad relaxation behavior.

Influence of salt For HMHPAM or other polyelectrolyte derivatives of HMPAM, the influence of salt on the linear rheological properties is rather tenuous. In a concentration regime corresponding to the semi-dilute one for PAM, G' and G'' slightly decrease in a NaCl 0.1 M solution for AMPS-containing HMPAM [104] whereas the crossover frequency does not change. In the entangled regime, no difference in G' , G'' could be noticed between a NaCl 0.1 M solution and pure water. In this regime, the mesh size of the network and the dynamical properties are mainly controlled by chain entanglements. Thus the charge-screening induced-coil collapse, which would occur at lower concentrations, does not affect the rheological properties in this regime.

Influence of temperature In the regime where chains are entangled, a higher temperature reduces the relaxation time but does not modify significantly the slow relaxation modulus for N,N-dihexylacrylamide-containing HMPAM [92, 105]. This is in agreement with the sticky reptation model which postulates that this modulus is only accounted for by physical entanglements. However, for the same polymer concentration, a solution of PAM displays a modulus almost ten times lower than for a HMPAM containing 2 mol% of hydrophobes [105]. This could be explained by the partial efficiency of entanglement: only a fraction of chains in contact form points of effective constraints. Hence, the hydrophobic stickers may help improving the entanglement efficiency. In N,N-dipropylacrylamide-containing HMPAM [101], the slow relaxation time is independent of temperature whereas the plateau modulus decreases with T . The polymer concentrations may be too close to the entanglement concentration to display efficient enough entanglements in addition to a weak hydrophobic moiety, which could account for the deviation from the results of Caputo *et al.* [105]. For longer and thus stronger hydrophobes, similar results than with N,N-dihexylacrylamide are found.

To put it in a nutshell, relaxation profiles of comblike associative polymers are broader than for their telechelic counterpart. This could be attributed to a wide distribution of hydrophobe types (size distribution, different hydrophobic monomers and geometries, . . .), to the formation of strong junctions made of multiple chains and stickers, to the presence of chain entanglements, to chain polydispersity, and to microgel-like dynamics (for HASE emulsions).

1.2.5 Behavior under flow of associative polymers based on micellization

In this part, we first briefly discuss the main non-linear rheological features common to most associative polymers. The relationship between the structure and flow properties of associative polymers based on micellization will then be studied. *In order to avoid repetitions with the previous part, we choose to emphasize our work on some particular aspects only: the conclusions about the behavior of G_∞ and τ with different molecular parameters may be related to the behavior of the low-shear viscosity.*

The original aim of associative polymers is to enhance the viscosity at low polymer content [6]. Until the 1980's, one common way to thicken formulations was to add polymers of very high molecular weight which would be entangled in solution. However, the dissolution process of such solutions is painful and long polymer chains are sensitive to shear-induced degradation, among other types of degradation. Moreover, overdeveloped elasticity, proper to entangled polymers, is detrimental to many applications; it provokes, for instance, increased spatter in roll applications [106].

Most types of flow of formulations in industrial processes contain both extensional and shear components. Pure shear flow has been extensively characterized for associative polymers via classical rotation rheological experiments. The shear viscosity of APs often presents a Newtonian plateau at low shear rates, shear-thickening at intermediate shear rates and shear-thinning

for high shear rates (cf. figure 1.18). This is exactly the case for telechelic PEO [37,65,107,108] and HMPAM [93]. HASE generally only exhibit shear-thinning [58,89,109] in the experimentally available range of shear rates.

The unique shear-thickening behavior is thus encountered in telechelic PEO and HMPAM but generally not in HASE. One shared feature is its decrease in intensity with increasing polymer concentration, until its total disappearance for high polymer content. The proposed explanations for the origin of shear-thickening in associative polymers will be studied further in this review. As for shear-thinning, in dilute polymer solutions, several causes [110] have been proposed, among which finite extensibility of the chains [111] and excluded volume interactions [112] are the most important. In associative polymers, the cause for shear-thinning is instead related to the enhanced rate of detachment of the hydrophobes from their micelles [69], as witnessed by the decrease of the relaxation time with shear in parallel superposition rheology [58,87,113] and to the resulting fragmentation of the transient network [114–116]. In HEUR, flower-like micelles remain relatively unchanged under flow: only the bridging chains tend to elongate and detach from the micelles at high shear rates [114,117].

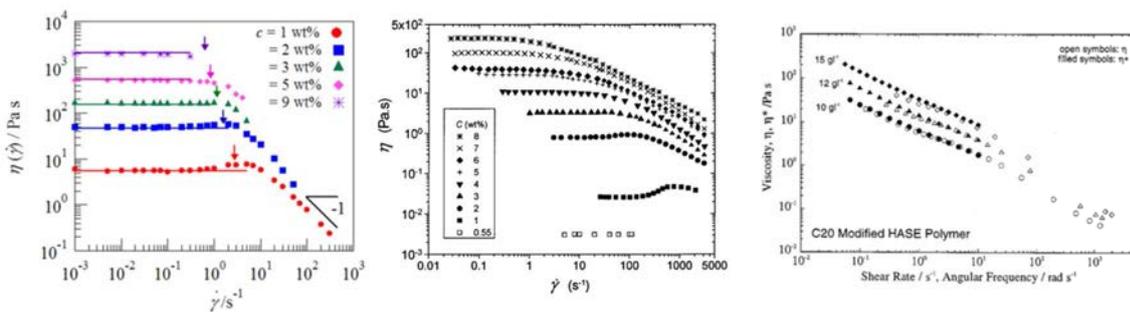


FIGURE 1.18: Typical flow curve profiles for HEUR [117], HMPAM [93] and HASE [58], for various concentrations.

The different concentration regimes

Rotation experiments in the linear regime provide a measure of the zero-shear viscosity, which directly characterizes the thickening behavior of the dilute or concentrated solutions.

The viscosity profile of HMPAM as a function of concentration allows observing the different concentration regimes, from the dilute one to the entangled one (cf. figure 1.19). As discussed previously, a blocky microstructure induces intramolecular association. The latter are responsible for the observed viscosity loss compared to an equivalent non-associative polymer at low concentrations [27,92].

One key point to be debated is the concentration onset of viscosity enhancement (we call it c_η) which is the concentration above which the viscosity of the associative polymer solution

departs from that of equivalent unassociative polymers. For HMPAM produced by micellar polymerization [93,118], c_η was observed to be constant whatever the hydrophobe content or hydrophobic block length, N_H .

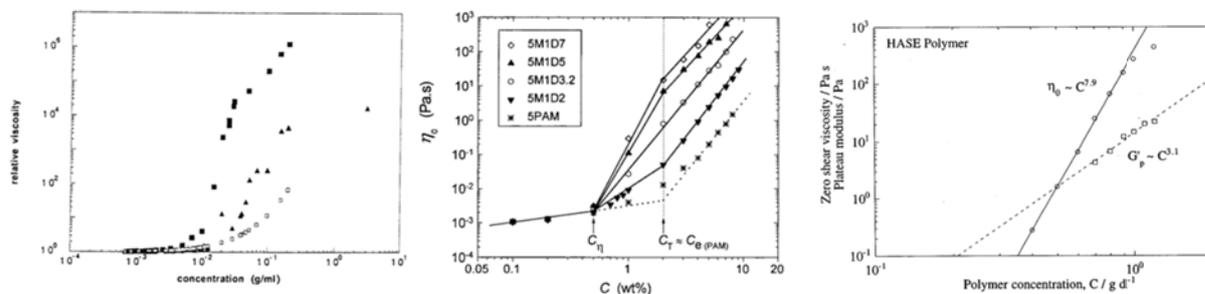


FIGURE 1.19: Viscosity as a function of polymer concentration for HEUR [16] (relative viscosity), HMPAM [93] (Newtonian viscosity) and HASE [89] (zero-shear viscosity).

Moreover, this value corresponds to the overlap concentration c^* of PAM of similar molecular weight: it is deduced that overlapping chains can connect above c^* , and form a transient network which contributes primarily to the gain in viscosity, independently of the strength of the hydrophobic groups. However, François and coworkers [16] observed a decrease of c_η with higher carbon contents for their randomly functionalized HMPAM. Intrinsic viscosity measurements led them to understand that intermolecular aggregation in the dilute regime was responsible for the trend of c_η with varying hydrophobic moieties. In the case of the blocky HMPAM, additional intramolecular association yields an increase of c_η which, in parallel to its aggregation-mediated decrease, may lead to a compensation of the two effects and explain the results of Regalado *et al.* [93] The work of Shashkina *et al.* [119] shows that the sharp increase of viscosity above c_η is mainly due to the increase of the concentration of hydrophobic domains; the average size of one domain remains basically unchanged. Thus, an adequate picture could be that chains of neutral comblike-modified polymers, especially HMPAM, start to aggregate together at $c < c^*$; this aggregation depends upon the strength of the hydrophobes, thus on their length. The increase of hydrophobic domains formed with rising concentration can already lead to substantially enhanced viscosities even below c^* . If intra-molecular associations are present, hydrophobic domains are still formed but many of them do not contribute to the increase of viscosity.

In the vicinity of c^* , intramolecular association is no more favored because neighboring chains are close enough to each other so that they would lose conformational entropy if they associated intramolecularly, with no gain in free surface energy. That is why, depending on the microstructure of the polymers, the following relation should always hold: $c_\eta \leq c^*$.

For charged HMPAM, the situation is different: for a polyelectrolyte, c^* is extremely small, and c_η appears well above c^* for polyelectrolyte HMPAM [99]. This is due to electrostatic re-

pulsive interactions which prevent the chains from associating with each other. More precisely, an increase of charged monomers leads to a decrease in the number of hydrophobic domains in the solution [120] but comes with an increase of polymer coils dimensions. For the same reasons, no signature of intramolecular associations is detected and the viscosity enhancement happens for lower concentrations than for neutral HMPAM.

The case of HASE differs in that the viscosity transition can either be associated with the chains overlap concentration [121] for fully solubilized HASE or to the close-packing concentration [59] of the swollen particles for uncompletely solubilized HASE.

For telechelic PEO, the onset of viscosity enhancement depends on the length of the hydrocarbon group [16]. A solution of C18 modified PEO witnesses a drastic increase of its viscosity below c^* . This is in accordance with the formation of clusters of flower-like micelles which give rise to the observed gain in viscosity. For shorter hydrophobic chain-end, the flower model may not hold anymore and cluster formation is delayed. Anyway, at c^* , the chains can form a transient network. Introducing charges on the central chain in telechelic PEO also reduces the overlap concentration and yields a better viscosity enhancement for lower polymer concentrations [82, 122].

Influence of the molecular architecture of chains and hydrophobic groups

The most a priori obvious tunable parameter to modify the viscous properties of a solution of associative polymers is their molecular weight and its distribution. For telechelic PEO, the Newtonian viscosity has an optimum [13, 38] with M_w . At low M_w , both hydrophobic chain-ends can interact together and form intra-association resulting in polymer coil collapse: this potentially leads to a phase separation and thus to poor viscosity enhancement [14]. Increasing the PEO chain length tends to avoid this pitfall but also progressively decreases the effective concentration of hydrophobic groups in the solution, thus negatively impacting on the viscosity [123]. The broadness of the molecular weight distribution, occurring in HEUR obtained by step-growth polymerization, is responsible for lower viscosities and the absence of shear-thickening compared to uni-HEUR [15]. In HASE, increasing the molecular weight enhances the shear viscosity thanks to a higher total hydrocarbon content in the solution and possible chain entanglements [124].

As evoked in the previous part, there is an optimal size of the ethylene oxide spacer in HASE, with respect to the viscosity, which is approximately of 30 EO units [91]. The impact of the urethane coupling unit on the viscosity of HEUR solutions is less clear [65, 107]; one particular linker, isophorone diisocyanate, seems yet to be a leading choice thanks to its good resistance towards hydrolysis and its low hydrophobicity. It can also be pointed out that the presence of internal hydrophobes [107] in step-growth synthesized HEUR certainly leads to intramolecular associations responsible for a decrease of viscoelastic properties.

In all cases, a longer or bulkier hydrophobic group is responsible for a dramatic increase in viscosity [21, 22, 27, 58, 65, 87] provided intra-associations have been minimized. This is associated with stronger hydrophobic interactions inside the micelles and thus higher activation energies. In HEUR, the activation energy brought by one carbon unit is $\sim 0.9 kT$. For HASE, a lower value ($\sim 0.6 kT$ /carbon unit) is found.

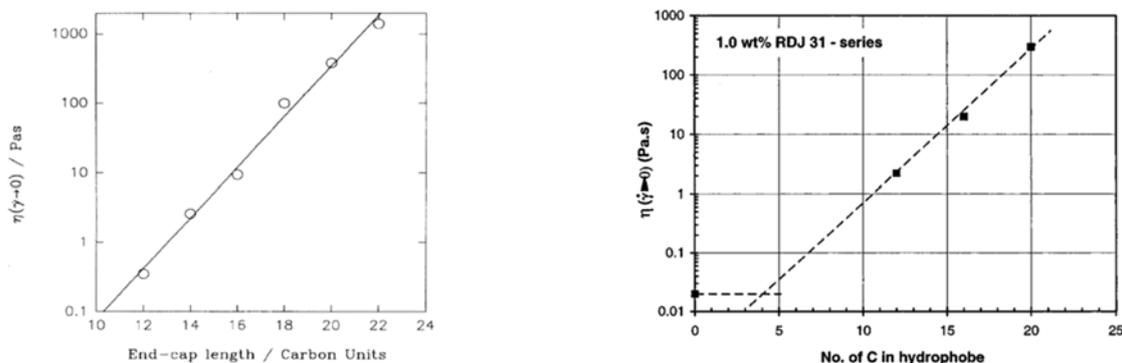


FIGURE 1.20: a) Effect of chain-end carbon content on the Newtonian viscosity in HEUR ($M_w \sim 35,000$), from [65], b) in HASE ($M_w \sim 200,000$) from [87].

The origin of this difference could come from the negative impact of the EO spacer on the hydrophobicity of the sticker in HASE and the positive impact of the urethane linker on the hydrophobicity of HEUR chain-ends. It may also be related to different structurations upon association: the existence of intra-associations, which do not contribute to the viscosity, is more likely to happen for HASE than HEUR at these polymer concentrations. Using more hydrophobic groups such as perfluoroalkyles leads to higher activation energies [19] ($E_a \sim 130 kJ.mol^{-1}$, *i.e.* $2.8 kT$ per carbon unit if we consider the hydrocarbon spacer in addition to the perfluorocarbons) and increased viscosities. A sharp increase of the stress with the applied strain, coined strain-hardening [125, 126] was found for F-HEUR. It is attributed to a strong resistance to strain from the chains, which are stretched outside their linear elastic domain. This effect is greatly enhanced in fluorinated associative polymers compared to hydrocarbon-based ones because the strong hydrophobicity of their interaction extends their relaxation times, so that the dynamics is considerably slowed down. Nonetheless, strain-hardening also happens in other associative polymers in non-linear stress relaxation and oscillatory flow experiments. This is even considered to be the most general non-linear rheological feature of associative polymers [127].

Adding salt: from charge screening to hydrophobicity enhancing

In polyelectrolyte associative polymers, the effect of salt is quite rich because it acts on both electrostatic and hydrophobic interactions. On one hand, added salt screens the repulsions between charged monomers and contributes to a decrease of polymer coil size and thus of viscosity in dilute solutions. On the other hand, dissolving salt into water tends to decrease the polarity of the solvent, an effect called “salting out”. In this way, hydrophobic interactions are enhanced. Consequently, in dilute solutions of polyelectrolyte HMPAM adding salt leads to a

viscosity decrease because of electric charge screening, coupled with intramolecular associations activated by the increased hydrophobicity [104,128]. In the semi-dilute regime, the viscosity first decreases with the concentration of added salt but then rises at higher NaCl content, because of stronger intermolecular associations. In HASE, the addition of salt only induces a reduction of the viscosity [129], whose intensity is proportional to the hydrophobe length. As half of the backbone of HASE is generally composed of methacrylic acid, the coil collapse due to charge-screening is very strong and intra-association is reinforced; inter-associations are not enhanced in that case because of the fast collapse of the chains.

Shear-thickening is usually not detected in solutions of post-functionalized HMPAM in pure water [35,128] contrary to HMPAM synthesized by micellar polymerization [92]. However, experiments handled in NaCl 0.1 M indicated both an increase of Newtonian viscosity and a substantial shear-thickening for post-functionalized HMPAM. The action of salt is somewhat similar to the increase of a hydrophobic block size: it enhances the effective hydrophobicity of the sticker. This underlines the importance of the strength of the interaction in order to observe the shear-thickening phenomenon in comb-like associative polymers.

The recurring issue of the origin of shear-thickening

One troubling issue that has excited researchers around the world is the question of the nature of shear-thickening in associative polymers. Polymers are usually shear-thinning, and the sometimes observed shear-thickening behaviors have started to be interpreted as shear-enhanced aggregation of polymers in bad quality solvents [130] or shear-induced entanglements [131]. In water-soluble associative polymers, shear-enhanced viscosities have been observed with a wide range of intensities, from a mild thickening effect [65,93,116] to huge jumps of viscosities [108,132] and even shear-induced gelation [133–135]. This non-linear feature is not taken into account in the original transient network theory of Tanaka and Edwards. Different plausible causes such as an increase of elastically-active links under shear [75,113,136–138] and/or non-gaussian deformation of the chains [78,139–143] have been proposed to fill the gap. Instead of making a chronicle of the various theories invoked to account for shear-thickening in associative polymers, we prefer to focus on the two most recent explanations, *i.e.* anisotropic creation of strands [115], and repulsive interactions between interpenetrating micelles [77]. We send the interested readers to the above mentioned references for a deeper understanding of the various developments.

Suzuki *et al.* [115] experimentally showed that, in HEUR, the increase of viscosity at medium shear rates does not go along with an increase of the first normal stress coefficient. Indeed, the latter remains linear in the range of shear rates of interest. Furthermore, no rapid relaxation process is detected after cessation of shear, in the shear-thickening region. This is in contradiction with the predictions of the models based on finite extensible nonlinear elasticity of the strands [144] and on an increase of the number of connected strands. Instead, the authors propose a model involving Gaussian chains with a constant crosslinking density. The key ingredient is that when chains dissociate under shear they tend to re-associate in the shear

gradient direction, which increases their resistance to flow.

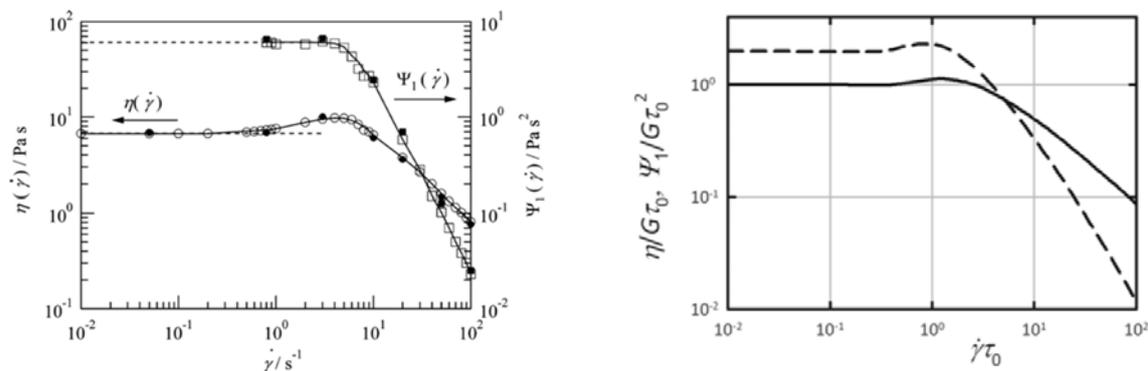


FIGURE 1.21: a) Steady state viscosity and first normal stress coefficient as a function of shear rate for HEUR ($M_w \sim 4.6 \cdot 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$) from [115]. b) Modelisation of the steady state viscosity and first normal stress coefficient for telechelic associative polymers by [77].

As for Ianniruberto and Marrucci [77], they assume that, for telechelic associative polymers, the excluded volume interaction makes the flower-like micelles repel each other in the semi-dilute regime. Under shear, an additional stress arises from the repulsion of the micelles colliding together. Along with different non-linear features encountered experimentally (shear-thickening in flow experiments, strain-hardening and undershoots in start-up shear experiments), their calculations show the decrease of the intensity of shear-thickening with polymer concentration. It is attributed to the fact that micelles are already interpenetrating at equilibrium for high concentrations and that the core-shell structure disappears because most of the chains form bridges. Although this model predicts shear-thickening in a correct range of shear rates, it also requires a shear-induced increase of the first normal stress coefficient contrary to the results of Suzuki *et al.* [115]. This could be due to the preaveraging of the chain-end diffusion coefficient when solving the dumbbell model equations.

In all cases, the last models show evidence that the hypothesis of chains in the extended non-Gaussian state and shear-induced associations are not necessary to induce shear-thickening. However, in some cases, it seems that a shear-induced increase of the number of elastically-active chains resulting from the conversion of intra-chain to inter-chain associations is the most likely cause for shear-thickening [145,146]. Several effects may be acting in parallel, which would make the full explanation harder to grasp. What is more, shear-thickening is in perpetual competition with shear-thinning, and the onset of the latter is postponed to higher shear rates for stronger associations [147]. Note that the two models detailed above are mainly made for telechelic associative polymers and should be adapted to the case of comb-like chains bearing many stickers.

Highly non-linear effects: banding and fracture

As an opening on the non-linear rheological features of associative polymers, we briefly mention the heterogeneous flow profiles at high shear rates. When strongly sheared, solutions of HEUR exhibit evidence of shear-induced fracture [148,149] and/or banding [149,150]. The latter results from a flow instability which produces two or more bands of fluids sheared at different effective rates. Sprakel *et al.* [150] deduced from laser-Doppler velocimetry in a transparent Couette cell that heterogeneous flow profiles are found as soon as the flow curve enters the shear-thinning regime. Unexpectedly, at still higher shear rates, a second shear-thinning zone appears and the flow becomes homogeneous again. The authors attribute banding to the direct result of the influence of shear forces on the lifetime of junction points; it should thus be a general feature of most transient networks. Fracture, witnessed for instance by a very sharp separation between flowing zones and zones at rest in the fluid, is also encountered with different associative systems [151,152]. Letting the sample rest after such start-up shear experiments for a sufficient amount of time (at least a few relaxation times), the original rheological properties of these transient networks are restored [151,153].

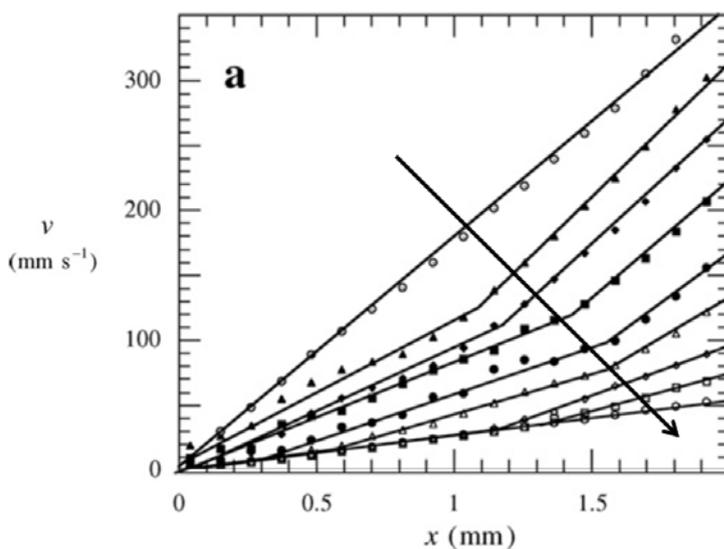


FIGURE 1.22: Flow velocity profiles of C18 HEUR obtained by [150]; the arrow indicates the increase of imposed shear rate.

1.3 Associative polymers based on inclusion

Instead of connecting molecules together via micelles of hydrophobic moieties, inclusion-based APs rely on binary associations between stickers, one of them having the shape of a cavity [154]. This “host” can accommodate one or more “guest” molecules inside its structure; the interactions at play being fully hydrophobic or mixed hydrophobic/electrostatic interactions. In the simplest case where a solution of polymers functionalized with a host molecule is mixed with a solution of polymers functionalized with the adequate guest molecule, association of the two types of macromolecules leads to an enhancement of the rheological properties, a common feature of APs. Thanks to the specificity of the association, the two different polymers can be solubilized independently without any problem of gel formation as in micellar APs. This is their main advantage compared to the “classical” associative polymers we have reviewed up to now.

1.3.1 Introduction to inclusion-based associative polymers

Host and guest nature

The most widespread molecules to be used as host stickers on inclusion-based APs are cyclodextrins and cucurbit[n]urils [154]. Cyclodextrins (CDs) are cyclic oligomers composed of 6,7,8, or more linked anhydroglucose units called α - β - γ -CDs and so on, respectively. They are easily produced on an industrial scale by enzymatic degradation of starch. The inside of these molecules shaped like hollow truncated cones is strongly hydrophobic. The minimum inner diameter of their cavities ranges from 4.4 to 7.4 nm, for α - and γ -CDs respectively. Cucurbit[n]urils (CBs) are also mainly cyclic oligomers made from the condensation of glycoruril with formaldehyde in acidic media. The reaction generally yields mixtures of oligomers of various lengths, from 5 to 10 repeating units; cucurbit[n]urils are coined according to their size: cucurbit[8]urils, or CB8, for an octameric structure. The two cavity openings are identical and the minimum inner diameter ranges from 3.9 to 6.9 nm for CB6 and CB8 respectively. Because of the tedious separation of the different oligomers, the high cost of cucurbit[n]urils prevents them, for now, to be used on an industrial scale. Figure 1.23a illustrates the structure and chemical composition of both CDs and CBs.

The choice for the guest is more flexible. In principle, many hydrophobic moieties, if small enough, can be inserted into CDs and CBs. However, these general hydrophobic stickers such as alkyl groups may also form micelles together, in addition to their association with the host molecule. Inclusion-based associative systems containing such stickers will be called “non-complementary”: their associative properties rely on a mix of micelles and inclusion complexes. Purely complementary systems are less abundant. Adamantane (AD), a polyhedral cycloalkane, is known to have a strong affinity for CDs and CBs while, due to its bulky structure, it associates less with itself [157, 158]. Figure 1.23b depicts the specific association of polymers functionalized with CDs, CBs and ADs. A wide gamut of guests are compatible with CBs [159], but perhaps the most specific interaction is the CB-mediated stabilization of charge transfer complex. CB[8], in particular, can accommodate an electron-deficient first guest such as violo-

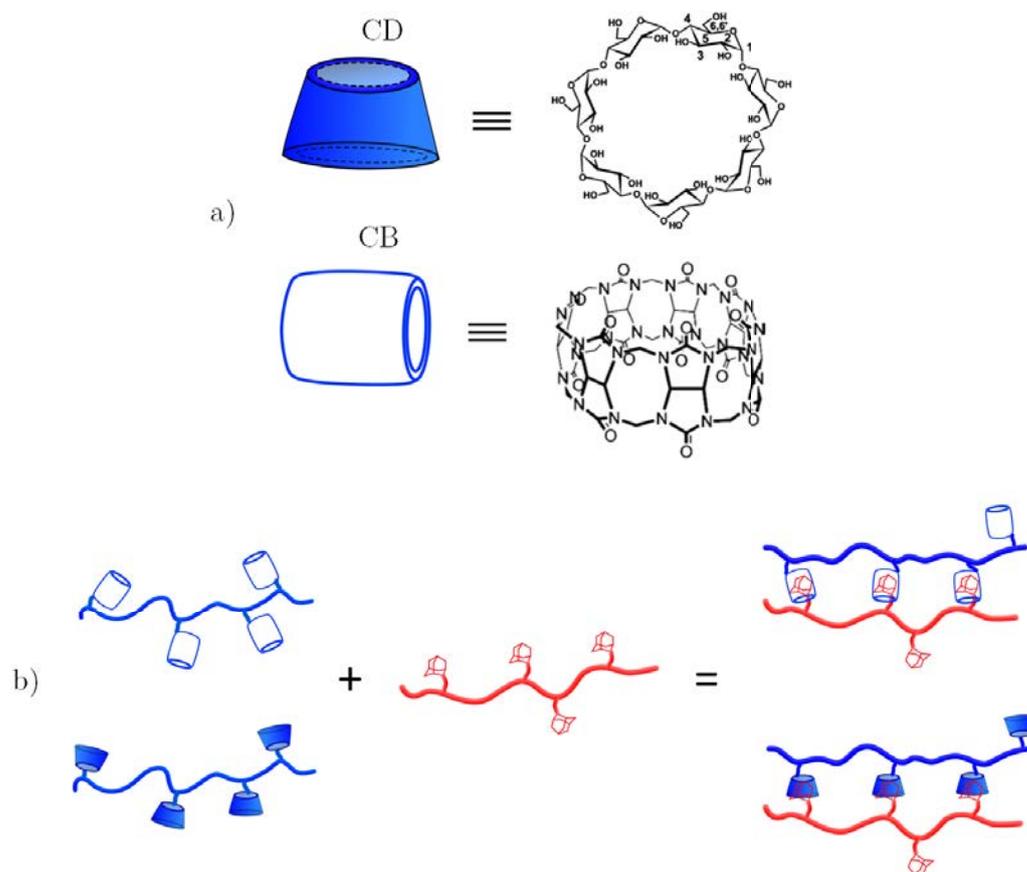


FIGURE 1.23: a) Representation and chemical formula of a cyclodextrin (CD) and cucurbit[n]uril (CB) (Chemical structures are taken respectively from [155] and [156]). b) Drawing of a poly-cucurbituril and poly-cyclodextrin associating with a poly-adamantane.

gen and an electron-rich second guest such as a naphthalene derivative to form a stable 1:1:1 ternary complex [160] (see figure 1.24). These complexes have exceptionally high equilibrium binding affinities ($K \leq 10^{14} M^{-2}$) [161]. Other, non-complementary, CB-based systems use only one type of functionalized chains which are bound together by the addition of free CB[8] molecules [162, 163].

Origin of polymer association based on inclusion

Two different groups of researchers, Amiel & Sebillé in France [164] and Weickenmeier, Wenz & Huff in Germany [165], initiated the research in this new part of APs. The former end-capped adamantane or naphthalene to PEO chains; these polymers were then mixed with aggregates of β -CDs crosslinked with epichlorhydrin (β -CD/EP). They measured, by means of a fluorescent probe, strong association constants between β -CD/EP and AD end-capped PEO ($K \sim 2000 - 3000 M^{-1}$), in agreement with the enhanced viscosities obtained with this associative system (see figure 1.25).

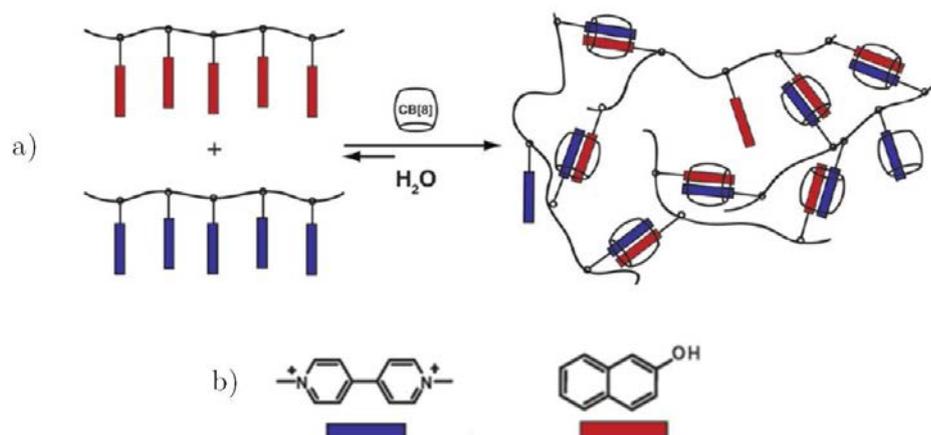


FIGURE 1.24: a) Scheme of CB[8]-mediated association of an electron-deficient and an electron-rich guest functionalized polymers in water (from [160]). b) Electron-deficient guest (blue): viologen, electron-rich guest (red): 2-naphthol.

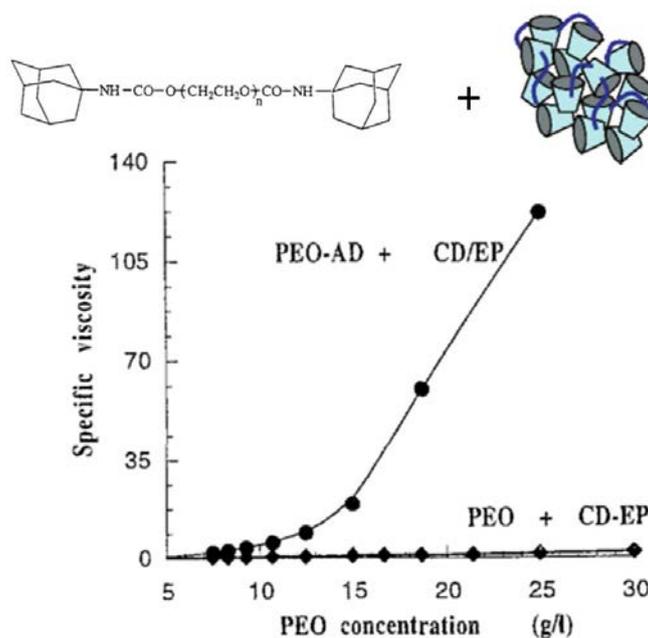


FIGURE 1.25: Specific viscosity of an associative mixture of adamantane end-capped PEO and cyclodextrins crosslinked with epichlorhydrin (β -CD/EP), and of a reference mixture made of PEO and β -CD/EP (from [164] and [166]).

Instead of telechelic polymers and blobs of crosslinked CDs, Weickenmeier *et al.* [165] opted for comb-like modified copolymers of poly(maleic acid)-co-(isobutene) bearing either β -CDs, as the host of the association, or 4-ter-butyl-phenyl as the guest (cf. figure 1.26).

In this case also, the huge gain in viscosity was correlated to a significant molecular affinity of the host-guest system, as evidenced by titration calorimetry. In addition to a more controlled

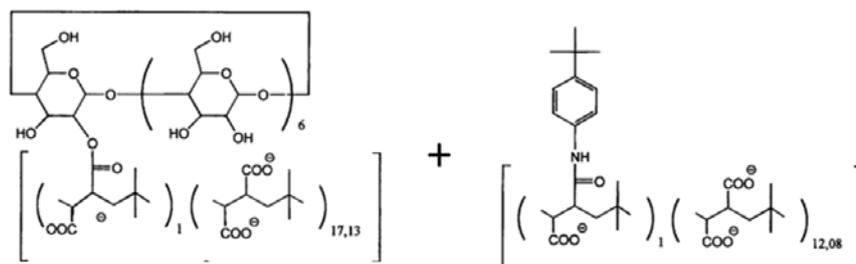


FIGURE 1.26: Comb-like modified copolymers of poly(maleic acid)-co-(isobutene) bearing either β -CDs or 4-ter-butyl-phenyl (from [165]).

dissolution process, these inclusion-based associative polymers, in the “purely complementary” limit, should also prevent any intramolecular association, thus avoiding viscosity losses at low concentrations.

1.3.2 Viscoelasticity of inclusion-based associative polymers

The viscoelastic spectra all evidence a broad distribution of relaxation times. In some cases, a plateau modulus is obtained at high frequencies. Auzély-Velty *et al.* [167] compared the comb-like CD-grafted chitosan/telechelic PEG-diadamantane system with a comb-like CD-grafted chitosan/comb-like AD-grafted chitosan system. The latter seems to exhibit a plateau modulus at high frequencies with very long relaxation times whereas the former is more reminiscent of a critical-gel behavior, without complete gelification (see figure 1.27).

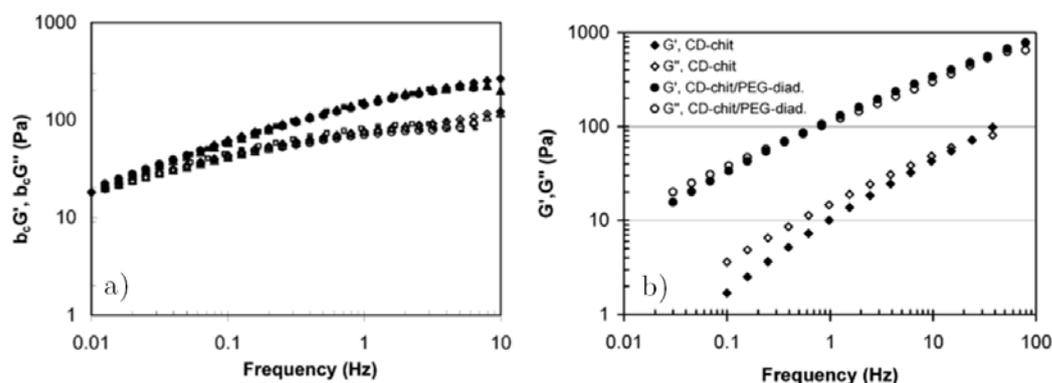


FIGURE 1.27: a) Mastercurve of frequency sweep experiments of a solution of AD-grafted chitosan and CD-grafted chitosan for different concentrations in water (from [158]). b) Frequency sweeps results of a solution of CD-grafted chitosan (diamonds) and of a mixture of CD-grafted chitosan and PEG-diadamantane (circles) (from [167]).

The reason may be that the lower average functionality of the mixture containing the telechelic polymer cannot form a structure able to maintain long-range order connectivity. When present, the plateau modulus is especially sensitive to polymer concentration, and not so much

to the density of stickers [158, 168], except apparently for the case of non-complementary associations [169]. On the contrary, higher grafting densities yield longer dynamics. This can be understood in the framework of the theory for binary associating polymers developed by Semenov *et al.* [170]. Largely inspired from the original work of Semenov and Rubinstein [95, 96], this theory takes into account the complementarity of two different populations of chains. The network is assumed to be made of strands of double chains; the latter are strongly associating in the shape of a railway. Junctions formed by four-fold chains are supposed to act as very tough, yet transient, crosslinks. A hierarchical relaxation process is described in terms of scaling laws, from the diffusion of an open sticker to the relaxation of a full chain. The time separation between such a long relaxation event and the relaxation of one strand should explain the broad profile of G' and G'' . This theory actually predicts viscoelastic spectra very similar to those of Indei *et al.* [98], who also considered multi-stickers polymer chains without intra-associations, as binary associating polymers should behave.

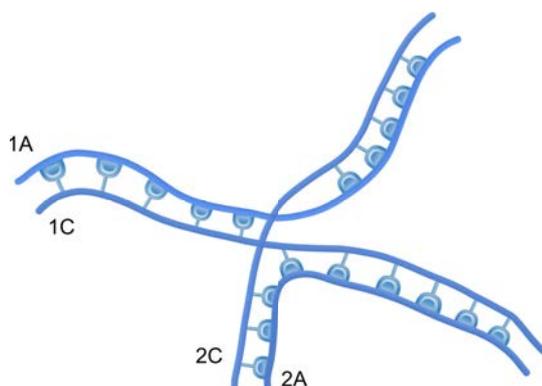


FIGURE 1.28: Representation of a junction of a transient network from the theory of Semenov for binary associating polymers (inspired from [170]).

In addition to that, Semenov introduced the influence of randomness of sticker distribution in order to fit the very slow and broad relaxation profiles sometimes encountered. Indeed, complementary chains with a matching sticker distribution will bind for a longer time on average than mismatching ones; this adds to the already extended time distribution.

The influence of molecular weight on the linear rheological properties is underlined in [163]: the longest relaxation time is greatly increased for longer polymer chains with identical stickers. This originates in the higher number of transient crosslinks per chain, hence extending the terminal relaxation time.

1.3.3 Flow properties of inclusion-based associative polymers

Effect of molecular structure

Amiel *et al.* [164] found that the specific viscosity of a solution of AD end-capped PEO and β -CD/EP has an optimum in terms of PEO molecular weight: above $M_w \sim 20,000$

g/mol , the viscosity starts decreasing due to the reduction in the effective concentration of chain-ends, as for telechelic HEUR. This is not encountered in comb-like polymers because, in that case, the number of stickers goes hand in hand with the number of monomers per chain. Branched structure provides much higher viscosities than linear ones [157]. An optimum in viscosity is generally obtained for an equimolar ratio between host and guest molecules [166,167,169,171,172], in agreement with a 1:1 association of stickers. An over-increased ratio of guest to host stickers leads to a milder viscosity decrease than with an excess of host stickers [173]: this could be interpreted as supplementary association provided by AD-AD interactions when an excess of AD is present. When the guest sticker is an alkyl group, the viscosity of a mixture of hydrophobically-modified poly(acrylic acid) (HMPAA) and a β -CD functionalized poly(acrylic acid) (β -CDPAA) rises monotonically with the alkyl group length. From C18 hydrophobes, the viscosity of a solution of HMPAA alone starts approaching that of HMPAA + β -CDPAA [172]: the enhanced hydrophobicity of the non-complementary guest stickers favors micellization, which then supplants the inclusion-based association in the transient network formation.

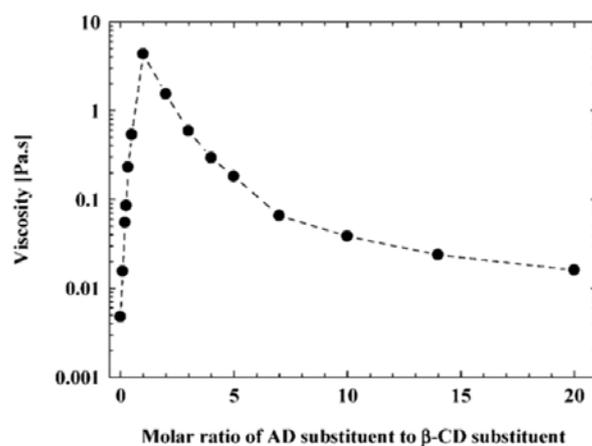


FIGURE 1.29: *Optimum in viscosity of the guest/host molar ratio of a 2 wt% mixture of β -CDPAA and AD-functionalized PAA (from [173]).*

As for micellization-based APs, the influence of a potential spacer between the associative sticker and the backbone is not negligible. Indeed, steric hindrance between adamantane-bearing PAA and β -CDPAA, without any molecular spacer, prevents association between the polymers as witnessed by 2D 1H NMR and viscosity data [174]. Longer spacers bring more flexibility and allow more interchain association. However using C12 spacer for the β -CD moiety may lead to intramolecular complexation of the spacer into neighboring β -CD, therefore decreasing the viscosity. This behavior is similar to micellization-based hydrophobically-modified comb-like polymers.

The issue of shear-thickening

Rheological studies of inclusion-based associative polymers can shed some light on the nature of shear-thickening in comb-like associative polymers. One hypothesis that has been mentioned previously is the shear-induced transition of intra-chain associations to inter-chains associations. As purely complementary associating chains cannot self-associate, this scenario is a priori discarded. Shear-thickening can be found in the 1:1:1 associating system involving viologen, CB[8] and naphthalene, and where intrachain association is very unlikely to happen [160]. Another clue is the fact that the intensity of shear-thickening depends on the CD size in non-purely complementary inclusion-based polymers [173]: although absent or very weak with mixtures involving β -CDPAA [172,174], shear-thickening becomes substantial when using α -CDPAA. As witnessed by a higher zero-shear viscosity, the interaction of C18 modified-PAA with α -CDPAA is greater than with β -CDPAA, probably because of a better size match of C18 into α -CD. Thus less C18-C18 intramolecular links should be present in the system α -CDPAA/HMPAA, and therefore less conversion of intra- towards intermolecular links with shear is possible. On another hand, weak shear-thickening can sometimes be spotted in different systems allowing more or less intramolecular association [162,167]. Consequently, it seems that the shear-induced transformation of intrachain to interchain linkages cannot always be invoked in comb-like polymers to explain shear-thickening, partly because systems preventing intra-chain association can shear-thicken.

Other associative systems, close but different from inclusion-based polymers, also exhibit interesting flow properties; they are mainly designed to be used as injectable shear-thinning hydrogels for biological applications with the aim of in vivo controlled cargo release of drugs or cellular reconstruction [175–177]. For instance, we mention the interesting “dock-and-lock” mechanism [178] which involves the locking of two protein domains by a third one, called the anchoring domain. Reversible hydrogels with a broad distribution of relaxation times are obtained.

These systems are often built upon the specific assembly of proteins, whose interactions are composed of a precise balance between hydrophobic, H-bonds and electrostatic forces.

1.4 Associative polymers based on ionic interactions

1.4.1 Protein aggregation: mixed electrostatic/hydrophobic interactions

Proteins, and especially artificially engineered proteins [179,180], can indeed interact via different protein-associating groups to form stimuli-responsive physical gels. Even though the obtained elastic moduli can be relatively high, the finite relaxation times make them sufficiently dynamical to be injectable. Hence, we decide to include them in this study on associative polymers. One of the existing protein sequences is called coiled-coil; it is an α -helical sequence that associates to create multimeric twisted helical bundles. The associating helices bear hydrophobic residues and charged residues which stabilize the structure. To this extent, both hydrophobic and electrostatic interactions are involved.

Leucine zippers, or leucine zipper domains, are a subclass of coiled coils. They can be used as chain-ends in a telechelic polymer composed of a central polypeptide backbone called C10; the latter is composed of 10 repeats of a particular nonapeptide sequence.

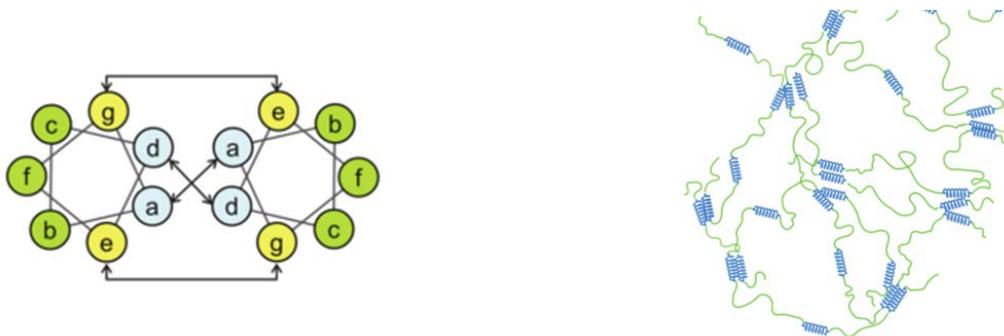


FIGURE 1.30: a) Representation of the cross-section of coiled coils; *a* and *d* stand for hydrophobic residues, *e* and *g* for charged residues. b) Scheme of a network of coiled-coil based telechelic polymers (from [179]).

Gel-like materials with a plateau modulus ranging from ~ 100 to $1000 Pa$ are obtained [181]. For leucine zippers, the transient crosslinks are known to be composed of tetramers of coiled coils [181, 182]. The low values of the normalized modulus G_{∞}/nkT indicate that the network is far from ideal: only a few percents of the chains are elastically effective. The non-linear increase of G_{∞} with c witnesses a conformational transition with a decreasing loop-to-bridge ratio as in telechelic PEOs. While increasing pH weakens leucine zipper associations, G_{∞} is found to rise. This can be explained by the charge density increase of the polyelectrolyte midblock chain which reduces the loop-to-bridge ratio, thus increasing the number of elastically-active links. Contrary to HEUR, extending the midblock length in leucine zipper-based telechelic polymers leads to a rise of the plateau modulus, because the increase in the fraction of elastically effective chains overcomes the decrease in sticker number density.

As already evoked in the course of this review, the viscoelastic properties of transient networks are both controlled by the structure of the network and its dynamics. Shen *et al.* [183] got interested in relating the microscopic lifetime of associations to the macroscopic relaxation of the transient network. To do so, they measured the characteristic times of leucine zipper strand exchange via a fluorescence dequenching method, while linear rheology provided the macroscopic measurements.

Figure 1.31 highlights a close relationship between both microscopic and macroscopic characteristic times as pH varies. This underlines that, in agreement with the theories of Green-Tobolsky and Tanaka-Edwards, the dynamics of a transient network is primarily controlled by the lifetime of the associating units. However, we already stressed that characteristic times obtained respectively from linear rheology and from molecular spectroscopy techniques (NMR,

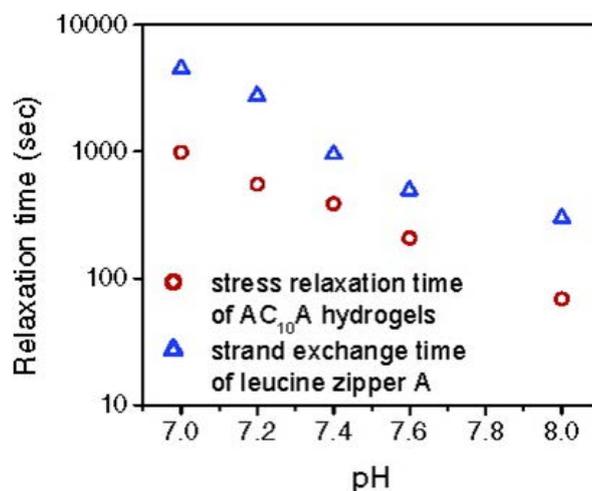


FIGURE 1.31: Correlation between the stress relaxation time and the strand exchange time in leucine zipper-based telechelic polymers (from [183]).

fluorescence,...) are not expected to be equal, because of multiple association-dissociation events before the strand fully relaxes and/or the existence of superbridges. For the latter, Annable's theory states that the longer the superchains are, the shorter the relaxation time is [65]. This could explain the relatively low values of the stress relaxation time compared to the strand exchange time of leucine zippers. However it is unlikely to us that the latter is the true microscopic time of associations, because associated chains or superchains cannot relax faster than the fundamental microscopic association time.

Sticky, or associative, Rouse dynamics are found in non-telechelic associative protein hydrogels [184]. The richness of protein engineering enables the construction of model associative polymers, with a precisely-defined junction multiplicity for instance [185, 186]. Other kinds of protein-based associative polymers such as amphiphilic block copolypeptides are outside the scope of this review and have been treated elsewhere [187].

The non-linear behavior of telechelic proteins is characterized by a quick yielding at moderate strains [188] and a very fast recovery of the equilibrium mechanical properties; this makes them ideal candidates for injectable hydrogels. Moreover, the observed shear-banding phenomenon, usually more considered as a drawback, can be smartly exploited. Actually, the fact that in shear-banded flows the deformation is mainly localized in small regions of the material allows seeded cells to survive quite well an injection process, when used in injectable gels for tissue engineering matrices.

1.4.2 "Purely" ionic interactions: polyelectrolyte complex coacervates and charged triblock copolymers

Ionic interactions can also on their own provide visco-elastic properties to polymer solutions. We illustrate that point with two different systems: polyelectrolyte complex coacervates

and charged triblock copolymers.

Complex coacervation

General introduction Complexation between two oppositely charged macromolecules can lead to a macroscopic liquid/liquid phase separation, where the upper phase is composed of few polyions and the lower phase, the coacervate, is viscous or gel-like, and contains 65 – 80 wt% of water [189].

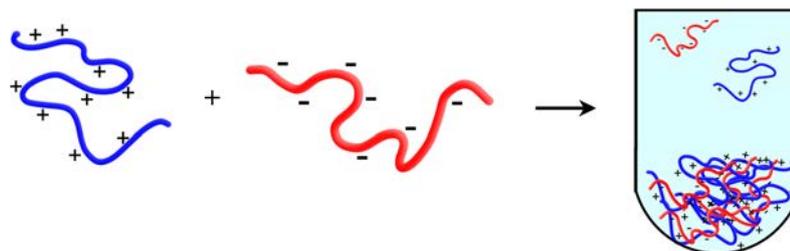


FIGURE 1.32: Sketch of the complex coacervation resulting from the mixture of a polycation and a polyanion.

Complex coacervation [190,191] has long been thought to arise from an interplay between Coulombic interactions and the entropy of counter-ions, which is commonly described by the Voorn-Overbeek theory [192]. Actually, the free energy has been observed to be essentially from entropic origin [193], and the small enthalpic contribution results partly from changes in water perturbation [194]. In the low salt limit, the phase separation is such that mixtures of polyanions and polycations precipitate, yielding an insoluble stiff or rubbery material called “polyelectrolyte complex” [195,196]. At higher salt concentrations, and specific polymer ratios, the liquid/liquid phase separation takes place, and disappears at still higher salt contents.

Influence of salt Different aspects including the influence of molecular weight, pH, charge density, flexibility of the polymer backbone, temperature, have been studied, sometimes with respect to the rheological properties [197–201]. Nevertheless, the most critical parameter regarding the visco-elastic properties of the coacervate phase is the salt content. Van der Gucht and coworkers have extensively studied the rheology of polyelectrolyte complex coacervates [202,203], *ie.* the viscous phase, with model coacervates of poly(acrylic acid) (PAA) and poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA). Since at low salt concentrations, coacervates are more gel-like whereas at high salt content they behave more like viscous liquids, the Dutch team of researchers found that probing the rheological properties at different ionic strengths is the same as measuring those at different time scales. This “time-salt superposition” enables to construct a rheological mastercurve spanning a wide range of frequencies (cf. figure 1.33). The same can be done with respect to pH [204].

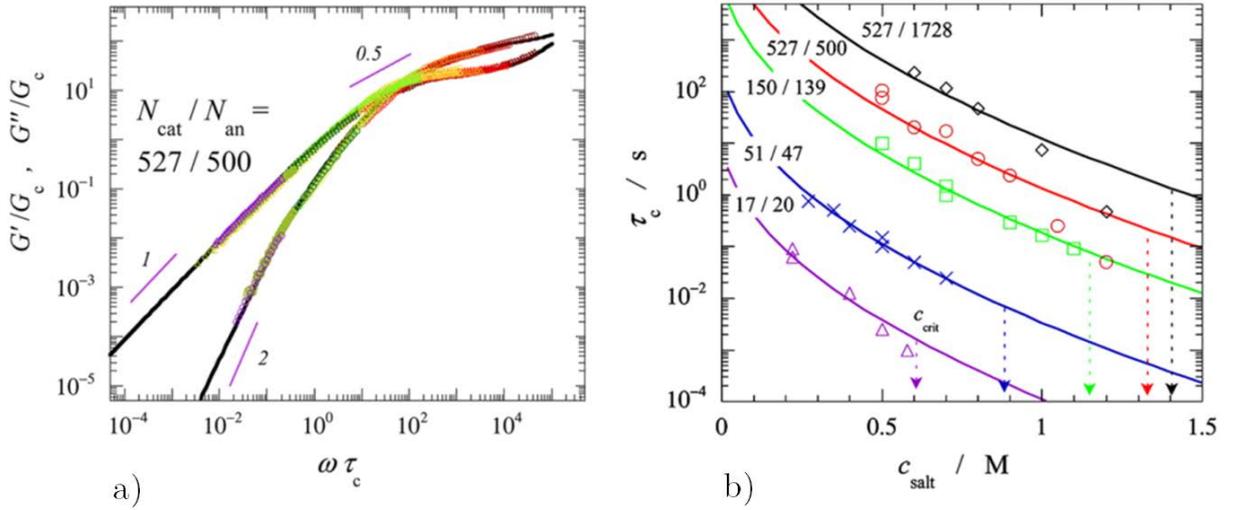


FIGURE 1.33: a) Rescaled frequency sweeps of PDMAEMA/PAA complex coacervates of different salt content, for similar polymer lengths ($N_{cat} = 527$, $N_{an} = 500$). b) Relaxation times shift factors from the frequency sweep data as a function of salt concentration. Solid lines represent fits from an adequate model (from [203]).

The modulus weakly depends on salt concentration because of a coupling between salt concentration and overall polymer density according to the authors.

Changing the stoichiometry of the initial mixture does not impact the coacervate properties because the excess polymer goes into the upper liquid phase: the complex coacervates have a preferred composition. The length asymmetry plays an unexpected role on the rheological behavior: decreasing the length of PDMAEMA while leaving the length of PAA unchanged decreases characteristic relaxation time and elastic modulus; conversely, a weak impact on the visco-elastic properties is observed when decreasing PAA length.

Modélisation A model based on sticky Rouse dynamics and on Coulombic interactions is used to describe quantitatively the influence of salt concentration on the relaxation time (fig. 1.33b). The dynamics is indeed supposed to follow this sticky Rouse behavior:

$$\tau_c \simeq N^2 \cdot \zeta_0(c_{salt}) \cdot \phi_p \quad (1.8)$$

ζ_0 being an effective friction coefficient which depends on salt concentration c_{salt} . The association-dissociation mechanism is supposed to be an activated process following:

$$\zeta_0(c_{salt}) = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(\frac{E_a(c_{salt})}{kT}\right) \quad (1.9)$$

where ω_0 is a fundamental vibrational frequency ($\omega_0 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$) and $E_a(c_{salt})$ the salt-dependent activation energy. Rearranging ionic bonds first implies to break bonds into each of the two ionic groups, surrounded by their respective counterions, and then to reform polymeric

ion pairs. Hence, the activation energy barrier is defined as the difference between the free energy of four separated ionic groups in an electrolyte solution, and the Coulombic interaction between two charges of opposite sign in contact:

$$\frac{E_a(c_{salt})}{kT} = -2\kappa l_B + 2l_B/d = -A\sqrt{c_{salt}} + B \quad (1.10)$$

κ being the inverse Debye length, $l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT}$ the Bjerrum length and d the effective contact distance of an ionic bond; A and B are global terms which contain the salt independent parameters. Finally:

$$\tau_c \propto \frac{1}{\omega_0} N^2 \exp\left(\frac{-A\sqrt{c_{salt}} + B}{kT}\right) \quad (1.11)$$

The fits are in very good agreement with experimental data, which tends to attribute more value to Coulombic interactions in complex coacervation than what was discussed above. The relaxation time shift factor is claimed to be of the same order of magnitude as a single ionic bond lifetime as probed by single molecule force spectroscopy [205], although such results are not clearly presented in the latter article.

Charged triblock copolymers

Adding a neutral hydrophilic block to the polyelectrolyte chains can prevent macroscopic phase separation. Two scenarios are then possible: either triblocks with chain-ends of the same charge are mixed with a polyelectrolyte of opposite charge, leading to a co-assembly process [206], either only triblocks are present but they bear oppositely charged chain-ends, leading to a self-assembly process [207,208]. Systems following co-assembly form micellar structures where the polyelectrolyte microphase-separates in micellar cores with the chain-ends of the charged telechelic polymer, while the hydrophilic midblock forms loops or bridges in the continuous phase, similarly to what is found in HEURs. Frequency sweeps data can also be rescaled according to salt concentration to form a mastercurve [202] and the impact of salt content on the modulus is also very weak. In that case, it was shown to be caused by an average bridging distance independent on the solution's ionic strength [209].

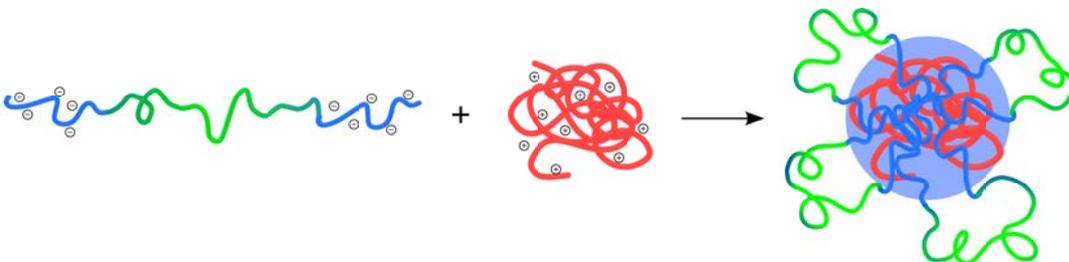


FIGURE 1.34: Schematic representation of a co-assembly process of a negatively charged triblock copolymer with a positively charged polyelectrolyte, in dilute solution (inspired from [206]).

1.4.3 Association by metallic coordination

Metallic coordination involves an electro-positive metallic cation and electro-negative ligands; the nature of such bonds varies from covalent-like to Coulombic-like as a function of the metal/ligand couple. Water-soluble supramolecular polymers, for instance, were constructed from oligomeric bifunctional ligands linked together via a metallic ion such as cadmium(II) [210] or neodymium(III) [211]. Cadmium(II) forms 1:2 complexes with end-functionalized PEO and thus yields a mixture of extended linear chains, formed from the association of the PEO “monomers” with Cd^{2+} , and of rings. In the case of neodymium(III)/bi-functional PEO, 1:3 complexes are possible and could consequently lead to the formation of a transient network. However the agreement of the rheological data with the Cates’ model [212] for entangled wormlike-micelles suggest that mainly linear chains are present; thus the hypothesis that two successive metal ions are linked by two bi-functionalized PEO chains is considered. The formation and rheology of metal/ligand supramolecular chains or network has more largely been studied in organic solvents or in bulk [213–215]. By using a specific metal/ligand complex, the rate of ligand exchange can be tuned independently of the thermodynamics of association [216]. In this way, mixtures with similar association constants but slower exchange kinetics exhibited larger viscosities [217].

Another way to independently tune the elastic properties and the dynamics is to use high-affinity biologically-inspired complexes such as dopamine-metal or histidine-metal to create transient networks. Using four-armed PEG end-functionalized with histidine (His) moieties and divalent metal ions, Fullenkamp *et al.* [218] designed a visco-elastic material of high modulus ($G_{\infty} \sim 104 Pa$) and whose dynamics is tunable via the choice of the metal ion. Interestingly the dynamics is not correlated with the energy of the metal/ligand bonds, and thus with the structure of the network. Similar results were obtained for the coordination of a trivalent metallic ion and catechol-derived ligands [219–221]. An orthogonal control of dynamics over spatial structure and the possibility to engineer at will the viscoelastic properties of such materials was obtained by tuning the relative concentrations of different divalent cations [222]. Ionic strength seems to have no impact on the rheological properties [218], suggesting the poor electrostatic nature of these bonds.

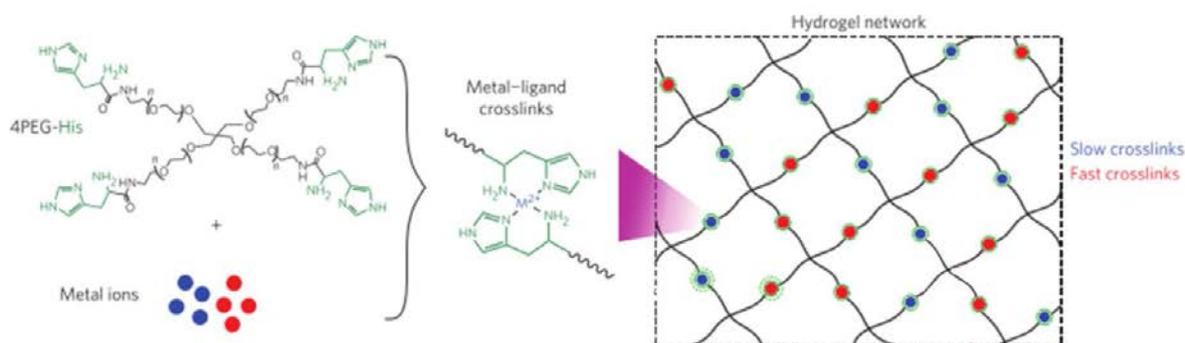


FIGURE 1.35: Schematics of a tunable transient network made of four-armed PEG histidine-terminated and metal ions (from [222]).

1.5 Associative polymers based on reversible covalent association

Reversible covalent association refers to the complexation between ligands and a non-metallic molecule by means of covalent, albeit dynamic, links. This kind of association is mostly represented in aqueous solutions by the diol/boric acid or boronic acid complexation [223] and its derivatives. Here we explore two general types of these associative polymers: polydiols with borates which leads to non-complementary associations, as opposed to mixtures of boronic acid-functionalized polymers and polydiols where self-association of chains is prevented.

1.5.1 Non-complementary association

Sodium tetraborate, also named borax, dissociate at low concentrations in water mainly into the monomeric trigonal boric acid and tetrahedral borate anion forms [224]. The acidobasic equilibrium between these forms buffers the solution at $pH \sim pK_a = 9$. When diols are added to such solutions, they form 1:1 and 2:1 complexes with the boron-containing species (cf. figure 1.36). What is more, if diols are borne by a macromolecule, viscosification and reversible gelation can be obtained via inter-polymeric links mediated by the 2:1 diol/borate complexes [225]. Whereas the formation constant of the mono (1:1) complex is directly proportional to the polymer concentration c , the dicomplexation constant k_2 is relatively independent of c below the chain overlap concentration [226]. Didiol complex formation occurs via intrachain crosslinking in dilute solutions, and depends more on the flexibility of the chains rather than in global polymer concentration. The complexation constants and dynamics are strongly determined by the spatial structure and configuration of the diols: 1,2-diols form more stable complexes than 1,3-diols [227], cis-diol isomers bind more strongly than their trans-counterpart, and only meso diads ((R,S) isomers) are capable of borate complexation [228].

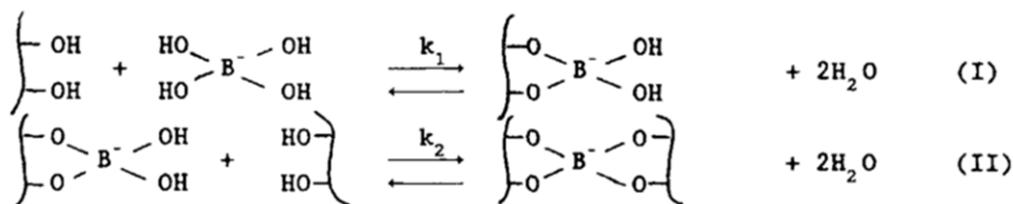


FIGURE 1.36: Mono and dicomplexation equilibria for the polydiols/borate system (from [229]).

Viscoelasticity

Viscoelastic gels can indeed be formed with poly(vinylalcohol) [225,228], guar/hydroxypropylguar [230], and other polysaccharides [229,231]. The frequency profiles are rather Maxwellian with a relatively narrow distribution of relaxation times (figure 1.37).

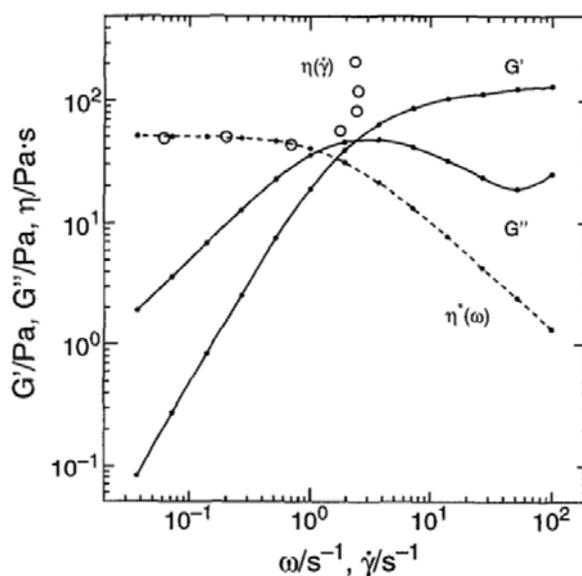


FIGURE 1.37: Complex modulus for a PVA:borax sample at 5°C, magnitude of complex viscosity and steady shear viscosity (from Inoue et al. [132]).

In all cases, the relaxation can be activated by temperature [225], the association reaction being endothermic, or by pH [230]. The latter actually controls the thermodynamics of formation of the diol/borate complex and its kinetics: the higher the pH is, the more complexes there are and the lower their dissociation rate is. The relaxation time distribution is centered on a time which is relatively independent of polymer and borate concentrations [232]. The enthalpy of crosslink formation obtained from modeling gelation data [233] or ^{11}B NMR measurement [234] is in the range of the rheological activation energy [225]: similarly to [203], even if multiple associated stickers between two chains are present, the energy barrier for stress relaxation is approximately the same than for only one couple of associated stickers; stress relaxation of such multistickers-associated strands proceeds thus via small steps of single rearrangements.

For hydroxypropylguar/borate complexes [230], the vertical shift in the time-temperature superposition does not depend on pH, for high enough pH: this means that the response of the gel can be separated into a pH-dependent and a temperature-dependent part. The elastic modulus generally increases along with the concentration in borate species, although at high concentrations, deviations can arise from the formation of multimeric boron compounds and salt effects. Studies on galactomannan/borax [229] solutions showed that G_∞ scales with the galactomannan concentration as $G_\infty \propto c^{2.6}$ which is close to what is obtained for a semidilute solution of high-molecular weight polymer in a good solvent. It suggests that the number of 2:1 interchain complexes is proportional to the natural number of interchain contacts, in the case of a high-salt content solution. Interestingly, cations such as sodium are necessary for, and enhance, the association process: no gelification is possible when mixing pure boric acid and a polydiol [235].

Flow properties

The viscosity of polydiols/borax solutions is significantly increased when compared with pure polydiols solutions [228]. Mild to strong shear-thickening can be observed [132, 236] (e.g. figure 1.37) and has often been attributed to shear-enhanced association of chains. Polydiols/borax mixtures have the characteristic of exhibiting a strain-hardening effect: upon increasing deformation in continuous [237] or oscillatory shear [238], the viscosity and viscoelastic moduli, respectively, show a step increase until the flow becomes unstable (cf. figure 1.38). This arises mainly from the strong resistance of the gel to align with the flow as strain is increased. High deformations may cause the gel to be destroyed and self-healed simultaneously, giving rise to a non-monotonic evolution of the viscosity with time in start-up shear experiments [237].

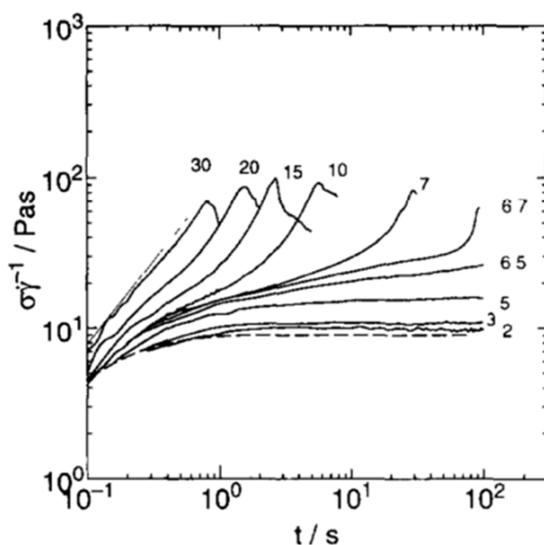


FIGURE 1.38: Reduced quantity $\sigma\dot{\gamma}^{-1}$, equivalent to η , as a function of time in various start-up shear experiments of a PVA/borax sample. Numbers indicate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}], from [237].

Significant electrostatic effects are observed in these systems. Although polydiols such as PVA are neutral polymers, charges are introduced along their backbone once they complex with borates. Consequently, the polydiols/borate systems are sensitive to both borate concentration [239] and passive salt [240], such as NaCl. This leads to a non-monotonic evolution of the relative intrinsic viscosity of PVA/borax solutions with increasing ionic strength, due to a competition between charge repulsion, charge screening and intra-chain complexation. In dilute solutions, the apparent association constant decreases with increasing borax concentration: fewer loops are formed because of charge repulsion on the 1:1 borax-complexed PVA.

Intra-chain association in polydiol/borate mixtures prevents an enhanced viscosification/gelation at low polymer concentrations, hence the more recent development of complementary reversible covalent associative polymers.

1.5.2 Complementary association

Largely inspired from the polydiol/borate systems, water-soluble complementary polymers based on reversible covalent chemistry are composed of two different types of polymer chains: one polydiol (or equivalent) and one boronic acid-functionalized polymer. Initially considered to be used in glucose-responsive materials [241], mixtures of phenylboronic acid (PBA)-functionalized polymers and polydiols have also gained interest for their efficient viscosification [242,243] and gelation properties [244,245]. Because of the natural absence of intra-chain association, chain collapse at low concentrations is avoided and enhanced viscosities can be achieved at concentrations ten times lower than for the conventional PVA/borax thickening agent [246].

The nature of both the involved boronic acid and diols can tune the strength of their interaction. Indeed, it is now agreed that the optimal pH for diol/boronic acid association is close to the average of the pK_a of the two complementary chemical species [247,248]. Hence by decreasing the pK_a of the boronic acid or of the diol, it is possible to bring this optimum closer to the physiological pH, for instance, which is compulsory for the development of any biological application. Boronic acid bearing electron-withdrawing groups are more acidic, and catechols act as good replacement for diols thanks to the incredibly high values of their association constants [227,247] at neutral pH; however they are very sensitive to oxidative degradation [249,250]. One could also stabilize the boronate ester formed thanks to coordination: B-N [251] or B-O [249] coordination, provided respectively by amino and amido neighboring moieties, allow to form viscoelastic gels at lower pH than for usual diol/boronic acid complexation.

Roberts *et al.* [244] introduced another diol equivalent, salicylhydroxamic acid (SHA), onto both a neutral and a polyelectrolyte backbone. When PBA and SHA-functionalized neutral polymers are mixed together at acidic pH ($pH \sim 4.2$) a homogeneous viscoelastic gel, with a plateau modulus and a terminal regime, is formed. Increasing the pH close to the physiological value makes the elastic modulus and moduli's crossover rise significantly. When using the

polyelectrolyte backbones, gelation and enhanced mechanical properties are shifted to higher pH compared with the neutral system. The tour de force of the researchers was to unveil a new mechanism, *a priori* inherent to charged complementary associative polymers [252]: the PBA-SHA equilibrium is altered due to a Donnan effect which increases the acidic microenvironment in the vicinity of the PBA-SHA crosslinks (see fig 24).

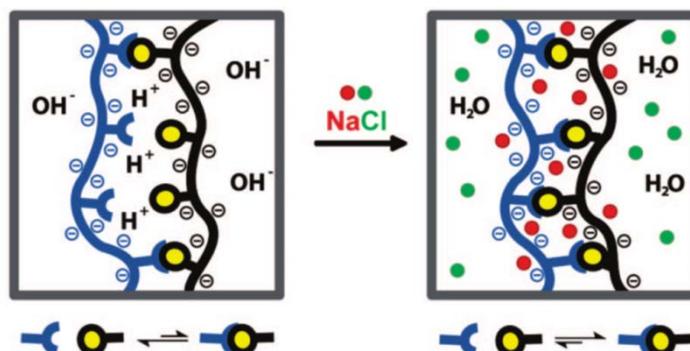


FIGURE 1.39: Scheme of the Donnan effect in negatively charged binary associative polymers (from [252]).

This locally enhanced acidity provokes a decrease in the association constant, yielding less associated functions and thus poorer viscoelastic properties. Adding salt reduces this effect so that the local pH of the crosslinks equals the bulk pH. This explains the higher G_{∞} and τ_c obtained at higher ionic strength. The formation of boronate esters, resulting from the complexation of boronic acids and diols (or equivalent), is an exothermic process. Thus, increasing temperature diminishes the strength of the association and results in weaker reversible gels.

More recently, we proposed a system of binary associative polymers based on the use and modification of commercially available polymers [243].

Boronic acid was grafted to partially hydrolyzed poly(acrylamide) in a one-step synthesis and PVA was used as the poly(diols). Viscous liquids and viscoelastic gels were obtained for reasonably low polymer concentrations. Interestingly, although the average of the pK_a of the involved species is quite high (> 9), very good elastic properties are obtained even at acidic pH. The broad distribution of relaxation times is in agreement with the multisticker association models of Semenov [170] and Indei [98]. Shear-thickening is observed for low polymer contents (cf. figure 1.41), a common feature of many associative polymers, as already evoked.

In that case, shear-thickening cannot be caused by topological specificities such as conversion of intra-chain associations or micellar repulsion. It is likely to be linked to a more general feature of associative polymer networks, such as shear-induced associations of free stickers or anisotropically-enhanced association.

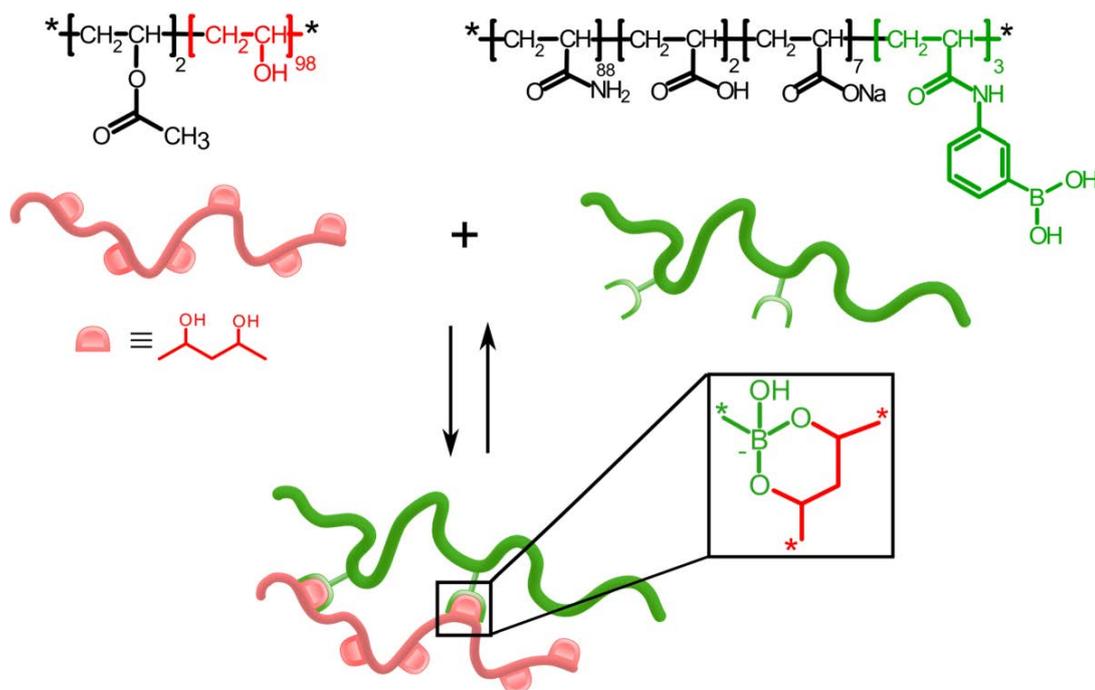


FIGURE 1.40: Schematic molecular view of the binary associative system composed of boronic acid-grafted partially hydrolyzed poly(acrylamide) and poly(vinylalcohol) (from [243]).

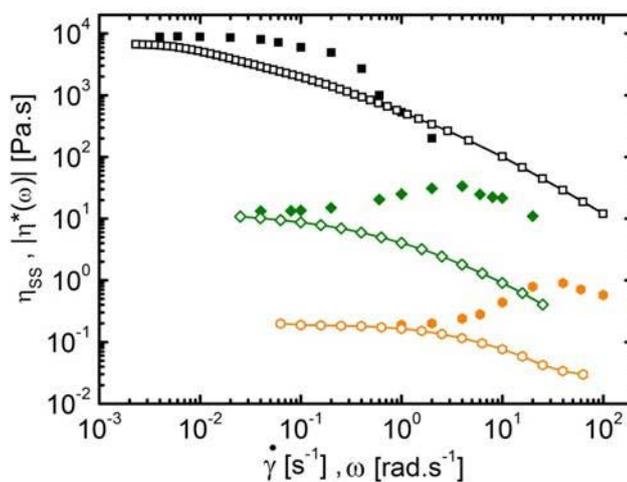


FIGURE 1.41: Flow curves, plus complex viscosity, of the binary associative system composed of boronic acid-grafted partially hydrolyzed poly(acrylamide) and poly(vinylalcohol). The polymer concentrations are: 0.85 wt% (orange), 1 wt% (green), 4 wt% (black) (from [243]).

1.6 Conclusion

In this article, we reviewed some significant water-soluble associative polymer systems and their impact on the rheological properties of solutions with respect to the nature of their attractive and also, sometimes, repulsive interactions. Although dependences on physico-chemical parameters (ionic strength, pH, temperature...) are inherent to each type of interaction, and

even more to each involved system, a unified picture of the rheology of such systems seems to emerge. For telechelic associative systems, a Maxwell model describes relatively well the linear rheological properties at moderate polymer concentrations. It should however be kept in mind that the rheological relaxation time does not necessarily equal a molecular time, such as the escape-rate of a hydrophobe from a micelle. The free-path model and the super-bridge model are necessary tools among others to understand the construction of a macroscopic rheological time from microscopic considerations. Comb-like associative polymers behave much less ideally than their telechelic counterpart: their specific structure induces a broad distribution of relaxation times. This can be rationalized in the framework of the “sticky Rouse” (scaling laws) or “associative Rouse” (analytical model) models. Indeed, two multistickers-associated strands, between transient junction points, have to relax their stress before the whole chains can do the same (*ie.* reaching the terminal regime); the strand relaxation is itself governed by an association/dissociation process of the stickers, and its longest relaxation time is proportional to the square of the number of bound stickers. Although better and better described for telechelic PEOs, the elusive shear-thickening behaviour may arise from a complex interplay between different mechanisms, the weight of each mechanism being dependent on the system considered.

The way polymers are synthesized and designed strongly impact on their structure and hence on their properties in solution: the blocky distribution of hydrophobes in micellar synthesis of HMPAM, or the possible microgel-like structure of HASE are obvious examples of that. Other systems than the micellar-based APs are also promising for viscosification or reversible gelification purposes. New applications oriented towards drug or cell delivery via shear-thinning hydrogels, for instance, benefit from the accumulated knowledge in this field, and will certainly be in need for further understanding of the influence of the chemical design on the rheological properties of associative polymer solutions/hydrogels. We hope that chemists and physicists will continue to work hand in hand to create efficient associative systems and to unveil unknown rheological properties.

Sommaire

2.1 Rhéologie	63
2.1.1 Rhéologie linéaire	65
2.1.2 Rhéologie non-linéaire	72
2.1.3 Rhéo-microscopie	76
2.2 Diffusion dynamique de la lumière	80
2.2.1 Principe de la diffusion simple	80
2.2.2 Diffusion statique vs diffusion dynamique	81
2.2.3 Dispositif expérimental et analyse des données	82
2.3 RMN du bore	86
2.3.1 Présentation des spectres	87
2.3.2 Déconvolution des raies spectrales	89
2.4 Spectroscopies ultraviolet-visible et de fluorescence	90
2.4.1 Spectroscopie ultraviolet-visible	90
2.4.2 Spectroscopie de fluorescence	90
2.5 pH-métrie	92
2.6 Chromatographie d'exclusion stérique	92

Dans cette partie, nous expliciterons les différentes techniques expérimentales utilisées durant ce travail de thèse. Nous décrirons les types de mesures et de traitements de données nécessaires à l'obtention des résultats présentés plus loin dans ce manuscrit. Nous aborderons la description de mesures physiques telles que la rhéologie et la diffusion dynamique de la lumière, mais aussi de mesures chimiques comme la RMN du bore et la spectroscopie de fluorescence.

2.1 Rhéologie

PANTA rhei : "tout (s'é)coule". La maxime que le philosophe antique Héraclite d'Ephèse utilisa pour désigner le mouvement perpétuel des êtres et des choses a donné son nom à l'étude de la structure et de l'écoulement des fluides qu'est la rhéologie. Le temps est la grandeur fondamentale que partagent cette discipline scientifique et la philosophie du mouvement.

D'un point de vue général, la rhéologie consiste à apporter un stimulus mécanique à un échantillon et à étudier sa réponse. Les échantillons peuvent être déformés selon plusieurs modes : soit en cisaillement, soit en extension ou soit un mélange des deux. Lors de ma thèse, seule la rhéologie en cisaillement a été étudiée. Plus précisément, nous avons utilisé deux types de géométries compatibles avec des rhéomètres commerciaux : un cône-plan où la géométrie supérieure est un cône avec un diamètre de 50 mm avec un angle de tronçature très faible (2°)

et la géométrie inférieure est plane, et un dispositif de Couette cylindrique, particulièrement celui dit "à double entrefer" présenté sur la figure 2.1.

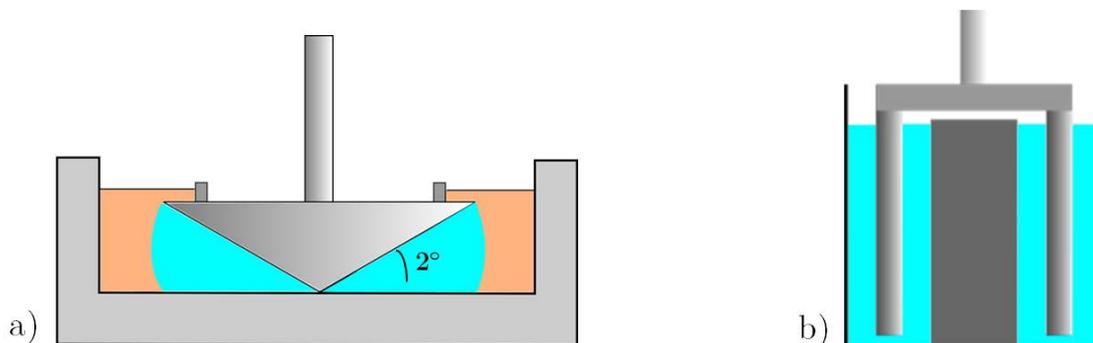


FIGURE 2.1: a) Coupe de la géométrie cône-plan utilisée, complétée par une coupelle en inox fabriquée sur mesure. Cette dernière permet de protéger l'échantillon (dans l'entrefer, en bleu) de l'évaporation notamment en immergeant le cône dans une huile silicone (en orange). b) Dispositif de Couette "à double entrefer" vue en coupe. L'échantillon est déposé dans l'entrefer étroit formé par deux cylindres concentriques et la géométrie de mesure est un cylindre creux : cela permet de presque doubler la surface de contact entre le cylindre de mesure et l'échantillon par rapport à un Couette cylindrique plein et donc d'améliorer la sensibilité de mesure.

Les échantillons étudiés en rhéologie peuvent avoir un caractère "plutôt liquide" ou "plutôt solide". La rhéologie vise entre autres à quantifier cette notion de caractère liquide/solide, notamment pour des échantillons complexes qui possèdent conjointement les deux propriétés, mais à des degrés différents. Le terme *viscoélasticité* caractérise cette ambivalence des matériaux complexes qui possèdent un module élastique non négligeable mais dont la valeur décroît avec le temps, une fois la déformation imposée. Cette dépendance temporelle du module dit de relaxation, $G(t)$, s'écrit de manière générale [253] :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (2.1)$$

avec σ la contrainte de cisaillement mesurée et γ la déformation imposée. Cette formule est l'analogie mathématique de la loi de Hooke pour les solides élastiques sauf que les propriétés mesurées dépendent désormais du temps.

En imposant une contrainte ou une déformation à un fluide/matériau et en mesurant respectivement la déformation ou la contrainte résultante, différentes grandeurs caractéristiques du fluide/matériau étudié et de son comportement sous écoulement peuvent être obtenues. De manière historique, certains rhéomètres ont été construits pour imposer une contrainte et d'autres une déformation. Avec les progrès technologiques actuels, la distinction entre appareils à contrainte/déformation imposée tend à s'atténuer. Pour notre étude, nous avons principalement utilisé des rhéomètres Anton-Paar de la série Physica MCR : un MCR 501 et un MCR 502 (génération la plus récente apportant une meilleure sensibilité). Pour confirmer certaines

expériences de relaxation de contrainte aux temps courts, un ARES G2 de chez TA Instruments a aussi été utilisé.

2.1.1 Rhéologie linéaire

Lorsqu'un matériau est soumis à des déformations suffisamment petites pour que sa structure ne soit pas affectée, c'est la rhéologie linéaire qui est étudiée. Dans ce domaine de déformation dit linéaire, le principe de superposition de Boltzman est respecté. Ce dernier postule qu'à déformation constante un faible changement dans la contrainte induit un faible changement dans le module de relaxation, et que la déformation à un temps t est la somme de toutes les déformations accumulées précédemment. Ainsi, la contrainte accumulée par un échantillon au cours de diverses sollicitations, dans le régime linéaire de déformation, s'écrit :

$$\sigma = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.2)$$

avec $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$, le taux de cisaillement.

La rhéologie linéaire vise à caractériser la structure de l'échantillon à l'équilibre ou au voisinage de l'équilibre. Nous avons utilisé des mesures en oscillation et des relaxations de contrainte pour caractériser la rhéologie linéaire.

Dans la suite, nous présentons les différentes méthodes mises en oeuvre dans cette thèse. Nous illustrerons les descriptions par des données réelles sur les matériaux étudiés et définis plus loin dans cette thèse.

Mesures oscillatoires

Principe Dans ce type d'expériences, une déformation sinusoïdale $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$, ω étant la fréquence angulaire, est imposée et la contrainte résultante est mesurée. Cette dernière est déphasée d'un angle $\delta(\omega)$ par rapport à la déformation imposée : $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$. En développant le sinus, nous écrivons :

$$\sigma(t) = \gamma_0 (G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)) = G'(\omega) \gamma(t) + \frac{G''(\omega)}{\omega} \dot{\gamma}(t) \quad (2.3)$$

avec $G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta(\omega))$ le module élastique, parfois appelé module de conservation, et $G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta(\omega))$ le module dit visqueux, ou de perte.

L'étude des variations de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la fréquence ω des oscillations (cf. fig. 2.2) nous fournit des informations quant à la structure et à la dynamique de l'échantillon : ce type d'expérience à déformation constante et fréquence variable est appelé balayage en fréquences ou spectre viscoélastique. Le croisement des modules à temps longs, ou, de manière équivalente, aux basses fréquences, indique un temps caractéristique de la dynamique du fluide/matériau viscoélastique étudié. La viscosité complexe est censée décrire cette notion de résistance à l'écoulement, comme la viscosité de cisaillement que nous définirons plus bas. Elle s'obtient à partir des données de rhéologie linéaire et s'écrit $|\eta^*| = \sqrt{\frac{G'^2 + G''^2}{\omega^2}}$.

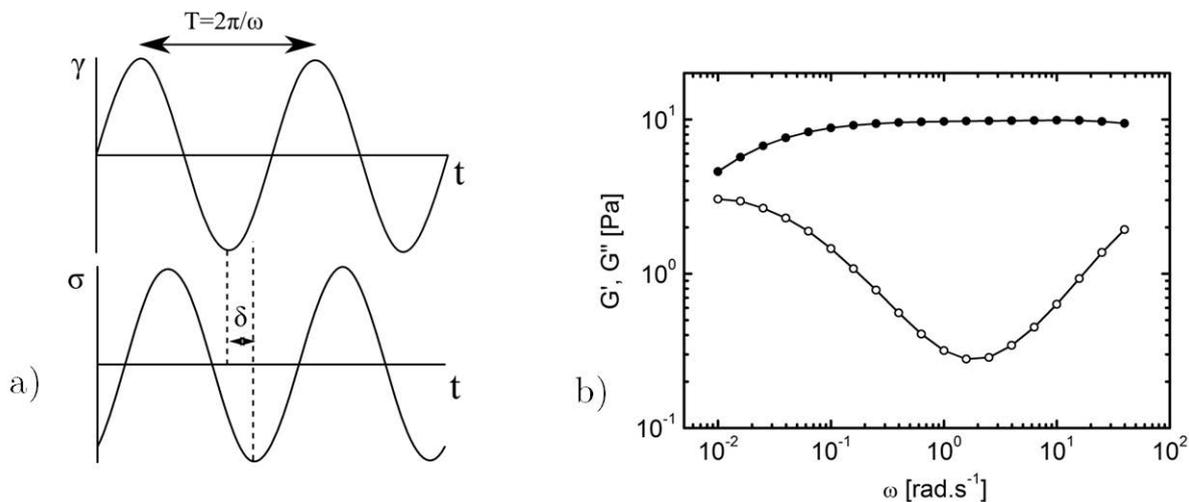


FIGURE 2.2: a) Représentation de la déformation oscillante et de la contrainte résultante déphasée, en termes de sinusoidales. b) Balayage en fréquences pour un gel réversible typique (PVA 0,25 wt%/HP – g3% – PB 0,25 wt%/ [NaOH] = 0,1 M). Cette notation sera introduite plus loin, dans la partie 3.4. Le module élastique est représenté par les points pleins et le module visqueux par les points ouverts.

Le domaine de déformation linéaire, où G' et G'' sont constants, est quant à lui défini par des balayages en déformation, à une fréquence fixe.

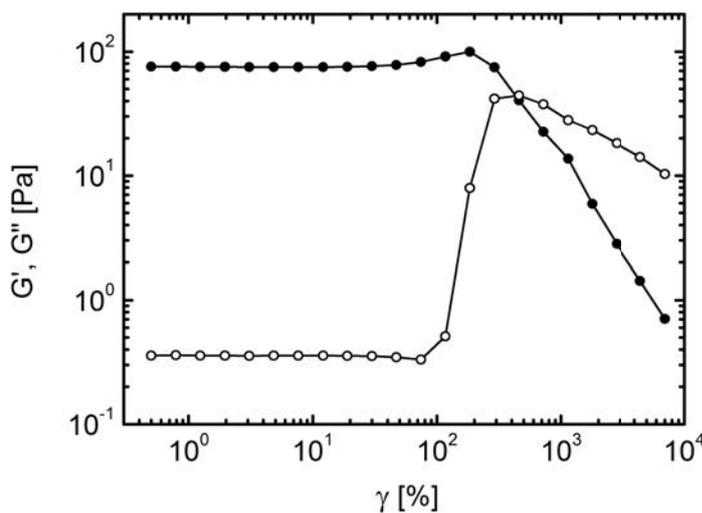


FIGURE 2.3: Balayage en déformation (pour l'échantillon PVA 0,35 wt%/HP-g3%-PB 0,35 wt%/NaOH 0,1 M) à $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

Typiquement pour nos matériaux, le domaine linéaire s'étend au moins jusqu'à 20 % de déformation. Au-delà, le comportement des modules avec la déformation caractérise une modification profonde de la structure, et même possiblement de sa fracturation (voir chapitre 6). En

pratique, ces caractérisations doivent être menées à différentes fréquences, notamment dans le régime des basses fréquences, car le domaine linéaire dépend de la fréquence.

Mise en place des expériences D'un point de vue pratique, l'échantillon est introduit en léger excès ; celui-ci est raclé à l'aide d'une spatule (l'utilisation de la coupelle en inox sur mesure limite cette procédure). Ensuite le cône est descendu à sa position de mesure ($\sim 50 \mu m$) et un temps d'attente est respecté avant le début des mesures. Ce temps permet à l'échantillon de relaxer les contraintes importantes qu'il a subies lors de son introduction et de récupérer sa structure d'équilibre. Pour des échantillons à l'aspect gel/solide, le temps d'attente est fixé à 3000 s.

L'échantillon est immergé avec un volume de $\sim 1,3 \text{ mL}$ d'huile silicone : huile VS350 pour les échantillons dont la viscosité Newtonienne est supérieure à $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, huile VS20 pour des viscosités inférieures. L'intérêt de cette procédure est décrit dans la partie suivante.

L'échantillon est thermostaté grâce à un plan inférieur à effet Peltier. La température de mesure est de 20°C , sauf si précisé autrement.

Importance de l'immersion à l'huile Comme décrit dans la figure 2.1, un montage d'immersion à l'huile est utilisé pour les mesures à temps long. Les matériaux que nous étudions ayant des temps de relaxation relativement longs, certaines expériences peuvent prendre une dizaine d'heures voire plus d'une journée. Le premier problème qui en découle vient de l'évaporation et de l'assèchement progressif de l'échantillon. Si ce phénomène intervient, il a pour conséquence de concentrer l'échantillon, et la mesure donnerait des modules *a priori* plus grands et une dynamique plus lente.

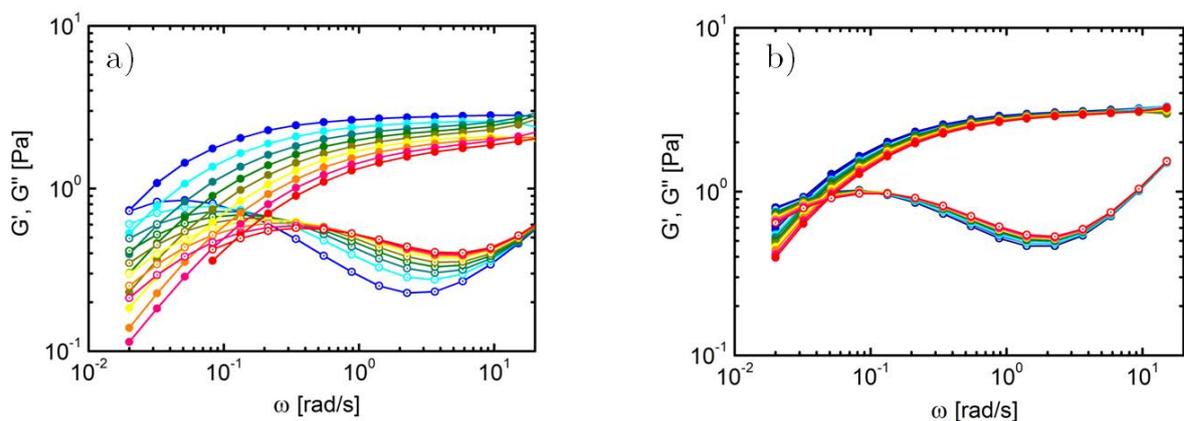


FIGURE 2.4: a) Suivi de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (pour l'échantillon PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/[NaOH] = 0,01 M) sans immersion à l'huile ; mesures espacées d'une heure. b) Mêmes mesures mais avec une immersion de 1,3 mL d'huile VS350.

Nous observons cependant sur la figure 2.4 que ce n'est pas le cas. L'origine de cette diminution des propriétés viscoélastiques pour les mélanges peu concentrés en soude ($[NaOH] < 5 \cdot 10^{-2} M$) s'explique par la diminution du pH, à la fois induite par l'hydrolyse progressive d'un des polymères mais aussi par l'acidification des solutions à cause du dioxyde de carbone solubilisé. Ces effets de diminution progressive du pH seront étudiés plus loin plus en détail. Nous remarquons que, lorsque l'échantillon n'est pas isolé de l'air, le module élastique à hautes fréquences diminue faiblement. Il passe de $2,8 Pa$ à $1,8 Pa$ alors que le temps caractéristique, défini par l'inverse de la fréquence au croisement des modules, diminue de presque une décade.

Ce dernier phénomène peut-être largement évité en protégeant l'échantillon de l'air lors de la mesure rhéologique, grâce à l'immersion dans l'huile. Les résultats de la figure 2.4 démontrent en effet l'efficacité d'un tel dispositif pour effectuer des mesures sur un échantillon quasiment inchangé sur plus de 18 heures.

Pour les mélanges plus concentrés en soude, l'huile est tout de même utilisée pour limiter les effets de l'évaporation.

Pour des échantillons peu élastiques, en-dessous ou au niveau du point de gel, nous utilisons une huile silicone de viscosité $\eta_0 \simeq 20 mPa.s$ (fournisseur VWR référence 47 VS20, surnommée VS20 dans la suite), et pour les échantillons les plus élastiques, une huile de viscosité $\eta_0 \simeq 350 mPa.s$ (fournisseur VWR référence 47 VS350, surnommée VS350 dans la suite).

Correction des mesures en oscillation L'huile ajoutée, étant en contact avec la géométrie, va contribuer au couple mesuré par le rhéomètre et donc augmenter artificiellement les modules. Plus exactement, l'huile silicone étant purement visqueuse, elle ne contribue qu'au module visqueux. Pour calculer la correction à appliquer, il faut partir du couple mesuré $M(t)$. Ce dernier est relié à la contrainte via la relation $M = K_2\sigma$, avec $K_2 = \frac{2\pi R^3}{3}$ en cône-plan (R étant le rayon du cône).

En supposant que la contribution de l'huile au couple est $M_h = K_1\gamma_0\omega\eta_h \cos(\omega t)$, alors le couple de l'échantillon corrigé des effets de l'huile vaut :

$$M_{corr} = K_2\sigma_0 \sin(\omega t + \delta) - K_1\gamma_0\omega\eta_h \cos(\omega t) = K_2\sigma_0 \left(\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) (\sin(\delta) - \frac{\gamma_0\omega\eta_h}{\sigma_0 K_2} K_1) \right) \quad (2.4)$$

En réécrivant l'équation (2.3) pour la contrainte corrigée, nous en déduisons l'expression du module visqueux corrigé de l'influence de l'huile :

$$G''_{corr}(\omega) = G''(\omega) - \omega\eta_h \frac{K_1}{K_2} \quad (2.5)$$

Le coefficient K_1 peut être calculé en faisant une mesure sur de l'eau pure, en immersion dans l'huile, avec un volume habituel d'environ $1,3 mL$ dans notre cas, et en extrayant le couple purement lié à l'huile M_h . Ainsi $K_1 = \frac{M_h}{\gamma_0\omega\eta_h}$. Nous trouvons $K_1 = 6,1 \cdot 10^{-6} m^{-3}$, et

$K_2 = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-3}$; leur rapport vaut donc $\frac{K_1}{K_2} = 0,19$.

L'effet de l'huile, influençant seulement le module visqueux G'' à hautes fréquences, peut ainsi être corrigé.

Relaxation de contrainte et conversion temps-fréquence

La relaxation de contrainte consiste à appliquer une déformation fixe et à mesurer l'évolution de la contrainte selon le temps d'application de la déformation. Cette contrainte, ou de manière équivalente le module de relaxation, diminue avec le temps pour des fluides viscoélastiques (cf. figure 2.5a).

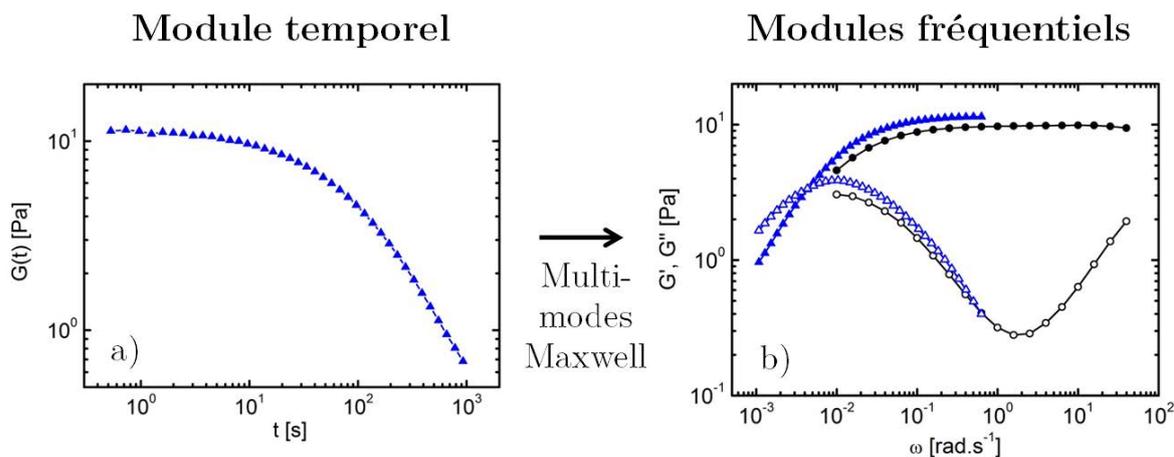


FIGURE 2.5: a) Module de relaxation typique (ici pour PVA 0,25 wt%/HP – g3% – PB 0,25 wt%/[NaOH] = 0,1 M) pour une déformation de 2 %. b) Conversion des données de relaxation en données oscillatoires via un ajustement fait d'une somme de modes de Maxwell par le logiciel Reptate [254].

Les données temporelles de relaxation de contrainte peuvent être converties en données fréquentielles pour compléter les expériences de balayage en fréquence, notamment aux basses fréquences. Pour ce faire, nous utilisons le logiciel libre Reptate [254] développé par Jorge Ramirez et Alexei Likhtman de l'université de Reading. Le logiciel utilise soit un ajustement des données via une somme de modes dits de Maxwell, soit un ajustement de Schwarzl [255].

Le modèle de Maxwell (à un mode) prédit le comportement d'un fluide viscoélastique idéal qui peut être décrit par une seule composante élastique et une seule composante visqueuse, c'est-à-dire un temps caractéristique unique. Pour le module de relaxation $G(t)$, il prend la forme d'une monoexponentielle décroissante avec le temps de relaxation τ . Cependant, peu de systèmes réels suivent réellement le modèle de Maxwell (cf. discussion dans la revue bibliographique du chapitre 1). Cette fonction monoexponentielle s'avère en revanche une bonne base, au sens mathématique, pour décomposer n'importe quel module de relaxation d'un fluide viscoélastique (*i.e.* dont la contrainte relaxe à zéro pour un temps suffisamment long). Ainsi une

somme de modes de Maxwell $G(t) = \sum_i G_i \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)$ peut ajuster nos données de relaxation si tant est qu'un nombre adéquat de modes est choisi ; dans notre cas choisir 7 modes semble un bon compromis en terme de fidélité de l'ajustement et de non-surinterprétation de petites variations expérimentales. Ces modes n'ont pas de sens physique mais sont utilisés pour modéliser mathématiquement les données le mieux possible. Les données temporelles peuvent alors être transformées en données fréquentielles via les relations :

$$G'(\omega) = \sum_i G_i \cdot \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (2.6)$$

$$G''(\omega) = \sum_i G_i \cdot \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (2.7)$$

C'est de cette manière que nous avons traité toutes nos données. Une autre méthode, appelée ajustement de Schwarzl [255], se base sur une formule phénoménologique et transforme les données point par point. Elle peut, dans certains cas, mieux convenir que la méthode des modes de Maxwell, notamment pour la transformation des données de fluage. Nous ne l'avons pas utilisée ici.

Sur la figure 2.5, il existe un léger décalage entre les données transformées et les données mesurées directement en oscillation. Cela se produit à cause de la ré-initialisation de l'angle de référence du moteur du rhéomètre. En effet, si ce dernier n'est pas ré-initialisé après une première expérience (oscillatoire par exemple), le cône va alors se déplacer pour se remettre à la position de référence initiale ce qui peut alors déformer le matériau de manière non prévue. Cela résulte en général par un léger décalage vers le haut des deux modules. Ceci peut être évité en ré-initialisant l'angle avant l'expérience de relaxation ou en effectuant une mesure indépendante des précédentes.

Ce décalage vertical de la courbe de relaxation de contrainte transformée en données fréquentielles est en général inférieur à 10 % de la valeur du module mesuré en oscillation. Nous avons été amenés à corriger certaines mesures (notamment les premières avant l'identification du décalage expliqué plus haut) en appliquant un coefficient multiplicateur aux données de relaxation pour les ajuster à celles obtenues en oscillation. Ces dernières sont en effet plus fiables car les modules calculés résultent de moyennes obtenues sur plusieurs aller-retours de la géométrie. Le résultat d'une telle correction est présenté sur la figure 2.6.

Cette technique de superposition balayage fréquentiel/relaxation permet d'avoir accès à des fréquences trop basses pour être mesurées dans une gamme de temps acceptable en balayage de fréquences.

Obtention du spectre des temps de relaxation

Comme évoqué plus haut, il est très peu probable que dans la plupart des systèmes de polymères associatifs la dynamique ne soit gouvernée que par un seul temps. En réalité, il s'agit plus d'une distribution de temps de relaxation dont le maximum doit se trouver dans

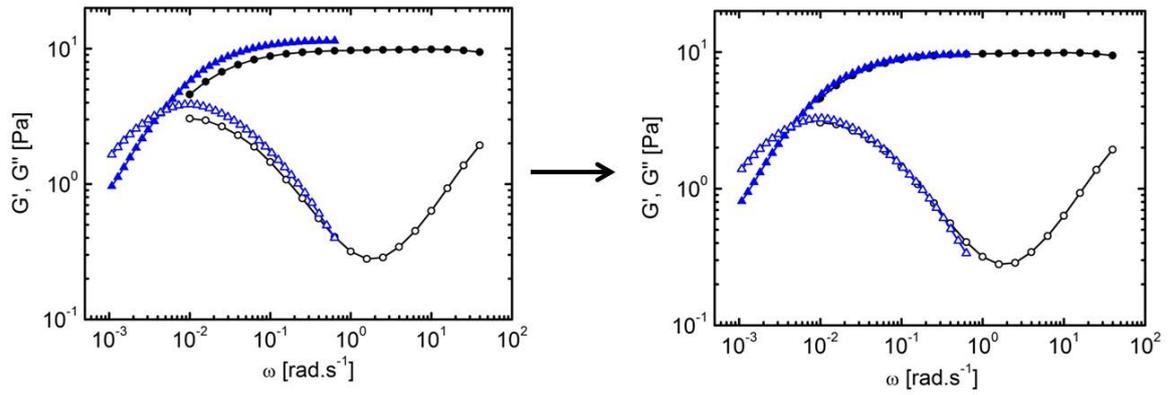


FIGURE 2.6: Correction des modules fréquentiels issus de la relaxation de contraintes pour le mélange PVA 0,25 wt%/HP – g3% – PB 0,25 wt%/[NaOH] = 0,1 M (données de la figure 2.5).

la région du croisement de G' et G'' . La fonction de distribution est alors liée au module de relaxation par la relation [256] :

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t/\tau} H(\tau) d(\ln\tau) \quad (2.8)$$

Le logiciel Rheoplus d'Anton-Paar possède un module de conversion des données de relaxation, de balayage en fréquences ou de fluage en spectre temporel. Ce module se base sur la procédure de régularisation de Tikhonov que nous utilisons dans le cas de problèmes dits mal-posés d'un point de vue mathématique. L'application de ce type de méthode de régularisation à l'obtention des spectres de relaxation en rhéologie a été décrite par Elster *et al.* [257].

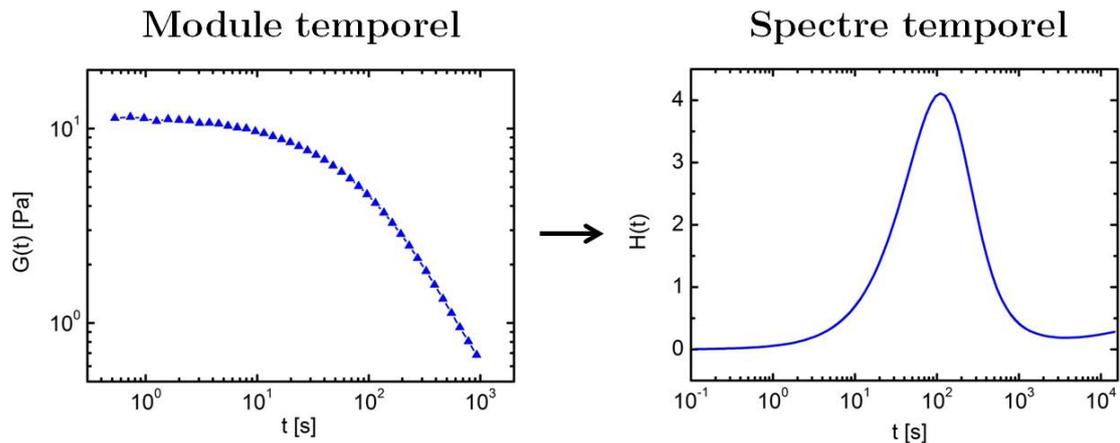


FIGURE 2.7: Conversion du module de relaxation temporel en un spectre des temps de relaxation ; données de la figure 2.5.

Sur la figure 2.7, nous pouvons voir la transformation d'un module de relaxation en un spectre temporel grâce au logiciel Rheoplus. Ce dernier procède en faisant un ajustement des

données via un paramètre de régularisation α . Dans la figure précédente, les données étant prises entre $0,4$ et 10^3 s, le comportement du spectre de relaxation à des temps respectivement plus courts ou plus longs est purement spéculatif : il s'agit d'une extrapolation due au traitement. Nous observons une seule distribution, assez large.

En ce qui concerne l'interprétation du maximum et de la largeur de la distribution, il s'agit d'être prudent. En effet, nous avons vérifié à partir de données purement Maxwelliennes simulées, que la taille et la largeur du pic dépendent fortement de la valeur de α . Si ce dernier est trop grand, l'ajustement n'est pas assez fidèle et la distribution est large et n'a pas de sens. Plus nous réduisons α , meilleur est l'ajustement et plus fine et intense est la distribution. Cependant, pour des données réelles, de petites variations de mesure peuvent alors être interprétées comme étant significatives dans la distribution, ce qui conduit à l'apparition de plusieurs pics qui n'ont en fait aucun sens physique. Il s'agit donc de trouver un compromis quant à la valeur du paramètre de régularisation ; les valeurs que nous avons choisies se trouvent en général dans la gamme 10^{-3} - 10^{-5} .

2.1.2 Rhéologie non-linéaire

Lorsqu'un fluide/matériau complexe est très fortement déformé, sa structure est modifiée et il est forcé à s'écouler. Ce type d'expérience peut s'effectuer en oscillations (il s'agit alors de *LAOS : Large Amplitude Oscillatory Shear*), et surtout en rotation.

Mesures de la viscosité de cisaillement : écoulement et fluage

La rotation continue de la géométrie à différents taux de cisaillement, ou contraintes, permet d'obtenir une valeur de la viscosité pour chaque $\dot{\gamma}$ ou σ imposé : le résultat final donne une courbe d'écoulement (cf. figure 2.8a).

Dans le cas de solutions de polymères, pour des sollicitations relativement lentes, la viscosité ne dépend pas de $\dot{\gamma}$: c'est le régime Newtonien. Dans ce régime, la loi générale contrainte/taux de cisaillement s'écrit :

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Cette loi se réduit alors à $\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$, où η est constante. Dans la figure 2.8a, ce régime s'arrête autour de $\dot{\gamma} = 1$ s⁻¹ : la viscosité diminue alors pour de plus faibles taux de cisaillement. Ce phénomène est appelé rhéo-fluidification. Celle-ci tire son origine dans le fait que la sollicitation devienne trop rapide pour que les chaînes de polymères aient le temps de relaxer les déformations qui leur sont imposées. Elles finissent par s'aligner et s'étirer le long de l'écoulement, ce qui diminue leur contribution à résister à ce dernier.

Les expériences de fluage peuvent être pratiquées dans le régime linéaire ou non-linéaire de déformation. Ces expériences permettent de confirmer et compléter les mesures de viscosité en écoulement. Elles consistent à imposer une contrainte fixe à l'échantillon et à suivre la déformation qu'endure l'échantillon pour réussir à maintenir la contrainte désirée. Le module de

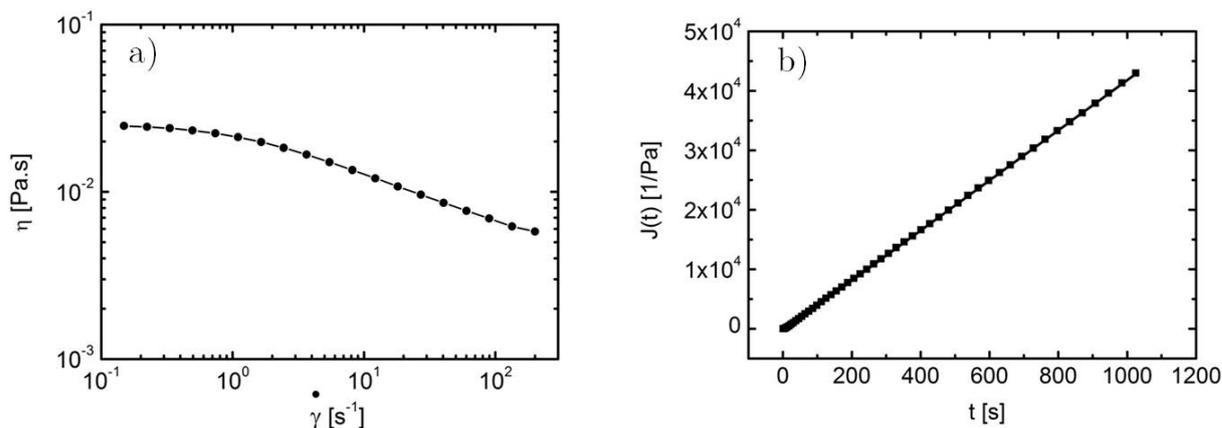


FIGURE 2.8: *Rhéologie non-linéaire pour une solution à 0,1 wt% de HPAM commercial (Flopaam, $M_w \sim 20 \cdot 10^6$ g/mol) dans une solution saline à 6 g/L. a) Courbe d'écoulement : viscosité en fonction du taux de cisaillement. b) Module de complaisance en fonction du temps pour une expérience de fluage.*

complaisance est défini comme $J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma}$; pour des fluides complexes, à temps suffisamment longs (*i.e.* plus longs que le plus long temps de relaxation), $J(t)$ est décrit par $J(t) = J_{eq} + \frac{t}{\eta_0}$. Ainsi la valeur de la viscosité Newtonienne η_0 s'obtient à partir de la pente du module de complaisance à temps longs. Les valeurs obtenues par les deux techniques sont bien cohérentes : $\eta_0^{écoulement} = 0,023$ Pa.s et $\eta_0^{fluage} = 0,024$ Pa.s.

Lorsque l'immersion à l'huile est utilisée, nous pouvons également corriger les données de rhéologie non-linéaire par une procédure analogue à celle décrite pour la rhéologie linéaire.

Mesures transitoires

Mesures à taux de cisaillement imposé Les valeurs de viscosité données par la courbe d'écoulement précédente sont stationnaires : elles ne doivent pas dépendre du temps pendant lequel l'échantillon est cisailé. Pour des échantillons possédant une composante élastique avec des temps de relaxation supérieurs à la seconde, la viscosité n'atteint pas immédiatement sa valeur stationnaire mais évolue de manière transitoire au cours du temps jusqu'à atteindre, s'il existe, un plateau qui caractérise la viscosité stationnaire.

La figure 2.9a est obtenue en imposant un taux de cisaillement pendant une durée égale à 3000 s, et en suivant l'évolution de la viscosité. Dans la figure, chaque couleur correspond à un taux de cisaillement. A temps long, un plateau apparaît : il correspond à la viscosité stationnaire, utilisée pour tracer la courbe d'écoulement (cf. figure 2.9b). Dans la suite, la viscosité stationnaire est dénommée η_{SS} (*Steady-State*) Sur celle-ci, nous distinguons le régime Newtonien en dessous de $\dot{\gamma} = 10^{-3}$ s⁻¹. Il est ensuite suivi par un régime de rhéo-épaississement, *i.e.* d'augmentation de la viscosité avec le cisaillement, puis par un régime de rhéo-fluidification.

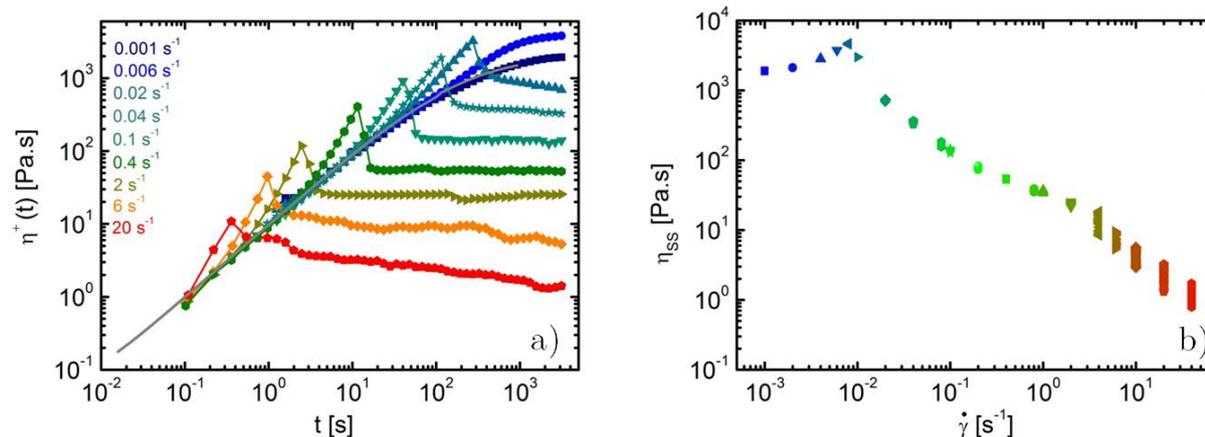


FIGURE 2.9: *Rhéologie non-linéaire pour un mélange PVA 0,25 wt%/HP – g3% – PB 0,25 wt%/[NaOH] = 0,1 M a) Viscosité transitoire en fonction du temps pour différents taux de cisaillement, de 0,001 à 20 s⁻¹ en dégradé du bleu marine au rouge. La courbe grise résulte de la conversion des données de rhéologie linéaire en viscosité complexe. b) Courbe d'écoulement construite à partir des viscosités stationnaires obtenues par les mesures transitoires à temps longs.*

Sur les courbes de viscosité transitoire, la ligne grise résulte de la transformation des données de rhéologie linéaire en viscosité complexe transitoire $|\eta^*(t = 1/\omega)|$. Le tracé de cette grandeur avec les profils transitoires de viscosité de cisaillement implique l'application conjointe des règles de Cox-Merz $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega = 1/t)|$ et de Gleissle $\eta^+(t) = \eta(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma}=1/t}$. Cette courbe décrit l'évolution de la viscosité transitoire dans le régime linéaire, c'est-à-dire sans considérer une modification de la structure de l'échantillon. Toutes les données non superposées à cette courbe reflètent alors l'effet du cisaillement sur la structure de l'échantillon : les pics abrupts de viscosité transitoire témoignent d'une réponse fortement non-linéaire de nos matériaux. De plus, l'allure irrégulière des plateaux à temps long laisse augurer d'un comportement complexe. Ces effets seront étudiés au chapitre 6.

Relaxation après cisaillement Juste à la fin d'une expérience à taux de cisaillement imposé, si la consigne est ramenée à $\dot{\gamma} = 0$, il est possible de suivre la relaxation de la contrainte créée par l'écoulement précédent. Ce suivi du retour à l'équilibre de l'échantillon permet de comprendre plus en détail comment le cisaillement a modifié le fluide/matériau étudié. Cette technique a notamment été utilisée dans la littérature pour mettre en évidence le mécanisme de relâchement convectif des contraintes (*Convective Constraint Release*) dans des fondus de polymères enchevêtrés [258, 259].

Plusieurs modes de relaxation peuvent apparaître dans ce genre d'expériences ; cela sera traité en détail au chapitre 6.

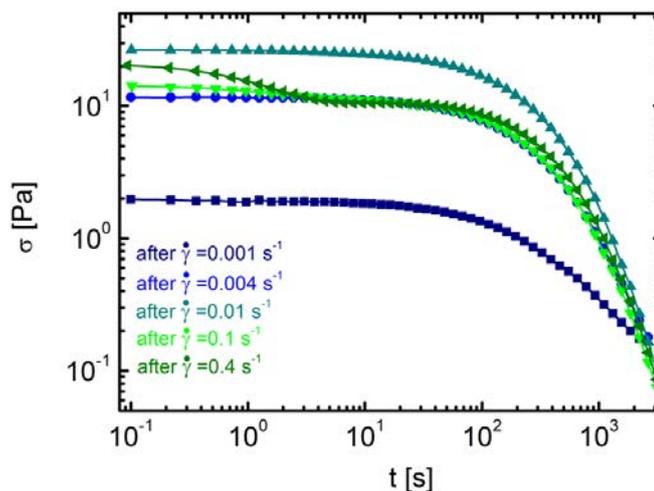


FIGURE 2.10: *Relaxation des contraintes après un écoulement permanent pour un mélange PVA 0,25wt%/HP-g3%-PB 0,25wt%/NaOH 0,1 M. Les taux de cisaillement des expériences précédant celles-ci vont de 0,001 à 1 s⁻¹, dégradé du bleu marine au vert olive.*

Si la contrainte n'a pas relaxé suffisamment à la fin d'une telle expérience, alors l'expérience suivante à $\dot{\gamma}$ imposé conservera cette contrainte résiduelle qui relaxera en même temps qu'une nouvelle contrainte est construite par l'écoulement en cours. Cela affecte le profil transitoire aux temps courts mais permet, heureusement, de retrouver la même viscosité permanente à temps longs.

Mesures en superposition parallèle

Comme nous l'avons vu, il existe principalement deux grands types d'expériences en rhéologie qui sont qualifiées soit d'oscillatoires, soit de rotatoires. Il existe cependant une troisième catégorie qui combine ces deux dernières : la rhéologie de superposition. Cette technique consiste à appliquer une contrainte oscillante de faible amplitude en plus d'un écoulement permanent.

Si la contrainte oscillante s'effectue dans la direction de l'écoulement il s'agit de superposition parallèle, si la contrainte oscillante s'effectue dans la direction transverse à l'écoulement il s'agit de superposition orthogonale. Si tous les rhéomètres modernes peuvent accomplir des expériences de superposition parallèle, à l'heure où nous écrivons seul le ARES G2 de chez TA Instruments dispose d'un module commercialisé qui permet d'effectuer la superposition orthogonale. Dans notre cas, nous avons seulement implémenté la superposition parallèle.

Une analyse en perturbation [260] montre que les modules viscoélastiques mesurés en superposition parallèle sont non seulement dépendant du spectre de relaxation (comme en rhéologie linéaire) mais aussi de la dérivée de ce spectre. Mathématiquement, il en résulte une invalidité de la relation de Kramers-Kronig ; cette relation décrivant la causalité entre les modules élastiques et visqueux. Cette anomalie résulte du fort couplage entre la déformation liée à

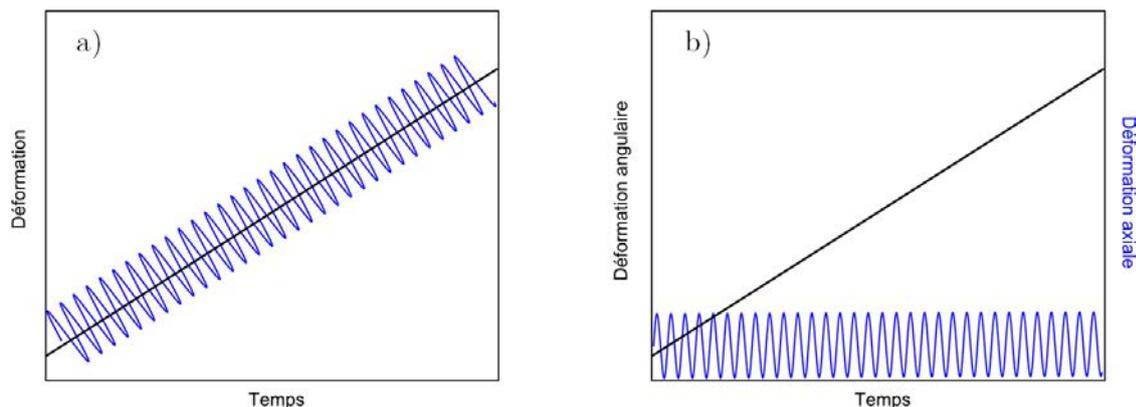


FIGURE 2.11: Représentation schématique de la contrainte en fonction du temps lors a) d'une expérience de superposition parallèle, b) d'une expérience de superposition orthogonale.

l'écoulement et celle liée aux oscillations; elle est donc d'autant plus forte que le taux de cisaillement est grand. Cet effet disparaît complètement en superposition orthogonale. Expérimentalement, il a été montré que la superposition parallèle donne des résultats qualitativement similaires à la superposition orthogonale [261, 262] : ceci est surtout valable en dehors de tout régime rhéo-fluidifiant (à "hauts" taux de cisaillement) où le couplage entre les deux modes de déformation est très fort.

Théoriquement la superposition donne l'évolution du spectre viscoélastique en fonction du cisaillement permanent appliqué. Ceci nous renseigne sur l'action du cisaillement sur la modification de la structure de l'échantillon. Cette technique nous a notamment été utile pour étudier l'origine du rhéo-épaississement de nos polymères associatifs.

2.1.3 Rhéo-microscopie

Les techniques précédemment citées ne prennent en compte que la rhéologie macroscopique, c'est-à-dire la réponse moyenne de l'échantillon dans son ensemble. Le calcul de la viscosité à partir du couple fait intervenir l'hypothèse forte que l'écoulement est homogène (cf. exemple d'un écoulement en Couette plan sur la figure 2.12).

A l'échelle locale (de l'ordre du micron ou de la dizaine de micron), de nombreuses inhomogénéités peuvent venir modifier le profil d'écoulement des fluides complexes comme le glissement aux parois et les bandes de cisaillement. Ces profils microscopiques, inaccessibles par la rhéologie traditionnelle, peuvent être sondés via différents couplages entre la rhéologie et des techniques de mesure de champs de vitesse comme la RMN ou encore la microscopie.

Montage expérimental

Au laboratoire, un couplage rhéologie/microscopie à fluorescence a été mis en place depuis quelques années. Il a récemment été évalué et optimisé par Maddalena Mattiello et Raphaël

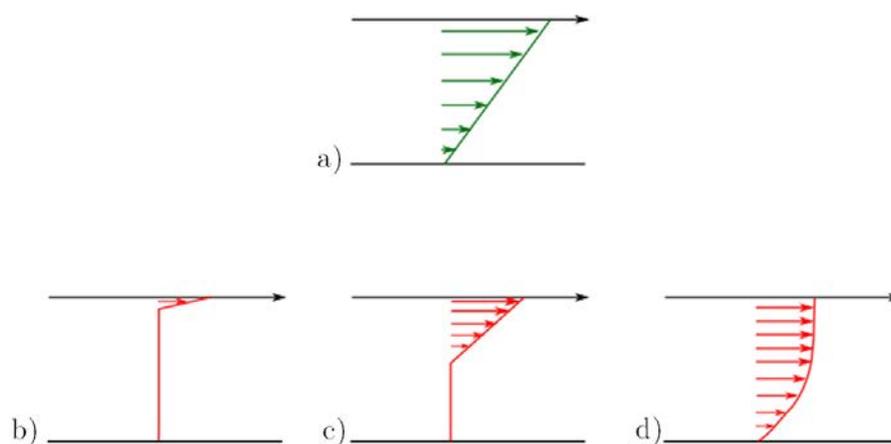


FIGURE 2.12: *Profils de vitesse dans une géométrie Couette plan, en cisaillement ; a) écoulement homogène, b) glissement aux parois, c) bandes de cisaillement, d) profil continu d'écoulement inhomogène [150, 263].*

Hépiègne. Le montage se base sur le module Rhéo-microscopie vendu par Anton-Paar pour sa série de rhéomètres MCR. Ce module a ensuite été modifié notamment en ce qui concerne la caméra, l'objectif et les filtres pour la fluorescence (voir schéma 2.13).

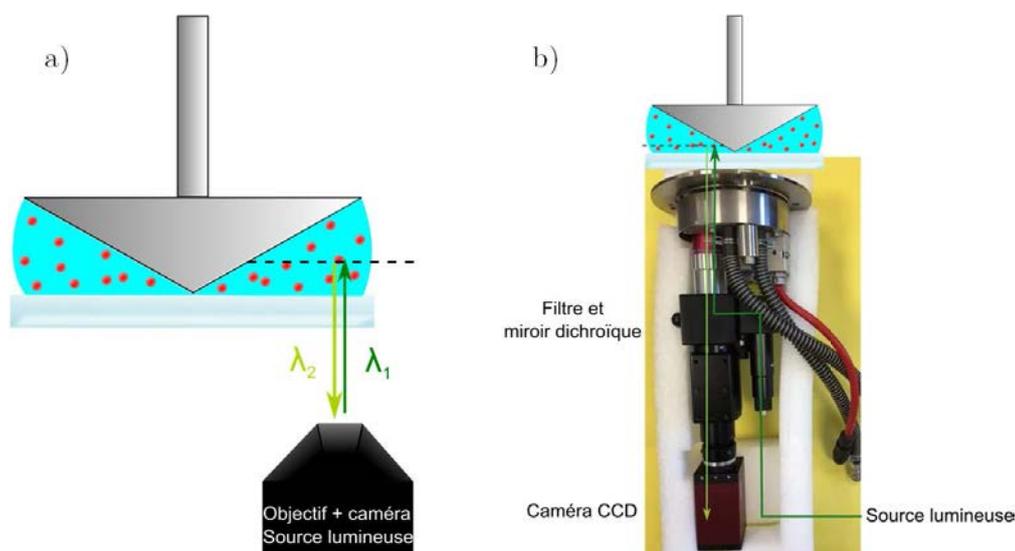


FIGURE 2.13: *a) Schéma de principe de la rhéo-microscopie : le mesure de fluorescence se fait en-dessous de l'échantillon ; ce dernier repose pour ce faire sur une lamelle en verre. b) Photographie du montage utilisé.*

Des sondes fluorescentes de taille micrométrique sont introduites dans l'échantillon (référence : *Fluoro Max, Red, 1 μm ThermoScientific*). Celles-ci sont alors supposées suivre les lignes d'écoulement lorsqu'une vitesse est imposée par le rhéomètre. Un faisceau de lumière verte obtenu à partir d'une source de lumière froide *PRIOR Lumen 200* traverse alors l'échantillon ; il

est filtré pour ne laisser passer qu'une bande autour de 550 nm (λ_1). Cette longueur d'onde se situe proche du maximum d'excitation de la fluorescence des traceurs (cf. figure 2.14). Ceux-ci réémettent la lumière dans une bande de longueurs d'ondes un peu plus élevées (centrée autour de $\lambda_2 \simeq 560 \text{ nm}$); un jeu de filtre permet de ne récolter que la lumière aux longueurs d'onde supérieures à λ_2 par la caméra CCD.

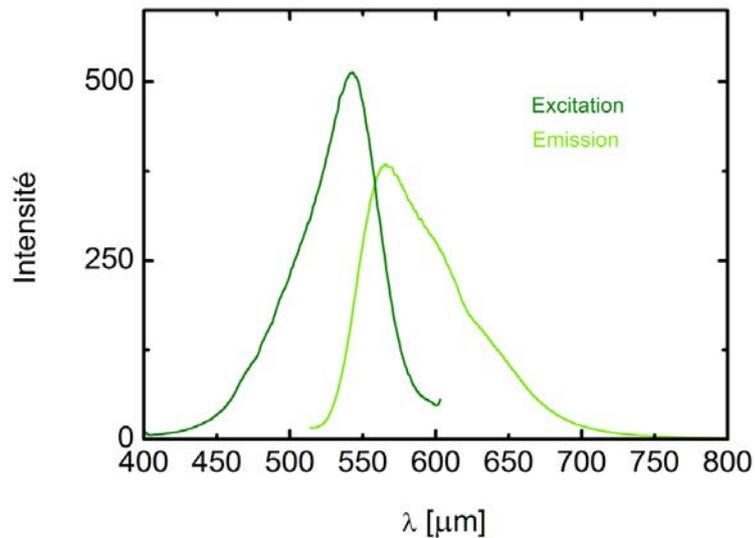


FIGURE 2.14: Spectres de fluorescence d'émission et d'excitation des sphères fluorescentes utilisées (*Fluoro Max, Red, 1 μm ThermoScientific*); courtoisie de M. Mattiello.

A l'aide d'un vernier manuel, il est possible de se déplacer du bord de la géométrie vers son centre. Un moteur permet également de déplacer l'objectif et donc le plan focal à différentes hauteurs dans l'entrefeuille.

Dans le cas de mesures longues, un montage adapté d'immersion dans l'huile est utilisé : un cylindre creux en aluminium anodisé est collé avec de la colle cyanoacrylate sur une lame de verre (cf. figure 2.15). L'huile reste confinée dans le cylindre pendant toute la durée de l'expérience.

Traitement numérique

Pour exploiter quantitativement les images obtenues, une méthode d'analyse d'image de type vélocimétrie PIV (*Particle Image Velocimetry*) est mise en place. Cette technique classique consiste à mesurer la corrélation de la position de traceurs entre deux ou plusieurs images successives pour établir le champ de vitesse. Dans notre cas, nous parlons de micro-PIV vu l'échelle d'observation. Le script Matlab utilisé a été initialement écrit par Anne-Laure Vaysade lors de sa thèse au laboratoire MMN (ESPCI Paris) pour des mesures vélocimétriques avec des traceurs fluorescents dans des canaux micrométriques. Ce script a été adapté par M. Mattiello au système présenté ici.



FIGURE 2.15: Photographie du montage d'immersion dans l'huile utilisé pour la rhéomicroscopie.

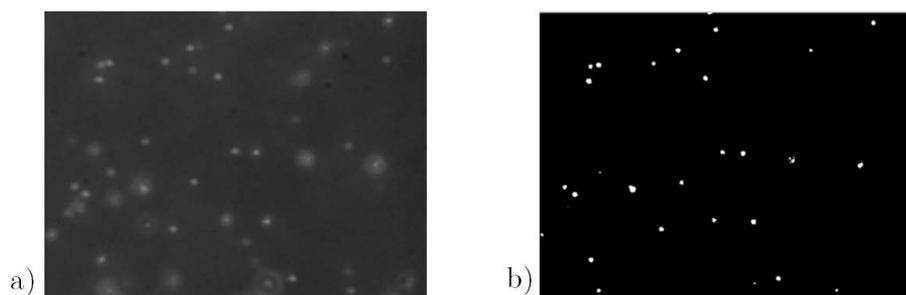


FIGURE 2.16: a) Image "brute" de fluorescence ; les points blancs bien définis sont les sphères dans le plan focal. Les points plus larges et flous correspondent à la fluorescence des sphères hors du plan. b) Image après traitement.

Les images enregistrées contiennent à la fois la fluorescence des sphères dans le plan focal mais aussi de celles juste au-dessus et au-dessous. Pour que l'analyse PIV se fasse correctement il convient de définir un seuil du niveau de gris pour ne sélectionner que les particules dont la fluorescence est la plus intense, *ie.* celles qui sont situées dans la plan focal. Les images ainsi traitées peuvent alors être analysées par le programme : entre deux images successives le programme calcule le déplacement, et donc la vitesse, le plus probable pour chaque particule présente dans la fenêtre d'analyse.

La corrélation fonctionne correctement lorsqu'un pic principal est observé comme sur la figure 2.17 : il représente le vecteur vitesse le plus probable et donc celui qui sera choisi par le programme.

En pratique, nous mesurons la vitesse des traceurs et donc de l'échantillon à différentes hauteurs dans l'échantillon ce qui nous permet d'établir un profil de vitesses dans l'entrefer comme ceux de la figure 2.12.

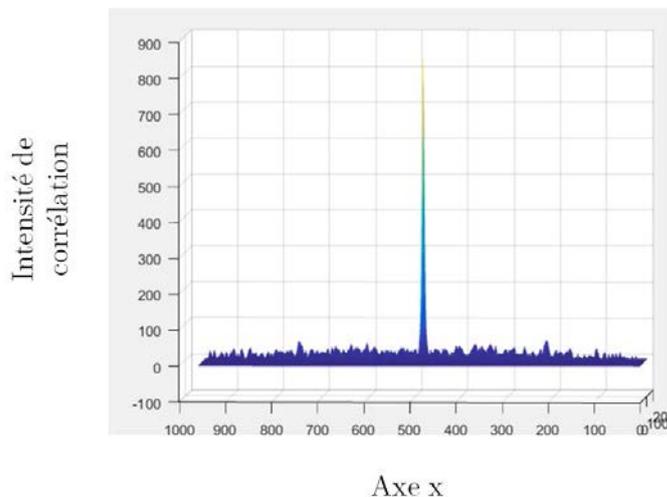


FIGURE 2.17: Exemple de pic de corrélation lors d'une analyse PIV.

2.2 Diffusion dynamique de la lumière

2.2.1 Principe de la diffusion simple

La lumière, par son caractère d'onde électromagnétique, interagit avec les molécules de la matière. En effet, la distribution des charges des molécules varie comme la modulation temporelle de l'onde électromagnétique incidente ; des dipôles oscillants sont donc créés lorsque la matière est éclairée par de la lumière. Ces derniers émettent une onde de même longueur d'onde que la lumière incidente (si cette dernière est monochromatique) : la diffusion est dite élastique [264]. Cette onde se propage suivant différentes directions de l'espace. Pour des objets diffusants ou des fluctuations de concentration, les ondes émises par ces dipôles oscillant sont déphasées et peuvent donc créer des interférences sur le détecteur. Ceci conduit à une dépendance angulaire et temporelle de l'intensité diffusée (cf. figure 2.18).

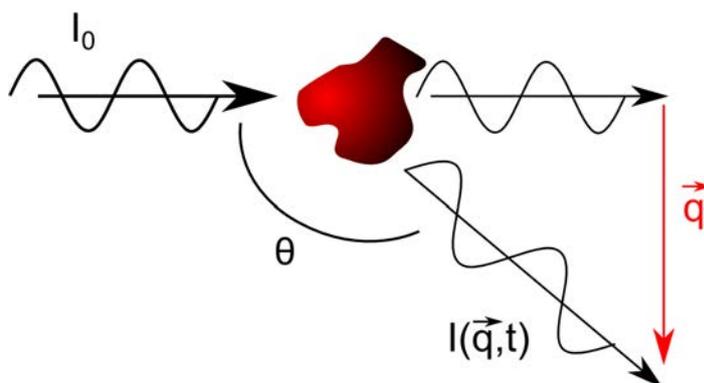


FIGURE 2.18: Schéma de principe de la diffusion : une onde incidente d'intensité I_0 arrive sur un objet diffusant qui réémet cette lumière dans toutes les directions. L'intensité de cette lumière diffusée dépend du temps et de l'angle d'observation.

Expérimentalement, l'intensité diffusée est mesurée à un angle θ ou, de manière équivalente, au vecteur d'onde \vec{q} tel que :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \equiv q \quad (2.10)$$

n est l'indice de réfraction du solvant et λ la longueur d'onde de la source lumineuse.

Ici la diffusion est dite simple car les photons incidents subissent un faible nombre d'évènements diffusants, du fait de la petite taille de la cellule de mesure et de la forte dilution des échantillons. La transparence de ces derniers est un critère impératif pour pouvoir traiter le signal comme de la diffusion simple. Dans le cas d'un échantillon trouble, un même photon est diffusé de multiples fois. C'est le cas en diffusion multiple de la lumière.

2.2.2 Diffusion statique vs diffusion dynamique

Si les particules diffusantes sont en mouvement (ou bien si nous mesurons des fluctuations de concentration), alors la fluctuation temporelle de l'intensité mesurée par le détecteur à q donne accès à la dynamique locale. La figure d'interférence change alors avec le temps et l'intensité diffusée. La diffusion statique consiste à moyenner ce signal temporel : à chaque angle, ou q , correspond une seule intensité $I(q, t)$ (cf. figure 2.19).

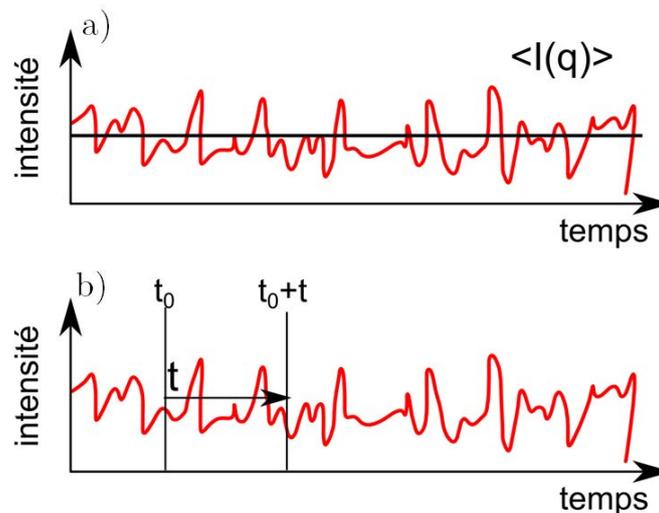


FIGURE 2.19: a) Schéma illustrant le principe de la mesure en diffusion de lumière statique, en comparaison avec b) Schéma illustrant le principe de la mesure en diffusion de lumière dynamique.

Pour les systèmes dilués, la diffusion statique permet, selon l'approximation de Guinier, de remonter au rayon de giration des particules ou polymères en solution. Pour des systèmes plus concentrés, elle fournit le facteur de structure, traduisant les interactions entre éléments diffuseurs ou fluctuations de concentration.

La diffusion dynamique de la lumière (DDL) utilise le signal temporel dans sa totalité : la dynamique de ce signal est le reflet de la dynamique des diffuseurs et donc de leur taille. En pratique, la DDL consiste à mesurer à quel point l'intensité à un instant t_0 est corrélée avec l'intensité à un instant $t_0 + t$. Pour cela, à chaque temps, l'intensité diffusée est multipliée par elle-même après un délai de t , et tous ces produits sont moyennés sur la durée totale de la mesure. Nous définissons la fonction de corrélation de l'intensité normalisée $g_2(q, t)$ ainsi :

$$g_2(q, t) = \frac{\langle I(q, t_0)I(q, t_0 + t) \rangle}{\langle I(q, t_0) \rangle^2} - 1 \quad (2.11)$$

Cette fonction provient directement de la mesure de DDL.

D'un point de vue physique, la fonction de corrélation du champ électrique contient toute l'information à propos des particules diffusantes en solution. Cette fonction est mathématiquement la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la densité en nombre des objets diffusants ; elle traduit la corrélation dynamique du champ électrique et s'écrit, sous sa forme normalisée, comme :

$$g_1(q, t) = \frac{\langle E(q, t_0)E^*(q, t_0 + t) \rangle}{\langle |E(t_0)| \rangle^2} \quad (2.12)$$

Elle est reliée à $g_2(q, t)$ par la relation de Siegert :

$$g_2(q, t) = 1 + \beta g_1(q, t)^2 \quad (2.13)$$

β est une fonction d'appareil, ou facteur de cohérence qui dépend de l'optique de l'appareil. Dans nos mesures, il est de l'ordre de 0,9.

2.2.3 Dispositif expérimental et analyse des données

Dispositif expérimental

Nous utilisons un appareil ALV/CGS-3 Compact Goniometer System combiné avec un laser He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). L'échantillon est introduit dans une cuve cylindrique en verre à un volume compris entre 3 et 5 mL . L'intensité diffusée est collectée par deux photomultiplicateurs qui peuvent se déplacer entre 25° et 150° par rapport à la direction du faisceau incident. La fonction d'autocorrélation de l'intensité est enregistrée sur des séries de mesure entre 30 et 300 s ; il peut être utile de moyenner les résultats sur 3 mesures successives. La fonction d'autocorrélation de l'intensité est calculée par le corrélateur digital ALV/LSE-5004. La température de la cellule de mesure est maintenue constante à $20^\circ C$ par un bain thermostaté.

Analyse des données

Les fonctions de corrélation de l'intensité pour une suspension de microsphères de polystyrène *PS(Fluorospheres, 138 μm de diamètre d'après le fabricant)* sont représentés sur la figure 2.20.

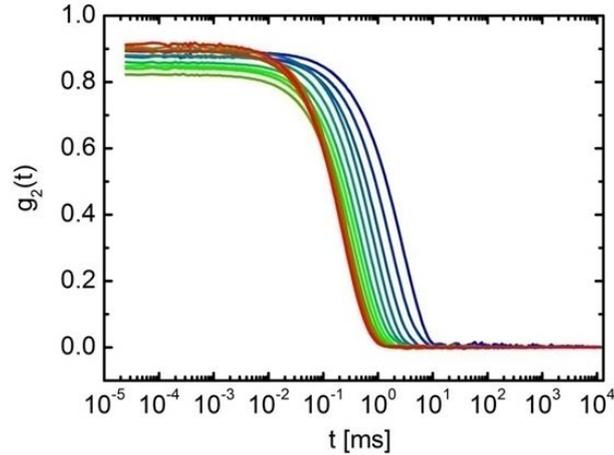


FIGURE 2.20: *Fonction de corrélation de l'intensité à différents angles pour des sphères de polystyrène de 138 μm de diamètre, en suspension dans l'eau ; θ varie de 30° à 150°, du bleu au rouge.*

$g_2(q, t)$ a une forme approximativement monoexponentielle : à temps court, l'intensité est totalement corrélée avec elle-même puisqu'en moyenne elle n'a pas eu le temps de changer significativement ; $g_2(q, t)$ est donc constante. Aux temps plus longs, l'intensité est de moins en moins corrélée avec elle-même car il est de plus en plus probable qu'elle soit totalement différente par rapport à son état initial ; $g_2(q, t)$ décroît donc avec le temps. Ceci traduit directement la corrélation de position des particules diffusantes : plus le temps passe, plus elle va subir d'évènements diffusifs et sa nouvelle position sera alors indépendante de sa position initiale.

A partir de ces résultats, il existe plusieurs méthodes pour extraire les coefficients de diffusion voire les rayons hydrodynamiques moyens des particules/polymères.

La méthode des cumulants Pour des échantillons dont la polydispersité ne dépasse pas 20%, la méthode dite des "cumulants" [264] permet d'évaluer un coefficient de diffusion moyenné sur tous les angles de mesure. Elle s'applique seulement dans le cas d'échantillons dilués où le mouvement des particules est purement diffusif. $g_2(q, t)$ peut alors se décomposer comme suit [265] :

$$\ln(g_2(q, t)) = -2\Gamma t + \kappa_2 t^2 - \frac{\kappa_3}{3} t^3 + \dots \quad (2.14)$$

Γ est le cumulants du 1^{er} ordre et 2Γ représente l'inverse du temps caractéristique de la fonction $g_2(q, t)$. κ_2 et κ_3 sont les cumulants du 2^{eme} et 3^{eme} ordre, et traduisent respectivement la variance de la fonction de distribution du coefficient de diffusion (relié à la polydispersité des particules) et l'asymétrie de cette distribution. La polydispersité est estimée ainsi : $PDI = \frac{\kappa_2}{\Gamma^2}$.

Si le seul mode diffusif est à l'œuvre, alors $g_2(q, t)$ et $g_1(q, t)$ sont des fonctions gaussiennes de q et des exponentielles décroissantes par rapport au temps. La relation suivante peut être

écrite :

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = Dq^2 \quad (2.15)$$

D est le coefficient de diffusion (parfois appelé coefficient d'auto-diffusion). Γ peut aussi être remplacé par $\frac{1}{\tau}$ où, dans l'usage classique, τ est le temps caractéristique de relaxation de la fonction de corrélation ; plus exactement c'est le double du temps caractéristique de relaxation pour $g_2(q, t)$ et c'est précisément le temps de relaxation pour $g_1(q, t)$.

Pour obtenir le coefficient de diffusion moyen des particules/polymères étudiés, il suffit de porter $\frac{1}{\tau}$ en fonction de q^2 , et, conjointement, τ en fonction de $\frac{1}{q^2}$. Les deux représentations sont complémentaires, en ce sens qu'elles attribuent plus d'importance soit aux petits angles (petits q), soit aux grands angles (grands q), comme le montre la figure 2.21.

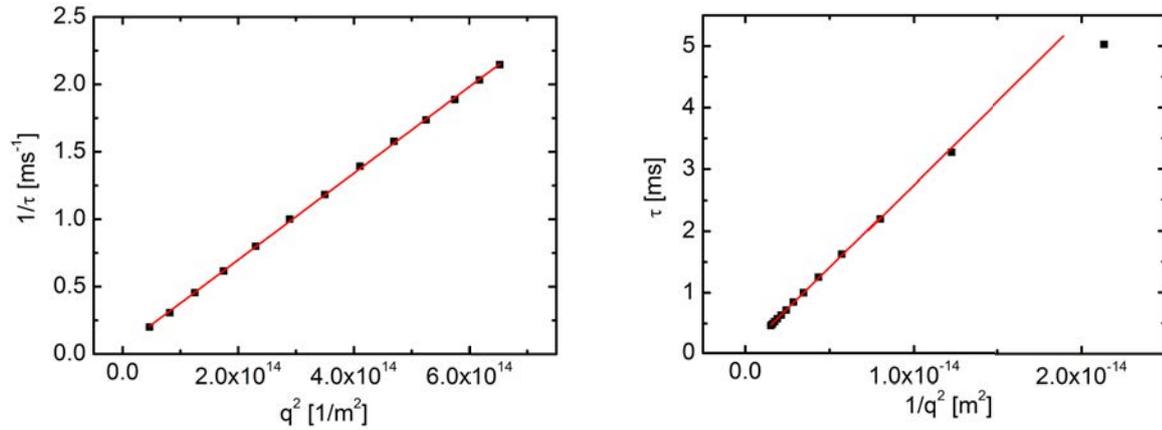


FIGURE 2.21: a) Inverse du temps caractéristique en fonction du carré du vecteur d'onde, pour une suspension de sphères de polystyrène. b) Temps caractéristique en fonction de l'inverse du carré du vecteur d'onde pour la même suspension.

Nous obtenons bien des droites comme attendu selon l'équation 2.15 donc le coefficient directeur donne le coefficient de diffusion ou son inverse. Les coefficients de diffusion des sphères de *PS* que nous extrayons valent respectivement $3.2 \cdot 10^{-12}$ et $3.7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; en moyennant ces deux résultats nous trouvons un coefficient de diffusion moyen de $3.45 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Pour des solutions suffisamment diluées, la relation de Stokes-Einstein est valide :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (2.16)$$

k est la constante de Boltzmann, η la viscosité du solvant et R_H le rayon hydrodynamique des éléments diffuseurs. C'est le rayon d'une sphère équivalente qui subirait la même force de friction que les particules diffusantes étudiées. En effet, ces dernières ne sont pas nécessairement des sphères de manière générale. Nous trouvons alors $R_H = 62 \text{ nm}$ ($D = 62 \times 2 = 124 \text{ nm}$) pour les sphères de *PS* sachant que le fournisseur annonce un diamètre de 138 nm ; il y a 10 % de différence entre les deux résultats.

Algorithme de Contin Pour des échantillons très polydispersés ou pour des solutions concentrées où divers modes (diffusifs, structuraux, ...) coexistent, il est nécessaire de calculer la fonction de distribution des coefficients de diffusion (ou des rayons hydrodynamiques si ces modes sont purement diffusifs). Pour ce faire, nous employons un algorithme de Contin développé par Provencher [266] qui consiste en une transformée de Laplace inverse de la fonction de corrélation du champ électrique. Cette transformation mathématique constitue un problème dit "mal posé" où plusieurs solutions sont possibles. La sélection de la solution la plus appropriée est à la base de toute la subtilité du traitement des données par la méthode de Contin.

En pratique, la méthode de Contin passe par l'ajustement de la fonction $g_1(q, t)$ et le calcul de la distribution des temps caractéristiques (ou des coefficients de diffusion) en découle, comme illustré sur la figure 2.22.

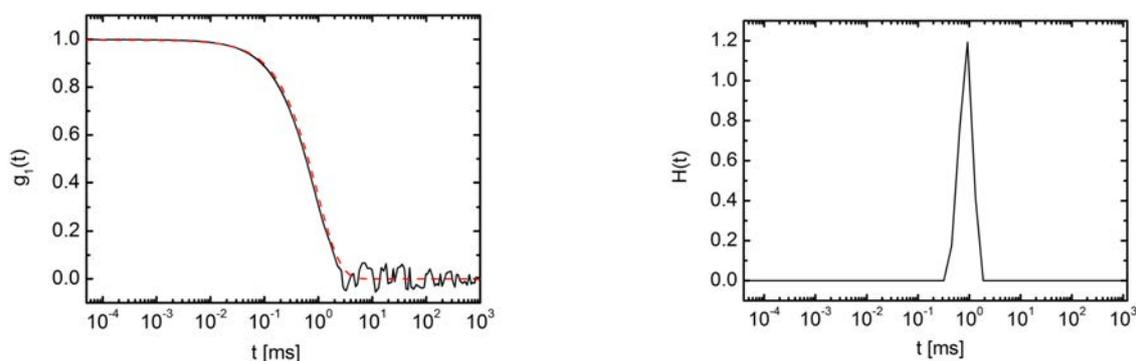


FIGURE 2.22: a) Fonction de corrélation du champ électrique à 90° pour des sphères de polystyrène de 138 nm de diamètre d'après le fabricant, en suspension dans l'eau. L'ajustement le plus approprié est représenté en traits interrompus rouges. b) Fonction de distribution des temps caractéristiques de cette même suspension, à 90° .

La représentation de $g_1(q, t)$ par rapport à $g_2(q, t)$ accorde plus d'importance à la fin de la relaxation et est donc plus sensible au bruit due à la limite de détection. Ce bruit peut être diminué en augmentant le temps des expériences pendant lequel la fonction de corrélation est calculée. La figure 2.22 montre aussi le profil de distribution des temps caractéristiques, pour $\theta = 90^\circ$. Dans le cas des sphères de PS, cette distribution est étroite, signe de la faible polydispersité de ces dernières. Le temps au maximum d'intensité peut être converti en un coefficient de diffusion puis un rayon hydrodynamique : nous trouvons $R_{Hmax} \simeq 67 \text{ nm}$ ($D = 67 \times 2 = 134 \text{ nm}$), en bon accord avec la valeur de 138 nm déclarée par le fabricant.

Il faut cependant noter que la largeur et le profil de la distribution peuvent être fortement fonctions du choix de la solution de l'algorithme de Contin. Bien que certaines solutions paraissent physiquement aberrantes, d'autres sont difficiles à départager sans avoir déjà une bonne idée de ce que nous attendons.

Ici la forme pointue de la distribution n'est pas une anomalie : elle résulte de la méthode de régularisation dite "edge-preserving" [267] qui ne fait pas l'hypothèse d'une distribution en-

tièrement lisse comme certains autres algorithmes ont classiquement tendance à implémenter. Cette nouvelle méthode de lissage par morceaux constitue une hypothèse moins forte que le lissage total de la distribution.

Pour ces analyses, nous utilisons une interface mise au point en 2001 par Jacek Gapinski, et un programme Matlab créé sur mesure par Charlotte Pellet pour convertir les fichiers ALV au format accepté par l'interface.

2.3 RMN du bore

Le bore 11, ^{11}B , est l'isotope le plus courant du bore (80 % des isotopes) et il possède un spin nucléaire de $3/2$. Nous pouvons donc l'observer par RMN et identifier certaines fonctions chimiques qui contiennent du bore en fonction des atomes voisins de ce dernier.

La RMN ^{11}B est une technique de choix pour quantifier les interactions acide boronique/diol (les deux fonctions réactives utilisées pour nos polymères associatifs complémentaires, voir au chapitre 3) car elle permet d'évaluer simplement les quantités relatives d'acides et d'esters boroniques, et de remonter ainsi à la constante d'association par la loi d'action de masse. Cette technique a longtemps été utilisée pour mesurer les constantes d'association de nombreux systèmes de petites molécules acide boronique/diol ou borax/diol [268, 269]. Nous l'avons adaptée au cas où l'un des partenaires de l'association est un polymère.

Outre le peu de disponibilité en terme d'équipement, la RMN ^{11}B présente deux inconvénients majeurs : une faible sensibilité (le seuil de détection est de l'ordre de $10^{-3} M$ en bore) et l'élargissement des raies (déjà assez larges à cause de l'existence d'un moment quadrupolaire dans le bore) dès que l'échantillon est visqueux. C'est pour cela qu'un système "modèle" associatif (voir figure 2.24), proche de celui qui est étudié dans ce manuscrit, mais non viscosifiant ou gélifiant, a été utilisé pour nos mesures (dont les résultats seront décrits au chapitre 3). Pour ce faire, nous remplaçons un des polymères partenaire de l'association, le poly(acrylamide) partiellement hydrolysé greffé avec un acide boronique (présenté en figure 2.23), par une petite molécule d'acide boronique structurellement proche de l'acide boronique une fois greffé sur le polymère (le système chimique de polymères associatifs utilisé et la nature de l'association acide boronique/diol sont respectivement décrites dans les parties 3.1 et 3.3).

Le système modèle utilisé pour la RMN du bore (présenté en figure 2.24) est composé de l'acide 3-acétamidophényl boronique (3-AcPBA), chimiquement très semblable au groupe acide boronique une fois greffé sur le polymère. Nous l'utilisons à hauteur de $10^{-2} M$, qui s'avère être une concentration assez élevée pour une bonne détection et la moins éloignée possible du système original. L'alcool polyvinylique (PVA), l'autre partenaire de l'association dans le système de polymères, est également utilisé dans le système modèle.

Une fois le mélange effectué, au pH souhaité, il est filtré par des filtres hydrophiles SARTORIUS $5 \mu\text{m}$ et est injecté dans des tubes en quartz de chez NORELL. Ce dernier point

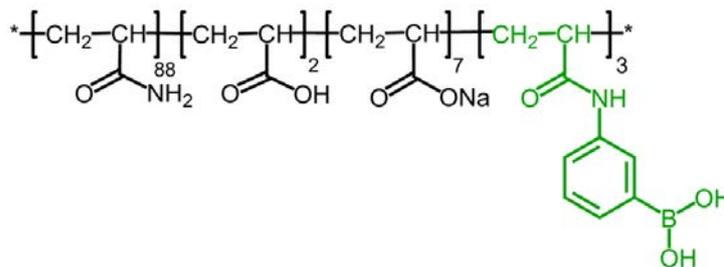


FIGURE 2.23: Formule chimique d'un des polymères partenaires de l'association, le poly(acrylamide) partiellement hydrolysé greffé avec un acide boronique (en vert). Les nombres indiquent le pourcentage molaire de monomères présents dans ce copolymère.

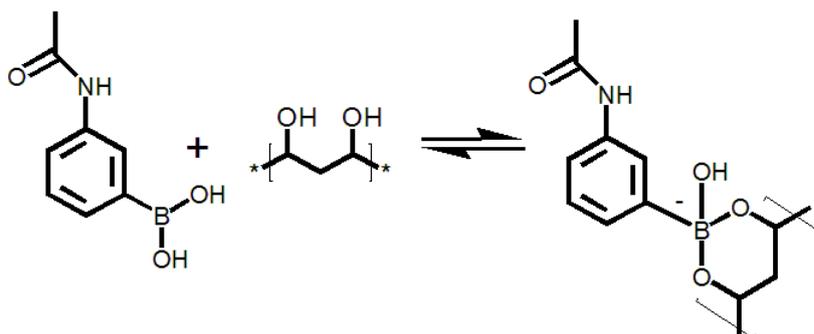


FIGURE 2.24: Schéma réactionnel du système modèle utilisé pour les mesures de RMN ^{11}B . Il est composé de l'acide 3-acétamidophényl boronique (3-ACPBA) et de PVA.

est crucial : le verre "classique" borosilicaté contient, comme son nom l'indique, du bore. Ceci perturbe la mesure de RMN en créant un massif très large et intense sur toute la gamme de déplacements chimiques, ce qui empêche toute mesure quantitative. Ensuite, deux gouttes d'eau deutérée sont ajoutées dans chaque tube pour permettre un verrouillage du champ magnétique de la RMN sur la fréquence de résonance de ce solvant.

Les expériences ont été effectuées à Chimie ParisTech par Marie Noelle RAGER, responsable du service de RMN. Le signal obtenu résulte de la moyenne de 1200 scans. Après un traitement de la phase, la ligne de base des spectres est corrigée.

2.3.1 Présentation des spectres

La figure 2.25 présente le spectre RMN ^{11}B pour le 3-AcPBA seul dans la soude, à différents pH.

A $\text{pH} \leq 11$ un seul pic large est présent : il correspond aux acides boroniques, chargés ou non, en solution. A pH plus élevé, un pic supplémentaire plus fin apparaît autour de 1,6 ppm. L'identification d'un tel pic n'est pas aisée. Des expériences ont montré qu'il devient de plus en plus intense plus l'échantillon a "vieilli" : il est très probable qu'il soit le fait d'un phénomène de dégradation de l'acide boronique à ces pH élevés. De plus, ces solutions, à l'ori-

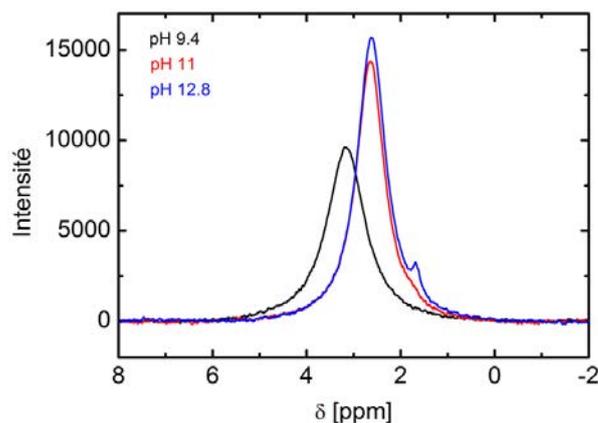


FIGURE 2.25: Spectres RMN ^{11}B du 3-AcPBA à différents pH : 9,4 ($[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), 11 ($[\text{NaOH}] = 10^{-2} \text{ M}$) et 12,8 ($[\text{NaOH}] = 10^{-1} \text{ M}$).

gine transparente, deviennent marron-rouge avec le temps. Pour cette raison, les mesures en RMN du bore faites à $\text{pH} > 11$ n'ont pas été exploitées. Pour des $\text{pH} < 9$, il y a trop peu de signal ; l'intensité du signal RMN est en effet dépendante de l'écart au $\text{p}K_a$ de l'acide boronique.

Lorsque nous ajoutons des diols (ici sous la forme de PVA), nous obtenons un spectre semblable à celui de la figure 2.26 (trait continu noir).

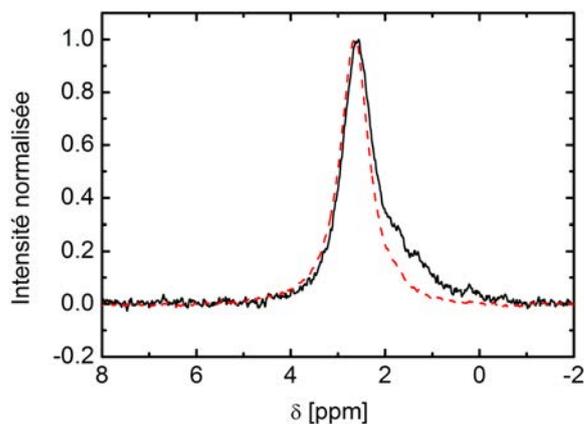


FIGURE 2.26: Spectre RMN normalisé ^{11}B du mélange 3-AcPBA/PVA 0,6 wt%/ $[\text{NaOH}] = 10^{-2} \text{ M}$ à $\text{pH}=11$ (trait noir) ; le spectre normalisé du 3-AcPBA seul dans les mêmes conditions est superposé (trait discontinu rouge).

Nous observons bien la raie principale due à l'acide boronique non associé. L'épaule apparaissant entre 1 et 2 ppm traduit donc l'association du 3-AcPBA et du PVA.

2.3.2 Déconvolution des raies spectrales

Les pics en présence sont ensuite modélisés par des fonctions lorentziennes, cf. figure 2.27, dans le but d'être déconvolués.

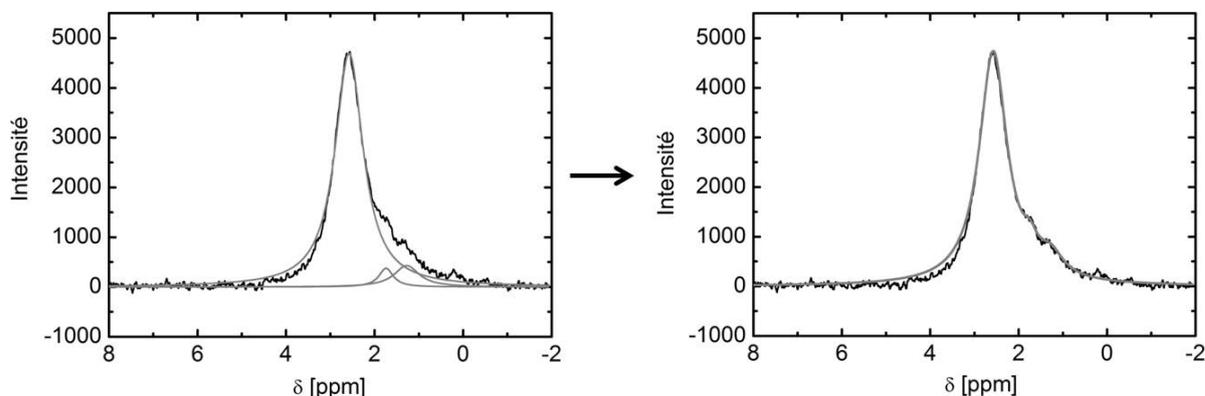


FIGURE 2.27: *Déconvolution du spectre précédent par des fonctions lorentziennes (traits gris). Trois fonctions sont nécessaires pour reproduire correctement le spectre complet.*

Nous constatons l'existence d'un pic principal centré sur 2,5 ppm et d'un épaulement large, que nous par la somme de deux lorentziennes. A pH plus bas, ce pic est de plus faible intensité et plus large, et l'ajustement est moins précis. Les deux lorentziennes au niveau de l'épaulement sont très proches l'une de l'autre et il n'est pas aisé de leur attribuer à chacune une origine chimique différente. Nous considérons que la formation d'esters boroniques, que nous supposons la seule réaction possible dans ces conditions, contribue à ces deux pics, et donc que la quantité relative d'esters boroniques en présence est proportionnelle à la somme des aires de ces deux pics.

Les lorentziennes contiennent deux paramètres : la largeur à mi-hauteur Γ et l'abscisse du sommet x_0 .

$$L(x) = \frac{\frac{2}{\pi\Gamma}}{1 + \left(\frac{x - x_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (2.17)$$

La quantité d'atomes de bore impliqués dans un des massifs RMN est proportionnelle à l'aire de ce massif; il faut donc intégrer l'ajustement lorentzien. La primitive d'une telle lorentzienne est donnée par :

$$P_L(x) = -\frac{1}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{2}{\Gamma}(x_0 - x)\right) + cte \quad (2.18)$$

Ces formules étant valables pour des lorentziennes normalisées, il faut factoriser l'intensité maximale du pic pour obtenir l'intégration correcte des résultats expérimentaux. Les aires des pics sont intégrées entre -1 et 6 ppm, $A = P_L(6) - P_L(-1)$, et le rapport des aires entre les

pics est caractérisé par :

$$a = \frac{A_2}{A_1} = \frac{[esters]}{[acides]} \quad (2.19)$$

A_2 correspondant à l'aire du pic des esters boroniques et A_1 à celui des acides.

Grâce à cette technique, il est possible de mesurer la constante d'association correspondant à l'équilibre de la figure 2.24 en fonction du pH. L'équilibre peut se résumer à : *acide + diols = esters*. Il suffit donc de résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} K = \frac{[esters]}{[acides][diols]} \\ C_B = [esters] + [acides] \\ C_D = [esters] + [diols] \\ a = \frac{[esters]}{[acides]} \end{cases} \Rightarrow K = \frac{a}{(a+1)C_D - aC_B} \quad (2.20)$$

C_B et C_D correspondent respectivement à la concentration d'espèces boroniques et de diols introduits.

2.4 Spectroscopies ultraviolet-visible et de fluorescence

2.4.1 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) mesure l'absorption de lumière dans le domaine UV/visible par un échantillon. Cette absorption provient de transitions électroniques entre un état fondamental et un état électronique excité. En pratique, l'échantillon est traversé par un faisceau de lumière, dont la diminution d'intensité due à l'absorption est mesurée par un détecteur aligné avec l'échantillon et la source lumineuse. L'appareil utilisé pour toutes nos mesures est le modèle UV-2401 PC de Shimadzu. Ce dernier est de type "double faisceau" : le faisceau incident est divisé en deux pour mesurer simultanément l'absorbance de l'échantillon et celle du solvant ; ceci permet d'effectuer une correction en temps réel de l'absorbance effective de l'échantillon.

2.4.2 Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence quant à elle s'appuie sur un processus d'émission de photons qui a lieu lors de la relaxation moléculaire d'un état électronique excité. Contrairement à la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie de fluorescence mesure donc le retour à l'état fondamental depuis l'état électronique excité. Cette technique consiste simplement à éclairer un échantillon par un faisceau de lumière UV et de récolter la fluorescence à 90° de la direction de l'éclairage incident, pour éviter toute mesure parasite de ce dernier. L'appareil utilisé pour toutes nos mesures est le modèle RF-5301 PC de Shimadzu.

Pour les deux techniques, des cuves en quartz rectangulaires de largeur 10 mm sont utilisées.

Méthode de titrage des interactions PVA/acide boronique

Durant mon travail de thèse, nous avons mis en œuvre une méthode de titrage des interactions PVA/acide boronique. Celle-ci se base sur l'article de Kur-Kowalska *et al.* [270]. Ce dernier tire profit de la forte fluorescence de l'acide 3-aminophénylboronique (3-APBA) dans l'eau et l'extinction de cette fluorescence lorsque l'acide boronique en question se lie à des diols. La molécule 3-AcPBA n'étant pas fluorescente, nous ne pouvons pas reprendre le système utilisé pour la RMN du bore, et devons donc utiliser le 3-APBA. Le nouveau système modèle que nous avons mis en place est le suivant :

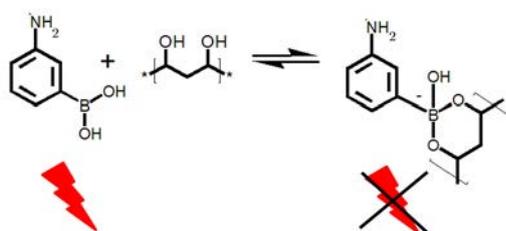


FIGURE 2.28: *Système modèle utilisé pour les mesures de fluorescence : pour des pH neutres et faiblement acides, le 3-APBA fluoresce dans l'eau. Une fois lié au PVA, cette fluorescence s'éteint.*

La première étape consiste à créer une droite d'étalonnage de la fluorescence du 3-APBA dans le tampon HEPES (acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique), qui permet de fixer le pH à la valeur voulue (entre 5 et 9). La valeur de fluorescence pour l'étalonnage est pris au maximum de la fluorescence à $\lambda = 370 \text{ nm}$.

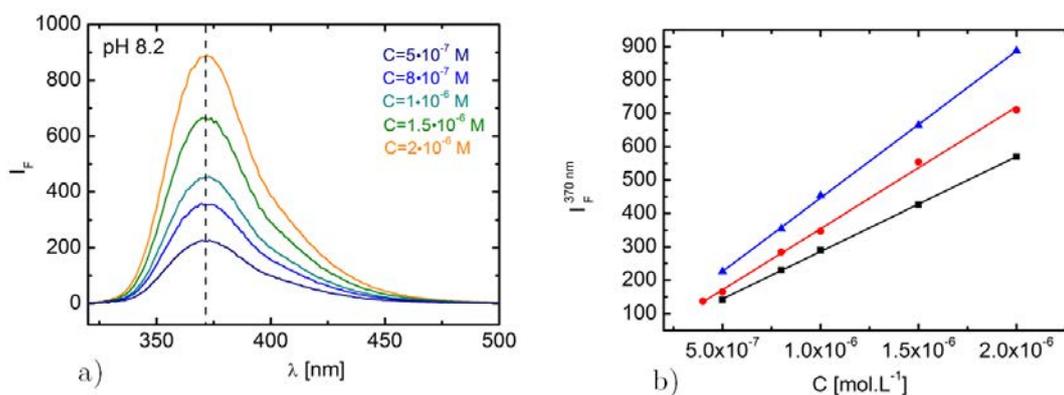


FIGURE 2.29: *a) Fluorescence du 3-APBA, à différentes concentrations, en tampon HEPES 0,1 M à pH = 8,2. b) Etalonnage du maximum de fluorescence du 3-APBA en tampon HEPES 0,1 M à pH 5,5 (noir), 7 (rouge) et 8,2 (bleu).*

Les coefficients des régressions linéaires sont résumés dans le tableau 2.1. Il suffit ensuite de mesurer la fluorescence d'une solution contenant du PVA à 4,5 wt% et $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ de 3-

APBA (pour éviter les problèmes de dilution) dans le tampon HEPES à 0,1 M. Le maximum d'intensité de fluorescence a diminué par rapport à la solution de 3-APBA $2 \cdot 10^{-6}$ M sans le PVA : cet effet s'attribue à l'association diol/boronique. La constante d'association du 3-APBA et du PVA est alors calculée à partir de la relation suivante :

$$K = \frac{[B] - \left(\frac{I_F - b}{a}\right)}{\left([D] - [B] + \left(\frac{I_F - b}{a}\right)\right) \cdot \left(\frac{I_F - b}{a}\right)} \quad (2.21)$$

$[B]$ est la concentration en acide boronique, $[D]$ la concentration en diols, I_F l'intensité de fluorescence, a la pente de la droite d'étalonnage et b son ordonnée à l'origine.

Les données expérimentales permettant de calculer les constantes d'association sont données dans le tableau 2.1.

pH	5,5	7	8,2
a ($L \cdot mol^{-1}$)	$2,84 \cdot 10^8$	$3,66 \cdot 10^8$	$4,40 \cdot 10^8$
b	1,65	-11,7	6,0
I_{max}^{PVA}	522	502	650

TABLE 2.1: Valeurs des coefficients linéaires d'étalonnage de la fluorescence du 3-APBA ; intensité maximale dans les solutions contenant 4,5 wt% de PVA et $2 \cdot 10^{-6}$ M de 3-APBA pour les 3 pH étudiés.

2.5 pH-métrie

La mesure du pH a été effectuée grâce à un pH-mètre 691 METHROM. Une sonde Unitrode est utilisée pour la mesure du pH de la plupart des solutions d'électrolytes. Les solutions et gels de polymère associatifs étant préparés en petites quantités, il n'y a en général pas assez d'échantillon pour faire une mesure correcte avec ce genre de sonde. Une petite sonde, nommée Biotrode, est utilisée à cet usage. Dans la gamme de concentrations de soude utilisée, il y a un écart à peu près constant de 0,4 unités de pH entre les deux types de sonde (pour un pH entre 8 et 11). Nous corrigeons à chaque fois le pH mesuré par la sonde Biotrode en lui soustrayant ces 0,4 unités, pour se rapprocher de la valeur que donnerait la sonde Unitrode, plus précise et robuste. Au-delà de $pH = 12$, ce décalage varie fortement ; des mélanges à $[NaOH] = 0,1$ M ont un pH de 12,8 avec l'Unitrode, alors que la Biotrode affiche un pH proche de 12,0.

Le titrimètre automatique utilisé est le TIM 860 Titralab de chez Radiometer Analytical.

2.6 Chromatographie d'exclusion stérique

Nous mentionnons ici brièvement la méthode de chromatographie d'exclusion stérique utilisée par la suite pour caractériser les polymères de base. Cette technique de chromatographie sur gel perméable (ou GPC en anglais) permet de séparer les macromolécules en fonction de

leur taille : elles éluent plus ou moins vite en fonction de leur temps de séjour dans les pores de la colonne. Étant donné la nature hydrophile de nos polymères, il est préférable que la GPC s'effectue en solution aqueuse. Pour ce faire, j'ai bénéficié de l'expertise du centre de recherche PERL de TOTAL *E&P* basé à Lacq (64). Nos collègues de TOTAL ont en effet élaboré un montage de GPC breveté qui leur permet d'analyser des polymères hydrosolubles de masse moléculaire dans la gamme $M_w \sim 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ à $30 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$. Les distributions de masse moléculaire résultent du traitement des données du détecteur diffusion de lumière multi-angles (MALS), à l'aide d'un modèle dit "Random Coil" sur le logiciel ASTRA de Wyatt.

3 Synthèse et propriétés physico-chimiques des polymères

Sommaire

3.1 Propriétés physico-chimiques des polymères	95
3.1.1 L'alcool poly(vinyle)	96
3.1.2 Le poly(acrylamide) partiellement hydrolysé	104
3.2 Synthèse et caractérisation	113
3.2.1 Synthèse et mécanisme réactionnel	113
3.2.2 Evaluation du taux de greffage	116
3.2.3 Optimisation du taux de greffage	119
3.2.4 Etude de stabilité du polymère greffé en milieu alcalin	120
3.3 Acides boroniques : propriétés et complexation avec les diols . . .	122
3.3.1 Complexation diol/acide boronique	122
3.3.2 Équilibres en milieu aqueux	122
3.3.3 Titration des interactions PBA/diol par RMN ^{11}B	126
3.3.4 Titration des interactions PBA/diol par spectroscopie de fluorescence .	127
3.3.5 Profil général constante de complexation=f(pH)	128
3.3.6 Modulation des interactions	128
3.4 Mélanges : préparation et diagrammes de phase	131
3.4.1 Préparation des mélanges	131
3.4.2 Diagrammes de phase	132

Comme évoqué plus haut, les propriétés rhéologiques des polymères associatifs dépendent fortement de la structure chimique des macromolécules concernées. Il importe donc de caractériser précisément leurs propriétés physico-chimiques pour interpréter quantitativement leur stabilité en solution et le gain de viscosité qu'ils procurent. La synthèse d'un des partenaires de notre système de polymères associatifs sera ensuite décrite, et une caractérisation fine de la fonctionnalisation chimique sera effectuée. Cette dernière consiste en l'ajout de groupements acides boroniques, dont les propriétés, en particulier leur capacité à complexer les diols, seront présentées. Une étude moléculaire sur un système modèle permettra d'évaluer les capacités associatives de notre système en fonction du pH. Enfin, les différents états obtenus lors des mélanges des polymères seront étudiés à l'aide de diagrammes de phases.

3.1 Propriétés physico-chimiques des polymères

DANS cette partie, nous étudions en détail les polymères utilisés au cours de ce travail. Ce sont :

- un polydiol, soit une macromolécule contenant de nombreux groupes diols le long de la chaîne. En l'occurrence, nous avons choisi l'alcool poly(vinyle) (appelé PVA par la

suite) pour sa disponibilité commerciale en grosse quantité et sa faible sensibilité à la digestion par les bactéries (ce qui est un point important lors de l'injection de polymères durant des mois dans les roches sous-terraines, dans le cadre de la récupération assistée du pétrole par injection).

- un polyacrylamide partiellement hydrolysé (abrégé *HPAM* dans ce manuscrit). Ce polymère est largement employé en récupération assistée du pétrole, tant pour sa forte capacité d'exhausteur de viscosité (due aux grandes masses moléculaire atteignables et à la répulsion électrostatiques des charges portées par les carboxylates) que pour sa grande versatilité au niveau de sa synthèse par polymérisation de l'acrylamide, qui permet d'obtenir de nombreux copolymères selon les propriétés physico-chimiques recherchées.
- un HPAM chimiquement modifié pour contenir des fonctions acides boroniques pendantes le long de sa structure.

Ces polymères ont été étudiés par différentes méthodes pour caractériser au mieux leur structure et leurs propriétés dans l'eau et dans la soude.

3.1.1 L'alcool poly(vinyle)

Le PVA est un polymère hydrosoluble, composé, notamment, d'unités d'alcool vinylique. Cependant, il n'est pas synthétisé à partir de ce monomère, ce dernier n'étant pas isolable. A l'échelle industrielle, le poly(acétate de vinyle) est d'abord synthétisé, à partir d'acétate de vinyle, par une polymérisation radicalaire en solution alcoolique, puis ce polymère est hydrolysé pour obtenir le PVA souhaité [271]. En pratique donc, le PVA est un copolymère constitué à la fois d'unités alcool vinylique et acétate de vinyle dans des proportions ajustables.

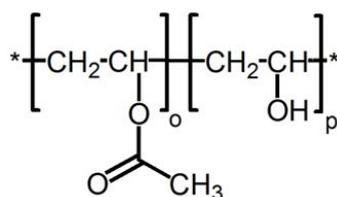


FIGURE 3.1: Formule semi-développée du PVA ; p est le degré de saponification.

L'indice de mesure du pourcentage de monomères comportant la fonction alcool est le degré de saponification (dénommé ici " p ") et s'exprime en % : $p=100$ % correspond à un polymère composé uniquement d'alcool vinylique [272]. D'un point de vue industriel, le PVA est largement utilisé pour l'encollage des fibres à tisser ce qui permet de réduire leur fragilité durant les opérations de tissage [273]. Il sert aussi de couche de protection après le couchage du papier par des mélanges contenant les pigments. Au niveau domestique, il est utilisé en tant que composant principal des dosettes qui contiennent de la lessive liquide et qui se dissolvent pour libérer cette dernière au cours du lavage.

Nous avons utilisé trois grades commerciaux différents de PVA : du Mowiol 20-98 de Kuraray, avec une masse moléculaire moyenne en masse $M_w \simeq 125\,000\text{ g/mol}$ et un degré de saponification $p = 98\%$, d'après le fournisseur. Les mesures effectuées par TOTAL indiquent plus exactement : $M_n = 89\,000\text{ g/mol}$ et $M_w = 115\,000\text{ g/mol}$. Outre ce grade de PVA, du Gohsenol GH-23 de Nippon Gohsei, avec $M_w \simeq 100\,000\text{ g/mol}$ et $p = 88\%$, et du PVA d'Acros Organics, avec $M_w \simeq 16\,000\text{ g/mol}$ et $p = 98\%$, ont également été utilisés.

Les analyses suivantes sont présentées uniquement pour le Mowiol 20-98, qui a été le grade le plus employé au cours de ce travail. Son nom ne sera plus mentionné explicitement à chaque fois dans la suite de ce manuscrit. Par contre, les autres grades seront précisés quand ils ont été utilisés.

Des solutions mères de PVA sont obtenues en ajoutant la poudre de PVA au volume d'eau dans un flacon en verre fermé et en le plaçant à l'étuve à 90°C pendant plusieurs heures. Ces solutions mères sont préparées à 5 % en masse. Le PVA étant un polymère semi-cristallin, il a tendance à former facilement des agrégats de chaînes lorsqu'il est en solution concentrée. C'est d'ailleurs de cette manière, assistée par un processus thermique comme la congélation/décongélation (*freeze/thaw*), que des hydrogels de PVA sont fabriqués, notamment pour des applications bio-médicales. Pour éviter un vieillissement indésirable de ces solutions mères, nous procédons de manière systématique à un "rajeunissement" des solutions en les mettant à l'étuve à 90°C pendant une heure avant de les diluer pour faire des solutions filles. Les solutions mères peuvent ainsi être conservées pendant environ deux mois.

Les différents types de caractérisation sont présentés ci-dessous.

Analyse du degré de saponification et de la structure du PVA par RMN

La RMN ^1H nous donne accès au degré de saponification du PVA et à sa tacticité. La mesure est faite dans du DMSO deutéré.

Le degré de saponification est facilement déterminé via le rapport de l'intégration du signal du proton situé sur le carbone portant la fonction hydroxyle et de l'intégration des trois protons du groupement acétate (ou celui lié à l'atome de carbone qui est aussi relié à la fonction acétate). Nous obtenons ici $p \simeq 99\%$: le PVA est dit "totalement saponifié".

Le DMSO n'étant pas un solvant protique, les pics correspondant aux protons des groupes hydroxyles sont bien visibles et au nombre de trois. La tacticité décrit la configuration stéréochimique relative de carbones asymétriques appartenant à un seul motif répétable le long d'une chaîne polymérique. En d'autres termes, elle caractérise la position dans l'espace d'un même groupement attaché à un homopolymère et répété tout du long ("devant" ou "derrière" la chaîne si cette dernière est considérée comme étant dans un plan de référence). Deux unités monomériques adjacentes constituent une diade, trois unités monomériques adjacentes consti-

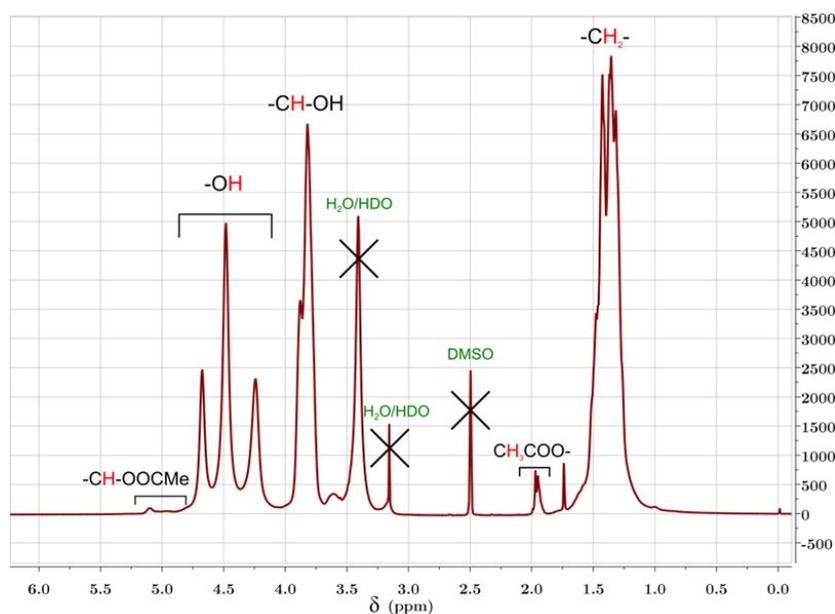


FIGURE 3.2: RMN ^1H du PVA dans du DMSO deutéré.

tuent une triade, etc... Dans le PVA totalement saponifié [274, 275], une diade correspond à une fonction chimique 1,3 diol, où les fonctions hydroxyles sont éloignées de trois carbones entre elles. Si les deux fonctions hydroxyles sont orientées du même côté par rapport au plan de la molécule, la diade est dite "*meso*" (*m*), sinon elle est dite "*racémique*" (*r*).

Sur le spectre de la figure 3.3, seules les triades sont observables.

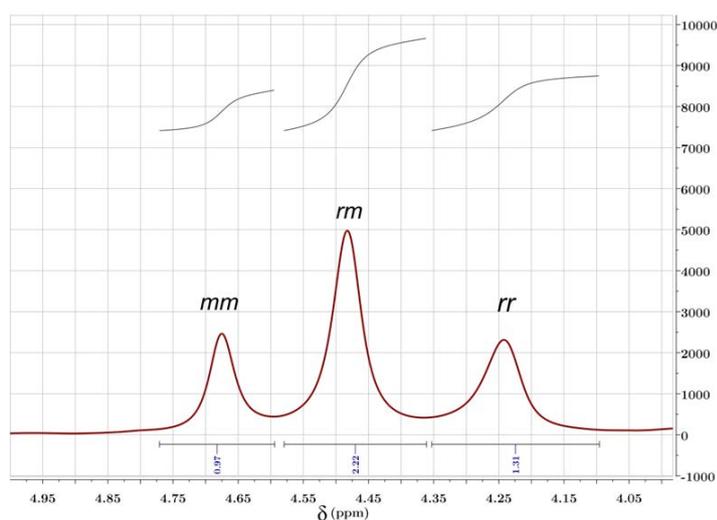


FIGURE 3.3: RMN ^1H du PVA dans du DMSO deutéré : zoom sur les pics des hydroxyles. Les courbes d'intégration sont données au-dessus des pics : ce sont mathématiquement les intégrales de chacun des pics. Les valeurs relatives d'intégration sont données sous les pics.

Il existe trois types de triades : les triades isotactiques (mm), composées de deux diades *meso*, les triades syndiotactiques (rr), composées de deux diades *racémiques* adjacentes, et les triades hétérotactiques (rm ou mr), composées d'une diade *racémique* et d'une autre *meso*.

Si nous admettons que les positions des diades suivent un processus de Bernoulli, la concentration relative de chacune des triades peut s'écrire ainsi :

$$\begin{aligned} - [iso] &= P_m^2 \\ - [hetero] &= 2P_m(1 - P_m) \\ - [syndio] &= (1 - P_m)^2 \end{aligned}$$

P_m est la probabilité qu'une diade soit *meso*. Nous trouvons $P_m \simeq 0.46$, le PVA est donc presque totalement atactique, c'est-à-dire que les groupements hydroxyles sont situés de manière aléatoire de part et d'autre de la chaîne. Ainsi, environ la moitié des diades (1,3 diols) sont *meso* : ceci est un résultat particulièrement important car seuls les 1,3 diols *meso* sont réactifs vis-à-vis des acides boroniques [228]. Dans la suite, nous parlerons simplement de "diols" dans le cas du PVA pour désigner les 1,3 diols *meso*.

Analyse des chaînes de PVA en solution par diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DDL) nous permet à la fois d'accéder à l'évaluation de la taille des chaînes de PVA en solution et de sonder d'éventuelles interactions entre chaînes.

Le profil de la fonction de corrélation du champ électrique $g_1(t)$ est proche d'une exponentielle simple comme l'atteste la figure 3.4 : ceci confirme que nous travaillons bien dans le régime dilué et que la polydispersité n'est pas trop importante. La polydispersité donnée par la méthode des cumulants est de 0,17, ce qui correspond à une distribution moyennement polydisperse.

En effectuant des mesures de DDL pour différents angles, nous pouvons remonter au coefficient de diffusion via la méthode des cumulants. La figure 3.5 représente le tracé de l'inverse des premiers cumulants de chaque angle (*i.e.* l'inverse des temps caractéristiques de décroissance) en fonction du carré du vecteur d'onde q^2 . Une relation linéaire, caractérisant un processus diffusif, est bien trouvée, et le coefficient de diffusion s'obtient via la relation : $\frac{1}{\tau} = Dq^2$. En moyennant le coefficient trouvé avec celui obtenu sur le tracé de $\tau = f(\frac{1}{q^2})$, nous trouvons : $D \simeq 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A partir de la relation de Stokes-Einstein (2.16), nous en déduisons le rayon hydrodynamique $R_H \simeq 9,5 \text{ nm}$.

L'analyse des résultats de la DDL par un algorithme de CONTIN conduit à l'obtention d'une distribution du temps de corrélation et donc du coefficient de diffusion via la relation (2.15). La figure 3.6 représente la fonction de distribution temporelle de DDL pour un échantillon dilué (0,2 wt%) et un échantillon plus concentré (2 wt%). La présence d'un seul pic et la finesse relative de ce dernier en solution diluée traduisent la présence d'une seule

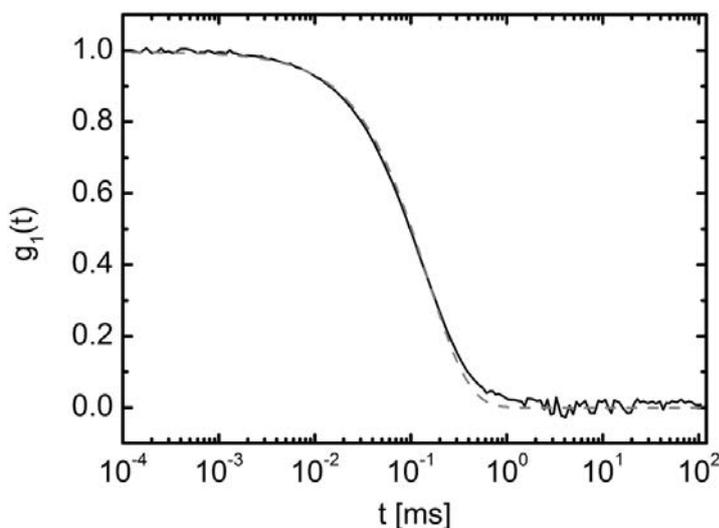


FIGURE 3.4: Fonction de corrélation du champ électrique pour une solution diluée de PVA à $C_w = 0,2 \text{ wt}\%$ dans l'eau pure, à $\theta = 90^\circ$. La courbe expérimentale est en noir ; la courbe grise en traits interrompus représente une décroissance monoexponentielle.

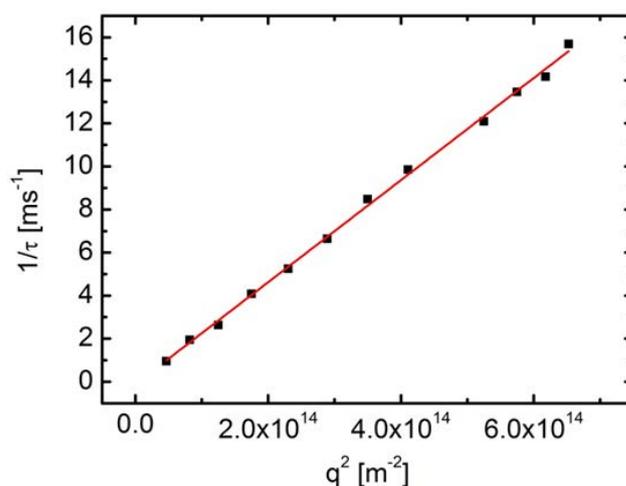


FIGURE 3.5: Représentation $\frac{1}{\tau} = f(q^2)$ pour la détermination du coefficient de diffusion moyen du PVA ; τ est calculé par la méthode des cumulants.

population de chaînes et donc l'absence d'agrégats : ce pic caractérise la diffusion de chaînes seules.

Sous l'hypothèse de Stokes-Einstein, cette distribution temporelle pour le pic de l'échantillon dilué est équivalente à une distribution du rayon hydrodynamique. Le centre de la distribution se situe vers $R_H \simeq 9 \text{ nm}$, en très bon accord avec le rayon hydrodynamique moyen trouvé par la méthode des cumulants (voir figure 3.5).

A plus fortes concentrations, un deuxième pic à temps plus longs apparaît : ce mode lent ex-

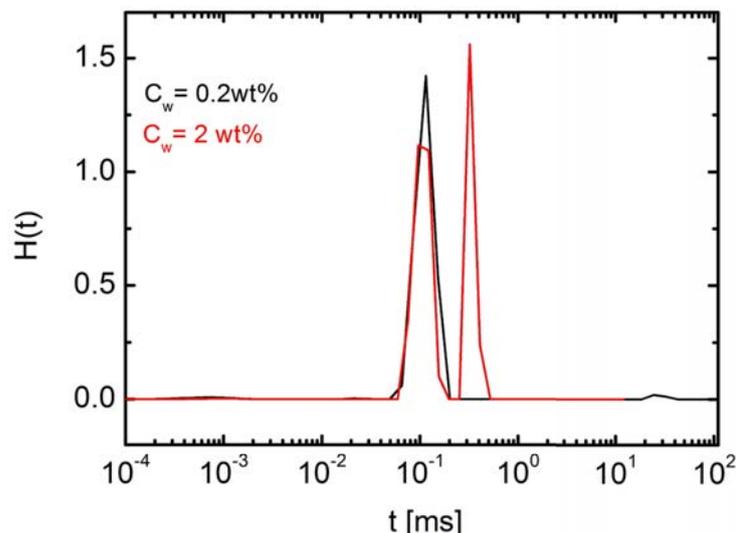


FIGURE 3.6: Fonctions de distribution du rayon hydrodynamique pour le PVA, obtenue avec l'algorithme de CONTIN, à $\theta = 90^\circ$.

prime les interactions complexes entre chaînes qui apparaissent dans le régime semi-dilué [276]. Nous pouvons donc déduire de la figure 3.6 que la concentration de recouvrement des chaînes de PVA mesurée par DDL, c_{DDL}^* , est : $c_{DDL}^* \leq 2\%$ en pourcentage massique.

L'ajout d'un excès d'urée à la solution précédente suivi d'une phase de chauffage permet de vérifier que les chaînes de PVA ne soient pas effondrées sur elles-mêmes à cause, par exemple, de liaisons hydrogène formées par les multiples fonctions hydroxyles. Si tel était le cas, l'urée serait en compétition pour la formation de liaisons H avec le PVA et cela conduirait alors à une expansion des chaînes.

La figure 3.7 montre qu'il n'en est rien et que les deux signaux, sans et avec l'excès d'urée, sont parfaitement identiques. Ainsi nous concluons que le PVA ne forme pas de liaisons hydrogènes, tout du moins pas suffisamment pour que cela affecte le rayon hydrodynamique des chaînes. Nous pouvons aussi extrapoler ce résultat en affirmant que, dans tout le régime dilué jusqu'aux débuts du régime semi-dilué, les interactions hydrogène *entre* les chaînes de PVA sont relativement faibles et/ou peu nombreuses.

En revanche, un phénomène important d'agrégation du PVA est observé lorsque les solutions sont conservées à des concentrations supérieures à $1\text{ wt}\%$. L'étude de solutions diluées à partir de solutions concentrées vieilles montre respectivement en DDL et en GPC une augmentation du rayon hydrodynamique (il double par rapport à une solution "rajeunie") et de la masse molaire.

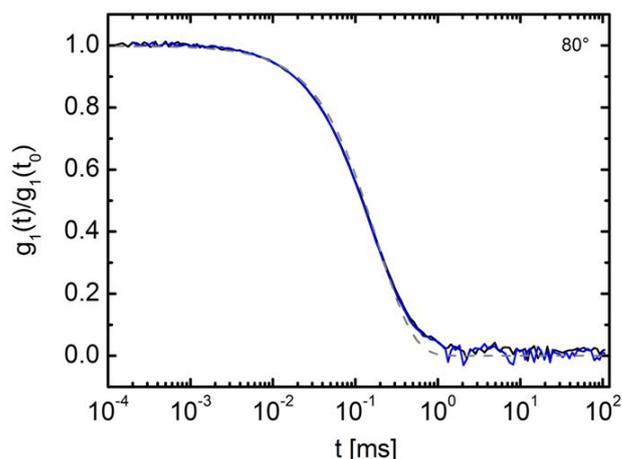


FIGURE 3.7: Fonction de corrélation du champ électrique normalisée en fonction du temps à $\theta = 80^\circ$: pour le PVA à 0,2 wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ (noir), pour le PVA à 0,2 wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ et $[uree] = 0,1 M$ (bleu). La courbe en pointillés est un ajustement monoexponentiel.

Analyse des chaînes de PVA par mesures rhéologiques

Rhéologie des polymères linéaires neutres Il existe trois grands régimes de concentrations dans lesquels la viscosité des solutions de polymères linéaires neutres possède des comportements caractéristiques reliés aux interactions physiques des macromolécules : le régime dilué, le régime semi-dilué et le régime enchevêtré. Une description détaillée de ces régimes et des lois d'échelles inhérentes à chacun d'entre eux est donnée en annexe A. Ces lois sont résumées sur le schéma suivant :

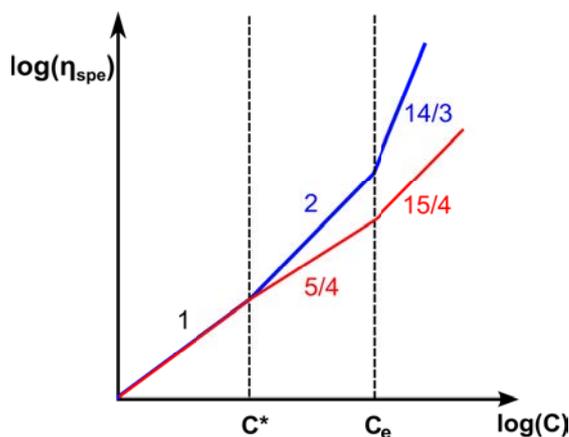


FIGURE 3.8: Schéma récapitulatif des lois viscosité-concentration pour des polymères linéaires neutres, en solvant θ (bleu) et en bon solvant (rouge) [277].

La viscosité spécifique η_{spe} d'une solution de polymères traduit l'influence seule de ces derniers sur la viscosité, en omettant celle du solvant. Elle s'écrit :

$$\eta_{spe} = \frac{\eta - \eta_S}{\eta_S} \quad (3.1)$$

η est la viscosité de la solution et η_S celle du solvant.

Dans le régime dilué, les chaînes n'interagissent pas entre elles et contribuent chacune à la viscosité de la solution. La concentration c^* est appelée concentration de recouvrement : elle correspond à la concentration à partir de laquelle les chaînes de polymère interagissent entre elles. Elle marque de ce fait la fin du régime dilué et l'entrée dans le régime semi-dilué. La concentration c_e est la concentration d'enchevêtrement des chaînes.

Etude du PVA Le PVA a un comportement newtonien jusqu'à des concentrations de l'ordre de 3 wt%. La courbe viscosité-concentration en représentation log-log montre l'existence de trois régimes : le premier, pour des concentrations jusqu'à 1 wt%, est le régime dit "dilué"; expérimentalement nous trouvons $\eta_{spe} \sim C_w^1$, en accord avec la prédiction théorique. Nous utiliserons désormais la notation C_w pour désigner une concentration massique en lieu et place de la notation générique c .

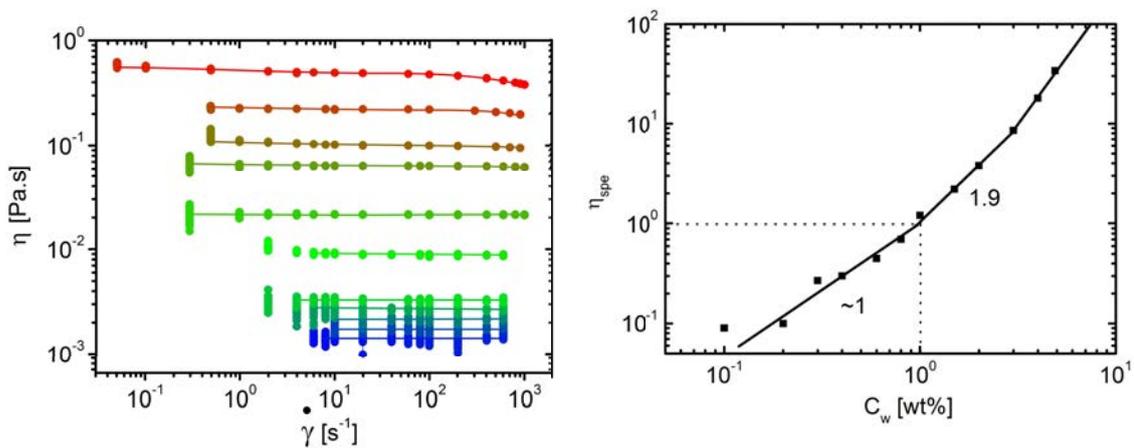


FIGURE 3.9: Gauche : courbes d'écoulement du PVA dans l'eau déionisée à différentes concentrations. Droite : viscosité spécifique en fonction de la concentration.

A $C_w = 1 \text{ wt}\%$, la viscosité spécifique est égale à un (ou de manière équivalente, la viscosité de la solution vaut le double de celle du solvant, donc 2 mPa.s) ce qui marque la transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué : ainsi $C_w^* \simeq 1 \text{ wt}\%$, en accord avec ce qui est observé en DDL.

Nous observons également un changement de pente à partir de C_w^* : la dépendance de la viscosité avec la concentration devient $\eta_{spe} \sim C_w^{1,9}$, proche de la prédiction pour un polymère linéaire neutre en solvant θ . Ainsi le PVA n'est pas en bon solvant dans l'eau.

Au-delà de 3 wt%, les chaînes s'enchevêtrent et la loi de puissance change encore. Avec les

quelques points disponibles dans ce régime, nous trouvons $\eta_{spe} \sim C_w^3$. Cet exposant est un peu faible en comparaison avec les 14/3 théoriques pour une solution de polymères enchevêtrés en solvant θ (cf. équation (A.10)).

Stabilité de solutions de PVA en milieu basique

Dans la suite, nous utiliserons des solutions alcalines peu concentrées en soude ($[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$). Il est important d'observer comment se comportent les polymères individuels dans ces conditions. Nous trouvons qu'il est primordial d'utiliser un PVA totalement saponifié pour éviter une diminution brutale du pH, cf. figure 3.10. En effet, même dans ces conditions relativement douces, les acétates résiduels du PVA s'hydrolysent sous l'action de la soude ; ce faisant ils consomment les ions hydroxydes de la soude faisant ainsi diminuer le pH.

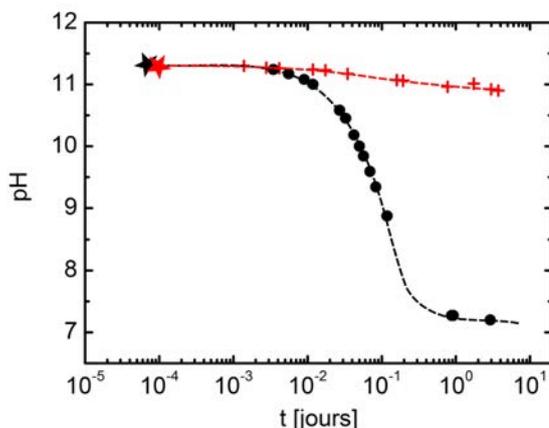


FIGURE 3.10: Evolution du pH d'une solution de PVA à 0,45 wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$: pour un taux de saponification de 85 wt% (en noir) et de ~ 99 wt%. Les étoiles indiquent $t=0$.

Avec un PVA totalement saponifié en revanche, cette diminution du pH disparaît quasi totalement, et la faible décroissance restante pourrait s'attribuer à la carbonatation de l'eau, sous l'action du gaz carbonique. Il est donc impératif d'utiliser un PVA totalement saponifié pour notre projet, malgré la moins bonne solubilité dans l'eau de ce dernier.

3.1.2 Le poly(acrylamide) partiellement hydrolysé

Le poly(acrylamide) partiellement hydrolysé, ou HPAM, est en fait un copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique.

Le lot de HPAM qui a été principalement utilisé durant cette thèse provient de Sigma-Aldrich (CAS :62649-23-4; $M_n = 150\,000 g/mol$ et $M_w = 520\,000 g/mol$ ($I_p = 3,5$), déclaré par le fabricant). La méthode de GPC implémentée par TOTAL donne : $M_n \simeq 370\,000 g/mol$ et $M_w \simeq 780\,000 g/mol$ ($I_p = 2$). Ce sont ces dernières valeurs qui seront utilisées par la suite pour calculer le nombre moyen de monomères par chaîne. Le fabricant précise que le produit

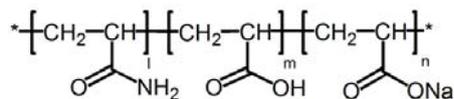


FIGURE 3.11: Formule semi-développée du HPAM. "l" est le pourcentage d'unités acrylamide, "m" le pourcentage d'unités acide acrylique et "n" le pourcentage d'unités acrylate de sodium.

est composé à 80% d'acrylamide et à 20 % d'acide acrylique/acrylate de sodium. D'autres grades ont été testés et seront mentionnés au cours de ce manuscrit.

Évaluation de la composition chimique par analyse élémentaire et titrage pH-métrique

L'analyse élémentaire, effectuée par l'Institut des Sciences Analytiques du CNRS, consiste à doser chacun des éléments chimiques présents dans le produit par de la spectroscopie atomique.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.1. L'hydrogène et l'oxygène ne sont pas mentionnés car le dosage de ces éléments est assez peu précis, notamment à cause de l'humidité contenue dans l'échantillon.

Éléments	Pourcentage massique
C	44.05
N	15.54
Na	1.71

TABLE 3.1: Résultats de l'analyse élémentaire du HPAM

Il faut résoudre le système suivant pour trouver la composition chimique du HPAM :

$$\begin{cases} 3N_l + 3N_m + 3N_n = \frac{[C(\text{wt}\%)]}{M_C} \\ N_l = \frac{[N(\text{wt}\%)]}{M_N} \\ N_n = \frac{[Na(\text{wt}\%)]}{M_{Na}} \end{cases}$$

N_l est le nombre d'unités acrylamide, N_m le nombre d'unités acide acrylique et N_n le nombre d'unités d'acrylate de sodium ; $[C(\text{wt}\%)]$, $[N(\text{wt}\%)]$, $[Na(\text{wt}\%)]$ sont respectivement les concentrations massiques en éléments carbone, azote et sodium. De la même manière, M_C , M_N et M_{Na} sont respectivement les masses molaires du carbone, de l'azote et du sodium.

Nous trouvons que le taux d'hydrolyse (pourcentage de fonctions acide acrylique et acrylate de sodium) est alors $\frac{N_m + N_n}{N_l + N_m + N_n} = 9.3\%$, dont 5.2% d'acrylate de sodium. Le taux d'hydrolyse de 20% indiqué par le fabricant ne semble donc pas correct.

Pour confirmation, le HPAM est titré en retour par de la soude 0,1 N à l'aide d'un titri-

mètre automatique.

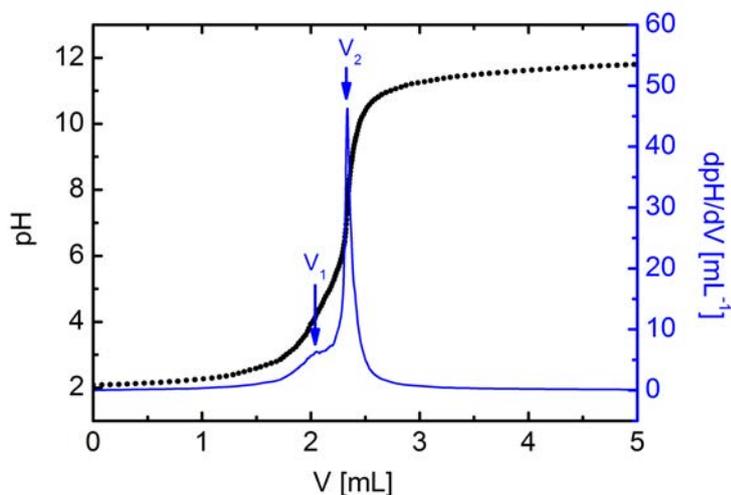


FIGURE 3.12: Courbe du titrage en retour du HPAM par de la soude 0,1 N. V_1 et V_2 sont deux volumes d'équivalences repérés par les maximas locaux de la dérivée du pH par rapport au volume du titrant.

Les fonctions acrylates sont neutralisées par un excès d'HCl (180 μL de HCl 1 N dans 20 mL de HPAM à 0,15 wt%). Le premier volume équivalent V_1 correspond au point où l'excès de HCl est totalement consommé et V_2 au point où toutes les fonctions acides carboxyliques sont ionisées. La quantité de soude consommée pour ioniser tous les acides est alors $n_{\text{titrant}} = (V_2 - V_1) \cdot C_{\text{titrant}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. Le taux d'hydrolyse du HPAM vaut $\frac{n_{\text{titrant}}}{n_{\text{HPAM}}} = \frac{2,7 \cdot 10^{-5}}{4,1 \cdot 10^{-4}} \simeq 7 \text{ \%mol/mol}$. Ce taux est cohérent avec les 9 %mol/mol trouvées par analyse élémentaire, à l'erreur près liée au titrage.

Le taux d'hydrolyse est un paramètre particulièrement important pour la synthèse du HPAM fonctionnalisé par des acides boroniques car la fonctionnalisation se fait via les acides carboxyliques présents le long de la chaîne.

Évaluation de la concentration de recouvrement par DDL

Dans des solutions à forte force ionique, il est possible d'évaluer seulement l'effet de la concentration en HPAM sur la dynamique mesurée par DDL.

A faibles concentrations, la fonction de corrélation ne présente qu'un seul mode et les fonctions de corrélation à différentes concentrations sont superposées (voir figure 3.13). Ce mode est diffusif et reflète la diffusion des chaînes isolées de polymères.

A partir de $C_w \simeq 0,2 \text{ wt\%}$, deux modes se distinguent : un mode à temps courts dont le temps caractéristique décroît avec la concentration, et un mode moins intense à temps

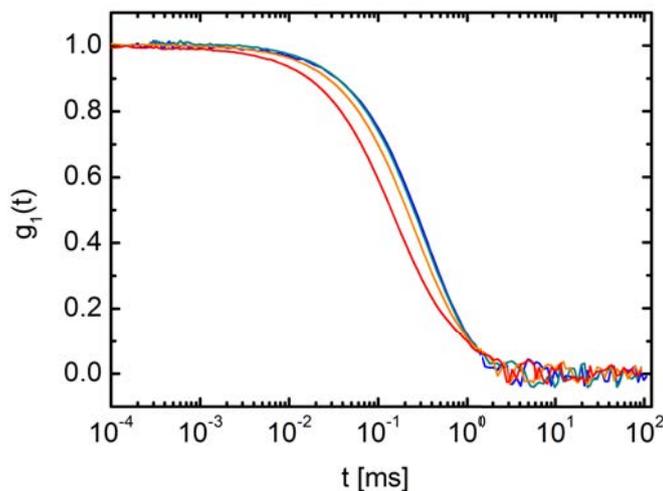


FIGURE 3.13: $g_1(t)$ pour des solutions de HPAM dans $[NaCl] = 0,1 M$ et $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, à $\theta = 90^\circ$. Les concentrations sont $C_w = 0,02 wt\%$ (bleu), $C_w = 0,05 wt\%$ (vert), $C_w = 0,2 wt\%$ (orange) et $C_w = 0,5 wt\%$ (rouge).

long. Il est communément admis que dans des solutions semi-diluées de polymère neutre, le mode à temps court caractérise la diffusion coopérative des segments de chaîne de la taille de la longueur de corrélation (aussi appelés *blobs*). Le mode lent, par contre, soulève plus de questions [276]. De manière générale, il traduit des interactions entre chaînes voisines ; il peut notamment traduire la présence d'agrégats de chaînes enchevêtrées dans une solution de chaînes non enchevêtrées.

L'apparition de deux modes de relaxation au lieu d'un seul traduit donc la fin du régime dilué et permet d'évaluer la concentration de recouvrement des chaînes c^* dans une solution de HPAM à $pH \simeq 8 - 9$ et de force ionique $0,1 M$:

$$0,05wt\% < C_{w,DDL}^* < 0,2wt\% \quad (3.2)$$

Évaluation des effets polyélectrolytes par DDL

Le HPAM étant un polyélectrolyte, il est fortement sensible à la force ionique de la solution. Par la suite, nous étudierons notamment les mélanges dans des solutions de soude à $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, sans autre contribution à la force ionique, et nous désirons savoir dans quelle gamme de concentration de HPAM les effets polyélectrolytes en DDL peuvent être minimisés avec cette force ionique.

A basse concentration ($0,02 wt\%$), le signal est quasiment identique quelque soit la force ionique de la solution : les ions apportés par la soude sont suffisants pour écranter toutes les charges du HPAM.

A plus haute concentration (ici $0,2 wt\%$), la décroissance des fonctions de corrélation se

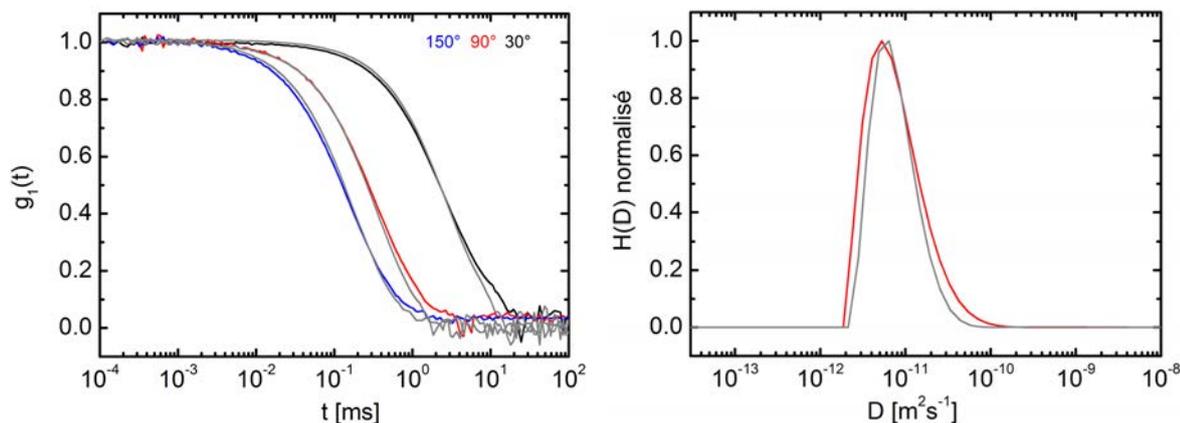


FIGURE 3.14: Gauche : $g_1(t)$ pour HPAM 0,02 wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ (couleurs) et dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M + [NaCl] = 0,1 M$ (gris), pour 3 angles. Droite : Fonction de distribution normalisée des coefficients de diffusion pour HPAM 0,02 wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ (rouge) et dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M + [NaCl] = 0,1 M$ (gris), à $\theta = 90^\circ$.

décompose en deux parties, la deuxième montrant une décroissance nettement plus lente et moins intense que la première. Grâce à la méthode des cumulants, nous trouvons que le premier mode est diffusif mais pas le deuxième. Les deux processus s'observent de manière plus aisée grâce à la fonction de distribution des coefficients de diffusion : un pic autour des faibles coefficients de diffusion, dit "mode lent" et un autre, bien séparé du précédent, autour des coefficients plus élevés, dit "mode rapide" et également plus intense.

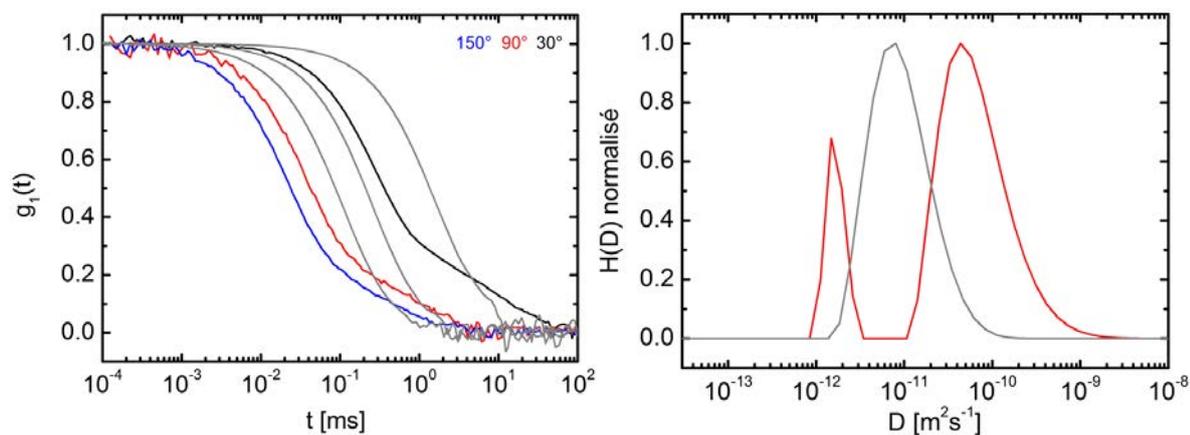


FIGURE 3.15: Gauche : $g_1(t)$ pour HPAM 0,2 wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ (couleurs) et dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M + [NaCl] = 0,1 M$ (gris), pour 3 angles. Droite : Fonction de distribution normalisée des coefficients de diffusion pour HPAM 0,2 wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ (rouge) et dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M + [NaCl] = 0,1 M$ (gris), à $\theta = 90^\circ$.

Le mode rapide décrit la diffusion des polyions [278]; comme observé sur la figure 3.15, il est connu qu'il doit être plus lent dans des solutions de polyélectrolytes totalement écartés.

Le mode lent traduit la diffusion d'agrégats complexes de polyions. Ces domaines de polyélectrolytes sont fragilisés par un fort rapport force ionique/concentration en polyélectrolyte : ils sont dans un état métastable et sont très sensibles à la dégradation mécanique (l'influence du filtre utilisé et de la pression appliquée lors de la filtration de ces solutions est grande sur l'observation du mode lent) [279]. Dans une solution ne contenant que $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, le mode lent apparaît à partir de concentrations en HPAM d'environ 0,1 wt%. D'autres processus, comme la diffusion des contre-ions, peuvent apparaître dans les fonctions de corrélation mais sont moins intenses et donc plus difficilement identifiables.

La solution à forte force ionique ne montre que le pic correspondant au mode rapide et celui-ci se situe à des valeurs plus faibles des coefficients de diffusion. La fonction de corrélation ne présente alors *a priori* qu'un seul mode de relaxation, comme pour un polymère linéaire neutre. Ceci confirme qu'une fois ses charges totalement écrantées, la dynamique d'un polyélectrolyte est quasi identique à celle d'un polymère non chargé [278].

Caractérisation du HPAM par rhéologie

Rhéologie des polyélectrolytes linéaires La présence de charges le long d'un polymère modifie considérablement sa rhéologie. Ce sont R.M. Fuoss et U.P. Strauss qui, les premiers [280], ont découvert et caractérisé le ralentissement de l'augmentation de la viscosité spécifique avec la concentration dans des solutions de polyélectrolytes semi-diluées. La théorie traitant de la rhéologie des solutions de polyélectrolytes a été établie par M. Rubinstein, R.H. Colby et A.V. Dobrynin [102, 103].

De Gennes *et al.* ont auparavant appliqué le concept de "blob" aux polyélectrolytes : le polymère peut être virtuellement découpé en parties, ou blobs, qui délimitent l'échelle à partir de laquelle l'interaction polymère-solvant est moins forte que la répulsion électrostatique des charges. La taille d'un blob électrostatique est ξ_e . A des longueurs plus petites que ξ_e , la conformation du polyélectrolyte est semblable à celle d'une chaîne neutre en solution. A des longueurs plus grandes que ξ_e , les blobs se repoussent à cause des interactions électrostatiques et s'alignent. Les polyélectrolytes ont donc une conformation allongée, de taille bout-à-bout L et s'apparentent à des bâtonnets.

Cette conformation particulière amène les polyélectrolytes à atteindre le régime semi-dilué plus rapidement que les polymères neutres. En effet, la concentration de recouvrement d'un polyélectrolyte est atteinte lorsque la libre rotation des bâtonnets est gênée par les contraintes stériques des chaînes voisines :

$$c^* \simeq N/L^3 \simeq B^3 b^{-3} N^{-2} \quad (3.3)$$

avec $B = \frac{Nb}{L}$, L étant la longueur d'un bout à l'autre de la chaîne. Ainsi la loi d'échelle montre que pour un même degré de polymérisation, la concentration de recouvrement d'un polyélectrolyte en solution est plus faible que celle d'un polymère neutre. Elle est souvent inaccessible

expérimentalement pour des chaînes relativement longues.

La rhéologie des polyélectrolytes en fonction de la concentration en polymères et à la présence ou non de sel est résumée en annexe B. La figure 3.16 reprend les lois d'échelles de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymères, dans le cas de l'absence de sel et dans la limite des haute concentrations en sel.

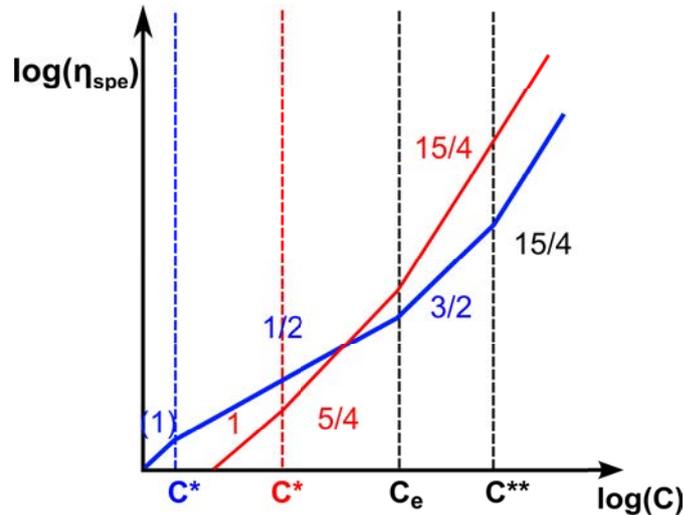


FIGURE 3.16: Schéma récapitulatif des lois viscosité-concentration pour des polyélectrolytes, en absence de sel (bleu) et dans la limite des haute concentrations en sel (rouge) [277].

c^{**} est la concentration à partir de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées par les contre-ions portés par les charges du squelette, même en l'absence de sel ajouté.

Le cas du HPAM Dans le régime de concentration dans l'eau déionisée sur la figure 3.17, la viscosité du HPAM est plus élevée que celle du PVA pour une même concentration. Les chaînes sont effectivement plus longues et adoptent une conformation allongée à cause de la répulsion des charges qu'elles portent.

La figure 3.17 montre aussi le comportement de la viscosité spécifique en fonction de la concentration. La concentration de recouvrement des chaînes dans l'eau pure est très faible et n'est pas mesurable expérimentalement. Ici, c'est la loi de Fuoss ($\eta_{spe} \sim c^{0,5}$, voir annexe B pour plus de détails) qui régit la viscosification jusqu'à $C_w = 2 - 3 \text{ wt}\%$. Au-delà, la viscosité évolue selon $\eta_{spe} \sim C_w^{1,6}$: c'est bien le comportement attendu de la viscosité d'une solution de polyélectrolytes non écrantés enchevêtrés (cf. figure 3.16). Nous estimons donc que la concentration d'enchevêtrement du HPAM est $C_{w,e}(HPAM) \simeq 2 - 3 \text{ wt}\%$. Puis à partir de $C_w \simeq 6 \text{ wt}\%$, $\eta_{spe} \sim C_w^{3,4}$: c'est un peu supérieur à la loi d'échelle attendue dans le régime écranté et enchevêtré ; nous en déduisons aussi $C_w^{**}(HPAM) \simeq 6 \text{ wt}\%$. Le HPAM en solution reproduit donc bien les lois d'échelles théoriques de la figure 3.16 : c'est un bon exemple de polyélectrolyte.

Une grande partie de nos solutions de polymères associatifs a été réalisée avec $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et il est donc nécessaire d'étudier le comportement du HPAM seul et non modifié

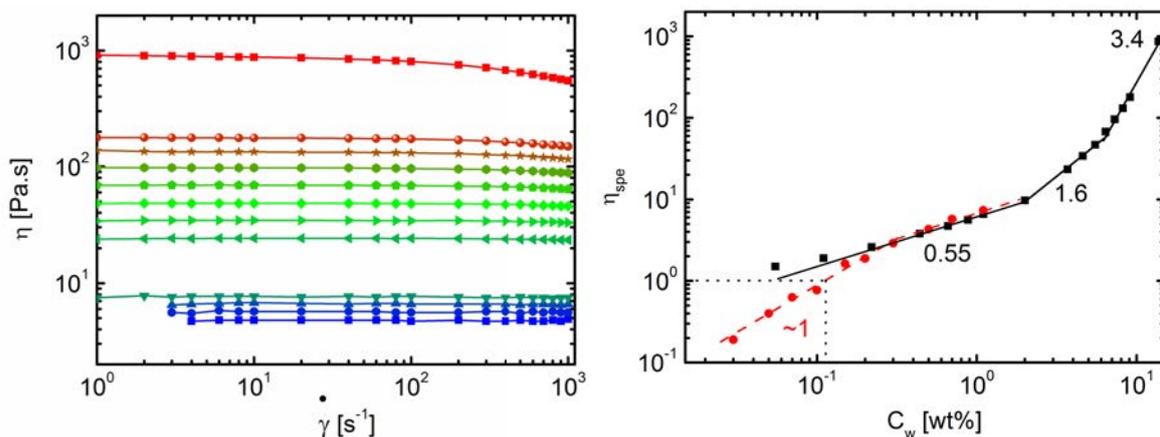


FIGURE 3.17: *Gauche* : courbes d'écoulement du HPAM dans l'eau déionisée à différentes concentrations. *Droite* : viscosité spécifique en fonction de la concentration, dans l'eau déionisée (carrés noirs) et dans une solution à $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ (points rouges).

pour comprendre et interpréter la viscosification induite par le système associatif. Dans ces conditions, le HPAM se retrouve en solution dans un cas intermédiaire où ses charges sont écrantées à basses concentrations en polymère, mais à plus hautes concentrations la quantité de contre-ions est supérieure à celle des ions sodium de la soude et nous retrouvons la rhéologie d'un polyélectrolyte en absence de sel (régime de Fuoss). La concentration de transition entre le régime écranté et non-écranté est d'environ $C_w^\dagger \simeq 0,3 - 0,4 wt\%$. La concentration massique de recouvrement se mesure comme étant la concentration à laquelle $\eta_{spe} = 1$, et vaut $C_w^* \simeq 0,125 wt\%$ dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$.

La viscosité du HPAM n'est quasiment pas affectée par l'introduction de groupes d'acide boronique, dans la limite des taux de greffage étudiés dans cette thèse. Le comportement rhéologique du HPAM en solution sera donc utilisé par la suite de manière équivalente pour expliquer les régimes de concentration du HP-g-PB (présenté dans la partie suivante).

Stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse

Possédant environ 90 % de groupes acrylamides, le HPAM peut s'hydrolyser et augmenter sa fraction d'acide acrylique, dans des conditions fortement acides ou basiques. Comme nous travaillons notamment en conditions basiques pour l'étude de notre système de polymères associatifs, il paraît nécessaire de quantifier la modification chimique du HPAM au cours du temps dans une solution basique (cf. figure 3.18).

Dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, pour un pH initial de 10,5, l'hydrolyse du HPAM est très lente mais néanmoins présente : en un mois le taux d'hydrolyse passe de 7 mol% à 14 mol%. Par contre, dans une solution de soude à 0,1 M ($pH = 12,8$), l'hydrolyse est forte et très rapide : au bout de 15 jours, le taux d'hydrolyse est de 45 mol% et semble atteindre ensuite un plateau. Aux temps plus longs, le HPAM précipite lors du titrage en retour et ne se redissout pas.

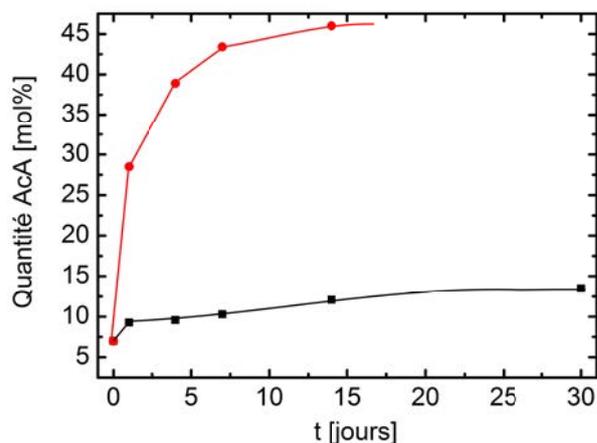


FIGURE 3.18: Suivi de la fraction d'acides acryliques du HPAM par titration potentiométrique en fonction du temps ; $C_w = 0,45 \text{ wt\%}$ dans $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (noir) et dans $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

En terme de viscosité, l'hydrolyse dans la solution avec $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ n'a pas d'effet sur la viscosité du HPAM même après un mois. En revanche, à $0,1 \text{ M}$ en soude, une solution de HPAM à 1 wt\% passe de $5,5 \text{ mPa.s}$ à 12 mPa.s en 5 jours : l'augmentation du nombre de charges le long du squelette contribue à une conformation encore plus étendue des chaînes et donc à une plus forte viscosité.

Bien que l'hydrolyse soit faible dans les solutions peu chargées en soude, son effet sur le pH n'est pas négligeable. En effet, le pH d'une solution de HPAM à $C_w = 0,45 \text{ wt\%}$ dans $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ décroît progressivement au cours du temps, comme le montre la figure 3.19.

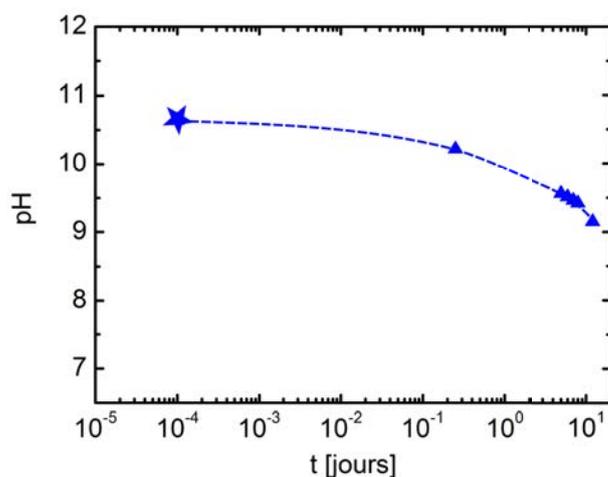


FIGURE 3.19: Suivi du pH d'une solution de HPAM faiblement alcaline en fonction du temps ; $C_w = 0,45 \text{ wt\%}$ dans $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. L'étoile indique $t=0$.

Comme pour le PVA partiellement saponifié, c'est la consommation des ions HO^- par l'hydrolyse du polymère qui provoque cette diminution du pH. Cette dernière est à prendre en compte lors de la préparation des mélanges associatifs. Le pH des échantillons doit être régulièrement suivi pour effectuer les mesures physiques (rhéologie, diffusion de la lumière...) au pH désiré.

3.2 Synthèse du poly(acrylamide-co-acide acrylique-g-acide phénylboronique)

Le polymère comportant des fonctions d'acide phénylboronique (PBA) n'existe pas commercialement contrairement au PVA et doit donc être synthétisé. Le choix du squelette polymérique utilisé s'est naturellement porté sur le HPAM, au vu de l'application en récupération assistée du pétrole. En effet, ce polymère a été très largement employé comme agent viscosifiant dans le cadre du *polymer flooding*. Dans le cadre de cette application et des forts taux de cisaillement qui peuvent détruire le polymère lors de son injection, un HPAM de masse molaire relativement faible est choisi pour éviter les problèmes de dégradation mécanique.

3.2.1 Synthèse et mécanisme réactionnel

Il y a deux stratégies pour introduire des fonctions PBA sur le HPAM :

- effectuer la copolymérisation des co-monomères adéquats.
- greffer la fonction PBA sur un HPAM déjà synthétisé.

Bien que la première stratégie permette une plus grande latitude quant à la composition du polymère et au contrôle de la polydispersité, elle s'avère plus complexe à mettre en place et nécessiterait, notamment, une étude cinétique précise de la copolymérisation dans le cadre de la polymérisation radicalaire contrôlée par exemple. Le greffage quant à lui représente une solution avantageuse car le HPAM est un polymère bon marché, produit en très grandes quantités. D'un point de vue industriel, il est aussi plus cohérent de choisir la méthode chimique la moins coûteuse en étapes de synthèse et de purification.

L'idée est de greffer un PBA portant une fonction amine sur le cycle, sur un acide carboxylique du HPAM via une réaction d'amidation assistée par un carbodiimide.

L'acide boronique utilisé pour le greffage est le sel d'acide 3-aminophénylboronique hemisulfate (3-APBA). Le carbodiimide en présence est le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide appelé EDC. Il est important de conserver ce dernier au congélateur, et de le purger à l'azote après utilisation pour limiter l'hydrolyse du composé liée à l'humidité.

Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse utilisé est le suivant :

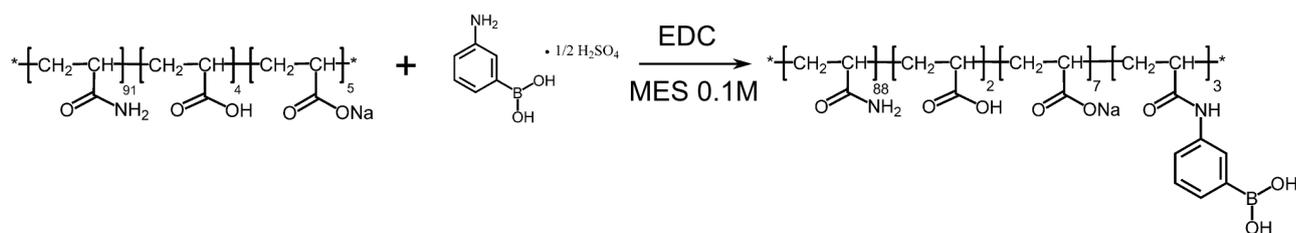


FIGURE 3.20: Schéma réactionnel d'amidation du HPAM par l'acide 3-aminophénylboronique dans une solution tampon de MES

Solution tampon : une solution tampon d'acide 2-(N-morpholino)ethanesulfonique (MES) à 0,1 M est préparée en dissolvant d'abord 3,9 g de MES dans 120 mL d'eau déionisée. Le pH de cette solution est ajusté à 4,8 à l'aide de solutions de soude 1N et 5N. La solution est transvasée dans une fiole jaugée de 200 mL et le volume d'eau manquant est rajouté. La solution est alors filtrée avec des filtres hydrophiles 10 micromètres de chez Sartorius. Le pH est vérifié. L'utilisation de ce tampon lors de la synthèse n'est pas obligatoire : des résultats très proches sont obtenus sans ce tampon mais en ajustant plus souvent le pH du milieu réactionnel, notamment au début de la synthèse.

Solution de HPAM : il s'agit ensuite de préparer une solution de HPAM à 2 wt% (pourcentage en masse) dans un ballon, sous agitation modérée (250 rpm), à température ambiante : 2 g de HPAM sont donc ajoutés à 100 mL de tampon MES. La dissolution doit se faire par petits ajouts de HPAM, avec quelques minutes d'agitation entre les ajouts pour éviter la formation de gels physiques. Ces derniers se dissolvent bien plus lentement que la poudre. La dissolution totale prend environ 2 heures.

Addition du greffon : pour une synthèse typique qui donnera un taux de greffage d'environ 3 % mol/mol (voir plus bas pour la quantification du taux de greffage), 201 mg de 3-APBA sont dissous dans la solution de HPAM précédemment préparée. La dissolution totale, sous agitation, du 3-AcPBA est obtenue en 30 minutes. La solution devient légèrement jaunâtre : le pH est alors ajusté à 4,8 par de la soude.

Ajout de l'agent de couplage : 230 mg d'EDC sont dissous dans le mélange précédent. Ce dernier est laissé sous agitation modérée (200 rpm) durant 24h00, à température ambiante.

La solution obtenue est ensuite dialysée avec de l'eau millipore dans des membranes Spectra/Por4 (taille de coupure : 12000-14000 Da) pendant environ 1 semaine. Le dialysat est alors lyophilisé durant 48 heures : le polymère solide est gonflé par l'air et est très électrostatique.

Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel d'amidation assistée par un carbodiimide communément admis a été décrit par Nakajima *et al.* [281] et est présenté dans les deux figures ci-dessous.

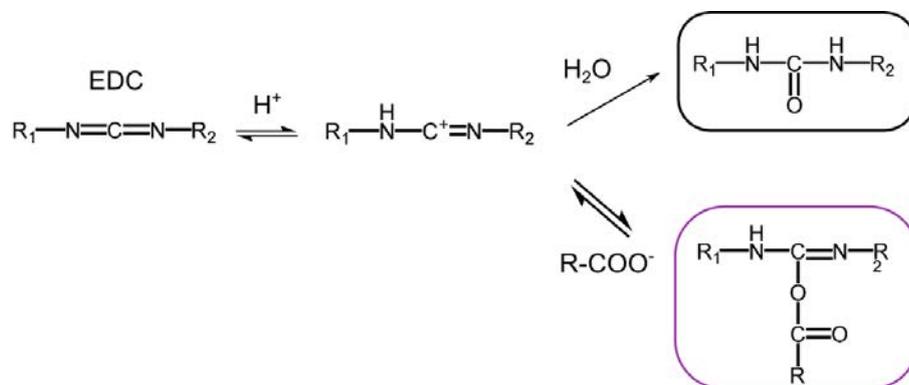


FIGURE 3.21: Première partie du mécanisme réactionnel de l'amidation assistée par un carbodiimide selon Nakajima *et al.* [281]

Un carbodiimide (comme l'EDC) peut venir réagir sur les fonctions carboxylates d'une molécule (du HPAM dans notre cas) pour former un adduit, espèce suffisamment stable pour être observée. Cependant, si l'adduit n'est pas assez stabilisé il tend à se défaire, et l'EDC est alors majoritairement consommé par hydrolyse pour former un dérivé de l'urée. Pour cette raison, il est courant d'employer un excès d'EDC lors de ces synthèses.

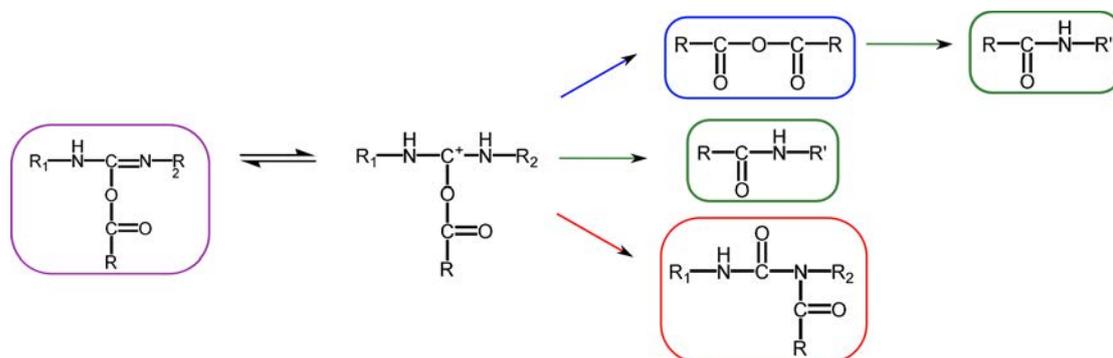


FIGURE 3.22: Deuxième partie du mécanisme réactionnel de l'amidation assistée par un carbodiimide selon Nakajima *et al.* [281]

L'adduit restant peut alors suivre trois chemins réactionnels différents :

- soit réagir avec une fonction carboxylate voisine et former un pont anhydride entre les deux fonctions ("voie bleue" sur le schéma 3.22). Ce dernier est alors très réactif vis-à-vis du réactif aminé ajouté et forme rapidement l'amide souhaitée.
- soit directement réagir avec l'amine. Ce chemin ("voie verte"), contrairement au précédent, est relativement lent.

- soit, dans le cas d'un excès d'EDC ("voie rouge"), il peut se réarranger pour produire une N-acylurée.

Les trois chemins ne sont pas incompatibles et il est même très vraisemblable que tous ont lieu en parallèle au cours de la réaction. Cependant la formation d'un pont anhydride requiert une certaine proximité spatiale des fonctions acides ce qui n'est pas toujours le cas.

3.2.2 Evaluation du taux de greffage

Une fois le polymère précédent fonctionnalisé, il s'agit de caractériser précisément la quantité de fonctions acide boronique greffées, quantifiée par le taux de greffage Z . Ce taux s'exprime en pourcentage molaire (% mol/mol) de quantité d'unités monomériques fonctionnalisées par rapport au nombre total d'unités monomériques.

$$Z = \frac{n(APB)_{exp}}{m/\bar{M}} \quad (3.4)$$

$n(APB)_{exp}$ est la quantité d'unités acide phénylboronique greffées mesurée expérimentalement, m la masse de polymère (HPAM) introduite et \bar{M} la masse molaire moyenne d'une unité monomérique du polymère greffé. Cette formule est valable pour les méthodes d'analyse qui nécessitent un étalonnage préalable pour la quantification (spectroscopie UV-Vis, chromatographie en phase gazeuse...).

Le choix le plus simple pour l'évaluation de Z semble être *a priori* la RMN du proton, qui ne nécessite pas d'étalonnage et de dilution à des concentrations précises.

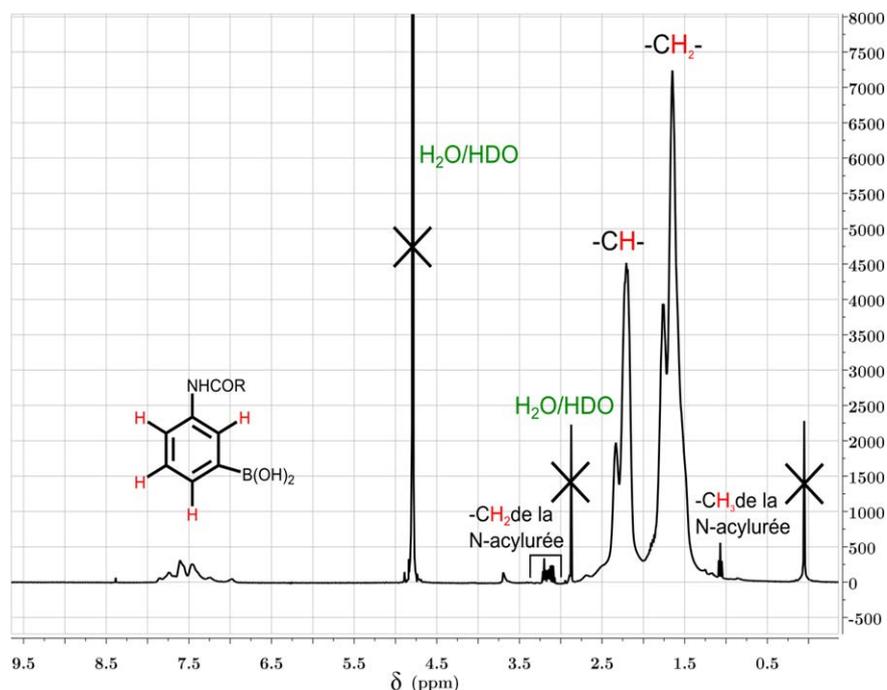


FIGURE 3.23: Spectre RMN 1H d'un HPAM fonctionnalisé à 3 % mol/mol HP-g3%-PB

Cette méthode simple permet d'obtenir une évaluation relativement correcte du taux de greffage, à condition que ce dernier ne soit pas trop faible. En fixant l'intégration des protons CH_2 et CH de la chaîne à 300 (car il y en a 3 par unité monomérique), nous obtenons le taux de greffage en divisant le signal intégré des pics aromatiques (autour de 7,5 ppm) par 4 (car il y a 4 protons aromatiques par cycle) :

$$Z = \frac{I_{aromatiques}}{4} \quad (3.5)$$

Z s'exprime en %mol/mol.

Cependant, pour de faibles taux de greffages (≤ 2 %mol/mol) la RMN 1H n'est pas assez sensible et l'intégration assez subjective des protons du squelette rend parfois l'évaluation de Z par la RMN dépendante de la personne qui l'analyse.

Nous nous sommes donc tournés vers la spectroscopie UV-Visible qui est bien plus sensible que la RMN. Le noyau aromatique absorbe en effet la lumière UV (dans la zone des UVC, entre 280 et 100 nm) via les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de ses orbitales moléculaires. Il nous a alors fallu développer un protocole d'analyse adapté.

Pour pouvoir quantifier le greffage par une mesure d'absorbance, il faut étalonner cette dernière à partir d'une molécule proche de la fonction chimique absorbante que nous cherchons à quantifier. Nous avons alors choisi d'utiliser l'acide 3-acétamidophénylboronique (3-AcPBA) comme étalon de notre polymère greffé. Rappelons que cette molécule a également été utilisée dans le système modèle pour les mesures en RMN du bore (cf. partie 2.3).

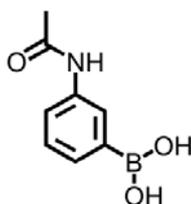


FIGURE 3.24: Formule de l'acide 3-acétamidophénylboronique, appelé 3-AcPBA.

Les maximums d'absorbance de l'étalon se retrouvent parfaitement dans le spectre du polymère greffé ($HP - g3\% - PB$) à 208, 242 et 282 nm, la valeur de l'absorbance décroissant selon cet ordre. Pour l'étalonnage, le pic dont l'absorbance est la plus forte (208 nm) n'est pas retenu car il se superpose avec le signal du squelette du polymère. En conséquence, c'est le pic à 242 nm qui servira de pic étalon. Aucune autre fonction chimique présente n'absorbe à cette longueur d'onde.

La courbe d'étalonnage est établie à partir des absorbances de solutions de 3-AcPBA à des concentrations connues, dans un domaine où la réponse attendue est linéaire. C'est ce qui est observé dans l'insert de la figure 3.25 ; la loi de Beer-Lambert donne alors $A \simeq 0,0826 \cdot C$.

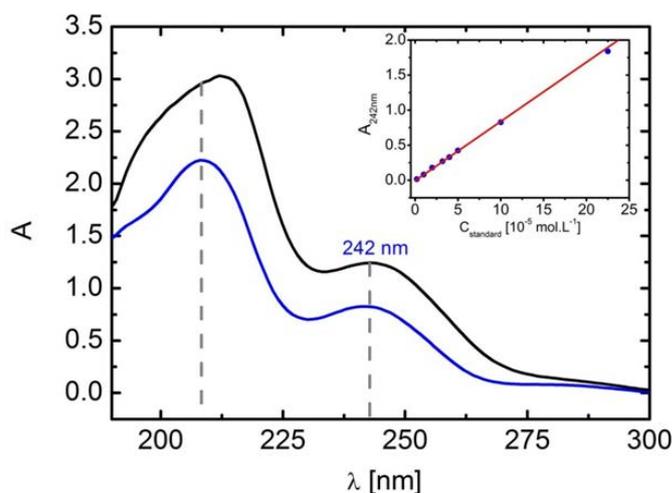


FIGURE 3.25: Spectres UV-Vis d'un HP – g3% – PB (noir) et de l'étalon 3-AcPBA (bleu). L'insert montre la courbe d'étalonnage faite à 242 nm.

A partir de là, nous pouvons facilement remonter au taux de greffage :

$$Z = \frac{C_{etalon}}{C_{echantillon}} \quad (3.6)$$

C_{etalon} est la concentration de l'étalon correspondant à l'absorbance mesurée à 242 nm pour l'échantillon de polymère greffé, et $C_{echantillon}$ la concentration de l'échantillon de polymère greffé mesuré (généralement $\sim 5 \cdot 10^{-3} M$). Pour plus de rigueur, il faudrait corriger ce taux par le rapport des coefficients d'extinction molaire pour la molécule étalon et pour le polymère greffé. Ceci donnerait lieu à une correction inférieure à 5% de la valeur de Z et peut donc être négligé.

Pour des faibles taux de greffage, le décalage entre la méthode UV et la RMN est conséquent : $Z_{UV} = 1,0 \text{ \%mol/mol}$ et $Z_{RMN} = 0,8 \text{ \%mol/mol}$ (soit 20% d'écart). L'analyse élémentaire confirme le résultat de $1,0 \text{ \%mol/mol}$, soulignant ainsi la performance de notre méthode UV.

Pour des taux de greffage plus grands, où l'analyse élémentaire donne $Z = 3,2 \text{ \%mol/mol}$, la méthode UV reste très proche avec $Z_{UV} = 3,3 \text{ \%mol/mol}$; la RMN quant à elle est proportionnellement moins éloignée mais reste moins sensible avec $Z_{RMN} = 2,9 \text{ \%mol/mol}$.

Notons que la masse molaire moyenne d'un monomère augmente avec le taux de greffage : $M_{mono} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ pour un HPAM non greffé, $M_{mono} = 78 \text{ g.mol}^{-1}$ pour HP-g3%-PB et $M_{mono} = 81 \text{ g.mol}^{-1}$ pour HP – g5% – PB.

Grâce à cette méthode spectroscopique, nous disposons désormais d'un outil précis et rapide pour caractériser les taux de greffage après nos synthèses.

3.2.3 Optimisation du taux de greffage

Dans l'optique de synthétiser des polymères avec un taux de greffage suffisant et de pouvoir faire varier ce dernier à façon, il est nécessaire de comprendre comment les conditions de la synthèse affectent la fonctionnalisation implémentée.

Quelles que soient ces conditions, l'amidation via un agent de couplage n'est pas une réaction quantitative : les réactifs doivent être introduits en excès. Dès lors, il importe d'optimiser cet excès afin de réduire au maximum les coûts liés aux acides boroniques notamment (de l'ordre de 120 euros les 5 g, dans notre cas); et ceci d'autant plus si nous envisageons un "scale-up" de la synthèse pour des tests de ces polymères à plus grandes échelles.

Dans les travaux initiaux d'Ulysse Naessens sur ce sujet [3], le pH de la synthèse était fixé à 8 car l'acide 3-aminophénylboronique hydrate, qui était alors utilisé, se dissout particulièrement bien dans l'eau dans ces conditions. Cependant, le rendement de la réaction est bas et nécessite un très large excès de réactifs, sans prédiction correcte du taux de greffage attendu. Pour remédier à ce problème, nous nous sommes concentrés sur le contrôle de cette réaction.

Bien que l'amidation via un agent de couplage soit un outil incontournable du chimiste moderne, l'amidation par l'EDC dans l'eau a été relativement peu étudiée en détail. La publication récurrente à ce propos est celle de Nakajima *et al.* [281] précédemment citée. Les auteurs montrent que le couplage de l'acide carboxylique avec l'EDC est favorisé pour un pH entre 3,5 et 5; cependant pour limiter la protonation de l'amine, qui la rend alors inactive, le pH doit être le plus élevé possible. L'optimum de formation de l'amide se situe, selon leurs résultats, à pH=5. Le profil fonctionnalisation/pH qu'ils obtiennent est très semblable au nôtre, et apparaît donc comme un résultat généralisable à plusieurs systèmes. En effet, dans [281], les auteurs fonctionnalisent un gel portant des acides carboxyliques avec des amines aliphatiques ($pK_a \sim 10$), alors que nous travaillons sur des copolymères possédant des acides carboxyliques sur lesquels nous greffons des amines aromatiques ($pK_a \sim 4,6$).

Plus récemment, de nombreux travaux ont utilisé cette réaction pour fonctionnaliser des surfaces [282] ou des polymères [245,283] avec des amines aromatiques/aliphatiques, mais sans étudier l'influence du pH sur la formation de l'amide. Différentes conditions réactionnelles sont décrites dans la littérature : pH entre 4,75 [284] et 6 [285–287], addition d'un nucléophile tel que la N-hydrosuccinimide [288,289], addition d'un co-solvant [290].

A la lecture de la littérature, le pH semble donc être le paramètre d'ajustement principal du rendement d'une telle amidation.

La figure 3.26 montre que pour des pH variant de 3,5 à 8, toutes choses étant égales par ailleurs, il y a un facteur 2,5 entre le maximum et le minimum obtenus en greffage. Le plus haut taux de greffage est obtenu à $pH \simeq 4,5$.

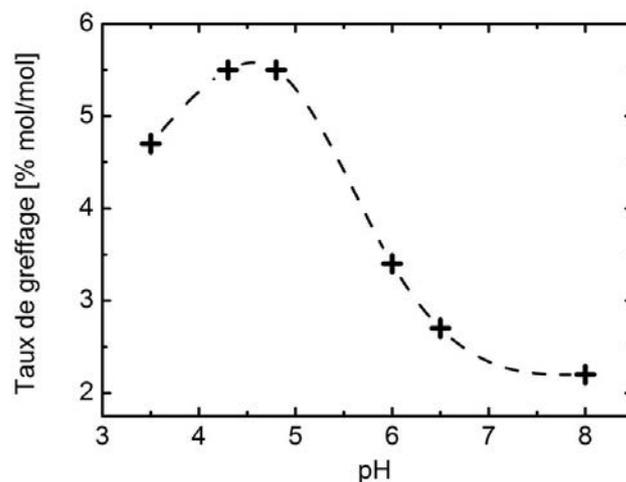


FIGURE 3.26: Taux de greffage obtenu en fonction du pH du milieu réactionnel.

Grâce aux résultats de la figure 3.26, nous pouvons finement accéder aux taux de greffage désirés en se plaçant à l'optimum de pH et en réduisant/augmentant proportionnellement l'excès de réactifs par rapport au résultat voulu.

Également, le greffage indésirable de N-acylurées est limité à ce pH acide, mais toujours présent comme le montre le spectre RMN de la figure 3.23.

3.2.4 Etude de stabilité du polymère greffé en milieu alcalin

Dans la suite de ce travail, le polymère greffé (HP-g-PB) sera utilisé, notamment, dans des conditions très alcalines, à des pH supérieurs ou égaux à 12.

Sur le HP-g-PB, une fonction amide sert de connexion entre le greffon et la chaîne. Même si la fonction amide est connue pour être particulièrement stable vis-à-vis de l'hydrolyse, il est légitime de se demander si, dans des conditions très basiques et au cours du temps, cette fonction ne s'hydrolyse pas. Le cas échéant, cela conduirait au dégreffage de l'acide boronique.

Nous avons donc voulu mesurer l'évolution du taux de greffage au cours du temps à pH=12-13. Pour ce faire, la méthode UV que nous avons développé s'avère particulièrement pratique : il suffit de suivre l'évolution du pic d'absorbance à 242 nm sur des temps longs.

Sur la figure 3.27 nous constatons que l'absorbance ne change pas quantitativement, jusqu'à au moins 100 jours à pH=12-13.

Le graphe 3.28 de gauche compare les spectres du greffon 3-APBA, *i.e.* le réactif utilisé lors de la synthèse pour fonctionnaliser le HPAM, et de la molécule étalon 3-AcPBA, dont la structure est similaire à celle de l'acide boronique une fois greffé sur la chaîne. Un éventuel dégreffage conduirait à un relargage de 3-APBA et se caractériserait par un déplacement

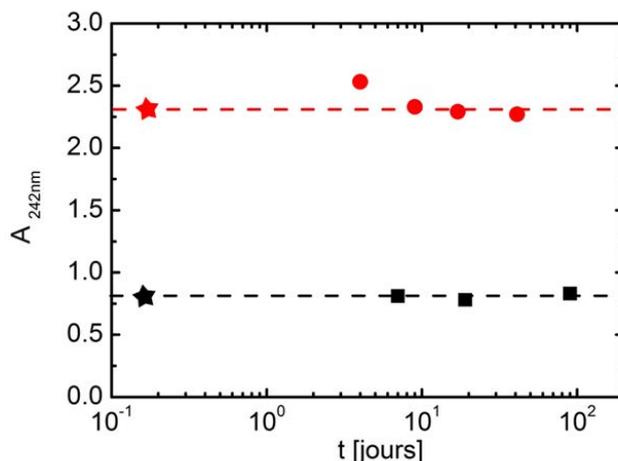


FIGURE 3.27: Suivi temporel du taux de greffage à $\text{pH}=12-13$: en noir pour HP-g1%-PB, en rouge pour HP-g3%-PB. Les étoiles représentent les points initiaux.

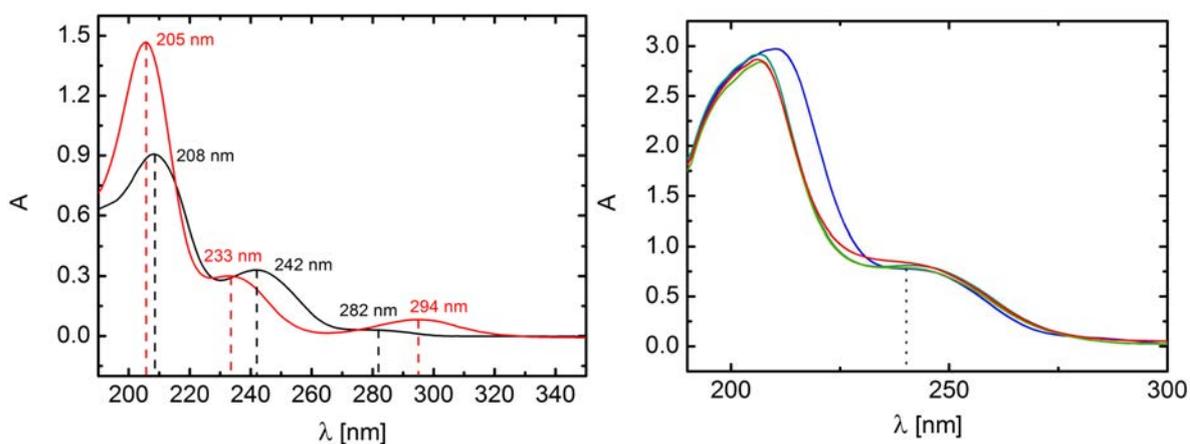


FIGURE 3.28: Gauche : comparaison des spectres d'absorption UV du greffon 3-APBA (rouge) et de la molécule étalon 3-AcPBA (noir). Droite : évolution du spectre UV de HP-g1%-PB avec le temps à $\text{pH}=12$ (temps croissant du bleu au rouge : avant l'ajout de soude puis 7, 19, 90 jours après l'ajout de soude).

hypsochrome de la bande à 242 nm, commune à la molécule étalon et au HP-g-PB. Le graphique de droite représente l'évolution du spectre complet de HP-g1%-PB en milieu basique avec le temps : les spectres sont identiques dans la région 230-300 nm jusqu'à au moins 20 jours après l'ajout de soude. Jusqu'à 90 jours, nous voyons une augmentation de l'absorbance vers 230 nm mais elle n'est pas corrélée avec une diminution d'absorbance à 242 nm ; de plus, aucun signal n'apparaît vers 294 nm. Ceci montre que le HP-g-PB est stable du point de vue du dégreffage, même en milieu fortement alcalin (au moins jusqu'à des concentrations de soude de l'ordre de 0,1 M).

3.3 Acides boroniques : propriétés et complexation avec les diols

3.3.1 Complexation diol/acide boronique

D'un point de vue structural, les acides boroniques sont des composés organiques trivalents composés d'un atome de bore lié à deux groupes hydroxyles et un troisième qui est généralement un groupe alkyle ou bien aryle [223]. Ces derniers font la part belle aux acides boroniques aussi bien par la richesse qu'ils apportent aux synthèses organiques que par la possibilité de modifier les propriétés des acides boroniques via des effets électroniques, comme expliqué plus bas.

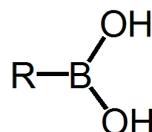


FIGURE 3.29: Représentation d'un acide boronique. Le groupement *R* peut être aliphatique ou aromatique.

Isolés pour la première fois par Frankland en 1860 [291], les acides boroniques se sont révélés être de précieux alliés pour la synthèse de liaisons carbone-carbone dans les composés organiques via la réaction de couplage dite de Suzuki-Miyaura [292]. Cette dernière fait généralement réagir un groupe aryle terminé par un acide boronique avec un groupe aryle halogéné, sous l'action d'un catalyseur de platine. La découverte de ce couplage a considérablement facilité la tâche des chimistes car un grand nombre d'acides boroniques est actuellement disponible; ils sont également moins toxiques et nocifs pour l'environnement que les agents de couplage précédemment utilisés.

En plus des nouvelles molécules à visée thérapeutique élaborées à partir de la réaction de Suzuki-Miyaura, l'introduction des acides boroniques en biologie est aussi reliée à leurs propriétés en milieu aqueux, et tout particulièrement à leur capacité à se lier aux fonctions diols (deux groupes hydroxyles plus ou moins proches dans une même molécule).

3.3.2 Équilibres en milieu aqueux

Caractère acide

Le bore ne respecte généralement pas la règle de l'octet et possède une orbitale p vacante. Cette dernière lui confère un caractère d'acide faible de Lewis : un groupe hydroxyle chargé négativement peut venir remplir cette orbitale. Ainsi dans l'eau, un acide boronique est en équilibre avec une forme quaternaire portant une charge formelle négative, l'ion boronate [227].

Les pK_a des acides boroniques sont proches de 9; par exemple, l'acide phénylboronique possède un pK_a de 8,8 [223]. Ce pK_a peut être ajusté par l'introduction de groupements chi-

FIGURE 3.30: *Équilibre d'ionisation des acides boroniques dans l'eau.*

miques sur le cycle aromatique des molécules dérivés de l'acide phénylboronique. Ainsi, l'ajout d'un groupe électro-attracteur tel qu'un fluor ou un groupe nitro entraînera une diminution du pK_a (l'acide 4-nitrophénylboronique est significativement plus acide avec un pK_a de 7,1 [223]) alors que la présence de groupements encombrants, tels que des méthyles, empêchera partiellement la formation de l'ion boronate ainsi que la libération d'un ion hydronium ce qui aura pour effet de diminuer l'acidité donc d'augmenter le pK_a de la molécule en question (par exemple, l'acide 2-méthylphénylboronique a un pK_a de 9,7).

Complexation diol-acide boronique

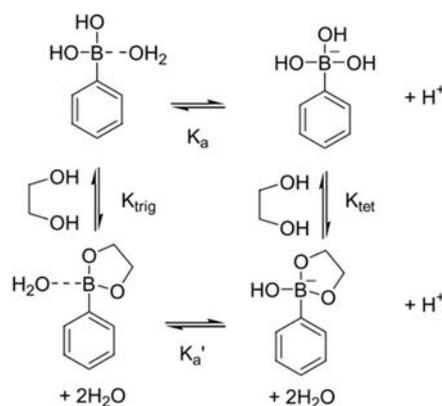
En présence de molécules portant des fonctions diols de type 1,2 ou 1,3 (respectivement éloignées de 1 ou 2 carbones), un acide boronique réagit pour donner un équilibre avec un ester boronique (cyclique, à 5 ou 6 atomes) et deux molécules d'eau. La paternité de la synthèse et l'analyse de tels esters est classiquement attribuée à Kuivila (1954) [293].

FIGURE 3.31: *Représentation de l'équilibre de complexation entre un acide boronique et un diol.*

Le terme "complexation", habituellement utilisé dans ce cas, ne doit pas être assimilé à une complexation de ligands sur un métal. Le bore, situé à la deuxième ligne et treizième colonne du tableau périodique, n'est pas un métal. De plus, les liaisons $B-O$ formées sont purement covalentes. D'un point de vue dynamique, les liaisons $BO-R'$ sont qualifiées de "covalentes réversibles" car elles sont en équilibre avec les liaisons $BO-H$ et, donc, se cassent et se reforment constamment. *C'est cet aspect dynamique qui est exploité pour l'élaboration de polymères associatifs basés sur cette complexation.*

La formation et la stabilité des esters boroniques est nettement favorisée à pH élevé. Une règle empirique communément admise consiste à dire que l'équilibre sera fortement déplacé vers la formation de l'ester boronique si le pH du milieu est égal ou supérieur au pK_a de l'acide boronique. Le schéma réactionnel 3.32, très présent dans la littérature [294], décrit les différents équilibres impliquant la formation de l'ester boronique et les équilibres acido-basiques possibles.

Selon ce modèle, la forme trigonale de l'acide phénylboronique s'hydrolyse en ion phénylboronate avec une constante d'acidité K_a puis réagit avec le diol pour former l'espèce ester phénylboronate correspondante avec une constante de formation K_{tet} . L'acide boronique pour-

FIGURE 3.32: *Equilibres diol/acide phénylboronique conventionnels, d'après [294]*

rait aussi réagir sous sa forme trigonale neutre avec le diol et former l'ester boronique (constante de formation K_{trig}), en équilibre avec sa forme chargée via une constante d'acidité K'_a . L'ester formé étant plus acide (dans l'acception de Lewis) que l'acide boronique initial, $K'_a > K_a$ et ainsi $K_{tet} > K_{trig}$. Ce modèle suggère donc que l'ion boronate est plus réactif vis-à-vis des diols que l'acide boronique neutre, ce qui confirmerait les observations expérimentales quant à la plus grande réactivité des acides boroniques sur les diols à $pH > pK_a$.

Cette image souffre cependant de plusieurs lacunes [247, 248]. En effet, des études récentes [295, 296] montrent que, contrairement à l'idée répandue, les deux espèces (trigonale et tétraédrale) sont tout aussi réactives à fort pH; de plus, la forme trigonale est présente et réactive pour une large gamme de pH, d'acide à basique. Une autre pierre d'achoppement est l'influence du pK_a du diol qui n'est pas prise en compte dans l'explication précédente : un diol à fort pK_a (>10) ne peut réagir avec un acide boronique que dans des solutions suffisamment alcalines alors que les diols plus acides ($pK_a \simeq 5$) sont réactifs même à pH acide. Les travaux pionniers de Lorand & Edwards [227] ont en effet montré, par une méthode de titration pH-métrique, que la constante d'association impliquant l'acide phénylboronique (PBA) peut varier d'un facteur 9000 selon le diol utilisé.

Une nouvelle règle empirique, en meilleur accord avec ce fait que la précédente, suggère que le pH doit plutôt être supérieur ou égal à la moyenne des pK_a de l'acide boronique et du diol qui réagissent [247] :

$$pH_{optimal} \simeq \frac{pK_a^{diol} + pK_a^{acide}}{2} \quad (3.7)$$

A la lumière de ces résultats, un nouveau mécanisme a récemment été proposé ; il est présenté sur la figure 3.33.

Au mécanisme de Bosch *et al.* [294] s'ajoute l'équilibre acido-basique du diol, ce qui donne non plus deux mais quatre chemins possibles. La forme totalement déprotonée du diol n'est pas réactive ; c'est pourquoi elle n'est pas représentée. Leurs expériences montrent par RMN

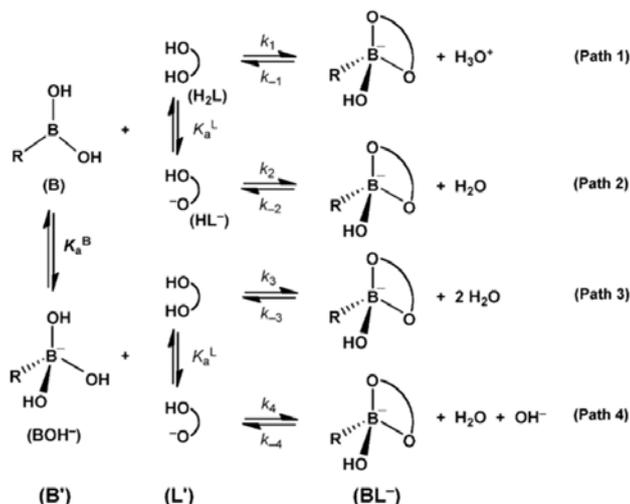


FIGURE 3.33: *Equilibres possibles pour la complexation diol-acide boronique selon Furikado et al. [295]*

^{11}B que l'unique produit est toujours la forme quaternaire de l'ester boronique dans la gamme de pH 5-11, soulignant ainsi la forte acidité de cette espèce.

Les études de Springsteen & Wang [247, 248], mettant en œuvre une technique spectroscopique basée sur la fluorescence d'une molécule-sonde l'Alizarin Red S (ARS), confirment la complexité du mécanisme : bien que la constante de complexation globale ait tendance à augmenter avec le pH , il existe des exceptions en fonction du couple [diol/acide boronique] utilisé, en accord avec la prédiction de (3.7). Cette prédiction est globalement validée expérimentalement en utilisant deux diols de $\text{p}K_a$ différents : le fructose, poly(diols) naturel composé de diols 1,2 cis ($\text{p}K_a = 12, 1$), et l'ARS ($\text{p}K_a = 5, 5$). Pour une complexation avec le PBA ($\text{p}K_a = 8, 8$), (3.7) prévoit un optimum de pH à 10,8 pour le couple [fructose/APB] et 7,1 pour [ARS/PBA], ce qui est retrouvé expérimentalement. Cependant d'autres complexités surgissent comme pour le fructose, dont la constante d'association avec le PBA augmente avec le pH (de 29 M^{-1} à 560 M^{-1} pour un pH de 6,5 à 8,5) alors qu'elle atteint un maximum à $\text{pH}=7,5$ ($K = 2136 \text{ M}^{-1}$) pour le 2,5-difluoro-acide phényl-boronique et décroît à plus haut pH ($K = 120 \text{ M}^{-1}$), sachant que le pH optimal prédit par (3.7) est similaire dans les deux cas.

D'après les auteurs, ce $\text{pH}_{\text{optimal}}$ doit être considéré avec précaution : dans de nombreux cas, c'est plus un minimum qu'un optimum. Il est à l'heure actuelle encore difficile de comprendre pourquoi un tel optimum d'association avec le pH existe parfois ou pas.

La complexation diol-acide boronique est donc complexe, et, si nous progressons toujours plus vers une compréhension globale de la variation de la constante de complexation avec le pH , il reste encore beaucoup d'effets à découpler (influence de la solution tampon [248, 294], effets stériques [227], ...) pour découvrir le mécanisme général de cette complexation.

Dans la suite, nous menons une étude de RMN du bore ^{11}B et de spectrophotométrie pour évaluer les constantes d'association, notamment en fonction du pH du milieu.

Le principe commun aux deux types de mesures présentées consiste en l'utilisation de systèmes modèles, le plus proche possible du système associatif original. Ces systèmes sont sensé reproduire l'équilibre et la dynamique d'association du HP-g-PB et du PVA (cf. figure 3.34). Les raisons et les limites d'utilisation de tels systèmes modèles sont expliquées plus bas.

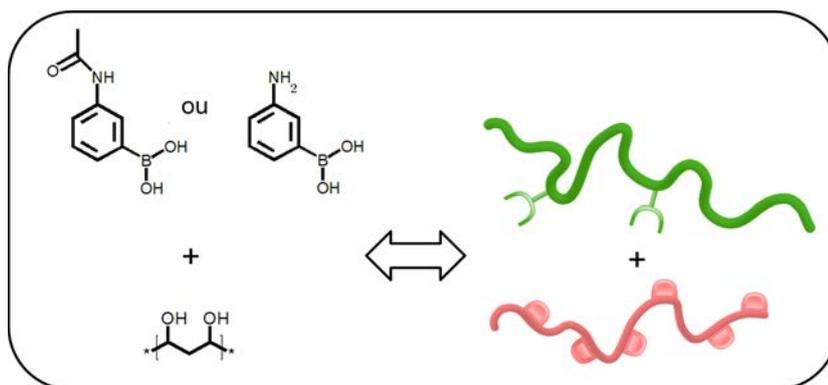


FIGURE 3.34: *Équivalence des systèmes modèles utilisés pour les mesures de RMN ^{11}B et la spectroscopie de fluorescence avec le système associatif original composé des deux polymères complémentaires.*

3.3.3 Titrage des interactions PBA/diol par RMN ^{11}B

Comme évoqué au chapitre 2 à propos des inconvénients de la RMN ^{11}B , la quantification des interactions PBA/diol dans notre système original n'est pas faisable car les quantités de bore sont trop faibles, et, l'association ayant pour but de viscosifier la solution, des raies artificiellement larges empêcheraient une bonne quantification. Cependant, il est possible de modifier légèrement le système original pour contourner ces problèmes : en remplaçant le HP-g-PB par la molécule étalon 3-AcPBA, évoquée plus haut dans la partie 3.2.2, nous évitons toute viscosification ou gélification. De plus, la quantité d'acides boroniques est maintenant facilement modifiable, et peut être ajustée pour obtenir suffisamment de signal en RMN.

Ce système modèle (cf. figure 3.34) est très proche du système original en terme d'interactions chimiques ; il est cependant possible que des groupes PBA seuls ou fixés sur un polymère ne s'associent pas de la même manière avec le PVA (effets coopératifs, influence des charges...).

L'ordre de grandeur des valeurs obtenues est en accord avec les valeurs trouvées par [297] sur des petites molécules, dont des diols 1,3 (comme ceux du PVA). Ces valeurs sont soumises aux imprécisions de la décorrélation des pics, ces derniers étant très proches.

pH	9,4	10	11
K [$L.mol^{-1}$]	1,9	2,7	5,4

TABLE 3.2: Valeurs des constantes de complexation du premier système modèle, mesurées par RMN ^{11}B .

3.3.4 Titration des interactions PBA/diol par spectroscopie de fluorescence

Nous avons vu au chapitre 2 que la RMN ^{11}B ne fournit pas des mesures acceptables en terme de rapport signal sur bruit pour des pH inférieurs à 9. Nous ne pouvons donc pas calculer de constante d'association à pH neutre voire acide. Le titrage de compétition en spectroscopie de fluorescence basé sur l'Alizarin Red S (ARS) de Springsteen *et al.* [248], et repris en spectroscopie UV-Vis par Maue *et al.* [298] ne fonctionne pas avec notre système : l'ARS se lie si fortement avec l'acide boronique que le PVA ne peut pas entrer en compétition avec lui ; Piest *et al.* ont rencontré exactement le même problème [251]. Nous avons dû abandonner ce principe de titrage et nous tourner vers d'autres méthodes.

Le point de départ de la nouvelle méthode de titrage que nous avons mise en œuvre se base sur l'article de Kur-Kowalska *et al.* [270]. Ce dernier tire profit de la forte fluorescence du 3-APBA dans l'eau et l'extinction de cette fluorescence lorsque l'acide boronique en question se lie à des diols (cf. partie 2.4.2).

Idéalement nous aurions voulu utiliser le 3-AcPBA pour travailler sur le même système modèle qu'en RMN ^{11}B . Cependant cet acide boronique ne fluoresce pas à pH neutre/acide et nous avons dû nous fixer sur le 3-APBA, qui possède une fonction amino à la place de la fonction amido du 3-AcPBA. Nous faisons alors l'hypothèse que cela change peu la force de l'interaction acide boronique/diol, étant donné que les deux acides boroniques en question possèdent des pK_a très proches, donc que les effets électroniques des deux substituants différents sont similaires. La comparaison du 3-AcPBA et du 3-APBA en RMN du bore n'est pas faisable car les systèmes 3-APBA/PVA précipitent à pH basique.

Les valeurs obtenues à partir de l'équation (2.21) sont :

pH	5,5	7	8,2
K [$L.mol^{-1}$]	0,08	0,4	0,44

TABLE 3.3: Valeurs des constantes de complexation du deuxième système modèle, mesurées par spectroscopie de fluorescence.

Les valeurs de K sont plus faibles que celles trouvées en RMN à plus haut pH, comme attendu. Nous avons ici fait implicitement l'hypothèse que l'ester formé ne fluoresce pas ; dans le cas contraire, la constante d'association serait sous-estimée.

3.3.5 Profil général constante de complexation=f(pH)

La figure 3.35 résume la variation de K en fonction du pH obtenue par la méthode de fluorescence et celle de RMN ^{11}B pour des systèmes similaires.

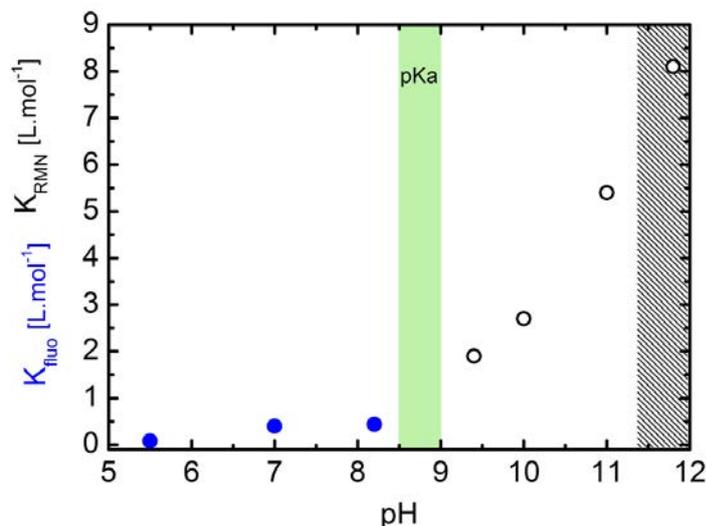


FIGURE 3.35: Valeurs des constantes de complexation par les méthodes de RMN ^{11}B et de spectroscopie de fluorescence sur une gamme étendue de pH.

Au-dessus de la zone du pK_a , K augmente de manière significative par rapport à son comportement quasi constant pour de plus faibles pH. Les valeurs de K au-dessus de $pH = 11$ soulèvent des questions quant à l'interprétation du troisième massif dans le spectre RMN. Ces mesures soulignent de manière globale les faibles valeurs des constantes d'association pour l'association du PVA avec un acide boronique. Ceci est dû à la nature 1,3 des diols, qui forment des esters boroniques bien moins stables que les diols 1,2 ou les catéchols, qui de ce fait ont été largement plus étudiés. L'ordre de grandeur de K est en accord avec ce qui est trouvé dans la littérature pour des systèmes de petites molécules [297].

Comme nous le verrons plus bas, ces faibles interactions ne nous empêchent pas d'observer de forts effets d'association à l'échelle macroscopique. Nous pouvons cependant nous demander s'il est possible de modifier simplement notre système initial pour le rendre encore plus associatif, notamment à pH neutre/acide.

3.3.6 Modulation des interactions

Comme attendu, l'utilisation de pH alcalins limite considérablement l'utilisation de cette réaction de complexation à des fins médicales et à son utilisation *in vivo*, mais aussi dans d'autres contextes où le maintien d'un tel pH est rendu difficile à cause par exemple de la grande quantité de liquide ou de la corrosion du contenant. Comme nous l'avons déjà abordé, il existe heureusement une certaine marge d'action pour améliorer la réactivité des acides boroniques et des diols à pH neutre.

La première possibilité consiste à diminuer le pK_a de l'acide phénylboronique. En introduisant des groupements chimiques électro-attracteurs tels que des groupes -nitro [299] ou -fluoro [300], la charge de l'ion phénylboronate correspondant est d'autant plus stabilisée car délocalisée sur tout le cycle aromatique. Ainsi ces acides boroniques ont un pK_a bien moindre que l'acide phénylboronique : 6,8 pour l'acide 3,4,5-trifluorophénylboronique et 6 pour l'acide 2-fluoro-5-nitrophénylboronique [247]. Ainsi la diminution des pK_a de l'acide boronique et/ou du diol contribue à diminuer le pH d'association optimale selon (3.7) et à se rapprocher du pH physiologique [300]. Dans notre cas, le PVA ayant un pK_a de 10,6 et l'AcPBA un pK_a de 8,6, nous trouvons $pH_{optimal} \simeq 9.6$. Nous avons essayé de greffer des acides boroniques possédant une fonction nitro : la caractéristique fortement électro-attracteur d'une telle fonction immobilise les électrons nécessaires à la réaction d'amidation. Aucun greffage significatif n'a pu être obtenu malheureusement.

Une autre manière de diminuer le pK_a des dérivés du PBA est d'introduire sur le cycle un groupement "pendant" possédant une paire d'électrons libres qui peuvent être donnés (dans le cadre d'une liaison dite dative) à l'orbitale vide du bore. Ceci peut se faire via un atome d'azote [301] ou même un atome d'oxygène [249]. En s'inspirant de ce dernier article, nous avons greffé du 2-APBA sur le HPAM. Le mélange avec le PVA en milieu acide, et même en milieu basique, n'a pas donné de meilleurs résultats en terme de viscosification qu'avec le HPAM greffé par le 3-APBA.

La deuxième solution s'articule autour de la réactivité des diols, et plus particulièrement autour de leur configuration chimique. Il a été montré que les diols 1,2 (deux hydroxyles sur des carbones vicinaux) sont particulièrement plus réactifs que leurs analogues 1,3. En effet, d'après [227] la constante de complexation du PBA avec le PVA, formé de diols 1,3, est d'environ $2 M^{-1}$ avec qu'elle s'approche de $9 M^{-1}$ avec le 3-methoxy-1,2-propanediol. Ceci est dû à la plus grande stabilité du cycle à 5 atomes formé par l'ester boronique comparé à celui à 6 atomes (cf. figure 3.36). Ce dernier est cependant plus rapide à se former mais aussi à se défaire, ce qui pourrait expliquer sa moindre stabilité [268].



FIGURE 3.36: Représentation d'un ester boronique formant un cycle à 5 atomes (a) et un cycle à 6 atomes (b).

L'isomérisie est également déterminante quant à la réactivité des diols. Dans leur étude très complète, Maerker & Sinton [228] ont observé par RMN ^{11}B que seul l'isomère (R,S) (ou (S,R)) réagit avec le borax. Ils en concluent que sur le PVA seules les diades dites *meso*, c'est-à-dire

constituées de fonctions hydroxyles du même côté du plan contenant le squelette polymérique, sont réactives dans la complexation avec le borax. Force est de constater que ce sont les oligosaccharides (communément appelés "sucres") qui possèdent les plus fortes constantes d'association [248]. La présence de 1,2 diols cis, résultant de la nature cyclique de ces molécules, permet de former des cycles à 5 atomes qui sont stabilisés par le rapprochement des hydroxyles, positionnés en cis [302]. Les constantes d'association très importantes permises par ces sucres ($K = 4370 M^{-1}$ pour le fructose et l'acide phénylboronique via la méthode de dépression du pH [227], $K = 560 M^{-1}$ via la méthode de fluorescence avec l'ARS [247]) ont fait des acides boroniques des candidats idéaux pour des détecteurs de glycémie ou plus généralement en tant qu'agents de reconnaissance moléculaire. Cependant, les polysaccharides sont facilement dégradés par des bactéries, d'où la nécessité d'utiliser de fortes quantités d'antibactériens lors de la récupération assistée du pétrole. De plus, la forte rigidité de leur squelette et leurs grandes masses molaires les rendent plus sensibles à la dégradation mécanique lors de leur injection.

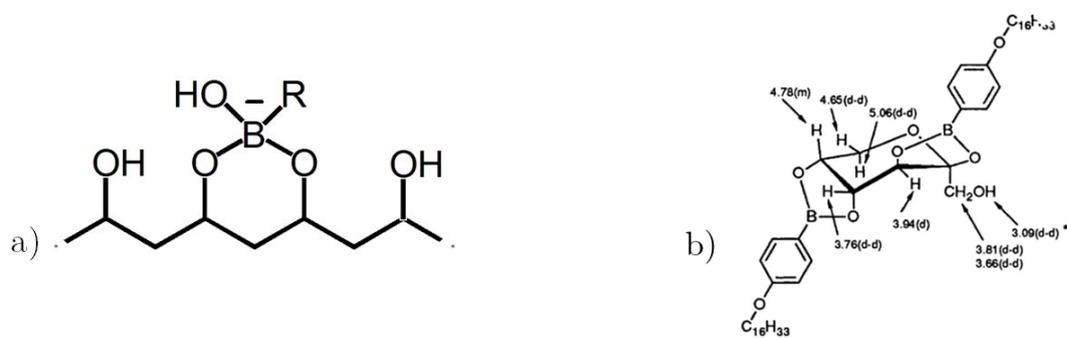


FIGURE 3.37: a) Schéma représentant la forme associée de l'APV avec un acide boronique ; b) Représentation chimique du D-fructose lié à l'acide *p*-hexadécycloxyphényl-boronique via ses diols cis 1,2 ; d'après [302].

D'autres diols assimilés, comme les catéchols, sont fortement réactifs vis-à-vis des acides boroniques et forment des esters stables même à pH neutre. Désirant profiter de cette association catéchol/acide boronique préférentielle, nous avons essayé de greffer de la dopamine, qui contient donc un groupe catéchol (cycle aromatique avec deux hydroxyles vicinaux) auquel est attachée une amine aliphatique.

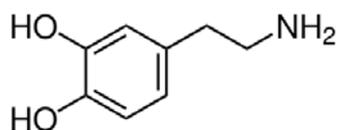


FIGURE 3.38: Molécule de dopamine.

L'absence de conjugaison de l'amine au cycle augmente fortement son pK_a , et donc, dans les conditions optimales de synthèse définies précédemment, l'amine est sous sa forme protonée

(charge formelle positive), non réactive. Cette voie a donc été délaissée. Un autre inconvénient des catéchols est leur forte tendance à l'oxydation.

A l'avenir, la copolymérisation semble la voie de choix pour véritablement créer un polymère fonctionnalisé par l'acide boronique et un polydiol sur mesure. En effet, le système original ne peut être facilement modifié, d'un point de vue chimique, dans l'espoir de favoriser encore plus l'association et de potentiellement augmenter les propriétés viscosifiantes du système. Par la suite, nous allons étudier les diagrammes de phase des mélanges.

3.4 Mélanges : préparation et diagrammes de phase

3.4.1 Préparation des mélanges

La méthode de préparation de gels chimiques, "the preparative ensemble" comme l'appelait de Gennes [303], est déterminante quant à leurs propriétés. Dans le cas de polymères associatifs, bien que l'assemblage soit totalement réversible et ré-organisable, il est aussi important de contrôler le mélange des polymères afin de créer des échantillons qui soient le plus rapidement homogènes.

Les solutions de PVA utilisées pour les mélanges sont préparées à partir d'une solution-mère à 5 wt%, qui est "rajeunie" par une mise à l'étuve à 90°C pendant une heure avant toute utilisation. Les solutions de HP-g-PB sont directement préparées aux concentrations désirées par dissolution du polymère solide. Le mélange de ces deux polymères est réalisé de manière équivolumique : il s'agit de mélanger deux échantillons de même volume. En procédant ainsi, nous favorisons l'homogénéisation du mélange.

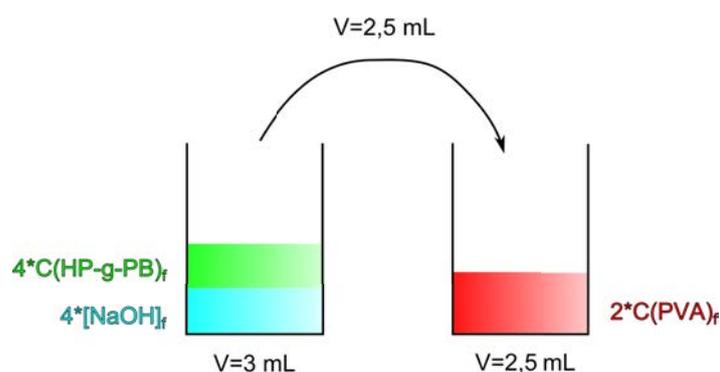


FIGURE 3.39: Principe du mélange isovolumique. Le flacon à gauche contient la soude et la solution de HP-g-PB (les deux couleurs sont là pour illustrer le mélange, mais il n'y a bien qu'une seule phase. Le flacon à droite contient le PVA.

Pour ce faire, nous mélangeons dans un premier temps la soude et la solution de HP-g-PB. Les deux solutions, mélangées elles aussi en volumes égaux, ont une concentration quatre fois supérieure à leur concentration finale. Puis un volume V de ce mélange est ajouté à un

volume V de la solution de PVA, qui est elle à une concentration deux fois supérieure à sa concentration finale. Ainsi, l'échantillon obtenu s'identifie par "PVA C_1 (wt%)/HP-g-PB C_2 (wt%)/[NaOH] C_3 (M)"; C_1 , C_2 et C_3 étant respectivement les concentrations massiques du PVA et du HP-g-PB, et la concentration molaire en soude.

3.4.2 Diagrammes de phase

Les diagrammes de phase des mélanges ont principalement été étudiés dans $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$) et avec une approche phénoménologique. Ils nous permettent notamment de connaître les limites d'utilisation du système en termes de concentration et de composition.

Diagrammes de phase des mélanges de référence

Les mélanges de référence sont du type PVA/HPAM/(NaOH). Ils sont sensés imiter le système associatif d'intérêt sans le caractère associatif permis par l'interaction diol/acide boronique. Une fois les échantillons préparés comme décrit précédemment, nous observons une évolution temporelle de l'état de l'échantillon. Liquide homogène, précipités filamenteux ou couche turbide en suspension, telles sont les différentes phases que rencontrées dans les mélanges de référence (cf. figure 3.40).

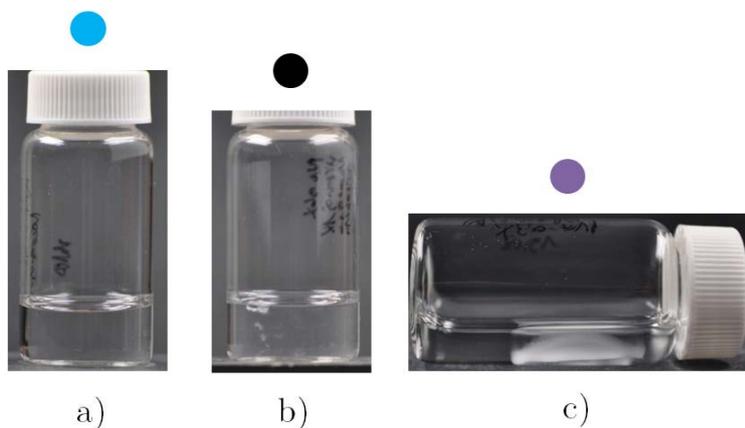


FIGURE 3.40: Illustration des différentes phases rencontrées pour les mélanges de référence PVA/HPAM/NaOH 0.1 M ($pH = 12,8$) : a) gel ou liquide homogène, b) précipités filamenteux dans gel ou liquide, c) couche turbide dans liquide.

L'évolution temporelle du diagramme de phase correspondant est décrite sur la figure 3.41.

Alors que les solutions sont presque toutes homogènes initialement dans le diagramme de phase considéré, des séparations de phase solide/liquide apparaissent au bout de quelques jours. Nous distinguons alors 3 zones sur le diagramme : une zone à faible concentration de HPAM et de PVA où les solutions sont homogènes, une zone à faible concentration de HPAM et forte concentration de PVA où des précipités d'aspect filamenteux apparaissent, et une zone à forte concentration en HPAM et faible concentration en PVA où nous observons la forma-

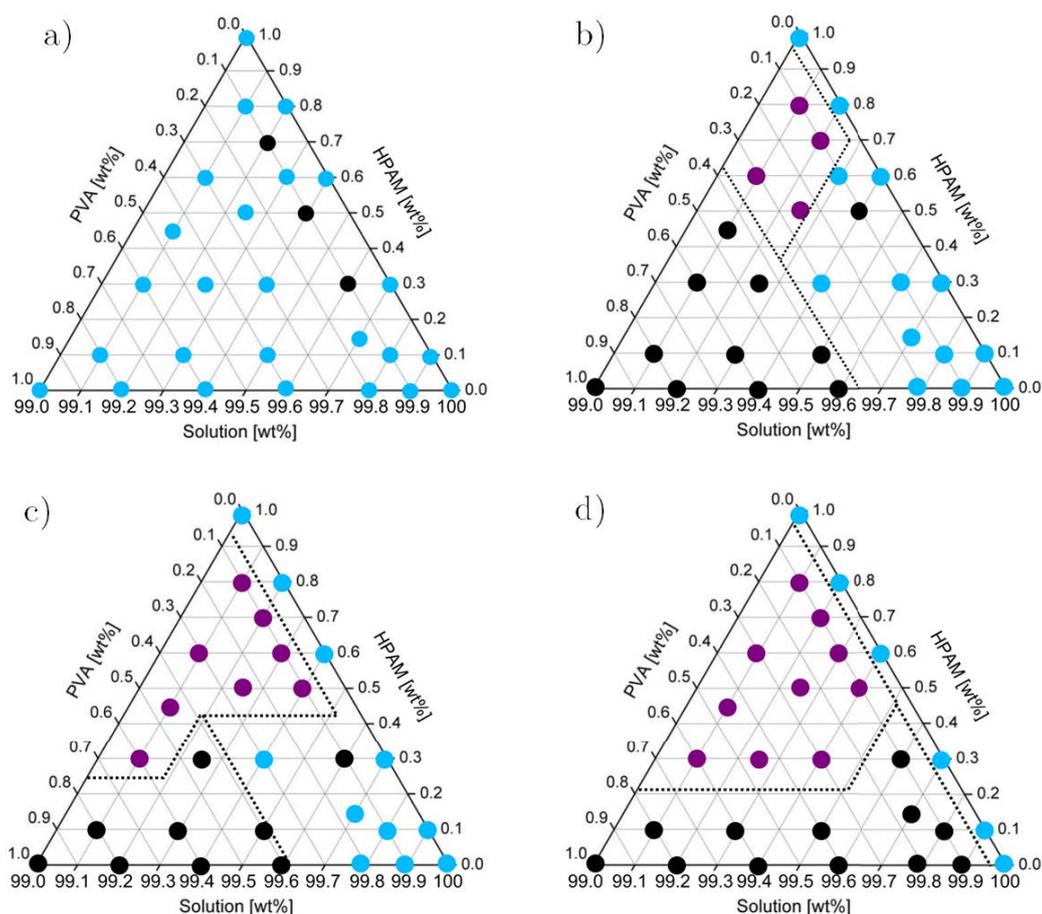


FIGURE 3.41: Diagrammes de phase du système de référence PVA/HPAM/NaOH 0.1 M ($pH = 12,8$) en fonction du temps après préparation : a) de quelques minutes à plusieurs heures, b) de 1 à 5 jours, c) après une semaine, d) entre 2 semaines et un mois.

tion d'une couche turbide gonflée. L'équilibre est très long à atteindre : le diagramme continue d'évoluer après plusieurs semaines, en faveur des deux caractères inhomogènes précédemment décrits.

Les solutions de PVA/NaOH 0,1 M ont tendance à précipiter avec le temps : cela est dû au fort taux de saponification qui pousse les chaînes à s'agréger en formant des liaisons H et en cristallisant. Cette précipitation est d'autant plus rapide que les solutions sont concentrées. Les précipitations dans la zone du diagramme à faible concentration de HPAM peuvent donc s'expliquer par ce phénomène d'agrégation du PVA, qui est un processus lent.

L'origine de la couche turbide est moins évidente. Elle se produit plus rapidement pour des concentrations plus élevées en HPAM. Avant de proposer une explication, rappelons brièvement les différentes possibilités de séparation de phase d'un système ternaire polymère-polymère en solvant.

Dans un solvant organique, l'incompatibilité de deux polymères a été largement décrite : elle provient principalement des faibles valeurs d'entropie de mélange des chaînes de polymères, composés d'unités différentes dont l'interaction est, même légèrement, défavorable. Deux phases coexistent, chacune contenant principalement l'un des deux polymères. En phase aqueuse, d'autres interactions peuvent avoir lieu. Par exemple si l'un des polymères possède des groupements chargés, l'entropie translationnelle des contre-ions va favoriser le mélange de deux polymères *a priori* incompatibles [304]. En se déplaçant, les contre-ions vont entraîner le polyélectrolyte ce qui favorise son mélange avec le polymère neutre. L'augmentation de la force ionique tend à annuler cet effet et diminue la compatibilité polyélectrolyte/polymère neutre [305].

Le van Minh *et al.* [306,307] ont étudié les diagrammes de phase d'un système (H)PAM/PVA dans l'eau. Le système se sépare en deux phases pour des concentrations de l'ordre de 5 wt%, ce qui est bien au-delà des concentrations étudiées dans le cadre de cette thèse. Ils ont aussi montré que la séparation de phase s'atténuait avec l'augmentation de la masse moléculaire du poly(acrylamide), ce qui est un comportement pour le moins inhabituel. En fait, c'est l'introduction supplémentaire de groupements -COOH qui est responsable de ce phénomène : ceux-ci forment des liaisons H avec le PVA ce qui tend à compatibiliser les polymères.

Dans notre cas, bien que l'hydrolyse du HPAM s'accroît avec le temps, les acides formés sont tous neutralisés par l'excès de soude ; or les fonctions carboxylates ne sont plus capables de former des liaisons H avec le PVA, selon van Minh *et al.* Pourtant, il doit exister un type d'interaction attractive entre les deux polymères qui conduirait à cette forme de coacervation complexe, similaire à la formation de complexe de polyélectrolytes (cf. chapitre 1). Cette interaction pourrait être due au phénomène d'augmentation de la compatibilité d'un système polyélectrolyte/polymère neutre, à cause de l'entropie des contre-ions. Le HPAM possédant de plus en plus de groupes chargés au fur et à mesure de son hydrolyse, cela conduirait à un accroissement de cet effet avec le temps.

Diagrammes de phase des mélanges associatifs

Par "mélanges associatifs", nous entendons les mélanges PVA/HP-gP-B qui peuvent s'associer via la reconnaissance moléculaire diol/acide boronique.

Dans ce cas, les échantillons peuvent être sous la forme d'un gel macroscopique, d'un liquide, ou d'un gel dans un liquide. Dans le cas des gels ou liquides, des précipités peuvent apparaître ou le milieu peut être translucide. En ce qui concerne la présence conjointe d'un gel macroscopique et d'un liquide, le gel est translucide et le liquide est homogène (cf. figure 3.42).

La figure 3.43 décrit l'évolution temporelle du diagramme de phase.

Par rapport aux mélanges de références, nous notons que les échantillons ont tendance à s'homogénéiser avec le temps et qu'à temps longs seule la zone de forte concentration en PVA



FIGURE 3.42: Illustration des différentes phases rencontrées pour les mélanges de référence PVA/HP-g3%-PB/NaOH 0.1 M ($pH = 12,8$) : a) gel ou liquide homogène, b) précipités filamenteux dans gel ou liquide, c) gel inhomogène dans liquide.

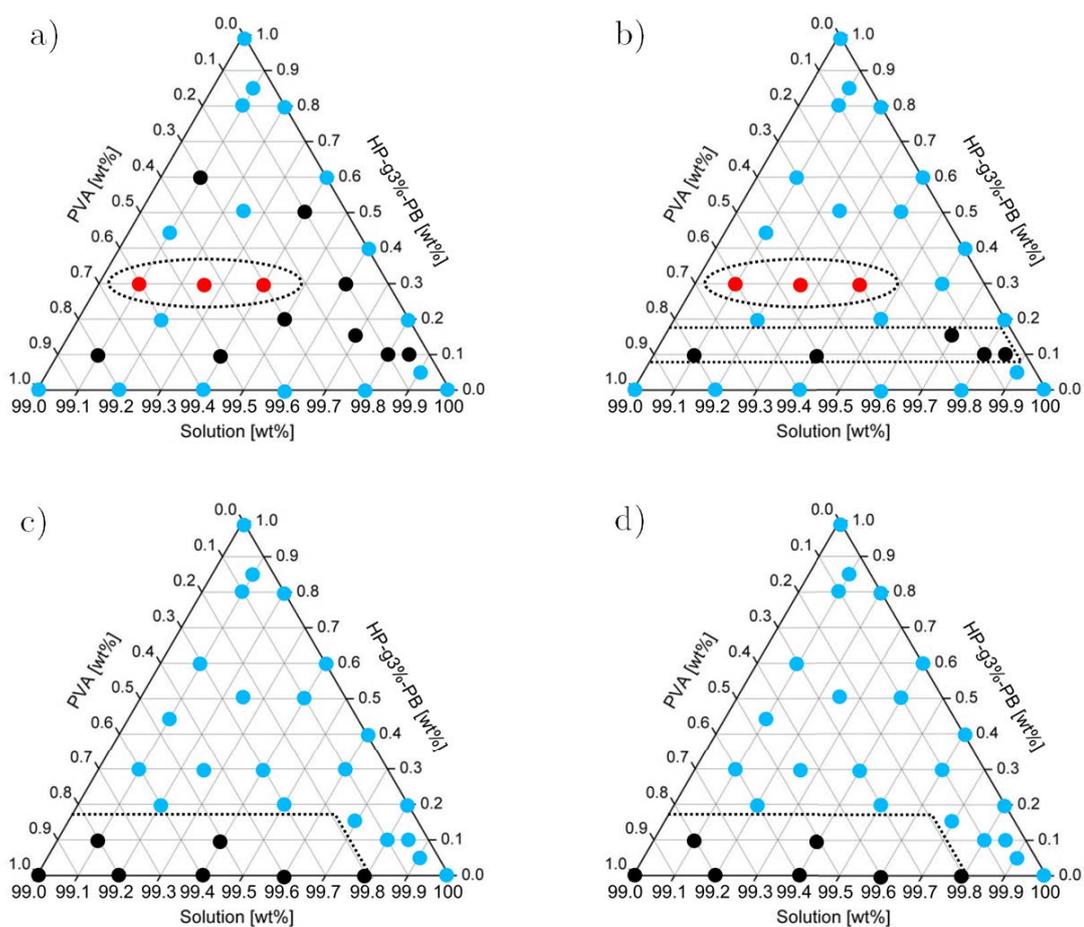


FIGURE 3.43: Diagrammes de phase du mélange associatif PVA/HP-g3%-PB/NaOH 0.1 M ($pH = 12,8$) en fonction du temps après préparation : a) de quelques minutes à plusieurs heures, b) de 1 à 5 jours, c) après une semaine, d) entre 2 semaines et un mois.

et faible concentration en HP-g3%-PB présente des échantillons inhomogènes. Ainsi l'association diol/acide boronique favoriserait le mélange des deux polymères en évitant les fortes séparations de phase rencontrées dans le système de référence.

L'autre point frappant est la séparation de phase unique qui apparaît pour une concentration de HP-g3%-PB autour de 0,3 wt% pour différentes concentrations en PVA. Cette séparation rappelle le principe de la synérèse dans les gels, comme ceux de caséine [308, 309] ou d'alginate [310] par exemple, où le gel se "dégonfle" en exsudant du liquide. D'un point de vue thermodynamique, la synérèse est équivalente au processus inverse du gonflement. Plus le taux de réticulation est grand, plus cet effet est important. Dans le cas de notre séparation de phase gel/liquide, augmenter le taux de réticulation réversible via l'utilisation d'un polymère fonctionnalisé à 5 %mol/mol au lieu de 3 %mol/mol en PBA conduit en effet à l'intensification du phénomène et à l'expansion du domaine concerné sur le diagramme de phase. Par contre, cette séparation de phase est réversible : au bout de plusieurs jours après avoir exsudé du liquide, le gel se regonfle de manière autonome comme le montrent les photos de la figure 3.44.

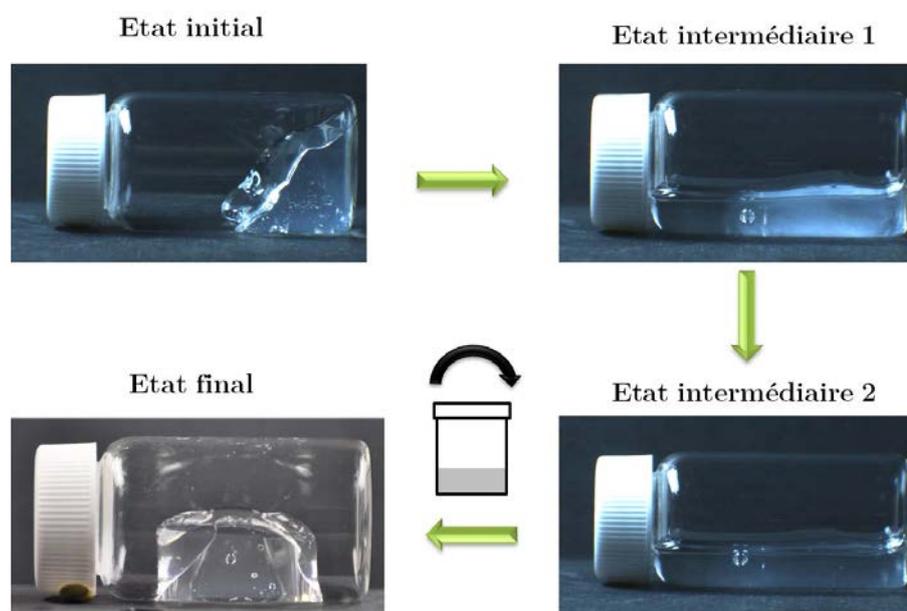


FIGURE 3.44: *Suivi de l'évolution temporelle d'un échantillon, PVA 0,3 wt%/HP-g5%-PB 0,3 wt%/NaOH 0,1 M (pH = 12,8), présentant une double séparation de phases.*

Pour cette expérience, nous avons suivi un échantillon présentant la séparation de phase réversible pendant dix jours. Juste après le mélange, un gel translucide se forme. Très rapidement ce gel se met à exsuder du liquide en grande quantité : il perd plus de la moitié de son volume. Puis au bout de quelques jours, le gel cesse d'expulser le liquide et se remet à l'absorber, tout en s'homogénéisant : le gel passe d'un aspect translucide à un aspect transparent. Après dix jours, un gel homogène est formé, sans aucune trace de liquide. Ce phénomène est complexe car il semble mettre en jeu deux types de séparations de phases qui interagissent entre elles : une séparation macroscopique gel/liquide et une séparation microscopique responsable du caractère translucide du gel. Ces deux séparations de phase disparaissent à temps longs. Une tentative d'interprétation pourrait être que dans ces conditions les deux polymères s'associent et forment un gel macroscopique, mais à l'intérieur de celui-ci des micro séparations de phase ont lieu à cause de la forte associativité des polymères. Ceci augmente localement la densité

de points de réticulation ce qui tend à expulser du liquide hors du gel global. Puis, au fur et à mesure que le HP-g3%-PB s'hydrolyse, les chaînes de plus en plus chargées se repoussent, annulant les micro séparations de phase. Le gel, désormais homogène, peut alors se regonfler en réabsorbant la phase liquide.

Sur des temps supérieurs à l'ordre du mois, les échantillons tendent tous à devenir inhomogènes. Une coloration jaune-orange légère apparaît progressivement et les gels perdent peu à peu leurs propriétés élastiques. Il est connu que dans des milieux très acides ou basiques, les acides boroniques subissent une déboronation protolytique : les molécules se scindent, notamment, en acide borique et dérivé phénolique correspondant [311]. Ceci est d'autant plus exacerbé si le cycle aromatique porte des groupements électro-attracteurs et que l'échantillon est exposé à l'air et à la lumière [312]. Ce phénomène relève d'un processus cinétique relativement lent, et c'est pourquoi nous ne l'observons que sur des échelles de temps plus longues qu'un mois. De manière intéressante, après plusieurs mois, la plupart des gels homogènes initialement formés ont laissé place à une couche turbide en suspension dans un liquide, comme pour la plupart des échantillons de référence (points violets sur le diagramme 3.41). Ceci montre bien que si l'interaction diol/acide boronique dans un mélange associatif est supprimée, nous retrouvons la séparation de phase inhérente au mélange du PVA et du HPAM dans la soude.

L'addition supplémentaire de sel de chlorure de sodium $NaCl$, par exemple, tend à faire précipiter les mélanges associatifs. Remarquons que plus la solution de polymères associatifs est concentrée en soude, plus elle peut être concentrée en $NaCl$ tout en restant homogène. Comme le montre la figure 3.45, une solution de polymères associatifs initialement dans l'eau pure devient inhomogène pour une concentration en sel ajoutée supérieure à $10^{-2} M$; c'est également le cas pour des solutions faiblement concentrées en soude, par exemple $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$.

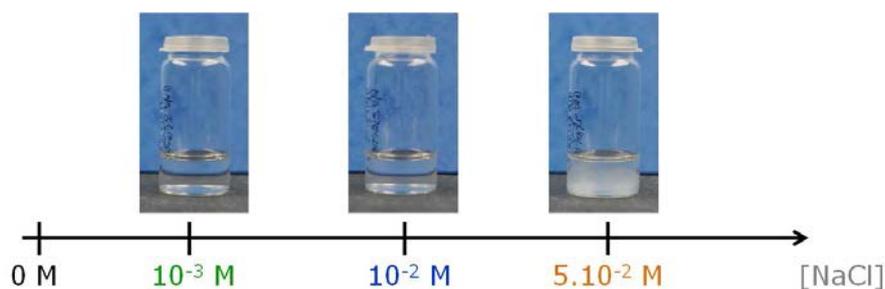


FIGURE 3.45: Suivi visuel de solutions concentrées de PVA 0,6 wt%/HP-g3%-PB 0,6 wt% dans l'eau pure ($pH = 4,5$) en fonction de l'addition de $NaCl$.

Pour des solutions contenant $[NaOH] = 0,1 M$, la concentration en sel peut être poussée jusqu'à $[NaCl] = 5 \cdot 10^{-2} M$ avant que les polymères précipitent.

Gélification des mélanges

Nous pouvons aussi nous intéresser aux conditions (plus précisément ici aux concentrations) pour lesquelles une phase gel existe à l'équilibre. La figure 3.46 précise les domaines sol et gel des mélanges associatifs, indépendamment de leur homogénéité.

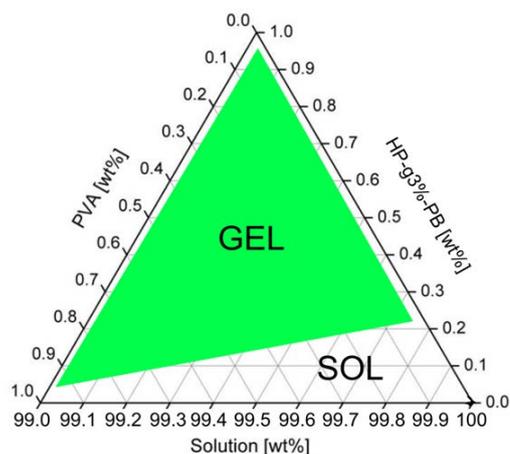


FIGURE 3.46: Diagramme de phase délimitant les zones "sol" et "gel" pour PVA/HP-g3%-PB/NaOH 0,1 M ($pH = 12,8$).

La zone de percolation est asymétrique : il est plus difficile de former un gel pour de faibles concentrations en HP-g3%-PB. Ceci peut se comprendre par la plus faible densité en fonctions associatives le long des chaînes de HP-g3%-PB par rapport au PVA. En effet, ce dernier comporte en moyenne 480 diols méso par chaîne alors que le HP-g3%-PB ne contient environ que 144 unités PBA par chaîne.

Des théories [96, 313] basées sur un traitement "à la Flory", conjugué à des conditions de percolation particulières, permettent de prédire le seuil de percolation pour une solution de polymères associatifs, et spécialement pour des polymères à associations complémentaires [314]. Cependant, les concentrations en polymères utilisées ici sont dans une gamme trop restreinte pour que la comparaison avec ces modèles ait du sens.

Dans ce chapitre, nous avons :

- étudié les polymères, le PVA et le HPAM, à la base du système associatif développé.
- décrit et optimisé la synthèse du HPAM greffé par de l'acide boronique ; nous avons également étudié sa stabilité en milieu basique.
- introduit la réaction diol/acide boronique et titré l'association de ces deux fonctions sur un système modèle.
- décrit les diagrammes de phase des mélanges de référence et des mélanges associatifs dans la soude.

4 Viscosification des solutions diluées

Sommaire

4.1	Mise en évidence d'une transition rhéologique	139
4.2	Effets des paramètres physico-chimiques	141
4.2.1	Effet du pH	141
4.2.2	Effet de la composition en polymères	141
4.2.3	Effet du taux de greffage	144
4.2.4	Effet de la force ionique	145
4.3	Interprétation de la transition rhéologique	146
4.4	Etude par DDL : modèle d'agrégats	150
4.5	Conclusion	154
4.5.1	Comparaison avec les systèmes associatifs existant	154
4.5.2	Viscosification des solutions à faibles concentrations	155

L'association de polymères en solution entraîne une viscosification de l'échantillon qui prend soit la forme d'un liquide visqueux, soit celle d'un gel réversible qui s'écoule à temps long. Cette viscosification est très sensible à la concentration en polymère, ce qui peut permettre de caractériser le mécanisme d'association des chaînes en solution. L'existence d'une transition rhéologique dans l'évolution de la viscosité est notamment présentée. L'effet de différents paramètres physico-chimiques est étudié. La diffusion dynamique de la lumière indique qu'un processus d'agrégation des polymères est responsable de l'augmentation de la viscosité dans le régime dilué. D'un point de vue pratique, la viscosification à faible concentration est d'un intérêt majeur : nous montrons que des gains conséquents en viscosité, dus à l'association, sont permis même dans le cas de solutions diluées. Dans ce chapitre, nous employons une approche pragmatique portant sur l'augmentation de la viscosité, par des mesures rhéologiques classiques de courbes d'écoulement.

4.1 Mise en évidence d'une transition rhéologique

La figure 4.1a présente les courbes d'écoulement de mélanges PVA/HP-g3%-PB dans l'eau pure ($pH = 4,5$), à différentes concentrations de polymères. Les mesures sont obtenues soit par des expériences d'écoulement "classiques" où les taux de cisaillement sont imposés de manière successive par le rhéomètre (pour les faibles concentrations en polymères), soit par des expériences à *taux de cisaillement imposé*, où un taux de cisaillement fixe est imposé et l'évolution temporelle de la viscosité est suivie (pour les concentrations plus élevées, quand l'atteinte du régime stationnaire de viscosité n'est plus immédiate); en imposant plusieurs taux de cisaillement, il est alors possible de construire une courbe d'écoulement traduisant l'évolution de la viscosité stationnaire en fonction du taux de cisaillement. Comme mentionné précédemment, les concentrations massiques en polymère sont dénommées C_w . Nous avons

fixé la composition des mélanges de sorte que les fractions massiques des deux polymères, PVA et HP-g-PB, soient égales (1 : 1 w/w). L'importance de ce rapport sera analysée dans le paragraphe 4.2.2.

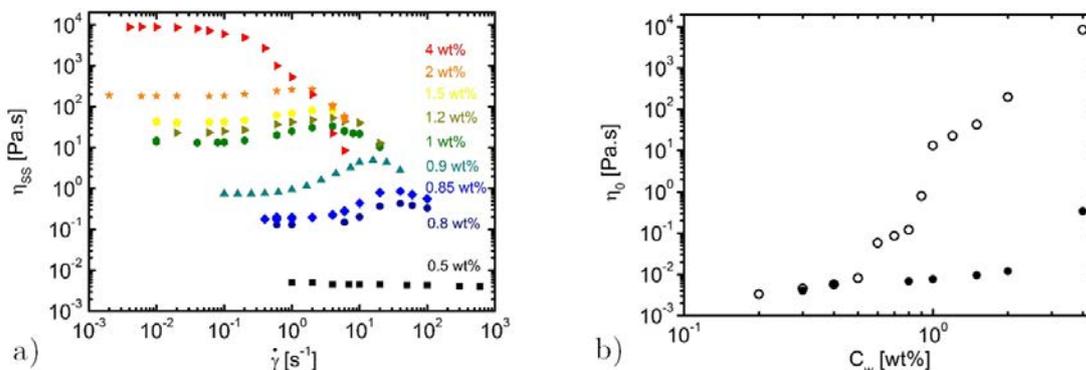


FIGURE 4.1: a) Courbes d'écoulement (viscosité stationnaire η_{SS} en fonction du taux de cisaillement) pour des mélanges PVA/HP-g3%-PB dans l'eau pure ($pH = 4, 5$), pour des concentrations totales en polymère allant de 0,5 wt% (noir) à 4 wt% (rouge). b) viscosité newtonienne de PVA/HP-g3%-PB (points vides) et de PVA/HPAM (points pleins) en fonction de la concentrations en polymères, dans l'eau pure ($pH = 4, 5$).

A basses concentrations, la viscosité ne varie pas avec le taux de cisaillement : elle est purement newtonienne sur tout le domaine de cisaillement exploré. A partir de $C_w = 0,8 \text{ wt}\%$, le plateau newtonien, où la viscosité est indépendante de $\dot{\gamma}$, est suivi d'un phénomène de rhéo-épaississement, où la viscosité augmente avec le taux de cisaillement. Le rhéo-épaississement n'existe que dans une gamme de concentration intermédiaire et disparaît à concentration élevée. Finalement la viscosité diminue avec $\dot{\gamma}$: c'est la rhéo-fluidification. Nos courbes sont limitées à hauts cisaillement par une instabilité élastique qui provoque l'éjection de l'échantillon hors de l'entrefer [315]. Les régimes de rhéo-épaississement et rhéo-fluidification seront étudiés plus en détails au chapitre 6 qui traite de la rhéologie non-linéaire des mélanges associatifs.

En regard du système de polymères associatifs étudié ici, un système de référence composé de PVA et de HPAM non fonctionnalisé, à la même concentration, rend compte de l'effet viscosifiant purement lié aux chaînes de polymères, sans tenir compte des interactions diol/acide boronique, dans les solutions de polymères associatifs PVA/HP-g-PB.

Les valeurs de viscosité newtonienne sont reportées en fonction de la concentration sur le graphe 4.1b. A basses concentrations, la viscosité newtonienne des mélanges associatifs se confond avec celle des mélanges de référence : si associations il y a, elles n'influencent pas la viscosité des solutions. Puis à partir de $C_w \simeq 0,8 \text{ wt}\%$, la viscosité des mélanges associatifs devient nettement supérieure à celle des mélanges de référence. Autour de $C_w = 1 \text{ wt}\%$, nous observons un saut de viscosité important ; l'augmentation de la viscosité avec la concentration devient ensuite plus lente. Cette forte augmentation de viscosité avec la concentration

pour les mélanges associatifs n'est pas reproduite pour les mélanges de référence, et peut donc principalement s'attribuer à l'association réversible des chaînes de polymères via la formation d'esters boroniques.

Il est intéressant de se demander si cette augmentation brutale de la viscosité à une certaine concentration peut être comprise en termes de paramètres moléculaires. L'apparition d'une transition assez nette dans le comportement de la viscosité avec la concentration doit alors être analysée au regard des propriétés physico-chimiques des chaînes de polymères constituant le mélange.

4.2 Effets des paramètres physico-chimiques

Le caractère associatif des deux polymères en présence permet d'améliorer le pouvoir viscosifiant des solutions. En variant certains paramètres comme le pH, le rapport PVA/HP-g-PB et le taux de greffage, nous allons voir quelles sont les conditions optimales pour obtenir l'augmentation de viscosité la plus conséquente à faibles concentrations. Ceci est important pour le choix de la formulation optimale lors de l'application. Nous verrons aussi dans quelles limites la force ionique affecte la viscosité des solutions diluées et concentrées.

4.2.1 Effet du pH

Comme nous l'avons vu, le pH est un paramètre important pour nos systèmes car il permet de faire varier la force des interactions covalentes réversibles diol-PBA (cf. paragraphe 3.3.2). La figure 4.1b étant obtenue pour une valeur de pH égale à 4,5, la figure 4.2 montre les résultats lorsque le pH varie entre 9,4 et 12,8.

Le même type de variation que précédemment est obtenu pour ces trois pH basiques : la viscosité augmente peu avec la concentration totale en polymère C_w aux faibles valeurs de concentration, puis elle augmente rapidement dans l'intervalle 0,2 – 0,3 wt%. Remarquons également que sur moins d'une décade de concentrations, la viscosité des mélanges peut être accrue de presque sept décades. Ceci démontre le fort pouvoir viscosifiant de ces nouveaux systèmes associatifs. De plus, cette viscosification est presque uniquement liée à l'association des groupes diols et PBA, comme le montrent les faibles valeurs de la viscosité du mélange de référence par rapport au système associatif pour $C_w > 0,3$ wt%.

Le comparaison des figures 4.1b et 4.2 montre qu'à pH basique, nous obtenons des viscosités bien plus grandes, à concentration en polymères constante, qu'à pH acide, ce qui indique la possibilité de contrôler le caractère épaississant des solutions via le pH.

4.2.2 Effet de la composition en polymères

Jusqu'à maintenant nous avons présenté des expériences pour lesquelles le rapport massique entre les deux polymères en présence est de 1 : 1. Étant donné que les chaînes de HP-g-PB ont une masse molaire supérieure à celle du PVA, il y a plus de chaînes de ce dernier dans

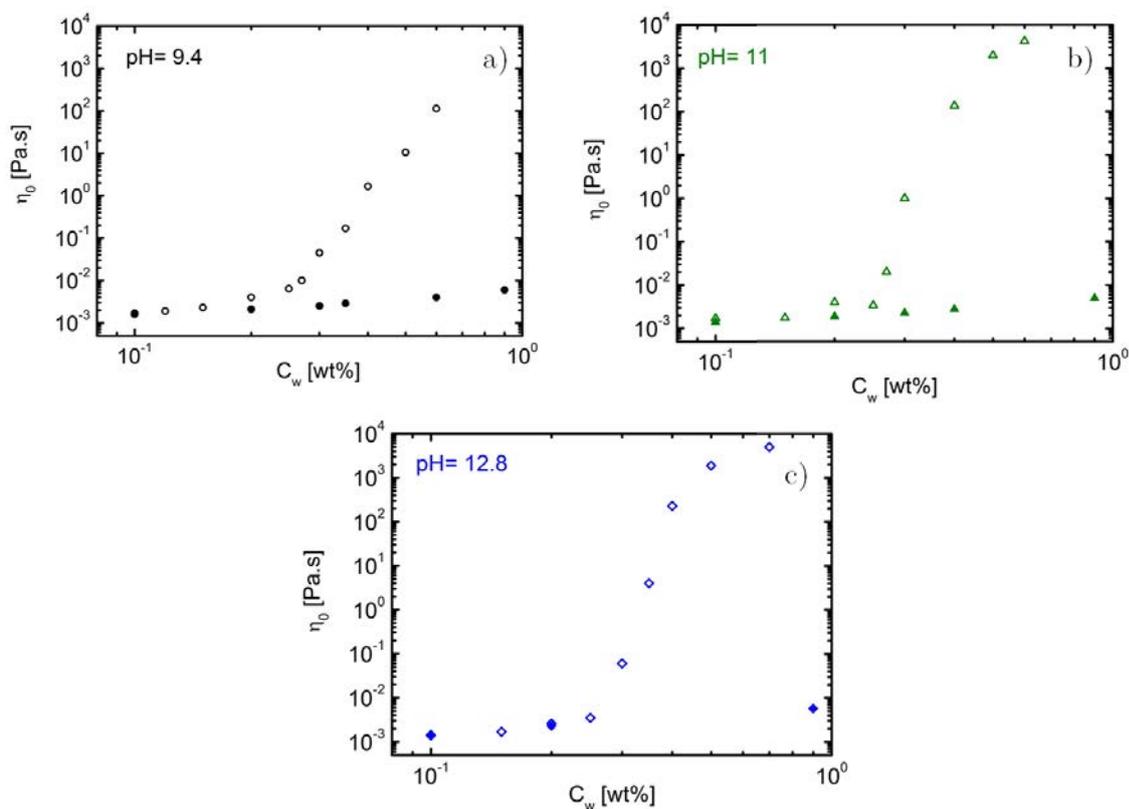


FIGURE 4.2: Viscosité newtonienne en fonction de la concentration en polymères pour le système associatif PVA/HP-g3%-PB/[NaOH] (points vides) et le système de référence PVA/HPAM/[NaOH] (points pleins), à différentes concentrations de soude (et donc différents pH) : a) $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, $pH = 9,4$; b) $[NaOH] = 10^{-2} M$, $pH = 11$; c) $[NaOH] = 10^{-1} M$, $pH = 12,8$.

nos mélanges équimassiques. De plus, chaque chaîne de PVA portant plus de groupes diols que les HP-g-PB synthétisés ne portent de fonctions PBA, il y a un large excès de fonctions diols *méso* dans ces mélanges (13,7 fois plus que de fonctions PBA). La figure 4.3 présente la variation de la viscosité newtonienne avec le rapport des polymères, soit exprimé en rapport massique, soit en rapport de groupes fonctionnels PBA/diols.

Nous constatons qu'à faible concentration (0,2 wt%), ainsi qu'à plus haute concentration (0,4 wt%), la viscosité maximale est atteinte pour un rapport PVA:HP-g3%-PB de 1 : 7 en concentration massique. En termes de fonctions associatives diols *méso*:PBA, cela correspond à un rapport d'environ 2 : 1. Ceci est plutôt inhabituel car pour d'autres systèmes de polymères à association binaire tels que les polymères fonctionnalisés par des fonctions adamantane et cyclodextrine, un rapport 1 : 1 en fonctions associatives correspond généralement à l'optimum de viscosification [167, 171, 173]. Cependant, il faut noter que nous utilisons ici deux types de polymères différents, qui individuellement n'ont pas les mêmes propriétés viscosifiantes (cf. chapitre 3). Pour une même concentration, une solution de HPAM (ou de HP-g-PB) est plus visqueuse qu'une solution de PVA. Ainsi augmenter la concentration de HP-g-PB permet à

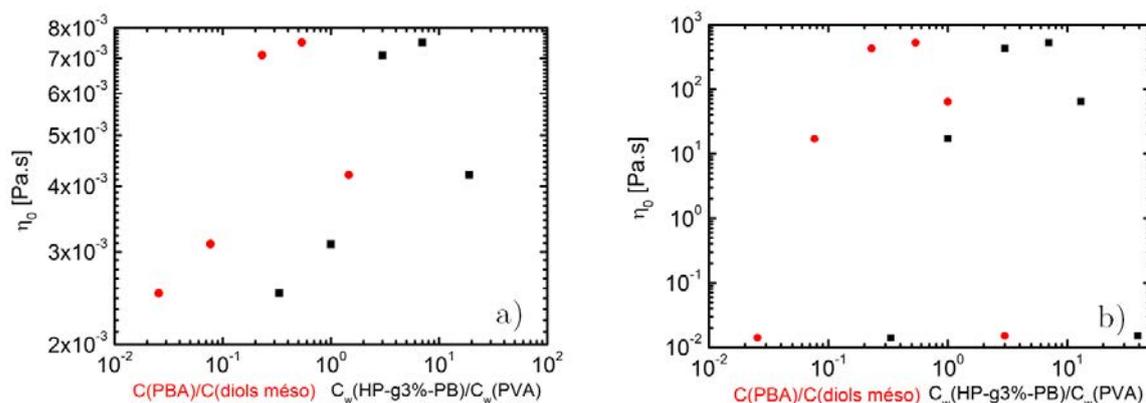


FIGURE 4.3: Viscosité newtonienne de mélanges $\text{PVA/HP-g3\%-PB/[NaOH]} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} = 9,4$) à différents rapports massiques (noir), aussi exprimés en rapports de fonctions PBA/diol (rouge), pour une concentration totale en polymères de a) $C_w = 0,2 \text{ wt\%}$, b) $C_w = 0,4 \text{ wt\%}$.

la fois d'introduire plus de groupements PBA, qui sont naturellement en défaut par rapport aux diols *méso*, et plus de chaînes de HP-g-PB qui sont plus longues que celles du PVA. Ces deux facteurs contribuent à l'augmentation de viscosité. Cependant, augmenter encore plus la concentration en HP-g-PB au delà d'un rapport massique de 1 : 7 revient à diminuer encore plus la proportion de chaînes de PVA : à ce point, elles ne sont plus assez nombreuses pour lier plusieurs chaînes de HP-g-PB entre elles.

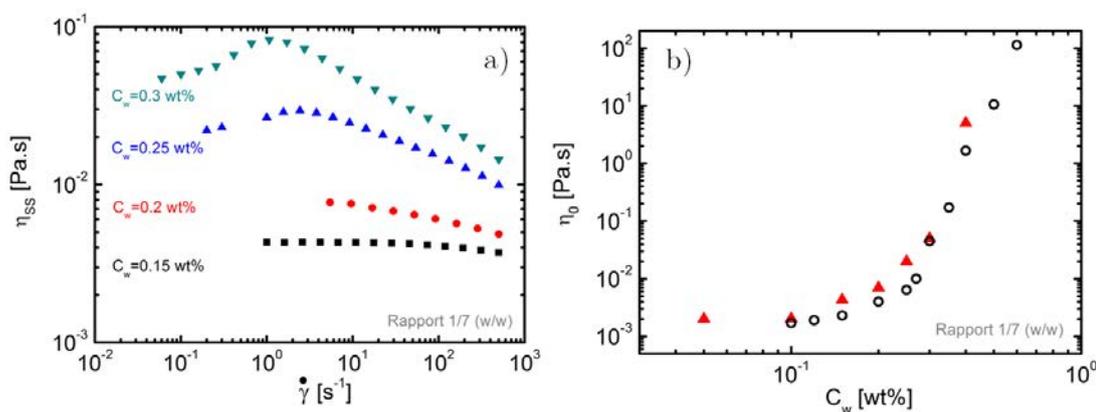


FIGURE 4.4: a) Courbes d'écoulement stationnaires en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges $\text{PVA/HP-g3\%-PB/[NaOH]} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} = 9,4$) avec un rapport en polymères $C_w(\text{PVA}) : C_w(\text{HP-g3\%-PB}) = 1 : 7$. b) Viscosité newtonienne de mélanges $\text{PVA/HP-g3\%-PB/[NaOH]} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} = 9,4$) en fonction de la concentration totale en polymères pour des rapports $C_w(\text{PVA}) : C_w(\text{HP-g3\%-PB}) = 1 : 1$ (points creux noirs) et $C_w(\text{PVA}) : C_w(\text{HP-g3\%-PB}) = 1 : 7$ (triangles rouges).

Les courbes d'écoulement des mélanges préparés avec un rapport massique PVA/HP-g3%-

PB de 1 : 7 sont représentées sur la figure 4.4a. Nous observons que l'allure des courbes est globalement inchangée par rapport à celles obtenues pour le rapport 1 : 1. Les valeurs de la viscosité newtoniennes en fonction de la concentration sont reportées sur la figure 4.4b. Nous observons qu'à une concentration donnée la viscosité pour le rapport 1 : 7 est supérieure à la viscosité pour le rapport 1 : 1, comme attendu d'après la figure 4.3. Dans les deux cas, la viscosité augmente rapidement à partir de $C_w \simeq 0,25 \text{ wt}\%$.

4.2.3 Effet du taux de greffage

Le taux de greffage du HP-g-PB est également un paramètre qui peut contribuer à une meilleure viscosification.

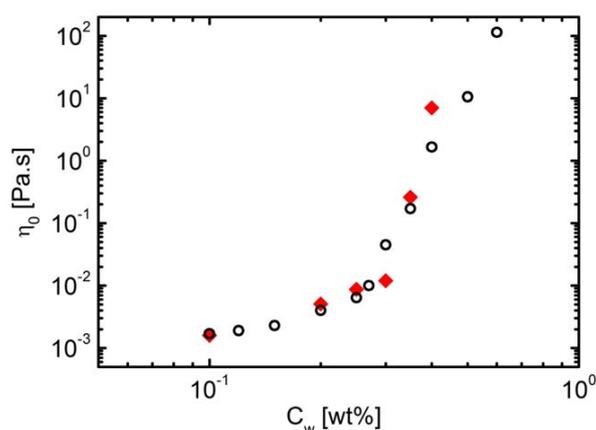


FIGURE 4.5: Viscosité newtonienne de mélanges PVA/HP-g-PB/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($pH = 9,4$), rapport massique 1 : 1, les taux de greffage du HP-g-PB étant 3 %mol/mol (points creux noirs) et 5 %mol/mol (losanges rouges).

La figure 4.5 compare les courbes $\eta_0 = f(C_w)$ pour deux valeurs de taux de greffage, respectivement 3 %mol/mol et 5 %mol/mol. Nous observons que la viscosité d'un mélange contenant du HP-g5%-PB est légèrement plus élevée que pour les solutions contenant du HP-g3%-PB.

Lorsque nous combinons une augmentation de la viscosité liée à une composition en polymère optimale avec l'utilisation du HP-g5%-PB, nous sommes capables de multiplier par dix la viscosité d'une solution de référence à $C_w = 0,2 \text{ wt}\%$ dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($pH = 9,4$) : elle passe de $\eta_0 \simeq 2,2 \text{ mPa.s}$ (cf. figure 4.2a) à $\eta_0 \simeq 22 \text{ mPa.s}$.

Cette dernière valeur est mesurée par une expérience de fluage, présentée sur la figure 4.6, sur l'échantillon PVA 0,05 wt%/HP-g5%-PB 0,15 wt%/ [NaOH] = $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($pH = 9,4$). Un tel échantillon possède un caractère légèrement élastique malgré une viscosité relativement faible : nous avons trouvé que la méthode de mesure la plus adéquate pour un tel échantillon est le fluage. Ainsi, le cumul de petites augmentations de la viscosité, liées à un rapport massique optimal et à un taux de greffage élevé, nous permet d'obtenir des effets de viscosification non négligeables à basses concentrations en polymères.

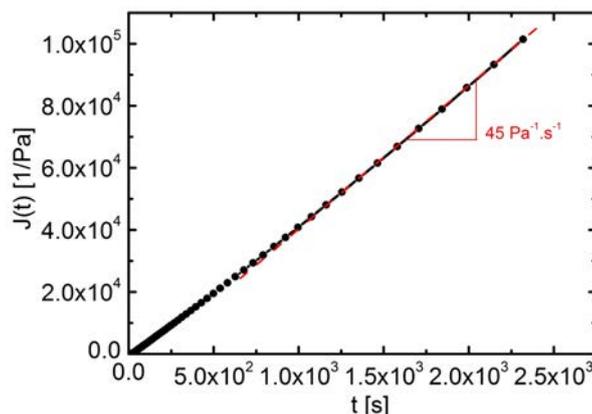


FIGURE 4.6: *Module de complaisance en fonction du temps pour PVA 0,05 wt%/HP-g5%-PB 0,15 wt%/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3}$ M (pH = 9,4). La pente à temps long donne l'inverse de la viscosité newtonienne.*

4.2.4 Effet de la force ionique

L'augmentation de la force ionique a quant à elle tendance à diminuer la viscosité de solutions comme le montre la figure 4.7.

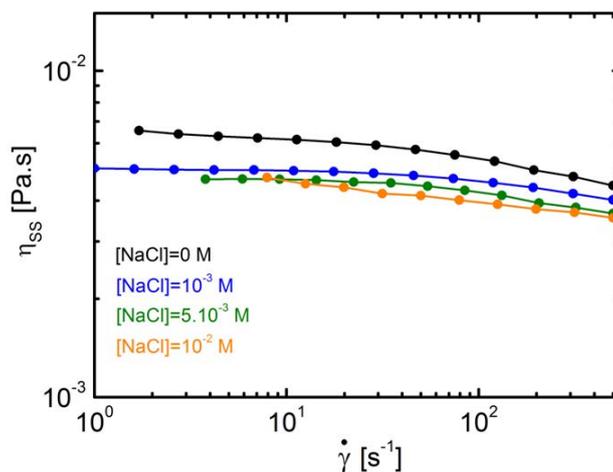


FIGURE 4.7: *Courbes d'écoulement de solutions de PVA 0,125 wt%/HP-g3%-PB0,125 wt%/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3}$ M (pH = 9,4) avec différentes concentrations en NaCl : 0 M (noir), 10^{-3} M (bleu), $5 \cdot 10^{-3}$ M (vert) et 10^{-2} M (orange).*

Pour une solution à $C_w = 0,25$ wt% dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3}$ M (pH = 9,4), l'ajout de sel jusqu'à 10^{-2} M diminue la viscosité de la solution. Pour une force ionique plus importante, il y a séparation de phases : l'échantillon est inhomogène comme discuté dans la partie 3.4.2 (mélange d'une solution et de fragments de gels translucides). Dans les conditions de la figure 4.7, les charges portées par le HP-g3%-PB sont déjà écrantées par la soude (voir la paragraphe 3.1.2). La diminution de la viscosité peut alors s'expliquer par l'écrantage des

charges des supramolécules PVA/HP-g-PB une fois associées : le PVA qui, seul, est neutre se charge [239,316] lors de la formation d'esters boroniques, dont le pK_a est faible et qui sont donc sous leur forme quaternaire dans les solutions. L'écrantage des charges conduit les polymères à se replier sur eux-mêmes ce qui diminue leur taille et leur capacité à s'associer et à donc à viscosifier.

L'effet est d'autant plus important pour des solutions plus concentrées en polymères (cf. figure 4.8). Nous observons une forte diminution globale des viscosités newtoniennes et non-newtoniennes.

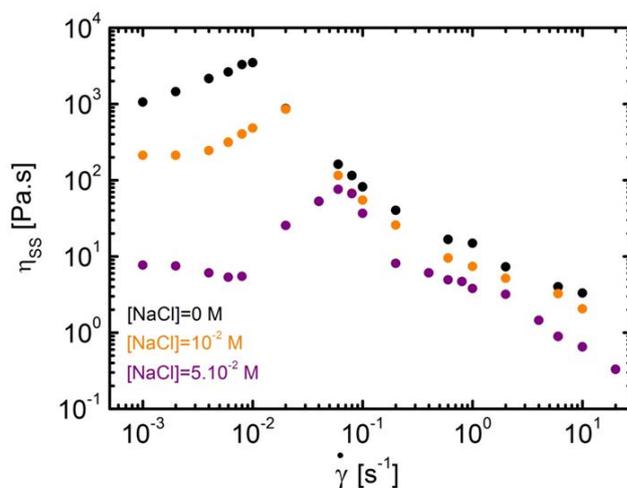


FIGURE 4.8: Courbes d'écoulement de solutions de PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB0,2 wt%/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-2}$ M ($pH = 12$) avec différentes concentrations en NaCl : 0 M (noir), 10^{-2} M (orange) et $5 \cdot 10^{-2}$ M.

4.3 Interprétation de la transition rhéologique

La figure 4.9 regroupe les courbes $\eta_0 = f(C_w)$ obtenues pour les différents pH basiques que nous avons étudiés

Le point sur lequel nous souhaitons nous attarder est la transition nette qui est observée autour de $C_w^\eta \simeq 0,25$ wt%. Cette valeur est globalement identique pour les trois pH investigués ici. *En-dessous de C_w^η , les échantillons sont des liquides purement visqueux, alors qu'au-dessus une composante élastique apparaît et croît au fur et à mesure que la concentration augmente.* Cette transition rhéologique entre des liquides visqueux et des gels viscoélastiques va nous permettre d'en apprendre plus sur la manière dont les polymères se lient entre eux. En particulier, il est intéressant de voir si C_w^η a un sens simple, en relation avec les propriétés des polymères en solution. Les mélanges étant équimassiques, cela signifie qu'à une concentration globale en polymère de C_w^η , la concentration massique en HP-g3%-PB est $C_w^\eta/2$, *i.e.* 0,125 wt%. Cette concentration correspond à la concentration massique de recouvrement des chaînes de HPAM,

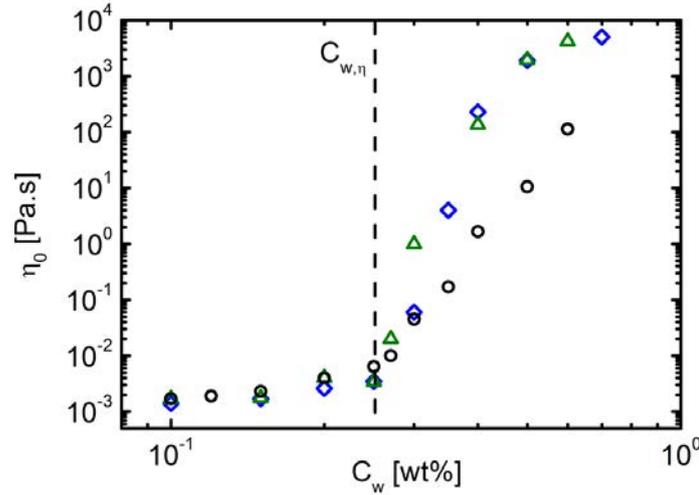


FIGURE 4.9: Viscosité newtonienne en fonction de la concentration totale en polymères pour les mélanges PVA/HP-g3%-PB/NaOH; en noir $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ et $pH = 9,4$, en vert $[NaOH] = 10^{-2} M$ et $pH = 11$, en bleu $[NaOH] = 10^{-1} M$ et $pH = 12,8$.

$C_w^*(HPAM)$, dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, comme vu dans la partie 3.1. Nous rappelons que la concentration de recouvrement des chaînes de PVA est proche de 1 wt%. Ce résultat reste valable pour $[NaOH] = 10^{-2} M$; dans le cas de $[NaOH] = 10^{-1} M$, $C_w^*(HPAM)$ est légèrement plus élevée, autour de 0,16 wt%. Notons que pour les données présentées sur la figure 4.9, la quantité d'ions apportés par la soude est toujours supérieure à la quantité de contre-ions associés aux charges fixes du HP-g-PB.

Dans le cas de ces mélanges, il semble donc que la transition rhéologique soit guidée par la concentration de recouvrement du HPAM ou HP-g3%-PB, c'est-à-dire du plus grand des deux polymères en présence. Une fois le réseau non réticulé de HP-g3%-PB formé à cause du recouvrement des chaînes, le PVA aurait alors un rôle de réticulant du HP-g3%-PB et permettrait de relier des segments de HP-g3%-PB de chaînes différentes.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait varier soit la masse molaire du PVA, soit la masse molaire du HPAM et HP-g-PB. Le nouveau PVA utilisé est de plus faible masse molaire que le précédent ($M_w \simeq 16\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ au lieu de $M_w \simeq 115\,000 \text{ g.mol}^{-1}$); nous dénommons ce nouveau lot PVA_{16k} . La figure 4.10 montre la viscosité newtonienne d'un mélange associatif $PVA_{16k}/HP-g3\%-PB/[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$) en fonction de la concentration totale en polymère.

La viscosité du mélange $PVA_{16k}/HP-g3\%-PB/[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ augmente un peu avec la concentration à partir de $C_w = 0,2 \text{ wt}\%$, puis évolue plus rapidement à partir de $C_w = 0,4 \text{ wt}\%$. La concentration de recouvrement du HPAM dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, $C_w^*(HPAM)$, a été mesurée dans la partie 3.1.2 et vaut $C_w^*(HPAM) \simeq 0,125 \text{ wt}\%$. Pour une telle concentration en HP-g3%-PB dans le système $PVA_{16k}/HP-g3\%-PB/[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3}$

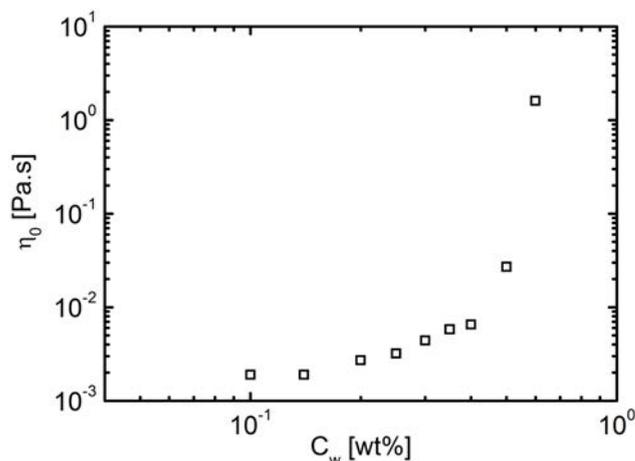


FIGURE 4.10: Viscosité newtonienne en fonction de la concentration pour $PVA_{16k}/HP-g3\%-PB/[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$) (carrés vides).

M ($pH = 9,4$), la viscosité du mélange associatif augmente de façon notable à $C_w \simeq 0,2 wt\%$; en effet, le mélange contient alors $C_w \simeq 0,1 wt\%$ de HP-g3%-PB (car les mélanges sont équimassiques, cf. chapitre 3), ce qui est proche de $C_w^*(HPAM)$. Ici aussi, la concentration de recouvrement des chaînes du HPAM ou HP-g3%-PB semble être l'élément déclencheur de l'augmentation purement liée à l'association dans les systèmes associatifs. L'augmentation la plus forte de viscosité, vers $C_w \simeq 0,4 wt\%$ donc pour une concentration en HP-g3%-PB de $\simeq 0,2 wt\%$, se situe elle au-dessus de $C_w^*(HPAM)$: même si les chaînes de HP-g3%-PB sont dans le régime semi-dilué, c'est-à-dire qu'elles sont proches les unes des autres, le rayon hydrodynamique du PVA_{16k} en solution est probablement trop faible pour relier efficacement plusieurs chaînes de HP-g3%-PB comme le ferait le PVA Mowiol 20-98 utilisé jusqu'à maintenant. Il faut donc ajouter plus de PVA_{16k} pour obtenir la transition rhéologique définie plus haut.

Il est aussi possible de voir l'influence de la masse molaire du poly(acrylamide) partiellement hydrolysé choisi. Au lieu d'utiliser le HPAM $M_w(Sigma - Aldrich) \simeq 500\,000 g.mol^{-1}$, nous utilisons un lot de poly(acrylamide) partiellement hydrolysé nommé "AB305VLM" (abrégé "AB305") qui provient de SNF Floerger. Celui-ci possède une masse molaire plus élevée $M_w \simeq 10^6 g.mol^{-1}$ et un degré d'hydrolyse initial environ deux fois plus grand que le HPAM de Sigma-Aldrich. Sur les figures 4.11a et b sont représentées les viscosités newtoniennes du système associatif comportant du AB305 greffé avec du PBA.

Dans $[NaOH] = 10^{-2} M$ (figure 4.11a), la transition rhéologique, caractérisée par un très fort changement de pente, a lieu autour de $C_w = 0,12 wt\%$, c'est-à-dire pour une concentration en AB305 greffé de $C_w = 0,06 wt\%$ car les mélanges sont toujours équimassiques. Des mesures indépendantes de la viscosité de solutions de AB305 dans $[NaOH] = 10^{-2} M$ nous indiquent que dans ce cas la concentration de recouvrement des chaînes est $C_w^*(AB305) \simeq 0,06 wt\%$; c^* est encore une fois déterminée expérimentalement comme la concentration pour laquelle

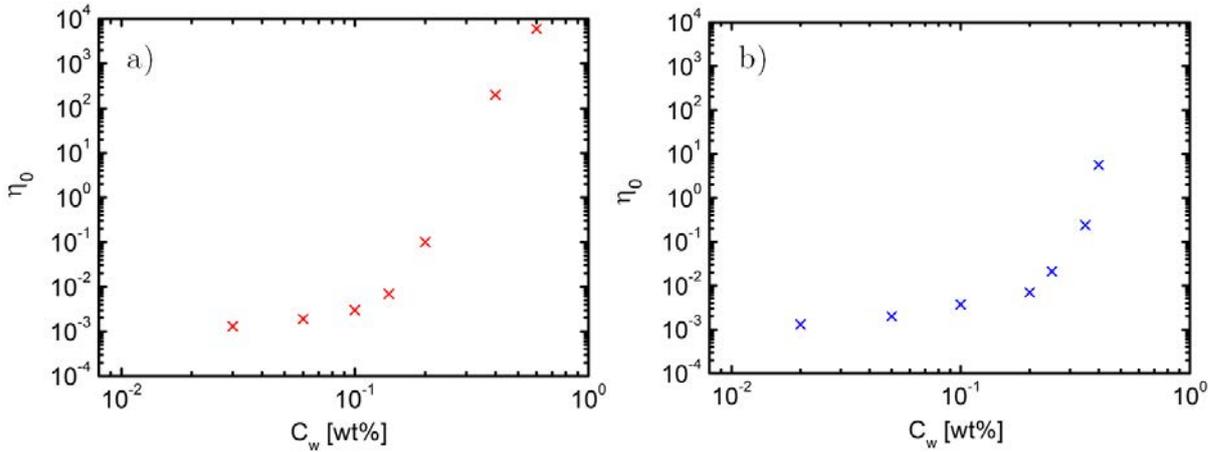


FIGURE 4.11: Viscosité newtonienne en fonction de la concentration pour PVA/AB305-g3%-PB/NaOH (croix) : a) $[NaOH] = 10^{-2} M$, b) $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$.

$\eta_{spe} = 1$. Ainsi la transition rhéologique a lieu au niveau de la concentration de recouvrement C_w^* de AB305 ou AB305-g3%-PB, ce qui confirme notre interprétation de la transition rhéologique.

Cependant dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$, la transition pour le système avec AB305-g3%-PB a lieu pour une concentration totale de $C_w \simeq 0,2 wt\%$, c'est-à-dire pour une concentration en AB305 greffé de $C_w \simeq 0,1 wt\%$. Or dans les mêmes conditions de concentration en soude, $C_w^*(AB305) \simeq 0,025 wt\%$. Cette fois-ci, la concentration en AB305-g3%-PB à la transition rhéologique n'est plus égale à la concentration de recouvrement des chaînes de AB305 ou AB305-g3%-PB. Cette concentration de transition serait en fait plus proche de la concentration C_w^\dagger à laquelle la quantité de charges sur le polyélectrolyte égale la quantité d'ions sodium apportés par la soude : en-dessous de cette concentration, le comportement rhéologique est presque celui d'un polymère neutre et au-dessus celui d'un polyélectrolyte sans sel (régime de Fuoss) ; la force ionique due à la soude est alors insuffisante pour écranter toutes les charges du polymère. La transition rhéologique peut donc aussi être corrélée à la conformation des chaînes du poly(acrylamide) partiellement hydrolysé greffé PBA : au-delà de C_w^\dagger , les chaînes adoptent une conformation bien plus étendue. Le rôle de l'écrantage des charges du polyélectrolyte dans la transition rhéologique n'invalide pas forcément celui de la concentration de recouvrement : premièrement parce que les deux concentrations critiques respectives, C_w^\dagger et C_w^* , sont somme toute relativement proches ; de plus, le AB305 étant environ deux fois plus chargé que le HPAM de Sigma-Aldrich, il est donc moins écranter aux alentours de sa concentration de recouvrement, pour une même concentration en soude ($[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$). Ainsi des effets électrostatiques peuvent intervenir et modifier l'apparition de la transition rhéologique.

Pour conclure sur cette partie, nous avons montré que la forte augmentation de viscosité avec la concentration en polymères est principalement reliée à la concentration de recouvrement

des chaînes de poly(acrylamide) partiellement hydrolysé. Comme présenté au chapitre 1 dans la partie 1.2.5, pour de nombreux polymères associatifs composés d'un seul type de polymère, une forte augmentation de viscosité a lieu autour de la concentration de recouvrement des chaînes. Dans notre cas, deux polymères différents sont impliqués, et il apparait que c'est le plus grand des deux qui contrôle le déclenchement de cette transition rhéologique. De plus, étant donnée la nature polyélectrolyte du HPAM, des effets électrostatiques peuvent aussi jouer un rôle.

4.4 Etude par DDL : modèle d'agrégats

L'augmentation de la viscosité dans le régime dilué ne peut être expliquée par la formation d'un réseau transitoire, car les concentrations en polymères impliquées sont inférieures au point de gel. Il faut donc chercher une autre explication à la viscosification. Une hypothèse est que les pelotes de polymères associatifs s'agrègent entre elles et forment des agrégats solubles de différentes tailles au fur et à mesure que la concentration augmente. La création d'agrégats ramifiés en solution serait alors responsable de l'augmentation de la viscosité par rapport aux solutions de référence.

Une manière de confirmer cette hypothèse est d'étudier les échantillons par diffusion dynamique de la lumière (DDL). La comparaison des profils de la fonction de corrélation du champ électrique $g_1(t)$ en figure 4.12 permet de visualiser l'allongement de la dynamique avec l'augmentation de la concentration en polymères.

Sur les différents graphiques de la figure 4.12, trois angles de détection sont représentés. Les gros objets diffusant plus aux petits angles, des temps plus longs sont nécessaires pour le retour à zéro de la corrélation, et donc des tailles d'objet plus grandes sont sondées. A très faibles concentrations, les profils de $g_1(t)$ des mélanges associatifs et de référence sont proches mais nous voyons un léger allongement de la dynamique, surtout à temps long, pour les mélanges associatifs. A partir de $C_w = 0,2 \text{ wt}\%$, la dynamique des mélanges associatifs est globalement plus longue que pour leurs homologues de référence. A des concentrations plus élevées, les fonctions de corrélation deviennent larges et décroissent lentement.

Une analyse des distributions en fonction de l'angle de détection, en figure 4.13, permet en premier lieu de confirmer la nature des pics observés.

Dans toute la gamme d'angles étudiée, nous trouvons deux pics principaux correspondant à deux modes dynamiques : un mode à temps long, dit "mode lent", centré sur τ_2 , et un mode à temps plus court, dit "mode rapide", centré sur τ_1 . Le rapport de l'intensité entre le mode rapide et le mode lent augmente avec l'angle : les gros objets diffusant plus aux petits angles, c'est donc eux qui sont majoritairement observés à $\theta \sim 30 - 40^\circ$. Les petits pics à temps très long, pour $\theta = 150^\circ$ par exemple, ne semblent traduire aucun phénomène physique : ce sont des artefacts dûs au traitement de Contin car le profil $g_1(t)$ est bruité aux temps longs et donc plus difficile à ajuster correctement.

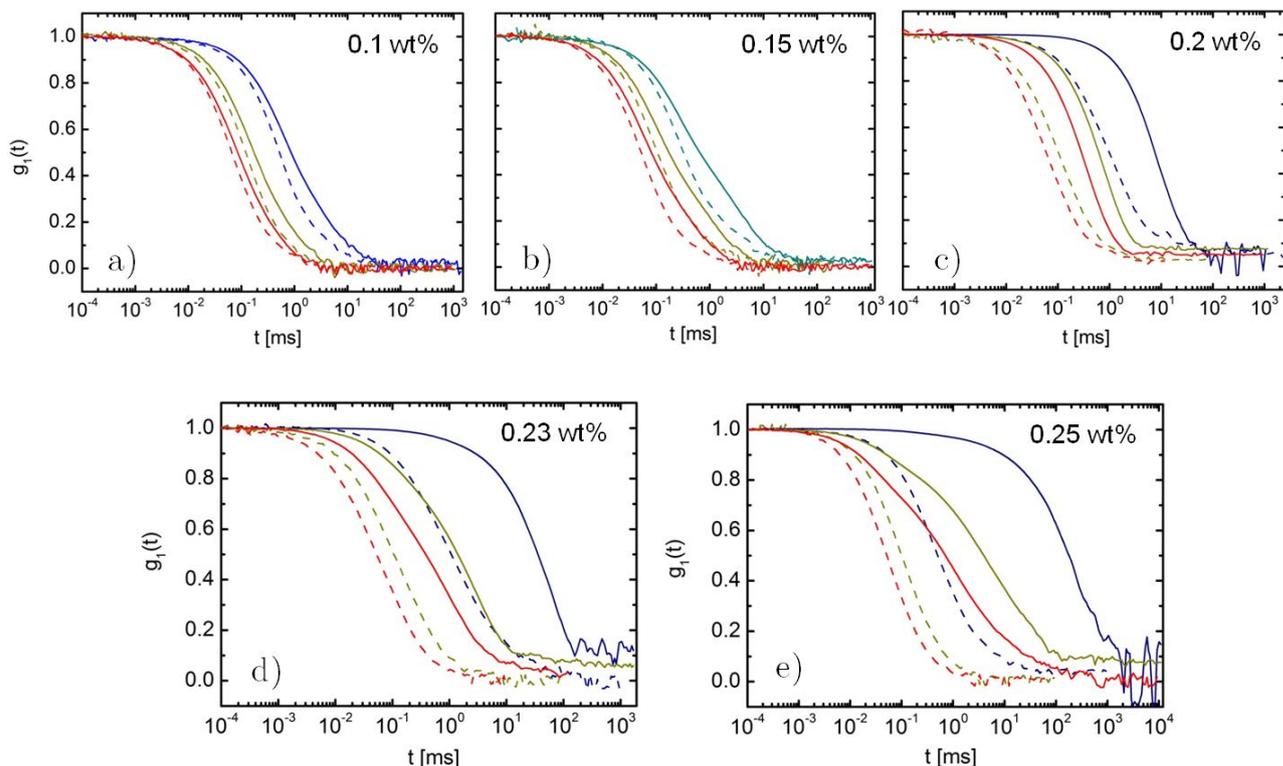


FIGURE 4.12: $g_1(t)$ en fonction du temps pour les mélanges associatifs PVA/HP-g3%-PB/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3}$ M à $pH \simeq 9,4$ (traits pleins) et pour les mélanges de référence PVA/HPAM/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3}$ M à $pH \simeq 9,4$ (traits pointillés), pour différentes concentrations en polymères, aux angles : 30° (bleu marine), 40° (bleu), 50° (cyan foncé), 90° (jaune kaki), 150° (rouge).

τ_1 et τ_2 correspondent bien à des temps diffusifs comme le montre la figure 4.14. τ_1 serait donc relié à la diffusion des chaînes individuelles et τ_2 à la diffusion d'agrégats de chaînes comme nous allons le montrer.

La figure 4.15 permet d'évaluer l'influence de la concentration en polymère sur les temps τ_1 et τ_2 . Les graphes de la série a) montrent deux pics pour le mélange de référence : le premier, centré autour de $\tau_1 \simeq 0,15$ ms, décrit un mode rapide qui est attribué à la diffusion des chaînes de HPAM et de PVA, le deuxième décrit un mode lent attribué aux effets électrostatiques non écrantés comme vu au chapitre 2. Ceci peut être confirmé en ajoutant un excès de sel au mélange de référence (figure 4.16) : le mode lent disparaît alors.

Dans la série de graphes 4.15b), pour les mélanges associatifs, à faibles concentrations les fonctions de distribution sont semblables à celles de la figure 4.15a). Nous observons aussi un mode rapide autour de $\tau_1 = 0,15$ ms. Le mode lent est un peu décalé vers les temps plus longs et est plus intense, à faibles concentrations. Ceci montre que dans ce régime, ce sont

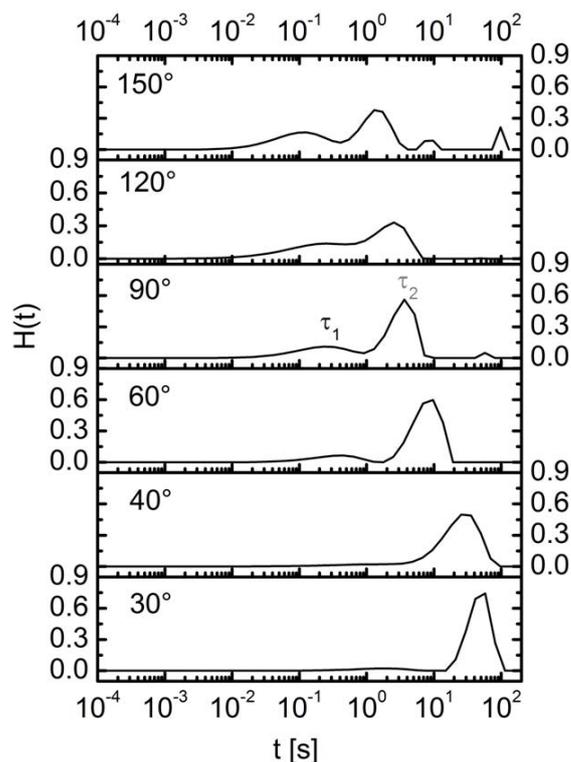


FIGURE 4.13: Fonctions de distribution des temps caractéristiques pour le mélange associatif à $C_w = 0,23 \text{ wt\%}$ et $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour différents angles de détection.

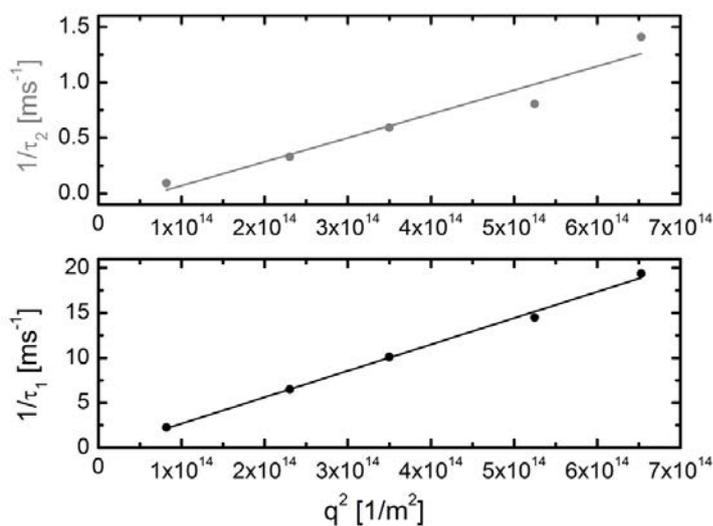


FIGURE 4.14: Inverse des temps τ_1 et τ_2 en fonction de q^2 pour le mélange associatif à $C_w = 0,23 \text{ wt\%}$ et $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

principalement des chaînes isolées qui diffusent, avec peut-être quelques agrégats mais dont la signature est cachée par les effets électrostatiques du HP-g-PB. À partir de $C_w = 0,2 \text{ wt\%}$, le mode lent devient plus intense que le mode rapide, et ce de manière conséquente. Le mode

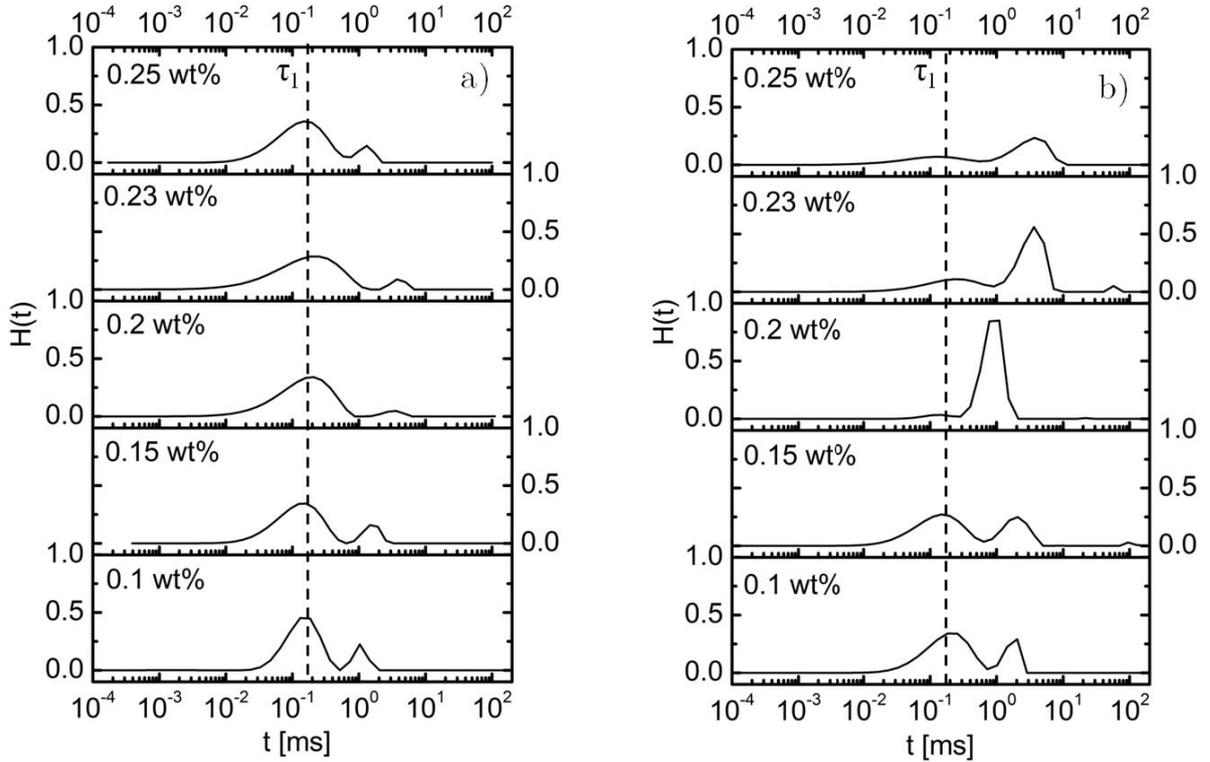


FIGURE 4.15: *Fonctions de distribution des temps caractéristiques à $\theta = 90^\circ$ a) pour les mélanges de référence, b) pour les mélanges associatifs.*

rapide reste centré autour de $\sim 0,15$ ms et correspond bien au centre de la distribution des chaînes isolées dans les mélanges de référence. Le mode lent, de par la forte intensité qu'il traduit en termes de relaxation sur la figure 4.12, peut alors être considéré comme étant très peu influencé par les effets électrostatiques précédemment évoqués. Il n'est malheureusement pas possible d'ajouter du sel dans les mélanges associatifs pour s'affranchir totalement des effets électrostatiques, car la force ionique influence aussi fortement l'associativité des polymères, comme montré plus haut.

Ainsi le mode lent dans les mélanges associatifs révèle l'existence et la croissance d'agrégats. Il y a toujours des chaînes isolées qui diffusent mais il existe surtout toute une distribution de structures de grande taille, qui contribuent à l'augmentation de la viscosité dans ces solutions. Le mode rapide correspond à un rayon hydrodynamique moyen de ~ 11 nm, en accord avec les rayons hydrodynamiques de chaînes uniques mesurées dans le chapitre 2. A $C_w = 0,25$ wt% pour un mélange associatif, le mode lent correspond à un rayon hydrodynamique de $R_H \simeq 290$ nm : cela peut s'expliquer par l'agrégation d'un grand nombre de chaînes.

Ainsi à partir d'un régime très dilué où les échantillons sont principalement constitués de chaînes individuelles, l'augmentation de la concentration en polymères pousse ces chaînes à s'associer en créant des structures qui croissent mais ne percolent pas encore. Cette croissance

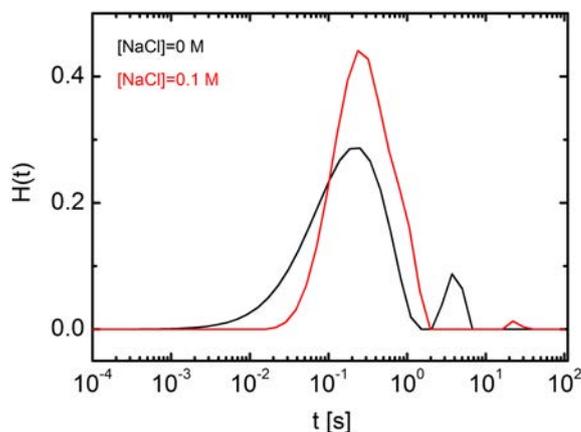


FIGURE 4.16: Fonctions de distribution des temps caractéristiques à $\theta = 90^\circ$ pour le mélange de référence $C_w = 0,23 \text{ wt}\%$ et $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, sans sel ajouté (noir), avec $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ (rouge).

d'agrégats est à l'origine de l'augmentation de viscosité observée dans ce régime de concentration.

4.5 Conclusion

4.5.1 Comparaison avec les systèmes associatifs existant

L'intérêt applicatif premier de ces polymères associatifs est d'accroître la viscosité des solutions aqueuses tout en ajoutant peu de polymères. Classiquement, pour des polymères associatifs tels que les HEUR ou les HMPAM, le gain de viscosité due à l'association n'est en général notable qu'au-delà de la concentration de recouvrement des chaînes c^* des polymères (voir partie 1.2.5). Il est admis que la viscosification ne se fait que lorsqu'un réseau transitoire est formé, selon le modèle de Tanaka-Edwards, présenté dans la partie 1.2.3. Dans ces polymères associatifs à associations non complémentaires la fraction de liens intramoléculaires est tenue pour responsable du faible effet de ces systèmes sur la viscosité à basses concentrations [93], ou, dans le pire des cas, d'une baisse de la viscosité par rapport à un système de polymères équivalent sans groupes associatifs [92]. Il existe cependant quelques exemples où un gain de viscosité est atteignable à $c < c^*$: des PEO téléchéliques de taille moyenne avec des chaînes en C18 [16], des HMPAM avec une distribution homogène des blocs [35] ou encore des HMHPAM non écrantés [99].

La figure 4.17 compare l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration en polymère pour les systèmes PVA/HP-g3%-PB/ $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($pH = 9,4$) et PVA/HP-g3%-PB dans l'eau pure ($pH = 4,5$) avec d'autres systèmes associatifs de la littérature comme les F-HEUR [19] et les HMPAM [93], présentés au chapitre 1. La caractéristique des F-HEUR est la force des associations qu'ils forment via des micelles de groupements fluorés très hydrophobes. Le HMPAM quant à lui a une nature et une masse molaire semblables à

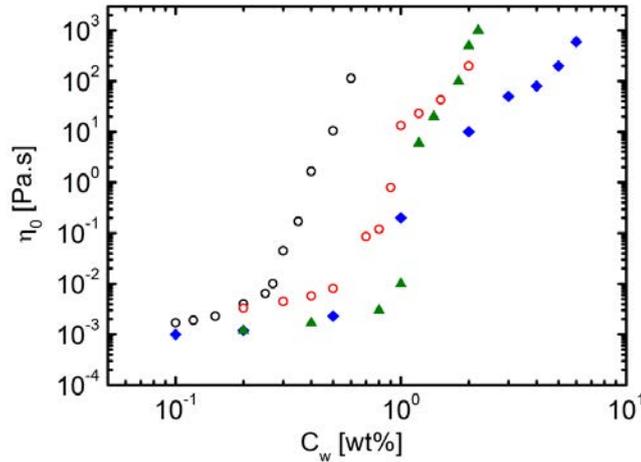


FIGURE 4.17: Comparaison de la viscosité newtonienne de $PVA/HP-g3\%-PB/[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$) (point creux noirs) et $PVA/HP-g3\%-PB$ dans l'eau pure ($pH = 4,5$) (points creux rouges) avec des F-HEUR (triangles verts, $M_w \simeq 10^4 g.mol^{-1}$) et des HM-PAM (losanges bleus, $M_w \simeq 4,5 \cdot 10^5 g.mol^{-1}$). Les données sont respectivement reproduites d'après [19] et [93].

celles du HP-g-PB. La viscosité des F-HEUR et HMPAM présentés ne varie quasiment pas avec la concentration jusqu'à $C_w = 1 wt\%$, où un fort saut de viscosité (quatre décades) est observé. En comparaison, notre système montre un fort pouvoir viscosifiant. De plus faibles concentrations en polymère sont nécessaires pour atteindre des viscosités équivalentes. Le profil de viscosité obtenu dans l'eau pure ($pH = 4,5$), pour notre système, est très proche de celui des solutions de F-HEUR. Ceci montre que même dans les conditions de pH les moins favorables à l'association, l'effet viscosifiant de nos polymères à associations complémentaires est au moins égal à celui de polymères réputés comme de bons exhausteurs de viscosité.

4.5.2 Viscosification des solutions à faibles concentrations

Nous présentons ci-dessous (figure 4.18) le gain en viscosité fourni par notre système de polymères associatifs à basses concentrations en polymères, dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ à $pH = 9,4$, en comparant les viscosités newtoniennes des mélanges associatifs et des mélanges de référence (non associatifs). Cette conclusion rejoint et précise ce qui a déjà été évoqué dans la partie 4.2.3 notamment.

Nous constatons qu'au-dessus de $C_w = 0,1 wt\%$, les solutions de $PVA/HP-g3\%-PB/[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$) voient leur viscosité augmenter sensiblement par rapport au mélange de référence. A $C_w = 0,2 wt\%$, la viscosité d'une solution de PVA+HPAM est doublée. Ce gain de viscosité, bien que modeste, n'est cependant pas à négliger. En effet, en récupération assistée du pétrole de tels apports à la viscosité sont fortement recherchés à cause des économies conséquentes faites au niveau de l'injection des solutions de polymères dans les puits de récupération.

Nos polymères associatifs, de par le caractère complémentaire de leur association, ne

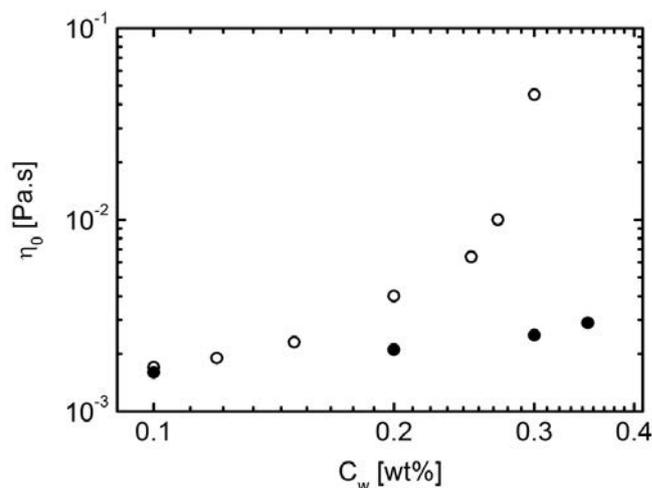


FIGURE 4.18: Viscosité newtonienne en fonction de la concentration totale en polymères pour les mélanges associatifs PVA/HP-g3%-PB/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 9,4 (points vides), et les mélanges de référence PVA/HPAM/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3}$ M (points pleins).

peuvent s'auto-associer et les pelotes polymériques ne peuvent donc s'effondrer sur elles-mêmes à cause de cela. De plus, le caractère polyélectrolyte du HPAM, ou HP-g-PB, tend à étirer ces chaînes et à maximiser le volume qu'elles occupent en solution. Ces polymères ont donc les qualités nécessaires pour agir en tant qu'exhausteur de viscosité même à des concentrations très basses où aucun réseau transitoire ne s'est formé, en accord avec le phénomène d'agrégation observé expérimentalement plus haut.

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet viscosifiant des polymères à association covalente réversible. Un gain notable de viscosité peut être obtenu même en dessous du point de gel, ce qui n'est pas fréquemment présenté dans la littérature des polymères associatifs. Cette viscosification à basses concentrations peut être reliée à l'apparition et la croissance d'agrégats de chaînes associées. Outre la concentration, la viscosification est aussi contrôlée par la composition en polymères et le taux de greffage du HP-g-PB. L'origine de la transition dans l'évolution de la viscosité avec la concentration est principalement reliée à la concentration de recouvrement des chaînes de HP-g-PB : les chaînes entrent dans le régime semi-dilué non enchevêtré et peuvent facilement se lier entre elles via des molécules de PVA. L'écrantage des charges du HP-g-PB semble également jouer un rôle.

5 Rhéologie linéaire des gels covalents réversibles

Sommaire

5.1	Variation de la visco-élasticité linéaire	157
5.1.1	Effet de la concentration en polymère	158
5.1.2	Effet du pH	160
5.1.3	Effet de la température	161
5.1.4	Effet du taux de greffage	163
5.1.5	Effet de la force ionique	163
5.2	Modélisation de la rhéologie linéaire	165
5.2.1	Théorie de Rubinstein et Semenov	165
5.2.2	Complémentarité des associations : modèle de Semenov	167
5.2.3	Modèle analytique d'Indei	175
5.3	Confrontation expériences-modèles et discussion	178
5.3.1	Comparaison des spectres visco-élastiques	178
5.3.2	Concentration en polymère : confrontation expériences/modèle	183
5.3.3	Activation thermique	184
5.4	Approche microscopique/macroscopique	186

La rhéologie linéaire permet de sonder la structure et la dynamique de nos polymères associatifs. Les résultats de balayage en fréquences et de relaxation de contraintes présentés montrent une large distribution des temps de relaxation. Les différentes propriétés rhéologiques comme le module au plateau et le temps caractéristique de relaxation sont étudiées en fonction de paramètres majeurs comme le pH, la température et le taux de greffage des polymères. Nous présentons ensuite les modèles théoriques de la littérature les plus adaptés à notre système, et évaluons la validité de ces théories, pour notre étude, à l'aune de nos résultats. Enfin nous analysons nos résultats dans le cadre des théories évoquées et essayons de construire une approche microscopique/macroscopique cohérente.

5.1 Variation de la visco-élasticité linéaire en fonction des paramètres physico-chimiques

DANS cette partie, nous allons étudier l'influence de divers paramètres physico-chimiques sur les spectres visco-élastiques des gels de polymères associatifs à associations covalentes réversibles.

5.1.1 Effet de la concentration en polymère

Dans l'eau pure

Travailler dans l'eau pure présente moins de contraintes qu'en milieu basique, notamment à cause des limitations dues à l'hydrolyse du HPAM (et du HP-g-PB), présentées dans la partie 3.1.2. La rhéologie linéaire de notre système de polymères associatifs, sans ajout de soude, est présentée en figure 5.1.

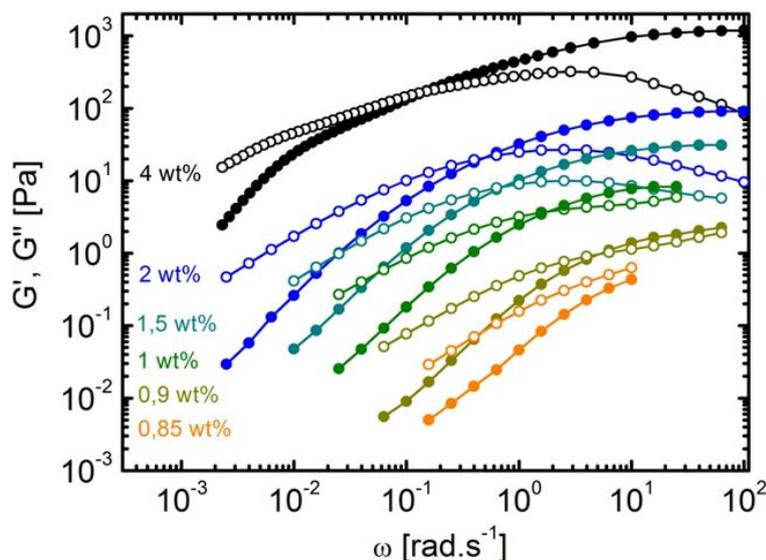


FIGURE 5.1: Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique PVA/HP-g3%-PB dans l'eau, à $pH = 4,5$, pour différentes concentrations en polymères (de 0,85 wt% à 4 wt%). Les concentrations totales en polymères sont indiquées sur la figure.

Les expériences sont toutes des balayages en fréquences, sauf pour l'échantillon à 4 wt% où les résultats d'une expérience de relaxation sont superposés à ceux du balayage. En-dessous de 0,85 wt%, le couple mesuré est trop faible pour obtenir des valeurs correctes de G' et G'' conjointement, même en augmentant significativement le moyennage des données. Au-dessus de 4 wt%, les échantillons ne s'homogénéisent pas suffisamment (un fort gradient d'indice, suite au mélange, persiste) et des parties blanchâtres apparaissent (précipitation, et croissance de bactéries).

Une transition sol-gel est observée autour de 0,9 wt% : le mélange, initialement dominé par son module visqueux, acquiert une composante élastique significative, jusqu'à l'obtention d'un plateau élastique à partir de 1 wt%. Cette transition est à relier avec la transition rhéologique observée en figure 4.1 au chapitre 4. Le plateau élastique visible en figure 5.1, situé à hautes fréquences (au-delà de $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$), caractérise l'apparition d'un réseau de polymères qui percole dans tout l'échantillon.

Les spectres visco-élastiques des mélanges concentrés présentent une forme remarquable que nous décrivons à l'aide des paramètres représentés sur la figure 5.2.

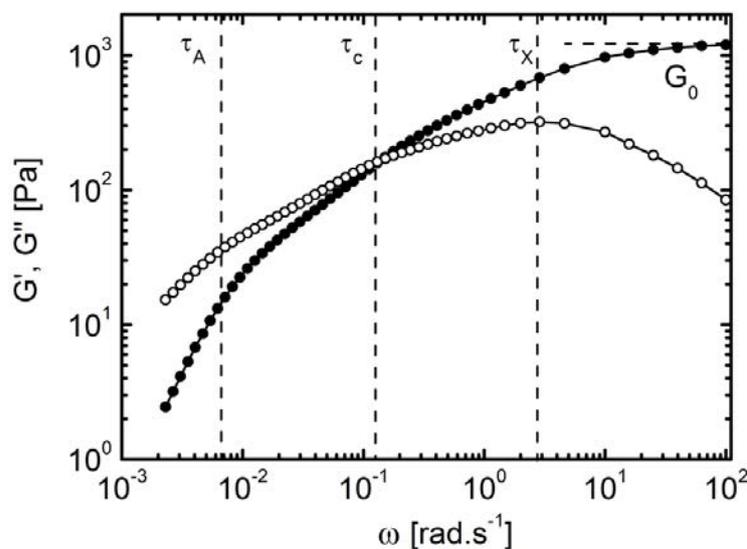


FIGURE 5.2: Spectre fréquentiel du mélange équimassique PVA 2 wt%/HP-g3%-PB 2 wt% dans l'eau, à $pH = 4,5$. Les grandeurs caractéristiques sont précisées sur la figure.

Le module élastique au plateau G_0 , qui caractérise l'élasticité des gels, est obtenu dans la limite des fréquences élevées. Sur la figure 5.1 il augmente de façon monotone et continue avec la concentration en polymère C_w . Les variations de G' et G'' avec la fréquence sont relativement singulières par rapport au cas des polymères linéaires. En effet, G' commence à décroître nettement et G'' passe par un maximum avant de se recroiser à beaucoup plus basse fréquence. Dans la suite, le point de croisement de G' et G'' définit un premier temps caractéristique appelé τ_c . Le régime terminal est caractérisé par les lois $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$; le temps de relaxation terminal τ_A est pris au début du régime terminal. τ_X est quant à lui défini au maximum de G'' .

En pratique, τ_c et τ_A varient dans le même sens. Nous verrons que τ_A a l'avantage d'être relié à une modélisation microscopique de la dynamique des gels. Par contre le temps caractéristique τ_c est plus facile à déterminer. Dans la suite, nous décrirons les résultats expérimentaux en terme de τ_c ; τ_A sera utilisé pour la comparaison avec les prédictions théoriques.

En solution alcaline

Pour étudier par la suite l'influence du pH, l'ajout de soude est nécessaire. Nous présentons les résultats de la rhéologie linéaire en figure 5.3 pour des concentrations de soude de : $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$) et $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$).

A pH basique, de plus faibles concentrations en polymères que dans l'eau pure ($pH = 4,5$) sont nécessaires pour atteindre le point de gel. Ce dernier est aussi directement relié à la transition rhéologique décrite à la figure 4.9 au chapitre précédent. En effet, nous voyons que le point de gel dans les figures 5.3 a et b se situe autour de $C_w^{gel} \simeq 0,35 wt\%$, sachant que la transition rhéologique a précédemment été mesurée autour de $C_w^\eta \simeq 0,25 wt\%$. Ce point de

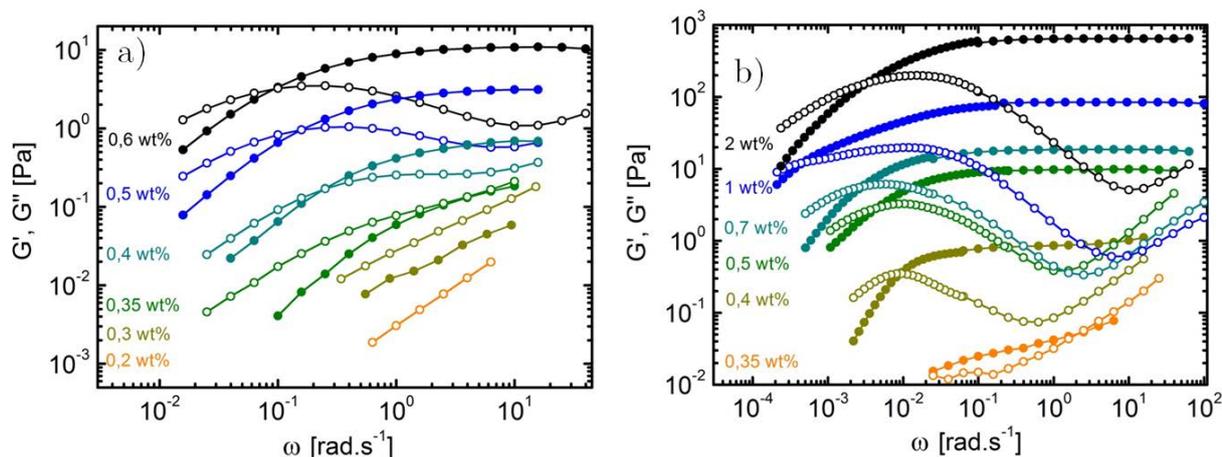


FIGURE 5.3: Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique PVA/HP-g3%-PB a) dans $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ à $pH = 9,4$, b) dans $[NaOH] = 0,1 M$ à $pH = 12,8$. Les concentrations totales en polymères sont indiquées sur les figures.

gel semble également peu dépendant de la concentration en soude, et donc du pH.

Les modules et les temps de relaxation caractéristiques sont plus élevés que dans des conditions acides, à concentrations en polymères équivalentes. L'échantillon à $C_w = 1 wt\%$ et $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$) présente un élargissement important de la zone de croisement des modules; les concentrations à $C_w = 1 \pm 0,1 wt\%$ possèdent aussi cet effet d'allongement de la dynamique (non montré ici). Cet effet est cependant moindre à C_w plus élevées. Pour l'échantillon à $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$), des concentrations en polymère supérieures à $2 wt\%$ conduisent à des échantillons inhomogènes. Pour l'échantillon à $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$), à $C_w > 0,6 wt\%$, la diminution du pH due à l'ionisation des acides carboxyliques et à l'hydrolyse du HP-g3%-PB est trop rapide pour pouvoir effectuer la mesure rhéologique au pH que nous nous sommes fixé ($pH = 9,4$).

5.1.2 Effet du pH

Au-delà du point de gel, la concentration en soude, et plus directement le pH, a une action marquée sur la viscoélasticité des gels réversibles formés.

Comme le montre la figure 5.4, des échantillons à même concentration en polymère mais à des pH différents voient leur temps caractéristique décroître fortement avec la diminution du pH : le temps caractéristique diminue en effet de presque deux décades quand le pH diminue de 3,4 unités. La forme des modules est également affectée par l'action du pH. En revanche, les modules au plateau des trois échantillons étudiés sont relativement similaires. Il y a un facteur inférieur à 2 entre les valeurs les plus éloignées, en regard de la diminution drastique de τ_c . De plus, l'effet sur G_0 n'est pas monotone : il semble y avoir un optimum pour la concentration intermédiaire en soude.

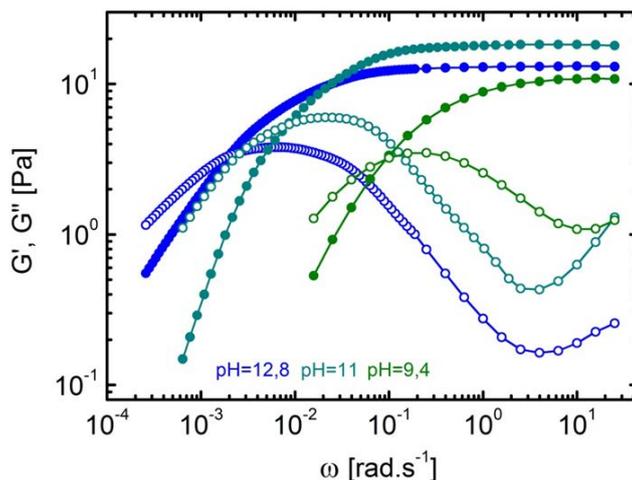


FIGURE 5.4: Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique PVA/HP-g3%-PB à $C_w = 0,6$ wt% ; pour $[NaOH] = 0,1$ M ($pH = 12,8$), $[NaOH] = 0,01$ M ($pH = 11$), $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3}$ M ($pH = 9,4$).

La variation du pH dans ces expériences est entièrement contrôlée par la quantité de soude ajoutée. Nous pouvons nous demander si la force ionique, qui varie entre les échantillons précédents, ne joue pas aussi un rôle dans le comportement observé. Pour s'affranchir de cette limite, nous avons décidé de tirer parti d'un des inconvénients de ce système, *ie.* la décroissance continue du pH si la solution n'est pas suffisamment tamponnée en soude.

La figure 5.5 a été réalisée à partir d'un seul échantillon, mais des chargements à des temps différents. En pratique, l'expérience s'étend sur deux semaines de vieillissement de l'échantillon. Nous pouvons effectuer les mêmes observations que sur la figure précédente, à savoir que la diminution du pH a un effet drastique sur la décroissance de τ_c et seulement un effet relativement faible sur G_0 . Dans cette expérience la force ionique varie peu et ne joue probablement qu'un rôle mineur dans l'effet observé. Ce type d'expériences de vieillissement d'échantillon a été répété plusieurs fois sur des couples $C_w/[NaOH]$ différents, et à chaque fois nous aboutissons aux mêmes conclusions. Cependant pour des pH neutres ou acides, G_0 a fortement diminué par rapport à un gel à même concentration à pH basique.

5.1.3 Effet de la température

L'équilibre d'association acide boronique/diol étant une réaction exothermique, la température tend à dissocier les esters boroniques. En conséquence, nous observons une diminution de G_0 et de τ_c avec l'augmentation de la température (cf. figure 5.6).

Il est possible de passer d'un gel viscoélastique avec un module au plateau de plusieurs dizaines de pascals à une solution purement visqueuse avec un écart d'une dizaine de degrés Celsius. Avec des temps d'attente de 3000 s appliqués entre l'établissement des différentes

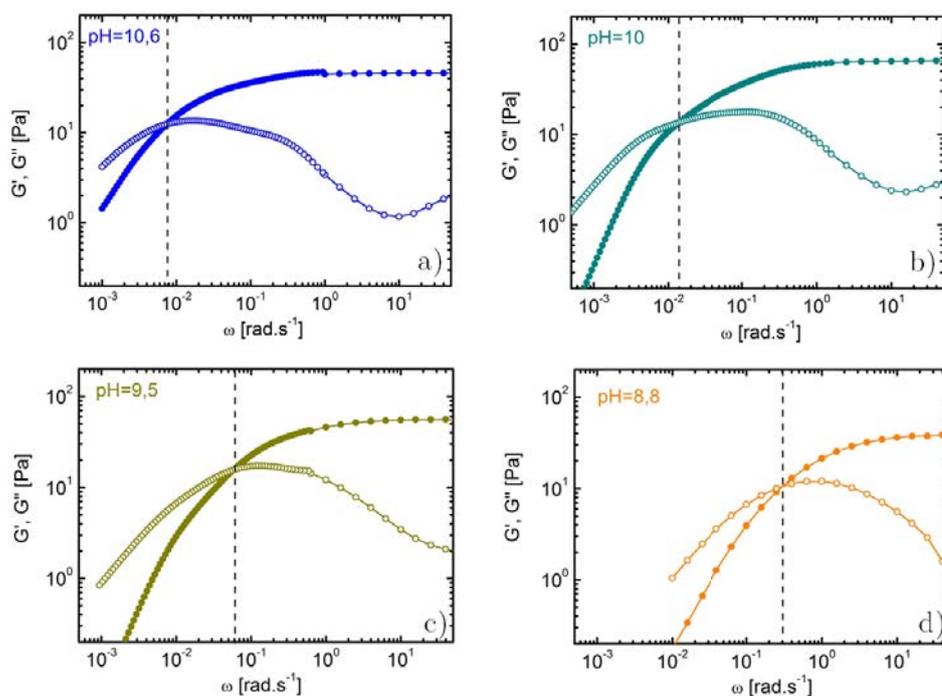


FIGURE 5.5: Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique PVA/HP-g3%-PB à $C_w = 0,8$ wt% et $[NaOH] = 10^{-2}$ M. Les pH décroissants sont obtenus à des temps de plus en plus longs de vieillissement de l'échantillon.

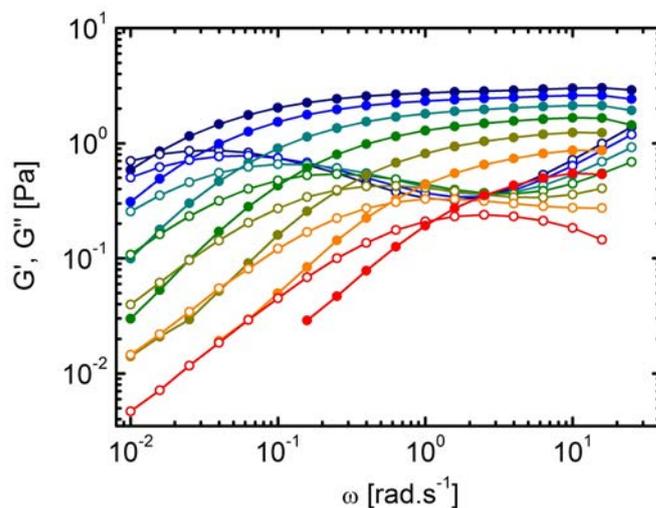


FIGURE 5.6: Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique PVA/HP-g3%-PB à $C_w = 0,4$ wt% et $[NaOH] = 5.10^{-3}$ M ($pH = 9,4$) pour des températures allant de $2^{\circ}C$ (bleu marine) à $30^{\circ}C$ (rouge) par tranche de $5^{\circ}C$.

températures, nous trouvons une quasi-réversibilité des propriétés après un cycle de montée-descente en température (non montré ici).

5.1.4 Effet du taux de greffage

Avec l'optimisation du protocole de synthèse et de la caractérisation du taux de greffage évoqués au chapitre 3, nous sommes capables de faire varier la fonctionnalité en acide boronique du HP-g-PB, entre 1 et 6 %*mol/mol*.

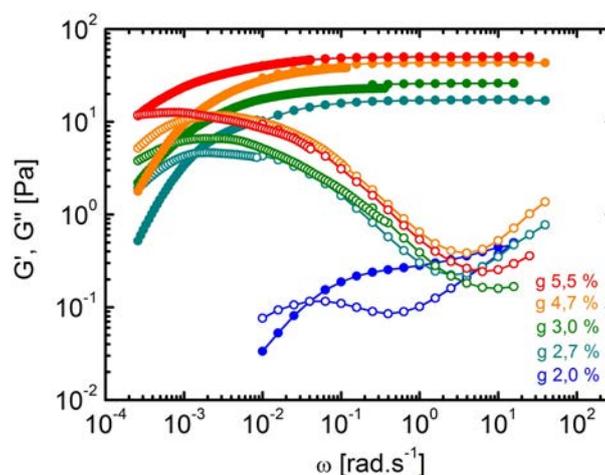


FIGURE 5.7: Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique PVA/HP-g%-PB à $C_w = 0,6$ wt% et $[NaOH] = 0,1$ M ($pH = 12,8$) à différents taux de greffage pour le HP-g-PB.

Pour un taux de greffage de 1 %, les propriétés rhéologiques des mélanges diminuent rapidement avec le temps. Après quelques jours, un précipité apparaît (comme évoqué dans la partie "diagramme de phases" au chapitre 3). A partir de 2 % les mélanges deviennent stables sur de longues périodes de temps (cf. partie 3.4.2). Sur la figure 5.7, une forte augmentation des modules et des temps caractéristiques est observée pour un taux de greffage supérieur à 2 %. Des polymères de plus en plus fonctionnalisés contribuent à une augmentation continue de G_0 , qui semble saturer pour les plus hauts taux de greffage. τ_c augmente plus franchement au-dessus de 5 % de greffage. Malheureusement, un taux de greffage plus grand que 5,5 % est à la fois limité par l'efficacité de la réaction de greffage et par la solubilité amoindrie du polymère : l'hydrophobicité du groupement phényle du PBA ne devient plus négligeable et le polymère s'autoassocie par des liaisons hydrophobes (cf. chapitre 1).

5.1.5 Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique de la solution sur les propriétés rhéologiques linéaires pour une solution sans soude est donné dans la figure 5.8.

Dans les solutions préparées initialement avec de l'eau additionnée de sel, la force ionique, en écrantant les charges du poly(acrylamide) partiellement hydrolysé greffé, diminue fortement les propriétés viscoélastiques. Le polymère tend à se replier et limite son association avec le PVA.

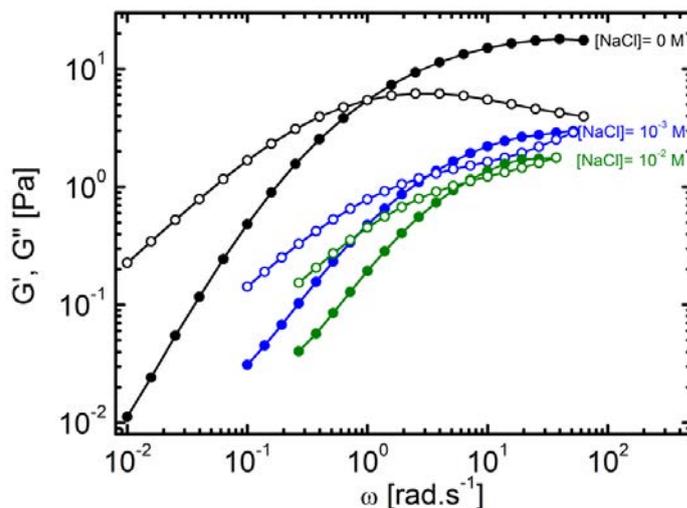


FIGURE 5.8: Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique PVA/HP-g%-PB à $C_w = 1,2$ wt%, sans soude ($\text{pH} = 4,5$), et pour différentes concentrations en sel.

La compréhension des données rhéologiques présentées ci-dessus passe par l'application et l'exploitation de modèles théoriques adaptés.

5.2 Description de la rhéologie linéaire par l'étude de modèles dynamiques

Les polymères associatifs HEUR ont un comportement unique, au même titre que les micelles géantes, en ce sens qu'ils répondent par un comportement Maxwellien ou quasi-Maxwellien (cf. chapitre 1) lorsqu'ils sont soumis à de faibles déformations, en accord avec le modèle de Green et Tobolsky [68] pour les réseaux réticulés de manière réversible.

Les polymères associatifs portant de multiples groupes associatifs le long de leurs chaînes présentent une dynamique qu'il est généralement possible de décrire par la somme de plusieurs modes de Maxwell. Cependant la compréhension physique de ces modes n'est pas systématique. Une théorie allant au-delà du modèle de Green et Tobolsky s'est donc avérée nécessaire.

5.2.1 Théorie de Rubinstein et Semenov

A. Semenov et M. Rubinstein ont développé en 1998 [95,96] une théorie en lois d'échelle qui traite des polymères présentant plusieurs groupes associatifs par chaîne et dont l'association est binaire : un groupe ne s'associe qu'avec un seul autre groupe (contrairement aux polymères basés sur la micellisation de groupes hydrophobes).

Il s'agit d'un modèle de champ moyen qui ne prend pas en compte la complémentarité des groupes associatifs, donc il ne décrit *a priori* pas le comportement de nos polymères associatifs. Néanmoins il permet d'obtenir une expression générale pour la fraction de liens inter-chaînes pour une solution de polymères avec plusieurs groupes par chaîne, dont les systèmes à association complémentaire sont une sous-partie.

Soit :

- c_s , la concentration en groupes associatifs
- GD , le taux de fonctionnalisation moyen des polymères
- c , la concentration en monomères ($c = 2c_s/GD$)
- N , le nombre moyen de monomères par chaîne
- N_{st} , le nombre total de groupes dans le système
- L , la distance moyenne entre groupes sur une chaîne
- l_0 , la taille d'un monomère
- l_p , la longueur de persistance
- p , la fraction de groupes associés par paire
- v_b , le volume d'une liaison formée par deux groupes associés
- ϵ , l'énergie d'association de deux groupes

L'énergie libre du mélange [95] se décompose en une partie liée aux monomères non-associatifs, et une autre due à l'association. Seule cette dernière compte pour le calcul de la fraction de liens inter-chaînes. La fonction de partition liée aux associations peut s'écrire :

$$Z_{assoc} = Z_{ref} P_{comb} W \exp\left(\frac{\epsilon N_p}{kT}\right) \quad (5.1)$$

N_p est le nombre de liaisons formées à partir de $2N_p$ groupes.

Le terme Z_{ref} décrit l'état de référence constitué par une solution de polymères qui n'interagissent pas; il ne contient que la contribution à l'entropie de mélange.

P_{comb} est un facteur combinatoire qui décrit toutes les façons de choisir N_p paires parmi les N_{st} groupes. Il se décompose lui-même en deux facteurs : le premier correspond au nombre de façons *choisir* $2N_p$ groupes; c'est donc le coefficient binomial $\binom{N_{st}}{2N_p}$. Le deuxième correspond au nombre de façons de *paire* ces groupes : si un groupe est choisi, il a $(2N_p - 1)$ partenaires possibles; si un deuxième groupe est choisi, ce dernier n'a plus que $(2N_p - 3)$ partenaires potentiels; et ainsi de suite. Au final, après simplification, nous avons :

$$P_{comb} = \frac{N_{st}!}{(N_{st} - 2N_p)! N_p! 2^{N_p}} \quad (5.2)$$

W désigne la probabilité que tous les groupes soient assez proches de leurs partenaires pour s'associer :

$$W = \left(\frac{v_b}{V}\right)^{N_p} \quad (5.3)$$

V est le volume total de l'échantillon considéré.

L'énergie libre liée aux associations s'écrit et se décompose de la manière suivante :

$$F_{st} = -\frac{1}{V} \ln Z_{st} = \frac{c}{N} \ln\left(\frac{c}{N}\right) - \frac{cp}{2L} \ln\left(\frac{v_b c}{L}\right) + \frac{cp}{2L} (1 - \epsilon) + \frac{c}{2L} [p \ln p + 2(1 - p) \ln(1 - p)] \quad (5.4)$$

- Entropie de mélange des chaînes ●
- Entropie et enthalpie de formation d'une paire ●
- Entropie liée aux possibilités de formations des paires ●

En minimisant l'énergie libre par rapport à p , *i.e.* à la quantité de paires formées, la relation suivante est obtenue :

$$\frac{p}{(1 - p)^2} = \frac{c v_b}{L} \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (5.5)$$

Les auteurs montrent que cette expression dite "bilan de masse" est simplement modifiée par une renormalisation du membre de droite lorsque la théorie prend en compte l'influence des liaisons intramoléculaires, c'est-à-dire l'influence des corrélations des positions des groupes.

D'un point de vue de la dynamique [96], le modèle de Semenov & Rubinstein prévoit que le temps terminal de relaxation τ_A suit une loi dite de "Rouse collante" (*sticky Rouse*) telle

que :

$$\tau_A \sim \tau_{micro} \cdot N_{assoc}^2 \quad (5.6)$$

τ_{micro} est le temps de vie d'une liaison formée par l'association de deux groupes et N_{assoc} est le nombre de groupes par chaîne impliqués dans une liaison. Cette relation permet de relier directement la dynamique des groupes associatifs au temps de relaxation terminal du mélange.

Par contre, à temps long, le modèle de Semenov & Rubinstein est équivalent à celui de Green & Tobolsky : c'est un comportement de type Maxwell qui régit donc la relaxation terminale et qui, comme nous l'avons mentionné, n'est généralement pas suffisant pour modéliser la dynamique complexe des polymères associatifs. Un point qui différencie ce modèle de notre système est notamment la non-complémentarité des associations : des groupes d'une même chaîne peuvent s'associer entre eux.

5.2.2 Complémentarité des associations : modèle de Semenov

Une théorie des polymères à associations complémentaires a été motivée par des résultats expérimentaux obtenus par Charlot *et al.* [158], notamment, sur des polymères portant des fonctions complémentaires adamantane et cyclodextrine (cf. chapitre 1). D'après la rhéologie linéaire, il y a une large distribution de temps de relaxation qui invalide le recours à un modèle de Maxwell, voire même à une somme de deux ou trois modes de Maxwell.

Le modèle développé par A. Semenov en 2007 [170] sera, dans la suite de ce manuscrit, appelé "modèle de Semenov". Il est décomposé en une partie statique, liée à la structure des polymères associés, et une partie dynamique qui extrapole la distribution des temps de relaxation à partir de la force des liaisons réversibles.

Modèle de Semenov : statique

Nous nous restreignons ici au cas de chaînes flexibles $L \gg l_p$ et d'une association de groupes complémentaires A et C dans un rapport 1 : 1 (cf. figure 5.9).

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- tous les polymères ont le même squelette (même masse molaire et polydispersité négligeable)
- la concentration en groupe A est égale à la concentration en groupe C = c_s
- les groupes sont supposés être répartis de manière statistiquement uniforme sur les chaînes
- l'association entre les groupes est forte
- l'étude de la dynamique se limite aux temps les plus longs

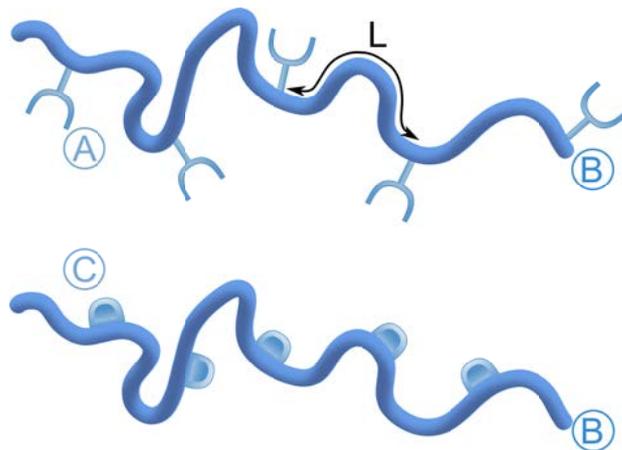


FIGURE 5.9: Schéma des chaînes polymères décrites dans le modèle de Semenov : deux groupes complémentaires A et C sont attachés sur un squelette soluble B.

L est défini comme étant la longueur moyenne entre deux groupes sur une même chaîne : $L = l_0/GD$ avec l_0 la longueur d'un monomère et GD le taux de fonctionnalisation moyen des polymères.

Les systèmes que traite cette théorie sont assez proches de ceux concernés par l'étude de Semenov & Rubinstein. De fait, le résultat de l'équation (5.5) issue du calcul de l'énergie libre d'un système de polymères associatifs peut être adapté aux systèmes à association complémentaire par une renormalisation de l'expression. C'est ce que fait A. Semenov dans l'article de 2007 en renormalisant la partie droite de l'équation précédente et en l'utilisant en tant que paramètre ajustable du modèle puisque son expression n'est pas évidente *a priori*.

$$\frac{p}{(1-p)^2} = c_s v_j \quad (5.7)$$

où $v_j = jv_1$, j est une constante ajustable et $v_1 \sim (l_p L)^{\frac{3}{2}}$ est le volume moyen entre deux groupes complémentaires sur des chaînes différentes.

Régime dilué Pour $c < c^*$, les chaînes s'associent deux à deux en formant une structure de "voie ferrée". A une échelle supérieure à L , les polymères ainsi associés forment une pelote flexible comme sur la figure 5.10.

Il est possible de se faire une idée un peu plus précise de la condition de forte associativité en comparant l'énergie due à l'association de deux groupes, à la perte d'entropie qui en résulte.

Le poids statistique en faveur de l'association est la constante d'association $K = N_A v_b \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)$, v_b correspondant au volume de la liaison. Le poids statistique en faveur de la dissociation (entropique) est proportionnel au volume moyen entre deux groupes proches portés par deux polymères différents v_1 ; ce volume traduit le "désordre" de position des groupes voisins susceptibles de s'associer, qui est fortement conditionné par la rigidité des chaînes, via la longueur

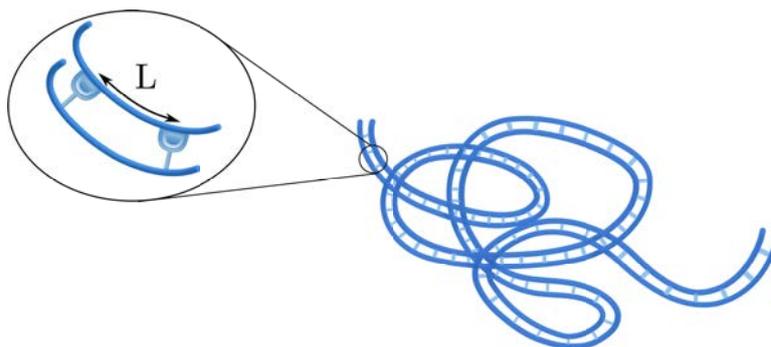


FIGURE 5.10: Schéma du régime dilué dans le modèle de Semenov.

de persistance l_p .

Ainsi la condition de forte associativité se traduit par :

$$\frac{K'}{v_1} \gg 1 \quad (5.8)$$

$K' = K/N_A$ est la constante d'association normalisée par la nombre d'Avogadro ; cette constante normalisée est homogène à un volume. Ce rapport traduit de façon approchée la fraction de groupes associés (ou la probabilité de trouver une paire de groupes associés).

Régime semi-dilué Pour $c > c^*$, les doubles chaînes forment un réseau dont les points de jonction sont représentés comme sur la figure 5.11.

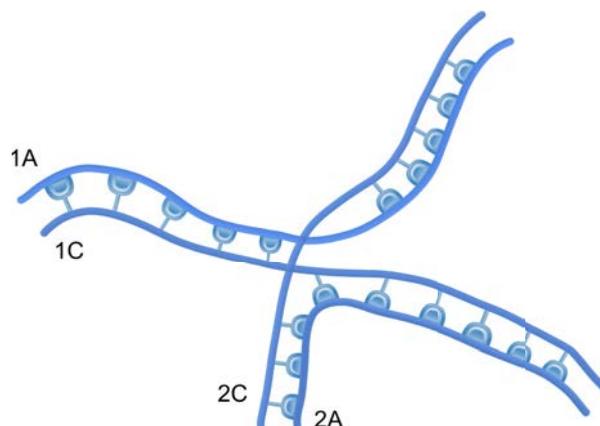


FIGURE 5.11: Structure d'un point de jonction constitué de deux doubles chaînes.

Nous pourrions imaginer d'autres types de jonction plus complexes (cf. figure 5.12). Bien qu'elles puissent potentiellement exister, le modèle ne les prend pas en compte. Cependant, il est aisément compréhensible que la dynamique de ces points de jonction complexes ne sera pas très éloignée de celle du modèle.

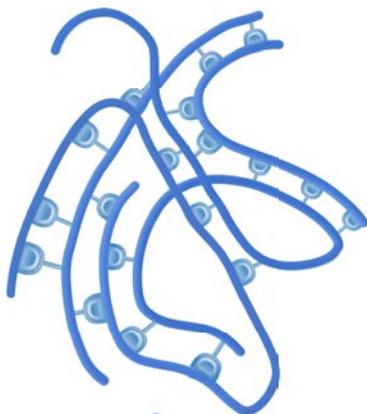


FIGURE 5.12: Autre type théorique de jonction n° 1

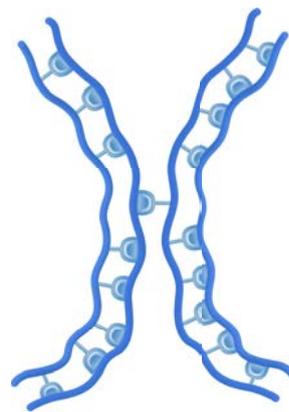


FIGURE 5.13: Autre type théorique de jonction n° 2

Une jonction pourrait théoriquement aussi se faire entre deux doubles chaînes via des défauts locaux d'appariement (cf. figure 5.13). Mais ce type de jonction est très transitoire et il ne contribue donc pas à la dynamique à long terme, qui est celle qui nous intéresse.

Le réseau formé peut alors être représenté comme le montre la figure 5.14 ($L_{str} = L/p$ correspond à la longueur d'un segment entre deux points de jonction).

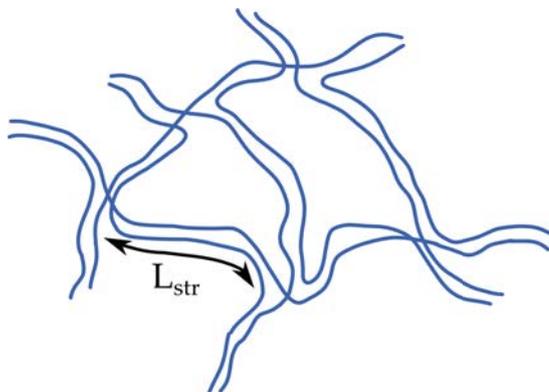


FIGURE 5.14: Structure du réseau transitoire selon le modèle de Semenov.

Le module de cisaillement du réseau est environ kT fois la concentration en segments inter-jonctions :

$$G_0 \simeq kT c_s p \quad (5.9)$$

Modèle de Semenov : dynamique

Dynamique des groupes associatifs Les groupes s'associent avec une énergie ϵ . Cependant leur dissociation peut demander une énergie d'activation supplémentaire ϵ_a comme

illustré sur la figure 5.15.

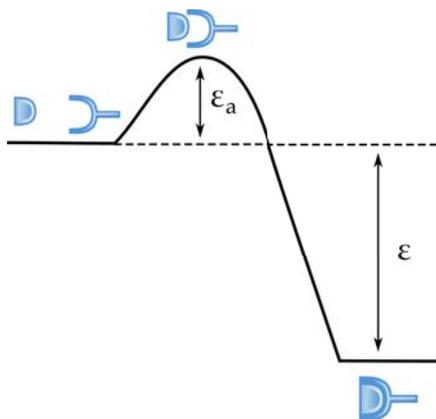


FIGURE 5.15: Diagramme d'énergie pour l'association de deux groupes

Le temps nécessaire à la dissociation d'une paire de groupes est donc :

$$\tau_d = \tau_0 \exp\left(\frac{\epsilon + \epsilon_a}{kT}\right) \quad (5.10)$$

L'énergie d'activation ϵ_a traduit le fait que les groupes doivent passer un temps très long proches l'un de l'autre avant de pouvoir s'associer. τ_0 est un temps microscopique qui dépend du type de groupes utilisés.

Les liaisons étant dynamiques, elles se défont et se refont en permanence. Deux groupes complémentaires dissociés peuvent soit se réassocier, soit l'un des deux peut sauter de proche en proche le long de sa double chaîne. Cette diffusion à une dimension des groupes s'effectue sur un temps de l'ordre de τ_d (cf. figure 5.16).

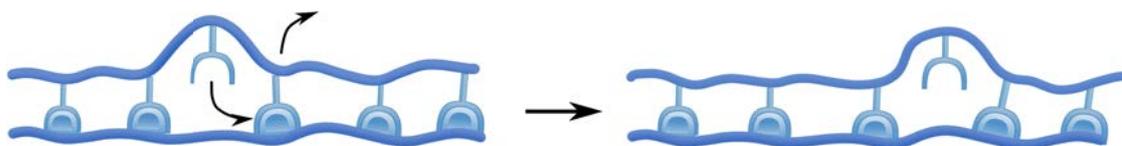


FIGURE 5.16: Diffusion d'un groupe libre le long de la double chaîne.

Dynamique des points de jonction Les points de jonction sont très forts, ils ne peuvent pas se dissocier facilement. Par contre, ils ont la possibilité de glisser eux aussi le long des chaînes. Il suffit d'avoir un groupe libre au niveau d'un point de jonction. Un double échange de groupes permet de faire avancer à la fois le groupe libre et le point de jonction le long des chaînes.

Selon ce mécanisme, le temps caractéristique de saut d'une jonction τ_j est le produit du temps caractéristique de diffusion d'un groupe libre τ_d par la probabilité de trouver un groupe libre près de la jonction $\sim \sqrt{\frac{v_1}{K}}$ (la racine est un raffinement calculatoire par rapport à (5.8), pour plus d'informations se référer à Semenov *et al.* [170]). Ainsi :

$$\tau_j \sim \tau_0 \left(\frac{v_b}{v_1} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{\frac{3}{2}\epsilon + \epsilon_a}{kT} \right) \quad (5.11)$$

Dynamique d'un segment Un segment est défini comme la double chaîne existant entre deux points de jonction. La dynamique à temps longs d'un tel objet est uniquement gouvernée par le temps τ_j . Un segment relaxe toutes ses contraintes mécaniques lorsque les points de jonction se déplacent sur toute la distance du segment, *i.e.* L_{str} . Le déplacement d'un point de jonction le long d'un segment est, comme la diffusion d'un groupe libre, un mécanisme de diffusion à une dimension le long dudit segment. Le nombre total de positions possibles d'un point de jonction est égal au nombre moyen de groupes présents sur un segment ; le temps fondamental de diffusion étant τ_j . Le temps de relaxation d'un segment est alors :

$$\tau_{str} \sim \tau_j (n_{str} \cdot GD)^2 \quad (5.12)$$

$n_{str} = \frac{L_{str}}{l_0}$ est le nombre de monomères par segment entre deux points de jonction.

Modélisation de la rhéologie linéaire Le module de relaxation $G(t)$ du réseau réversible de doubles chaînes relaxe jusqu'à zéro lorsque les chaînes ont elles-même relaxé sur toute leur longueur. Pour ce faire, les segments doivent diffuser le long des chaînes. Un processus diffusif apparaît encore, à une nouvelle échelle de temps et d'espace, et se traduit par le temps terminal τ_A :

$$\tau_A = \tau_{str} \cdot s_m^2 \quad (5.13)$$

$s_m = \frac{N}{n_{str}}$ correspond au nombre moyen de jonctions (donc de segments) par chaînes.

L'expression du module de relaxation pour un processus de Rouse (dans un fondu de polymères de courtes chaînes, de longueur N) est donnée par Doi & Edwards [317] :

$$G(t)_{Rouse} = \frac{ckT}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \exp \left(\frac{-2tp^2}{\tau_{Rouse}} \right) \quad (5.14)$$

Cette expression peut être adaptée au modèle de Semenov en considérant non plus la plus petite longueur caractéristique comme étant la taille d'un monomère mais comme étant celle d'un segment et en se limitant aux modes de longueur d'onde plus longue que la taille d'un segment. Ainsi :

$$G(t) = \frac{G_0}{s_m} \sum_{p=1}^{s_m} \exp \left(\frac{-tp^2}{\tau_A} \right) \quad (5.15)$$

(le facteur 2 dans l'exponentiel est absorbé dans le τ_A).

Cette somme peut ensuite être approchée par une intégrale et être convertie en modules dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ par les relations de la visco-élasticité linéaire [317]. Finalement :

$$G'(\omega) = \frac{G_0\sqrt{\omega\tau_{str}}}{2\sqrt{2}} [f_1(\sqrt{\omega\tau_{str}}) + f_2(\sqrt{\omega\tau_{str}}) - f_1(s_m\sqrt{\omega\tau_{str}}) - f_2(s_m\sqrt{\omega\tau_{str}})] \quad (5.16)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_0\sqrt{\omega\tau_{str}}}{2\sqrt{2}} [f_2(\sqrt{\omega\tau_{str}}) - f_1(\sqrt{\omega\tau_{str}}) - f_2(s_m\sqrt{\omega\tau_{str}}) + f_1(s_m\sqrt{\omega\tau_{str}})] \quad (5.17)$$

$$f_1(x) = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sqrt{2}x + x^2}{1 - \sqrt{2}x + x^2} \quad (5.18)$$

$$f_2(x) = \arctan\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{x}\right) - \arctan\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{x}\right) \quad (5.19)$$

Résolution numérique du modèle de Semenov

Les deux paramètres ajustables du modèle sont ϵ_a , l'énergie d'activation, et v_j , un volume d'interaction des groupes renormalisé. ϵ_a intervient dans τ_{str} . v_j intervient à la fois dans τ_{str} ($\tau_{str} \sim \tau_j (n_{str} \cdot GD)^2 = \tau_j \left(\frac{1}{p}\right)^2$, via p) et dans $s_m = \frac{N}{n_{str}} = N \cdot p \cdot GD$, via p également.

Étudions séparément l'influence de ces paramètres sur la réponse dynamique du modèle. Pour ce faire, toutes les constantes moléculaires nécessaires au modèle sont précisées ici :

- N , le nombre de monomères par chaîne, est moyenné sur les deux types de polymères présents (PVA et HP-g-PB) : $N = 1400$
- l_0 , la taille moyenne d'une unité monomérique, est évaluée à $l_0 \simeq 1 \text{ nm}$
- GD , le taux de fonctionnalisation moyen des polymères, résulte d'une moyenne entre les taux de fonctionnalisation de nos deux polymères : $GD \simeq 5,5 \text{ \%mol/mol}$
- l_p , la longueur de persistance moyenne, est prise telle que $l_p = 9 \text{ nm}$
- v_b , le volume de la liaison diol-PBA, est choisi tel que $v_b \simeq (0,5 \cdot 10^{-9})^3 = 1,3 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$
- v_1 , le volume entre deux groupes complémentaires voisins, vaut : $v_1 \simeq (l_p L)^{3/2} = 2,1 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$; L étant la distance entre deux groupes voisins sur une même chaîne

Beaucoup de paramètres moléculaires doivent être connus pour modéliser la théorie de Semenov. Le modèle original fait notamment l'hypothèse que les deux types chaînes ont le même squelette polymérique, ce qui n'est pas notre cas et nous devons prendre une moyenne globale des paramètres moléculaires. Certaines données, telles que v_b , v_1 et l_p ne sont pas disponibles dans la littérature à notre connaissance et sont prises égales, de manière arbitraire, aux valeurs de l'article pour le système expérimental basé sur des liaisons cyclodextrine-adamantane [170].

Dans la figure 5.17, le paramètre v_j est gardé constant ($v_j = 0,003 \cdot v_1$ avec $v_1 = (l_p L)^{3/2}$; l_p est la longueur de persistance des polymères et L la distance moyenne entre groupes sur une

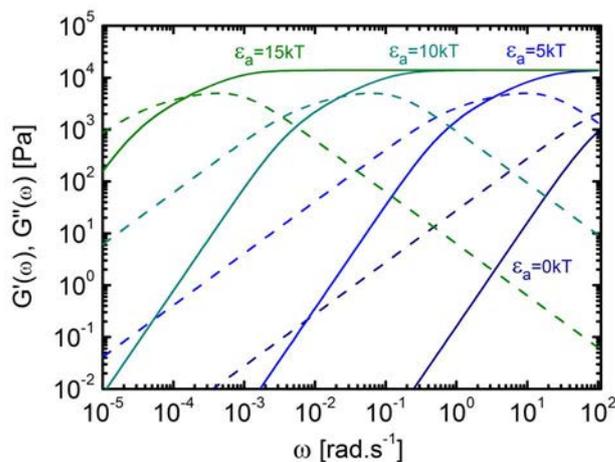


FIGURE 5.17: Résultats de la modélisation pour $v_j = 0,003 \cdot v_1$ et $\epsilon = 10 \text{ kT}$ ϵ_a variant entre 0 et 15 kT. Module élastique : traits pleins ; module visqueux : traits pointillés.

chaîne) et le paramètre ϵ_a est varié entre 0 et 15 kT. Par comparaison, ϵ , l'énergie d'interaction entre deux groupes, est fixée à 10 kT.

La forme des courbes est réminiscente de celles obtenues dans le cadre de la visco-élasticité linéaire, notamment par la présence d'un plateau élastique à hautes fréquences et d'un régime terminal à basses fréquences où $G'' > G'$. Cependant la forme précise de la région de croisement des modules se distingue de celle donnée par un modèle de Maxwell simple.

Nous constatons que l'énergie d'activation a pour principal effet de déplacer les courbes horizontalement : plus ϵ_a est grande, plus le régime terminal est déplacé vers les temps longs. De grandes énergies d'activation retardent en théorie la formation des liaisons car les groupes doivent se rapprocher sur des temps beaucoup plus longs, mais nous voyons aussi qu'une fois la liaison faite elle est d'autant plus difficile à défaire ce qui rallonge donc toute la dynamique du réseau. Par contre, ce paramètre n'a aucun effet sur la valeur des modules au plateau.

A l'inverse, la figure 5.18 montre que le paramètre v_j , un "volume d'interaction" entre groupes complémentaires, affecte profondément la forme des courbes : quand il est très faible, un profil purement Maxwellien est obtenu ; G'' est symétrique et le croisement des modules se fait au maximum du module visqueux. Quand v_j augmente, la distribution des temps de relaxation sous-jacente au spectre fréquentiel s'élargit. En leur point de croisement, G' et G'' s'aplatissent, et le plateau élastique est repoussé vers les hautes fréquences.

Nous observons également une augmentation du module au plateau avec v_j . Ce dernier évolue dans le même sens que p (donné par la résolution de eq.(5.7)) qui est proportionnel au nombre de points de jonction par chaîne, toutes choses étant égales par ailleurs. Ainsi plus v_j est grand, plus il existe de points de jonction par chaîne et donc plus le module élastique augmente.

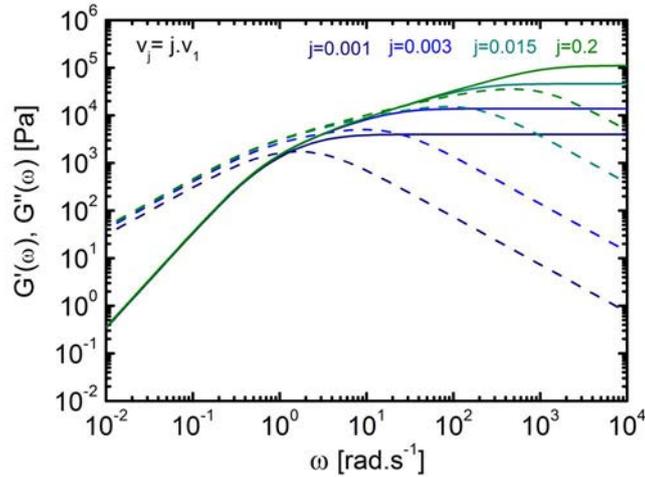


FIGURE 5.18: Résultats de la modélisation pour $\epsilon_a = 5 kT$, $\epsilon = 10 kT$ et j ($v_j = jv_1$) variant entre 0,001 et 0,2. Module élastique : traits pleins ; module visqueux : traits pointillés.

Toutes les courbes se superposent cependant dans le régime terminal : cela signifie que la viscosité à temps long d'un matériau ainsi modélisé est indépendante du volume d'interaction des groupes. Le module élastique augmente avec v_j mais le temps caractéristique de relaxation (qu'il est possible d'évaluer par le maximum de G'' par exemple) diminue. En effet, plus il y a de jonctions par chaîne, plus les segments sont courts : les jonctions diffusent donc sur des distances plus courtes, ce qui accélère la dynamique. Les effets de ce paramètre v_j sur G_0 et le temps caractéristique se compensent, ce qui maintient constante la viscosité à temps long.

5.2.3 Modèle analytique d'Indei

Comme mentionné dans la revue bibliographique du chapitre 1, T.Indei et J.Takimoto [98] ont développé un modèle analytique en "chaîne unique" de polymères associatifs. Leurs hypothèses sont très semblables à celles de Semenov : chaînes de polymères linéaires, neutres, de même nature et de même taille, associations des groupes par paire, pas d'associations intra-chaînes et une distribution périodique des groupes le long des chaînes. Cependant ils ne font aucune hypothèse sur la structure du réseau formé.

La méthode implémentée par les auteurs consiste à évaluer la densité de chaînes qui sont dans un certain état d'association. Cette densité suit une équation d'évolution temporelle faisant appel à des matrices de taux de transition (qui contiennent l'information quant au taux d'association des groupes α et au taux de dissociation β ; ces taux sont homogènes à une fréquence). Le système d'équation obtenu dans le cas d'une simple déformation de cisaillement est alors résolu numériquement.

Le modèle utilisé (que nous appellerons "modèle d'Indei" par simplicité) tient compte, contrairement à celui de Semenov, de la dynamique de Rouse due au mouvement des segments

de chaîne à hautes fréquences.

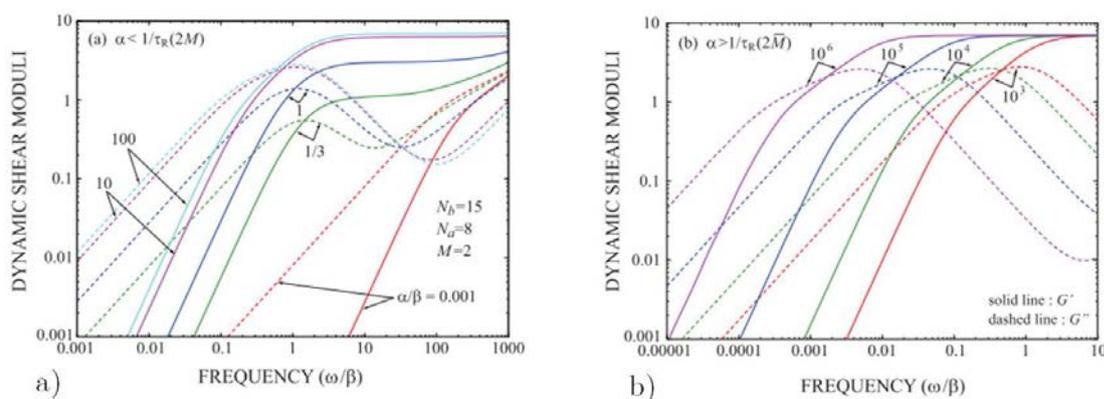


FIGURE 5.19: Spectres rhéologiques obtenus après résolution du modèle d'Indei dans deux conditions : a) α est inférieur au taux de relaxation d'une sous-chaîne de longueur deux fois supérieure à la distance moyenne entre groupes, b) le cas contraire. (figures extraites de [98]).

La figure 5.19a présente le cas où le taux d'association des groupes α est inférieur au taux de relaxation d'une sous-chaîne de longueur deux fois supérieure à la distance moyenne entre groupes, M . Les différentes courbes reflètent les différents rapports entre le taux d'association et le taux de dissociation des groupes. Si ce rapport est grand, nous retrouvons alors la forme donnée par le modèle de Semenov si j est supérieur à 10^{-3} . Quand ce rapport, $\frac{\alpha}{\beta}$, vaut 1, le domaine entre le croisement des modules jusqu'aux très basses fréquences suit parfaitement le modèle de Maxwell (non montré ici). Pour des valeurs plus faibles, le spectre tend vers un profil de type Rouse pur.

La figure 5.19b montre le cas où le taux d'association est plus élevé que le taux de relaxation d'une sous-chaîne : dans ces conditions, les groupes qui se détachent n'ont plus le temps de relaxer toutes les contraintes qu'ils ont accumulées avant de se faire recapturer. Dans ce cas, modifier $\frac{\alpha}{\beta}$ n'a aucun effet sur le module hautes fréquences. Sur ces courbes, nous remarquons bien trois régions comme dans le modèle de Semenov : à hautes fréquences un plateau élastique superposé à une loi de puissance du G'' , à fréquences intermédiaires un régime de croisement des modules mais avec un aplatissement de G' et G'' , puis un régime terminal à basses fréquences avec les lois de puissance du modèle de Maxwell.

Une augmentation du nombre de groupes par chaîne fait croître le module au plateau, rallonge la dynamique et surtout élargit le régime intermédiaire. Ce dernier est nommé régime de "Rouse associatif" par les auteurs.

Comme résumé sur la figure 5.20, il y a trois principaux temps qui régissent l'ensemble du spectre fréquentiel :

- $\tau_R(M)$ représente le temps de Rouse d'un segment entre deux groupes.

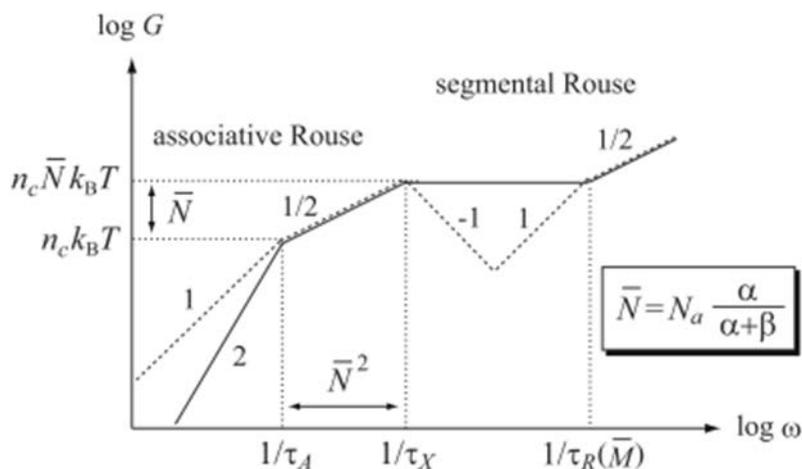


FIGURE 5.20: Représentation schématique des modules dynamiques pour des polymères associatifs complémentaires avec $\frac{\alpha}{\beta} \gg 1$. (figure extraite de [98])

- τ_X , appelé "temps de relaxation du réseau", est équivalent à l'intervalle de temps durant lequel un groupe associé revient à sa position d'équilibre grâce à une ou plusieurs étapes de dissociation.
- τ_A est le temps durant lequel le centre de gravité d'une chaîne se déplace sur une distance correspondant à son rayon : c'est le temps de relaxation diffusif d'une chaîne entière (comme dans le modèle de Semenov).

τ_A correspond donc à ce qui est couramment appelé le temps terminal de relaxation : c'est le temps caractéristique le plus long, qui précède le régime terminal composé des lois d'échelles $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$.

De manière intéressante, le modèle d'Indei permet de retrouver la loi de "Rouse collante" de Rubinstein & Semenov pour le temps terminal τ_A :

$$\tau_A \sim \tau_X \cdot \bar{N}^2 \quad (5.20)$$

$\bar{N} = N_a \frac{\alpha}{\alpha + \beta}$ est le nombre moyen de groupes associés par chaîne, N_a étant le nombre total de groupes par chaîne. τ_X est lui-même proportionnel à un temps microscopique liée au temps de vie des fonctions associées. Ce résultat est aussi similaire à l'équation (5.13) : le point commun de ces modèles est bien la diffusion "collante" des groupes le long des chaînes, initialement postulée par Rubinstein & Semenov. Dans les théories présentées ci-dessus, les polymères ne sont pas considérés comme étant enchevêtrés. Dans le cas contraire, c'est sans doute la théorie de la reptation collante [94] (*sticky reptation*), qui conviendrait le mieux pour décrire la dynamique.

Ce qu'il faut surtout retenir de cet intermédiaire théorique, c'est que pour des polymères à associations binaires sans possibilité de liaison intra-chaînes, la théorie prévoit l'apparition

d'un régime rhéologique particulier appelé "Rouse associatif" et que le temps terminal marquant la fin de ce régime est proportionnel au carré du nombre moyen de groupes associés par chaîne.

5.3 Confrontation expériences-modèles et discussion

5.3.1 Comparaison des spectres visco-élastiques

Application du modèle de Semenov

Les paramètres moléculaires utilisés et leurs valeurs ont été listés dans la partie 5.2.2. Nous rappelons que seulement deux paramètres d'ajustement sont nécessaires dans le modèle de Semenov : l'énergie d'activation ϵ_a et un volume d'interaction entre groupes complémentaires $v_j = j \cdot v_1$ (j est, plus exactement, le paramètre ajustable). Il faut noter que nous faisons une approximation par rapport au modèle afin de modéliser au mieux nos données : ici la valeur de G_0 qui est injectée dans les équations (5.16) et (5.17) ne provient pas de l'équation (5.9) mais est extraite des données expérimentales. Ceci permet de réduire les incertitudes liées à la mauvaise connaissance de certains paramètres. Mentionnons que ce G_0 ne correspond pas exactement au module au plateau à très hautes fréquences : la fonction mathématique qui multiplie G_0 dans les équations (5.16) et (5.17) tend vers 2 quand s_m est très grand ; pour $s_m \simeq 10$, ce facteur descend à 1,8. Nous procédons ainsi pour l'ajustement car les valeurs de modules calculées via l'équation (5.9) impliquent des valeurs de p qui ne permettent pas de reproduire la forme des modules dynamiques.

La comparaison entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux, pour un mélange à 2 wt% dans l'eau pure à $pH = 4,5$ et dans $[NaOH] = 0,1 M$ à $pH = 12,8$, est montrée dans la figure 5.21.

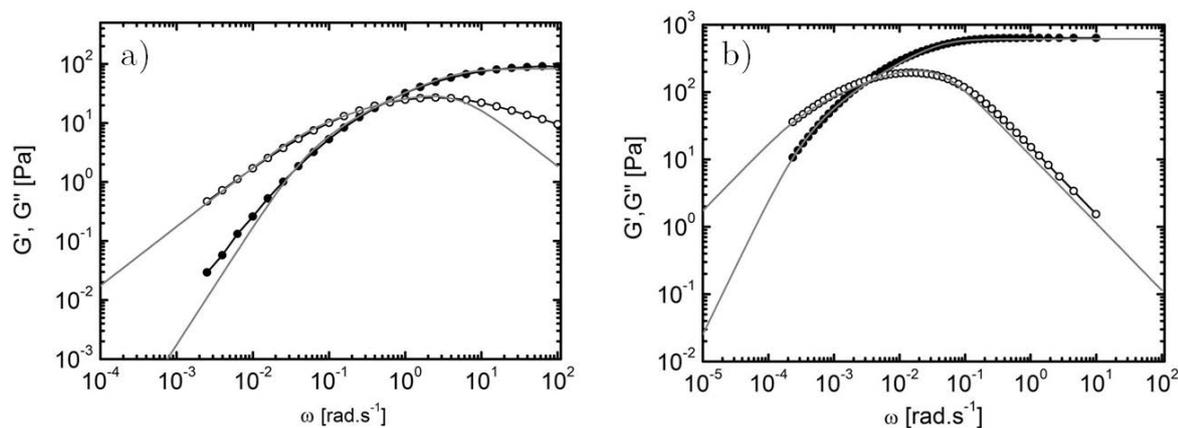


FIGURE 5.21: Comparaison des résultats expérimentaux et du meilleur ajustement du modèle pour la rhéologie linéaire d'un mélange à 2 wt% : a) dans de l'eau pure à $pH = 4,5$, b) dans $[NaOH] = 0,1 M$ à $pH = 12,8$.

Les données expérimentales de la figure 5.21a proviennent d'un balayage en fréquences et

celles de la figure 5.21b d'une relaxation de contrainte, transformée en modules dynamiques selon la méthode présentée au chapitre 2. Force est de constater que le modèle reproduit bien le spectre mécanique de notre système de polymères à associations complémentaires, avec seulement deux paramètres ajustables. Par comparaison, un modèle de Maxwell à deux modes (donc à 4 paramètres ajustables : 2 modules, 2 temps) ne reproduit pas aussi bien la dynamique que le modèle de Semenov.

A partir des données de spectroscopie de fluorescence/RMN du bore, nous pouvons obtenir une évaluation de ϵ , via la relation :

$$K = N_A \cdot v_0 \cdot \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (5.21)$$

Pour les gels dans l'eau pure, nous trouvons une très faible énergie d'association : $\epsilon \simeq 0,06 kT$. Une telle valeur conduit aux paramètres suivants du modèle :

C [wt%]	ϵ_a [kT]	j
4	24,6	0,0095
3	23,5	0,005
2	22,4	0,003
1,5	21,3	0,003
1,2	21	0,002

TABLE 5.1: Valeurs des paramètres ajustables du modèle de Semenov, appliqué à des mélanges à différentes concentrations dans l'eau pure.

Plus la concentration est élevée, plus l'énergie d'activation est grande : un groupe associé mettra d'autant plus de temps à relaxer la contrainte qu'il porte, si de nombreux partenaires potentiels se trouvent à sa portée et que la contrainte n'a pas le temps de relaxer entre deux échanges. Le paramètre de volume d'interaction des groupes renormalisé, dont la variation avec la concentration suit celle de j , est moins évident à appréhender. Dans le cas du gel dans $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$), nous ne pouvons mesurer aisément la constante de complexation. En extrapolant les résultats de RMN du bore, nous pouvons néanmoins essayer de faire une évaluation assez grossière de K et donc de ϵ : $K \simeq 8 L.mol^{-1}$ et $\epsilon \simeq 4,7 kT$. Ainsi nous trouvons : $\epsilon_a = 20,4 kT$ et $j = 0,003 kT$. Le paramètre j , qui détermine principalement la forme des courbes, ne change pas entre les deux échantillons à 2 wt% aux pH différents, alors que l'énergie d'association globale, $1,5\epsilon + \epsilon_a$, augmente à plus forts pH.

Plus la concentration en polymères est forte, plus la forme des courbes s'éloigne d'un modèle de Maxwell et plus j , ou v_j , augmente. La figure 5.22 montre la polyvalence du modèle, qui n'est clairement pas un simple ersatz de Maxwell. Une séparation très nette entre le régime terminal et le plateau du module élastique s'étend sur plusieurs décades.

Le fait que nous ne puissions pas utiliser le modèle de Semenov dans sa totalité (*ie.* via l'usage de la formule (5.9) pour la prédiction du module au plateau) limite cependant la

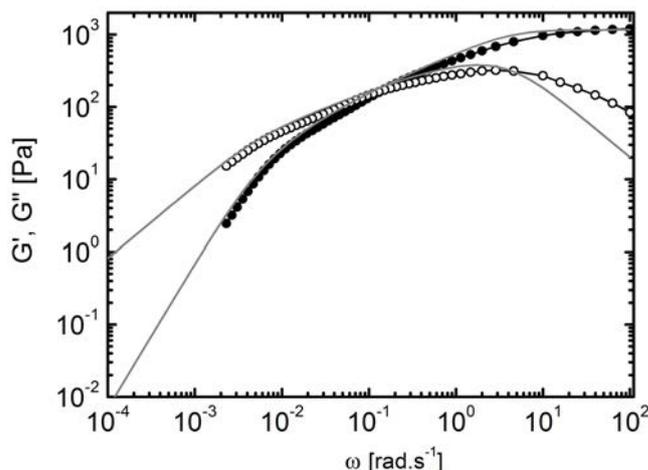


FIGURE 5.22: Comparaison des résultats expérimentaux et du meilleur ajustement du modèle pour la rhéologie linéaire d'un mélange à 4 wt% dans de l'eau pure.

comparaison entre les résultats du modèle et nos données. Ceci pourrait s'expliquer par les hypothèses assez fortes que le modèle nécessite. Le modèle de Semenov considère en effet des polymères identiques, monodisperses, neutres, avec un taux de fonctions proche, ce qui n'est pas le cas de notre système. De plus, les valeurs de nombreux paramètres moléculaires ne sont pas disponibles pour notre système. Ces différences pourraient expliquer l'inadéquation de l'équation (5.9) pour calculer le module hautes fréquences. La structure des points de jonction et du réseau est certainement plus complexe que celles décrites dans les figures 5.11 et 5.14.

Malgré cela, le modèle reproduit bien la rhéologie linéaire de nos systèmes, notamment dans la zone de croisement des modules avant le régime terminal. De ce que nous savons, c'est la première fois que ce modèle reproduit correctement des données expérimentales d'un système de polymères à associations complémentaires. En effet, dans Semenov *et al.* [170] le modèle est comparé avec les résultats pour des acides hyaluroniques dont une partie est greffée avec des groupements comportant des fonctions cyclodextrine et une autre avec des groupements comportant des fonctions adamantane : aucun accord entre ce modèle et l'expérience n'a pu être établi. Les auteurs attribuent cela à l'existence de temps de relaxation très longs induits par la distribution irrégulière des fonctions greffées le long des chaînes. Ainsi l'association pour certains couples de chaînes est plus forte que pour d'autres : ceci rajoute alors un paysage d'énergies d'activation qui allonge la dynamique. En modifiant le modèle précédent par l'introduction d'une fonction de distribution de L , la distance entre groupes sur une chaîne, ils parviennent alors à modéliser leurs données. Ce prolongement du modèle, bien qu'élégant, a cependant le défaut de rajouter un paramètre d'ajustement et complexifie la compréhension.

Dans nos systèmes, l'introduction de temps plus longs n'est pas nécessaire, bien que la position des fonctions chimiques soit certainement irrégulière. La dynamique particulière observée pour ces acides hyaluroniques à associations complémentaires n'est pas non plus une question de nature chimique du squelette : dans Tarus *et al.* [245], ces mêmes acide hyaluro-

niques greffés avec des fonctions PBA et des fonctions diols montrent des profils de rhéologie linéaire plus proches des nôtres, bien que le régime terminal ne soit pas présenté. Nous pouvons donc intuitivement que la différence avec la dynamique du système dans Semenov *et al.* [170] vienne du type de groupes utilisés : le couple cyclodextrine/adamantane introduit des temps de relaxation très longs probablement à cause d'une distribution de la position de la fonction adamantane à l'intérieur de la cyclodextrine reliée à une distribution d'énergie d'association.

Pour nos systèmes, bien que le modèle le plus "simple" de Semenov décrive bien nos résultats, des différences sont parfois visibles à des fréquences plus hautes au niveau du G'' : à ces fréquences, le modèle commence à montrer ses limites car il ne tient compte que des processus de relaxation les plus longs.

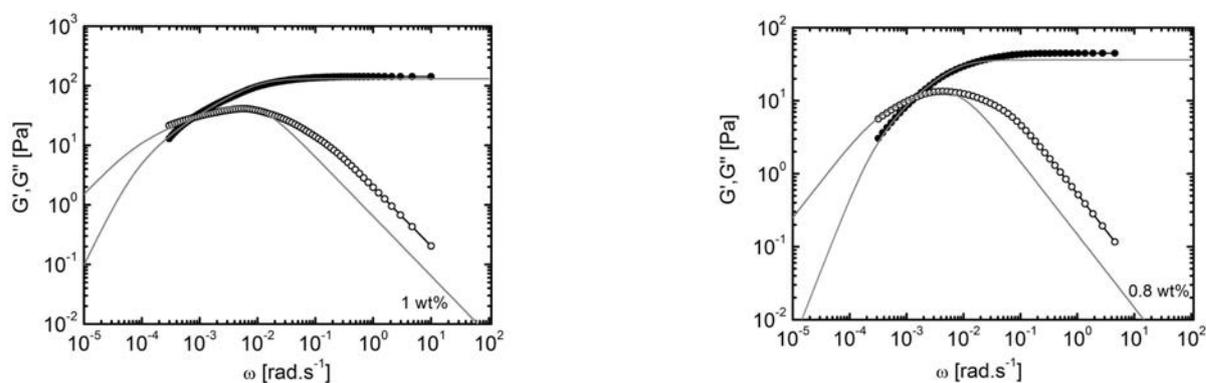


FIGURE 5.23: Comparaison des résultats expérimentaux et du meilleur ajustement du modèle pour la rhéologie linéaire d'un mélange à 1 wt% et 0,8 wt% dans $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$).

D'autres processus, notamment l'impact de la polydispersité, peuvent conduire à un élargissement du G'' , comme observé pour d'autres concentrations (figures 5.3.1 et 5.3.1).

Comparaison qualitative au modèle d'Indei

Sans reprendre tous les calculs d'Indei & Takimoto qui sont complexes et moins faciles à résoudre numériquement que ceux du modèle de Semenov, nous montrons sur la figure 5.24 que les mêmes lois d'échelles que celles de la figure 5.20, du moins à temps long, sont retrouvées.

Le régime intermédiaire entre le plateau élastique et le régime terminal, particulièrement bien visible sur le gel de la figure 5.24, est bien le régime de Rouse associatif décrit par Indei. Pour tous nos échantillons, à la condition qu'ils aient passé le point de gel, nous retrouvons ces mêmes lois de puissance dont l'étendue est plus ou moins importante selon les paramètres physico-chimiques choisis.

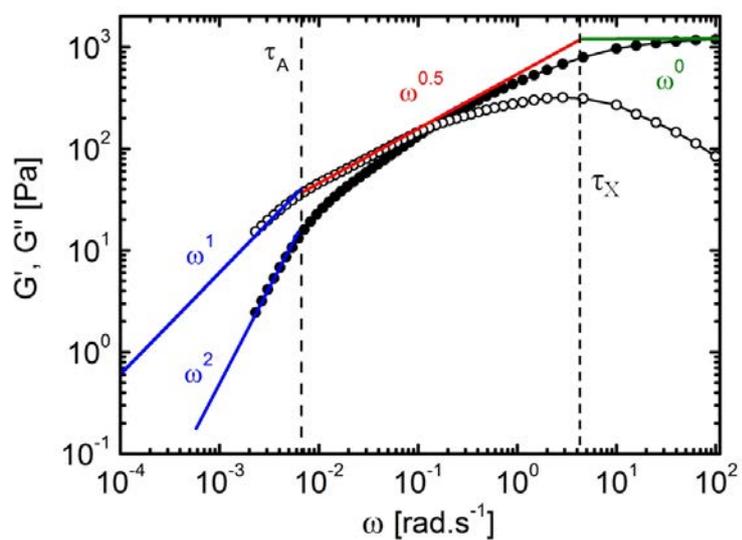


FIGURE 5.24: Spectre visco-élastique d'un mélange à 4 wt% dans l'eau pure. Les lois d'échelles du modèle d'Indei sont indiquées. τ_A est le temps de relaxation terminal.

5.3.2 Concentration en polymère : confrontation expériences/modèle

Au-delà du point de gel, il est possible d'obtenir une mesure de τ_c et G_0 par des expériences de balayage en fréquence présentées dans la partie 5.1.1. Ces valeurs sont reportées sur les graphes 5.25a et b, respectivement pour des solutions dans l'eau pure ou dans $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$).

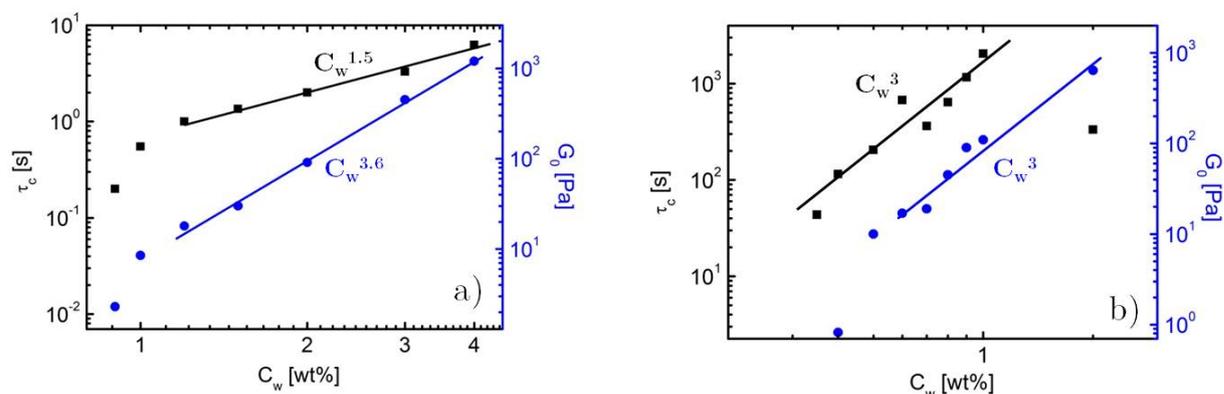


FIGURE 5.25: Temps de relaxation caractéristique et module au plateau à différentes concentrations en polymères a) dans l'eau pure, b) dans $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$).

A des concentrations suffisamment plus élevées que le point de gel, τ_c et G_0 semblent suivre des lois d'échelles : $\tau_c \sim c^{1,5}$ et $G_0 \sim c^{3,6}$ dans l'eau pure, $\tau_c \sim c^3$ et $G_0 \sim c^3$ dans $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$). Cependant, dans la soude, l'évolution du temps caractéristique avec la concentration n'est pas monotone : τ_c décroît avec C_w au-delà de 1 wt%.

Dans le cas des HEUR, les lois trouvées sont : $\tau_c \sim c^{0,66}$ et $G_0 \sim c^2$ [65]. Pour des polymères associatifs téléchéliques de manière générale, ces lois dépendent de la forme du bloc terminal [21] et de la nature chargée ou non de la chaîne [82]. Dans le cas des HASE, l'exposant pour le module peut varier entre 1,4 et 6,5 avec la taille des blocs hydrophobes, de C8 à C20 [58, 89]. De telles lois d'échelles évoquent aussi le comportement des gels colloïdaux pour lesquels l'exposant du module élastique s'établit entre 3,2 et 4,5 [318].

Le modèle de Semenov prédit lui une dépendance du module avec le carré de la concentration en polymères. L'écart que nous observons par rapport à ce modèle pourrait être expliqué par le caractère polyélectrolyte des chaînes de HP-g-PB qui déterminerait la forte dépendance du module avec la concentration que nous constatons, ce qui a déjà été observé pour des polyélectrolytes téléchéliques associatifs [50].

Sur la figure 5.25, la variation de la dynamique avec la concentration n'est abordée que de manière partielle car celle-ci n'est décrite qu'à travers le temps caractéristique τ_c . Pour mieux visualiser la dynamique complète, il est possible d'utiliser les spectres de relaxation temporels.

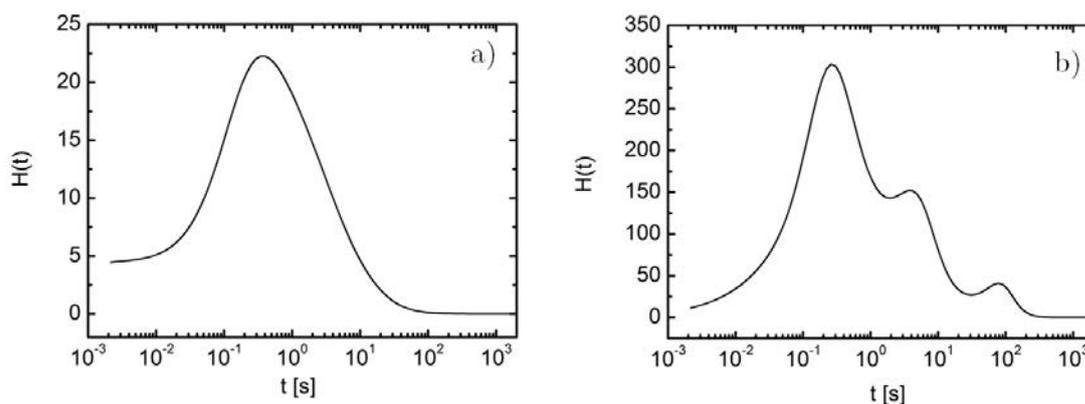


FIGURE 5.26: Spectre temporel de relaxation dans l'eau pure à $pH \simeq 4,5$: a) $C_w = 2 \text{ wt}\%$, b) $C_w = 4 \text{ wt}\%$; paramètre de régularisation $\alpha = 10^{-3}$.

La dynamique est allongée aux plus hautes concentrations avec l'apparition d'un pic vers 100 s pour $C_w = 4 \text{ wt}\%$ qui n'existe pas pour $C_w = 2 \text{ wt}\%$. Celui-ci traduit le régime terminal à temps long, observable sur la figure 5.1. Il faut noter que le pic large de la figure 5.26a a une largeur temporelle similaire aux deux pics à temps courts de la figure 5.26b. Cette séparation du massif large en deux pics peut traduire une meilleure séparation des différents processus de relaxation. L'augmentation de la concentration en polymères ne provoque donc pas un décalage du spectre temporel mais le modifie en rajoutant un pic à temps longs. *In fine*, nous retrouvons les trois temps caractéristiques décrits par le modèle d'Indei sur la figure 5.24.

En conclusion, le modèle de Semenov permet de bien reproduire la forme des spectres visco-élastiques mais ne permet pas correctement de rendre compte des lois d'échelles avec la concentration en polymère.

5.3.3 Activation thermique

Quand des processus de relaxation ont la même dépendance en température, le principe de superposition temps-température [256,319] peut s'appliquer. En déplaçant horizontalement et verticalement les courbes de balayage en fréquences faites à différentes températures, nous pouvons alors, si la superposition s'applique, construire une courbe maîtresse dans une gamme temporelle plus large que pour chaque mesure individuelle. C'est ce que nous avons fait avec les données de la figure 5.6; le résultat apparaît en figure 5.27.

La superposition fonctionne bien à basses fréquences, autour du régime terminal. A hautes fréquences, la superposition n'est plus valable : d'autres processus apparaissent, comme la relaxation Rouse de type segmental, avec différentes dépendances vis-à-vis de la température. Les coefficients de translation horizontale, a_T , et verticale, b_T sont rapportés dans l'encart de la figure 5.27. a_T varie exponentiellement avec l'inverse de la température, alors que b_T décroît lentement. Ce dernier inclut une faible contribution entropique à l'augmentation du module avec la température et une forte contribution enthalpique provenant du caractère exothermique

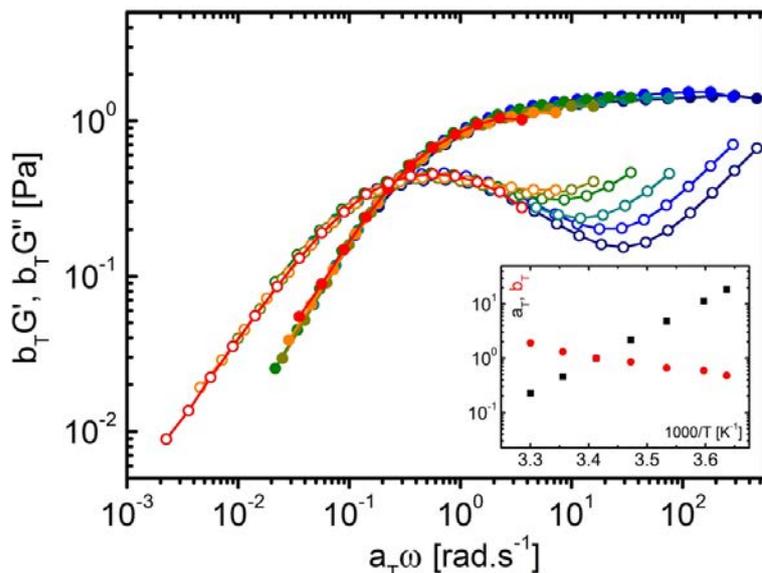


FIGURE 5.27: Superposition temps-température des données de la figure 5.6. Insert : coefficients de translation horizontale et verticale en fonction de $1000/T$.

de la réaction diol/acide boronique, qui conduit à une diminution globale des modules avec la température.

La figure 5.28a montre l'évolution du temps caractéristique en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons à différents pH et différentes concentrations. Les profils obtenus sont Arrhéniens, c'est-à-dire qu'ils suivent une loi du type :

$$\tau_c = \tau_{c_0} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.22)$$

Il est intéressant de remarquer que les pentes, qui traduisent l'énergie d'activation E_a de l'échantillon, sont très proches : $E_a \simeq 90 - 110 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les échantillons PVA 0,45 wt%/HP-g3%-PB 0,45 wt%/NaOH 0,1 M ($pH = 12,8$), PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/NaOH 5.10^{-3} M ($pH = 9,4$) et PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/NaOH 0.1 M ($pH = 12.8$).

Ceci semble nous indiquer l'indépendance de l'énergie activation par rapport à la température ou la concentration en polymères : cela a déjà été observé dans le système hydroxypropyl guar/borax par Kesavan et Prud'homme [230], à la différence que, dans leur cas, non seulement les énergies d'activation mais aussi les valeurs de τ_c sont similaires pour différents pH. L'énergie d'activation thermique est sensée être liée aux énergies de liaison, ϵ , et énergie d'activation, ϵ_a , du modèle de Semenov par :

$$E_a = (1,5\epsilon + \epsilon_a)kT \quad (5.23)$$

Via la superposition temps-température, nous trouvons des énergies d'activation thermique entre 45 et 55 kT , c'est-à-dire des valeurs environ deux fois plus grandes que ce que nous de-

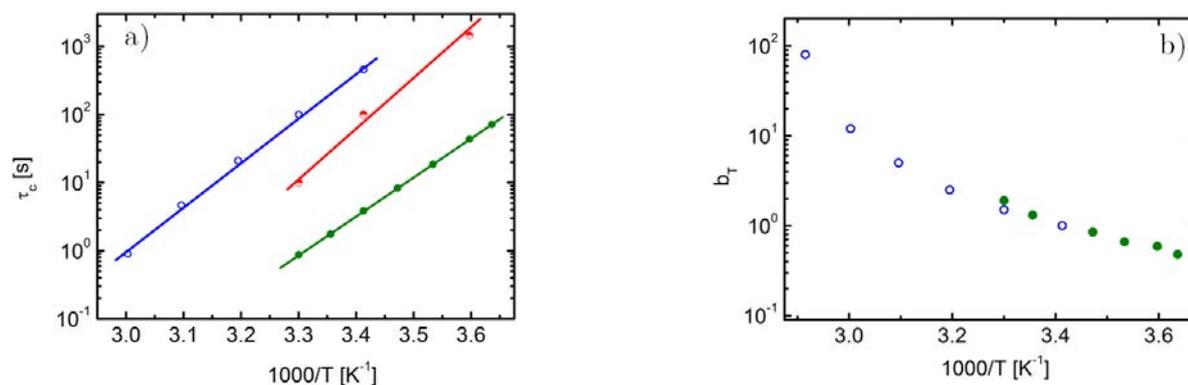


FIGURE 5.28: a) Temps de relaxation caractéristique en fonction de $1000/T$ pour PVA 0,45 wt%/HP-g3%-PB 0,45 wt%/NaOH 0,1 M ($pH = 12,8$) en bleu sur le graphe, PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/NaOH $5 \cdot 10^{-3}$ M ($pH = 9,4$) en vert sur le graphe, PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/NaOH 0,1 M ($pH = 12,8$) en rouge sur le graphe. b) Coefficient de translation verticale b_T pour PVA 0,45 wt%/HP-g3%-PB 0,45 wt%/NaOH 0,1 M et PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/NaOH $5 \cdot 10^{-3}$ M, en fonction de $1000/T$.

vriions trouver d'après la formule précédente, à l'aide des résultats des ajustements des données rhéologiques. Ceci traduit également les limites du modèle de Semenov dans le cadre de l'étude de notre système.

La figure 5.28b quant à elle montre la superposition des coefficients b_T pour différents échantillons. Les mesures ont été faites à des températures adéquates pour effectuer au mieux la superposition temps-température, en fonction de l'échantillon. Les mélanges PVA 0,45 wt%/HP-g3%-PB 0,45 wt%/NaOH 0,1 M ($pH = 12,8$) et PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/NaOH $5 \cdot 10^{-3}$ M ($pH = 9,4$) voient leur coefficient b_T se recouvrir dans la gamme de température commune. En revanche, les données de PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/NaOH 0,1 M ($pH = 12,8$) ne se superposent pas aux données précédentes (non montré) : l'action de la température sur le module dépend des concentrations en polymère et de la concentration en soude.

5.4 Construction d'une approche microscopique/macrosopique

Le mérite essentiel des modèles présentés plus haut est de mettre en évidence l'importance d'un mode Rouse associatif dans la dynamique de nos gels covalents réversibles. Le modèle de Semenov fournit une représentation semi-qualitative des spectres visco-élastiques en bon accord avec nos mesures. Cependant il souffre de la présence de nombreux paramètres microscopiques difficiles à évaluer avec précision et il ne rend pas compte des lois d'échelles qui caractérisent l'évolution de τ_c et G_0 avec la concentration en polymère.

Dans cette partie nous allons adopter une approche différente pour montrer que les variations du temps de relaxation terminal avec le pH peuvent être prédites de façon simple.

La figure 5.29 regroupe les temps de relaxation terminaux τ_A mesurés pour différents échantillons, dans une gamme restreinte de concentrations, avec des contenus en soude variant entre $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$) et $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$).

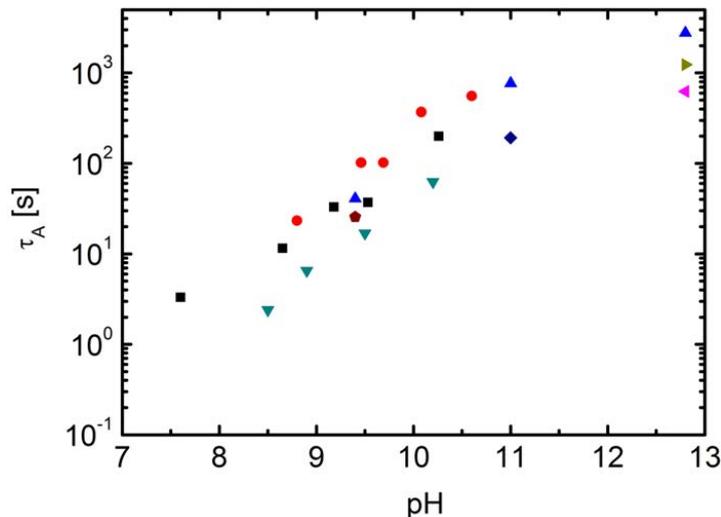


FIGURE 5.29: Temps terminal de relaxation τ_A en fonction du pH pour différents échantillons (un par couleur) pour des concentrations en polymères entre 0,4 wt% et 0,8 wt% et des concentrations en soude entre $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$) et $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$).

Un profil général se dessine : le temps de relaxation terminal augmente fortement avec le pH; cette augmentation semble ralentir à plus hauts pH. La dispersion verticale des valeurs peut globalement s'expliquer par les différences de concentration en polymère entre les échantillons, à l'aune des résultats de la section précédente. L'effet de la concentration est négligé dans la suite. Cet allongement du temps de relaxation rhéologique est certainement lié au ralentissement de la cinétique de la réaction diol/acide boronique avec le pH, comme décrit dans la littérature sur de petites molécules [295, 320]. Cependant, comme nous l'avons mentionné plusieurs fois au cours de ce manuscrit, la dynamique moléculaire des associations ne contrôle pas à elle seule la réponse rhéologique, macroscopique.

Nous construisons maintenant une relation microscopique/macroscopique sur la base de l'influence du pH sur l'association diol/acide boronique. Cette relation inclut d'une part l'utilisation d'une loi rhéologique de Rouse associative, et d'autre part le lien entre les temps microscopiques et les constantes physico-chimiques.

D'après les modèles de Semenov et d'Indei, nous postulons que le temps de relaxation le plus long dans notre système de polymères associatifs suit la relation suivante :

$$\tau_A \sim \tau_{micro} \cdot N_{assoc}^2 \quad (5.24)$$

τ_{micro} est le temps moyen de formation d'un ester boronique à partir d'un acide boronique et un diol, et N_{assoc} le nombre de groupes associés par chaînes de HP-g-PB. La relation (5.24) est une loi de Rouse associative, en accord avec les résultats des deux modèles décrits plus hauts. Précisons maintenant cette formule.

τ_{micro} ne peut pas être déterminé facilement dans notre système ; à la place, nous reprenons des données de la littérature sur le système propylène glycol/acide phénylboronique [320], des fonctions qui sont proches des diols aliphatiques du PVA et de l'acide 3-acétamidophénylboronique de notre système. Le calcul de τ_{micro} passe par l'évaluation de la constante cinétique globale, k_{obs} , de la réaction diol/acide boronique comme déterminée dans [295]. Ainsi :

$$\tau_{micro} = \frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{(k_1 + k_3 K_a^B [H^+]^{-1}) C_D / (1 + K_a^B [H^+]^{-1}) + k_{-1} [H^+] + k_{-3}} \quad (5.25)$$

k_1 , k_{-1} , k_3 et k_{-3} sont des constantes cinétiques de différentes étapes élémentaires du mécanisme réactionnel proposé par les auteurs, K_a^B est la constante d'acidité de l'acide boronique ; C_D dénote la concentration initiale en fonction diols. La constante cinétique globale k_{obs} est dite de pseudo premier ordre : nous faisons l'hypothèse d'un excès de fonctions diols par rapport aux fonctions acides boroniques. Les valeurs données par l'étude du système propylène glycol/acide phénylboronique sont : $k_1 = 7,49 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 5,57 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 8,82 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{-3} = 1,25 \text{ s}^{-1}$. Nous choisissons de prendre $K_a^B = 10^{-8.6} \text{ M}^{-1}$ qui est la constante d'acidité du 3-AcPBA.

Pour la deuxième partie de l'équation (5.24), le terme au carré ne peut pas juste être le nombre total de monomères, auquel cas cela reviendrait à une loi de Rouse classique. Il faut en effet considérer que seuls les monomères impliqués dans des associations jouent un rôle dans la construction du temps terminal. De plus, les fonctions acide boronique sont en défaut par rapport aux fonctions diols, donc la dynamique est majoritairement contrôlée par les chaînes HP-g-PB ; plus exactement, dans un mélange équimassique de polymères, il y a 13,7 fois plus de fonctions diols que de fonctions acide boronique. Ainsi, le terme adéquat est bien le nombre de groupes (ou monomères) associés par chaîne de HP-g-PB :

$$N_{assoc} = \frac{K[diols][PBA] \cdot V \cdot N_A}{N_{HP-g-PB}} \quad (5.26)$$

$[diols]$ et $[PBA]$ sont respectivement les concentrations en diols et en acide boronique non associés ; celles-ci sont calculées via le système d'équations composé de la loi d'action de masse et de la conservation des espèces. *In fine*, nous obtenons :

$$[PBA] = \frac{-(1 + K(C_D - C_B)) + \sqrt{(1 + K(C_D - C_B))^2 + 4C_B K}}{2K} \quad (5.27)$$

La concentration en diols libres est donc $[diols] = [PBA] + (C_D - C_B)$, C_B étant la concentration initiale en fonctions acide boronique. Pour la comparaison avec les données expérimentales, nous nous plaçons dans le cas d'une concentration totale en polymères de $C_w = 0,6 \text{ wt}\%$ pour un mélange équimassique. Cela revient à une concentration molaire initiale en fonctions

diols de $C_D = 0,03 M$ et $C_B = C_D/13,7 = 2,2 \cdot 10^{-3} M$.

Le numérateur de (5.26) donne la concentration en esters boroniques, via la loi d'action de masse. $N_{HP-g-PB}$ est le nombre moyen de chaînes de HP-g-PB dans l'échantillon de volume V : $N_{HP-g-PB} = \frac{CVN_A}{M_n/M_{mono}}$, avec C la concentration molaire en monomères de HP-g-PB (donc $C = C_B/Z$, avec Z le taux de greffage en acide boronique), M_n la masse molaire moyenne en nombre du polymère et M_{mono} la masse molaire moyenne d'un monomère. Le numérateur donne le nombre total de monomères dans V et le dénominateur le nombre moyen de monomères par chaîne.

Pour quantifier l'évolution de K avec le pH, nous décidons d'ajuster les données obtenues par spectroscopie de fluorescence et RMN du bore (de la figure 3.35) avec un polynôme d'ordre 3 ; l'équation associée est $K = -15,889 + 7,210 \times pH - 1,085pH^2 + 0,0551 \times pH^3$.

Le produit des deux termes τ_{micro} et N_{assoc}^2 selon l'équation (5.24) conduit à la prédiction du comportement du temps de relaxation terminal avec le pH, comme le montre la figure 5.30. La décomposition de celui-ci laisse apparaître un temps "microscopique" qui augmente avec le pH jusqu'à atteindre un plateau, et une contribution des associations multiples à la dynamique qui augmente aussi avec le pH. Le changement de pente du temps de relaxation prédit, autour de $pH = 11$, est principalement dû à la saturation de la cinétique des associations.

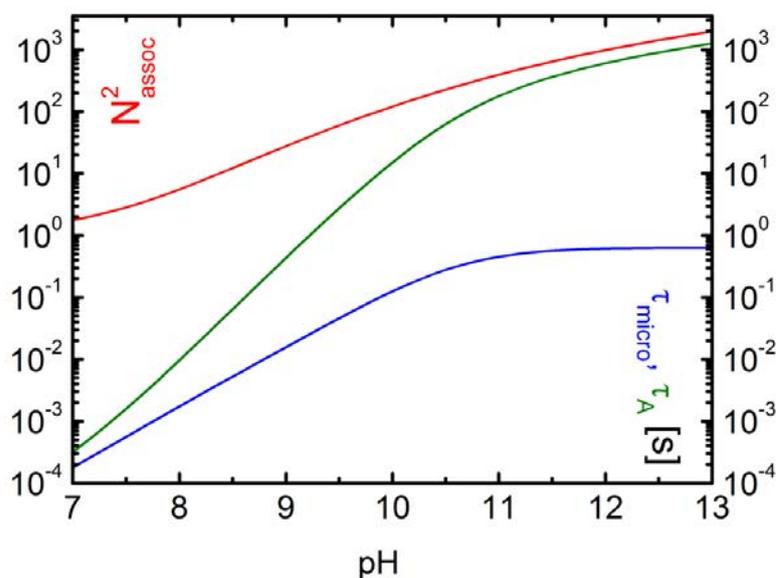


FIGURE 5.30: Décomposition du temps de relaxation terminal τ_A prédit par (5.24) (en vert) en un temps "microscopique" lié à la cinétique des échanges moléculaires (en rouge) et la contribution des associations multiples à la dynamique via le carré de la constante de complexation (en bleu).

Cette prédiction se compare bien avec les données expérimentales sur la figure 5.31. Il

convient de préciser qu'aucun facteur d'ajustement n'a été utilisé. Non seulement les bons ordres de grandeurs des temps de relaxation en fonction du pH sont retrouvés mais la forme de la courbe reproduit aussi le ralentissement de la croissance des temps de relaxation à hauts pH. En pratique, nous avons travaillé avec des expressions en loi d'échelle, il est donc possible qu'un préfacteur intervienne mais dont nous ne tenons pas compte.

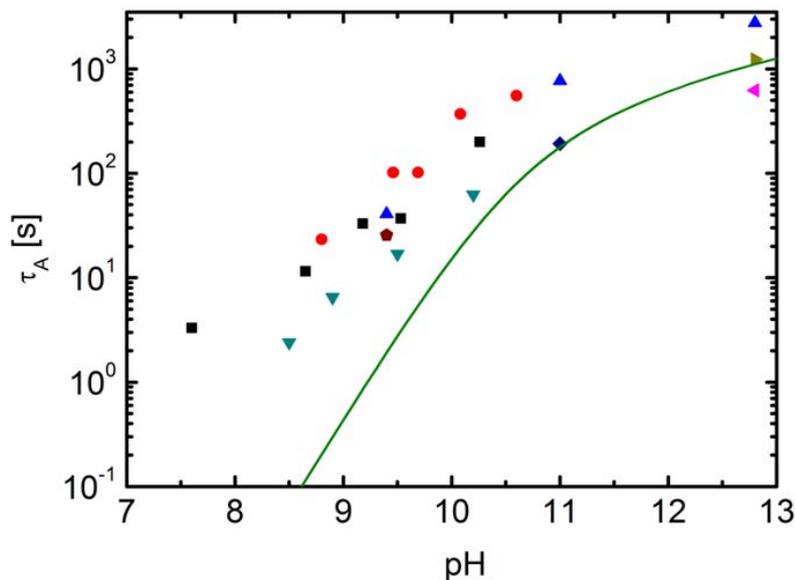


FIGURE 5.31: Temps de relaxation terminal τ_A en fonction du pH, expériences et ajustement d'après le modèle utilisé.

La figure 5.31 constitue le résultat majeur de ce chapitre : nous parvenons en effet à reproduire le profil du temps de relaxation en fonction du pH, en ayant à la fois pris en compte des données de cinétique et thermodynamique moléculaires et un concept rhéologique (mode de Rouse associatif).

Mentionnons qu'au dessus de $pH = 11$, la constante d'association est extrapolée car la RMN du bore ne nous permet pas de l'évaluer sans ambiguïté. Ceci a sans doute un faible impact sur la prédiction du temps de relaxation à hauts pH, mais le ralentissement de la dynamique est ici majoritairement dominé par le plateau du temps de la cinétique.

Cette adéquation entre la prédiction et les données confirme la pertinence du concept de mode de Rouse associatif dans le cadre de notre système. De plus, le fait que le module élastique dépende peu du pH s'explique aussi par des points de jonction impliquant plus de deux chaînes et plusieurs groupes, comme dans le modèle de Semenov. En effet, même si un abaissement du pH réduit le nombre de groupes associés, cela ne fait pas forcément diminuer le nombre de jonctions ; cela affecte seulement leur "force" et donc leur dynamique.

L'activation du temps de relaxation de polymères associatifs par un paramètre moléculaire

rappelle les travaux fondateurs d'Annable *et al.* [65] (cf. chapitre 1) sur l'activation de la dynamique des HEUR en fonction de la longueur des chaînes hydrophobes. Une loi Arrhénienne permet de décrire cette activation. Spruijt *et al.* [203] ont eux décrit et modélisé la décroissance du temps de relaxation avec la concentration en sel ajouté dans les coacervats complexes de polyélectrolytes (cf. chapitre 1). Pour ce faire, ils ont également utilisé le concept de mode de Rouse associatif en conjonction, dans leur cas, avec une équation prenant en compte l'effet du sel sur la dynamique des interactions électrostatiques. Ceci montre que cette approche microscopique/macrosopique peut être généralisée à différents systèmes de polymères associatifs portant plusieurs groupes associatifs par chaîne. La complexité supplémentaire à laquelle nous avons dû faire face par rapport à Spruijt *et al.* [203] est que dans notre cas le paramètre d'intérêt, *ie.* le pH joue à la fois sur la cinétique d'association des groupes, et également sur la constante d'association à l'équilibre.

En résumé :

- *les spectres visco-élastiques des gels covalents réversibles sont en bon accord avec la prédiction de Semenov pour les polymères à association complémentaire. De plus, la partie centrale du spectre visco-élastique peut être modélisée par une loi de type Rouse associatif d'après le modèle d'Indei. A notre connaissance, c'est une des premières fois que des données sont comparées, et positivement, aux prédictions de Semenov et al., et d'Indei et al.*
- *l'activation des temps de relaxation par le pH a été identifiée expérimentalement; sa tendance a été reproduite par un calcul tenant compte des données microscopiques (cinétiques, thermodynamiques) et du comportement rhéologique du modèle Rouse associatif.*
- *d'autres paramètres comme la température, le taux de greffage et la force ionique et leur effet sur la visco-élasticité linéaire ont également été étudiés.*

6 Rhéologie non-linéaire des gels covalents réversibles

Sommaire

6.1 Expériences d'écoulement résolues en temps	193
6.1.1 Régime transitoire des réseaux	194
6.1.2 Interprétation de la rhéologie transitoire	196
6.1.3 Discussion	202
6.1.4 Relation force des interactions/rhéologie non-linéaire	203
6.2 Écoulement stationnaire	205
6.2.1 Courbes d'écoulement	205
6.2.2 Relaxations après écoulement	206
6.3 Analyse du rhéo-épaississement	209
6.3.1 Effet de la composition	209
6.3.2 L'influence des forces normales	210
6.3.3 Rhéologie de superposition	211
6.4 Analyse par rhéo-microscopie	214
6.4.1 Introduction à la fracturation des réseaux transitoires	214
6.4.2 Écoulements stables et instables	216
6.4.3 Profils d'écoulement obtenus par rhéo-microscopie	218

Lorsque les solutions concentrées de polymères associatifs (que nous appellerons aussi "gels") sont soumises à de grandes déformations, leur structure est altérée et une réponse non-linéaire est observée. Celle-ci peut se traduire du point de vue macroscopique par des phénomènes connus de durcissement sous déformation, de rhéo-épaississement, de rhéo-fluidification, et des phénomènes plus "exotiques" comme l'augmentation de la contrainte après arrêt du cisaillement. Ces effets seront analysés en détail en lien avec la force des interactions moléculaires, et complétés par une étude en rhéo-microscopie. Celle-ci nous permet d'accéder aux profils de vitesse microscopiques et de caractériser précisément la nature des écoulements.

6.1 Expériences d'écoulement résolues en temps

DANS cette partie, nous étudions le comportement transitoire de la viscosité en réponse à un taux de cisaillement imposé. Cette technique originale, plus communément connue sous le nom de *start-up shear*, a surtout été employée jusqu'à maintenant pour des études pointues sur la caractérisation de la déformation de polymères linéaires ou à architectures plus complexes, non associatifs, en fondu et en solution, sous l'action du cisaillement [259,321–323]. Nous l'appliquons ici à nos solutions concentrées de polymères associatifs, au-dessus de leur point de gel.

6.1.1 Régime transitoire des réseaux

Ces expériences d'écoulement résolues en temps nous permettent d'investiguer la dynamique temporelle des réseaux réversibles lorsqu'ils sont soumis à de fortes déformations. Imposer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pendant une période donnée Δt revient à appliquer une certaine déformation au matériau $\gamma = \dot{\gamma} \cdot \Delta t$. La viscosité, ou la contrainte, transitoire, respectivement $\eta^+(t)$ et $\sigma^+(t)$, est suivie au cours du temps jusqu'à l'atteinte d'un régime stationnaire.

Comportement à pH élevé (interactions fortes)

Nous présentons un premier résultat, en figure 6.1, sur une solution concentrée ($C_w = 0,7$ wt%) à pH élevé ($pH = 12,8$). Dans ces conditions, les interactions diol/acide boronique sont fortes avec une constante d'association, K , de l'ordre de 9 L.mol⁻¹ (cf. partie 3.3.5) et une durée de vie des liaisons, τ_{micro} , proche de $0,6$ s (cf. partie 5.4). Les cisaillements sont imposés en ordre croissant et espacés temporellement entre eux par des relaxations après cisaillement ($\dot{\gamma} = 0$) de même durée.

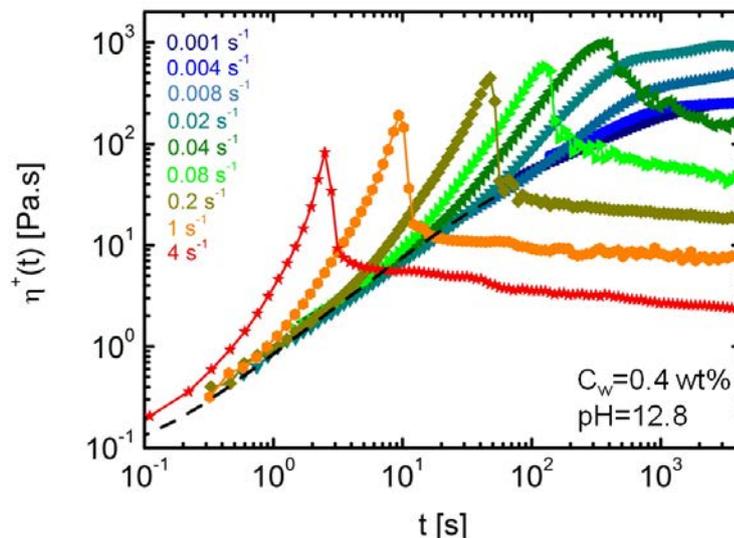


FIGURE 6.1: Viscosité transitoire pour un mélange PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/[NaOH] = 0,1 M ($pH = 12,8$); les taux de cisaillement sont indiqués sur la figure. La courbe noire en pointillés représente la viscosité complexe tracée en fonction de l'inverse de ω (ce qui est donc homogène à un temps).

Trois régimes d'écoulement se distinguent. Pour $\dot{\gamma} < 0,004$ s⁻¹, la viscosité transitoire croît avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante indépendante du taux de cisaillement. Ce plateau correspond au régime linéaire newtonien. Pour $0,004 < \dot{\gamma} < 0,04$ s⁻¹, la viscosité croît encore avec le temps de façon monotone et atteint un plateau, dont la valeur est supérieure à la viscosité newtonienne. Ceci exprime l'existence de rhéo-épaississement. A partir de $\dot{\gamma} = 0,04$ s⁻¹, la viscosité transitoire passe par un maximum et décroît ensuite brutalement pour atteindre un plateau de viscosité dont la valeur est inférieure à la viscosité newtonienne ce qui traduit de la rhéofluidification. La viscosité au plateau, dite permanente ou stationnaire, peut

être stable dans ce régime (comme pour $\dot{\gamma} = 0,2 \text{ s}^{-1}$) ou varier de manière erratique autour d'une valeur moyenne (comme pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$). A des taux de cisaillement supérieurs à ceux présentés ici, l'échantillon est progressivement éjecté de l'entrefer.

La partie que toutes les courbes ont en commun et qui est superposée à la viscosité complexe correspond au régime linéaire de déformation. Pour $\dot{\gamma} = 0,04 \text{ s}^{-1}$, à temps faibles le gel est dans son régime linéaire de déformation. Puis la viscosité transitoire augmente plus fortement et s'éloigne du régime linéaire : c'est un phénomène de durcissement sous déformation, ou *rhéo-durcissement*. Notons que les pics de viscosité ne sont présents que dans le régime rhéo-fluidifiant.

L'atteinte du régime permanent, particulièrement à bas taux de cisaillement, est longue. Ce temps d'établissement du régime permanent à faibles $\dot{\gamma}$, et donc faibles déformations, est à relier avec le temps de relaxation du même échantillon obtenu en rhéologie linéaire au chapitre 5 ($\tau_A \simeq 1000 \text{ s}$) : l'échantillon ne s'écoule de manière permanente qu'à $t \geq \tau_A$. Pour des $\dot{\gamma}$ grands, le régime permanent est atteint plus rapidement : l'échantillon est sorti du régime linéaire de déformation et semble s'écouler sur des temps largement inférieurs à son temps de relaxation.

Effet de la concentration à pH élevé (interactions fortes)

La figure 6.2 présente l'effet de la concentration en polymères sur les profils transitoires de viscosité.

Outre l'augmentation globale des viscosités avec la concentration, les pics de viscosité transitoire s'atténuent pour des mélanges plus concentrés. L'amplitude des pics de viscosité transitoire sur la figure 6.1, pour $C_w = 0,4 \text{ wt\%}$, s'élève largement au-dessus de l'enveloppe du régime linéaire. Ce phénomène s'amenuise peu à peu avec l'augmentation de la concentration en polymère (cf. figure 6.2). A $C_w = 2 \text{ wt\%}$, aucun pic de viscosité ne sort du domaine linéaire. Le rhéo-durcissement disparaît donc progressivement avec la concentration. Nous remarquons déjà que le régime rhéo-épaississant disparaît lui aussi à forte concentration.

Effet du pH (interactions variables)

Au chapitre 3, nous avons étudié comment la force des interactions diol/acide boronique, c'est-à-dire à la fois la constante d'association K (facteur thermodynamique) et le temps de vie des associations (facteur cinétique), est contrôlée par le pH. De plus, nous avons vu comment ces paramètres affectent la rhéologie linéaire des solutions de polymères associatifs concentrées (cf. chapitre 5). Le pH, et donc la force des interactions moléculaires, ont un rôle déterminant sur les profils de viscosité transitoire comme le montre la figure 6.3.

Avec la diminution du pH, la hauteur des pics devient moins prononcée. A concentration constante, le rhéo-durcissement quant à lui ne varie pas en intensité : un pic au-delà du régime linéaire est toujours présent à $pH \leq 9,4$ donc pour des interactions diol/acide boronique plus

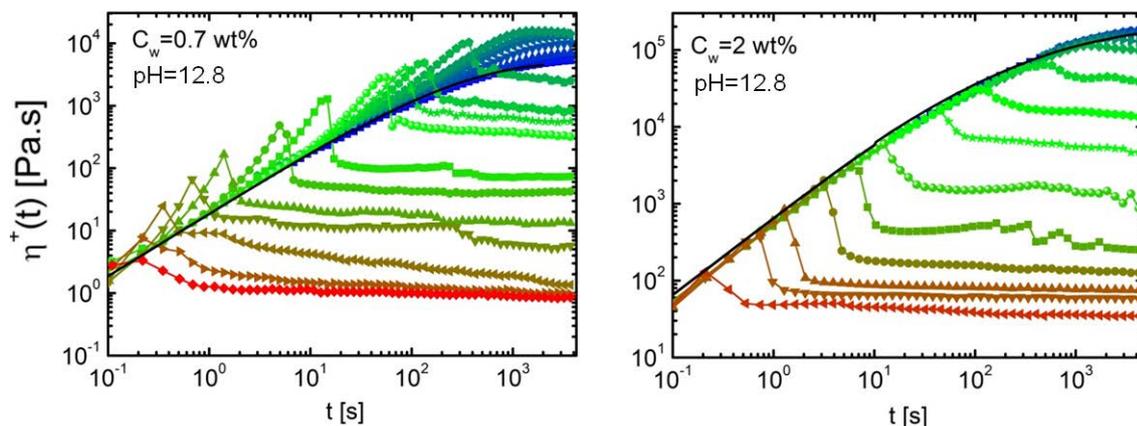


FIGURE 6.2: Viscosité transitoire pour un mélange $PVA/HP-g3\%-PB/[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$) pour $C_w = 0,7 wt\%$ (a), $C_w = 2 wt\%$ (b); les taux de cisaillement ne sont pas les mêmes sur chacune des figures mais ils s'espacent globalement entre $0,0005 s^{-1}$ et $20 s^{-1}$, du bleu marine au rouge. Les courbes noires représentent la viscosité complexe en fonction de l'inverse de ω .

faibles ($K \leq 2 L.mol^{-1}$ et $\tau_{micro} \leq 0,05 s$).

Ces résultats montrent que la concentration en polymères contrôle la présence ou l'absence de rhéo-durcissement, et le pH (donc la force des interactions) contrôle la forme du pic de viscosité. Ainsi, la manière dont varie la viscosité transitoire est liée à la structure et la dynamique microscopique du réseau de polymères associatifs.

6.1.2 Interprétation de la rhéologie transitoire

Retour sur la rhéologie non-linéaire des polymères non associatifs

La présence d'un maximum de viscosité transitoire lors d'expériences de cisaillement résolues en temps est un phénomène bien connu pour les polymères sans caractère associatif en solution et fondu. Dans ce cas, le pic est toujours arrondi et ne s'élève jamais au-dessus de l'enveloppe linéaire [321, 322]. Pour des polymères enchevêtrés, la théorie du tube (*tube theory*) [324] prévoit que ce pic de viscosité soit attribué à l'alignement du chemin primitif (*primitive path*), bien que de récentes simulations [325] montrent aussi l'effet potentiellement non négligeable de l'étirement des chaînes en cisaillement. Dans les fondus de polymères, la valeur théorique de la déformation au maximum du pic, γ_{max} , calculée par Doi & Edwards [326] est proche de 2; expérimentalement cette valeur moyenne est retrouvée [321] mais peut parfois être plus élevée et atteindre ~ 3 . Il faut également souligner que pour les polymères linéaires, γ_{max} est constante sur une certaine plage de taux de cisaillement alors que pour des polymères

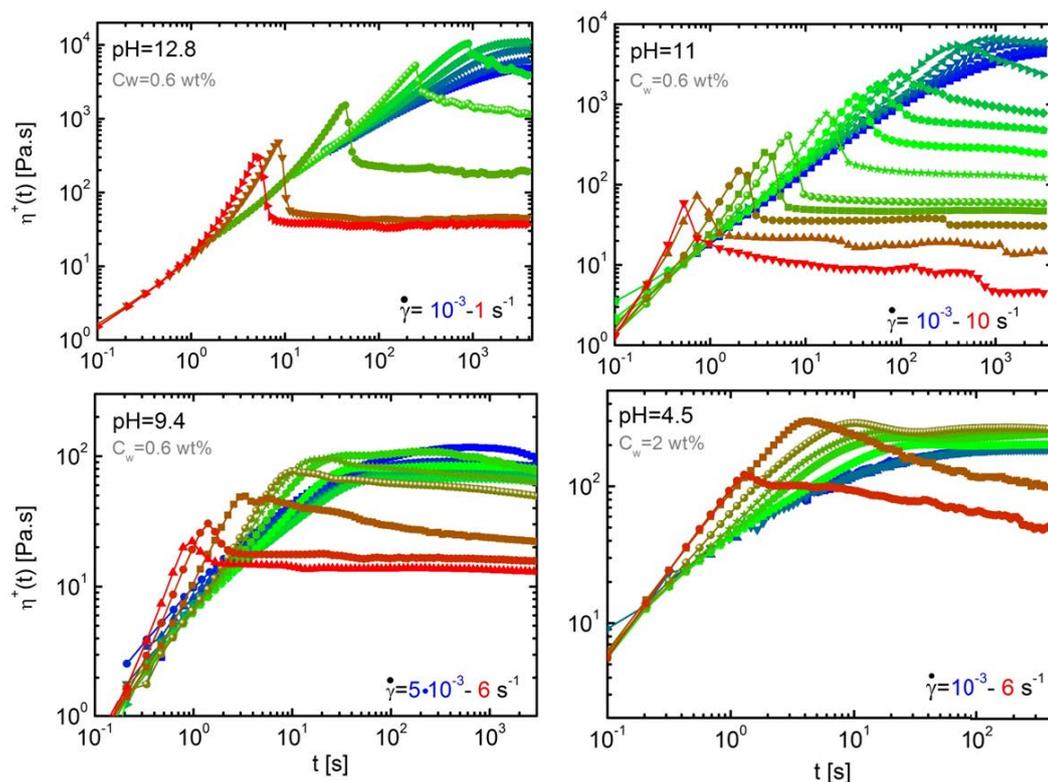


FIGURE 6.3: Viscosité transitoire pour un mélange PVA 0,3 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt% et $[NaOH] = 0,1 M$ ($pH = 12,8$), $[NaOH] = 10^{-1} M$ ($pH = 11$), $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ($pH = 9,4$), et PVA 1 wt%/HP-g3%-PB 1 wt% dans l'eau pure ($pH = 4,5$); les taux de cisaillement ne sont pas les mêmes sur chacune des figures mais augmentent tous du bleu marine au rouge.

à architecture complexe, en étoile ou en peigne par exemple, la déformation au maximum de viscosité augmente constamment avec le cisaillement [259,323].

L'existence de pics de viscosité allant au-delà de l'enveloppe linéaire est révélée par des expériences de déformation extensionnelle. En effet, des polymères linéaires enchevêtrés en fondu, par exemple, présentent un pic de viscosité tel que décrit précédemment lors d'expériences de cisaillement, mais ce pic s'élève largement au-dessus du régime linéaire dans le cas d'une expérience où la déformation est purement extensionnelle, comme le montre la figure 6.4.

A la lumière de ces observations, nous attribuons les pics de viscosité s'élevant au-delà du régime linéaire dans nos polymères associatifs à l'extension des chaînes composant le réseau. Pour appuyer cette interprétation, nous analysons les expériences de cisaillement résolues en temps en fonction de la déformation.

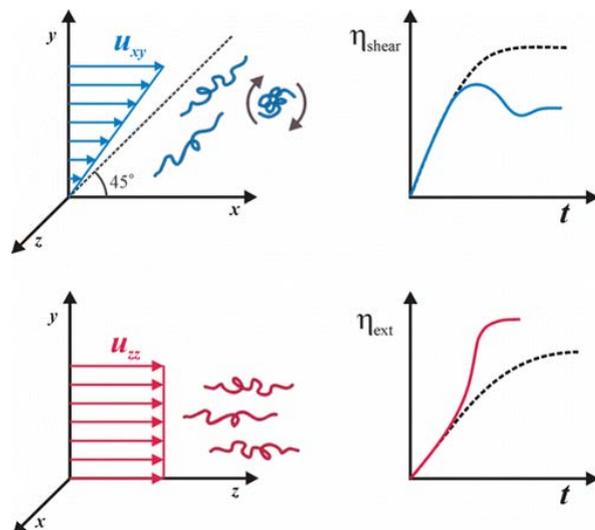


FIGURE 6.4: Schémas de l'écoulement de polymères linéaires en cisaillement (en bleu) et en extension (en rouge). Une représentation schématique de la viscosité transitoire en fonction du temps est également donnée pour les deux types de déformation (extrait de [322]).

Extension maximale des gels

Sur la figure 6.5, nous portons les variations de $\eta^+(t)$ et $\sigma^+(t)$ en fonction de la déformation $\gamma = \dot{\gamma}t$ pour les données de la figure 6.1 (conditions d'association forte).

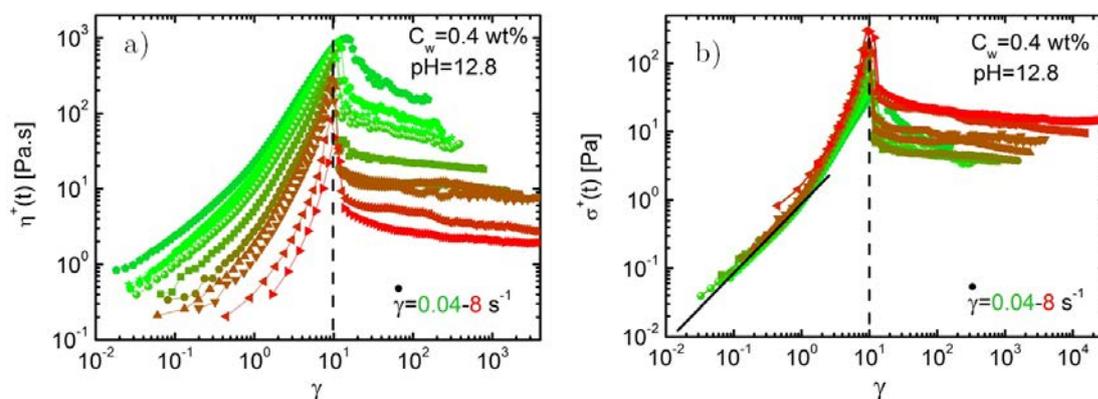


FIGURE 6.5: Résultats de la figure 6.1 pour $\dot{\gamma} > 0,4 \text{ s}^{-1}$ ($C_w = 0,4 \text{ wt}\%$, $pH = 12,8$) mis sous la forme a) viscosité transitoire en fonction de la déformation, b) contrainte transitoire en fonction de la déformation. Les traits pointillés noirs indiquent γ_{max} . Le trait continu noir met en évidence un profil linéaire $\sigma^+ = f(\gamma)$

Sur la figure 6.5a, nous observons que la position des pics de viscosités se superpose pour une valeur particulière de la déformation γ_{max} . Insistons sur le fait que seules les données à des taux de cisaillement pour lesquels le gel est rhéo-fluidifiant sont représentées dans la figure 6.5. Dans ce cas, $\gamma_{max} = 10$, *ie.* 1000% : ces matériaux sont donc fortement déformables. Au-delà de

cette déformation, la viscosité diminue et semble atteindre un régime d'écoulement permanent.

La superposition des données peut être poussée encore plus loin en représentant la contrainte transitoire comme sur la figure 6.5b. Les contraintes à faibles déformations se retrouvent en effet superposées. Dans ce domaine : $\sigma^+ \simeq 0,85 \cdot \gamma$, nous retrouvons le module élastique obtenu en rhéologie linéaire $G_0 \simeq 0,9 \text{ Pa}$. La variation de la contrainte avec la déformation s'éloigne du domaine linéaire aux alentours de $\gamma \simeq 1$.

L'entrée dans le domaine non-linéaire correspond à la limite de l'hypothèse de chaînes gaussiennes. En effet, en s'inspirant du traitement de Hu [327], selon le modèle de chaînes librement jointes (*freely-jointed chains model*) les chaînes ne sont plus gaussiennes si le rapport entre leur taille réelle et leur taille en pleine extension $\frac{R}{n_K l_K}$ est supérieure à 0,33 ; n_K est le nombre de monomères de Kuhn correspondant et l_K la longueur d'un monomère de Kuhn. Appelons r la taille d'un segment entre deux points de jonction. Dans la limite $\gamma \gg 1$, $\frac{r}{r_0} \simeq \gamma$ avec $r_0 = n_K^{0,5} l_K$. Ainsi la limite du domaine d'extensibilité gaussienne s'exprime par :

$$\gamma^* \simeq 0,33 \cdot n_K^{0,5} \quad (6.1)$$

n_K s'obtenant en postulant qu'à γ_{max} , au niveau du pic de viscosité/contrainte, les segments sont totalement dépliés, ie. $r = n_K l_K$. Ainsi pour $\gamma_{max} = 10$, $n_K = 100$. Nous trouvons alors $\gamma^* \simeq 3$. Aux approximations près, cela correspond à l'ordre de grandeur de fin du régime linéaire sur la figure 6.5b. Ainsi la figure 6.5b montre que l'origine des pics de viscosité est l'extension non-linéaire des segments du réseau des gels covalents réversibles.

Effet de la concentration et du pH sur l'extension des gels

Nous discutons ici de l'influence de la concentration en polymère et du pH sur l'extension maximale des gels associatifs. En représentant de nouveau la contrainte transitoire en fonction de la déformation pour certaines données de la figure 6.2, nous constatons sur la figure 6.6b que la déformation au pic de contrainte, γ_{max} , diminue quand la concentration en polymère augmente : la déformation varie de 10 à 1,3 quand C_w varie de 0,4 wt% (cf. figure 6.5) à 2 wt%, dans le cas de mélanges fortement associatifs.

A faibles déformations, les données se superposent avec une droite d'équation $\sigma \sim G\gamma$. Il s'agit du domaine linéaire de déformation. Dans le cas de la figure 6.2, pour le gel à $C_w = 2 \text{ wt\%}$, le domaine linéaire s'étend presque jusqu'aux maximums des pics de contrainte : dans ces conditions de forte concentration en polymère, les segments de chaînes ne subissent pas ou peu d'extension.

La figure 6.7 compare le cas d'un gel à $pH = 12,8$ (fortement associatif) et un gel à $pH = 9,4$ (moyennement associatif) à une même concentration $C_w = 0,6 \text{ wt\%}$.

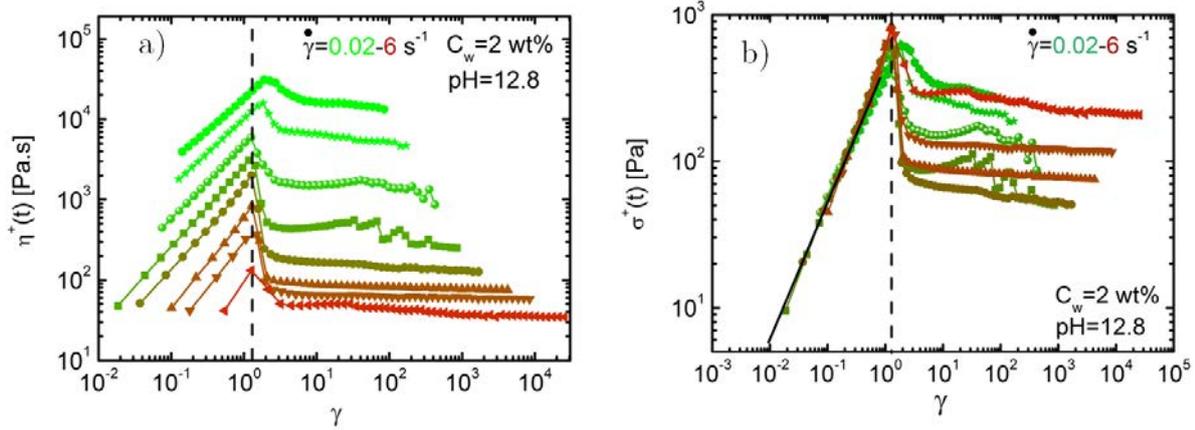


FIGURE 6.6: a) Viscosité transitoire en fonction de la déformation pour le mélange PVA 1 wt%/HP-g3%-PB 1 wt%/[NaOH] = 0,1 M (pH = 12,8) b) Contrainte transitoire en fonction de la déformation pour le mélange PVA 1 wt%/HP-g3%-PB 1 wt%/[NaOH] = 0,1 M (pH = 12,8). Les traits pointillés noirs indiquent γ_{max} . Les traits continus noirs mettent en évidence un profil linéaire $\sigma^+ = f(\gamma)$.

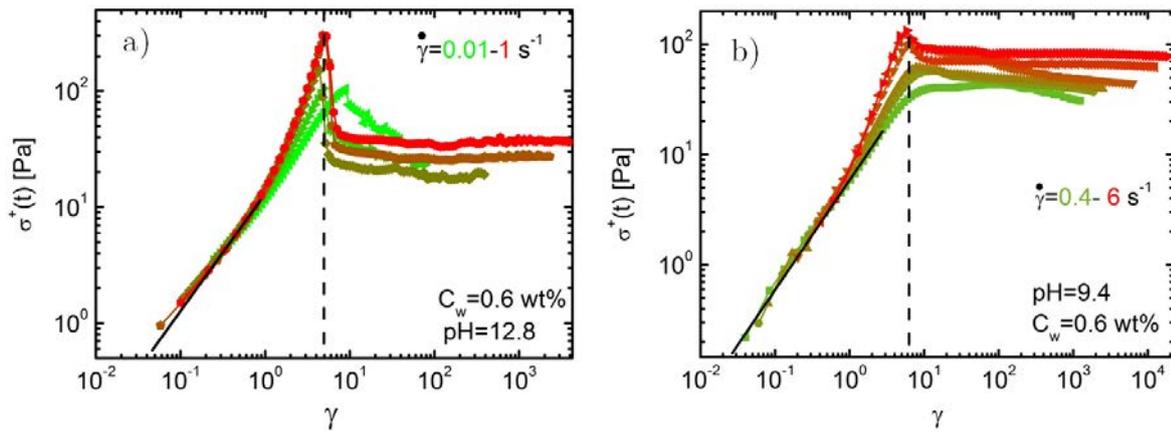


FIGURE 6.7: Contrainte transitoire en fonction de la déformation pour un mélange : a) PVA 0,3 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt% (donc $C_w = 0,6 \text{ wt\%}$)/[NaOH] = 0,1 M (pH = 12,8) ; b) PVA 0,3 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt% (donc $C_w = 0,6 \text{ wt\%}$)/[NaOH] = $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 9,4). Les traits pointillés noirs indiquent γ_{max} . Le trait continu noir met en évidence un profil linéaire $\sigma^+ = f(\gamma)$. Les données brutes viennent de la figure 6.3d

La position de γ_{max} est quasiment identique pour les deux gels à pH différents considérés sur la figure 6.7. En revanche l'amplitude des pics est plus faible à plus bas pH.

Dans le cas d'une faible force d'association (pH acide), les segments étirés peuvent relaxer facilement la contrainte qui leur est imposée via la dissociation des points de jonction qui portent le plus de contraintes. Par contre, dans le cas d'une forte force d'association (pH basique), les points de jonction sont trop résistants et ne peuvent pas se défaire assez rapidement

par rapport au taux de cisaillement qui leur est appliqué : les segments s'étendent jusqu'à leur maximum de déformation puis le matériau dissipe l'énergie qu'il a accumulée en se fracturant.

Nous concluons cette partie sur l'interprétation des expériences de cisaillement résolues en temps en analysant les forces normales développées lors de ces expériences.

Analyse des forces normales

L'application de fortes déformations de cisaillement à ces solutions concentrées de polymères associatifs entraîne en effet l'apparition de forces normales significatives (cf. figure 6.8).

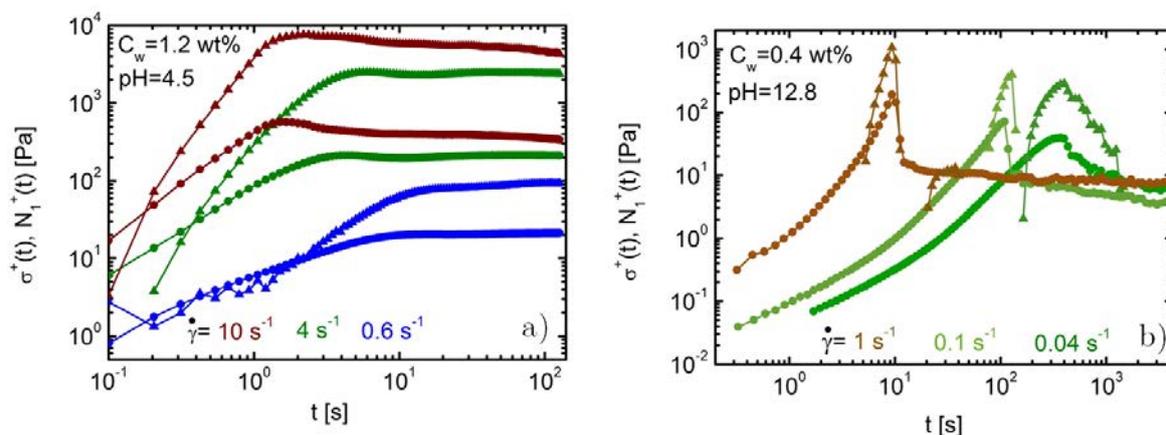


FIGURE 6.8: *Contrainte de cisaillement transitoire $\sigma^+(t)$ (cercles) et première différence transitoire des contraintes normales $N_1^+(t)$ (triangles), pour les échantillons : a) $C_w = 1,2$ wt% dans l'eau à $\text{pH} = 4,5$, b) $C_w = 0,4$ wt% dans $[\text{NaOH}] = 0,1$ M à $\text{pH} = 12,8$.*

Dans le cas d'une faible force d'association (figure 6.8a), la première différence transitoire des contraintes normales, $N_1^+(t)$, devient rapidement supérieure à la contrainte transitoire de cisaillement $\sigma^+(t)$, et le reste jusqu'au bout de l'expérience. Le profil de $N_1^+(t)$ reproduit celui de $\sigma^+(t)$, avec également la présence d'un pic de contrainte normale positionné au même temps que le pic de contrainte de cisaillement. Pour une forte associativité (figure 6.8b), les valeurs de $N_1^+(t)$ sont très faibles avant le pic de viscosité/contrainte. Puis au niveau du pic : $N_1^+(t) > \sigma^+(t)$. Ensuite les contraintes normales décroissent rapidement jusqu'à devenir trop faibles pour la sensibilité du capteur : il s'ensuit d'importantes fluctuations entre des valeurs positives et négatives des contraintes normales.

Quelque soit la force des associations, autour du pic les contraintes normales sont constamment plus élevées que les contraintes de cisaillement : ceci confirme la conformation étendue des segments de réseaux.

Le fait que $N_1^+(t)$ devienne très fluctuant après le pic de contrainte pour l'échantillon à pH élevé (fortement associatif) constitue une nette différence avec l'échantillon à pH faible (peu

associatif). De plus, comme évoqué précédemment, la contrainte de cisaillement au plateau pour un gel à pH élevé fluctue en général autour d'une valeur moyenne ou décroît lentement de manière irrégulière (cf. figure 6.6), alors qu'elle est constante pour un gel à pH faible. Ces observations laissent présager des types d'écoulement très différents en fonction de la force des associations moléculaires.

6.1.3 Discussion

Dans cette partie, nous analysons plus quantitativement l'effet de la concentration et du pH sur la rhéologie non-linéaire des gels covalents réversibles.

Dans la figure 6.9a sont extraites les valeurs de γ_{max} en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en polymère. Ceci résume bien ce que nous avons précédemment observé : pour des taux de cisaillement suffisamment élevés, les pics de viscosité sont tous positionnés à une valeur précise de la déformation. Cette valeur diminue avec la concentration en polymère.

Sur la figure 6.9b, nous nous sommes intéressés à l'amplitude des pics de viscosité, normalisée par la viscosité permanente (au plateau), via le rapport η_{max}/η_{SS} . η_{max} est défini comme la valeur de la viscosité transitoire maximale pour un taux de cisaillement donné. Au-delà d'un $\dot{\gamma}$ critique, les pics apparaissent, leur amplitude augmente fortement avec le cisaillement puis diminue pour les taux de cisaillement les plus grands. De manière intéressante, pour différentes concentrations en polymère et pour une forte interaction entre les polymères ($pH = 12, 8$) l'apparition des pics ($\eta_{max}/\eta_{SS} > 1$) se fait, indépendamment de la concentration, autour de $\dot{\gamma} = 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Du point de vue de la rhéologie linéaire, cette valeur correspond globalement à la fréquence pour laquelle G'' est maximum (voir partie 5.1.1), ou autrement dit pour le temps τ_X défini au chapitre 5. De même, le maximum du rapport η_{max}/η_{SS} ne dépend pas de la concentration en polymère. Par contre, les valeurs de η_{max}/η_{SS} diminuent avec la concentration : la taille du pic, relative au plateau de viscosité correspondant, diminue avec C_w . La force des interactions, pilotée par le pH, a peu d'influence sur la valeur de γ_{max} (cf. figure 6.9c) mais l'atteinte d'un plateau de γ_{max} est décalée vers les taux de cisaillement les plus grands à pH faible. L'amplitude relative du pic de viscosité (cf. figure 6.9d) est dépendante du pH : un pH plus élevé produit des pics plus intenses. En effet, pour des pH plus faibles, la dynamique est plus rapide et le gel parvient à relaxer rapidement sa contrainte lorsque les segments de chaînes s'étirent. En revanche, pour des pH élevés, donc une dynamique plus lente, les contraintes relaxent peu d'où le rhéo-durcissement prononcé.

En ce qui concerne le rapport η_{max}/η_{SS} , dans les fondus de polymères enchevêtrés linéaires [321, 322] et en étoiles [259], la valeur maximale de ce rapport est inférieure à 4 alors que nous atteignons presque 35 avec nos polymères associatifs dans des conditions d'interaction forte. Le rhéo-durcissement, lié à l'extension des segments de chaînes dans notre cas, est donc bien plus prononcé ici probablement car la contrainte liée à la déformation ne peut être relaxée sur cette échelle de temps en comparaison avec des polymères enchevêtrés qui

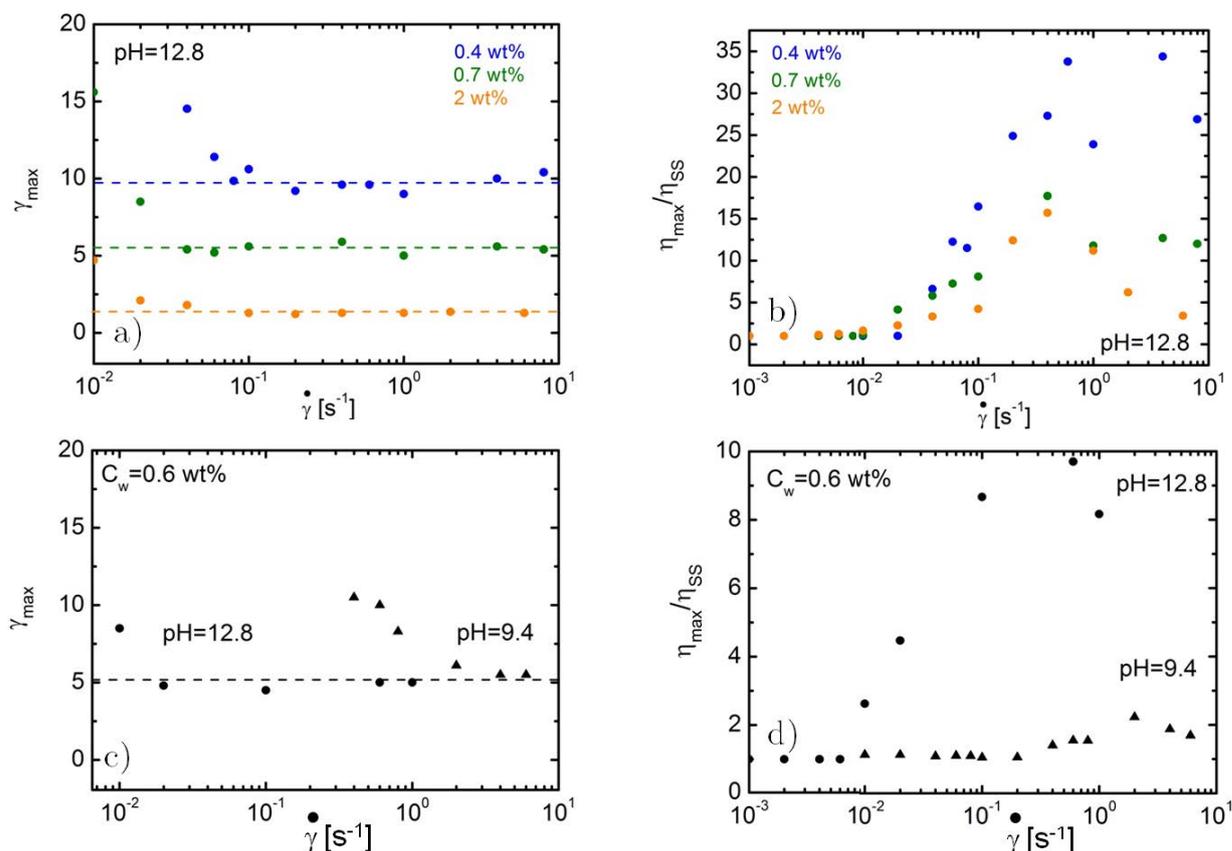


FIGURE 6.9: Analyse de la rhéologie transitoire pour différents mélanges associatifs : a) déformation au pic de viscosité (γ_{max}) en fonction de $\dot{\gamma}$ pour les mélanges de la figure 6.6, b) amplitude du pic de viscosité (η_{max}/η_{steady}) en fonction de $\dot{\gamma}$ pour les mélanges de la figure 6.6, c) comparaison de la déformation au pic de viscosité (γ_{max}) en fonction de $\dot{\gamma}$ pour un mélange très associatif (PVA 0,3 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt%/ [NaOH] = 0,1 M (pH = 12,8)) et un mélange moyennement associatif (PVA 0,3 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt%/ dans l'eau pure (pH = 4,5)), d) comparaison de l'amplitude du pic de viscosité (η_{max}/η_{steady}) en fonction de $\dot{\gamma}$ pour un mélange très associatif ((PVA 0,3 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt%/ [NaOH] = 0,1 M (pH = 12,8)) et un mélange moyennement associatif (PVA 0,3 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt%/ dans l'eau pure (pH = 4,5)).

relaxent en partie la contrainte appliquée, via la reptation ou d'autres processus de relaxation relativement rapides.

6.1.4 Relation entre la force des interactions covalentes réversibles et les propriétés non-linéaires des gels

Le schéma 6.10 récapitule et rationalise les différents comportements de rhéologie transitoire en fonction de la concentration en polymère et du pH.

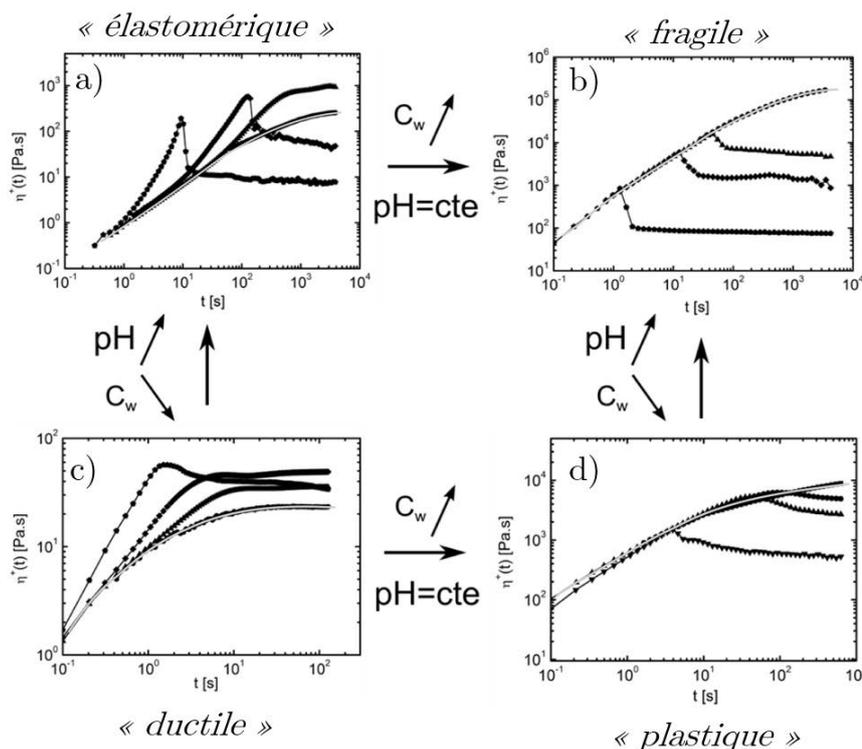


FIGURE 6.10: *Effet séparé de la concentration et du pH sur la viscosité transitoire. Sur chacun des graphes, la viscosité transitoire pour quatre taux de cisaillement est représentée. Les deux gels correspondant aux courbes du haut (a et b) sont dans la soude 0,1 M (pH = 12,8), et les deux du bas (c et d) dans de l'eau pure (pH = 4,5). Les concentrations des échantillons dans la soude sont inférieures à celles dans l'eau. Les courbes grises sont des guides visuels représentant le domaine linéaire de déformation.*

L'idée générale de la figure 6.10 est la possibilité de contrôler la nature du comportement du matériau à hautes déformations grâce aux paramètres physico-chimiques. Les matériaux se comportent d'une manière que nous qualifions de *fragile* à pH et concentrations élevés (graphes 6.10 b) : le pic est étroit et la viscosité transitoire diminue brutalement sans sortir de l'enveloppe de déformation linéaire. Ce caractère très fragile est similaire, notamment, au comportement d'un thermoplastique à l'état vitreux. Les profils du graphe 6.10a sont qualifiés "*d'élastomériques*"; le matériau présente un fort durcissement sous déformation comme un élastomère sous tension [328] où la contrainte sort du régime linéaire. Pour un pH plus faible (donc une force des interactions diols/acides boroniques plus faible) et à basses concentrations les pics sont arrondis et le comportement peut être qualifié de *ductile* : il y a un seuil d'écoulement à franchir avant d'atteindre le régime stationnaire et la viscosité s'élève au-dessus de l'enveloppe linéaire. A bas pH et haute concentration, le pic de viscosité ne quitte pas le régime linéaire, comme pour une rupture fragile, mais la diminution de la viscosité post-pic n'est pas abrupte, elle mène directement au régime stationnaire. A cet égard, nous qualifions l'écoulement de *plastique*. Le graphe 6.10d rappelle d'ailleurs le comportement mécanique d'un polymère semi-cristallin. Nous avons ici comparé les différents profils obtenus à des réponses

caractéristiques de la mécanique des solides. Notons bien que pour nos gels de polymères associatifs, le maximum de la contrainte (ou viscosité) ne correspond pas à une fracture définitive et irréversible du matériau : après cet événement les contraintes sont en effet non nulles dans notre cas. Le matériau peut se fracturer lorsqu'il est mis dans un état d'extension forte mais il recouvre, après un certain temps de repos, ses propriétés.

Nous montrons qu'à partir d'un même matériau, nous pouvons observer toute une variété de comportements mécaniques simplement en ajustant la force des interactions entre les polymères.

6.2 Écoulement stationnaire et arrêt de l'écoulement

6.2.1 Courbes d'écoulement

En prenant la viscosité au plateau sur les courbes de viscosité transitoire précédentes, nous obtenons la viscosité permanente. La figure 6.11 compare les viscosités permanentes avec les viscosités complexes en fonction du cisaillement/de la fréquence pour différentes concentrations en polymères, dans l'eau pure à $pH = 4,5$ (interactions faibles).

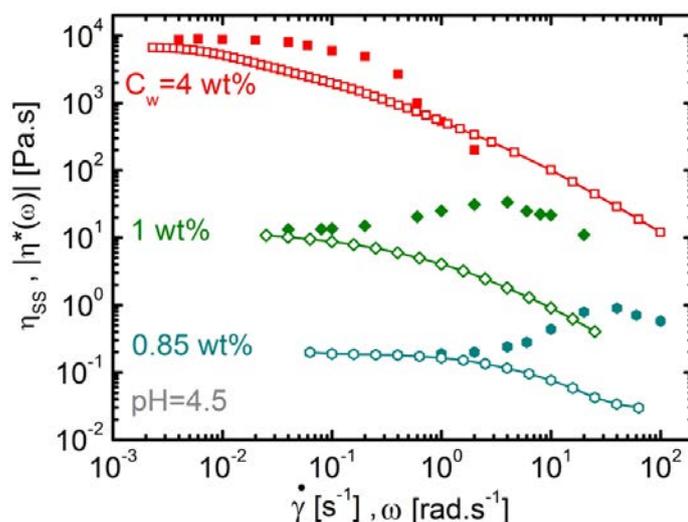


FIGURE 6.11: Viscosité de cisaillement permanente/module de la viscosité complexe en fonction du taux de cisaillement/fréquence angulaire pour des échantillons de polymères associatifs dans l'eau pure ($pH = 4,5$), à $C_w = 0,85, 1$ et 4 wt%.

Dans tous les cas, nous constatons que la règle de Cox-Merz est respectée dans le régime Newtonien mais n'est plus valide au-delà : les processus de dissipation dans les régime de déformation linéaire et non-linéaire deviennent différents. Cette non-linéarité se traduit par du rhéo-épaississement suivi par de la rhéo-fluidification. Cette dernière est limitée aux cisaillements plus élevés par une instabilité élastique qui éjecte progressivement l'échantillon hors de la géométrie. Il est important de noter que le rhéo-épaississement diminue avec la concentra-

tion en polymères jusqu'à disparaître pour $C_w = 4 \text{ wt}\%$, dans l'eau. Ceci nous rappelle le comportement des HEURs, traités dans le chapitre 1. Cet effet est observable pour d'autres pH, et donc d'autres forces d'association, comme le montre la figure 6.12.

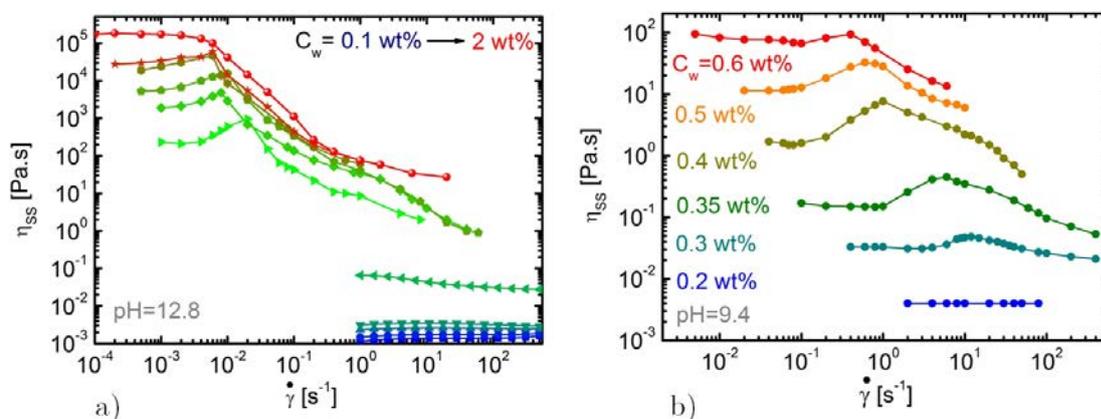


FIGURE 6.12: Viscosité de cisaillement permanente en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en polymères, a) pH = 12, 8, b) pH = 9, 4.

Plus précisément, il y a un optimum de rhéo-épaississement, car à très faibles concentrations cet effet est inexistant. Plus le pH est élevé, donc plus les interactions sont fortes et les temps de relaxation longs, plus la sortie du régime newtonien est décalée aux bas taux de cisaillement. De manière générale, nous estimons qu'un fluide visco-élastique ne peut s'écouler de façon homogène que s'il a le temps de relaxer la majorité de sa contrainte, *ie.* $\dot{\gamma} < 1/\tau$, $\dot{\gamma}$ étant le taux de cisaillement réellement présent dans l'échantillon et τ le temps de relaxation le plus long du système. Pour des taux de cisaillement imposés plus grands, le système devrait absorber l'excès de cisaillement, via des phénomènes très non-linéaires tels que le glissement aux parois ou la fracture [327]. La possibilité et l'observation de tels effets seront abordées plus loin dans ce chapitre.

Dans le cas des figures 6.11 et 6.12, le début du régime non-newtonien correspond systématiquement à l'inverse du temps de relaxation le plus long τ_A , obtenu par rhéologie linéaire (cf. chapitre 5).

6.2.2 Relaxations après écoulement

Lors d'une expérience à taux de cisaillement imposé, l'échantillon accumule une certaine contrainte. Dès lors que l'écoulement est stoppé, cette contrainte relaxe progressivement. Les modes de relaxation observés et leurs temps caractéristiques peuvent nous fournir de précieuses informations quant à l'effet de l'écoulement sur la structure du matériau. La figure 6.13 montre la superposition de plusieurs relaxations après arrêt de l'écoulement, pour différents taux de cisaillement précédant l'arrêt, dans le cas d'un gel de polymères associatifs dans l'eau pure (interactions faibles).

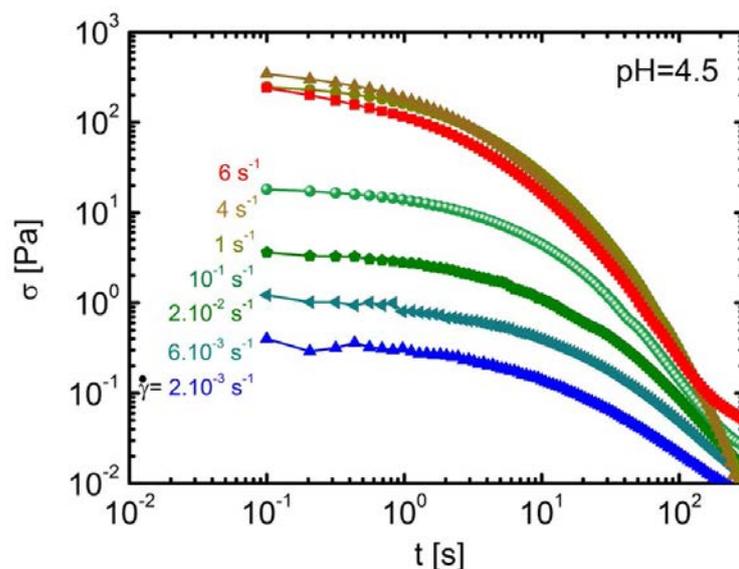


FIGURE 6.13: *Contrainte transitoire après écoulement pour l'échantillon PVA1 wt%/HP-g3%-PB1 wt% dans l'eau pure (pH = 4,5). Les taux de cisaillement précédant les relaxations sont indiqués sur la figure.*

La contrainte relaxe de manière monotone dans tous les cas présentés en figure 6.13. Le changement de décroissance parfois observé à temps long est dû aux faibles couples mis en jeu qui sont proches de la sensibilité du rhéomètre. L'ordre de grandeur du temps nécessaire à la relaxation après cisaillement est de ~ 100 s, ce qui est en accord avec le temps terminal de relaxation obtenu par rhéologie linéaire pour ce mélange (voir figure 5.21 au chapitre 5). Dans ce cas, le cisaillement affecte peu la structure de la solution concentrée, sauf pour des taux de cisaillement supérieurs à 1 s^{-1} où une première relaxation apparaît à temps court en complément de la relaxation principale.

La figure 6.14 présente les mêmes expériences mais pour un gel à pH élevé (interactions fortes). La première observation est que, dans ce cas, les relaxations après écoulement sont très longues : la contrainte initiale est maintenue pendant ~ 100 s quasiment. L'échelle de temps de la relaxation la plus longue correspond approximativement au temps de relaxation obtenu dans le régime linéaire. Des cisaillements inférieurs à $\dot{\gamma} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ne modifient donc pas la structure de l'échantillon car la relaxation après écoulement est semblable à la relaxation linéaire.

A plus hauts taux de cisaillement initiaux, un deuxième mode de relaxation apparaît et est déplacé vers les temps plus courts quand $\dot{\gamma}$ augmente. A partir de $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, un minimum apparaît autour de ce mode rapide : la contrainte ré-augmente ensuite avec le temps avant d'atteindre le deuxième mode de relaxation. Ce comportement n'a jamais été décrit dans la littérature à notre connaissance. Cependant Ameer Paradis, dans le groupe de Dimitris Vlasopoulos à FORTH (Heraklion, Crête), a également observé ce phénomène sur des solutions de bis-urées substituées toluène (EHUT) [329] qui s'assemblent en longs polymères semi-flexibles

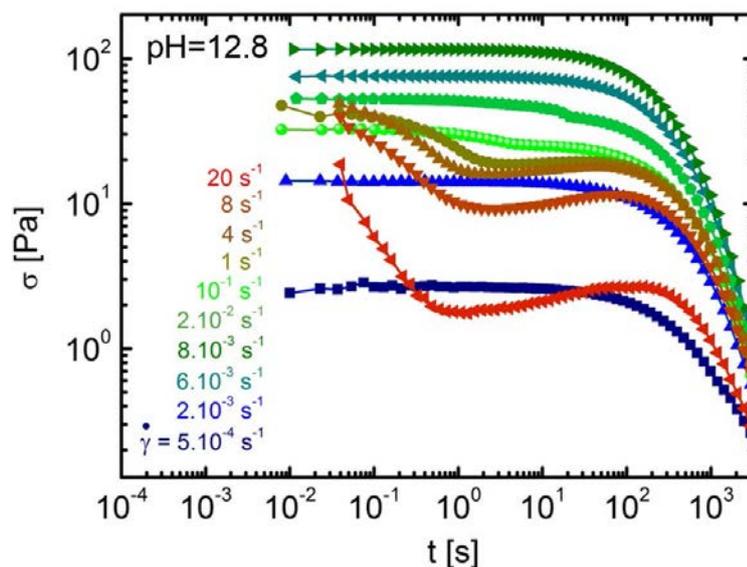


FIGURE 6.14: *Contrainte transitoire après écoulement pour l'échantillon PVA0,35 wt%/HP-g3%-PBO,35 wt%/[NaOH] = 0,1 M (pH = 12,8). Les taux de cisaillement précédant les relaxations sont indiqués sur la figure.*

grâce à de multiples liaisons hydrogène. Ce phénomène, que nous nommons *relaxation non-monotone*, existe donc pour différents matériaux, avec différentes géométries (cône, plan) et rhéomètres (contrainte ou déformation imposés), et est reproductible. Cet effet très non-linéaire résulte à notre avis de l'écoulement particulièrement inhomogène qui doit avoir lieu pour les taux de cisaillement impliqués. Nous l'attribuons à un stockage d'énergie élastique dans le matériau, lors de l'écoulement, qui est ensuite progressivement libérée après une diminution initiale de la contrainte probablement due à la fracture de l'échantillon.

Pour illustrer les deux processus dynamiques principaux qui coexistent lors d'une relaxation après cessation de l'écoulement, nous ajustons les courbes de relaxation avec une somme de deux exponentielles. Ceci nous permet d'avoir une illustration globale de la dynamique (cf. figure 6.15).

Nous voyons clairement que le mode à temps long varie assez peu avec le cisaillement : il reflète la relaxation de l'échantillon non perturbé. Le premier mode en revanche diminue drastiquement avec $\dot{\gamma}$. Séréro *et al.* [125] observent un résultat similaire pour des F-HEUR lors d'expériences de relaxation de contrainte où la déformation imposée n'est plus dans le régime linéaire. Ils attribuent le premier mode à une première population de chaînes qui sont suffisamment étirées pour surmonter l'énergie d'activation nécessaire au détachement des chaînes du réseau. Le deuxième mode concerne les autres chaînes, moins étirées, qui relaxent via un processus d'association/dissociation dynamique comme dans le régime linéaire. A la différence de [125], nos mesures de relaxation se font sans imposer une déformation précise à proprement parler mais en étudiant la relaxation de la contrainte due à l'écoulement ayant eu lieu.

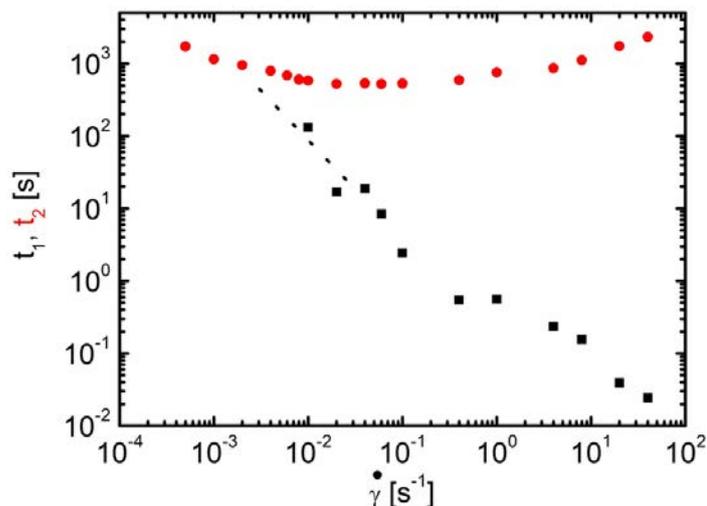


FIGURE 6.15: Temps caractéristiques du premier (t_1) et du deuxième (t_2) mode pour les relaxations après écoulement, en fonction du taux de cisaillement précédant l'expérience.

6.3 Analyse du rhéo-épaississement dans les réseaux transitoires covalents réversibles

Dans cette partie, nous nous intéressons au phénomène de rhéo-épaississement et essayons de déterminer son origine pour nos polymères associatifs. Cette section fait écho à la partie 1.2.5 du chapitre 1 quant aux hypothèses généralement avancées pour expliquer ce phénomène non-linéaire, assez caractéristique des polymères associatifs.

6.3.1 Effet de la composition

L'effet de la concentration en polymères sur le rhéo-épaississement est une des seules caractéristiques universelles des polymères associatifs. Nous avons voulu comprendre si l'extinction du rhéo-épaississement était purement liée à la concentration totale en polymères dans le cas de nos mélanges de polymères associatifs complémentaires. La figure 6.16 montre la courbe d'écoulement des mélanges PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt%/[NaOH] = 10^{-2} M ($pH = 11$) et PVA 0,1 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt%/[NaOH] = 10^{-2} M ($pH = 11$).

Le mélange contenant un excès massique de HP-g3%-PB a une viscosité newtonienne plus élevée que le mélange équimassique, comme étudié dans le chapitre 4. L'autre différence est que le mélange équimassique présente du rhéo-épaississement contrairement à l'autre mélange, alors que la concentration totale est la même.

En termes de quantités de fonctions, dans le cas équimassique il y a environ 12 fois plus de fonctions 1,3-diols *meso* que de fonctions PBA. Dans le cas du mélange non équimassique, cet excès descend à 4 : il y a à la fois plus de fonctions PBA et moins de fonctions diols. Les fonctions PBA étant en défaut, augmenter leur concentration doit augmenter la concentration en esters boroniques formés. Le mélange non-équimassique est donc plus visqueux car il pos-

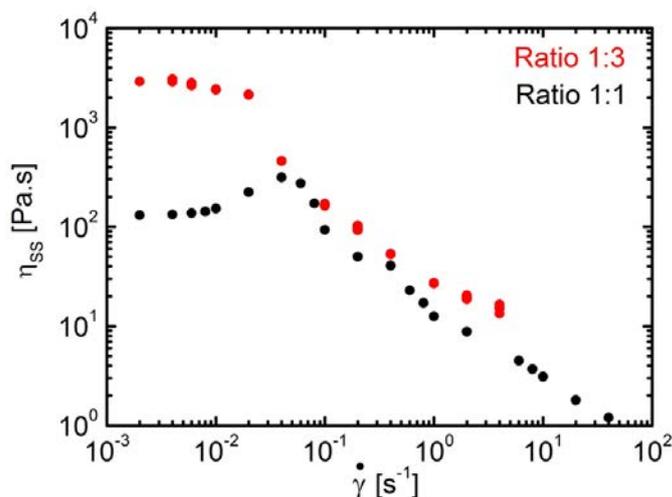


FIGURE 6.16: Viscosité permanente en fonction du taux de cisaillement pour deux mélanges à $C_w = 0,4 \text{ wt}\%$ et $[\text{NaOH}] = 10^{-2} \text{ M}$ ($\text{pH} = 11$) : PVA 0,2 wt%/HP-g3%-PB 0,2 wt% (noir) et PVA 0,1 wt%/HP-g3%-PB 0,3 wt% (rouge).

sède plus de liens inter-chaînes.

Nous en concluons que l’extinction du rhéo-épaississement n’est pas tant liée à la concentration en polymères qu’à l’augmentation de la viscosité globale du mélange : les échantillons les plus visqueux sont ceux qui présentent le moins de rhéo-épaississement.

6.3.2 L’influence des forces normales

Suzuki *et al.* [115] ont montré l’absence d’augmentation des forces normales (représentées par le coefficient de première différence des contraintes normales ψ_1) dans la zone de rhéo-épaississement pour des solutions de HEUR. Sur la figure 6.17, nous reportons $\psi_{1,SS}$ superposé à la viscosité permanente en fonction de $\dot{\gamma}$.

Dans le régime newtonien, les forces normales sont très faibles voire nulles, il est donc difficilement possible d’obtenir des données dans ce régime. Les mesures montrent cependant que durant tout le régime de rhéo-épaississement le coefficient de première différence des contraintes normales diminue avec le cisaillement : aucune augmentation de $\psi_{1,SS}$ avec $\dot{\gamma}$, qui suivrait celle de η_{SS} , n’a été observée dans tous nos échantillons. Cette observation similaire à celle de Suzuki *et al.* implique que le rhéo-épaississement ne devrait pas consister en une augmentation du nombre de liens intermoléculaires via le cisaillement car un tel effet devrait également faire croître $\psi_{1,SS}$. Il en est de même pour l’hypothèse d’extensibilité finie des chaînes. Cette dernière affirmation est confirmée par les expériences de relaxation après arrêt du cisaillement (voir partie 6.2.2). En effet, sur la figure 6.14, pour des taux de cisaillement inférieurs à $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, il n’y a aucune variation rapide de la contrainte à temps courts lors de la relaxation, dès l’imposition de $\dot{\gamma} = 0$. Ceci est un argument en faveur du fait que l’hypothèse d’extensibilité finie est peu probable pour expliquer le rhéo-épaississement : en effet, une déformation très

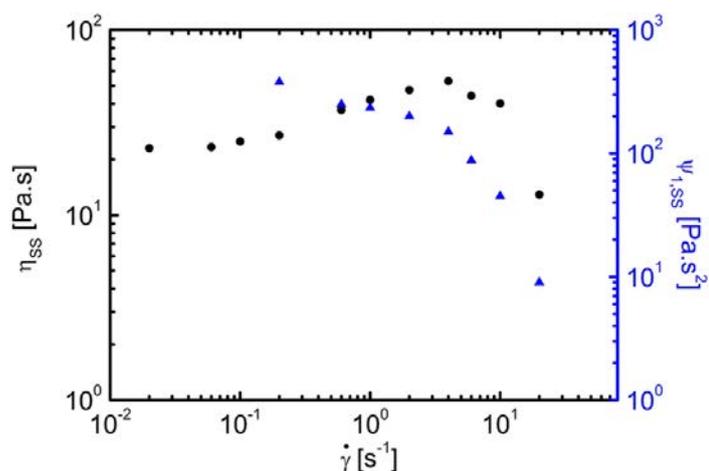


FIGURE 6.17: Viscosité permanente (η_{SS}) et coefficient de la première différence des contraintes normales ($\psi_{1,SS}$) en fonction de $\dot{\gamma}$ pour un échantillon à $C_w = 1,2$ wt% dans l'eau pure ($pH = 4,5$).

non-linéaire des chaînes sous cisaillement entrainerait une décroissance rapide d'une partie de la contrainte dès l'arrêt du cisaillement à cause du rappel élastique des chaînes ainsi étirées.

6.3.3 Rhéologie de superposition

Pour mieux comprendre la modification de la structure du matériau sous cisaillement, la rhéologie de superposition parallèle a été mise en place (voir chapitre 2 pour une description de cette méthode). La figure 6.18 montre les balayages en fréquence à différentes contraintes de cisaillement en rotation, pour un mélange rhéo-épaississant (graphe 6.18a) et pour un mélange non-rhéoépaississant (graphe 6.18b).

Pour le mélange rhéo-épaississant, nous observons une nette augmentation du module $G_{0,||}$ avec le cisaillement (les contraintes appliquées se situent dans les régimes newtoniens et rhéo-épaississants). Tandis que pour l'échantillon non rhéo-épaississant, les balayages en fréquences varient relativement peu avec le cisaillement ; à partir de $\sigma = 400$ Pa, le signal devient bruité à la fois parce que la contrainte de rotation devient importante par rapport à la contrainte en oscillation, et que nous rentrons de plain-pied dans le régime rhéo-fluidifiant dans lequel les deux modes de sollicitation (rotation et oscillation) sont trop fortement couplés pour que la rhéologie de superposition parallèle ait du sens.

Ceci montre que, malgré les limites de la superposition parallèle, l'augmentation du module avec le cisaillement est propre au régime de rhéo-épaississement. Dans la figure 6.19, les résultats de la superposition pour l'échantillon rhéo-épaississant sont extraits.

La figure 6.19b est particulièrement intéressante car elle montre que le temps caractéristique ne varie quasiment pas avec le cisaillement. Le rhéo-épaississement aurait donc pour seul

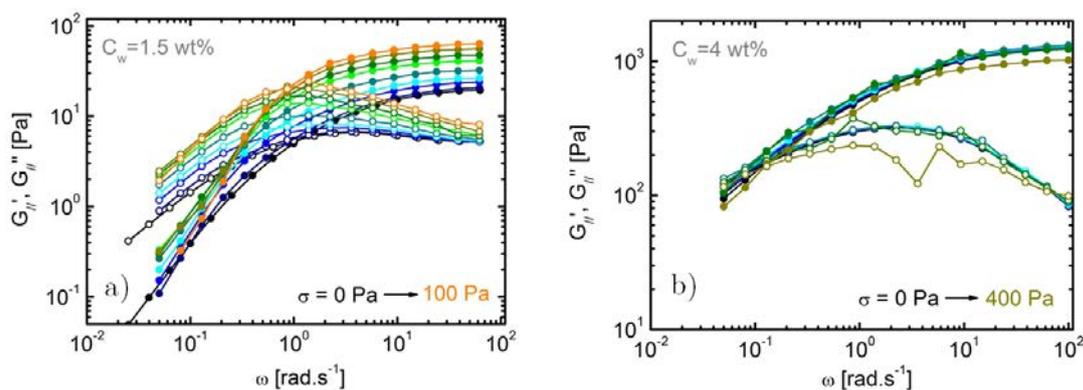


FIGURE 6.18: Modules en phase ($G'_{//}$) et déphasé ($G''_{//}$) donnés par la superposition parallèle d'oscillations à un écoulement permanent en rotation, en fonction de ω : a) pour un échantillon à $C_w = 1,5$ wt% dans l'eau pure ($pH = 4,5$) avec une contrainte oscillante $\tilde{\sigma} = 1$ Pa et une contrainte rotatoire entre 0 et 100 Pa, b) pour un échantillon à $C_w = 4$ wt% dans l'eau pure ($pH = 4,5$) avec une contrainte oscillante $\tilde{\sigma} = 10$ Pa et une contrainte rotatoire entre 0 et 400 Pa.

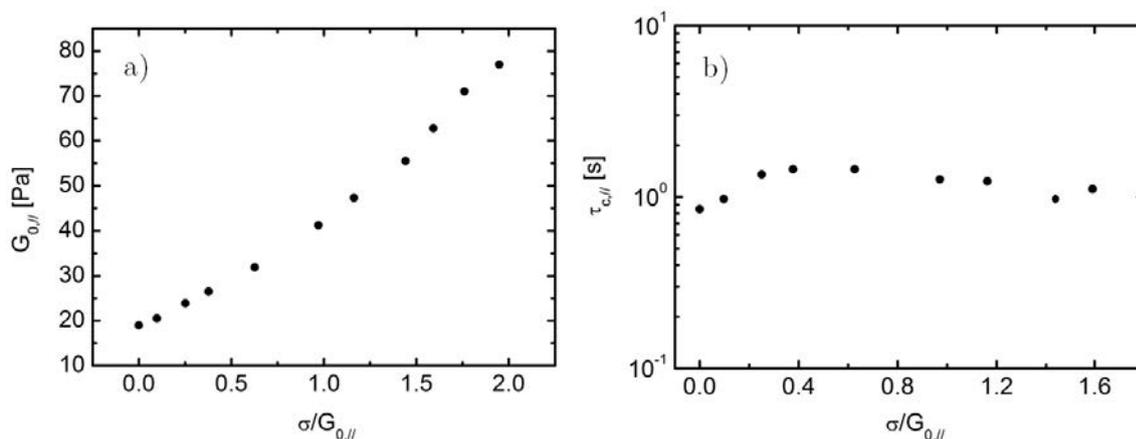


FIGURE 6.19: Module au plateau $G_{0,//}$ (a) et temps caractéristique $\tau_{c,//}$ (b) donnés par la superposition parallèle de la figure 6.18 en fonction de la contrainte de cisaillement normalisée par $G_{0,//}$.

effet d'augmenter le module du matériau (cf. figure 6.19a) mais pas de changer sa dynamique. Cet effet a déjà été observé pour les HEUR [113] mais le rhéo-épaississement étant assez faible, l'augmentation du module avec le cisaillement n'est pas aussi nette qu'ici. Pour les HASE, qui sont seulement rhéo-fluidifiants, la diminution de la dynamique avec la contrainte est l'effet principal observé [58, 262].

Dans notre cas, une manière de comprendre ces résultats pourrait être la suivante : les gels sont formés par des jonctions similaires à ce qui est décrit dans la théorie de Semenov (cf. chapitre 5), bien que certainement moins organisées et régulières. Ces jonctions sont fortes et sont à l'origine des longs temps de relaxation des matériaux. Cependant le long des segments

inter-jonctions, certaines fonctions non-associées, si aidées par le cisaillement, peuvent se lier avec des fonctions d'autres segments ou jonctions. Si elles le font, elles augmentent la densité de réticulation donc le module. Par contre, ce type de connexion est plutôt transitoire car porté par peu de fonctions, contrairement aux jonctions, donc ces liens n'ont que très peu d'influence sur la dynamique à temps longs. Cette augmentation de liens élastiquement actifs par le cisaillement permet d'expliquer les résultats obtenus en superposition. En revanche, une telle augmentation de la densité de réticulation devrait aussi engendrer une augmentation des forces normales, ce qui est en opposition avec la figure 6.17. Il convient cependant de préciser que si $\psi_{1,SS}$ n'augmente pas avec le cisaillement, la première différence des contraintes normales $N_{1,SS}$ augmente elle fortement, et ce pour n'importe quel échantillon, rhéo-épaississant ou non. Peut-être que les contraintes normales supplémentaires dues au renforcement du module par le cisaillement sont cachées dans cette augmentation générale des contraintes normales avec le cisaillement, et que dans cas $\psi_{1,SS}$ ne serait pas la variable adéquate à suivre. Ce point reste pour le moment en suspend.

Pour confirmer la validité des résultats obtenus par superposition parallèle, nous comparons l'évolution de la viscosité permanente avec le cisaillement et le produit du temps caractéristique et du module de la superposition parallèle (cf. figure 6.20).

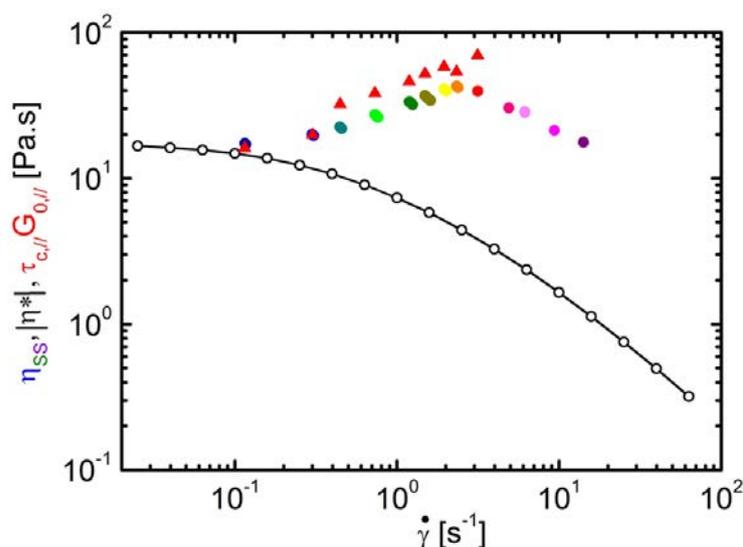


FIGURE 6.20: Viscosité permanente (points colorés), viscosité complexe (points creux noirs) et $\tau_{c,||} \cdot G_{0,||}$ (triangles rouges) en fonction du taux de cisaillement pour l'échantillon $C_w = 1,5$ wt% dans l'eau pure.

Bien que les valeurs du produit $\tau_{c,||} \cdot G_{0,||}$ soient un peu plus élevées que celles de η_{SS} , elles reproduisent correctement le régime de rhéo-épaississement. La théorie indique que les temps et modules en superposition n'ont pas *a priori* le même sens que leurs équivalents en rhéologie linéaire; la comparaison de la figure 6.20 montre que le produit $\tau_{c,||} \cdot G_{0,||}$ est bien assimilable à une viscosité qui est très proche de celle obtenue par rotation.

6.4 Analyse du régime de rhéo-fluidification par rhéo-microscopie

Dans cette dernière partie, nous étudions les courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ pour mettre en évidence les différents régimes d'écoulement, en contrainte et en taux de cisaillement imposé, et surtout la présence ou non d'instabilités. De premières expériences de rhéo-microscopie nous permettent de mieux comprendre la nature de l'écoulement, et ce particulièrement dans le régime de rhéo-fluidification.

Afin de mettre en avant l'originalité de cette démarche pour sonder le phénomène d'extension-fracturation, ajustable en fonction de la force des interactions, dans les réseaux transitoires, nous commençons par présenter les travaux antérieurs de la littérature sur la fracturation des gels réversibles.

6.4.1 Introduction à la fracturation des réseaux transitoires

Approche macroscopique de la fracturation

L'étude de la fracturation dans les réseaux temporaires (donc des liquides à temps de relaxation long) a notamment été abordée en détail par le groupe de C. Ligoure [330–332]. Les auteurs définissent de manière générale les régimes fragile et ductile en comparant les données de rhéologie avec une approche macroscopique visuelle de rupture de filament lors de l'élongation d'une goutte par exemple. Un matériau fragile casse de manière nette alors qu'un matériau ductile va présenter un rétrécissement et un pincement du filament qui peut alors se déformer encore fortement avant de rompre. Classiquement pour les matériaux fragiles, la fracture a lieu dans le régime linéaire ; mais le groupe de Montpellier a déjà observé des comportements fragiles alors que la fracture sort du régime linéaire.

Tabuteau *et al.* [330] montrent que pour des matériaux différents, mais avec les mêmes module élastique et temps de relaxation, la fracture peut être soit fragile, soit ductile. Ainsi les propriétés à la rupture ne dépendraient pas des propriétés linéaires : elles seraient donc plutôt dues à une modification structurale particulière. Ceci va à l'encontre de nos observations 6.10 : à plus hauts pH, les temps de relaxation sont plus longs et le pic de viscosité étroit caractérise un comportement fragile alors qu'à bas pH, avec des temps de relaxation plus courts, le pic de viscosité a une signature ductile. Les auteurs étudient également la contrainte normale développée lors de ces fractures [333]. Une première différence des contraintes normales supérieure à la contrainte de cisaillement est caractéristique de la fracture fragile dans les solides. Dans notre cas, la figure 6.8 montre que même dans le cas d'un comportement que nous définissons comme ductile (bas pH, association faible) N_1 est supérieur à σ .

Il convient de souligner que, dans les références précédentes, les auteurs caractérisent le phénomène de fracture en rhéologie via des courbes contrainte/taux de cisaillement, *ie.* $\sigma = f(\dot{\gamma})$, et non avec des mesures transitoires. Il pourrait donc y avoir deux types de fracturations différents, un dans le régime transitoire pour de nombreux taux de cisaillement et un dans le régime permanent d'écoulement à partir d'un certain $\dot{\gamma}$. Ceci pourrait expliquer les différences

observées entre nos expériences et celles du groupe de Montpellier.

Approche microscopique de la fracturation

Les expériences de rhéologie non-linéaire résolues en temps ont rarement été utilisées pour l'étude des polymères associatifs. Quelques cas notables sont toutefois à présenter.

J-F. Berret et son équipe ont étudié la rhéologie non-linéaire de polymères téléchéliques portant des groupes fluorés (cf. chapitre 1), les F-HEUR. L'existence d'un pic de viscosité lors d'expériences transitoires à taux de cisaillement imposé et la superposition de ce pic pour différents taux de cisaillement ont été observées [126,148] et sont représentées sur la figure 6.21.

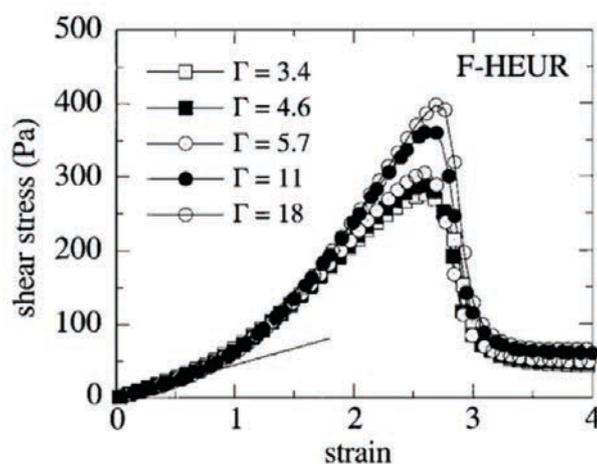


FIGURE 6.21: *Contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour différents taux de cisaillement normalisés $\Gamma = \dot{\gamma}\tau$ pour une solution de F-HEUR à $C_w = 4$ wt% (figure extraite de [148]).*

La cause de ce pic de viscosité a été attribuée à la fracture du matériau grâce au suivi de particules dispersées dans un échantillon de F-HEUR, dans une cellule de cisaillement. Au-delà de γ_{max} , les particules près de la partie immobile ne se déplacent quasiment plus, puis accélèrent de nouveau pour atteindre une vitesse bien plus faible que la vitesse initiale. Ceci signifie qu'une zone de l'échantillon n'est plus cisailée : l'échantillon est fracturé. Les auteurs qualifient ce phénomène de "fracture des liquides". En effet, si l'échantillon est ensuite laissé à l'équilibre pendant un temps équivalent à plusieurs fois le temps de relaxation terminal, un pic de viscosité identique est retrouvé : le gel a cicatrisé et a retrouvé ses propriétés initiales. Des observations équivalentes ont été rapportées pour des polypeptides téléchéliques terminés par des groupements collagène [151].

Dans les polymères associatifs téléchéliques F-HEUR, γ_{max} se situe aussi entre 2 et 3 ; il en est de même pour les polypeptides téléchéliques du groupe de J. van der Gucht [151]. Nos observations quant aux pics de viscosité/contrainte sont donc cohérentes avec les résultats obtenus pour d'autres systèmes associatifs, mais les déformations au pic sont plus grandes.

Ceci peut être attribué à la longueur des chaînes utilisées ici qui permettraient une plus grande élongation du matériau avant rupture.

6.4.2 Écoulements stables et instables

Précédemment, seul le taux de cisaillement a été imposé pour mesurer les viscosités des échantillons. Nous vérifions ici que les résultats obtenus en contrainte imposée sont identiques, tant que l'écoulement n'est pas instable.

Pour un gel à $\text{pH}=4,5$ (peu associatif)

La figure 6.22 décrit la courbe d'écoulement pour un échantillon à $\text{pH} = 4,5$. Nous pouvons distinguer les différents régimes d'écoulement : newtonien, rhéo-épaississant et rhéo-fluidifiant. Au-delà de $\dot{\gamma} \simeq 15 \text{ s}^{-1}$, la contrainte diminue fortement et l'échantillon est éjecté de l'entrefer.

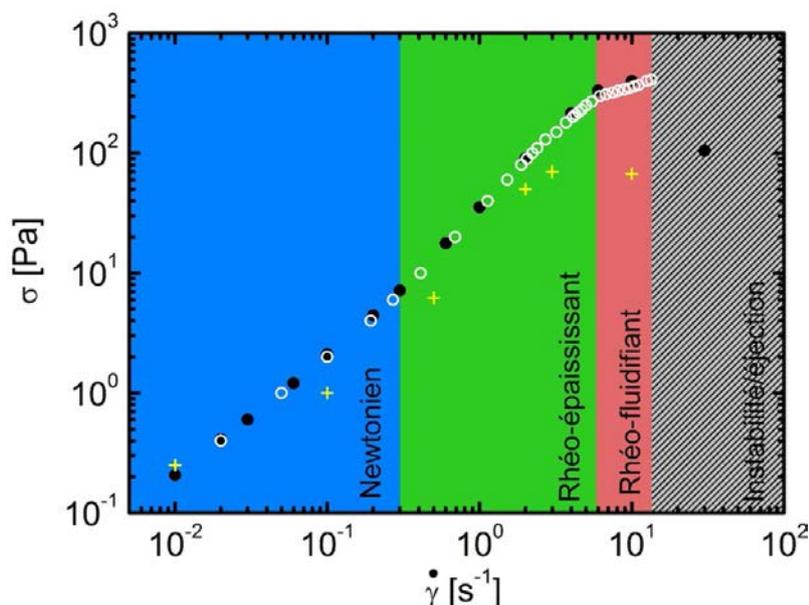


FIGURE 6.22: *Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour l'échantillon PVA 0,75 wt%/HP-g3%-PB 0,75 wt% dans l'eau pure ($\text{pH} = 4,5$). Les données viennent d'expériences transitoires de taux de cisaillement imposé (points noirs) et de contrainte imposée (cercles blancs) pour le montage de rhéologie utilisé tout au long de ce manuscrit (la partie immobile est une coupelle inox, cf. chapitre 2). Les croix jaunes sont les contraintes pour un mélange équivalent contenant des microsphères fluorescentes, mesurées par le montage de rhéo-microscopie dont la partie immobile est une lamelle de verre.*

A faible pH ($\sim 4,5$), les temps de relaxation sont courts et le caractère élastique des échantillons disparaît rapidement une fois sous déformation. L'écoulement reste donc stable jusqu'à de hauts taux de cisaillement. Les mesures à taux de cisaillement imposé et à contrainte imposée sont équivalentes. Ces résultats sont obtenus pour un montage de rhéologie où la partie

immobile est une coupelle lisse en acier inoxydable. Les croix jaunes décrivent les contraintes pour un mélange équivalent contenant des microsphères fluorescentes, mesurées par le montage de rhéo-microscopie dont la partie immobile est une lamelle de verre. Le même profil est globalement retrouvé mais les contraintes sont un peu plus faibles. Ceci peut à la fois être attribué à l'influence des microsphères sur l'échantillon et au glissement au paroi qui est *a priori* différent dans les deux montages.

Pour un gel à pH=12,8 (très associatif)

Dans les échantillons à pH élevé ($\sim 12,8$), une signature caractéristique d'écoulement inhomogène apparaît (cf. figure 6.23).

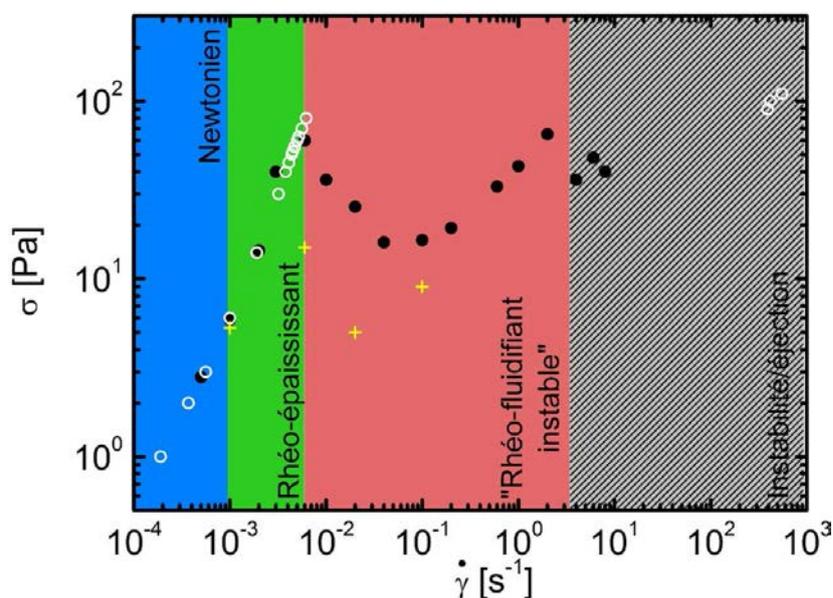


FIGURE 6.23: *Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour l'échantillon PVA 0,35 wt%/HP-g3%-PB 0,35 wt% dans [NaOH] = 0,1 M (pH = 12,8). Les données viennent d'expériences transitoires de taux de cisaillement imposé (points noirs) et de contrainte imposée (cercles blancs) pour le montage de rhéologie utilisé tout au long de ce manuscrit (la partie immobile est une coupelle inox, cf. chapitre 2). Les croix jaunes sont les contraintes pour un mélange équivalent contenant des microsphères fluorescentes, mesurées par le montage de rhéo-microscopie dont la partie immobile est une lamelle de verre.*

Les régimes newtoniens et rhéo-épaississant se trouvent déplacés vers de plus bas taux de cisaillement : c'est une conséquence des temps de relaxation plus longs de ces échantillons. Au-delà de $\dot{\gamma} = 0,006 \text{ s}^{-1}$, la contrainte diminue, puis augmente, lors d'expériences en taux de cisaillement imposé. Lorsque que nous traçons la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans ce régime, nous semblons observer de la rhéo-fluidification. Cependant la figure 6.23 montre que la contrainte n'est pas monotone. Dans ce régime dit "rhéo-fluidifiant instable", pour une contrainte peuvent correspondre plusieurs taux de cisaillement ce qui souligne le

caractère instable d'un tel écoulement. Ce type de courbe est similaire à ce qui est obtenu pour les micelles géantes, notamment [334,335]. Un tel comportement est en général en relation avec des effets fortement non-linéaires en ce qui concerne le profil d'écoulement de l'échantillon dans l'entrefer. C'est ce que nous nous proposons d'étudier à l'aide du montage de rhéo-microscopie introduit au chapitre 2.

6.4.3 Profils d'écoulement obtenus par rhéo-microscopie

Pour un gel à pH=4,5 (peu associatif)

Les courbes d'écoulements de l'échantillon dans l'eau pure, présentées plus haut, montrent un comportement rhéologique $\sigma = f(\dot{\gamma})$ monotone, témoin de la stabilité de l'écoulement. Les variations de vitesse microscopique en fonction de la position verticale dans l'entrefer sont présentées sur la figure 6.24a.

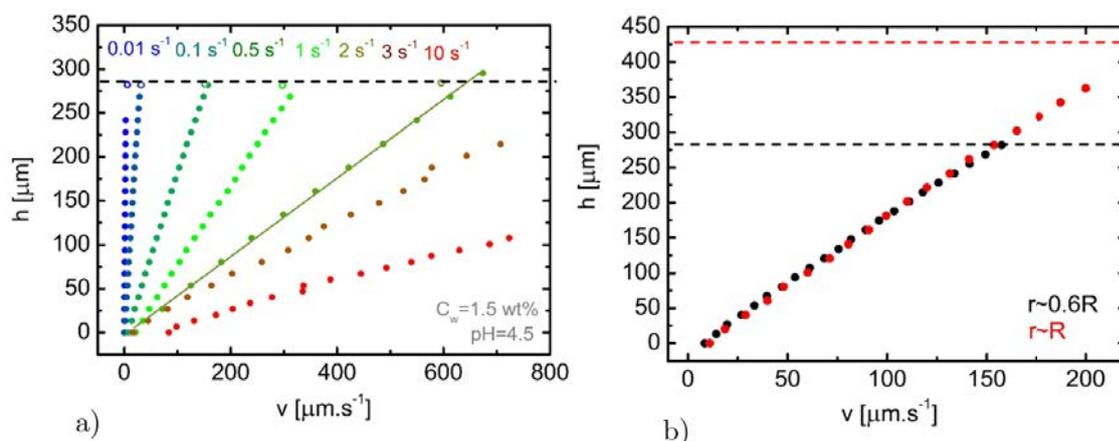


FIGURE 6.24: Profils d'écoulement mesurés par rhéo-microscopie pour l'échantillon PVA 0,75 wt%/HP-g3%-PB 0,75 wt% dans l'eau pure (pH = 4,5) chargé avec 0,01 wt% de sphères fluorescentes : a) profils (hauteur dans l'entrefer en fonction de la vitesse des particules) pour différents $\dot{\gamma}$ imposés (de 10^{-2} s^{-1} à 10 s^{-1} , du bleu au rouge), les cinq premiers profils sont réalisés à une position dans l'échantillon $r \simeq 0,6 \cdot R$, sauf les deux derniers qui sont effectués à $r \simeq 0,5 \cdot R$ et $r \simeq 0$. Les points creux représentent la vitesse de la géométrie supérieure (cône). Le trait pointillé noir marque la position du haut de l'entrefer au niveau du cône pour $r \simeq 0,6 \cdot R$. b) Comparaison des profils à $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ pour $r \simeq R$ et $r \simeq 0,6 \cdot R$. Les traits pointillés noir et rouge marquent respectivement la position du haut de l'entrefer au niveau du cône pour $r \simeq 0,6 \cdot R$ et $r \simeq R$.

Les différentes couleurs représentent les différents taux de cisaillement imposés. Les profils de vitesse sont tous linéaires, en accord avec ce qui est attendu pour un écoulement homogène en cône-plan : ceci souligne l'homogénéité des écoulements pour les échantillons dans l'eau pure. A part pour la mesure à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, qui constitue la limite actuelle du montage en terme de vitesse analysable par la PIV (*Particle Image Velocimetry*), la vitesse au

niveau du plan inférieur est nulle ou quasi-nulle : il n'y a pas ou peu de glissement. De même, les vitesses mesurées au niveau du cône sont en bon accord avec les vitesses imposées par la géométrie, sauf à cisaillement élevé. Cet écart est majoritairement imputable au fait que nous ne connaissons pas avec précision la position de l'objectif parallèlement au plan inférieur. Un simple vernier permet de déplacer manuellement l'objectif vers le centre de l'échantillon, et la relation entre la mesure sur le vernier et la position réelle n'est probablement pas linéaire.

Le taux de cisaillement effectif peut alors être calculé comme l'inverse des pentes des profils de vitesse. Le tableau 6.1 compare les taux de cisaillement imposés par le rhéomètre et mesuré par la PIV.

$\dot{\gamma}$ imposé	$\dot{\gamma}$ mesuré en PIV
0,01	0,011
0,1	0,11
0,5	0,53
1	1,09
2	2,24
3	3,22
10	6,16

TABLE 6.1: *Comparaison des taux de cisaillements imposés par le rhéomètre et mesurés par la PIV (en s^{-1}).*

L'accord est bon, sauf à partir de $\dot{\gamma} = 2 s^{-1}$ où il faut tenir compte du glissement, aussi faible soit-il, pour retrouver la valeur exacte du taux de cisaillement imposé.

La figure 6.24b compare des profils obtenus au bord de l'échantillon, $r \simeq R$, et entre le bord et le centre de la géométrie, $r \simeq 0,6 \cdot R$. Les deux courbes sont identiques, ce qui est attendu dans le cas d'une géométrie cône-plan où le taux de cisaillement est constant en tout point de l'entrefer. La hauteur maximale est aussi plus basse lorsque la mesure est faite plus à l'intérieur de l'échantillon à cause de l'inclinaison du cône. Ceci est une preuve supplémentaire du bon fonctionnement du montage et du traitement numérique.

Pour un gel à pH=12,8 (très associatif)

Alors que les écoulements dans des conditions de faible associativité des polymères ($pH \sim 4,5$) sont stables et homogènes, les écoulements en conditions de forte associativité (dans $[NaOH] = 0,1 M$, $pH = 12,8$) sont plus complexes.

Ici, comme les temps de mesures sont plus longs, nous utilisons le montage en immersion dans l'huile compatible avec la rhéo-microscopie, présenté au chapitre 2, pour éviter les problèmes dus à l'évaporation.

Pour les premières mesures, comme dans le cas précédent, le cône et la lame de verre utilisés sont lisses. Les profils d'écoulement pour un échantillon à $C_w = 0,7 \text{ wt\%}$ et $[NaOH] = 0,1 \text{ M}$ ($pH = 12,8$) sont présentés en figure 6.25.

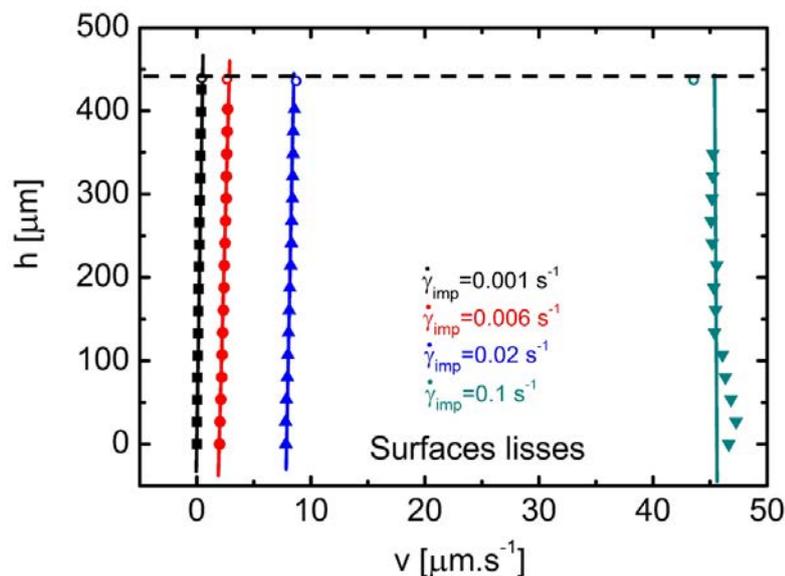


FIGURE 6.25: Profils d'écoulement mesurés par rhéo-microscopie pour l'échantillon PVA 0,35 wt%/HP-g3%-PB 0,35 wt% dans $[NaOH] = 0,1 \text{ M}$ ($pH = 12,8$) chargé avec 0,01 wt% de sphères fluorescentes ; mesures effectuées pour différents taux de cisaillement imposés (de 10^{-3} s^{-1} à $0,1 \text{ s}^{-1}$). La géométrie et le plan sont d'aspect lisse. Les points creux représentent la vitesse de la géométrie supérieure

Les profils observés sont assez différents de ceux de la figure 6.24a. La vitesse ne varie quasiment pas entre le bas et le haut de l'entrefer : un très fort glissement sur le plan inférieur (lame de verre) est présent, sauf pour le plus bas taux de cisaillement mesuré ($\dot{\gamma} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). En conséquence, le cisaillement moyen réel du gel est proche de zéro : ce type de profil est caractéristique d'un écoulement "bouchon". Au niveau du cône, il y a peu voire pas de glissement. Ces profils sont similaires à ceux obtenus pour des fondus de polymères enchevêtrés par exemple [336]. Comme les vitesses de sollicitation sont grandes par rapport au temps de relaxation terminal de l'échantillon ($\tau_A \simeq 500 \text{ s}$), ce dernier ne peut accommoder les forts taux de cisaillement qui lui sont appliqués et il doit donc dissiper cette énergie supplémentaire. Le glissement aux parois est un moyen de dissiper cette énergie.

A notre sens, il est assez inattendu qu'avec un glissement aux parois si prononcé une contrainte non négligeable soit mesurée (cf. figure 6.23). Ceci vient probablement du fait que tout le cisaillement de l'échantillon est porté par une fine couche de quelques micromètres au niveau du plan inférieur. Ce serait donc une bande de cisaillement extrêmement prononcée, assimilable à une fracture du matériau. Les viscosités mesurées dans ce régime dit "rhéofluidifiant instable" ne sont qu'apparentes : elles ne reflètent pas l'effet d'un taux de cisaillement unique et homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

Influence des surfaces sur l'écoulement de gels fortement associatifs

Nous nous sommes demandés ce qu'il adviendrait si le glissement sur le plan inférieur était supprimé. Pour ce faire, nous avons collé du papier de verre de grain très fin sur la lame de verre et avons découpé un petit cercle à l'emporte-pièce pour laisser passer la lumière du système de microscopie. Ainsi la surface est presque entièrement rugueuse. Les profils de vitesse obtenus pour deux taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = 3 \cdot 10^{-3}$ et $0,1 \text{ s}^{-1}$) sont présentés sur la figure 6.26.

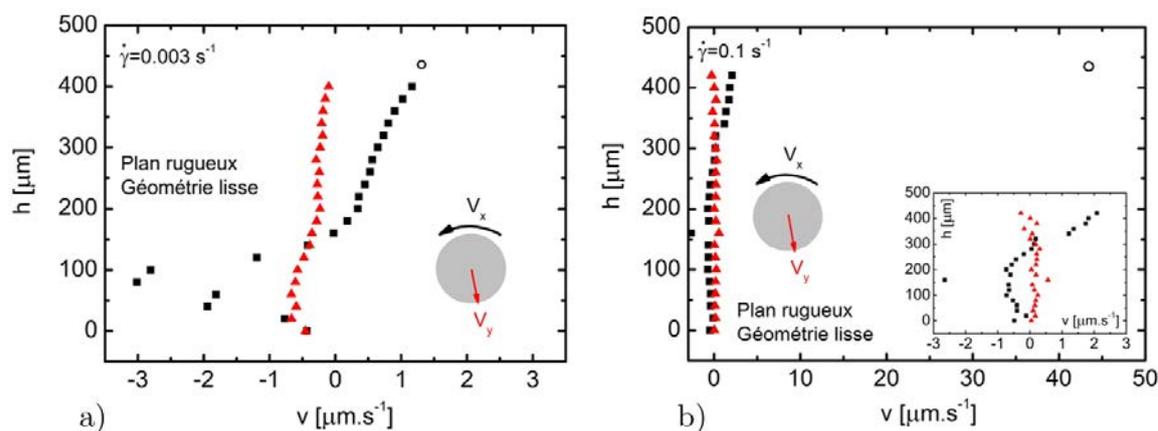


FIGURE 6.26: Profils d'écoulement mesurés par rhéo-microscopie pour l'échantillon PVA 0,35 wt%/HP-g3%-PB 0,35 wt% dans $[NaOH] = 0,1 \text{ M}$ ($pH = 12,8$) chargé avec 0,01 wt% de sphères fluorescentes; mesures effectuées pour différents taux de cisaillement : a) $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $0,1 \text{ s}^{-1}$. Le plan est rugueux et la géométrie est d'aspect lisse. V_x (en noir) correspond à la vitesse parallèle à la direction de l'écoulement imposé, et V_y (en rouge) correspond à la vitesse perpendiculaire à la direction de l'écoulement imposé. Les points creux représentent la vitesse de la géométrie supérieure. L'insert de la figure b) est un zoom sur les profils de vitesse mesurés.

Dans cette configuration, le glissement sur le plan inférieur ($h = 0$) est quasiment entièrement supprimé comme l'attestent les figures 6.26a et b. Par contre, c'est désormais sur le plan supérieur que se fait le glissement : par exemple à $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, la vitesse au niveau du cône est de $\sim 2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ alors que dans la configuration de la figure 6.25 elle est de $\sim 45 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Deux phénomènes sont particulièrement surprenants :

- dans le bas de l'entrefer, des vitesses négatives sont observées, c'est-à-dire que l'échantillon s'écoule dans le sens opposé à celui imposé par le rhéomètre. Ceci n'est pas un artefact du traitement numérique car les vidéos corroborent bien ce phénomène.
- la vitesse normale à la direction de l'écoulement n'est plus nulle et doit être prise en compte. Il existe donc un écoulement secondaire dans la direction radiale.

L'obtention de vitesse négatives est potentiellement une forme très prononcée de bande de cisaillement. Cela a déjà été observé dans la littérature dans des solutions de copolymères

triblocs [152, 153], des polymères enchevêtrés [337] ou des solutions de micelles géantes (simulations) [338]. Les auteurs précédemment cités attribuent ces vitesses négatives à un rappel élastique (*elastic recoil*) faisant suite à une fracture localisée de l'échantillon. Les mesures montrant cet effet sont faites juste après le maximum de viscosité dans les expériences de taux de cisaillement imposé, grâce à des techniques de suivi de particules apparemment résolues en temps. Sur des temps plus longs, les auteurs observent tous une disparition de cet effet. Dans notre cas, les mesures ont été faites *a priori* dans la zone stationnaire des profils de viscosité; cependant comme cette zone n'est pas un vrai plateau mais présente des inhomogénéités, il est possible que les vitesses négatives que nous observons aient la même origine que ce qui a déjà été observé dans la littérature.

L'obtention de vitesses non nulles normales à l'écoulement, surtout à des taux de cisaillement très faibles ($\dot{\gamma} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), est un résultat encore plus original. Dans la littérature, l'apparition d'écoulements secondaires en cône-plan est soit liée à des effets inertiels [253, 315], soit à des effets élastiques [339, 340]. Étant donné que nous travaillons à des nombres de Reynolds de l'ordre de 10^{-9} (dans le cas de la figure 6.26), les effets inertiels ne jouent aucun rôle.

Dans la figure 6.27, nous présentons les données dans le cas où le plan inférieur et le cône sont rugueux.

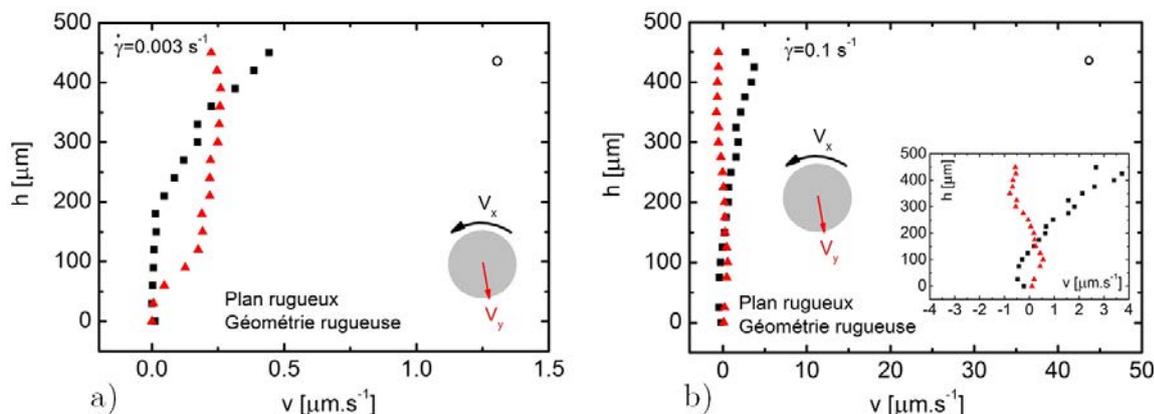


FIGURE 6.27: Profils d'écoulement mesurés par rhéo-microscopie pour l'échantillon PVA 0,35 wt%/HP-g3%-PB 0,35 wt% dans $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$ ($\text{pH} = 12,8$) chargé avec 0,01 wt% de sphères fluorescentes; mesures effectuées pour différents taux de cisaillement : a) $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $0,1 \text{ s}^{-1}$. Le plan et la géométrie sont rugueux. V_x (en noir) correspond à la vitesse parallèle à la direction de l'écoulement imposé, et V_y (en rouge) correspond à la vitesse perpendiculaire à la direction de l'écoulement imposé. Les points creux représentent la vitesse de la géométrie supérieure. L'insert de la figure b) est un zoom sur les profils de vitesse mesurés.

Des résultats similaires au cas précédent sont obtenus. Le glissement au niveau du cône n'a non seulement pas diminué par rapport à un cône lisse, mais est même plus fort pour $\dot{\gamma} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Le fait que nous n'observions pas de vitesses négatives en figure 6.27a n'est

pas clair et pourrait être dû au fait que la mesure a été commencée à des temps plus longs que sur la figure précédente. Soulignons que, sur la figure 6.27a, l'absence de mouvement en-dessous de $h = 200 \mu m$ puis un profil quasi-linéaire au-delà constitue un cas extrême de bande de cisaillement : ce phénomène est en général aussi qualifié de "fracture".

Ces premières mesures montrent que l'homogénéité des écoulements des solutions de nos polymères associatifs dépend des temps de relaxation et donc de la force des interactions moléculaires. En modifiant l'état des surfaces, il est possible d'observer différentes manifestations de l'inhomogénéité des écoulements, du glissement aux parois à des bandes de cisaillement extrêmes.

Ces mesures préliminaires sont prometteuses et méritent d'être poursuivies pour affiner notre compréhension des phénomènes observés. Le caractère transitoire, ou non, des profils doit notamment être confirmé.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la rhéologie non-linéaire des solutions concentrées de polymères associatifs complémentaires. Les différents phénomènes observés (rhéo-épaississement, durcissement sous déformation, fracture...) sont en relation étroite avec la force des interactions moléculaires, et peuvent donc être modifiés en changeant un paramètre physico-chimique tel que le pH. La relaxation non-monotone des contraintes après arrêt de l'écoulement constitue un résultat original rencontré pour des gels fortement associatifs. Une technique spécifique comme la rhéologie de superposition parallèle indique que la nature du rhéo-épaississement observé viendrait d'une augmentation du nombre de liens intermoléculaires, mais que ces derniers sont très transitoires par rapport à ceux contribuant au module élastique de l'échantillon à l'équilibre. La rhéo-microscopie quant à elle nous renseigne sur la nature microscopique des écoulements : la rhéo-fluidification apparente rencontrée pour les échantillons à pH basique, donc des conditions de forte association, est en fait liée à des phénomènes de glissement et/ou des bandes de cisaillement locales.

Cette thèse a couvert de nombreux domaines, de la synthèse à la rhéologie linéaire et non-linéaire de polymères complémentaires à associations covalentes réversibles, en passant, entre autres, par la caractérisation spectroscopique de la force des interactions moléculaires et l'utilisation de modèles théoriques.

La diversité des polymères associatifs hydrosolubles existants et de leurs comportements physico-chimiques nous a poussé à rationaliser, sous forme de catégories, les polymères associatifs décrits dans la littérature en fonction du type d'interaction associative utilisé (*chapitre 1*). L'originalité de ce travail bibliographique consiste à décrire le lien intime entre la structure chimique des macromolécules, leur structuration en solution et leurs propriétés rhéologiques. Au-delà de l'association de polymères basée sur la micellisation de groupes hydrophobes, d'autres modes d'association moins répandus dans la littérature ont également été abordés, tels que l'inclusion hôte /invité, les interactions ioniques, et les liaisons covalentes réversibles. Cette revue dégage en particulier un point fondamental, parfois oublié, qui nous est important : la dynamique des liaisons réversibles dans les polymères associatifs influe sur la dynamique à l'échelle macroscopique (mesurée par rhéologie), mais ces deux dynamiques ne sont *a priori* pas identiques. Différents processus sont en général à l'œuvre dans la construction d'un temps de relaxation macroscopique à partir d'un temps microscopique. Certains concepts développés pourraient être étendus au cas de solutions organiques ou aux fondus de polymères associatifs, pour plus de généralité.

Le *chapitre 2* a été l'occasion de présenter une combinaison de techniques expérimentales permettant d'obtenir des informations macroscopiques en relation avec les propriétés microscopiques et la nature des interactions.

L'optimisation de la synthèse et de la quantification du taux de greffage a permis de faire varier la fonctionnalisation du HP-g-PB à façon, au *chapitre 3*. Nous avons aussi pu éliminé beaucoup d'artefacts lors de la préparation des polymères associatifs, comme l'hydrolyse du HPAM et la saponification du PVA. L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques a servi à définir les conditions d'utilisation de ces polymères associatifs. L'utilisation de techniques originales de spectroscopie de fluorescence et de RMN du bore a conduit à la caractérisation de la constante d'association des groupes diol et acide boronique en fonction du pH. Ce dernier s'est d'ailleurs avéré être le paramètre physico-chimique clé pour contrôler la force des interactions moléculaires. Ces résultats sont à la base de la relation micro-macro qui a été développée dans les chapitres suivants.

Nous avons mis en évidence au *chapitre 4* l'existence d'une transition rhéologique dans le comportement des mélanges associatifs HP-g-PB et PVA. Cette transition sépare un domaine de concentration où les mélanges se comportent comme des solutions visqueuses, d'un

domaine où ils se comportent comme des gels réversibles. La transition est contrôlée, en première approximation, par la concentration de recouvrement du HP-g-PB, les macromolécules de PVA dont la concentration de recouvrement est beaucoup plus élevée jouant le rôle de connecteurs entre les macromolécules de HP-g-PB. Ce critère s'applique bien quand la force ionique de la solution est suffisante pour écranter les charges fixes portées par le HP-g-PB. Cependant les effets électrostatiques semblent jouer un rôle et tendent à décaler la transition rhéologique à des concentrations supérieures à la concentration de recouvrement des chaînes de HP-g-PB. De façon remarquable, une augmentation notable de la viscosité de l'ordre de 1 à 10 fois la viscosité de l'eau est obtenue dans le régime dilué, en-dessous de la transition rhéologique associée à la formation des gels. Une étude par diffusion dynamique de la lumière nous a permis de démontrer que ces effets de viscosification sont dus à la formation d'agrégats de chaînes de HP-g-PB et PVA liés par des liaisons covalentes réversibles. Ce résultat distingue notre système de polymères associatifs de nombreux autres polymères associatifs où des effets rhéologiques notables sont uniquement liés au domaine d'existence des gels physiques.

La rhéologie linéaire des gels covalents réversibles abordée au *chapitre 5* fournit des informations quant à la structure et à la dynamique du réseau à l'équilibre. Les spectres visco-élastiques montrent l'existence d'un temps terminal de relaxation qui varie fortement avec le pH. Dans les mêmes conditions, le module élastique au plateau varie peu, ce qui suggère que le pH, et donc la force des interactions, affectent principalement la dynamique du réseau transitoire. L'accord semi-quantitatif avec le modèle théorique de Semenov reposant sur la formation de "rails" de doubles chaînes HP-g-PB et PVA permet de concevoir la structure du réseau : il serait formé de points de jonction impliquant deux paires de doubles chaînes. Cette organisation procure une force structurale au réseau et explique en partie la faible dépendance du module avec la force des interactions. Un résultat majeur est la mise en évidence d'un mode de Rouse associatif dans les spectres visco-élastiques de nos polymères associatifs. Ce mode, prédit par un modèle théorique, se situe dans la région du croisement des modules dynamiques, entre le plateau élastique et le régime terminal. Il traduit la relaxation d'un segment de chaîne entre deux points de jonction due aux processus multiples d'association/dissociation des couples diol/acide boronique, respectivement portés par les polymères PVA et HP-g-PB. Grâce à la découverte de ce mode de Rouse associatif dans nos gels covalents réversibles, nous avons pu développer un modèle qui prédit le temps de relaxation terminal à partir de la force des interactions moléculaires, cette dernière étant principalement contrôlée par le pH. Ce modèle décompose le temps de relaxation terminal en un temps microscopique lié à la cinétique de l'association moléculaire et un nombre de monomères associés par chaîne de HP-g-PB. Cette dernière quantité est elle-même reliée à la constante d'association des fonctions diol et acide boronique. Cette méthode pourra servir de guide pour l'étude ultérieure de polymères équivalents basés sur d'autres natures chimiques.

L'écoulement de gels covalents réversibles a été étudié au (*chapitre 6*) par des méthodes de rhéologie non-linéaire. Différents comportements mécaniques caractéristiques ont été mis en évidence en fonction de la force des interactions moléculaires. Les courbes d'écoulement indiquent l'existence de trois régimes en fonction du taux de cisaillement : écoulement newto-

nien, rhéo-épaississement et rhéo-fluidification. Le régime newtonien décrit la réponse linéaire des gels, qui a été abordée au chapitre 5 via des expériences d'oscillations. Nous apportons un éclairage sur le régime rhéo-épaississant des solutions concentrées de ces polymères associatifs. En superposant des oscillations à un écoulement permanent en rotation, nous avons mis en évidence l'augmentation du module avec le taux de cisaillement dans ce régime, le temps de relaxation terminal restant lui quasiment inchangé. Cela soutient l'hypothèse de l'association des chaînes induite par le cisaillement pour expliquer le rhéo-épaississement de notre système : l'écoulement favorise la création de liens supplémentaires inter-chaînes ; ces derniers sont cependant transitoires par rapport aux points de jonction du réseau. Nous avons pu distinguer deux types de rhéo-fluidification : l'un, quand la force des interactions est faible, s'étale sur une gamme réduite de taux de cisaillement. Cette rhéo-fluidification est caractérisée par une relation $\sigma = f(\dot{\gamma})$ monotone et des profils d'écoulement homogènes, comme mesuré par rhéomicroscopie. L'autre forme de rhéo-fluidification est dite instable : la courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ n'est pas monotone ce qui se traduit sur les profils microscopiques d'écoulement par du glissement aux parois et des bandes de cisaillement. Ces phénomènes sont induits par une fracture initiale du réseau lors de l'imposition du cisaillement dans ce régime, comme observé via des expériences de cisaillement résolues en temps. L'influence des surfaces en jeu sur les profils d'écoulement est primordiale. Il faudrait à présent vérifier si ces profils d'écoulement sont purement transitoires ou si un régime stationnaire peut être atteint. D'un point de vue applicatif, nous concluons de cette étude que pour que des gels de ces polymères associatifs soient injectables, il faut se placer à bas pH/faible force d'interaction pour éviter la fracturation, le glissement et les bandes de cisaillement.

En ce qui concerne l'objectif applicatif, nous avons pu définir les conditions précises quant à l'utilisation de notre système. Ce dernier est compétitif avec d'autres systèmes classiquement utilisés en tant qu'agents viscosifiants en solution aqueuse. Cependant, la sensibilité du système PVA/HP-g-PB à la force ionique et à la température limite son utilisation dans l'état actuel pour les applications de récupération assistée du pétrole. Ces polymères à associations complémentaires pourraient se destiner à des applications moins exigeantes comme l'épaississement de formulations aqueuses pour la cosmétique ou les peintures par exemple. Les concepts introduits dans ce travail s'appliqueront par la suite à la mise au point de nouveaux polymères associatifs plus à même de répondre au cahier des charges. Les polymères pourraient alors être obtenus par copolymérisation ce qui permettrait d'ajuster à façon les interactions covalentes réversibles par le choix de monomères adéquats. La composition de ces nouveaux polymères devra notamment permettre de limiter les effets polyélectrolytes et la sensibilité des systèmes à la température.

A Rhéologie des solutions de polymères neutres : lois d'échelles

A suffisamment faible concentration, les chaînes de polymère sont dans des conditions diluées : elles sont assez éloignées les unes des autres pour ne pas interagir entre elles. Les propriétés dynamiques d'une telle solution sont alors dominées par la dynamique à l'échelle d'une chaîne. Issu des travaux de P.E. Rouse [341], le modèle couramment utilisé pour décrire un polymère en solution diluée consiste par un enchainement de billes et de ressorts : ils caractérisent respectivement la dissipation d'énergie liée à la friction des monomères avec le solvant, et la force de rappel élastique entre les segments du polymère.

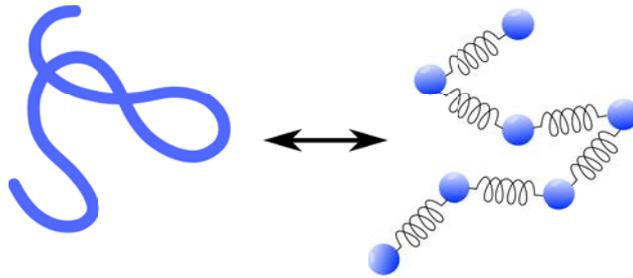


FIGURE A.1: Représentation mécanique d'un polymère en solution d'après Rouse : les ressorts représentent les liaisons élastiques entre des "billes" sur lesquelles s'exerce une force de friction avec le solvant.

Lorsqu'une bille se déplace, elle entraîne une certaine quantité de solvant avec elle. Ce faisant, le solvant qui se retrouve déplacé peut exercer une force sur une autre bille de la chaîne. Une interaction hydrodynamique s'exerce entre les différentes billes de la chaîne, et qu'elle est transmise via le solvant. Le cas extrême où tout le solvant à l'intérieur de la pelote formée par le polymère se déplace à la même vitesse que la pelote dans la solution correspond à la situation dans laquelle l'interaction hydrodynamique est maximale : les déplacements des billes sont totalement corrélés. C'est le cas considéré par Zimm [342] ; il s'oppose au modèle dit de Rouse dans lequel aucune interaction hydrodynamique n'est prise en compte.

Dans une solution diluée de polymères, c'est le modèle de Zimm qui s'applique. Tout d'abord, nous savons que la viscosité d'un liquide viscoélastique est approximativement proportionnelle au produit du module de relaxation par le temps de relaxation le plus long [277]. De plus, nous pouvons considérer que chaque chaîne contribue au module de relaxation à hauteur de kT : $G(\tau) \simeq \frac{kTc}{\rho N b^3}$, avec ρ la masse volumique du polymère. Ainsi la viscosité liée au polymère s'écrit :

$$\eta - \eta_S \simeq \frac{kTc}{\rho N b^3} \tau_Z \quad (\text{A.1})$$

η_S est la viscosité du solvant. Le temps de relaxation de Zimm τ_Z est un temps diffusif : il correspond au temps nécessaire pour qu'une chaîne entière diffuse sur une distance d'à peu

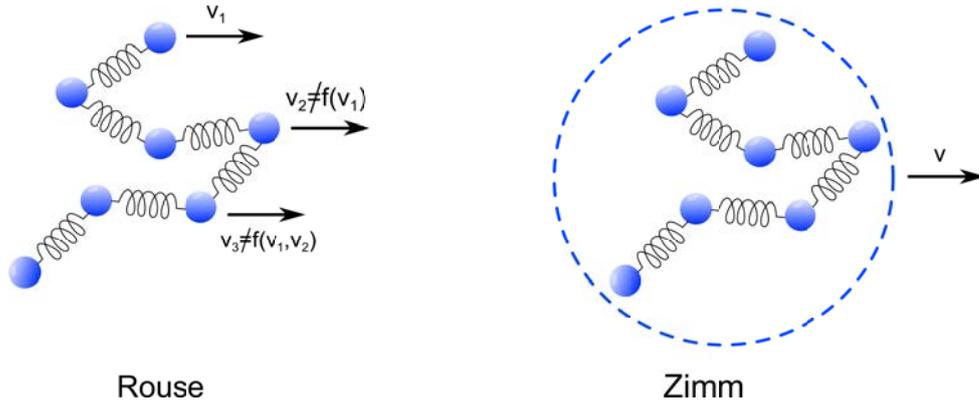


FIGURE A.2: *A gauche : représentation du modèle de Rouse : les vitesses des différentes billes ne sont pas corrélées entre elles. A droite : représentation du modèle de Zimm ; le polymère se déplace en emportant le solvant à l'intérieur de la pelote.*

près sa taille. Ainsi :

$$\tau_Z \simeq \frac{R^2}{D} \quad (\text{A.2})$$

De manière générale, le coefficient de diffusion D témoigne de l'effet de la diffusion brownienne sur la dissipation visqueuse du liquide, via la loi d'Einstein : $D = \frac{k_B T}{\zeta}$, ζ est le coefficient de friction. Dans le modèle de Zimm, l'interaction hydrodynamique est maximale et le solvant à l'intérieur d'une pelote est "emporté" par cette dernière. La friction se fait donc entre la pelote et le solvant extérieur : $\zeta_Z = \eta_S R$. Nous trouvons alors pour le temps de Zimm :

$$\tau_Z \simeq \frac{R^2}{\frac{k_B T}{\eta_S R}} \simeq \eta_S b^3 N^{3\nu} / (k_B T) \quad (\text{A.3})$$

Nous avons assumé ici que $R \simeq bN^\nu$, avec ν un coefficient qui dépend de la qualité du solvant pour le polymère en question. Le temps de relaxation étant indépendant de la concentration dans le régime dilué, la viscosité spécifique d'une solution diluée de polymères linéaires neutres s'exprime :

$$\eta_{spe} = \frac{\eta - \eta_S}{\eta_S} \simeq \frac{b^3 N_A N^{3\nu-1}}{M_0} \cdot c \quad (\text{A.4})$$

N_A est le nombre d'Avogadro et M_0 est la masse molaire d'un monomère de Kuhn ; ils sont reliés à la masse volumique du polymère par $\rho \simeq \frac{M_0}{b^3 N_A}$. Le régime dilué, $c < c^*$, est limité à haute concentration par la concentration de recouvrement des chaînes c^* , qui marque le commencement du régime semi-dilué. c^* est la concentration de recouvrement des chaînes, à partir de laquelle ces dernières commencent à interagir les unes avec les autres.

Dans le régime semi-dilué émerge une longueur caractéristique ξ_h , la longueur d'interaction hydrodynamique, qui traduit la portée de l'interaction hydrodynamique. Sur de courtes distances, $r < \xi_h$, les interactions hydrodynamiques sont fortes et c'est le modèle de Zimm qui régit la conformation et la dynamique des chaînes à cette échelle. Sur de longues distances,

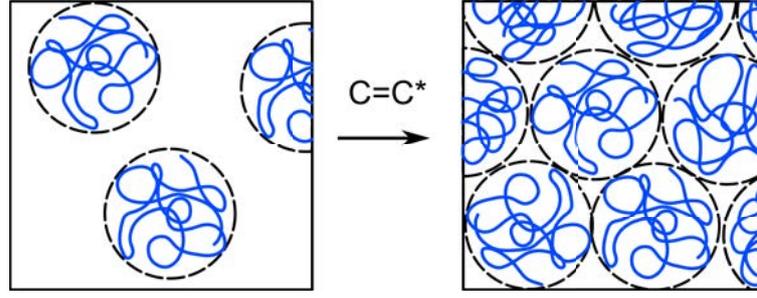


FIGURE A.3: Représentation schématique de l'encombrement des pelotes de polymère d'une solution diluée et au début du régime semi-dilué.

$r > \xi_h$, les interactions hydrodynamiques sont écrantées par les nombreuses chaînes en présence, et c'est le modèle de Rouse qui prévaut.

La concentration de recouvrement c^* , ou la fraction de recouvrement ϕ^* ($\phi^* = \frac{c^*}{\rho}$), dépend exclusivement de la taille des chaînes. Considérons la relation entre le rayon des pelotes R et leur taille N (nombre de monomères) : $R = bN^\nu$, b étant la taille d'un monomère et ν un exposant dépendant du type de solvant utilisé. Au début du régime semi-dilué, la fraction volumique des monomères dans le liquide est égale à la fraction volumique des monomères dans une pelote. Ainsi :

$$\phi^* \simeq \frac{Nb^3}{R^3} = N^{1-3\nu} \quad (\text{A.5})$$

Dans ce régime, la loi de viscosité avec la concentration s'obtient facilement par un argument d'échelle. Nous savons qu'à c^* la viscosité spécifique est proche de 1 ($\frac{\eta - \eta_S}{\eta_S} \simeq 1$) : la contribution du polymère à la viscosité est du même ordre de grandeur que celle du solvant quand les chaînes commencent à se recouvrir, et elle doit ensuite augmenter avec la concentration. Nous pouvons donc écrire la loi d'échelle suivante :

$$\eta - \eta_S \simeq \eta_S \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^x \simeq \eta_S N^{(3\nu-1)x} \phi^x \quad (\text{A.6})$$

x s'obtient en remarquant que la viscosité est majoritairement influencée par les temps, ou "modes", de relaxation les plus longs. A grande échelle dans le régime semi-dilué et donc à des temps longs où le polymère a diffusé sur des distances supérieures à sa taille, l'écrantage des interactions hydrodynamiques fait que le système devient régi par la loi de Rouse. La viscosité doit évoluer linéairement avec la taille des chaînes comme le prévoit la loi de Rouse.

$$(3\nu - 1)x = 1 \Rightarrow x = \frac{1}{3\nu - 1} \quad (\text{A.7})$$

En solvant θ , $\nu = 1/2$ et la loi de viscosité s'écrit alors :

$$\eta_{spe} \simeq \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^2 = \left(\frac{c}{c^*} \right)^2 \quad (\text{A.8})$$

En bon solvant, $\nu \cong 0,588$ et la loi de viscosité s'écrit alors :

$$\eta_{spe} \simeq \left(\frac{c}{c^*} \right)^{5/4} \quad (\text{A.9})$$

A plus hautes concentrations, les chaînes de polymère s'enchevêtrent. Elles sont confinées dans leurs déplacements par un tube virtuel de contraintes topologiques. Quand le diamètre du tube égale la taille d'une chaîne, la dynamique n'est plus régie par la loi de Rouse mais suit celle de la reptation, introduite par P-G. de Gennes. La loi de viscosité dans le régime semi-dilué enchevêtré s'écrit :

$$\eta_{spe} \sim \begin{cases} (\phi/\phi^*)^{14/3} & \text{en solvant } \theta \\ (\phi/\phi^*)^{15/4} & \text{en bon solvant} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

B Rhéologie des solutions de polyélectrolytes : lois d'échelles

En ce qui concerne la rhéologie des solutions de polyélectrolyte, il faut distinguer les cas quand le polyélectrolyte est en solution en l'absence ou en présence de sel.

Sans sel ajouté

En absence de sel, il y a trois régimes de variation de la viscosité avec la concentration en solution diluée [103] :

- pour $c < c_{int}$, la longueur de Debye, qui caractérise l'écrantage des charges portées par les chaînes, est plus grande que la distance inter-chaînes : les chaînes chargées interagissent donc très fortement via le potentiel de Coulomb non écranté et influent fortement sur la viscosité : $\eta_{spe} \simeq R_H l_B^2 c^2 / \kappa^3$ pour $c < c_{int}$ [343], avec R_H le rayon hydrodynamique du polymère, $l_B = \frac{e^2}{\epsilon_0 k T}$ la longueur de Bjerrum (faisant intervenir la constante diélectrique du solvant ϵ_0 , la constante de Boltzmann k et T la température) et l'inverse de la longueur de Debye $\kappa^2 = 4\pi l_B c$.
- pour $c_{int} < c < c_f$, la longueur de Debye est plus petite que la distance entre les chaînes mais plus grande que la taille des chaînes. Dans ces conditions, la variation de la viscosité dépend grandement de la longueur d'écrantage.
- pour $c_f < c < c^*$, la longueur de Debye est plus petite que la taille d'une pelote de polymère, et les pelotes ne se recouvrent pas encore entre elles. Dans ce régime :

$$\eta_{spe} \simeq N^{4/5} (cb^3)^{2/5} B^{-6/5} \quad \text{sans sel ajouté} \quad (\text{B.1})$$

Dans le régime semi-dilué non-enchevêtré *sans sel ajouté*, souvent appelé "régime de Fuoss", la viscosité varie comme la racine carrée de la concentration en polymère :

$$\eta_{spe} \simeq N (cb^3 / B^3)^{1/2} \quad c > c^*, \text{ sans sel ajouté} \quad (\text{B.2})$$

Cette relation est facilement retrouvée en se souvenant qu'en régime semi-dilué la dynamique à l'échelle d'un blob de taille ξ est gouvernée par le modèle de Zimm (comme un polymère neutre en régime dilué) donc le temps de relaxation du blob τ_ξ est proportionnel au volume de ce blob : $\tau_\xi \simeq (\eta_S / k_B T) \xi^3$. En appliquant un raisonnement en loi d'échelle et en argumentant que ξ ne dépend pas du degré de polymérisation N , nous trouvons $\xi \simeq L(c^*/c)^{1/2} \simeq (B/cb)^{1/2}$. Le polyélectrolyte se comportant comme une chaîne de Rouse de N/g blobs ($g \simeq c\xi^3$ est le nombre de monomères par blob), le temps de relaxation le plus long de la chaîne est :

$$\tau \simeq \tau_\xi (N/g)^2 \simeq (\eta_S / k_B T) (b/B)^{3/2} N^2 c^{-1/2} \quad (\text{B.3})$$

En revenant à $\eta \simeq G\tau$, la relation B.2 est retrouvée.

Avec sel ajouté

Si la solution dans le régime dilué contient du sel, à une concentration c_s , les charges sont d'autant plus écrantées par les ions apportés, et la viscosité du régime précédent suit alors [103] :

$$\eta_{spe} \simeq N^{4/5} (cb^3)^{2/5} B^{-6/5} (1 + 2Ac_s/c)^{-3/5} \quad \text{avec sel ajouté} \quad (\text{B.4})$$

avec A le nombre moyen de monomères entre les charges. A hautes concentrations en sel, *i.e.* $c \ll 2Ac_s$, nous retrouvons $\eta_{spe} \sim c$, comme dans les solutions diluées de polymères linéaires neutres. En pratique, les solutions de polyélectrolytes contiennent toujours un peu de sel, à cause du CO_2 dissous ou si le polymère n'a pas été assez purifié par dialyse ; la concentration minimum en électrolytes d'une solution dite "sans sel" est $c_s \simeq 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ [343]. Ainsi, le régime sans sel n'est jamais rencontré, voire même le peu de sel présent est parfois suffisant pour passer la limite des hautes concentrations en sel [344].

Dans le régime semi-dilué, la viscosité s'exprime par :

$$\eta_{spe} \simeq N (cb^3/B^3)^{1/2} (1 + 2Ac_s/c)^{-3/4} \quad c > c^*, \text{ avec sel} \quad (\text{B.5})$$

avec $2Ac_s/c$ la ratio d'ions du sel sur les contre-ions. La limite d'une forte concentration en sels ajoutés donne :

$$\eta_{spe} \simeq N (b/B)^{3/2} (2c_s)^{-3/4} A^{3/4} c^{5/4} \quad c > c^*, 2Ac_s \gg c \quad (\text{B.6})$$

La même loi de viscosité que pour des polymères neutres en bon solvant dans le régime semi-dilué est retrouvée, cf. équation A.9.

Pour des concentrations $c > c_e$, les polymères s'enchevêtrent et une nouvelle échelle, la distance entre enchevêtrements, apparait. Au-delà de cette échelle, la dynamique des chaînes est contrôlée par la reptation. La loi de viscosité dans ce régime s'écrit :

$$\eta_{spe} \simeq N^3 (cb^3/B^3)^{3/2} (c^*/c_e) \quad c_e < c < c^{**} \quad (\text{B.7})$$

c^{**} est la concentration à partir de laquelle les blobs électrostatiques se recouvrent : les interactions électrostatiques sont écrantées. Pour $c > c^{**}$, nous retrouvons le comportement d'une solution de polymères neutres enchevêtrés en bon solvant, cf. équation A.10.

- [1] D.A.Z. Wever, F. Picchioni, and A.A. Broekhuis. Polymers for enhanced oil recovery : A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. *Prog. Polym. Sci.*, 36(11) :1558–1628, 2011.
- [2] W. M. Kulicke, N. Böse, and M. Bouldin. *The Role of Polymers in Enhanced Oil Recovery*, pages 1–17. Springer US, Boston, MA, 1988.
- [3] Ulysse Naessens. *Polymères associatifs complémentaires pour le contrôle de la rhéologie de formulations aqueuses*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [4] M.A. Winnik and A. Yekta. Associative polymers in aqueous solution. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2(4) :424–436, 1997.
- [5] B. Grassl, L. Billon, O. Borisov, and J. François. Mini Review Poly(ethylene oxide)- and poly(acrylamide)-based water-soluble associative polymers : synthesis, characterisation, properties in solution. *Polymer international*, 55 :1169–1176, 2006.
- [6] J. E. Glass. A perspective on the history of and current research in surfactant-modified, water-soluble polymers. *JCT, Journal of coatings technology*, 73(913) :79–98, 2001.
- [7] C. Chassenieux, T. Nicolai, and L. Benyahia. Rheology of associative polymer solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(1) :18–26, 2011.
- [8] B. Nyström, A-L. Kjøniksen, N. Beheshti, K. Zhu, and K.D. Knudsen. Rheological and structural aspects on association of hydrophobically modified polysaccharides. *Soft Matter*, 5(7) :1328–1339, 2009.
- [9] C. Esquenet, P. Terech, F. Boué, and E. Buhler. Structural and rheological properties of hydrophobically modified polysaccharide associative networks. *Langmuir*, 20(9) :3583–3592, 2004.
- [10] A. Maestro, C. Gonzèlez, and J.M. Gutiérrez. Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions : A linear viscoelastic model. *J. Rheol.*, 46 :127–142, 2002.
- [11] W.D. Emmons and T.E. Stevens. Polyurethane thickeners for aqueous compositions, 1979.
- [12] R.D. Jenkins, D.R. Bassett, C.A. Silebi, and M.S. Elaasser. Synthesis and Characterization of Model Associative Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 58 :209–230, 1995.
- [13] J.P. Kaczmariski and J.E. Glass. Synthesis and Solution Properties of Hydrophobically-Modified Ethoxylated Urethanes With Variable Oxyethylene Spacer Lengths. *Macromolecules*, 26(19) :5149–5156, 1993.
- [14] D.J. Lundberg, R.G. Brown, J.E. Glass, and R.R. Eley. Synthesis, characterization and solution rheology of model hydrophobically-modified, water-soluble ethoxylated urethanes. *Langmuir*, 10(9) :3027–3034, 1994.
- [15] R. May, J.P. Kaczmariski, and J.E. Glass. Influence of Molecular Weight Distributions on HEUR Aqueous Solution Rheology. *Macromolecules*, 29 :4745–4753, 1996.

- [16] J François, S Maitre, M Rawiso, D Sarazin, G Beinert, and F Isel. Neutron and X-ray scattering studies of model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) Aqueous solutions at rest and under shear. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 7757(33) :251–265, 1996.
- [17] H. Zhang, J. Pan, and T.E. Hogen-Esch. Synthesis and Characterization of One-Ended Perfluorocarbon-Functionalized Derivatives of Poly(ethylene glycol)s. *Macromolecules*, 31(97) :2815–2821, 1998.
- [18] J.-F. Berret, D. Calvet, A. Collet, and M. Viguier. Fluorocarbon associative polymers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8 :296–306, 2003.
- [19] N. Cathébras, A. Collet, M. Viguier, and J.F. Berret. Synthesis and linear viscoelasticity of fluorinated hydrophobically modified ethoxylated urethanes (F-HEUR). *Macromolecules*, 9297(31) :1305–1311, 1998.
- [20] B. Xu, L. Li, A. Yekta, Z. Masoumi, S. Kanagalingam, M.A. Winnik, K. Zhang, P.M. Macdonald, and S. Menchen. Synthesis , Characterization , and Rheological Behavior of Polyethylene Glycols End-Capped with Fluorocarbon Hydrophobes. *Langmuir*, 13 :2447–2456, 1997.
- [21] J. Peng, R. Dong, B. Ren, X. Chang, and Z. Tong. Novel hydrophobically modified ethoxylated urethanes end-capped by percec-type alkyl substituted benzyl alcohol dendrons : Synthesis, characterization, and rheological behavior. *Macromolecules*, 47(17) :5971–5981, 2014.
- [22] R.D. Jenkins, L.M. DeLong, and D.R. Bassett. Influence of Alkali-Soluble Associative Emulsion Polymer Architecture on Rheology. In J. Edward Glass, editor, *Hydrophilic Polym. Perform. with Environ. Accept.*, pages 425–447. 1996.
- [23] M.F. Islam, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, W. Lau, and H.D. Ou-Yang. Single Chain Characterization of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes Using Cyclodextrin/Hydrophobe Complexes. *Macromolecules*, 33(7) :2480–2485, 2000.
- [24] E. Sprong, D. De Wet-Roos, M. Tonge, and R. Sanderson. Solution and latex properties of model alkali-soluble rheology modifiers, synthesized via the reversible addition-fragmentation chain transfer process, and the effects of the ethylene oxide chain length on the rheological properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 42(13) :2502–2512, 2004.
- [25] R.P. Moraes, C. Graillat, G. Jeanson, S. Haw, C. Favero, and T.F.L. McKenna. Evaluation of alternative comonomers for the production of ASE and HASE thickeners. *J. Colloid Interface Sci.*, 352(1) :19–29, 2010.
- [26] O. Oddes, S. Amigoni, E. Taffin de Givenchy, P. Reeve, Y. Duccini, and F. Guittard. Influence of Fluorinated Segments of Variable Length on the Thickening Properties of a Model HASE Skeleton. *J. Appl. Polym. Sci.*, 120 :2685–2692, 2011.
- [27] E. Volpert, J. Selb, and F. Candau. Influence of the Hydrophobe Structure on Composition, Microstructure, and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization. *Macromolecules*, 29(5) :1452–1463, 1996.

- [28] W. Xue, I.W. Hamley, V. Castelletto, and P.D. Olmsted. Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties. *Eur. Polym. J.*, 40(1) :47–56, 2004.
- [29] K.C. Dowling and J.K. Thomas. A Novel Micellar Synthesis and Photophysical Characterization of Water-Soluble Acrylamide-Styrene Block Copolymers. *Macromolecules*, 23(4) :1059–1064, 1990.
- [30] A. Hill, F. Candau, and J. Selb. Properties of Hydrophobically Associating Polyacrylamides : Influence of the Method of Synthesis. *Macromolecules*, 26(17) :4521–4532, 1993.
- [31] K.C. Taylor and H.A. Nasr-El-Din. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery : A literature review. *J. Pet. Sci. Eng.*, 19(3-4) :265–280, 1998.
- [32] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, and F. Candau. Compositional Heterogeneity Effects in Multisticker Associative Polyelectrolytes Prepared by Micellar Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 41(21) :3261–3274, 2003.
- [33] Y. Feng, L. Billon, B. Grassl, A. Khoukh, and J. François. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization. *Polymer*, 43 :2055–2064, 2002.
- [34] B. Magny, F. Lafuma, and I. Iliopoulos. Determination of microstructure of hydrophobically modified water-soluble polymers by ^{13}C N.M.R. *Polymer (Guildf)*., 33(15) :3151–3154, 1992.
- [35] Y. Feng, L. Billon, B. Grassl, G. Bastiat, O. Borisov, and J. François. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. *Polymer*, 46(22) :9283–9295, 2005.
- [36] A. Halperin and O.V. Borisov. Micelles of polysoaps. *Langmuir*, 11 :2911–2919, 1995.
- [37] P. Alexandridis. Amphiphilic copolymers and their applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1(4) :490–501, 1996.
- [38] E. Alami, M. Rawiso, F. Isel, G. Beinert, W. Binana-Limbele, and J. François. *Model Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) in Water*. 1996.
- [39] Y. Wang and M.A. Winnik. Onset of Aggregation for Water-Soluble Polymeric Associative Thickeners : A Fluorescence Study. *Langmuir*, 6(9) :1437–1439, 1990.
- [40] M. Kim, Y. Choi, J. Sim, J. Choo, and D. Sohn. End Chain Length Effect of Hydrophobically End-Capped Poly (ethylene oxide) s on Their Self-Assemblies in Solution. *J. Phys. Chem. B*, 4(8) :8269–8277, 2004.
- [41] Y. Séréro, R. Aznar, G. Porte, J.-F. Berret, D. Calvet, A. Collet, and M. Viguier. Associating polymers : from flowers to transient networks. *Phys. Rev. Lett.*, 81(25) :5584–5587, 1998.
- [42] A. Yekta, B. Xu, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, and M.A. Winnik. Fluorescence Studies of Associating Polymers in Water - Determination of the Chain-End Aggregation Number and a Model for the Association Process. *Macromolecules*, 28(4) :956–966, 1995.

- [43] B. Rao, Y. Uemura, L. Dyke, and P.M. Macdonald. Self-Diffusion Coefficients of Hydrophobic Ethoxylated Urethane Associating Polymers Using Pulsed-Gradient Spin-Echo Nuclear Magnetic Resonance. *Macromolecules*, 28(2) :531–538, 1995.
- [44] K. Persson, S. Abrahmsén, P. Stilbs, F. K. Hansen, and H. Walderhaug. The association of urethane-polyethyleneoxide (HEUR) thickeners, as studied by NMR self-diffusion measurements. *Colloid & Polymer Science*, 270(5) :465–469, 1992.
- [45] S. Abrahmsen-Alami, E. Alami, and J. Francois. The Lyotropic Cubic Phase of Model Associative Polymers : Small- Angle X-Ray Scattering (SAXS), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Turbidity Measurements. *Journal of colloid and interface science*, 179 :20–33, 2000.
- [46] O. Vorobyova, W. Lau, and M.A. Winnik. Aggregation number determination in aqueous solutions of a hydrophobically modified poly(ethylene oxide) by fluorescence probe techniques. *Langmuir*, 17(5) :1357–1366, 2001.
- [47] P. Hartmann, A. Collet, and M. Viguier. Synthesis and characterization of model fluoroacylated poly(ethylene oxide). *Journal of Fluorine Chemistry*, 95 :145–151, 1999.
- [48] V. Castelletto, I.W. Hamley, X.F. Yuan, A. Kellarakis, and C. Booth. Structure and rheology of aqueous micellar solutions and gels formed from an associative poly(oxybutylene)-poly(oxyethylene)-poly(oxybutylene) triblock copolymer. *Soft Matter*, 1 :138–145, 2005.
- [49] S.K. Agrawal, N. Sanabria-DeLong, Gregory N. Tew, and Surita R. Bhatia. Structural characterization of PLA-PEO-PLA solutions and hydrogels : Crystalline vs amorphous PLA domains. *Macromolecules*, 41(5) :1774–1784, 2008.
- [50] C. Tsitsilianis, I. Iliopoulos, and G. Ducouret. Associative polyelectrolyte end-capped with short polystyrene chains. Synthesis and rheological behavior. *Macromolecules*, 33(8) :2936–2943, 2000.
- [51] G.T. Gotzamanis, C. Tsitsilianis, S.C. Hadjiyannakou, C.S. Patrickios, R. Lupitskyy, and S. Minko. Cationic Telechelic Polyelectrolytes : Synthesis by Group Transfer Polymerization and Self-Organization in Aqueous Media Cationic Telechelic Polyelectrolytes : Synthesis by Group Transfer Polymerization and Self-Organization in Aqueous Media. *Macromolecules*, 39 :678–683, 2006.
- [52] M. Huldén. Hydrophobically modified urethaneethoxylate (HEUR) associative thickeners 1. Rheology of aqueous solutions and interactions with surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 82(3) :263–277, 1994.
- [53] I. Iliopoulos. Association between hydrophobic polyelectrolytes and surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 3(5) :493–498, 1998.
- [54] M. Chen, W.H. Wetzel, Z.Y. Ma, J.E. Glass, R.J. Buchacek, and J.G. Dickinson. Unifying model for understanding HEUR associative thickener influences on waterborne coatings .1. HEUR interactions with a small particle latex. 69(867) :73–80, 1997.
- [55] E. Kumacheva, Y. Rharbi, M.A. Winnik, L. Guo, K.C. Tam, and R.D. Jenkins. Fluorescence Studies of an Alkaline Swellable Associative Polymer in Aqueous Solution. *Langmuir*, 13 :182–186, 1997.

- [56] C.J. Verbrugge. Mechanism of Alkali Thickening of Acid-Containing Emulsion Polymers. I. Examination of Latexes by Means of Viscosity. *Journal of Applied Polymer Science*, 14 :397–909, 1970.
- [57] K.C. Tam, M.L. Farmer, R.D. Jenkins, and D.R. Bassett. Rheological properties of hydrophobically modified alkali-soluble polymers-effects of ethylene-oxide chain length. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 36(13) :2275–2290, 1998.
- [58] R. J. English, S.R. Raghavan, R.D. Jenkins, and S.A. Khan. Associative polymers bearing n-alkyl hydrophobes : Rheological evidence for microgel-like behavior. *J. Rheol.*, 43 :1175–1194, 1999.
- [59] A. Knaebel, R. Skouri, J.P. Munch, and S.J. Candau. Structural and rheological properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 40(18) :1985–1994, 2002.
- [60] S. Dai, K.C. Tam, and R.D. Jenkins. Microstructure of dilute hydrophobically modified alkali soluble emulsion in aqueous salt solution. *Macromolecules*, 33(2) :404–411, 2000.
- [61] K. Horiuchi, Y. Rharbi, J.G. Spiro, A. Yekta, M.A. Winnik, R.D. Jenkins, and D.R. Bassett. Fluorescence probe studies of hydrophobic domains in a model hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion (HASE) polymer with C₂₀H₄₁ groups. *Langmuir*, 15(5) :1644–1650, 1999.
- [62] S. Dai, K.C. Tam, R.D. Jenkins, and D.R. Bassett. Light scattering of dilute hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions : Effects of hydrophobicity and spacer length of macromonomer. *Macromolecules*, 33(19) :7021–7028, 2000.
- [63] W.K. Ng, K.C. Tam, and R.D. Jenkins. Rheological properties of methacrylic acid/ethyl acrylate co-polymer : comparison between an unmodified and hydrophobically modified system. *Polymer*, 42 :249–259, 2001.
- [64] M.C. Kramer, J.R. Steger, Y. Hu, and C.L. McCormick. Water-Soluble Copolymers. 65. Environmentally Responsive Associations Probed by Nonradiative Energy Transfer Studies of Naphthalene and Pyrene-Labeled Poly(acrylamide- co -sodium 11-(acrylamido)undecanoate). *Macromolecules*, 29(6) :1992–1997, 1996.
- [65] T. Annable, R. Buscall, R. and Ettelaie, and D. Whittlestone. The rheology of solutions of associating polymers : Comparison of experimental behavior with transient network theory. *J. Rheol.*, 37(4) :695–726, 1993.
- [66] W.K. Ng, K.C. Tam, and R.D. Jenkins. Lifetime and network relaxation time of a HEUR-C₂₀ associative polymer system. *J. Rheol.*, 44 :137–147, 2000.
- [67] T. Uneyama, S. Suzuki, and H. Watanabe. Concentration dependence of rheological properties of telechelic associative polymer solutions. *Phys. Rev. E*, 86(3) :031802, 2012.
- [68] M. S. Green and A. V. Tobolsky. A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media. *J. Chem. Phys.*, 14(2) :80, 1946.
- [69] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. *Macromolecules*, 25 :1516–1523, 1992.

- [70] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks Part 1. Non-linear stationary viscoelasticity. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 43 :247–271, 1992.
- [71] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks Part 2. Dynamic mechanical moduli. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 43 :273–288, 1992.
- [72] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks Part 3. Time-dependent phenomena. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 43 :289–309, 1992.
- [73] T. Annable, R. Buscall, and R. Ettelaie. Network formation and its consequences for the physical behaviour of associating polymers in solution. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 112(2-3) :97–116, 1996.
- [74] F. Petit-agnely and I. Iliopoulos. Aggregation Mechanism of Amphiphilic Associating Polymers Studied by ¹⁹F and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance. *J. Phys. Chem. B*, 103 :4803–4808, 1999.
- [75] A. Tripathi, K.C. Tam, and G.H. McKinley. Rheology and Dynamics of Associative Polymers in Shear and Extension : Theory and Experiments. *Macromolecules*, 39(5) :1981–1999, 2006.
- [76] V.S. Kadam, E. Nicol, and C. Gaillard. Synthesis of flower-like poly(ethylene oxide) based macromolecular architectures by photo-cross-linking of block copolymers self-assemblies. *Macromolecules*, 45(1) :410–419, 2012.
- [77] G. Ianniruberto and G. Marrucci. New Interpretation of Shear Thickening in Telechelic Associating Polymers. *Macromolecules*, 48 :5439–5449, 2015.
- [78] G. Marrucci, S. Bhargava, and S.L. Cooper. Models of shear-thickening behavior in physically crosslinked networks. *Macromolecules*, 26(24) :6483–6488, 1993.
- [79] W.W. Graessley and J. Roovers. Melt Rheology of Four-Arm and Six-Arm Star Polystyrenes. *Macromolecules*, 12(5) :959–965, 1979.
- [80] M. Kapnistos, D. Vlassopoulos, J. Roovers, and L.G. Leal. Linear rheology of architecturally complex macromolecules : Comb polymers with linear backbones. *Macromolecules*, 38(18) :7852–7862, 2005.
- [81] C. Rufier, A. Collet, M. Viguier, J. Oberdisse, and S. Mora. Asymmetric End-Capped Poly(ethylene oxide). Synthesis and Rheological Behavior in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 41(15) :5854–5862, 2008.
- [82] C. Tsitsilianis and I. Iliopoulos. Viscoelastic properties of physical gels formed by associative telechelic polyelectrolytes in aqueous media. *Macromolecules*, 35(9) :3662–3667, 2002.
- [83] B. Xu, A. Yekta, M.A. Winnik, K. Sadeghy-dalivand, D.F. James, R. Jenkins, and D. Bassett. Viscoelastic Properties in Water of Comb Associative Polymers Based On Poly (ethylene oxide). *Langmuir*, 13(8) :6903–6911, 1997.
- [84] C. Heitz, S. Pendharkar, R.K. Prud'homme, and J. Kohn. A New Strictly Alternating Comblike Amphiphilic Polymer Based on PEG. 1. Synthesis and Associative Behavior of a Low Molecular Weight Sample. *Macromolecules*, 32 :6652–6657, 1999.

- [85] H. Tan, K.C. Tam, and R.D. Jenkins. Network structure of a model HASE polymer in semidilute salt solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 79(8) :1486–1496, 2001.
- [86] A.A. Abdala, W. Wu, K.R. Olesen, R.D. Jenkins, A.E. Tonelli, and S.A. Khan. Solution rheology of hydrophobically modified associative polymers : Effects of backbone composition and hydrophobe concentration. *J. Rheol.*, 48(5) :979–994, 2004.
- [87] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, and R.D. Jenkins. Rheological Properties of Model Alkali-Soluble Associative (HASE) Polymers : Effect of Varying Hydrophobe Chain Length. *Macromolecules*, 30(96) :3271–3282, 1997.
- [88] F. Chambon and H.H. Winter. Stopping of Crosslinking Reaction in a PDMS Polymer at the Gel Point. *Polymer Bulletin*, 503 :499–503, 1985.
- [89] R.J. English, H.S. Gulati, R.D. Jenkins, and S.A. Khan. Solution rheology of a hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer. *J. Rheol.*, 41 :427–444, 1997.
- [90] C. Locatteli-Champagne. *Encapsulation de molécules hydrophobes par des polyélectrolytes amphiphiles : relation structure-propriétés*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris, France), 2011.
- [91] K.C. Tam, W.K. Ng, and R.D. Jenkins. Further studies on the rheological properties of hydrophobically modified polyelectrolyte systems : effect of varying degree of ethoxylation. *Polym. Int.*, 56 :569–575, 2007.
- [92] J. Volpert, E. Selb and F. Candau. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide. *Polymer*, 39(5) :1025–1033, 1998.
- [93] E.J. Regalado, J. Selb, and F. Candau. Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains. *Macromolecules*, 32(25) :8580–8588, 1999.
- [94] L. Leibler, M Rubinstein, and R.H. Colby. Dynamics of reversible networks. *Macromolecules*, 24 :4701–4707, 1991.
- [95] A.N. Semenov and M. Rubinstein. Thermoreversible Gelation in Solutions of Associative Polymers. 1. Statics. *Macromolecules*, 2(97) :1373–1385, 1998.
- [96] M. Rubinstein and A. N. Semenov. Thermoreversible Gelation in Solutions of Associating Polymers. 2. Linear Dynamics. *Macromolecules*, 31(4) :1386–1397, 1998.
- [97] Q. Chen, G.J. Tudryn, and R.H. Colby. Ionomer dynamics and the sticky Rouse model. *J. Rheol.*, 57(5) :1441–1462, 2013.
- [98] T. Indei and J.I. Takimoto. Linear viscoelastic properties of transient networks formed by associating polymers with multiple stickers. *J. Chem. Phys.*, 133(19) :1–14, 2010.
- [99] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, and F. Candau. Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 42(9) :1640–1655, 2004.
- [100] R.J.J. Jongschaap, R.H.W. Wientjes, M.H.G. Duits, and J. Mellema. A Generalized Transient Network Model for Associative Polymer Networks. *Macromolecules*, 34 :1031–1038, 2001.
- [101] V. Castelletto, I.W. Hamley, W. Xue, C. Sommer, J.S. Pedersen, and P.D. Olmsted. Rheological and Structural Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Solutions in the Semidilute Regime. *Macromolecules*, 37(4) :1492–1501, 2004.

- [102] M. Rubinstein, R. H. Colby, and A. V. Dobrynin. Dynamics of semidilute polyelectrolyte solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 73(20) :2776–2779, 1994.
- [103] A. V. Dobrynin, R.H. Colby, and M. Rubinstein. Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules*, 28 :1859–1871, 1996.
- [104] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, and F. Candau. Effect of ionic strength on the rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes. *Macromolecules*, 39(1) :384–392, 2006.
- [105] M-R. Caputo, J. Selb, and F. Candau. Effect of temperature on the viscoelastic behaviour of entangled solutions of multisticker associating polyacrylamides. *Polymer*, 45(1) :231–240, 2004.
- [106] S. Thorp, R.E. Van Doren, and A.J. Whitton. Rheological additives for latex paints. In *Surf. Coatings*, pages 581–591. Springer Netherlands, 1993.
- [107] D.J. Lundberg. Viscoelastic behavior among HEUR thickeners. *J. Rheol.*, 35(6) :1255–1274, 1991.
- [108] A. Lele, A. Shedge, M. Badiger, P. Wadgaonkar, and C. Chassenieux. Abrupt Shear Thickening of Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Poly(N , N - dimethylacrylamide- co -acrylic acid). *Macromolecules*, 43 :10055–10063, 2010.
- [109] A.A. Abdala, K. Olesen, and S.A. Khan. Solution rheology of hydrophobically modified associative polymers : Solvent quality and hydrophobic interactions. *J. Rheol.*, 47 :497, 2003.
- [110] R.G. Larson. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. Butterworths, London, 1988.
- [111] R.B. Bird, R.C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol.2*. Wiley, New York, 1987.
- [112] J.F. Ryder and J.M. Yeomans. Shear thinning in dilute polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 125 :194906, 2006.
- [113] K.C. Tam, R.D. Jenkins, M.A. Winnik, and D.R. Bassett. A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylate (HEUR) associative polymers in shear flows. *Macromolecules*, 31(98) :4149–4159, 1998.
- [114] A. Yekta, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, P. Prochard, and M.A. Winnik. Association structure of telechelic associative thickeners in water. *Langmuir*, 9(4) :881–883, 1993.
- [115] S. Suzuki, T. Uneyama, T. Inoue, and H. Watanabe. Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks : Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 45(2) :888–898, 2012.
- [116] S. Suzuki, T. Uneyama, and Hi. Watanabe. Concentration dependence of nonlinear rheological properties of hydrophobically modified ethoxylated urethane aqueous solutions. *Macromolecules*, 46(9) :3497–3504, 2013.
- [117] S. Suzuki, T. Uneyama, T. Inoue, and Hi. Watanabe. Rheology of Aqueous Solution of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) with Fluorescent Probes at Chain Ends : Thinning Mechanism. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 40(1) :31–36, 2012.

- [118] F. Candau, E. Regalado, and J. Selb. Scaling behavior of the zero shear viscosity of hydrophobically modified poly (acrylamide)s. *Macromolecules*, 9297(98) :5550–5552, 1998.
- [119] Y.A. Shashkina, Y.D. Zaroslov, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, and N.A. Churochkina. Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration. *Polymer*, 44(8) :2289–2293, 2003.
- [120] S. Biggs, J. Selb, and F. Candau. Copolymers of in aqueous solution : the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions. *Polymer*, 34(3) :580–591, 1993.
- [121] K.C. Tam, W.K. Ng, and R.D. Jenkins. Rheological properties of hydrophobically modified polyelectrolyte systems : Concentration effects. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102(6) :5166–5173, 2006.
- [122] F. Bossard, V. Sfika, and C. Tsitsilianis. Rheological properties of physical gel formed by triblock polyampholyte in salt-free aqueous solutions. *Macromolecules*, 37(10) :3899–3904, 2004.
- [123] M. Barmar, V. Ribitsch, B. Kaffashi, M. Barikani, Z. Sarreshtehdari, and J. Pfragner. Influence of prepolymers molecular weight on the viscoelastic properties of aqueous HEUR solutions. *Colloid Polym. Sci.*, 282(5) :454–460, 2004.
- [124] W. Wu and G.D. Shay. Tailoring HASE Rheology Through Polymer Design : Effects of Hydrophobe Size , Acid Content , And Molecular Weight. *JCT Res.*, 2(6) :423–433, 2005.
- [125] Y. Séréro, V. Jacobsen, J.-F. Berret, and R. May. Evidence of nonlinear chain stretching in the rheology of transient networks. *Macromolecules*, 33 :1841–1847, 2000.
- [126] J.-F. Berret, Y. Séréro, B. Winkelman, D. Calvet, a. Collet, and M. Viguié. Nonlinear rheology of telechelic polymer networks. *J. Rheol.*, 45(2) :477–492, 2001.
- [127] L. Pellens, R. Gamez Corrales, and J. Mewis. General nonlinear rheological behavior of associative polymers. *J. Rheol.*, 48(2) :379–393, 2004.
- [128] Y. Feng, B. Grassl, L. Billon, A. Khoukh, and J. François. Effects of NaCl on steady rheological behaviour in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide and its partially hydrolyzed analogues prepared by post-modification. *Polym. Int.*, 51(10) :939–947, 2002.
- [129] K.C. Tam, L. Guo, R.D. Jenkins, and D.R. Bassett. Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions. *Polymer*, 40(23) :6369–6379, 1999.
- [130] D. Dupuis and C. Wolff. Shear-thickening behavior of dilute polymer solutions : Kinetic interpretation. *J. Rheol.*, 37(4) :587–596, 1993.
- [131] E.P. Vrahopoulou and A.J. Mchugh. Shear-thickening and structure formation in polymer solutions. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 25 :157–175, 1987.
- [132] T. Inoue and K. Osaki. Rheological properties of poly(vinyl alcohol)/sodium borate aqueous solutions. *Rheol. Acta*, 32(6) :550–555, 1993.

- [133] C-H. Liu and D.J. Pine. Shear-Induced Gelation and Fracture in Micellar Solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 77(10) :2121–2124, 1996.
- [134] J. Wang, L. Benyahia, C. Chassenieux, J-F. Tassin, and T. Nicolai. Shear-induced gelation of associative polyelectrolytes. *Polymer*, 51(9) :1964–1971, 2010.
- [135] A. Cadix, C. Chassenieux, F. Lafuma, and F. Lequeux. Control of the reversible shear-induced gelation of amphiphilic polymers through their chemical structure. *Macromolecules*, 38(2) :527–536, 2005.
- [136] M.J. Ballard, R. Buscall, and F.A. Waite. The theory of shear-thickening polymer solutions. *Polymer*, 29(7) :1287–1293, 1988.
- [137] S.Q. Wang. Transient network theory for shear-thickening fluids and physically crosslinked networks. *Macromolecules*, 25 :7003–7010, 1992.
- [138] B.H.A.A. van den Brule and P.J. Hoogerbrugge. Brownian Dynamics simulation of reversible polymeric networks. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 60(2-3) :303–334, 1995.
- [139] E.P. Vrahopoulou. A Consideration of the Yamamoto Network Theory with Non-Gaussian Chain Segments. *J. Rheol.*, 31(5) :371, 1987.
- [140] T. Indei. Necessary conditions for shear thickening in associating polymer networks. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 141 :18–42, 2007.
- [141] A. Vaccaro and G. Marrucci. A model for the nonlinear rheology of associating polymers. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 92 :261–273, 2000.
- [142] L. Pellens, K.H. Ahn, S.J. Lee, and J. Mewis. Evaluation of a transient network model for telechelic associative polymers. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 121 :87–100, 2004.
- [143] J.G. Hernández Cifre, T.M.A.O.M. Barenbrug, J.D. Schieber, and B.H.A.A. van den Brule. Brownian dynamics simulation of reversible polymer networks under shear using a non-interacting dumbbell model. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 113 :73–96, 2003.
- [144] T. Koga and F. Tanaka. Theoretical predictions on normal stresses under shear flow in transient networks of telechelic associating polymers. *Macromolecules*, 43 :3052–3060, 2010.
- [145] K.C. Tam, W.K. Ng, and R.D. Jenkins. Non-linear shear deformation of hydrophobically modified polyelectrolyte systems. *Polymer*, 47(19) :6731–6737, 2006.
- [146] D. Xu, J.L. Hawk, D.M. Loveless, S.L. Jeon, and S.L. Craig. Mechanism of Shear Thickening in Reversibly Cross-Linked Supramolecular Polymer Networks. *Macromolecules*, 43 :3556–3565, 2010.
- [147] S.X. Ma and S.L. Cooper. Shear Thickening in Aqueous Solutions of Hydrocarbon End-Capped Poly (ethylene oxide). *Macromolecules*, 34 :3294–3301, 2001.
- [148] J-F. Berret and Y. Séréro. Evidence of shear-induced fluid fracture in telechelic polymer networks. *Phys. Rev. Lett.*, 87(4) :048303, 2001.
- [149] J. Sprakel, E. Spruijt, J. van der Gucht, J.T. Padding, and W.J. Briels. Failure-mode transition in transient polymer networks with particle-based simulations. *Soft Matter*, 5(23) :4748, 2009.

- [150] J. Sprakel, E. Spruijt, M.A. Cohen Stuart, N.A.M. Besseling, M.P. Lettinga, and J. van der Gucht. Shear banding and rheochaos in associative polymer networks. *Soft Matter*, 4(8) :1696, 2008.
- [151] P.J. Skrzyszewska, J. Sprakel, F.A. de Wolf, R. Fokkink, M.A. Cohen Stuart, and J. van der Gucht. Fracture and Self-Healing in a Well-Defined Self-Assembled Polymer Network. *Macromolecules*, 43 :3542–3548, 2010.
- [152] K.A. Erk, J.D. Martin, Y.T. Hu, and K.R. Shull. Extreme strain localization and sliding friction in physically associating polymer gels. *Langmuir*, 28 :4472–4478, 2012.
- [153] T.L. Thornell, B.A. Helfrecht, S.A. Mullen, A. Bawiskar, and K.A. Erk. Fracture-healing kinetics of thermoreversible physical gels quantified by shear rheophysical experiments. *ACS Macro Lett.*, 3(10) :1069–1073, 2014.
- [154] G.Wenz. *Inclusion Polymers*. Springer-Verlag, Berlin, 2009.
- [155] T. Lecourt, P. Sinay, C. Chassenieux, M. Rinaudo, and R. Auzély-Velty. Complexation between a hydrophobically modified chitosan and cyclodextrin homodimers singly or doubly connected through their primary sides : Effects of their molecular architecture on the polymer properties in solution. *Macromolecules*, 37(12) :4635–4642, 2004.
- [156] F. Biedermann, V. D. Uzunova, O. A. Scherman, W. M. Nau, and Al. De Simone. Release of high-energy water as an essential driving force for the high-affinity binding of cucurbit[n]urils. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(37) :15318–15323, 2012.
- [157] C. Amiel and B. Sébille. Association between amphiphilic poly(ethylene oxide) and β -cyclodextrin polymers : aggregation and phase separation. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 79(2-3) :105–122, 1999.
- [158] A. Charlot, R. Auzély-Velty, and M. Rinaudo. Specific interactions in model charged polysaccharide systems. *J. Phys. Chem. B*, 107 :8248–8254, 2003.
- [159] S.J. Barrow, S. Kasera, M.J. Rowland, J. Del Barrio, and Oren A. Scherman. Cucurbituril-Based Molecular Recognition. *Chem. Rev.*, 115(22) :12320–12406, 2015.
- [160] E.A. Appel, F. Biedermann, U. Rauwald, S.T. Jones, J.M. Zayed, and O.A. Scherman. Supramolecular cross-linked networks via host-guest complexation with cucurbit[8]uril. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(16) :14251–14260, 2010.
- [161] U. Rauwald, F. Biedermann, S. Deroo, C.V. Robinson, and O.A. Scherman. Correlating solution binding and ESI-MS stabilities by incorporating solvation effects in a confined cucurbit[8]uril system. *J. Phys. Chem. B*, 114(26) :8606–8615, 2010.
- [162] M.J. Rowland, E.A. Appel, R.J. Coulston, and O.A. Scherman. Dynamically crosslinked materials via recognition of amino acids by cucurbit[8]uril. *J. Mater. Chem. B*, 1(23) :2904, 2013.
- [163] M.J. Rowland, M. Atgie, D. Hoogland, and O.A. Scherman. Preparation and Supramolecular Recognition of Multivalent Peptide-Polysaccharide Conjugates by Cucurbit[8]uril in Hydrogel Formation. *Biomacromolecules*, 16(8) :2436–2443, 2015.
- [164] C. Amiel and B. Sebille. New Associating polymer systems Involving Water Soluble β -Cyclodextrin Polymers. *J. Incl. Phenom.*, 25 :61–67, 1996.

- [165] M. Weickenmeier, G. Wenz, and J. Huff. Association thickener by host guest interaction of a β -cyclodextrin polymer and polymer with hydrophobic side-groups. *Macromol. Rapid Commun.*, 18(12) :1117–1123, 1997.
- [166] G. Pouliquen, C. Amiel, and C. Tribet. Photoresponsive Viscosity and Host - Guest Association in Aqueous Mixtures of Poly-Cyclodextrin with Azobenzene-Modified Poly (acrylic) acid. *J. Phys. Chem. B*, 111 :5587–5595, 2007.
- [167] R. Auzély-Velty and M. Rinaudo. New Supramolecular Assemblies of a Cyclodextrin-Grafted Chitosan through Specific Complexation. *Macromolecules*, 35(21) :7955–7962, 2002.
- [168] C.B. Rodell, A. Kaminski, and J.A. Burdick. Rational Design of Network Properties in Guest- Host Assembled and Shear-Thinning Hyaluronic Acid Hydrogels. *Biomacromolecules*, 14 :4125–4134, 2013.
- [169] V. Wintgens, S. Daoud-Mahammed, R. Gref, L. Bouteiller, and C. Amiel. Aqueous polysaccharide associations mediated by β -cyclodextrin polymers. *Biomacromolecules*, 9(5) :1434–1442, 2008.
- [170] A.N. Semenov, A. Charlot, R. Auzély-Velty, and M. Rinaudo. Rheological properties of binary associating polymers. *Rheol. Acta*, 46(5) :541–568, 2007.
- [171] X. Guo, A.A. Abdala, B.L. May, S.F. Lincoln, S.A. Khan, and R.K. Prud'homme. Novel Associative Polymer Networks Based on Cyclodextrin Inclusion Compounds. *Macromolecules*, 38 :3037–3040, 2005.
- [172] J. Wang, L. Li, H. Ke, P. Liu, L. Zheng, X. Guo, and S.F. Lincoln. Rheology control by modulating hydrophobic and inclusive associations of side-groups in poly (acrylic acid). *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, 4(5) :537–543, 2009.
- [173] L. Li, X. Guo, J. Wang, P. Liu, R.K. Prud, B.L. May, and S.F. Lincoln. Polymer Networks Assembled by Host - Guest Inclusion between Adamantyl and -Cyclodextrin Substituents on Poly (acrylic acid) in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 41 :8677–8681, 2008.
- [174] X. Guo, J. Wang, L. Li, D.T. Pham, P. Clements, S.F. Lincoln, B.L. May, O. Chen, L. Zheng, and R.K. Prud'Homme. Tailoring polymeric hydrogels through cyclodextrin host-guest complexation. *Macromol. Rapid Commun.*, 31(3) :300–304, 2010.
- [175] M. Guvendiren, H.D. Lu, and J.A. Burdick. Shear-thinning hydrogels for biomedical applications. *Soft Matter*, 8(2) :260, 2012.
- [176] A.M. Jonker, D.W.P.M. Löwik, and J.C.M. Van Hest. Peptide- and protein-based hydrogels. *Chem. Mater.*, 24(5) :759–773, 2012.
- [177] S. Sathaye, A. Mbi, C. Sonmez, Y. Chen, D.L. Blair, J.P. Schneider, and D.J. Pochan. Rheology of peptide- and protein-based physical hydrogels : Are everyday measurements just scratching the surface? *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, 7(1) :34–68, 2015.
- [178] H.D Lu, M.B. Charati, I.L. Kim, and J.A. Burdick. Injectable shear-thinning hydrogels engineered with a self-assembling Dock-and-Lock mechanism. *Biomaterials*, 33(7) :2145–53, 2012.

- [179] M. Kim, S. Tang, and B.D. Olsen. Physics of engineered protein hydrogels. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 51(7) :587–601, 2013.
- [180] H. Li, N. Kong, B. Laver, and J. Liu. Hydrogels Constructed from Engineered Proteins. *Small*, 12(8) :973–987, 2015.
- [181] W. Shen, J.A. Kornfield, and D.A. Tirrell. Structure and Mechanical Properties of Artificial Protein Hydrogels Assembled Through Aggregation of Leucine Zipper Peptide Domains. *Soft Matter*, 3 :99–107, 2007.
- [182] S.B. Kennedy, K. Littrell, P. Thiyagarajan, D.A. Tirrell, and T.P. Russell. Controlled structure in artificial protein hydrogels. *Macromolecules*, 38(17) :7470–7475, 2005.
- [183] W. Shen, J.A. Kornfield, and D.A. Tirrell. Dynamic Properties of Artificial Protein Hydrogels Assembled through Aggregation of Leucine Zipper Peptide Doamins. *Macromolecules*, 40 :689–692, 2007.
- [184] S. Tang, M. Wang, and B.D. Olsen. Anomalous Self-Diffusion and Sticky Rouse Dynamics in Associative Protein Hydrogels. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(11) :3946–3957, 2015.
- [185] P.J. Skrzyszewska, F.A. de Wolf, M.W.T. Werten, A.P.H.A. Moers, M.A. Cohen Stuart, and J. van der Gucht. Physical gels of telechelic triblock copolymers with precisely defined junction multiplicity. *Soft Matter*, 5(10) :2057–2062, 2009.
- [186] H. Teles, P.J. Skrzyszewska, M.W.T. Werten, J. van der Gucht, G. Eggink, and F.A. de Wolf. Influence of molecular size on gel-forming properties of telechelic collagen-inspired polymers. *Soft Matter*, 6(19) :4681, 2010.
- [187] V. Breedveld, A. Nowak, J. Sato, T.J. Deming, and D.J. Pine. Rheology of block copolypeptide solutions : Hydrogels with tunable properties. *Macromolecules*, 37(10) :3943–3953, 2004.
- [188] B.D. Olsen, J.A. Kornfield, and D.A. Tirrell. Yielding Behavior in Injectable Hydrogels from Telechelic Proteins. *Macromolecules*, 43(21) :9094–9099, 2010.
- [189] E. Spruijt, A.H. Westphal, J.W. Borst, M.A. Cohen Stuart, and J. Van Der Gucht. Binodal compositions of polyelectrolyte complexes. *Macromolecules*, 43(15) :6476–6484, 2010.
- [190] H.G. Bungenberg de Jong and H.R. Kruyt. Coacervation (Partial miscibility in colloid systems). *Proc. Sect. Sci. K. Ned. Akad. Wet.*, 32 :849–856, 1929.
- [191] H.B. Bohidar. Coacervates : a novel state of soft matter– an overview. *J. Surf. Sci. Technol.*, 24(3) :105–124, 2008.
- [192] J.T. Overbeek and M.J. Voorn. Phase separation in polyelectrolyte solutions ; theory of complex coacervation. *J. Cell. Physiol. Suppl.*, 49 :7–22, 1957.
- [193] A.S. Michaels. Polyelectrolyte Complexes. *Ind. Eng. Chem.*, 57(10) :32–40, 1965.
- [194] W. Opperman and Th. Schulz. Interaction Between Oppositely Charged Polyelectrolytes In Aqueous solution. *Maktomol. Chem. Symp.*, 39 :293–299, 1990.
- [195] Q. Wang and J.B. Schlenoff. The Polyelectrolyte Complex/Coacervate Continuum. *Macromolecules*, 47 :3108–3116, 2014.

- [196] R. Chollakup, J.B. Beck, K. Dirnberger, M. Tirrell, and C.D. Eisenbach. Polyelectrolyte molecular weight and salt effects on the phase behavior and coacervation of aqueous solutions of poly(acrylic acid) sodium salt and poly(allylamine) hydrochloride. *Macromolecules*, 46(6) :2376–2390, 2013.
- [197] Y.A. Shchipunov and I.V. Postnova. Water-Soluble Polyelectrolyte Complexes of Oppositely Charged Polysaccharides. *Compos. Interfaces*, 16(4-6) :251–279, 2009.
- [198] H. Bohidar, P.L. Dubin, P.R. Majhi, C. Tribet, and W. Jaeger. Effects of protein-polyelectrolyte affinity and polyelectrolyte molecular weight on dynamic properties of bovine serum albumin-poly(diallyldimethylammonium chloride) coacervates. *Biomacromolecules*, 6(3) :1573–1585, 2005.
- [199] F. Weinbreck, R.H.W. Wientjes, H. Nieuwenhuijse, G.W. Robijn, and C.G. de Kruijff. Rheological properties of whey protein/gum arabic coacervates. *J. Rheol.*, 48(6) :1215–1228, 2004.
- [200] D. Priftis, K. Megley, N. Laugel, and M. Tirrell. Complex coacervation of poly(ethyleneimine)/polypeptide aqueous solutions : thermodynamic and rheological characterization. *J. Colloid Interface Sci.*, 398 :39–50, 2013.
- [201] D. Priftis, X. Xia, K.O. Margossian, S.L. Perry, L. Leon, J. Qin, J.J. De Pablo, and M. Tirrell. Ternary, tunable polyelectrolyte complex fluids driven by complex coacervation. *Macromolecules*, 47(9) :3076–3085, 2014.
- [202] E. Spruijt, J. Sprakel, M. Lemmers, M.A.C. Stuart, and J. Van Der Gucht. Relaxation dynamics at different time scales in electrostatic complexes : Time-salt superposition. *Phys. Rev. Lett.*, 105(20) :1–4, 2010.
- [203] E. Spruijt, M.A. Cohen Stuart, and J. van der Gucht. Linear Viscoelasticity of Polyelectrolyte Complex Coacervates. *Macromolecules*, 46(4) :1633–1641, 2013.
- [204] M. Tekaats, D. Bütergerds, M. Schönhoff, a. Fery, and C. Cramer. Scaling properties of the shear modulus of polyelectrolyte complex coacervates : a time-pH superposition principle. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(35) :22552–22556, 2015.
- [205] E. Spruijt, S.A. Van Den Berg, M.A. Cohen Stuart, and J. Van Der Gucht. Direct measurement of the strength of single ionic bonds between hydrated charges. *ACS Nano*, 6(6) :5297–5303, 2012.
- [206] M. Lemmers, J. Sprakel, I.K. Voets, J. Van Der Gucht, and M.A. Cohen Stuart. Multiresponsive reversible gels based on charged driven assembly. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 49(4) :708–711, 2010.
- [207] J.N. Hunt, K.E. Feldman, N.A. Lynd, J. Deek, L.M. Campos, J.M. Spruell, B.M. Hernandez, E.J. Kramer, and C.J. Hawker. Tunable, high modulus hydrogels driven by ionic coacervation. *Adv. Mater.*, 23 :2327–2331, 2011.
- [208] M.A. Dyakonova, N. Stavrouli, M. . Popescu, K. Kyriakos, I. Grillo, M. Philipp, S. Jaksch, C. Tsitsilianis, and C.M. Papadakis. Physical hydrogels via charge driven self-organization of a triblock polyampholyte - Rheological and structural investigations. *Macromolecules*, 47(21) :7561–7572, 2014.

- [209] M. Lemmers, I.K. Voets, M.A. Cohen Stuart, and J. Van Der Gucht. Transient network topology of interconnected polyelectrolyte complex micelles. *Soft Matter*, 7(4) :1378, 2011.
- [210] J. van der Gucht, N.A.M. Besseling, and H.P. van Leeuwen. Supramolecular Coordination Polymers : Viscosimetry and Voltammetry. *J. Phys. Chem. B*, 108(8) :2531–39, 2004.
- [211] T. Vermonden, M.J. van Steenberg, N.A.M. Besseling, A.T.M. Marcelis, W.E. Henink, E.J.R. Sudhölter, and M.A. Cohen Stuart. Linear rheology of water-soluble reversible neodymium(III) coordination polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :15802–15808, 2004.
- [212] M.E. Cates and S.J. Candau. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J. Phys. Condens. Matter*, 2 :6869–6892, 1990.
- [213] J. Brassinne, C.A. Fustin, and J-F. Gohy. Polymer Gels Constructed Through Metal-Ligand Coordination. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 23(1) :24–40, 2013.
- [214] H. Goldansaz, Q. Voleppe, S. Piogé, C-A. Fustin, J. F. Gohy, J. Brassinne, D. Auhl, and E. van Ruymbeke. Controlling the melt rheology of linear entangled metallo-supramolecular polymers. *Soft Matter*, 11 :762–774, 2015.
- [215] S. Hackelbusch, T. Rossow, P. van. Assenbergh, and S. Seiffert. Chain Dynamics in Supramolecular Polymer Networks. *Macromolecules*, 46 :6273–6286, 2013.
- [216] W.C. Yount, D.M. Loveless, and S.L. Craig. Small-molecule dynamics and mechanisms underlying the macroscopic mechanical properties of coordinatively cross-linked polymer networks. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(41) :14488–14496, 2005.
- [217] W.C. Yount, D.M. Loveless, and S.L. Craig. Strong means slow : Dynamic contributions to the bulk mechanical properties of supramolecular networks. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 44(18) :2746–2748, 2005.
- [218] D.E. Fullenkamp, L. He, D.G. Barrett, W.R. Burghardt, and P.B. Messersmith. Mussel-inspired histidine-based transient network metal coordination hydrogels. *Macromolecules*, 46(3) :1167–1174, 2013.
- [219] N. Holten-Andersen, M.J. Harrington, H. Birkedal, B.P. Lee, P.B. Messersmith, K.Y.C. Lee, and J.H. Waite. pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 108(7) :2651–2655, 2011.
- [220] N. Holten-Andersen, A. Jaishankar, M.J. Harrington, D.E. Fullenkamp, G. DiMarco, L. He, G.H. McKinley, P.B. Messersmith, and K.Y.C. Lee. Metal-coordination : using one of nature’s tricks to control soft material mechanics. *J. Mater. Chem. B*, 2(17) :2467, 2014.
- [221] M.S. Menyo, C.J. Hawker, and J.H. Waite. Rate-Dependent Stiffness and Recovery in Interpenetrating Network Hydrogels through Sacrificial Metal Coordination Bonds. *ACS Macro Lett.*, 4 :1200–1204, 2015.

- [222] S.C. Grindy, R. Learsch, D. Mozhdzhi, J. Cheng, D.G. Barrett, Z. Guan, P.B. Messersmith, and N. Holten-andersen. Control of hierarchical polymer mechanics with bioinspired metal-coordination dynamics. *Nat. Mater.*, 14 :1210–1216, 2015.
- [223] D.G. Hall. *Boronic Acids : Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine*. Wiley-VCH, 2006.
- [224] F.A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry, 3rd edition*. Interscience Publishers, 1972.
- [225] R.K. Schultz and Ra.R. Myers. The Chemorheology of Poly (vinyl alcohol)-Borate Gels. *Macromolecules*, 2(3) :281 – 285, 1969.
- [226] E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, F. Lafuma, and R. Audebert. Complex formation in polymer-ion solution. 1. Polymer concentration effects. *Macromolecules*, 22(3) :1169–1174, 1989.
- [227] J.P. Lorand and J.O. Edwards. Polyol complexes and structure of the benzenboronate ion. *J. Org. Chem.*, 268(1955) :769–774, 1959.
- [228] J. M. Maerker and S.W. Sinton. Rheology Resulting from Shear-Induced Structure in Associating Polymer Solutions. *J. Rheol.*, 30(1) :77, 1986.
- [229] E. Pezron, A. Ricard, and L. Leibler. Rheology of Galactomannan-Borax Gels. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 28(278) :2445–2461, 1990.
- [230] S. Kesavan and R.K. Prudhomme. Rheology of Guar and Hp-guar Cross-Linked By Borate. *Macromolecules*, 25(7) :2026–2032, 1992.
- [231] S. Gao, J. Guo, and K. Nishinari. Thermoreversible konjac glucomannan gel crosslinked by borax. *Carbohydr. Polym.*, 72(2) :315–325, 2008.
- [232] I.D. Robb and J.B.A.F. Smeulders. The rheological properties of weak gels of poly(vinyl alcohol) and sodium borate. *Polymer*, 38(9) :2165–2169, 1997.
- [233] M. Shibayama, H. Yoshizawa, H. Kurokawa, H. Fujiwara, and S. Nomura. Sol-gel transition of poly(vinyl alcohol)- borate complex. *Polymer*, 29 :2066–2071, 1988.
- [234] S.W. Sinton. Complexation Chemistry of Sodium Borate with Poly(vinyl alcohol) and Small Diols. A ¹¹B NMR Study. *Macromolecules*, 20 :2430–2441, 1987.
- [235] A.T.Y. Cheng and F. Rodriguez. Mechanical Properties of Borate Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) Gels. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26(11) :3895–3908, 1981.
- [236] B.J.G. Savins. Shear Thickening Phenomena in Poly(vinyl) Alcohol-Borate Complexes Experimental Materials. *Rheol. Acta*, 7(11) :87–93, 1968.
- [237] K. Osaki, T. Inoue, and K.H. Ahn. Shear and normal stresses of a poly(vinyl alcohol)/sodium borate aqueous solution at the start of shear flow. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 54 :109–120, 1994.
- [238] K. Hyun, S.H. Kim, K.H. Ahn, and S.J. Lee. Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 107(1-3) :51–65, 2002.
- [239] E. Pezron, L. Leibler, and F. Lafuma. Complex formation in polymer-ion solutions. 2. Polyelectrolyte effects. *Macromolecules*, 22(6) :2656–2662, 1989.

- [240] L. Leibler, E. Pezron, and P.A. Pincus. Viscosity behaviour of polymer solutions in the presence of complexing ions. *Polymer*, 29 :1105–1109, 1988.
- [241] S. Kitano, K. Kataoka, and T. Okano. A novel drug delivery system utilizing a glucose responsive polymer complex between poly (vinyl alcohol) and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) with a phenylboronic acid moiety. *J. Control. Release*, 19 :161–170, 1992.
- [242] S. Kitano, K. Kataoka, Y. Koyama, T. Okano, and Y. Sakurai. Glucose-responsive complex formation between poly (vinyl alcohol) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) with pendent phenylboronic acid moieties. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 12 :227–233, 1991.
- [243] R. Fournier, S. Jouenne, and M. Cloitre. Rheological Insights of Binary Associative Polymers in Water Based on the Boronic Acid/Diol Recognition. *To be Submitt.*, 2016.
- [244] M.C. Roberts, M.C. Hanson, A.P. Massey, E.A. Karren, and P.F. Kiser. Dynamically Restructuring Hydrogel Networks Formed with Reversible Covalent Crosslinks. *Adv. Mater.*, 19(18) :2503–2507, 2007.
- [245] D. Tarus, E. Hachet, L. Messenger, B. Catargi, V. Ravaine, and R. Auzély-Velty. Readily Prepared Dynamic Hydrogels by Combining Phenyl Boronic Acid- and Maltose-Modified Anionic Polysaccharides at Neutral pH. *Macromol. Rapid Commun.*, 35(24) :2089–2095, 2014.
- [246] A.E. Ivanov, H. Larsson, I.Y. Galaev, and B. Mattiasson. Synthesis of boronate-containing copolymers of N,N-dimethylacrylamide, their interaction with poly(vinyl alcohol) and rheological behaviour of the gels. *Polymer*, 45(8) :2495–2505, 2004.
- [247] J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter, and B. Wang. The relationship among pKa, pH, and binding constants in the interactions between boronic acids and diols : it is not as simple as it appears. *Tetrahedron*, 60(49) :11205–11209, 2004.
- [248] G. Springsteen and B. Wang. A detailed examination of boronic acid-diol complexation. *Tetrahedron*, 58(26) :5291–5300, 2002.
- [249] C.C. Deng, W.L.A. Brooks, K.A. Abboud, and B.S. Sumerlin. Boronic acid-based hydrogels undergo self-healing at acidic and neutral pH. *ACS MacroLetters*, 2015.
- [250] L. He, D.E. Fullenkamp, J.G. Rivera, and P.B. Messersmith. pH responsive self-healing hydrogels formed by boronate-catechol complexation. *Chem. Commun. (Camb)*, 47(26) :7497–7499, 2011.
- [251] M. Piest, X. Zhang, J. Trinidad, and J. F. J. Engbersen. pH-responsive, dynamically restructuring hydrogels formed by reversible crosslinking of PVA with phenylboronic acid functionalised PPO-PEO-PPO spacers (Jeffamines®). *Soft Matter*, 7(23) :11111–11118, 2011.
- [252] M.C. Roberts, A. Mahalingam, M.C. Hanson, and P.F. Kiser. Chemorheology of Phenylboronate - Salicylhydroxamate Cross-Linked Hydrogel Networks with a Sulfonated Polymer Backbone. *Macromolecules*, 41 :8832–8840, 2008.
- [253] C.W. Macosko. *Rheology : Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, 1993.

- [254] J. Ramirez and A. Likhtman. Reptate. reptate.com.
- [255] F.R. Schwarzl. On the interconversion between viscoelastic material functions. *Pure Appl. Chem.*, 23(2-3) :219–234, 1970.
- [256] J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 1980.
- [257] C. Elster, J. Honerkamp, and J. Weese. Using regularization methods for the determination of relaxation and retardation spectra of polymeric liquids. *Rheol. Acta*, 31(2) :161–174, 1992.
- [258] E.V. Menezes and W.W. Graessley. Study of the nonlinear response of a polymer solution to various uniaxial shear flow histories. *Rheol. Acta*, 19(1) :38–50, 1980.
- [259] F. Snijkers, K. Ratkanthwar, D. Vlassopoulos, and N. Hadjichristidis. Viscoelasticity, Nonlinear Shear Start-up, and Relaxation of Entangled Star Polymers. *Macromolecules*, 46(14) :5702–5713, 2013.
- [260] J. Vermant, L. Walker, P. Moldenaers, and J. Mewis. Orthogonal versus parallel superposition measurements. *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, 79 :173–189, 1998.
- [261] L.M. Walker, J. Vermant, P. Moldenaers, and J. Mewis. Orthogonal and parallel superposition measurements on lyotropic liquid crystalline polymers. *Rheol. Acta*, 39(1) :26–37, 2000.
- [262] J. Mewis, B. Kaffashi, J. Vermant, and R. J. Butera. Determining relaxation modes in flowing associative polymers using superposition flows. *Macromolecules*, 34(5) :1376–1383, 2001.
- [263] J.R. Seth, C. Locatelli-Champagne, F. Monti, R.T. Bonnecaze, and M. Cloitre. How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces? *Soft Matter*, 8(1) :140, 2012.
- [264] W. Schartl. *Light Scattering from Polymers Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Springer, 2007.
- [265] B.J. Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Appl. Opt.*, 40(24) :4087–4091, 2001.
- [266] S.W. Provencher and P. Stepanek. Global Analysis of Dynamic Light Scattering Autocorrelation Functions. *Particle & Particle Systems Characterization*, 13(5) :291–294, 1996.
- [267] T. Roths, D. Maier, C. Friedrich, M. Marth, and J. Honerkamp. Determination of the relaxation time spectrum from dynamic moduli using an edge preserving regularization method. *Rheol. Acta*, 39(2) :163–173, 2000.
- [268] R. Pizer and C. Tihal. Equilibria and Reaction Mechanism of the Complexation of Methylboronic Acid with Polyols. *Inorg. Chem.*, 31(13) :3243–3247, 1992.
- [269] R.D. Pizer, P.J. Ricatto, and C.A. Tihal. Thermodynamics of several boron acid complexation reactions studied by variable-temperature ^1H and ^{11}B NMR spectroscopy. *Polyhedron*, 12(17) :2137–2142, 1993.
- [270] K. Kur-Kowalska, M. Przybył, P. Ziółczyk, P. Sowiński, and E. Miller. Fluorescence properties of 3-amino phenylboronic acid and its interaction with glucose and ZnS :Cu quantum dots. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 129 :320–325, 2014.

- [271] F.L. Marten and C.W. Zvanut. *PolyvinylAlcohol Develoments*. Wiley-VCH, 1992.
- [272] T. Okaya. *PolyvinylAlcohol Develoments*. Wiley-VCH, 1992.
- [273] R.K. Tubbs. *PolyvinylAlcohol Develoments*. Wiley-VCH, 1992.
- [274] T. Moritani, I. Kuruma, and K. Shibatani. Poly(vinyl alcohol) Studied by Nuclear Magnetic Resonance. *Macromolecules*, 5(5) :577–580, 1972.
- [275] T. K. Wu and D.W. Ovenall. Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Poly(vinyl alcohol). *Macromolecules*, 6(4) :582–584, 1973.
- [276] J. Li, T. Ngai, and C. Wu. The slow relaxation mode : from solutions to gel networks. *Polym. J.*, 42(8) :609–625, 2010.
- [277] R. Colby and M Rubinstein. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [278] M. Sedlak. *Physical Chemistry of polyelectrolytes*. Marcel Dekker, 2001.
- [279] M. Sedlak. What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures? *Langmuir*, 15(12) :4045–4051, 1999.
- [280] R.M. Fuoss and U.P. Strauss. Electrostatic Interaction of Polyelectrolytes and Simple Electrolytes. *J. Polym. Sci.*, 3(4) :602–603, 1948.
- [281] N. Nakajima and Y. Ikada. Mechanism of amide formation by carbodiimide for bioconjugation in aqueous media. *Bioconjug. Chem.*, 6(1) :123–30, 1995.
- [282] S. Sam, L. Touahir, J. Salvador Andresa, P. Allongue, J-N. Chazalviel, C. Gouget-Laemmel, A.C.and Henry de Villeneuve, A. Moraillon, F. Ozanam, N. Gabouze, and S. Djebbar. Semiquantitative study of the EDC/NHS activation of acid terminal groups at modified porous silicon surfaces. *Langmuir*, 26(2) :809–814, 2010.
- [283] T. Hoare and R. Pelton. Engineering Glucose Swelling Responses in Poly (N - isopropylacrylamide) -Based Microgels. *Macromolecules*, 40(3) :670–678, 2007.
- [284] T. Pouyani and G.D. Prestwich. Functionalized derivatives of hyaluronic acid oligosaccharides : drug carriers and novel biomaterials. *Bioconjug. Chem.*, 5(4) :339–47, 1994.
- [285] L. Ma, H. Qin, C. Cheng, Y.i Xia, C. He, C. Nie, L. Wang, and C. Zhao. Mussel-inspired self-coating at macro-interface with improved biocompatibility and bioactivity via dopamine grafted heparin-like polymers and heparin. *J. Mater. Chem. B*, 2(4) :363, 2014.
- [286] J. Li, W. Hu, Y. Zhang, H. Tan, X. Yan, L. Zhao, and H. Liang. pH and glucose dually responsive injectable hydrogel prepared by in situ crosslinking of phenylboronic modified chitosan and oxidized dextran. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 53(10) :1235–1244, 2015.
- [287] W. Chen, C. Lu, and R. Pelton. Polyvinylamine boronate adhesion to cellulose hydrogel. *Biomacromolecules*, 7(3) :701–702, 2006.
- [288] D. Sehgal and I.K. Vijay. A method for the high efficiency of water-soluble carbodiimide-mediated amidation. *Anal. Biochem.*, 218 :87–91, 1994.
- [289] J. Staros, R. Wright, and D. Swingle. Enhancement by N-Hydroxysulfosuccinimide Carbodiimide-Mediated Coupling. *Anal. Biochem.*, 156 :220–222, 1986.

- [290] E. Kynclova, E. Elsner, A. Kopf, G. Hawa, and T. Schalkhammer. Novel Method for Coupling of Poly(ethyleneglycol) to Carboxylic Acid Moieties of Proteins Poly(ethyleneglycol) to Carboxylic Acid Moieties of Proteins. *J. Mol. Recognit.*, 9 :644–651, 1996.
- [291] E. Frankland and B.F. Duppa. *Justus Liebigs Ann.Chem.*, 115, 1860.
- [292] N. Miyaura and A. Suzuki. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.*, 95(7) :2457–2483, 1995.
- [293] H.G. Kuivila, A.H. Keough, and E.J. Soboczanski. Areneboronates from diols and polyols. *J. Org. Chem.*, 19(5) :780–783, 1954.
- [294] L.I. Bosch, T.M. Fyles, and T.D. James. Binary and ternary phenylboronic acid complexes with saccharides and Lewis bases. *Tetrahedron*, 60(49) :11175–11190, 2004.
- [295] Y. Furikado, T. Nagahata, T. Okamoto, T. Sugaya, S. Iwatsuki, M. Inamo, H.D. Takagi, A. Odani, and K. Ishihara. Universal Reaction Mechanism of Boronic Acids with Diols in Aqueous Solution : Kinetics and the Basic Concept of a Conditional Formation Constant. *Chem. Eur. J.*, 20 :1–10, 2014.
- [296] S. Iwatsuki, S. Nakajima, M. Inamo, H.D. Takagi, and K. Ishihara. Which is reactive in alkaline solution, boronate ion or boronic acid ? Kinetic evidence for reactive trigonal boronic acid in an alkaline solution. *Inorg. Chem.*, 46(2) :354–6, 2007.
- [297] Y. Miyazaki, T. Fujimori, H. Okita, T. Hirano, and K. Yoshimura. Thermodynamics of complexation reactions of borate and phenylboronate with diol, triol and tetritol. *Dalton Trans.*, 42(29) :10473–86, 2013.
- [298] M. Maue and T. Schrader. A color sensor for catecholamines. *Angew. Chem.*, 44(15) :2265–2270, 2005.
- [299] H.R. Mulla, N.J. Agard, and A. Basu. 3-Methoxycarbonyl-5-nitrophenyl boronic acid : high affinity diol recognition at neutral pH. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14(1) :25–27, 2004.
- [300] S. Das, V. L. Alexeev, A.C. Sharma, S.J. Geib, and S.A. Asher. Synthesis and crystal structure of 4-amino-3-fluorophenylboronic acid. *Tetrahedron*, 44 :7719–7722, 2003.
- [301] H. Li, Y. Liu, J. Liu, and Z. Liu. A Wulff-type boronate for boronate affinity capture of cis-diol compounds at medium acidic pH condition. *Chem. Commun.*, 47(28) :8169–8171, 2011.
- [302] S. Shinkai and T. Kunitake. Molecular Recognition of Mono- and Di-saccharides. *Chem. Commun.*, pages 1039–1041, 1991.
- [303] P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [304] R. Khokhlov and A. Nyrkova. Compatibility Enhancement and Microdomain Structuring in Weakly Charged Polyelectrolyte Mixtures. *Macromolecules*, 25(5) :1493–1502, 1992.
- [305] M.B. Perrau, I. Iliopoulos, and R. Audebert. Phase separation of polyelectrolyte/nonionic polymer systems in aqueous solution : effects of salt and charge density. *Polymer*, 30(11) :2112–2117, 1989.

- [306] L. van Minh, T. Ohtsuka, H. Soyama, and T. Nose. Phase equilibrium of Poly(acrylamide)-Poly(vinyl alcohol)-Water System. *Polym. J.*, 14(7) :575–578, 1982.
- [307] L. van Minh and T. Nose. Phase Equilibrium of Poly(acrylic acid) Partially Neutralized by NaOH-Poly(vinyl alcohol)-Water System. *Polym. J.*, 15(2) :145–151, 1983.
- [308] T. van Vliet, H.J.M. van Dijkl, P. Zoon, and P. Walstra. Relation between syneresis and rheological properties of particle gels. *Colloid Polym. Sci.*, 627 :620–627, 1991.
- [309] J.A. Lucey, T. van Vliet, K. Grolle, T. Geurts, and P. Walstra. Properties of acid casein gels made by acidification with glucono-delta-lactone. 2. Syneresis, permeability and microstructural properties. *Int. Dairy J.*, 7(6-7) :389–397, 1997.
- [310] K. I. Draget, O. Gåserød, I. Aunea, P. O. Andersen, B. Storbakken, B. T. Stokke, and O. Smidsrød. Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels. *Food Hydrocoll.*, 15(4-6) :485–490, 2001.
- [311] H.R. Snyder and F.W. Wyman. Synthesis and Reactions of Some Substituted Naphthaleneboronic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 70(11) :234–237, 1948.
- [312] F.C. Fischer and E. Havinga. Thermal and photoinduced deboronations of some pyridine- and benzenboronate anions. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 93(1) :21–24, 1974.
- [313] A.V. Dobrynin. Phase diagram of solutions of associative polymers. *Macromolecules*, 37(10) :3881–3893, 2004.
- [314] S. Tcyrulnikov and A.I. Victorov. Molecular Thermodynamic Modeling of Gelation and Demixing in Solution of Cross-Associating Chains. *Macromolecules*, 46(11) :4706–4715, 2013.
- [315] R.G. Larson. Instabilities in viscoelastic flows. *Rheol. Acta*, 31 :213–263, 1992.
- [316] G. Keita, A. Ricard, R. Audebert, E. Pezron, and L. Leibler. The poly (vinyl alcohol)-borate system : influence of polyelectrolyte effects on phase diagrams. *Polymer*, 36(1) :49–54, 1995.
- [317] M. Doi and S.F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1986.
- [318] T. Gisler, R. Ball, and D.A. Weitz. Strain hardening of fractal colloidal gels. *Phys. Rev. Lett.*, 82(5) :1064–1067, 1999.
- [319] M.L. Williams, R.F. Landel, and J.D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 679(12) :3701–3707, 1955.
- [320] E. Watanabe, C. Miyamoto, K. Tanaka, A. and Iizuka, S. Iwatsuki, M. Inamo, H.D. Takagi, and K. Ishihara. Relative kinetic reactivity of boronic acid and boronate ion towards Tiron, 2,2-biphenol, and propylene glycol. *Dalt. Trans.*, 42(23) :8446–8453, 2013.
- [321] T. Schweizer, J. Van Meerveld, and H.C. Öttinger. Nonlinear shear rheology of polystyrene melt with narrow molecular weight distribution Experiment and theory. *J. Rheol.*, 78 :1345–1363, 2004.
- [322] S. Costanzo, Q. Huang, G. Ianniruberto, G. Marrucci, O. Hassager, and D. Vlassopoulos. Shear and Extensional Rheology of Polystyrene Melts and Solutions with the Same Number of Entanglements. *Macromolecules*, 49 :3925–3935, 2016.

- [323] Frank Snijkers, Dimitris Vlassopoulos, Hyojoon Lee, Jinseok Yang, Taihyun Chang, Paraskevi Driva, and Nikos Hadjichristidis. Start-up and relaxation of well-characterized comb polymers in simple shear. *J. Rheol.*, 57(4) :1079–1100, 2013.
- [324] R.S. Graham, A.E. Likhtman, T.C.B. Mcleish, and S.T. Milner. Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release. 47 :1171–1200, 2003.
- [325] Y. Lu, L. An, S-Q. Wang, and Z-G. Wang. Origin of Stress Overshoot during Startup Shear of Entangled Polymer Melts. *ACS Macro Lett.*, 3 :569–573, 2014.
- [326] M. Doi and S.F. Edwards. Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 4- Rheological Properties. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75 :38–54, 1978.
- [327] Y.T. Hu. Mechanisms of shear thickening in transient guar network. *J. Rheol.*, 1789 :1789–1807, 2014.
- [328] L. Imbernon, R. Pauchet, M. Pire, P.-A. Albouy, S. Tencé-Girault, and S. Norvez. Strain-induced crystallization in sustainably crosslinked epoxidized natural rubber. *Polymer*, 93 :189–197, 2016.
- [329] S. Boileau, L. Bouteiller, F. Lauprêtre, and F. Lortie. Soluble supramolecular polymers based on urea compounds. *New J. Chem.*, 24 :845–848, 2000.
- [330] H. Tabuteau, S. Mora, L. Ramos, G. Porte, and C. Ligoure. Ductility versus Brittleness in Self-Assembled Transient Networks. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 175 :47–53, 2008.
- [331] T. Tixier, H. Tabuteau, A. Carrière, L. Ramos, and C. Ligoure. Transition from brittle to ductile rheological behavior by tuning the morphology of self-assembled networks. *Soft Matter*, 6(12) :2699–2707, 2010.
- [332] C. Ligoure and S. Mora. Fractures in complex fluids : the case of transient networks. *Rheol. Acta*, 52(2) :91–114, 2013.
- [333] H. Tabuteau, S. Mora, G. Porte, M. Abkarian, and C. Ligoure. Microscopic mechanisms of the brittleness of viscoelastic fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 102(15) :1–4, 2009.
- [334] S.M. Fielding. Complex dynamics of shear banded flows. *Soft Matter*, 3 :1262–1279, 2010.
- [335] Y. T. Hu and A. Lips. Kinetics and mechanism of shear banding in an entangled micellar solution. *J. Rheol.*, 49(5) :1001–1027, 2005.
- [336] Pouyan E. Boukany, Shi-Qing Wang, Sham Ravindranath, and L. James Lee. Shear banding in entangled polymer in the micron scale gap : a confocal-rheoscopic study. *Soft Matter*, 11 :8058–8068, 2015.
- [337] Pouyan E. Boukany and Shi Qing Wang. Use of particle-tracking velocimetry and flow birefringence to study nonlinear flow behavior of entangled wormlike micellar solution : From wall slip, bulk disentanglement to chain scission. *Macromolecules*, 41(4) :1455–1464, 2008.
- [338] Lin Zhou, L. Pamela Cook, and Gareth H. McKinley. Multiple Shear-Banding Transitions for a Model of Wormlike Micellar Solutions. *SIAM J. Appl. Math.*, 72(4) :1192–1212, 2012.

- [339] J.F. Hutton. Fracture and secondary flow of elastic liquids. *Rheol. Acta*, 1 :54–59, 1969.
- [340] G.H. McKinley, Al. Öztekin, J.A. Byars, and R.A. Brown. Self-similar spiral instabilities in elastic flows between a cone and a plate. *J. Fluid Mech.*, 285 :123–164, 2006.
- [341] P. E. Rouse Jr. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.*, 21(1953) :1272–1280, 1953.
- [342] B. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution : viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *J. Chem. Phys.*, 24(2) :269–278, 1956.
- [343] J. Cohen, Z. Priel, and Y. Rabin. Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, 88(11) :7111, 1988.
- [344] S. Dou and R.H. Colby. Solution Rheology of a Strongly Charged Polyelectrolyte in Good Solvent. *Macromolecules*, 41(17) :6505–6510, 2008.