



HAL
open science

Etude structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de traînée

Malika Talantikite

► **To cite this version:**

Malika Talantikite. Etude structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de traînée. Matériaux. Le Mans Université; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2017. Français. NNT : 2017LEMA1012 . tel-01936760

HAL Id: tel-01936760

<https://theses.hal.science/tel-01936760v1>

Submitted on 27 Nov 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

Malika TALANTI KITE

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie des matériaux
Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères
Unité de recherche : IMMM, UMR CNRS 6283
Soutenance prévue le 11/05/2017
Thèse N° : 2017LEMA1012

Etude structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de traitement

JURY

| | |
|-------------------------|---|
| Directeur de thèse : | Christophe CHASSENIEUX, Professeur |
| Co-directeur de thèse : | Lila CHAAL, Professeur |
| Co-encadrant de thèse : | Lazhar BENYAHIA, Professeur |
| Rapporteurs : | Luc PICTON, Professeur, Université de Rouen Houa MAKHLOUFI, Professeur, Université de Bejaia (Algérie) |
| Examineurs : | Claude DESLOUIS, Directeur de recherche CNRS, UPMC, Paris 06 Christophe CHASSENIEUX, Professeur, Université du Maine Lila CHAAL, Professeur, Université de Bejaia (Algérie) |
| Invité(s) : | Djafer BENACHOUR, Professeur, Université de Sétif (Algérie) Boualem SAIDANI, Professeur, Université de Bejaia (Algérie) |

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE) sous la direction du professeur Lila CHAAL et à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) sous la direction des professeurs Christophe CHASSENIEUX et Lazhar BENYAHIA. Le tout dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre les universités de Bejaia (Algérie) et du Mans (France), sous financement du programme de coopération Algéro-français CMEP Tassili 13MDU893 et d'une bourse PNE.

Je tiens d'abord à montrer ma reconnaissance aux Professeurs Lila CHAAL, Christophe CHASSENIEUX, Lazhar BENYAHIA, pour leur confiance, leur disponibilité et leurs conseils durant toutes ces années de thèse. Je remercie les professeurs Djafer BENACHOUR, Luc PICTON, Boualem SAIDANI, Houa MEKHLOUFI, ainsi que le directeur de recherche Claude DESLOUIS, pour avoir accepté de juger le contenu scientifique de ce travail en faisant partie de mon jury de thèse.

J'adresse aussi toute ma gratitude à Catherine DEBIEMME, Hubert CACHET du LISE à Paris et Cédric Gaillard pour les clichés Cryo-TEM, Cyrille Dehancé, Boris Jacquette, Danielle Choplin, Laaldja HIBER, Frédérick NIPCERON pour leur assistance , je tiens aussi à remercier tous les enseignants des laboratoires LECVE, PCI et LISE pour leurs conseils et leur soutien tout au long de ma thèse.

Un grand merci également à mes amis et collègues doctorants, des deux rives, trop nombreux pour être cités pour leur soutien et bonne humeur constants durant mon travail de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à la famille ZAIDI pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée durant toutes ces longues années d'études. Enfin J'ai à cœur de remercier toute ma famille pour leur soutien et leur amour depuis ma naissance jusqu'à maintenant, spécialement mes parents auxquels je dédie ce travail de thèse.

Liste des abréviations

| | |
|--|--|
| EHUT : 2, 4-bis (2-ethylhexylureido) toluène | TA : tensioactif |
| 80C12 : copolymère (Styrène-Clorométhyl styrène quaternisé) | p : paramètre d'empilement |
| DRA : Drag Reducer Additives | MET : microscopie électronique à transmission. |
| ppm : partie par million | DNPA : diffusion des neutrons aux petits angles |
| Re : nombre de Reynolds | Cp : la concentration de percolation |
| v : viscosité cinématique du fluide | G : le module |
| CMC : concentration micellaire critique | SEC : chromatographie d'exclusion stérique |
| R_g : rayon de giration | RMN : résonance magnétique nucléaire |
| R_h : rayon hydrodynamique | σ : contrainte de déformation du matériau |
| tz : temps de Zimm | γ : contrainte de déformation |
| a : longueur de persistance | γ̇ : vitesse de cisaillement |
| RF% : pourcentage de réduction de frottement | η : viscosité dynamique |
| τ_{vie} : temps de vie micellaire | Z : impédance électrochimique |
| D_{rep} : coefficient de diffusion curvilinéaire de la micelle dans son tube. | R_e : résistance de l'électrolyte |
| τ_{rep} : temps de reptation | C_d : capacité de double couche |

Liste des abréviations

SIS : Shear Induced Structures

R_t : résistance de transfert

Z_f : impédance faradique

Z_d : impédance de diffusion ou de Warburg

CPE : élément à phase constante

Q : coefficient de la CPE

q : vecteur d'onde

DLS : diffusion dynamique de la lumière

SLS : diffusion statique de la lumière

M_w : masse molaire moyenne en masse

N_{agg} : nombre d'agrégation

D₀ : coefficient d'autodiffusion

θ : angle d'observation

R_θ : rapport de Rayleigh

S(q) : facteur de forme

G₂(t) : fonction d'auto-corrélation de l'intensité

D : dispersité

M_n : masse molaire moyenne en nombre

δ : déplacements chimiques en RMN

TMS : tétraméthylsilane

THF-D₈ : tétrahydrofurane deutéré

CD₂Cl₂ : dichlorométhane deutéré

MV : méthyle viologène : 1,1'-diméthyle-4,4' bipyridilium

CMS : chlorométhylstyrène

St : styrène

AIBN : azobisisobutyronitrile

Brij C₁₂E₁₀ : monododécyl éther de déca(éthylène glycol)

M : modèle de Maxwell appliqué à toutes les fréquences.

M_{TBF} : modèle de Maxwell appliqué aux très basses fréquences.

M* : modèle de Maxwell avec terme additionnel pour le module de perte

Sc : nombre de Schmidt

γ_e : taux de cisaillement critique

Liste des abréviations

Wi : nombre de Weisenberg

Ω : vitesse de rotation angulaire de l'électrode

ξ : la longueur de corrélation hydrodynamique

AC : acide citrique

Cyphos110 : trihexyl(tetradecyl) phosphonium hexafluorophosphate

E_a : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

Fc : ferrocène

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1.1 : Courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de l'électrode en absence et en présence d'additifs réducteurs de frottement

Figure 1.2 : Mécanisme de relaxation avec coupure et recombinaison des micelles

Figure 1.3 : Les différents types de tensioactifs

Figure 1.4 : Evolution de la tension de surface, $\ln \gamma$, en fonction de la concentration en tensioactif [TA]. Représentation du phénomène d'agrégation micellaire pour une interface air/eau

Figure 1.5 : Illustration de l'influence du paramètre d'empilement sur la forme des micelles

Figure 1.6 : Illustration de la structure des tensioactifs monomères, oligomères et polysavons

Figure 1.7 : Représentation schématique des polysavons de type : a) tête, b) milieu de queue, c) queue, d) chaîne principale

Figure 1.8 : Représentation schématique du polysavon XC_n

Figure 1.9 : Diagramme de phase schématique montrant la séquence des structures formées dans l'eau par les polysavons XC_n en fonction de la fraction en unités chlorométhylstyrène quaternisées (X)

Chapitre II

Figure 2.1 : Illustration de l'écoulement laminaire d'un matériau entre deux plaques planes.

Figure 2.2 : Illustration des différents types de réponse en écoulement.

Figure 2.3 : Elongation simple d'un élément de volume.

Figure 2.4 : Schématisation du modèle de a) Maxwell, b) Kelvin-Voigt.

Figure 2.5 : Modèle de Maxwell : Evolution des modules de conservation (G' , tirets) et de perte (G'' , ligne continue)

Figure 2.6 : Principe de la mesure d'impédance électrochimique

Figure 2.7 : Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a) Nyquist et (b) Bode

Figure 2.8 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique

Figure 2.9 : Représentation de a) l'impédance électrochimique et b) du circuit électrique équivalent dans le cas d'une cinétique régie par le transfert de charges.

Figure 2.10 : (a,b)) Représentations de l'impédance électrochimique et c) du circuit électrique équivalent dans le cas d'une cinétique régie par le transfert de charges avec diffusion dans le cas d'une couche de diffusion a) infinie et b) semi-infinie.

Figure 2.11 : Représentation a) dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique et b) du circuit équivalent dans le cas d'une électrode à surface hétérogène

Figure 2.12 : Représentation a) du schéma électrique équivalent et b) de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist dans le cas de présence d'adsorption.

Figure 2.13 : Schéma du principe de la technique de diffusion de la lumière

Chapitre III

Figure 3.1 : Schéma de synthèse du copo80

Figure 3.2 : Spectre RMN ^1H du milieu réactionnel à la fin de la polymérisation à 400MHz dans le chloroforme-D

Figure 3.3 : Spectre RMN ^1H du copo80 purifié, 400MHz Chloroforme-D

Figure 3.4 : Chromatogramme SEC du copo80 en SEC dans le THF (trace réfractométrique)

Figure 3.5 : schéma de synthèse du 80C12

Figure 3.6 : Superposition des spectres RMN ^1H du copo80 et du 80C12, 400MHz Chloroforme.

Figure 3.7 : Schéma réactionnel de la réduction du méthylviologène

Figure 3.8 : Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl et MV, 20 °C.

Figure 3.9 : Figure récapitulative des états des solutions 10 g/L 80C12/KCl/MV.

Figure 3.10 : Variation des rayons hydrodynamique (a) et de giration (b) avec la concentration de 80C12 en présence de 30mM de KCl en présence ou pas de 2,5 mM de MV.

Figure 3.11 : Evolution de a) le rapport R_g/R_h et b) la masse molaire apparente, à différentes concentrations de 80C12, en présence de 30mM de KCl et en présence ou pas de 2,5 mM de MV.

Figure 3.12 : Images Cryo-MET de solutions contenant 80 C12 (1 g L^{-1} (c) et 2 g L^{-1} (a, b)), KCl 30 mM, sans (a) ou avec (b,c) 2.5 mM MV.

Figure 3.13 : courbes d'écoulement de solutions 80C12 à 10 g/L et en présence de 30mMKCl : a) avec différentes concentrations de MV ajoutées à 20 °C, b) avec ou sans 5 mM MV à différentes températures.

Figure 3.14 : Tracé Cole-Cole des modules de conservation et de perte d'une solution à 10 g/L de 80C12 en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV à 20 °C ajustés avec les modèles de Maxwell, Maxwell modifié et Maxwell appliqué aux très basses fréquences.

Figure 3.15 : Mesures de la viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 30mM de KCl à différentes concentrations en MV, a) Evolution des modules G' , G'' , en fonction de la fréquence à 20 °C, b) Courbe maitresse obtenue en prenant la mesure sans MV comme courbe de référence. Les lignes continues correspondent à un ajustement avec le modèle de Maxwell.

Figure 3.16 : a) Mesures de viscoélasticité pour une solution à 10 g/L de 80C12 en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV à différentes températures et b) Courbe maitresse de ces mesures avec 20 °C comme température de référence. Les deux lignes continues correspondent à un ajustement des données avec le modèle de Maxwell.

Figure 3.17 : Mesures de viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV à différents R_{TA} : ($R_{TA}=0$ carrés, $R_{TA}=0.05$ ronds, $R_{TA}=0.1$ triangles, $R_{TA}=0.12$ triangles inversés, $R_{TA}=0.14$ diamants, $R_{TA}=0.2$ triangle gauche), mesures réalisées à 20 °C

Figure 3.18 : Rhéogrammes en écoulement pour une solution à 10 g/L de 80C12 en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV à différentes températures, en absence (symboles pleins) et en présence de brij ($R_{TA}=0.1$ - symboles vides), à différentes températures.

Figure 3.19: Tracés Cole-Cole des modules de gain et de perte de deux solutions avec un $R_{TA}= 0.1$ et 0.12 à 20 °C ajustés avec le modèle de Maxwell.

Figure 3.20 : Images Cryo-MET de solutions à différents R_{TA} a) 0.1, b) 0.12, c) 0.14.

Figure 3.21 : Courbes I-V pour le système 30mMKCl (a), b),c)) + 5mM MV(b),c)) +1.6 g/Lbrij c) à 20 °C.

Figure 3.22 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises au potentiel de -0.6V/ECS (pour la réduction de l'oxygène), à -0.92 V/ECS (la somme des courants de réduction de l'oxygène dissout et de MV^{2+}) et à -0.6 V/ECS pour la réduction de MV^{2+}), en milieu KCl30 mM + 5 mM MV (à partir des données de la figure 3.21.b), à 20 °C.

Figure 3.23 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises au potentiel de -0.6V/ECS (pour la réduction de l'oxygène), à -0.92 V/ECS (la somme des courants de réduction de l'oxygène dissout et de MV^{2+}) et à -0.92 V/ECS pour la réduction de MV^{2+}), en milieu KCl30 mM + 5 mM MV+1.6 g/LBrij (à partir des données de la figure 3.21.c), à 20 °C.

Figure 3.24 : Diagramme d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour la réduction du MV pour des solutions de 30mM de KCl avec 5mM de MV(a,b,c)), (b),c)) +1.6 g/LBrij, c) zoom sur l'impédance à haute fréquence, à 20 °C.

Figure 3.25 : Circuit électrique équivalent de Randles utilisé pour analyser les données d'impédances électrochimiques.

Figure 3.26 : Exemples de diagrammes d'impédance électrochimique expérimentaux et ajustés, obtenus au potentiel de demi-vague de réduction du MV et à différentes vitesses de rotation de l'électrode pour une solution de 30 mM en KCl et de 5 mM en MV en présence de 1.6 g/L de Brij à 20 °C.

Figure 3.27 : Courbes I-E pour le système 10 g/L 80C12+30 mM KCl +5mM MV à a) 20 °C et b) 30 °C.

Figure 3.28 : Courbes I-E pour le système 10 g/L de 80C12+30 mM KCl +5mM MV +1.6 g/LBrij ($R_{TA}=0.1$) à a) 20 °C et b) 30 °C.

Figure 3.29 : Courbes I-E pour le système 10 g/L de 80C12+30 mM KCl +5 mM MV +1.92 g/LBrij ($R_{TA}=0.1$) à a) 20 °C et b) 30 °C.

Figure 3.30 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant de réduction du MV prises sur le plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode pour une solution avec $R_{TA}=0.1$ à a) 20 °C et b) 30 °C.

Figure 3.31 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant de réduction du MV prises sur le plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode pour une solution avec $R_{TA}=0.12$ à a) 20 °C et b) 30 °C.

Figure 3.32 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour la réduction du MV pour une solution de 10 g/L 80C12 en présence de 30 mM de KCl et 5mM de MV, en représentation dans les plans de a) Nyquist et b) Bode, à 20 °C.

Figure 3.33 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour la réduction du MV pour une solution de 10 g/L 80C12, en présence de 30 mM de KCl, 5 mM de MV et 1.6 g/L de Brij ($R_{TA}=0.1$) à a) 20 °C et b) 30 °C, (c,d)) parties très hautes fréquences obtenues à 20 °C et 30 °C respectivement.

Figure 3.34 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour la réduction du MV pour une solution de 10 g/L de 80C12, en présence de 30 mM de KCl, 5 mM de MV et 1.92 g/L de Brij ($R_{TA}=0.12$) à : a) 20 °C et b) 30 °C.

Figure 3.35 : Circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d'impédance électrochimiques en présence d'adsorption.

Chapitre IV

Figure 4.1 : Formule structurale de la lécithine.

Figure 4.2 : Etat des solutions de lécithine en présence d'acide citrique et de CaCl_2

Figure 4.3 : Formule chimique du ferrocène-Dicyclopentadiényle de fer

Figure 4.4 : Mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une solution à 10% massique de lécithine, à différentes températures.

Figure 4.5 : Mesure de la viscosité des solutions de 10% de lécithine en fonction de la concentration de l'acide citrique à 25 °C.

Figure 4.6 : Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une solution à 10% de lécithine à différentes concentrations d'acide citrique, à 25 °C

Figure 4.7 : Mesures en dynamique pour une solution à 10% de lécithine a) évolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence pour différentes concentrations d'acide citrique ; b) courbe maitresse de ces mesures avec 1% acide citrique comme concentration de référence, à 25 °C.

Figure 4.8 : a) Mesure de la viscosité pour une solution à 10% de lécithine+1.75% d'acide citrique (AC) en fonction du taux de cisaillement à différentes températures; b) variation de la viscosité en fonction de la température pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC

Figure 4.9 : Mesures en dynamique pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC a) évolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures ; b) courbe maitresse de ces mesures avec 30 °C comme température de référence.

Figure 4.10 : Evolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC.

Figure 4.11 : Schéma explicatif de l'effet de la température sur l'effet de la température sur le changement de la structure des micelles de lécithine.

Figure 4.12: Mesure de la viscosité pour des solutions à 10% de lécithine+1.75% AC en fonction du taux de cisaillement à différentes températures et différentes concentrations de ferrocène.

Figure 4.13 : Mesures en dynamique pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC a) évolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes concentrations de ferrocène ; b) courbe maitresse de ces mesures avec 1mM de ferrocène comme concentration de référence, à 30 °C.

Figure 4.14 : Schéma expliquant le rôle du cation Ca^{2+} dans la formation de micelles inverses de lécithine en milieu organique.

Figure 4.15 : Mesures en dynamique pour une solution à 4.14% lécithine+0.36% Ca^{2+} a) évolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures ; b) courbe maitresse de ces mesures avec 30 °C comme température de référence.

Figure 4.16 : Evolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour une solution de 4.14% lécithine+0.36% Ca^{2+}

Figure 4.17: Mesure de la viscosité pour des solutions de 4.14% lécithine + 0.36% Ca^{2+} en absence et en présence de 2.5mM Fc en fonction du taux de cisaillement à 30 °C.

Figure 4.18 : Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence des solutions de 4.14% lécithine + 0.36% Ca^{2+} en absence et en présence de 2.5mM Fc en fonction de la fréquence à 30 °C.

Figure 4.19 : Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence pour une solution de 4.14% lécithine + 0.36% Ca^{2+} + 2.5mM Fc en fonction du taux de cisaillement, à différentes températures.

Figure 4.20 : Evolution du courant en fonction du potentiel pour une solution 10% lécithine+1.75% acide citrique +2mM Fc , à 30 °C.

Figure 4.21 : Schéma de réaction de préparation de l'acétyle sulfate

Figure 4.22 : Schéma de réaction de sulfonation du polystyrène

Figure 4.23 : Schéma de réaction de neutralisation du polystyrène sulfonate

Figure 4.24 : Chromatogrammes SEC dans le THF des deux polystyrènes utilisés.

Figure 4.25 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration pour des solutions de polystyrène et de PSSNa avec un degré de sulfonation de 2.53% avec la même masse molaire (280 kg/mol) à différentes températures.

Figure 4.26 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration des ionomères avec différentes masses molaires avec un degré d'ionisation de a) 2.53% et b) 0.84%, à 20 °C.

Figure 4.27 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration des ionomères avec différents degrés d'ionisation avec des polymères de masse molaire de a) 280 kg/mol et b) 103 kg/mol, à 20 °C.

Figure 4.28 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration en ionomères avec différents contre ions, à 20 °C.

Figure 4.29 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des solutions a) 35 g/LPSSNa, b) 50 g/L PSSNH₃, à différentes températures.

Figure 4.30 : Mesures en dynamique pour des solutions de (a),b) 35 g/LPSSNa et (c),d) 50 g/L PSSNH₃ : (a),c) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la

fréquence, (b),d) Courbes maitresses des mesures précédentes avec 20 °C comme température de référence.

Figure 4.31 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la température pour une solution de 35 g/LPSSNa

Figure 4.32 : Superposition des courbes maitresses en température des dépendances en fréquence des modules G' , G'' pour différentes concentrations de PSSNa, avec 30 °C comme température de référence pour chaque concentration.

Figure 4.33 : Mesures en dynamique pour des solutions de PSSNH₃: a) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence, b) Courbes maitresses des mesures précédentes avec 30 g/L comme concentration de référence, à 20 °C.

Figure 4.34 : Evolution du module et du temps de relaxation pour des solutions à différentes concentrations de PSSNH₃, à 20 °C.

Figure 4.35 : Evolution de la viscosité de solutions de a) 35 g/L de PSSNa, b) 50 g/L de PSSNH₃, en fonction de la concentration du Cyphos110, à différentes températures.

Figure 4.36 : a) Evolution de la viscosité de solutions de 20 g/L de PSSNa en absence (symboles pleins) et en présence de 35mM de Cyphos (symboles vides) en fonction du taux de cisaillement à différentes températures b) Evolution de la viscosité de solutions de 20 g/L de PSSNa en absence et en présence de 35mM Cyphos110 à différentes températures.

Figure 4.37 : Mesures en dynamique pour des solutions de 50 g/L PSSNH₃ à différentes concentrations de Cyphos110: a) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence, b) Courbes maitresses des mesures précédentes avec 5 mM Cyphos110 comme concentration de référence, à 20 °C

Figure 4.38 : Mesures de la quantité d'eau dans des solutions à différentes concentrations de Cyphos110, dans le toluène.

Figure 4.39 : Mesures de la viscosité de solutions de 20 g/L de PSSNa à différentes concentrations de ferrocene, à différentes températures.

Figure 4.40 : Mesures de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une solution à 140 g/L de PSSNa dans un mélange de 95% Toluène + 5% DMF, à différentes températures.

Figure 4.41 : Mesures en dynamique pour des solutions de 140 g/LPSSNa dans une solution de 95% Toluène +5 % DMF a) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence, b) Courbe maitresse des mesures précédentes avec 20 °C comme température référence.

Figure 4.42 : Evolution du courant en fonction du potentiel pour une solution 35 g/L de PSSNa+20mM Cyphos110+ 2mM Fc, à 30 °C.

ANNEXE I :

Figure I.1 : Schéma du processus redox de l'Hydroquinone/Benzoquinone (HB).

Figure I.2 : Mesures de la viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 1mM HB à pH2 a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures, b) Courbe maitresse obtenue en prenant la mesure à 20 °C comme courbe de référence. Les lignes continues correspondent à un ajustement avec le modèle de Maxwell.

Figure I.3 : Mesures de viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 1mM HB à pH2 a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes concentrations de KCl, b) Courbe maitresse obtenue en prenant la mesure avec 0mM KCl comme courbe de référence, à 20 °C.

Figure I.4 : Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence de solution à 10 g/L 80C12 + a) 5mM KCl, b) 10mM KCl en présence et en absence de 1mM HB, à 20 °C.

Figure I.5 : Evolution de R_h en fonction de la concentration de 80C12 et de KCl à pH2.

Figure I.6 : Evolution de R_h en fonction de la concentration de 80C12 et de KCl à pH2, en présence et en absence d'Hydroquinone/Benzoquinone.

Figure I.7 : Courbes I-V pour le système 1mM HB en présence de a) 5mM KCl, b) 10mM KCl à pH 2, à 20 °C.

Figure I.8 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises sur le plateau de la figure 3.42 à des potentiel de 1 V/ECS en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode à 20 °C.

Figure I.9 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour l'oxydation de l'Hydroquinone pour des solutions de 1mM HB avec a) 5mM KCl et b) 10mM KCl, à 20°C.

Figure I.10 : Courbes I-V pour la solution 10 g/L 80C12+10mM KCl+1mMHB, à 20 °C.

Figure I.11 : Courbes I-V pour la solution 10 g/L 80C12+10mM KCl+1mMHB, à 20 °C.

Figure I.12 : Diagramme d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour l'oxydation de l'Hydroquinone pour une solution de 10 g/L 80C12 en présence de 10mM de KCl et de 1mM de HB présenté dans les plans a) de Nyquist et b) de Bode, à 20 °C.

ANNEXE II :

Figure II.1 : Mesures en écoulement pour une solution de 100 g/L de SBR dans le toluène à différentes températures.

Figure II.2 : Mesures en dynamique pour une solution à 100 g/L de SBR dans le toluène a) évolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures, b) courbe maitresse de ces mesures avec 20 °C comme température de référence.

Figure II.3 : a) Mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, b) Mesure de la viscosité en fonction de la concentration ; pour des solutions de Kraton dans le toluène à différentes concentrations, à 20 °C.

Figure II.4 : évolution du module G'' en fonction de la fréquence pour une solution de 100 g/LKraton, à 20 °C.

Figure II.5 : Mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des solutions de SB5050 à 5 et 100 g/L, à 20 °C.

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau 1.1 : Liste des polymères réducteurs de frottements communément utilisés dans l'industrie pétrolière

Tableau 1.2 : Tableau présentant les avantages et les inconvénients de l'utilisation des polymères et des tensioactifs comme additifs réducteurs de frottements hydrodynamiques.

Chapitre II :

Tableau 2.1 : Caractéristiques des géométries utilisées pour chaque rhéomètre

Chapitre III

Tableau 3.1 : Valeurs des ajustements obtenues avec le modèle de Maxwell et Maxwell modifié pour des solutions de 10g/L 80C12 en présence de 30 mM KCl et de différentes concentrations de MV à une température de 20 °C.

Tableau 3.2 : Valeurs des ajustements obtenues avec le modèle de Maxwell pour des solutions avec un $R_{TA}=0.1$ et 0.12, à 20 °C.

Tableau 3.3 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague de réduction du MV pour une solution 30mM KCl + 5mM MV à des températures de 20 °C et 30 °C.

Tableau 3.4 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague de réduction du MV pour une solution 30mM KCl + 5mM MV + 1.6 g/L Brij à des températures de 20 °C et 30 °C.

Tableau 3.5 : Valeurs du nombre de Schmidt du MV ajustées pour une solution KCl/80C12/MV²⁺ à 20 °C et à 30 °C.

Tableau 3.6 : Valeurs du nombre de Schmidt du MV ajustées pour différentes solutions KCl/80C12/Brij/MV²⁺.

Chapitre IV :

Tableau 4.1 : Résumé des synthèses des ionomères avec différentes masses molaires, contre ions et degrés d'ionisation.

ANNEXE I :

Tableau I.1 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague d'oxydation de l'Hydroquinone pour une solution 5mM KCl + 1mM HB à une température de 20 °C.

Tableau I.2 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague d'oxydation de l'Hydroquinone pour une solution 10mM KCl + 1mM HB à une température de 20 °C.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Position du problème et étude bibliographique | |
| I.1 Mise au point introductive et problématique | 5 |
| I.2 Réduction de la trainée par des additifs | 7 |
| I.2.1 Les fibres..... | 7 |
| I.2.2 Les polymères | 7 |
| I.2.3 Les tensioactifs | 8 |
| I.3 Mécanismes de réduction de frottement | 9 |
| I.4 Etudes sur la réduction de frottement en milieu pétrolier..... | 13 |
| I.4.1 Les additifs utilisés pour la réduction de frottement dans l'industrie pétrolière..... | 14 |
| I.5 Comparaison entre les additifs polymères et les micelles de tensioactifs | 15 |
| I.6 Les tensioactifs..... | 16 |
| I.6.1 Structures des tensioactifs..... | 16 |
| I.6.2 Auto-Assemblage des tensioactifs | 17 |
| I.6.2.1 Auto-Assemblage des tensioactifs en milieu aqueux..... | 17 |
| I.6.2.2 Assemblage des tensioactifs en milieu organique | 18 |
| I.7 Les polysavons..... | 19 |
| I.7.1 Classification des polysavons | 20 |
| I.7.2 Comportement des polysavons en milieux aqueux..... | 20 |
| I.8 Travaux antérieurs sur le XCn | 21 |
| Conclusion..... | 25 |
| Références bibliographiques | 26 |
| Chapitre II : Matériels et méthodes | |
| I.1 Rhéologie | 35 |
| I.1.1 Mesures en écoulement | 35 |
| I.2 Mesures en régime dynamique..... | 37 |
| I.3 Matériel utilisé..... | 39 |
| II. Electrochimie..... | 40 |
| II.1 Techniques stationnaires | 40 |
| II.1.1 Voltampérométrie..... | 40 |
| II.2 Technique transitoire | 41 |

| | |
|---|----|
| II.2.1 Chronoampérométrie..... | 41 |
| II.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 42 |
| II.2.3 Circuits électriques équivalents..... | 43 |
| II.2.3.1 Transfert de charge pur | 44 |
| II.2.3.2 Transfert de charges avec diffusion | 45 |
| II.2.3.3 Etat de surface | 46 |
| II.4 Matériel utilisé | 48 |
| III. Diffusion de la lumière..... | 48 |
| III.1 Principe de la technique..... | 48 |
| III.2 Diffusion statique de la lumière..... | 49 |
| III.3 Diffusion dynamique de la lumière | 50 |
| III.4 Traitement des données de diffusion dynamique de la lumière | 51 |
| III.5 Matériel utilisé..... | 52 |
| IV. Microscopie Cryo-MET..... | 52 |
| V. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)..... | 53 |
| VI. RMN..... | 53 |
| Références bibliographiques..... | 54 |

Chapitre III : Systèmes en milieu aqueux

| | |
|--|----|
| I. Synthèse du polysavon..... | 54 |
| I.1 Synthèse du précurseur (copo80) | 55 |
| I.1.1 Mode opératoire..... | 55 |
| I.1.2 Caractérisation | 56 |
| I.2 Quaternisation du copo80..... | 58 |
| I.2.1 Mode opératoire..... | 58 |
| I.2.2 Caractérisation par RMN ¹ H..... | 59 |
| II. Préparation des solutions | 59 |
| II.1 Milieu d'étude | 59 |
| II.2 Solutions en présence de KCl et MV | 60 |
| II.3 Solutions en présence de Brij..... | 61 |
| III. Diagramme d'état..... | 61 |
| IV. Etude structurale des solutions de 80C12 | 62 |
| IV.1 Diffusion de la lumière..... | 63 |
| IV.2 Imagerie Cryo-MET | 65 |

| | |
|---|----|
| V. Etude des propriétés rhéologiques des solutions de 80C12 | 67 |
| V.1. Viscosité | 67 |
| V.2 Viscoélasticité..... | 67 |
| V.2.1 Effet de l'ajout de MV | 68 |
| V.2.2 Influence de la température | 71 |
| VI. Systèmes hybrides : mélanges 80C12-C ₁₂ E ₁₀ | 72 |
| VI.1 Rhéologie des systèmes hybrides 80C12-C ₁₂ E ₁₀ | 72 |
| IV.2 Imagerie Cryo-MET des solutions hybrides 80C12-C ₁₂ E ₁₀ | 74 |
| VII. Etude électrochimique | 76 |
| VII.1 Etude en l'absence de 80C12 | 76 |
| i) Les courbes I-E et tracés de Levich..... | 76 |
| ii) Spectroscopie d'impédance électrochimique | 79 |
| VII.2 Etude en présence de 80C12 | 84 |
| i) Les courbes I-E et tracés de Levich..... | 84 |
| ii) Spectroscopie d'impédance électrochimique | 89 |
| Conclusion..... | 93 |
| Références bibliographiques..... | 95 |

Chapitre IV : Systèmes en milieu organique

| | |
|---|-----|
| I. Auto-assemblages de lécithine dans le décane : | 100 |
| I.1 Préparation des solutions..... | 101 |
| I.2 Etude rhéologique | 102 |
| I.2.1 Système en présence d'acide citrique..... | 103 |
| I.2.1.1 Effet de l'ajout d'acide citrique | 103 |
| I.2.1.2 Effet de la température..... | 106 |
| I.2.1.3 Effet de l'ajout du ferrocène | 109 |
| I.2.2 Système avec le CaCl ₂ | 110 |
| I.2.2.1 Etude du comportement viscoélastique | 111 |
| I.2.2.2 Effet de l'ajout du ferrocène | 113 |
| I.3 Tests électrochimiques | 115 |
| II . Auto-assemblage d'ionomères dans le toluène | 116 |
| II.1 Synthèse des ionomères | 116 |
| a) Préparation de l'agent de sulfonation (acétyle sulfate)..... | 116 |
| b) Sulfonation du polystyrène..... | 116 |
| c) Ionisation des polymères sulfonés..... | 117 |

| | |
|---|------------|
| II.2 Effet de la modification chimique du polystyrène | 119 |
| II.3 Effet de la masse molaire | 119 |
| II.4 Effet du degré d'ionisation..... | 120 |
| II. 5 Effet du contre-ion | 121 |
| II. 6 Etude du comportement rhéologique | 122 |
| II. 6.1 Comportement sous écoulement | 122 |
| II. 6.2 Etude du comportement viscoélastique..... | 123 |
| II. 6.2.1 Effet de la température | 123 |
| II.6.2.2 Effet de la concentration..... | 125 |
| II. 7 Effets de l'ajout d'un liquide ionique à des solutions d'ionomères dans le toluène... | 127 |
| II.7.1 Effet sur la viscosité | 127 |
| II.7.2 Effet sur la viscoélasticité..... | 129 |
| II.7.3 Vérification de la présence d'eau dans les solutions de liquide ionique..... | 130 |
| II.8 Influence de l'ajout du ferrocène aux solutions d'ionomères en présence du liquide ionique | 131 |
| II.9 Influence du mélange de solvants sur le comportement rhéologique des solutions d'ionomères | 131 |
| II.9.1 Effets sur la viscosité..... | 132 |
| II.9.2 Effets sur la viscoélasticité | 133 |
| II.10 Tests électrochimiques..... | 134 |
| Conclusion..... | 136 |
| Références bibliographiques..... | 137 |
| Conclusion générale..... | 142 |
| Annexe I..... | 146 |
| Annexe II..... | 156 |

Introduction
générale

Introduction générale

Dans les écoulements en conduite, une partie de la puissance de pompage est utilisée pour vaincre le frottement à la paroi, accru en régime turbulent. Une réduction de ce frottement peut être obtenue par modification des propriétés physico-chimiques du fluide en écoulement. Ainsi, l'ajout de faibles quantités de certains additifs dans le solvant conduit à une réduction significative du frottement à la paroi en régime turbulent. Cette réduction peut atteindre jusqu'à 80 % comparée au solvant pur.

Les additifs réducteurs de traînée sont principalement des polymères linéaires à haut poids moléculaire et des tensioactifs s'agréant en micelles en solution. Il apparaît que seuls les agrégats ayant un très grand rapport d'aspect et une flexibilité élevée sont efficaces pour réduire la traînée. La réduction se produit en régime turbulent lorsque la solution est soumise à un fort taux de déformation.

L'emploi des tensioactifs est désormais de plus en plus préconisé puisque les micelles, brisées sous l'effet d'un gradient de vitesse, peuvent se reconstituer loin des régions d'écoulement où les taux de déformations restent élevés, ce qui n'est pas le cas des polymères. Néanmoins pour que les tensioactifs soient efficaces il faut que les objets formés soient de forme cylindrique, donc la concentration en tensioactif doit dépasser la concentration micellaire critique.

Les mécanismes d'action des tensioactifs sont pour une large part calqués sur ceux proposés pour les polymères. Deux hypothèses ont été avancées : la première considère que la viscosité élongationnelle, due à l'étirement des chaînes, et son impact en proche paroi, est la cause première du phénomène. La seconde postule que c'est l'énergie élastique emmagasinée dans les macromolécules qui est responsable de ce phénomène.

Par ailleurs, l'examen de la bibliographie consacrée à ce phénomène amène à constater qu'en dépit de leur évidente implication dans des problèmes pratiques de transport des hydrocarbures, les milieux organiques ont donné lieu à beaucoup moins de travaux scientifiques que les milieux aqueux. Cette carence d'informations est expliquée par la complexité des systèmes envisagés. Les difficultés d'études scientifiques rencontrées sont essentiellement liées à la nature de ces milieux.

L'objectif principal de ce travail de recherche est l'élaboration de nouvelles formulations susceptibles de réduire le frottement hydrodynamique aussi bien en milieux aqueux qu'en

milieux organiques simulant les milieux pétroliers. Son originalité réside dans l'utilisation combinée de trois techniques expérimentales complémentaires (rhéologie, électrochimie et optique) afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des solutions élaborées. On s'appuiera sur des conditions permettant la réalisation des mesures électrochimiques qui sont rares en milieux organiques apolaires ou peu polaires en raison des difficultés liées à la conductivité électrique extrêmement faible de ce type de milieux. Toutefois en ayant recours à la fois à l'utilisation des liquides ioniques appropriés et à l'utilisation d'une géométrie d'électrode particulière combinant électrode de travail et électrode de référence sur le même disque tournant, très proches l'une de l'autre de façon à minimiser encore la chute ohmique, l'étude du transport de matière sur des macro électrodes est désormais faisable [1, 2].

Cette approche basée sur une étude électrochimique s'explique par le fait que la cinématique de cet écoulement, grâce à l'existence de contraintes élongationnelles en écoulement laminaire permet de mettre en évidence le caractère viscoélastique des solutions qui accompagne de façon quasi-certaine la manifestation de la réduction de frottement en écoulement turbulent. Cette démarche s'effectue dans des conditions plus aisées puisqu'en écoulement laminaire et sur des solutions de volume faible.

Nous avons connu de nombreuses difficultés tout au long de ce travail pour atteindre l'objectif de recherche ciblé. Au final, nous avons opté pour le milieu aqueux à une formulation à base d'un polysavon de type tête, qui réunit à la fois les avantages des polymères et des tensioactifs. Il s'avère d'après une étude récente [3-6] que ce type de polysavon, une fois dispersé dans l'eau, conduit à des micelles cylindriques branchées par auto-assemblage et à des gels. Or, la forme cylindrique des micelles est la seule à produire l'effet visé qui permet à ces structures, éventuellement brisées par la turbulence de se reconstruire dans les zones où les contraintes hydrodynamiques sont plus faibles.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à deux composés qui forment des objets anisotropes en milieux organique : la lécithine et les ionomères.

Les quatre chapitres constituant cette thèse se décomposent de la manière suivante.

- Le premier chapitre a été consacré à l'étude du phénomène de réduction de trainée. Le but de ce chapitre a été de rappeler les différents mécanismes qui régissent le comportement des additifs réducteurs de trainée et le comportement des solutions en rhéologie et en électrochimie aussi bien en milieux aqueux qu'organiques.
- Dans le chapitre II, nous avons répertorié les différentes techniques et montages expérimentaux utilisés lors de cette thèse.

- Le chapitre III, rassemble l'ensemble des résultats obtenus en milieux aqueux. Nous y décrivons le protocole de synthèse du polysavon 80C12, les conditions expérimentales utilisées qui ont été fixées en réalisant un diagramme de phases en fonction des concentrations de l'électrolyte support (KCl) et du traceur électrochimique (méthyle viologène) ajoutées. Nous nous sommes aussi intéressés à l'étude structurale du 80C12 en utilisant la diffusion de la lumière et la Cryo-MET avant d'aborder l'étude du comportement des solutions de 80C12 en utilisant la rhéologie et l'électrochimie. Par la suite, nous avons aussi modulé les propriétés des solutions du polysavon en ajoutant un tensioactif neutre, le monododécyl éther de déca(éthylène glycol) couramment appelé Brij C₁₂E₁₀ à la formulation élaborée.
- Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à deux systèmes qui s'auto-assemblent en milieu organique. Nous avons étudié le comportement rhéologique de solutions de lécithine dans le décane. Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés tels que l'effet de la nature du contre-ion, de sa concentration et de la température. Nous nous sommes ensuite intéressés aux auto-assemblages d'ionomères dans le toluène. Nous avons étudié les effets du contre-ion, de la masse molaire et du degré d'ionisation.

Si l'étude rhéologique a bien pu être menée, cela n'a malheureusement pas été le cas de l'étude électrochimique prévue malgré le fait d'avoir tenté de diminuer la résistivité des solutions préparées notamment en ajoutant des liquides ioniques. Les essais réalisés témoignent d'une perte de l'effet de viscoélasticité recherché dans les conditions où les mesures électrochimiques sont faisables.

Le mémoire comporte aussi deux annexes regroupant les résultats expérimentaux obtenus sur d'autres systèmes. L'annexe I est relatif au milieu aqueux constitué du polysavon 80C12 mais en utilisant un autre traceur électrochimique, le couple Hydroquinone/Benzoquinone (HB).

Dans l'annexe II, nous avons rapporté les résultats obtenus en milieu organique où des polymères linéaires commerciaux (SBR, Kraton, SB5050) ont été testés.

Enfin, une conclusion générale fait une synthèse des travaux et propose quelques perspectives constituant quelques pistes de travail pour l'avenir.

Références bibliographiques

- [1]: N. Brinis, K. Aoudia, L. Chaal, B. Saidani, C. Deslouis, Heterogeneous electron transfer and diffusivities of ferrocene/ferrocenium couple in toluene/phosphonium-based ionic liquid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 692, 46–52, 2013.
- [2]: K. Aoudia, N. Brinis, L. Chaal, B. Saidani, L. Benyahia, C. Chassenieux, C. Deslouis, Electrochemical characterization of viscoelastic solutions of supramolecular polymers in phosphonium-based ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 744, 101–109, 2015.
- [3]: F. Dutertre, Structures et propriétés rhéologiques d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne, Thèse de doctorat, Université du Maine, 2014.
- [4]: C. Limouzin-Morel, F. Dutertre, W. Moussa, C. Gaillard, I. Iliopoulos, D. Bendejacq, T. Nicolai, C. Chassenieux, One and two dimensional self-assembly of comb-like amphiphilic copolyelectrolytes in aqueous solution, *Soft Matter*, 9, 8931-8937, 2013.
- [5]: F. Dutertre, C. Gaillard, C. Chassenieux, T. Nicolai, Branched Wormlike Micelles Formed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 48, 7604–7612, 2015.
- [6]: F. Dutertre, L. Benyahia, C. Chassenieux, T. Nicolai, Dynamic mechanical properties of networks of wormlike micelles formed by self-assembled comb-like amphiphilic copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 49, 7045–7053, 2016.

Chapitre I
Position du
problème et étude
bibliographique

*Chapitre I**Position du problème et étude bibliographique***I.1 Mise au point introductive et problématique**

Depuis la découverte du phénomène de réduction de trainée (frottement hydrodynamique) par Toms en 1948 [1,2] lors de ses études sur la dégradation mécanique des polymères, ce phénomène ne cesse de susciter l'intérêt des chercheurs en raison de son importance économique. En effet, dans le domaine du transport des hydrocarbures, par exemple, le coût additionnel de transport d'un baril de produit à travers un pipeline, en utilisant des additifs réducteurs de trainée, peut être moins que 0,05\$ [3].

Plusieurs études théoriques et expérimentales et des approches numériques ont été réalisées autour de ce phénomène [4]. Pourtant, il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle universel pour l'expliquer. Un mécanisme complet devrait faire intervenir l'influence de la structure et de la composition des additifs, leur microstructure et les interactions molécules d'additif/solvant.

Le travail proposé ici s'inscrit dans la continuité des travaux entamés par notre équipe sur cette thématique. L'effort consenti porte sur l'élaboration de nouvelles formulations susceptibles de réduire le frottement hydrodynamique aussi bien en milieux aqueux qu'en milieux organiques simulant les milieux pétroliers.

L'étude repose sur une approche fondamentale en utilisant diverses techniques expérimentales électrochimiques, rhéologiques et optiques. Ces techniques vont nous permettre d'obtenir des informations riches et précises sur le comportement sous écoulement des solutions sélectionnées. En se basant sur des travaux antérieurs [5-8], nous nous sommes fixés comme objectif la mise en évidence, par la méthode de transport de matière au voisinage d'une électrode tournante, des caractéristiques de viscoélasticité souvent relatée dans la littérature comme étant responsable du phénomène de réduction de frottement hydrodynamique. Il a été rapporté que dans le cas d'un écoulement élongationnel comme celui créé au voisinage d'une électrode tournante, on observe une chute de courant en présence de l'additif ainsi qu'une transition du premier ordre sur le transport de matière reflétée par l'apparition d'instabilités de courant et d'un cycle d'hystérésis [9-12], comme en témoigne la figure 1.1.

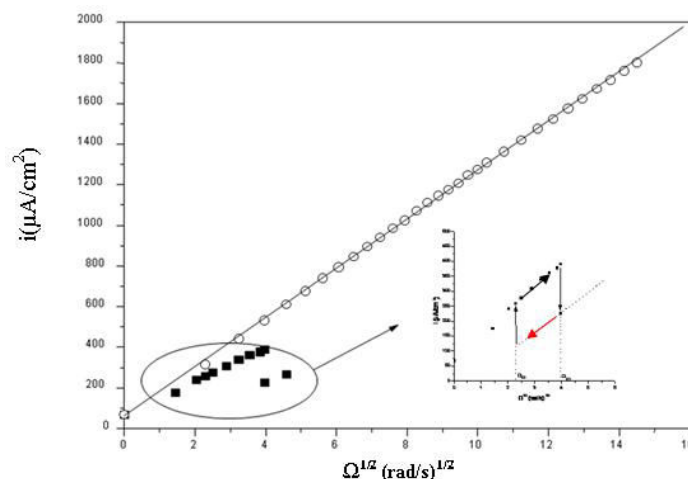


Figure 1.1 : Courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de l'électrode en absence et en présence d'additifs réducteurs de frottement, d'après la référence [13].

Ce comportement a été clairement mis en évidence dans les milieux aqueux en présence des polymères à haut poids moléculaires [14-16] mais également dans des systèmes à base d'ammoniums quaternaires associés à des contre-ions adéquats [10,11,17]. Plus récemment, un comportement similaire a été observé en milieu organique en présence d'un polymère supramoléculaire (2, 4-bis (2-ethylhexylureido) toluène noté EHUT) [12].

Malgré leur évidente implication dans des problèmes pratiques de transport des hydrocarbures, Il n'existe que très peu d'études consacrées en milieux organiques principalement à cause des difficultés liées à la conductivité électrique extrêmement faible de ces milieux et au fait que la plupart des sels fréquemment utilisés en électrochimie en tant qu'électrolytes supports sont insolubles dans de tels milieux. Par ailleurs, de telles études lorsqu'elles sont possibles ne sont envisageables qu'en utilisant des microélectrodes, voire des ultramicroélectrodes.

Toutefois, on sait désormais que ces difficultés peuvent être surmontées en ayant recours à des liquides ioniques appropriés qui améliorent considérablement la conductivité du milieu. En outre, l'étude du transport de matière sur des macro électrodes devient possible si l'on adopte une géométrie d'électrode particulière combinant électrode de travail et électrode de référence sur le même disque tournant, très proches l'une de l'autre de façon à minimiser encore la chute ohmique [12,18].

Nous présenterons au cours de ce premier chapitre, le phénomène de réduction de trainée en définissant les différents additifs communément utilisés pour le contrôler. Nous exposerons par la suite les différentes théories liées à ce phénomène et les différentes

méthodes utilisées qui permettent de mettre en évidence le potentiel d'un additif donné à réduire les frottements à la paroi. Pour finir nous rapporterons les travaux antérieurs réalisés sur les auto-assemblages du polysavon 80C12 que nous avons utilisé comme additif en milieu aqueux.

I.2 Réduction de la traînée par des additifs

Parmi les différentes solutions pour la réduction des pertes de charge en écoulement, l'ajout d'additifs (appelés DRA, Drag Reducer Additives) en quantité infinitésimale peut être d'une grande efficacité. Des réductions de perte de charge jusqu'à 80 % ont été observées. Il existe trois types d'additifs réducteurs de frottement qui ont fait l'objet de plusieurs études, à savoir les fibres, les polymères et les tensioactifs [19-21].

I.2.1 Les fibres

La réduction de la traînée a été observée avec l'addition de fibres sous écoulement. Elles peuvent être en nylon, en coton ou en papier et peuvent mesurer jusqu'à deux millimètres de longueur. Le phénomène a été observé pour la première fois par Forrest et Grierson dans les années 1930 [22]. Ce type d'additifs présente l'avantage d'être moins sujet à la dégradation mécanique et peut être séparé du solvant facilement par filtration. En revanche, une quantité importante d'additifs est nécessaire pour une réduction de traînée significative, qui est au maximum de l'ordre de 20 % dans la plupart des cas. D'après des visualisations faites au cours de l'écoulement, les fibres s'alignent dans le sens de l'écoulement, ce qui peut expliquer en partie le mécanisme de la réduction de la traînée [23].

I.2.2 Les polymères

Les polymères ont été les premiers additifs à être largement étudiés en réduction de la traînée. Depuis Toms (1948), plusieurs travaux expérimentaux [24,25] et numériques [26-29] ont été menés. Il existe différents types de polymères susceptibles de réduire la traînée : les polyélectrolytes, les polyampholytes, les polyacrylamides modifiés hydrophobiquement. Des polymères de type polyoléfine ont également été développés pour être utilisés en milieu pétrolier (pipeline Trans-Alaska) dans les années 70 et en offshore dans les années 80 (Burger et al.) [30], afin de minimiser le coût en énergie et de baisser le nombre de stations de pompage le long d'un pipeline. Une concentration de quelques ppm (partie par million) est généralement suffisante pour réduire efficacement la traînée. Dans les travaux d'Amarouchène [31], il a été mentionné qu'une concentration de 10 ppm en polyoxyde d'éthylène était suffisante pour obtenir une réduction de la traînée de l'ordre de 67 % à un

nombre de Reynolds [(nombre adimensionnel qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses) : $Re = L \times V / \nu$, avec L : longueur caractéristique, V : vitesse d'écoulement du fluide et ν : la viscosité cinématique du fluide)] de 14000 [19,32,33].

Les propriétés physico-chimiques des polymères sont en relation avec la structure des macromolécules, le degré de polymérisation, la nature des liaisons intra et intermoléculaires et la structure du motif structural constituant le polymère. Ces propriétés dépendent de l'intensité des interactions entre chaînes et de la distribution des masses molaires des macromolécules. Les températures élevées et les forts taux de cisaillement provoquent la rupture des liaisons intramoléculaires qui sont des liaisons covalentes et donc la dégradation irréversible des polymères [34].

I.2.3 Les tensioactifs

La réduction de traînée par l'ajout de tensioactifs est connue depuis les années 50 [20,35-40]. Cependant, il existe peu d'études concernant ces additifs par rapport à la littérature consacrée aux polymères. Ce type d'additifs a un certain avantage : ils présentent une résistance aux dégradations mécaniques et par conséquent, une durée de vie plus importante que celles des polymères

Les solutions de tensioactifs sont caractérisées par la présence de micelles qui ne se forment qu'à partir d'une concentration micellaire critique (CMC). Elles ne sont efficaces par rapport à la réduction de frottement que sur une certaine plage de température et de concentration où les micelles ont une forme cylindrique. Cela est attribué à l'alignement des cylindres suivant les lignes de courant lors de l'écoulement du fluide [13, 41,42]. C'est le comportement viscoélastique de ces solutions qui est responsable de ce phénomène [21, 43,445].

Le premier à avoir utilisé les tensioactifs comme additifs réducteurs de traînée a été Mysels en 1949 [2]. Depuis il a été découvert que les tensioactifs peuvent conduire à des pourcentages de réduction de frottement de l'ordre de 70% à 80% [35,45], et que les coefficients de frottements des tensioactifs peuvent être plus faibles que ceux des polymères [46].

Compte tenu des avantages que peuvent présenter ce type d'additifs, les études s'orientent désormais davantage sur les tensioactifs en tant qu'agents réducteurs de frottements hydrodynamiques.

I.3 Mécanismes de réduction de frottement

Les polymères utilisés pour la réduction de frottements hydrodynamiques possèdent un poids moléculaire élevé et peuvent être de plusieurs types : des polyélectrolytes anioniques et cationiques, des polyampholytes, ou encore, plus récemment, des polyacrylamides modifiés hydrophobes [47].

En absence d'écoulement, la conformation des macromolécules en régime dilué, est décrite par une forme pelote dont le rayon de giration $R_g = a N^{3/5}$, où a est la longueur de persistance appelée aussi « élément statique de Kuhn » [48]. A cause de la grande flexibilité des macromolécules considérées, a est de l'ordre de la longueur d'un monomère ; N étant le nombre de monomères constituant la chaîne.

En présence d'un écoulement élongationnel à très fort gradient de vitesse, $\dot{\gamma}$, ces macromolécules peuvent passer abruptement de l'état pelote à l'état complètement étiré. Ceci a lieu dès que le gradient de vitesse élongationnel dépasse une valeur critique $\dot{\gamma}_{critique} \approx t_z^{-1}$,

où t_z est le temps de Zimm [49], appelé aussi temps de relaxation défini comme suit :

$$t_z = \frac{\eta R_g^3}{kT} \quad \text{Eq 1.1}$$

où η est la viscosité dynamique du solvant, k est la constante de Boltzman et T la température.

Ces additifs agissent en modifiant le comportement à la paroi. Cela a été démontré par Wells et Spangler [50] par injection de petites quantités de solution de polymères à différents endroits de la conduite : une injection à la paroi entraîne une réduction de frottement immédiate, alors qu'avec une injection au centre de la conduite, la réduction de frottement correspondante est retardée, le temps que la solution de polymère diffuse jusqu'à la paroi.

Virk [51] a en particulier caractérisé expérimentalement le profil de vitesse au voisinage de la paroi. Il a mis en évidence la présence d'une sous couche visqueuse et d'un noyau turbulent classiques et l'existence d'une couche intermédiaire élastique caractéristique du phénomène

La vitesse moyenne du fluide dans cette couche élastique est supérieure à la vitesse du fluide dans la région newtonienne turbulente. Des mesures de profils de vitesse donnent pour cette sous-couche viscoélastique, au maximum de réduction de frottement, la relation suivante :

$$u^+ = 11.7 \ln y^+ - 17 \quad \text{Eq 1.2}$$

D'après le modèle de Virk [51], cette zone élastique est créée par la stimulation des molécules de polymères par l'écoulement turbulent ; sa taille augmente avec la réduction de frottement, croissant jusqu'à occuper toute la section de la conduite pour le maximum de réduction de frottement.

Le phénomène de turbulence, longtemps décrit comme chaotique et nécessitant un traitement stochastique, possède en fait une certaine structure organisée : l'éjection régulière de bouffées de fluide propulsées de la couche près de la paroi vers le cœur de l'écoulement est caractéristique de cette organisation, ce phénomène possédant une fréquence temporelle et spatiale. L'interaction entre ces paquets de fluides et l'écoulement principal est souvent proposée comme étant le moteur de la turbulence.

Achia et Thompson [52] ont étudié la structure de la turbulence pour des écoulements de solutions de polymères en utilisant une technique de visualisation par interférométrie. Les résultats ont montré que les DRA modifient fortement la structure de l'écoulement et, en particulier, diminuent la fréquence d'éjection des paquets de fluides et augmentent leur espacement dans l'écoulement. La couche pariétale serait donc stabilisée par ces additifs qui réduisent l'intensité de la turbulence ou, plus exactement, réduisent la dissipation d'énergie par turbulence.

Cependant, cette explication est controversée puisque Virk [51] a pu montrer que la réduction provient plus d'un découplage entre les composantes axiales et radiales de la turbulence que d'une diminution de l'intensité de turbulence.

La réduction de frottement provient donc de l'interaction entre les macromolécules et la turbulence dans la couche élastique voisine de la couche pariétale. Cette couche est située à une certaine distance de la paroi et débute à $y^+=15$ [51].

De nombreux auteurs ont mis en évidence la valeur très élevée de la viscosité élongationnelle de ces solutions diluées de polymères [49, 53-55]. Les macromolécules peuvent alors s'allonger dans l'écoulement élongationnel et interagir avec l'écoulement turbulent, provoquant la réduction de traînée.

D'autres hypothèses attribuent l'inhibition des vortex caractéristiques de la turbulence au fait que le polymère présente une résistance élevée à l'extension. Cependant le rapport des tailles caractéristiques des macromolécules et des tailles caractéristiques des tourbillons est de l'ordre de 10^{-2} , les molécules isolées sont donc trop petites pour interagir avec les tourbillons. L'existence d'agrégats ayant un volume hydrodynamique important pourrait empêcher la formation de tourbillons à petite échelle et réduire ainsi l'intensité de la turbulence : la

réduction de traînée proviendrait alors de l'interaction entre ces agrégats et la structure hydrodynamique.

La taille adimensionnelle caractéristique λ^+ dans la direction transverse (« streak spacing ») augmente avec la réduction de frottement comme cela a été révélé par la mesure des distances des tourbillons obtenues au moyen des techniques électrochimiques [6] ou par anémométrie laser. La relation proposée par Oldaker et Tiederman [56] est établie pour les polymères :

$$\lambda^+ = 1.9 \times RF\% + 99.7 \quad \text{Eq 1.3}$$

Il a été également rapporté que le temps adimensionnel entre deux tourbillons augmente avec RF% dans un ordre de 2,3 au maximum de réduction de frottement [57,58].

Les micelles de tensioactif ont une dynamique similaire à celles des polymères classiques en solution [59], excepté le fait qu'elles peuvent se couper et se recombiner constamment au cours du temps. Des analogies ont donc été mises en évidence par application du concept de reptation introduit par de Gennes [60] pour les polymères.

Dans cette approche, les chaînes soumises à une contrainte, s'orientent d'abord de manière aléatoire le long d'une direction induite par l'écoulement. Ensuite les chaînes retrouvent par un mécanisme de reptation une orientation isotrope.

Décrivons maintenant précisément le mécanisme de reptation. Chaque chaîne est enchevêtrée avec ses voisines, et l'on peut considérer en première approximation que celles-ci sont fixes et forment un tube d'enchevêtrements autour de la chaîne considérée. Cette chaîne ne peut alors se déplacer que comme un serpent dans un buisson, par reptation. En fait, la chaîne ayant ses deux extrémités symétriques, il s'agit plutôt d'un serpent Janus, qui sous l'action de la diffusion se déplace le long de son propre contour tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Ce mouvement aléatoire très lent finira par faire disparaître l'orientation initiale de la chaîne. L'orientation de la chaîne sera alors isotrope et la contrainte aura disparu. C'est ce mécanisme qui serait responsable de la viscoélasticité des solutions de polymères.

Le mécanisme de reptation s'applique lorsque la cinétique micellaire est suffisamment lente, ce qui correspond à un temps de vie micellaire (τ_{vie} , temps moyen entre deux coupures ou recombinaisons consécutives) très grand. L'intégrité de la micelle considérée est donc conservée pendant ce mécanisme et un temps de désengagement de la micelle de son tube, τ_{rep} , peut être défini en l'absence de cinétique micellaire [61], comme suit :

$$L^2 = D_{rep} \tau_{rep} \quad \text{Eq 1.4}$$

Où L est la longueur moyenne des micelles et D_{rep} le coefficient de diffusion curvilinéaire de la micelle dans son tube.

En revanche si la cinétique micellaire est rapide ($\tau_{vie} < \tau_{rep}$), le processus de relaxation sera différent. De nouvelles extrémités vont se créer le long de la micelle avant que cette dernière n'ait pu se désengager totalement de son tube initial. Une nouvelle extrémité va diffuser sur une certaine distance avant de se recombinaison avec une extrémité voisine et sur cette distance la conformation initiale de la micelle sera oubliée. Ce mécanisme très efficace accélère considérablement la relaxation de contrainte. Le schéma de relaxation précis, proposé par Cates [61], relie la distance curvilinéaire sur laquelle diffuse la micelle entre deux coupures (ou deux recombinaisons) consécutives, l , au temps de vie micellaire τ_{vie} par la relation suivante :

$$l^2 = D_{rep} \tau_{vie} \quad \text{Eq 1.5}$$

Le temps caractéristique τ nécessaire à effacer l'orientation initiale de l défini comme suit :

$$\tau = (\tau_{rep} \tau_{vie})^{1/2} \quad \text{Eq 1.6}$$

Il correspond au temps au bout duquel un tronçon quelconque de longueur l verra une coupure apparaître.



Figure 1.2 : Mécanisme de relaxation avec coupure et recombinaison des micelles

On peut alors par analogie postuler que les effets viscoélastiques se manifesteront à des valeurs de contraintes de cisaillement critiques dépassant τ^{-1} , comme pour le cas des polymères en reprenant la relation $\dot{\gamma}_{critique} \approx t_z^{-1}$ et en remplaçant t_z^{-1} par τ^{-1} .

Ces effets sont en règle générale, (hormis pour un système mentionné dans la référence [62] associés aux phénomènes de réduction de frottement.

La quantité maximale de réduction de frottement avec les solutions de tensioactifs est plus élevée qu'avec les polymères. Le profil de vitesse établi par Chara et al. [63] pour les tensioactifs dans la région logarithmique est donné par la relation suivante :

$$u^+ = 23.4 \ln y^+ - 65$$

Eq 1.7

La longueur caractéristique adimensionnelle λ^+ , suit également l'équation (I.3) établie pour les polymères.

Par conséquent, l'alignement progressif des micelles cylindriques dans la direction de l'écoulement semble corrélé avec l'effet de réduction de frottement.

Un autre mécanisme de réduction de frottement hydrodynamique également proposé pour les solutions de tensioactifs fait appel au concept de structures induites par le cisaillement (« Shear Induced Structures » ou SIS). Il postule que dans les zones de cisaillement, les micelles éventuellement sous forme initiale de sphères vont pouvoir s'agréger pour former des super structures qui vont interagir avec l'écoulement [64-67].

I.4 Etudes sur la réduction de frottement en milieu pétrolier

Un des succès dans l'application des polymères réducteurs de frottements a consisté à utiliser 10 ppm de polymères solubles en milieux organique dans le système de pipeline trans-Alaska, ce qui a considérablement augmenté les débits de pipeline [46]

En 1986, des expériences à échelle pilote ont été entreprises pour réduire les frottements hydrodynamiques dans les pipelines acheminant le pétrole brut un nouvel additif chimique appelé (GEM solvant) dont les caractéristiques physico-chimiques ont été données dans l'annexe de la référence [68]. Les effets du diamètre des pipelines et du débit sur le taux de réduction de frottement ont été étudiés, ainsi que l'effet de la concentration de l'additif sur la réduction de frottement, un maximum de réduction de frottement de 63% a été trouvé [68].

En 2005, D. Mowla et A. Naderi [69] ont étudié l'effet de la présence d'un agent réducteur de traînée (le polyisobutylène) sur la réduction de frottements dans des pipelines horizontaux co-courant, acheminant l'écoulement de deux phases : air et pétrole brut. Les expériences ont été faites sur des canalisations lisses de polycarbonate et des conduites grossières de fer galvanisé de différents longueurs et diamètres. Les résultats ont montré que l'ajout de cet additif pouvait être efficace jusqu'à une concentration optimale après quoi la chute de pression est maintenue constante. Un maximum de réduction de frottement de l'ordre de 40% a été obtenu pour certaines conditions expérimentales.

En 2006, T.Al-Wahaibi et al [70] ont étudié un polymère réducteur de frottement dans l'eau : un polyacrylamide partiellement hydrolysé (Magnafloc 1011), lors de l'écoulement horizontal d'un système biphasique eau/pétrole dans une canalisation. Deux

concentrations en polymère ont été testées, 20 ppm et 50 ppm. Un maximum de réduction de frottement de 50% a été mesuré dans certaines conditions opératoires. Dans des conditions voisines, M. Al-Yaari et al [71-73] ont réduit le frottement d'environ 65% avec une concentration de seulement 10-15 ppm d'un polymère hydrosoluble. N. Yusuf[74].a montré que l'utilisation de 2 ppm d'un copolymère d'acrylamide et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate de sodium permettait une réduction frottement importante d'un écoulement horizontal d'un mélange pétrole-eau, La réduction de frottement augmente avec la concentration du polymère jusqu'à atteindre la valeur maximale de 60% avec une concentration du polymère de 10 ppm, dans certaines conditions expérimentales.

Il convient néanmoins de préciser que les performances d'un polymère à l'autre ne sont comparables que si les conditions expérimentales dans lesquelles ils sont mis en œuvre sont identiques en termes de débit et de diamètre et rugosité de surface des pipelines. En 2012 H.R. Karami et D. Mowla[75] ont compilé les résultats de 648 expériences réalisées dans différentes conditions de mesure et en variant la concentration de trois polymères et la température. A concentration identique en additif, le pourcentage de réduction de frottement augmente avec le débit la température et la rugosité des tuyaux. Toutefois, à concentration en additif trop élevée il n'a été remarqué aucun effet sur la réduction de frottement.

En 2013, l'équipe de T. Al-Wahaibi [76] a mené des expériences afin de comprendre l'influence du diamètre des pipelines sur l'efficacité de la réduction de la traînée dans un écoulement d'eau-pétrole.

I.4.1 Les additifs utilisés pour la réduction de frottement dans l'industrie pétrolière

Plusieurs additifs sont utilisés dans l'industrie pétrolière [3], le tableau 1.1, énumère les polymères les plus utilisés à cet effet :

Tableau 1.1 : Liste des polymères réducteurs de frottements communément utilisés dans l'industrie pétrolière [3]

| / | Additifs | Référence |
|----|--|-----------|
| a) | Polyéthylène basse densité | [77] |
| b) | Poly α -oléfine plus ou moins réticulée | [78] |
| c) | Polyacrylamide | [79-81] |
| c) | Poly (oxyde d'alkylène) | [79-81] |
| d) | Fluorocarbones | [82] |
| e) | Poly (méthacrylate d'alkyle) | [83,84] |
| f) | Ter-polymères de styrène, d'acrylate d'alkyle, et d'acide α - ou métha-crylique | [85] |

a) Copolymère éthylène/ α -oléfine avec une composition en α -oléfine allant jusqu'à 10% molaire

- b) Les α -oléfine sont : 1-hexène, 1-octène, 1-décène et 1-dodécène ; et les réticulants le divinylbenzène ou des organosilanes avec des groupements vinyles pendants.
- c) Additifs hydrosolubles utilisés pour la réduction de frottement dans les émulsions.
- d) Utilisés pour le pétrole brut de type asphaltique.
- e) Alkyle compris entre C_{10} et C_{18} et des monomères ioniques ; réduisent les frottements dans les écoulements d'hydrocarbures par un facteur 5 avec une concentration de 25 ppm.
- f) Les styrènes incluent aussi des groupements tertiobutylstyrène

I.5 Comparaison entre les additifs polymères et les micelles de tensioactifs

Les polymères et les tensioactifs présentent chacun des avantages et des inconvénients. Afin d'illustrer cela nous avons dressé un tableau qui résume leurs caractéristiques (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Tableau présentant les avantages et les inconvénients de l'utilisation des polymères et des tensioactifs comme additifs réducteurs de frottements hydrodynamiques [86].

| Polymères | Tensioactifs |
|---|---|
| - Apparition de la réduction de frottement à de très faibles concentrations. Il n'y a pas de minimum de concentration requis. | - Les tensioactifs ne sont efficaces qu'à partir de la CMC, seules les micelles allongées permettent de réduire les frottements hydrodynamiques |
| - La température n'a pas un grand effet sur l'efficacité de ces additifs. | - La température est un facteur important sur la formation de micelles de tensioactifs et donc sur leur efficacité. |
| - Beaucoup de polymères biodégradables disponibles peuvent être employés comme réducteurs de frottements. | - Il y a beaucoup d'incertitudes au sujet de la toxicité de certains tensioactifs et leur stabilité à long terme ce qui limite leurs utilisations |
| - Les macromolécules subissent une dégradation mécanique sous l'effet des forts taux de cisaillement et perdent d'une manière irréversible leur capacité à réduire les frottements hydrodynamiques. | - Les micelles de tensioactifs possèdent la capacité de se régénérer indéfiniment, en des temps très courts, après avoir subi une dégradation mécanique |

En combinant les caractéristiques des polymères et des tensioactifs on pourrait donc avoir une nouvelle catégorie d'agents réducteurs de frottements hydrodynamiques. C'est donc pour cela qu'on s'est intéressé dans notre étude à des composés appelés polysavons. Nous allons d'abord introduire les tensioactifs avant de parler de polysavons.

I.6 Les tensioactifs

I.6.1 Structures des tensioactifs

Les tensioactifs, sont des molécules qui comportent, d'une part un groupement polaire hydrophile (qui peut être chargé ou neutre) capable d'assurer leur stabilisation dans l'eau et d'autre part un groupement apolaire constitué d'une chaîne carbonée de caractère hydrophobe (généralement c'est une longue chaîne alkyle) [87].

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs (Figure 1.3): anioniques, non-ioniques, cationiques et amphotères. Ces quatre types de tensioactifs sont tous susceptibles d'être utilisés en réduction de la traînée pour peu qu'ils conduisent à la formation de micelles cylindriques.

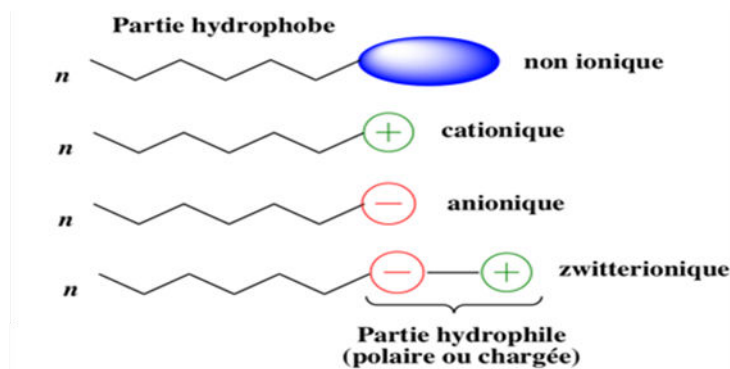


Figure 1.3 : Les différents types de tensioactifs

- **Tensioactifs anioniques**

La tête hydrophile porte un groupe chargé négativement. Ils sont notamment utilisés dans la préparation des cosmétiques et des détergents et dans la récupération assistée de pétrole. D'après Savins (1967), les tensioactifs anioniques sont de bons réducteurs de la traînée, il a obtenu une réduction de plus de 80 %. Pour les forts taux de cisaillement, la réduction de la traînée diminue, mais après réduction de la vitesse d'écoulement on a observé une réduction significative de la perte de charge suite à une nouvelle réorganisation de la structure. Une dégradation du tensioactif est atteinte après 88 heures d'utilisation.

Par contre, les applications sont limitées à cause de leur précipitation après formation de sels avec les ions calcium et magnésium de l'eau [13, 88].

- **Tensioactifs Amphotères (ou zwitterioniques)**

Ces tensioactifs portent une charge positive et une négative localisées. Ils ont la particularité d'être biodégradables et sont pour la plupart rencontrés en cosmétologie.

- **Tensioactifs cationiques**

L'agent de surface est cationique, si la tête polaire porte une charge positive. Les sels d'ammoniums quaternaires constituent un exemple de cette catégorie.

I.6.2 Auto-Assemblage des tensioactifs

I.6.2.1 Auto-Assemblage des tensioactifs en milieu aqueux

L'ajout de tensioactif à de l'eau, provoque une diminution de la tension superficielle, les tensioactifs sous forme d'unimères se mettent à l'interface eau/air, jusqu'à une concentration qu'on appellera concentration micellaire critique, où l'interface est saturée de tensioactifs, et au-delà de laquelle la tension superficielle reste constante (Figure 1.4). Si on augmente encore la concentration en tensioactif, les unimères s'agrègent entre eux pour former des micelles [89,90].

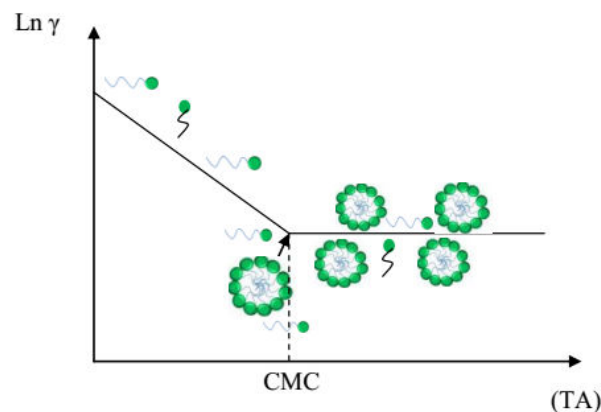


Figure 1.4 : Evolution de la tension de surface, $\ln \gamma$, en fonction de la concentration en tensioactif [TA]. Représentation du phénomène d'auto-assemblage micellaire pour une interface air/eau [89]

Plusieurs structures de micelles de tensioactifs dans l'eau sont possibles. Israelachvili a développé une approche fondée sur la notion de paramètre d'empilement « p » (Equation 1.5), qui permet de prévoir la forme de la structure formée. Ce paramètre est défini par :

$$p = \frac{v}{(l_c \times a_0)} \quad \text{Eq 1.5}$$

Où a_0 est la surface de la tête polaire, l_c est la longueur de la chaîne alkyle et v est le volume de la chaîne hydrophobe (nm^3) et peut être calculé comme suit :

$$v = 0.027 (n_c + n_{Me}) \quad \text{Eq 1.6}$$

Avec n_c le nombre total d'atomes de carbone par chaîne et n_{Me} le nombre de groupements méthyle.

Nous rappelons que seules les micelles cylindriques peuvent diminuer les frottements hydrodynamiques, il faut donc que les tensioactifs aient un paramètre d'empilement, p , compris entre $1/3$ et $1/2$ (Figure 1.5).




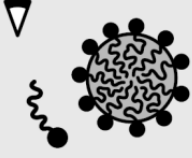

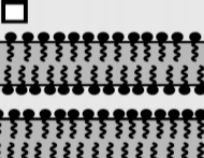
| $p = v/a_0l_c$ | $< 1/3$ | $1/3 - 1/2$ | ~ 1 |
|--------------------------|--|--|--|
| Géométrie du tensioactif | Cône  | Cône tronqué  | Cylindre  |
| Structure des agrégats |  Micelle sphérique |  Micelle cylindrique |  Membrane lamellaire |

Figure 1.5 : Illustration de l'influence du paramètre d'empilement sur la forme des micelles [87, 93]

En plus d'être affectées par le paramètre d'empilement, la forme et la taille des micelles de tensioactifs peuvent être modifiées par la variation d'un paramètre expérimental tel que la température, la force ionique, la composition de l'agrégat supramoléculaire (pour les systèmes mixtes impliquant un tensioactif et un co-tensioactif), la concentration en tensioactif ou l'addition de solvant organique pour les systèmes ternaires [92].

I.6.2.2 Assemblage des tensioactifs en milieu organique

Dans un solvant organique, par exemple l'huile, l'arrangement est inversé. La présence des micelles inverses était inconnue jusqu'en 1991 où Kunieda et al ont présenté un travail sur la formation de micelles inverses d'un système non ionique d'agent tensio-actif dans le dodécane [93,94]. Depuis lors, les contributions du groupe de recherche de Kunieda [95,96] et d'autres [97,98] décrivent le même phénomène de formation de micelles inverses avec différents tensioactifs. L'étude des micelles inverses est d'un grand intérêt fondamental et applicatif. Par exemple, les canaux bidimensionnels fortement restreints d'eau entre les bicouches moléculaires des micelles inverses peuvent emprisonner d'autres molécules telles que les enzymes [99] et les ions inorganiques [100], ce qui en fait des milieux idéaux pour conduire des réactions dans des milieux confinés pour les essais biologiques et pour la synthèse de nanomatériaux inorganiques.

Comparé aux études abondantes sur les micelles directes, les investigations sur les micelles inverses sont relativement rares. Bien que la formation de micelles inverses ait été bien documentée [95,98], il a été trouvé qu'elles se forment préférentiellement avec les

tensioactifs non ioniques. La question de leur formation à partir d'autres molécules amphiphiles reste toujours posée. D'autre part, en raison de l'indisponibilité de techniques pour bien caractériser les micelles inverses [101], beaucoup d'aspects de ces structures supramoléculaires inversées doivent être encore clarifiés. Il y a ces dernières années un nouvel intérêt pour les micelles inverses qui a mené à la découverte de systèmes originaux [100,102]. Basé sur ces efforts, une nouvelle compréhension de ces micelles inverses a été trouvée, par exemple, dans des mélanges de lécithine. Les micelles pourraient être stabilisées par l'addition de sel inorganique [103]. C'est tout à fait intéressant puisque dans la plupart des cas la stabilité à long terme des micelles inverses a été rendue possible par la présence d'un peu d'eau [94,105-107].

Il a été démontré que les solutions de tensioactifs cationiques/anioniques (catanionique) sans excès de sel inorganique sont une importante classe d'amphiphiles qui peuvent être utilisés pour la construction de micelles inverses [100,106].

I.7 Les polysavons

Les polymères amphiphiles sont connus depuis longtemps, mais n'attirent le regard des scientifiques que depuis quelques années, grâce à leur tendance à s'auto-organiser en milieux aqueux [107,108], créant ainsi une multitude de structures de taille mesoscopique [109], grâce à l'effet hydrophobe [110,111].

Les polysavons sont une classe intéressante de polymères amphiphiles [112], qui se distinguent par le fait que les unités de répétition sont elles mêmes des tensioactifs (Figure 1.6). A faible concentration les polysavons s'agrègent de manière intramoléculaire et quand la concentration augmente des agrégats intermoléculaires apparaissent ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité des solutions.

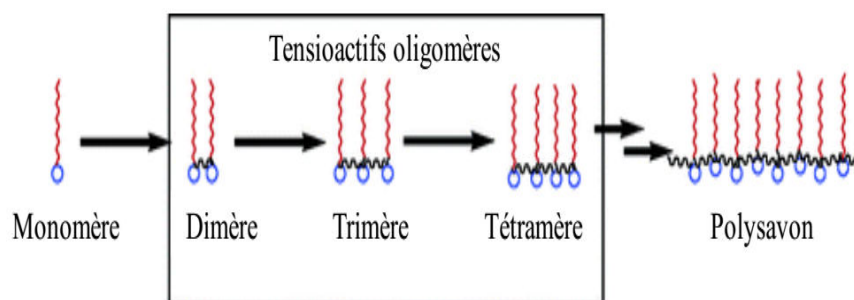


Figure 1.6 : Illustration de la structure des tensioactifs monomères, oligomères et polysavons [113]

I.7.1 Classification des polysavons

Laschewsky et al [112], présentent une classification des polysavons, en se basant sur la position du point d'attache des fragments tensioactifs sur la chaîne principale du polymère (Figure 1.7).

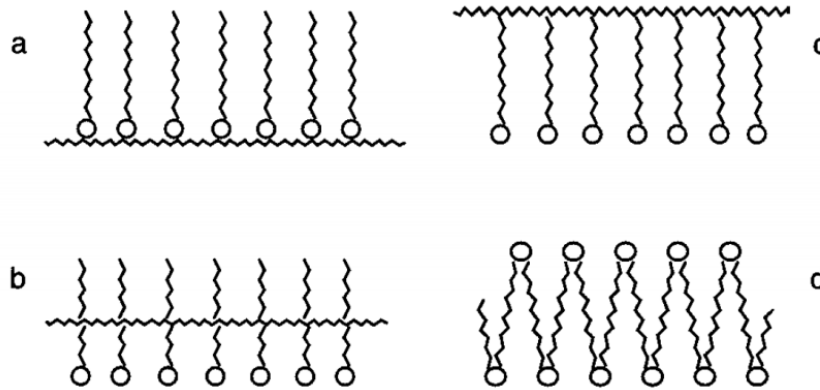


Figure 1.7 : Représentation schématique des polysavons de type : a) tête, b) milieu de queue, c) queue, d) chaîne principale [112].

- a) **Type tête** : le tensioactif est attaché par sa tête polaire à la chaîne polymère principale, cette conformation est aussi appelée 'attachement frontal'.
- b) **Type milieu de queue** : la chaîne polymère lie les tensioactifs par un point intermédiaire sur la chaîne alkyle, cette conformation est aussi appelée 'milieu de chaîne'.
- c) **Type queue** : le tensioactif est attaché par l'extrémité de sa chaîne alkyle à la chaîne polymère principale, cette conformation est aussi appelée 'attachement terminal'.
- d) **Type chaîne principale** : les tensioactifs forment le squelette polymère.

I.7.2 Comportement des polysavons en milieux aqueux

Quand on met un polysavon en solution dans l'eau à faible concentration, les groupements hydrophobes s'agrègent entre eux, on a donc une agrégation intramoléculaire qui se traduit par une baisse de la viscosité des solutions comparé aux solutions de polymères hydrophiles homologues en masse molaire et structure chimique. Cela est dû à la réduction du volume hydrodynamique des chaînes de polysavon. Il faut cependant noter que tous les polysavons ne sont pas solubles dans l'eau. Les chaînes alkyles doivent contenir au moins 08 carbones (C_8), et en général les polysavons de type tête sont insolubles dans l'eau. Pour rendre ces derniers solubles il faut diminuer la compétition entre la courbure à l'interface et la conformation de la chaîne polymère, cela peut se faire en ajoutant un espaceur entre les têtes polaires ou entre les unités tensioactives.

Quand on augmente la concentration du polysavon jusqu'à une concentration critique qu'on nommera concentration de percolation, on remarque une augmentation brutale de la viscosité, qui est attribuée à des associations intermoléculaires. Ce type d'association est favorisé quand la densité des groupements hydrophobes est faible ($< 20\%$), et quand la distribution de ces groupements est statistique [114].

I.8 Travaux antérieurs sur le XCn

C. Morel-Limousin [115], s'est intéressée au cours de sa thèse à la synthèse et à la caractérisation de polysavons nommés XCn (Figure 1.8). La synthèse de ce composé s'est faite en deux étapes ; la première consiste en la polymérisation radicalaire du styrène (St) et du chlorométhylstyrène (CMS), la deuxième étape quant à elle consiste en la modification des unités CMS par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle de 12, 16 ou 18 carbones. L'utilisation du styrène comme co-monomère, permet de contrôler la densité de greffage X, et joue le rôle d'espaceur entre les unités tensioactives. La polymérisation a été réalisée à conversion totale des monomères ce qui pouvait induire une dérive en composition. Afin de palier ce problème W. Moussa [116] a mis au point au cours de sa thèse un protocole de synthèse tenant compte de la dérive en composition, en étudiant la cinétique de la copolymérisation radicalaire pour déterminer le temps nécessaire pour avoir un maximum de conversion avec un minimum de dérive en composition. Nous nous sommes basés sur ce travail et, de ce fait, nous avons utilisé le même protocole de synthèse pour réaliser la partie relative aux milieux organiques.

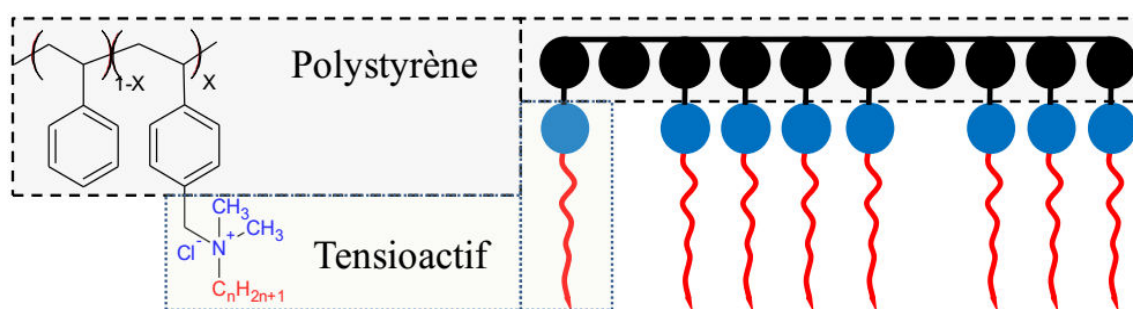


Figure 1.8 : Représentation schématique du polysavon XCn [117].

Des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) et de Cryo-microscopie ont mis en évidence que la structuration des polysavons XCn dépend de la fraction en CMS quaternisée [118]. Ainsi selon X (Figure 1.8) les polysavons s'auto-assemblent dans l'eau pour former des agrégats vésiculaire multicouche type « oignon » ($X =$

35%), lamellaire ($40 \leq X \leq 55$ %) ou cylindrique ($65 \leq X \leq 80$ %). La longueur de la chaîne alkyle (n) n'a elle aucune influence sur la morphologie des agrégats.

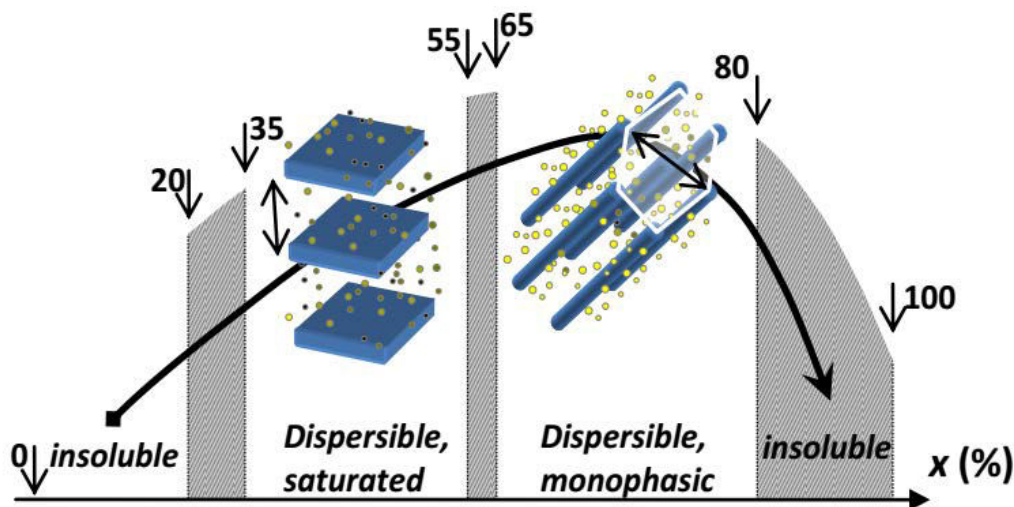


Figure 1.9 : Diagramme de phase schématisé montrant la séquence des structures formées dans l'eau par les polysavonsXCn en fonction de la fraction en unités chlorométhylstyrène quaternisées (X) [117].

Nous remarquons donc que seuls les 80Cn sont capables de former des micelles cylindriques, nous allons donc nous pencher sur les travaux réalisés sur ce système.

Dans sa thèse, F.Dutertre [117,119,120] s'est intéressé aux propriétés rhéologiques et structurales des systèmes 80Cn. Nous rapportons ici les différentes conclusions de ses travaux.

Il a d'abord réalisé un diagramme d'état du 80C12 dans l'eau, établi en fonction de la concentration en polymère et en sel (NaCl). Les observations macroscopiques à l'œil nu ont montré 4 états distincts : liquide, réseau, réseau turbide et biphasique.

Les mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) ont montré que le copolymère 80C12 s'auto-assemble spontanément en milieu aqueux, pour former des micelles cylindriques ayant une interface franche avec le solvant. Le rayon de cœur de ces cylindres est de 1,8 nm, il ne varie pas avec la température, la concentration en sel et la concentration en polymère.

La forme des micelles formées a été observée par Cryo-MET. A faible concentration le polymère s'agrège en intramoléculaire pour former des sphères, l'augmentation de la concentration induit une croissance des micelles sphériques en micelles cylindriques. L'ajout de sel même à faible concentration en polymère cause aussi une transition des micelles de forme sphérique à la forme cylindrique.

Les mesures de diffusion de la lumière confirment que l'ajout de sel augmente fortement l'agrégation du copolymère 80C12. Cette forte agrégation ne provient pas que

d'une croissance linéaire des cylindres, mais s'explique aussi par la formation de branchements entre les cylindres, observés par Cryo-microscopie.

La multiplication des branchements conduit à la formation d'agrégats fractals. Le nombre de ces branchements augmente en augmentant la concentration en sel. Enfin, la turbidité provoque une divergence de l'intensité en diffusion de la lumière, indiquant la présence d'objet de très grande taille. Il a été supposé que la formation de « fagots », due à l'agrégation de plusieurs cylindres, peut être l'origine de la turbidité.

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

Dans un deuxième temps, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle a été étudié et cela en la faisant varier entre 12 et 18. Les $80C_n$ se comportent de façon similaire en solution. Ils s'auto-assemblent dans l'eau pour former des micelles cylindriques quel que soit n , et leurs diagrammes d'état présentent les 4 mêmes états macroscopiques. A faible concentrations, les polymères s'auto-assemblent de façon intramoléculaire pour former des micelles sphériques et unimoléculaires. Au-delà d'une concentration critique, ils forment des agrégats cylindriques avec un rayon d'environ 2 nm. Les cylindres croissent en longueur avec la concentration et se finissent par se brancher entre eux, ce qui conduit à la formation d'un réseau.

Le réseau a un comportement viscoélastique avec un module élastique qui augmente rapidement avec la concentration et un temps de relaxation qui ne dépend pas de la concentration. Le module élastique est probablement causé par la résistance à la déformation

des points de branchements ou par la flexion des cylindres. Tandis que la relaxation est rendue possible par la scission et la reformation des cylindres ou des branchements.

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

Afin de moduler les propriétés rhéologiques des réseaux de 80C12, sans modification de la structure locale du cylindre, de faibles quantités de Brij ont été ajoutées aux solutions. Le Brij semble inhiber la croissance des agrégats, ce qui fait que plus de polymère est nécessaire pour conduire à un réseau de même module. Le Brij rend la scission des cylindres et de leurs branchements plus facile, ce qui accélère la relaxation et diminue la viscosité pour des réseaux de module identique. De plus, l'ajout de Brij permet de diminuer la sensibilité du système au sel, ce qui retarde la séparation de phase.

Conclusion

La réduction de frottements hydrodynamiques est un phénomène physique intéressant compte tenu du gain d'énergie qu'il peut engendrer. Dans ce travail, nous avons voulu explorer de nouvelles pistes en nous appuyant sur des données récentes de la littérature. Nous nous sommes intéressés aussi bien aux milieux organiques qu'aux milieux aqueux.

Pour une application en milieux aqueux, nous avons testé une nouvelle catégorie de matériaux appelés polysavons. Ces derniers sont composés d'une chaîne polymère sur laquelle viennent se greffer des tensioactifs. Ils présentent l'avantage de s'auto-assembler dans l'eau à de très faibles concentrations et à former de longs objets anisotropes, en augmentant la concentration. Le caractère viscoélastique de ces composés en solution aqueuse a déjà été étudié lors de travaux antérieurs. Toutes ces caractéristiques indiquent que les polysavons pourraient constituer une nouvelle classe potentielle d'additifs réducteurs de frottements hydrodynamiques. L'enjeu serait de vérifier si les caractéristiques de viscoélasticité sont maintenues dans les conditions de la réalisation des mesures électrochimiques, à savoir en présence d'un traceur électrochimique et d'un électrolyte support.

On s'est aussi penché sur la formation des micelles inverses en milieux organiques tels que le toluène et le décane qui simulent les milieux pétroliers. Notre attention s'est portée sur deux composés différents (la lécithine et les ionomères) qui présentent un comportement analogique à celui des polysavons mais en milieu organique, nous les présenterons plus en détail dans le Chapitre IV.

Références bibliographiques

- [1]: B.A. Toms, Some observations on the flow of linear solutions through straight tubes at large Reynolds numbers, Proc. 1st Int. Congress of Reology, North-Holland, 2, 135, 1948
- [2]: K.J. Mysels, Flow of Thickened Fluids, U.S. Patent, 2, 492, 173, 1949.
- [3]: J. Fink, Guide to the Practical Use of Chemicals in Refineries and Pipelines, Chapter 6, Drag Reduction and Flow Improvement, 83–108, 2016.
- [4]: M. Taegee, J.Y. Yoo, H. Hoi, D.D. Joseph, Drag reduction by polymer additives in a turbulent channel flow, J. Fluid Mech., 486, 213–238, 2003.
- [5]: T.J. Hanratty, L.G. Chorn, D.T. Hatzivramidis, Turbulent fluctuations in the viscous wall region for Newtonian and drag reducing fluids, Phys. Fluids, 20, 112–119, 1977.
- [6]: C. Deslouis, B. Tribollet, J. Tihon, Near-wall turbulence in drag reducing flows investigated by the photolithography-electrochemical probes, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 123, 141–150, 2004.
- [7]: M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, F. Barbeau, C. Deslouis, S. Martemianov, Local shear stress measurements with microelectrodes in turbulent flow of drag reducing surfactant solutions, Chemical Engineering and Processing, 47, 793–798, 2008.
- [8]: M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, C. Deslouis, Mass transfer in elongational laminar and turbulent flows of drag reducing solutions of quaternary ammonium surfactants. Influence of the counter-ion to surfactant concentrations ratio, Chemical Engineering and Processing, 93, 34–43, 2015.
- [9]: C. Deslouis, B. Tribollet, R. Cressely, R. Hocquart, Electrochemical and optical studies of a stable to unstable transition in a polymer solution flowing close to a rotating disc, Rheolog. Acta, 20, 29–34, 1981.
- [10]: M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, C. Deslouis, Mass transfer in a laminar elongational flow of a drag reducing surfactant, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 103, 141–148, 2002.
- [11]: L. Chaal, M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, B. Saidani, R.P. Nogueira, C. Deslouis, Mass transfer rate and conductivity instabilities in surfactant solutions submitted to a laminar elongational flow, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 121, 143–155, 2004.
- [12]: K. Aoudia, N. Brinis, L. Chaal, B. Saidani, L. Benyahia, C. Chassenieux, C. Deslouis, Electrochemical characterization of viscoelastic solutions of supramolecular polymers in phosphonium-based ionic liquids, Journal of Electroanalytical Chemistry, 744, 101–109, 2015.

- [13]: L. Chaal, M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, B. Saidani, R.P. Nogueira, C. Deslouis, Mass transfer rate and conductivity instabilities in surfactant solutions submitted to a laminar elongational flow, *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 121, 143–155, 2004.
- [14]: J.L. Zakin, J. Myska, Z. Chara, New limiting Drag Reduction and Velocity Profile Asymptotes for Non polymeric Additives Systems, *Aiche Journal*, 42, 3544–3546, 1996.
- [15]: J. Savins, A stress-controlled drag-reduction phenomenon, *Rheologica Acta*, 6, 4, 323-330, 1967.
- [16]: C. Deslouis, B. Tribollet, R. Cressely, R. Hocquart, Electrochemical and optical studies of a stable to unstable transition in a polymer solution flowing close to a rotating disc, *Rheolog. Acta*, 20, 29–34, 1981.
- [17]: K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd Ed. Chichester (England): John Wiley and Sons, 2003.
- [18]: N. Brinis, K. Aoudia, L. Chaal, B. Saidani, C. Deslouis, Heterogeneous electron transfer and diffusivities of ferrocène/ferrocenium couple in toluène/phosponium-based ionic liquid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 692, 46-52, 2013.
- [19]: P.G. De Gennes, *Towards a scaling theory of Drag Reduction*, *Physica 140A*, North Holland Physics Publishing Division, 1986.
- [20]: A. White, Flow characteristics of complex soap systems, *Nature*, 214, 585–586, 1967.
- [21]: A. Gyr, H.W. Bewersdorff, *Drag Reduction of Turbulent Flows by Additives*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995.
- [22]: F. Forrest, G.A.H. Grierson, Friction losses in cast iron pipe carrying paper stock, *Paper Trade Journal*, 22, 298, 1931.
- [23]: I. Radin, J. L. Zakin, G. K. Patterson, Drag reduction in solid-fluid systems, *AICHE Journal*, 21, 2, 358-371, 1975.
- [24]: Y. Amarouchène, D. Bonn, J. Meunier & H. Kellay, Inhibition of the finite-time singularity during droplet fission of a polymeric fluid, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 3558, 2001.
- [25]: A. Japper-Jaafar, M.P. Escudier, R.J. Poole, Turbulent pipe flow of a drag-reducing rigid “rod-like” polymer solution, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 161, 1/3, 86–93, 2009.
- [26]: S. Guillou, R. Makhloufi, Direct numerical simulation of an incompressible channel flow in presence of an additive, in: Sobota F J., R. Verhoeven (Eds.), *Proc. 11th International Conference Transport and Sedimentation of Solid Particles*, AXA, Wroclam, 151–158, 2002.

- [27]: M. Rudman, H. Blackburn, L. Graham, L. Pullum, Turbulent pipe flow of shear-thinning fluids, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 118, 33-48, 2004.
- [28]: B. Yu, Y. Kawaguchi, Parametric study of surfactant-induced drag-reduction by DNS, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 27, 5, 887–894, 2006.
- [29]: J.M.J. Den Toonder, M. A. Hulsen, G.D.C. Kuiken, F.T.M. Nieuwstadt, Drag reduction by polymer additives in a turbulent pipe flow: numerical and laboratory experiments, *Journal Fluids Mechanics*, 337, 193-231, 1997.
- [30]: E.D. Burger, W.R. Munk, H.A. Wahl, Flow Increase in the trans Alaska Pipeline Through Use of a Polymeric Drag-Reducing Additives, *Society of Petroleum Engineers, Journal of Petroleum Technology*, 34,2, 1982.
- [31]: Y. Amarouchène, Étude de l'interaction polymère-écoulement, thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2002.
- [32]: F. Hadri, contribution à l'étude de la réduction de la traînée en écoulement d'une solution de CTAC, Thèse de Doctorat, Université de CAEN, Basse Normandie, 2008.
- [33]: B. Herzhaft, Additifs réducteurs de perte de charge en écoulement, *Oil&Gas Science and Technologie rev. IFP*, 55, 5, 501-509, 2000.
- [34]: H. Bahloul, Comportement élongationnel de surfactants inhibiteurs de corrosion et réducteurs de frottement hydrodynamique, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2005.
- [35]: D. Ohlendorf, W. Interhal, H. Hoffmann, Surfactant systems for drag reduction: physicochemical properties and rheological behavior, *Rheol. Acta*, 25, 468–486, 1986.
- [36]: H. W. Bewersdorff, D. Ohlendorf, The behavior of drag-reducing surfactant solutions, *Colloid Polym. Sci.*, 266, 941–953, 1988.
- [37]: Y. Wang, B. Yu, J. L. Zakin, H. Shi, Review on drag reduction and its heat transfer by additives, *Adv. Mech. Eng.*, 2011.
- [38]: B. Lu, Y. I. Zheng, H. T. Davis, L. E. Scriven, Y. Talmon, J. L. Zakin, Effect of variations in counterion to surfactant ration on rheology and microstructures of drag reducing cationic surfactant systems, *Rheol. Acta*, 37, 528–548, 1998.
- [39]: G.D. Rose, K.L. Foster, Drag reduction and rheological properties of cationic viscoelastic surfactant formulations, *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, 31, 59–85, 1989.
- [40]: H.W. Bewersdorff, D. Ohlendorf, The behavior of drag-reduction cationic surfactant solutions, *colloid poly. Science*, 266, 941-953, 1988.

- [41]: H.W. Bewersdorff, H. Thiel, Turbulence structure of dilute polymer and surfactant solutions in artificially roughened pipes, *Appl. Sci. Res.*, 50, 347–368, 1993.
- [42]: B. Lu, X. Li, L.E. Scriven, H.T. Davis, Y. Talmon, J.L. Zakin, Effect of chemical structure on viscoelasticity and extensional viscosity of drag-reducing cationic surfactant solutions, *Langmuir*, 14, 1, 8-16, 1998.
- [43]: J. Savins, A stress-controlled drag-reduction phenomenon, *Rheologica Acta*, 6, 4, 323-330, 1967.
- [44]: L. Chaal, M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, B. Saidani, R.P Nogueira, C. Deslouis, Mass transfer rate and conductivity instabilities in surfactant solutions submitted to a laminar elongational flow, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 121, 143-155, 2004.
- [45]: H. W. Bewersdorff, D. Ohlendorf, The behaviour of drag-reducing surfactant solutions, *Colloid & polymer Science*, 266, 941-953, 1988
- [46]: J.L. Zakin, J. Myska , Z.Chara, New limiting drag reduction and velocity profile asymptotes for non polymeric additives systems, *AIChE Journal*, 42, 3544-3546, 1996.
- [47]: B. Herzhaft, Additifs réducteurs de perte de charge en écoulement, *Oil&Gas Science and Technologie*, rev. IFP, 55, 5, 501-509, 2000.
- [48]: P. Flory, Cornell University Press, Ithaca, 1971 (1ère edition 1953).
- [49]: P.G. DeGennes, Coil-stretch transition of diluted flexible polymers under ultrahigh velocity gradients, *J. Chem. Phys.*, 60, 5030, 1974.
- [50]: C.S. Wells, J.G. Spangler, Injection of a Drag-Reducing Fluid into Turbulent Pipe Flow of a Newtonian Fluid, *Phys. Fluids*, 10, 1890, 1967.
- [51]: P.S. Virk, Drag reduction fundamentals, *AIChE J.*, 21, 4, 625-657, 1975.
- [52]: B.U. Achia, D. W. Thompson, Structure of the turbulent boundary in drag-reducing pipe flow, *J. Fluid Mech.*, 81, 439-464, 1977.
- [53]: C. Deslouis, B. Tribollet, Etude du transport de matière dans des solutions concentrées de polyoxyéthylène à l'aide d'une électrode à disque tournant, *J. de Chimie Physique*, 2, 224, 1975.
- [54]: J.L. Lumley, Macromolecular reviews, *J. Polymer Science*, 7, 263-290, 1973.
- [55]: D.F. James, J.H. Saringer, Extensional flow of dilute polymer solutions, *J. Fluid Mech.*, 97, 655-671, 1980.
- [56]: D.K. Oldaker, W.G. Tiederman, Spatial structure of the viscous sublayer in drag-reducing channel flows, *Phys. Fluids*, 20, 133-144, 1977
- [57]: C. Deslouis, Microscopic aspects of surfactants action on flow induced corrosion,

Electrochem.Acta, 48, 3279-3288, 2003.

[58]: J.T. Davies, Eddy transfer near solid surfaces. Turbulence phenomena, Academic Press, New York, 121-143, 1972.

[59]: M.E. Cates, S.J. Candau, Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles, J. Phys.Condens. Matter, 2, 6869-6893, 1990.

[60]: P.G. DeGennes, Towards a scaling theory of drag reduction, 140, North Holland Physics Publishing Division, Amsterdam, 9-25,1986.

[61]: M.E. Cates. Reptation of living polymers: Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions , Macromolecules, 29, 2289-2296, 1987.

[62]: B. Lu , X. Li., J.L. Zakin, Y. Talmon, A non-viscoelastic drag reducing cationic surfactant system, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 71,59-72, 1997.

[63]: Z. Chara, J.L. Zakin, M. Severa, J. Myska, Turbulence measurements of drag reducing surfactant systems, Exp. Fluids, 16, 36-41, 1993.

[64]: A.M. Wunderlich, P.O. Brunn, The complex rheological behavior of an aqueous cationic surfactant solution investigated in a Couette-type viscometer, Colloid Polym. Sci., 267, 627–636, 1989.

[65]: L. Chu-Heng, D.J. Pine, Shear-induced gelation and fracture in micellar solutions, Phys. Rev. Letters, 77, 10, 2121-2124, 1996.

[66]: J. Myska, J.L Zakin., Differences in the flow behaviors of polymeric and cationic surfactant drag-reducing additives, Ind& Eng. Chem. Res., 36, 12, 5483-5487, 1997.

[67]: Y. Hu, E. F. Matthys, Rheological and rheo-optical characterization of shear-induced structure formation in a nonionic drag-reducing surfactant solution, J. Rheolog., 41, 151-166, 1997.

[68]: A. R. Mansour, Drag reduction in turbulent crude oil pipelines using a new chemical solvent, Int. J. Heat and Fluid Flow, 9, 316-320, 1988.

[69]: D. Mowla, A. Naderi, Experimental study of drag reduction by a polymeric additive in slug two-phase flow of crude oil and air in horizontal pipes, Chemical Engineering Science, 61, 1549–1554, 2006.

[70]: T. Al-Wahaibi , M. Smith , P. Angeli, Effect of drag-reducing polymers on horizontal oil–water flows, Journal of Petroleum Science and Engineering, 57, 334–346, 2007.

[71]: M. Al-Yaari , A. Soleimani , B. Abu-Sharkh , U. Al-Mubaiyedh , A. Al-sarkhi, Effect of drag reducing polymers on oil–water flow in a horizontal pipe, International Journal of Multiphase Flow ,35,516–524, 2009.

- [72]: M. Al-Yaari, A. Soleimani, B. Abu-Sharkh, U. Al-Mubaiyedh, A. Al-Sarkhi, Effect of drag reducing polymers on oil–water flow in a horizontal pipe, *International Journal of Multiphase Flow* ,35, 516–524, 2009.
- [73]: M. Al-Yaari, A. Al-Sarkhi, B. Abu-Sharkh, Effect of drag reducing polymers on water holdup in an oil–water horizontal flow, *International Journal of Multiphase Flow* ,44, 29–33, 2012.
- [74]: N. Yusuf , T. Al-Wahaibi , Y. Al-Wahaibi , A. Al-Ajmi , A.R. Al-Hashmi , A.S. Olawale , I.A. Mohammed , Experimental study on the effect of drag reducing polymer on flow patterns and drag reduction in a horizontal oil–water flow, *International Journal of Heat and Fluid Flow* ,37, 74–80, 2012.
- [75]: H.R. Karami, D. Mowla, Investigation of the effects of various parameters on pressure drop reduction in crude oil pipelines by drag reducing agents, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*,34, 177–178, 2012.
- [76]: T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, A. Al-Ajmi , N. Yusuf a, A.R. Al-Hashmi , A.S. Olawale , I.A. Mohammed, Experimental investigation on the performance of drag reducing polymers through two pipe diameters in horizontal oil–water flows, *Experimental Thermal and Fluid Science* ,50, 139–146, 2013.
- [77]: M.L. Aubanel, J.C. Bailly, Amorphous high molecular weight copolymers of ethylene and alpha-olefins. US Patent 4 797 461, assigned to BP Chemicals Limited (London, GB2); 1989.
- [78]: D.E. Gessell, P.H. Washecheck, Composition and method for friction loss reduction. US Patent 4 952 738, assigned to Conoco Inc. (Ponca City, OK); 1990.
- [79]: R.N. Grabois, Y.N. Lee, Use of a water soluble drag reducer in a water/oil/gas system, US Patent 5 027 843, assigned to Conoco Inc. (Ponca City, OK); 1991.
- [80]: Y.N. Lee, F.R. Wiggins, Activation of water-in-oil emulsions of friction reducing polymers for use in saline fluids. US Patent 5 067 508, assigned to Conoco Inc. (Ponca City, OK); 1991.
- [81]: S. Majumdar, S.H. Holay, R.P. Singh, Adiabatic compressibility and solvation of drag reducing polymers in aqueous solutions. *Euro Polym J*,16,1201–1206, 1980.
- [82]: A. Karydas, Use of organic fluorochemical compounds with oleophobic and hydrophobic groups in asphaltenic crude oils as viscosity reducing agents. US Patent 4 876 018, assigned to Ciba-Geigy Corporation (Ardsley, NY); 1989.

- [83]: S. Malik, S.N. Shintre, R.A. Mashelkar, Process for the preparation of a new polymer useful for drag reduction in hydrocarbon fluids in exceptionally dilute polymer solutions. US Patent 5 080 121, assigned to Council of Scientific & Industrial Research (New Delhi, IN), 1992.
- [84]: W. Ritter, C. Meyer, W. Zoellner, C.P. Herold, S.V. Tapavicza, Copolymers of (meth) acrylic acid esters as flow improvers in oils. US Patent 5 039 432, assigned to Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien (Duesseldorf-Holthausen, DE), 1991.
- [85]: M.I. Naiman, J.C. Chang, Methods and compositions for reduction of drag in hydrocarbon fluids. US Patent 4 983 186, assigned to Petrolite Corporation (St. Louis, MO); 1991.
- [86]: T. Pinault, B. Isare, L. Bouteiller, Solvents with similar bulk properties induce distinct supramolecular architectures, *Chem. Phys. Chem.*, 7, 816–819, 2006.
- [87]: K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley and sons Ltd, 2002.
- [88]: C. Onesippe, Etude des systèmes polyélectrolyte /Tensioactif en phase aqueuse et à l'interface liquide /Gaz, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2005.
- [89]: C. Tanford, Micelle shape and size, *J. Phys. Chem.*, 76, 3021-3024, 1972.
- [90]: J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers, *J.Chem.Soc.Fara.Trans II*, 72, 1525-68, 1976.
- [91]: J.N. Israelachvili, *Soft and Biological Structures*, in *Intermolecular and Surface Forces* (Third Edition), Ed., Academic Press, San Diego, 535, 2011.
- [92]: S. ABEL, Micelles inverses d'AOT et de C12E4: Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire, thèse de doctorat, Université Paris 6, 2007
- [93]: H. Kunieda, K. Nakamura, D.F. Evans, Formation of reversed vesicles, *J. Am.Chem. Soc.*, 113, 1051–1052, 1991.
- [94]: H. Kunieda, K. Nakamura, H.T. Davis, D.F. Evans, Formation of vesicles and microemulsions in a water/tetraethylene glycol dodecyl ether/dodecane system, *Langmuir*, 7, 1915–1919, 1991.
- [95]: S. Makino, N.J. Ushio, Anionic reversed vesicles, *J. Colloid Interface Sci.*, 147, 286–288, 1991.

- [96]: L.K. Shrestha, M. Kaneko, T. Sato, D.P. Acharya, T. Iwanaga, H. Kunieda, Phase behavior of diglycerol fatty acid esters-non polar oil systems, *Langmuir* ,22, 1449–1454, 2006.
- [97]: C. Boettcher, B. Schade, J.H. Fuhrhop, Comparative cryo-electron microscopy of non-covalent N-dodecanoyl- (d- and l-) serine-assemblies in vitreous toluene and water, *Langmuir*, 17, 873–877, 2001.
- [98]: M.H.K. Ebbing, M.J. Villa, J.M. Valpuesta, P. Prados, J. Mendoza, Resorcinarenes with 2-benzimidazolone bridges: self-aggregation, self-assembled dimeric capsules, and guest encapsulation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99, 4962–4966, 2002.
- [99]: S.F. Alvaro, G.C. Francisco, Reverse vesicles as a new system for studying enzymes in organic solvents, *Biochem. J.*, 285, 373–376, 1992.
- [100]: H. Li, J. Hao, Z. Wu, Phase behavior and properties of reverse vesicles of salt-free catanionic surfactant mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 112, 3705–3710, 2008.
- [101]: H. Li, X. Xin, T. Kalwarczyk, E. Kalwarczyk, P. Niton, R. Hołyst, J. Hao, Reverse vesicles from a salt-free catanionic surfactant system: a confocal fluorescence microscopy study, *Langmuir*, 26, 15210–15218, 2010.
- [102]: D. Domínguez-Gutiérrez, M. Surtchev, E. Eiser, C.J. Elsevier, Ru(II)-based metallo surfactant forming inverted aggregates, *Nano Lett.*, 6, 145–147, 2006.
- [103]: S.H. Tung, H.Y. Lee, S.R. Raghavan, A facile route for creating “reverse” vesicles: insights into “reverse” self-assembly in organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 8813–8817, 2008.
- [104]: H. Kunieda, M. Akimaru, N. Ushio, K. Nakamura, Reverse vesicles: counter structure of biological membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, 156, 446–453, 1993.
- [105]: H. Kunieda, N. Kamei, A. Uemoto, I. Tobita, Structure of reverse vesicles in asucrosemonoalkanoate system, *Langmuir*, 10, 4006–4011, 1994.
- [106]: H. Li, J. Hao, Reverse vesicles of salt-free catanionic surfactants in toluene/water mixtures, *Chem. Lett.*, 36, 702–703, 2007.
- [107]: C. Tanford, *The hydrophobic effect*, Wiley, New York, 1973.
- [108]: W. Blockzijl, J.B.F.N. Engberts, *AngewChemIntEng* ,32,1545, 1993.
- [109]: D.A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard III, *AngewChemIntEng* , 29,138, 1990.
- [110]: J.E. Glass, *Polymers in aqueous media*, Adv chemistry series 223, Am ChemSoc, Washington DC, 1989.

[111]: M. A. El-Nokaly Polymer association structures, ACS Symposium Ser. 384, AM ChemSoc, Washington DC, 1989.

[112]: A. Laschewsky, Molecular concepts, self-organisation and properties of polysoaps Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR , Springer Berlin / Heidelberg, 1995.

[113]: A. Laschewsky, L. Wattebled, M. Arotçaréna, J.L. Habib-Jiwan, R. H. Rakotoaly, Synthesis and properties of cationic oligomeric surfactants, Langmuir, 21, 7170–7179, 2005.

[114]: Y. Chang, C.L. McCormick, Water-Soluble Copolymers. 49. Effect of the Distribution of the Hydrophobic Cationic Monomer Dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium Bromide on the Solution Behavior of Associating Acrylamide Copolymers , Macromolecules, 26, 6121-6126, 1993.

[115]: C. Morel-Limouzin, Structuration en solution de polymères amphiphiles très hydrophobes cationiques : Latex, vésicules, lamelles, Thèse doctorat, Université Paris 6, 2004.

[116]: W. Moussa, Etude multi-échelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne, Thèse doctorat, Université du Maine, 2010.

[117]: F. Dutertre, Structures et propriétés rhéologiques d’auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne, Thèse de doctorat, Université du Maine, 2014.

[118]: C. Limouzin-Morel, F. Dutertre, W. Moussa, C. Gaillard, I. Iliopoulos, D. Bendejacq, T. Nicolai, C. Chassenieux, One and two dimensional self-assembly of comb-like amphiphilic copolyelectrolytes in aqueous solution, Soft Matter, 9, 8931-8937, 2013.

[119]: F. Dutertre, C. Gaillard, C. Chassenieux, T. Nicolai, Branched Wormlike Micelles Formed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, Macromolecules, 48, 7604–7612, 2015.

[120]: F. Dutertre, L. Benyahia, C. Chassenieux, T. Nicolai, Dynamic mechanical properties of networks of wormlike micelles formed by self-assembled comb-like amphiphilic copolyelectrolytes, Macromolecules, 49, 7045–7053, 2016.

Chapitre II
Matériel et
méthodes

Chapitre II

Matériel et méthodes

Ce chapitre a pour objectif de décrire les protocoles et les techniques utilisés tout au long de ce travail afin de caractériser les propriétés des différents systèmes (polymères et tensioactifs) sélectionnés dans le cadre de la réalisation de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous allons introduire les techniques qui nous ont permis d'étudier les propriétés rhéologiques et électrochimiques de ces systèmes, puis nous nous intéresserons à celles qui nous ont permis d'étudier leurs propriétés structurales (diffusion de la lumière, Cryo-MET). Nous avons aussi décrit les techniques de Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) qui nous ont permis de mener à bien nos synthèses. Il est de même important de souligner ici que compte tenu de la diversité des milieux étudiés, la description des électrolytes et des conditions expérimentales sera présentée dans la partie résultats en relation avec les chapitres en question.

I.1 Rhéologie

La rhéologie est une science qui traite des propriétés mécaniques de la matière sous l'effet de la déformation. Cette technique nous permet d'accéder à des grandeurs physiques propres au matériau telles que la viscosité en écoulement et les modules viscoélastiques en régime dynamique linéaire.

I.1.1 Mesures en écoulement

En écoulement cisailant laminaire, on considère un matériau représenté par une superposition de couches infiniment minces se déplaçant parallèlement les unes par rapport aux autres. Ceci peut être réalisé en plaçant le matériau entre deux plaques planes de surface « S », séparées d'une épaisseur « e » (Figure 2.1), l'une est fixe et l'autre se déplaçant avec une vitesse « V ». Il en résulte l'apparition d'une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Cette force « F » rapportée à la surface « S » est appelée contrainte de cisaillement « σ » (Eq 2.1). Cette grandeur est exprimée en Pascal « Pa ». Le glissement des couches du matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation du matériau notée « γ » (Eq 2.2) dont la dérivée temporelle représente la vitesse de cisaillement notée « $\dot{\gamma}$ » (Eq 2.3) exprimée en s^{-1} .

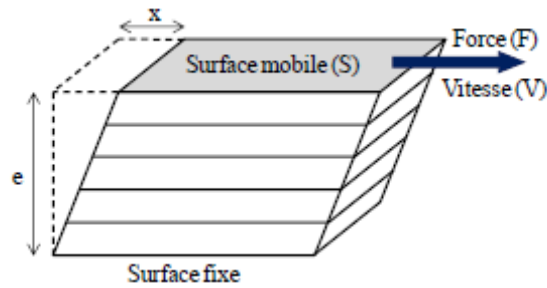


Figure 2.1 : Illustration de l'écoulement laminaire d'un matériau entre deux plaques planes.

$$\sigma \text{ (Pa)} = \frac{F}{S} \quad \text{Eq 2.1}$$

$$\gamma = \frac{x}{e} \quad \text{Eq 2.2}$$

$$\dot{\gamma} \text{ (s}^{-1}\text{)} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{V}{e} \quad \text{Eq 2.3}$$

En pratique, lorsqu'on applique une vitesse de cisaillement on observe une réponse en contrainte et inversement.

On peut distinguer différents types de réponses (Figure 2.2), les plus rencontrés en pratique sont :

- Fluide newtonien : l'évolution de la contrainte en fonction du cisaillement est linéaire, le rapport entre ces deux grandeurs nous donne une mesure quantifiant la résistance à l'écoulement que l'on appelle la viscosité dynamique « η » (Eq 2.4).

$$\eta \text{ (Pa.s)} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq 2.4}$$

La viscosité cinématique, notée « ν », est donnée par le rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique (ρ) (Eq 2.5).

$$\nu \text{ (m}^2\text{/s)} = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Eq 2.5}$$

- Fluide rhéofluidifiant : la viscosité du matériau décroît quand la vitesse de cisaillement augmente.
- Fluide rhéoépaississant : la viscosité du matériau augmente avec la vitesse de cisaillement.
- Fluide à seuil (fluide de BINGHAM): Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme des solides quand une contrainte inférieure à une valeur critique leur est appliquée et comme un liquide au-delà.

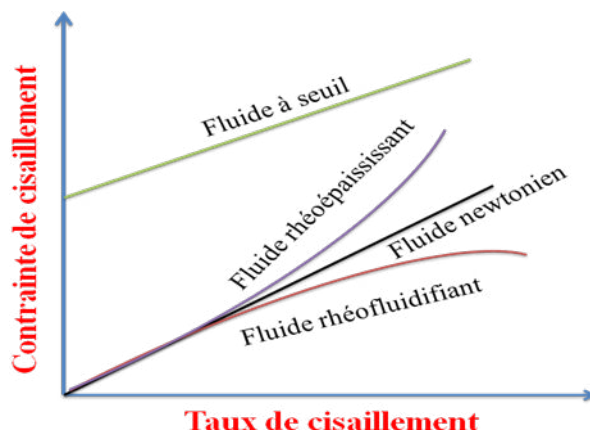


Figure 2.2 Illustration des différents types de réponses en écoulement.

Viscosité élongationnelle: on peut décomposer tout cisaillement simple en une composante de rotation et une d'élongation. Durant un écoulement purement élongationnel, la dimension de l'élément de volume suivant l'axe de l'étirement « x » augmente tandis qu'elle diminue selon les deux autres axes (y,z) de façon à conserver son volume (Figure 2.3).

Pour un fluide newtonien la viscosité élongationnelle est égale à 3 fois la viscosité de cisaillement : $\eta_e=3\eta$, tandis que dans le cas de fluides non newtoniens, les solutions de tensioactifs ou de polymères par exemple, la viscosité élongationnelle peut être plusieurs fois supérieure à la viscosité de cisaillement [1].

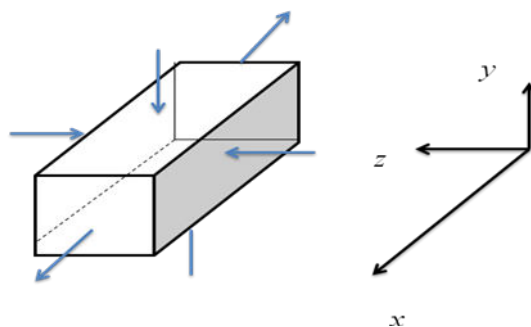


Figure 2.3 : Elongation simple d'un élément de volume.

I.2 Mesures en régime dynamique

En régime dynamique on s'intéresse aux propriétés viscoélastiques d'un matériau sans le perturber [2]. Le comportement viscoélastique est un comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux. Le modèle analogique couramment utilisé consiste à représenter l'élasticité par un ressort ayant un module « G » et la viscosité par un amortisseur de viscosité « η ». Leur association, en série ou en parallèle, conduit au liquide de Maxwell ou au solide de Kelvin-Voigt (Figure 2.4).

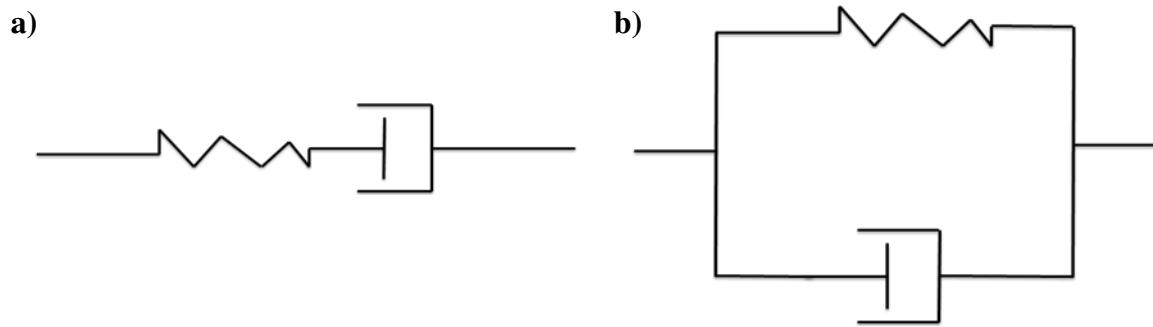


Figure 2.4 : Schématisation du modèle de a) Maxwell, b) Kelvin-Voigt.

Pour réaliser les mesures de viscoélasticité, on étudie la réponse du matériau à une sollicitation sinusoïdale de fréquence f et d'amplitude de déformation γ_0 :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Eq 2.6}$$

Avec « ω » la pulsation en rad/s liée à f en Hz par $f=2\pi/\omega$.

Dans le domaine de réponse linéaire, la contrainte est une fonction sinusoïdale de la même fréquence f , d'amplitude σ_0 mais avec un déphasage δ par rapport à la déformation.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad \text{Eq 2.7}$$

La valeur du déphasage δ est caractéristique des propriétés du matériau. Pour un liquide viscoélastique, cette valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$. Elle est nulle pour un solide élastique idéal et égale à $\pi/2$ dans le cas d'un liquide visqueux idéal. L'équation 2.7 peut également s'écrire:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos\delta + \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \sin\delta \quad \text{Eq 2.8}$$

Il apparaît ainsi deux termes, l'un en phase avec la sollicitation qui est relié à G' (Eq 2.9) et l'autre en quadrature de retard avec la sollicitation qui est relié à G'' (Eq 2.10). G' et G'' sont les parties réelles et imaginaires du module de cisaillement G . On peut en déduire la valeur de la viscosité complexe « η^* » (Eq 2.12).

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \quad \text{Eq 2.9}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta \quad \text{Eq 2.10}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq 2.11}$$

$$|\eta^*| = \frac{1}{\omega} \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{Eq 2.12}$$

En utilisant le modèle de Maxwell, on peut calculer le temps de relaxation « τ » du système, qui correspond à l'inverse de la fréquence angulaire de croisement des deux modules G' et G'' (Figure 2.5). Le temps de relaxation est relié au module « G » et à la viscosité par l'équation suivante :

$$\eta = G * \tau \quad \text{Eq 2.13}$$

Le module G' est appelé module élastique (ou de conservation) et G'' est le module visqueux (ou le module de perte).

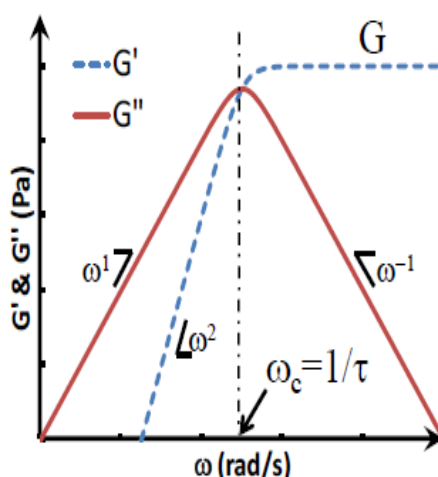


Figure 2.5 : Modèle de Maxwell : Evolution des modules de conservation (G' , tirets) et de perte (G'' , ligne continue) en fonction de la fréquence ω [2].

Les mesures en dynamique sont faites dans le domaine linéaire, c'est-à-dire dans une gamme de sollicitation où les modules G' , G'' ne dépendent pas de l'amplitude de la déformation.

I.3 Matériel utilisé

Les mesures en régime permanent et dynamique ont été réalisées sur deux rhéomètres à contraintes imposées AR2000 et ARG2 de TA instrument. Ils possèdent un système de régulation de température par effet Peltier. Pour éviter l'évaporation des solvants, la géométrie a été recouverte d'une cloche anti-évaporation.

Selon la viscosité des solutions, plusieurs géométries de dimensions différentes ont été utilisées. Le Tableau 2.1 résume leurs caractéristiques.

Tableau 2.1 Caractéristiques des géométries utilisées pour chaque rhéomètre

| Rhéomètre | Type de géométrie | Diamètre (mm) | Angle (°) | Entrefer (μm) |
|-----------|-------------------|---------------|-----------|---------------|
| ARG2 | Cône-plan | 40 | 2 | 54 |
| | Cône-plan | 60 | 1 | 27 |
| AR2000 | Cône-plan | 60 | 1 | 27 |

II. Electrochimie

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories différentes : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires. Ces techniques permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment à l'équilibre thermodynamique. Elles prennent compte de tous les couples redox dans la solution et nous renseignent sur les vitesses des réactions et les paramètres physiques (épaisseur de la double couche, résistance de transfert de charges ...) du système [3].

II.1 Techniques stationnaires

Afin de réaliser les mesures en mode stationnaire, il faut que la vitesse de balayage en courant ou en potentiel soit faible.

II.1.1 Voltampérométrie

La Voltampérométrie consiste à mesurer le courant d'un système électrochimique soumis à un potentiel variant linéairement dans le temps. On obtient alors des courbes de polarisation Intensité=f(potentiel) ($I=f(E)$) ou des voltampérogrammes. Leur analyse nous permet de remonter aux processus électrochimiques mis en jeu et à la cinétique de la réaction électrochimique dont la vitesse est reliée à la concentration des espèces électroactives en solution, aux conditions hydrodynamiques et à l'état de surface de l'électrode. Pour que le tracé des voltampérogrammes permette leur comparaison, on utilise la densité de courant ramenée à une surface de 1 cm^2 . Afin que le système soit dans un état quasi-stationnaire on a travaillé avec une vitesse de balayage de $10 \text{ (mV.s}^{-1}\text{)}$.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode de travail mesuré « E_{mes} » par rapport à celui de l'électrode de référence est la somme du potentiel vrai de l'électrode « E » et la chute ohmique au sein de la solution notée « $R_e \cdot I$ », où I est la valeur du courant traversant l'électrode et R_e est la résistance de l'électrolyte ; cette valeur peut être déterminée en utilisant la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique comme on le verra plus loin.

$$E = E_{\text{mes}} - R_e \cdot I \quad \text{Eq 2.14}$$

Pour une réaction d'oxydo-réduction rapide $ox + ne^- \leftrightarrow red$ et un potentiel suffisamment élevé, le courant tend vers une valeur limite appelée « courant limite de diffusion » (réaction suffisamment rapide, concentration nulle du réactant à l'interface). Dans le cas d'une électrode à disque tournant, l'intensité du courant mesurée est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode suivant la loi de Levich [4]:

$$I = 0.62.n.F.C_{\infty}.D^{2/3}.\nu^{-1/6}.\Omega^{1/2}.A \quad \text{Eq 2.15}$$

Avec :

n : Le nombre d'électrons mis en jeu

F : La constante de Faraday (96485 C)

C_{∞} : La concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mol. cm⁻³)

D : Le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm². s⁻¹)

ν : La viscosité cinématique de la solution (cm².s⁻¹)

Ω : La vitesse de rotation du disque tournant (rad. s⁻¹).

A : La surface de l'électrode (cm²).

Le tracé de la courbe $I=f(\Omega^{1/2})$ permet de confirmer l'existence d'un phénomène purement diffusionnel ou d'une cinétique mixte de diffusion et de transfert.

II.2 Technique transitoire

Contrairement aux techniques stationnaires, les techniques transitoires mettent en évidence toutes les étapes du processus global de la réaction électrochimique dans l'électrolyte et à l'interface électrode/électrolyte. Durant notre travail on a utilisé la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.

II.2.1 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à mesurer le courant à une tension prédéfinie prise à partir du voltampérogramme du système étudié. Dans notre cas, on utilise cette méthode pour effectuer un tracé rapide des courbes $I = f(\Omega^{1/2})$ et cela en imposant un potentiel pris sur le palier de diffusion de notre espèce active et en variant la vitesse de rotation de l'électrode.

II.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse en courant ou en potentiel selon le type de régulation potentiostatique ou galvanostatique d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un point de polarisation d'une courbe stationnaire $I = f(E)$ du système électrochimique (Figure 2.6).

Cette méthode peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires suivant leur constante de temps. Les processus rapides sont observés à haute fréquence comme le transfert de charge couplé à la capacité de double couche tandis que les processus les plus lents, telles que la diffusion et l'adsorption, se manifestent à basse fréquence.

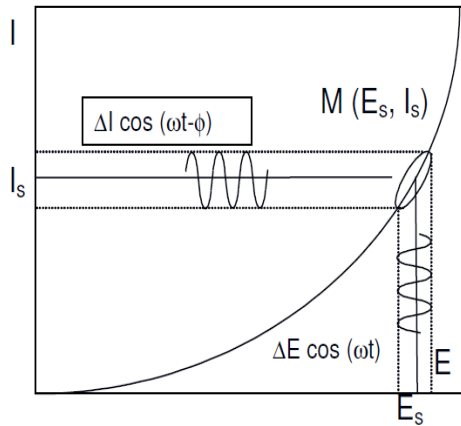


Figure 2.6 : Principe de la mesure d'impédance électrochimique

Si on considère comme signal perturbateur un potentiel en notation complexe sous la forme :

$$E(t) = |E| \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t) \tag{Eq 2.16}$$

Avec $|E|$ l'amplitude du signal, j le nombre imaginaire tel que $j^2 = -1$ et ω la pulsation.

La réponse du système en courant à cette même pulsation en régime linéaire aura la même forme mais avec un déphasage φ .

$$I(t) = |I| \exp[j + (\omega t + \varphi)] \tag{Eq 2.17}$$

L'impédance électrochimique est la fonction de transfert qui relie le signal de sortie au signal d'entrée par la relation :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z(\omega)| \exp(j\varphi) \tag{Eq 2.18}$$

On peut aussi l'écrire sous la forme :

$$Z(\omega) = \text{Re}\{Z(\omega)\} + j \text{Im}\{Z(\omega)\} \tag{Eq 2.19}$$

Avec la partie réelle $\text{Re}[Z] = |Z(\omega)| \cdot \cos\varphi$, la partie imaginaire $\text{Im}[Z] = |Z(\omega)| \cdot \sin\varphi$, et

$$\text{le module } |Z(\omega)| = \sqrt{[\text{Re}(Z)]^2 + [\text{Im}(Z)]^2}$$

Deux représentations graphiques sont utilisées (Figure 2.7)

- Plan complexe de Nyquist ($|Z|, \text{Im } |Z|$)
- Plan de Bode ($\log|Z(\omega)|$ et φ en fonction de $\log(\omega)$ ou de $f = 2\pi/\omega$)

L'interprétation des diagrammes nous permet de déterminer les différents processus qui se passent à l'interface électrode/électrolyte.

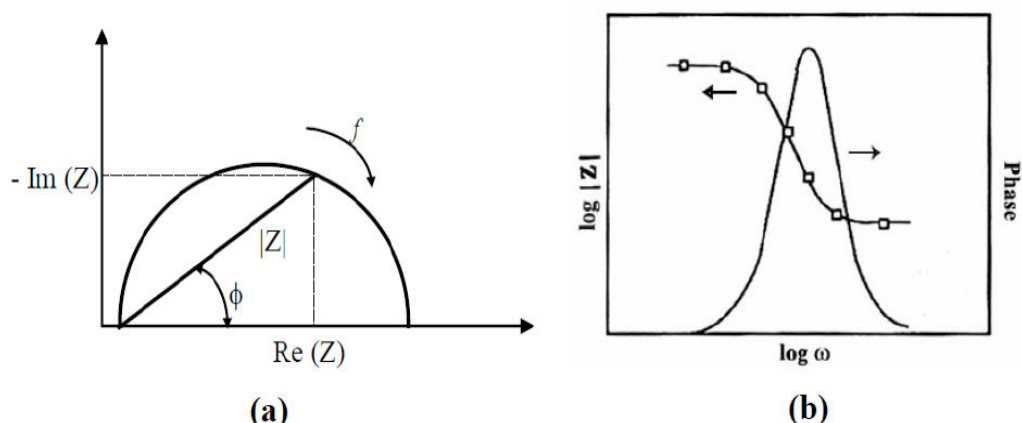


Figure 2.7 : Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a) Nyquist et (b) Bode

L'impédance théorique peut être soit simulée au moyen d'équations caractérisant le système (bilan de matière, transfert d'électrons, isothermes d'adsorption,...), soit analysée à l'aide de circuits électriques équivalents au comportement en fréquence de l'impédance expérimentale. C'est cette seconde option que nous avons choisie dans ce travail.

II.2.3 Circuits électriques équivalents

Il est possible de visualiser le comportement électrique d'une électrode au moyen de différents éléments passifs (résistances, capacités, inductances) afin d'avoir une meilleure compréhension du système.

Pour pouvoir modéliser une réaction électrochimique il faut savoir la décomposer en une série d'étapes élémentaires consécutives pouvant être (Figure 2.8) :

- le transport de matière de la solution vers la surface de l'électrode,
- les transferts électroniques qui se produisent à l'interface métal/solution,
- les réactions chimiques et d'autres phénomènes de surface telle que l'adsorption.

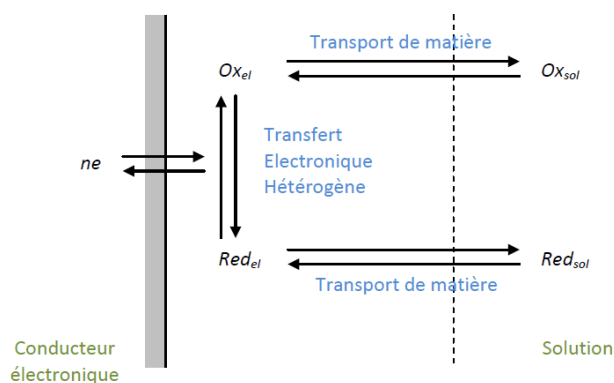


Figure 2.8 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique

II.2.3.1 Transfert de charge pur

Dans le cas d'une surface électrochimique contrôlée par un transfert de charge pur, le diagramme d'impédance global dans le plan de Nyquist est représenté par un demi-cercle parfait décalé par rapport à l'origine (Figure 2.9). La limite haute fréquence fournit la valeur de la résistance de l'électrolyte « R_e » et la limite basse fréquence, la résistance de transfert de charge $R_0 = R_t + R_e$.

La capacité de double couche « C_d » peut être calculée à partir de la valeur critique f_{\max} (Eq 2.20) correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance et de la résistance de transfert de charges.

$$C_d = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_t} \quad \text{Eq 2.20}$$

Dans ce cas, le circuit électrique équivalent utilisé pour décrire le système se compose d'une capacité « C_d » et d'une résistance de transfert « R_t » mises en parallèle et branchées en série avec la résistance de l'électrolyte (Figure 2.9).

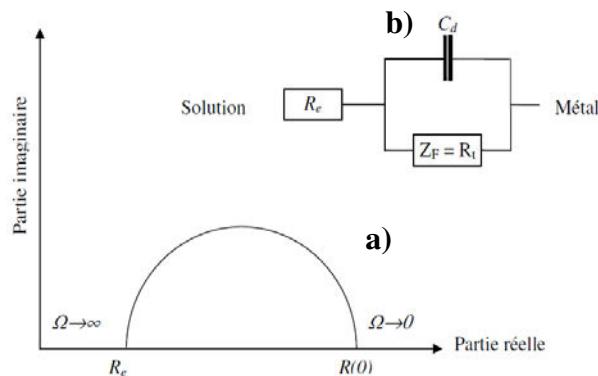


Figure 2.9 : Représentation de a) l'impédance électrochimique et b) du circuit électrique équivalent dans le cas d'une cinétique régie par le transfert de charges.

II.2.3.2 Transfert de charges avec diffusion

Dans la plupart des cas, le circuit décrit précédemment est trop simple pour expliquer le comportement du système étudié. On est alors dans le cas d'une cinétique type activation-diffusion, en plus de la résistance de l'électrolyte « R_e » et de la capacité de double couche « C_d », le circuit doit alors comporter une impédance faradique « Z_f » composée d'une résistance de transfert de charge « R_t » et d'une impédance de diffusion ou de Warburg « Z_d » qui remplace la résistance de transfert de charge « R_t » du système précédent (Figure 2.10.c)).

- Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie (Figure 2.10.a)), comme dans le cas des solutions immobiles, l'impédance de Warburg prend la forme

suivante :

$$Z_d = \frac{\xi}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tag{Eq 2.21}$$

avec

$$\xi = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right) \tag{Eq 2.22}$$

Avec C_{ox} , C_{red} les concentrations des espèces oxydées et réduites respectivement dans la solution et D_{ox} et D_{red} les coefficients de diffusion des espèces oxydées et réduites respectivement dans la solution.

- Si la couche de diffusion a une épaisseur finie (Figure 2.10.b)) ce qui se produit lorsque la concentration suit le modèle de Nernst [5], l'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_d = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{j\omega}} \left[\frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{red}})}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{ox}})}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right] \tag{Eq 2.23}$$

avec $\tau_i = \frac{\delta^2}{D_i}$ Eq 2.24

Avec δ l'épaisseur de la couche limite de diffusion.

Si $\delta \rightarrow \infty$, on retrouve l'impédance de Warburg pour une couche de diffusion semi-infinie

Si $\omega \rightarrow 0$, l'impédance est nommée résistance de polarisation $R_p = R_e + R_t + R_d$.

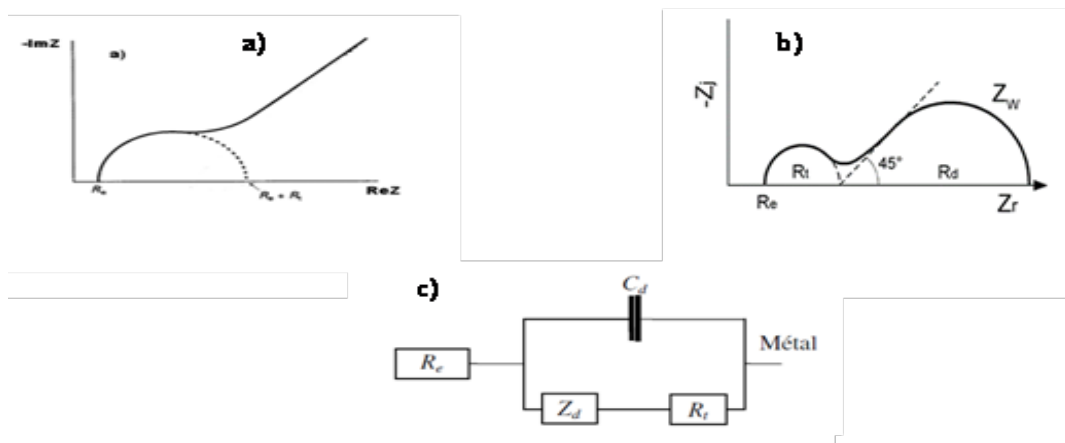


Figure 2.10 :(a),b)) Représentation de l'impédance électrochimique et c) du circuit électrique équivalent dans le cas d'une cinétique régie par le transfert de charges avec diffusion dans le cas d'une couche de diffusion a) infinie et b) semi-infinie.

II.2.3.3 Etat de surface

II.2.3.3.1 Cas d'une électrode non idéale

Lorsque l'électrode n'est pas idéale, le diagramme d'impédance électrochimique montre souvent une dispersion de fréquence. Les sites de réaction à la surface de l'électrode ne sont pas uniformément distribués [6], le demi-cercle à haute fréquence dans le plan de Nyquist est alors aplati (Figure 2.11) [7]. La modélisation de la double couche par une capacité n'est plus valable. La construction du circuit équivalent dans ce cas est alors réalisée en introduisant un élément à phase constante « CPE ».

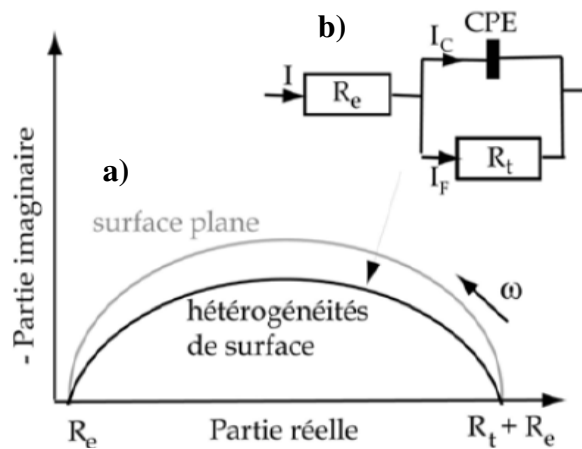


Figure 2.11 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique et du circuit équivalent dans le cas d'une électrode à surface hétérogène

Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions dont celle de Brug et coll [6], qui présente l'impédance d'un CPE comme suit :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \tag{Eq 2.25}$$

Le CPE est caractérisé par deux paramètres :

- Q : le coefficient exprimé en $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(1-n)}$
- n : un nombre compris entre 0 et 1 qui détermine l'angle de phase qui vaut $(n\pi/2)$, soit l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist. Si $n \rightarrow 0$ le CPE représente une résistance, si $n = 1$ le comportement est celui d'une capacité, pour $n = 0.5$ on est dans le cas d'une impédance de diffusion de Warburg et lorsque $0 < n < 1$ on parle de capacité équivalente « C_{eq} ».

$$C_{eq} = Q^{1/n} \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_t} \right) \tag{Eq 2.26}$$

II.2.3.3.2 Cas d'une adsorption

Quand une espèce s'adsorbe sur l'électrode de travail, cela se traduit par l'apparition d'une boucle inductive en basses fréquences dans le plan de Nyquist [8]. Elle est modélisée par une résistance « R » et une inductance « L » en parallèle avec le circuit de Randles (Figure 2.12).

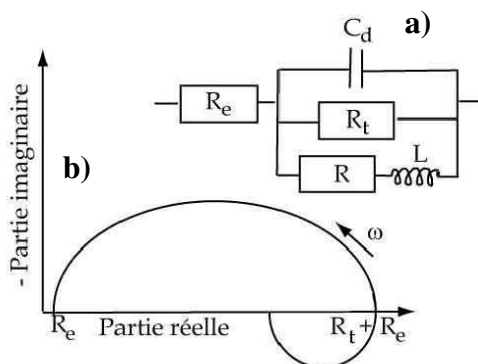


Figure 2.12 : Représentation a) du schéma électrique équivalent et b) de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist dans le cas de présence d'adsorption [9].

II.4 Matériel utilisé

Les tests d'électrochimie ont été réalisés avec un système à trois électrodes : des électrodes de travail de différents diamètres ont été utilisées (3 ou 5 mm de diamètre), la vitesse de rotation de l'électrode a été imposée entre 0 et 2000 tr/min et le courant prélevé grâce à des contacteurs de 2 types (un contacteur à mercure et un contacteur à contact solide TACUSSEL pour les électrodes de 5 et 3 mm de diamètre respectivement). Une électrode au calomel saturé « ECS » a été utilisée comme référence et une grille de platine comme contre électrode.

Le volume des solutions étudiées est de 40mL, la température a été réglée avec un bain thermostaté.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat-galvanostat de marque AUTOLAB équipé des logiciels FRA et GPES.

Les mesures $I = f(E)$ ont été réalisées avec une vitesse de balayage de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec des pas de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et les mesures de spectroscopie d'impédance entre 100KHz et 10mHz avec 10 points par décade et une amplitude de mesure de 10mV efficaces.

III. Diffusion de la lumière

La technique de diffusion de la lumière [10] est une technique non destructive qui permet d'avoir des informations quantitatives sur un matériau en solution. Cette technique qui est très souvent utilisée pour étudier la structure des polymères, permet d'accéder :

- en diffusion statique de la lumière, à la structure des particules en termes de masse molaire moyenne en masse « M_w », de nombre d'agrégation dans le cas des systèmes associatifs « N_{agg} », à la taille grâce au rayon de giration et aux interactions attractives et répulsives ;
- en diffusion dynamique de la lumière, aux interactions entre les particules et à leur taille grâce au rayon hydrodynamique « R_h » et à leur mobilité grâce au coefficient d'autodiffusion « D_0 ».

III.1 Principe de la technique

On fait passer à travers un volume de solution « V » une onde plane mono-chromatique (laser). Lorsque cette source rencontre un volume diffusant V , ce dernier la diffuse dans toutes les directions de l'espace, on parle de 'diffusion Rayleigh'. L'intensité diffusée par toutes les particules se trouvant dans le volume V est alors collectée par un détecteur situé à un angle « θ » par rapport au faisceau incident et à une distance « R » du volume V (Figure 2.13).

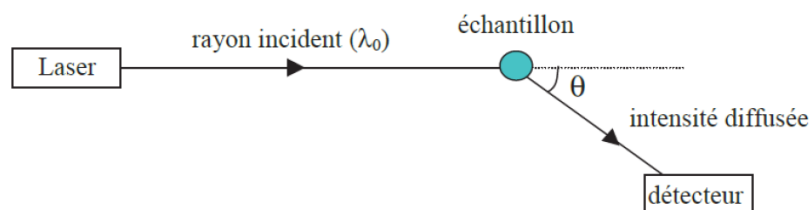


Figure 2.13 : Schéma du principe de la technique de diffusion de la lumière

Le vecteur d'onde (q) peut être défini comme étant :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq 2.27}$$

Avec n l'indice de réfraction du milieu diffusant (solvant), λ_0 la longueur d'onde du rayon incident dans le vide et θ l'angle d'observation. L'inverse du vecteur d'onde « q^{-1} » (en m), est proportionnel à la taille de la fenêtre d'observation, c'est-à-dire plus grand est l'angle d'observation, plus grand est le vecteur d'onde et plus la taille de la fenêtre d'observation est petite.

III.2 Diffusion statique de la lumière

En diffusion statique de la lumière (SLS), on s'intéresse à la moyenne temporelle de l'intensité diffusée « I_θ » en fonction de l'angle d'observation. Pour calculer le rapport de Rayleigh (R_θ) d'une solution de particules, on soustrait à I_θ l'intensité diffusée par le solvant seul « I_s » et on divise par l'intensité diffusée par une référence qui est dans notre cas le toluène « $I_{\theta\text{-tol}}$ ». En tenant compte du rapport de Rayleigh de la référence et de la différence d'indice de réfraction entre la référence n_{tol} et le solvant n_s , le rapport de Rayleigh de la solution s'écrit :

$$R_\theta = \frac{I_\theta - I_s}{I_{\theta\text{-tol}}} R_{\theta\text{-tol}} \left[\frac{n_{\text{tol}}}{n_s} \right]^2$$

Eq 2.28

Avec $R_{\theta\text{-tol}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, $n_{\text{tol}} = 1.496$ et $n_s = 1.333$ pour l'eau [11].

En milieu dilué, le rapport de Rayleigh est proportionnel à la concentration massique de l'espèce diffusante « C », à sa masse molaire moyenne en masse « M_w » et au facteur de forme « $S(q)$ » :

$$R_\theta = K \cdot C \cdot M_w \cdot S(q)$$

Eq 2.29

$S(q)$ dépend du vecteur d'onde et K une constante d'appareillage tenant compte du contraste :

$$K = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda_0^4 N_A} \left[\frac{\partial n}{\partial C} \right]^2$$

Eq 2.30

Avec N_A le nombre d'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et $\left[\frac{\partial n}{\partial C} \right]$ l'incrément de l'indice de réfraction.

La masse molaire moyenne en masse des particules « M_w » et le rayon de giration « R_g » peuvent être mesurés à partir de l'expression du facteur de structure lorsque $q \cdot R_g < 1$, ce qui correspond au régime de Guinier comme suit :

$$S_q = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3}$$

Eq 2.31

En pratique, la valeur du rayon de giration d'un objet ne peut être mesurée que si elle est comprise entre 20 et 80 nm.

III.3 Diffusion dynamique de la lumière

En diffusion dynamique de la lumière (DLS), ce sont les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée qui sont analysées. L'agitation brownienne des molécules en solution modifie en permanence l'intensité reçue par le détecteur dans le temps. L'information sur la dynamique des particules est obtenue par une fonction d'auto-corrélation de l'intensité

diffusée. Expérimentalement, la fonction d'auto-corrélation de l'intensité « $G_2(t)$ », à un angle donné, est de la forme :

$$G_2(t) = \langle I(0).I(t) \rangle \quad \text{Eq 2.32}$$

Après normalisation, on définit :

$$g_2(t) = \frac{G_2(t)}{\langle I(t) \rangle^2} \quad \text{Eq 2.33}$$

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

$$g_2(t) = \langle I \rangle^2 + [g_1(t)]^2 \quad \text{Eq 2.34}$$

Où $\langle I \rangle$ est la moyenne de la gaussienne décrivant les fluctuations de l'intensité. La fonction d'auto-corrélation du champ électrique $g_1(t)$ est directement liée au processus de relaxation des particules. Quand les particules diffusent selon un mouvement brownien $g_1(t)$ s'écrit :

$$g_1(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = A \exp(-D_c q^2 t) \quad \text{Eq 2.35}$$

Où τ est le temps de relaxation des particules et D_c , le coefficient de diffusion coopératif à une valeur de vecteur d'onde donnée. Lorsque $q \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$, D_c représente le coefficient d'autodiffusion des particules « D_0 ». Ainsi, on peut déterminer le rayon hydrodynamique des particules « R_h » grâce à la relation de Stokes-Einstein [12]:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_s D_0} \quad \text{Eq 2.36}$$

Avec k la constante de Boltzmann, T la température absolue et η_s la viscosité du solvant.

Dans le cas d'un système polydisperse, l'équation (Eq 2.35) est remplacée par la somme des exponentielles correspondantes à chaque espèce présente dans la solution :

$$g_1(t) = \int_0^{\infty} A(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad \text{Eq 2.37}$$

$A(\tau)$ correspond à la proportion de particules de temps de relaxation τ .

En milieu dilué, on accède à un rayon hydrodynamique moyen en z dans le cas des particules polydisperses.

III.4 Traitement des données de diffusion dynamique de la lumière

Le but du traitement des données de diffusion dynamique de la lumière est de déterminer la distribution des temps de relaxation « $A(\tau)$ ». Le logiciel GENDIST a été utilisé afin de résoudre l'équation suivante :

$$g_2(t) = 1 + \beta \left[\int A(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right]^2 \quad \text{Eq 2.38}$$

Deux modèles peuvent être utilisés pour résoudre cette équation REPES et GAUSS-GEX [13]. Pour le traitement de nos résultats, on a utilisé le modèle GAUSS-GEX.

Le modèle GAUSS-GEX est utilisé pour des systèmes avec une ou deux populations. Il utilise deux équations ((Eq 2.39) et (Eq 2.40)) pour la distribution des temps de relaxation $A(\tau)$. Dans le cas d'un système monomodal seulement l'équation GAUSS est utilisée.

$$A(\tau_{\text{GAUSS}}) = \frac{1}{\beta \tau_a \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{[\ln(\frac{\tau}{\tau_a})]^2}{\beta^2}\right) \quad \text{Eq 2.39}$$

Quand on est en présence de deux populations, l'équation GEX est ajoutée à l'équation précédente.

$$A(\tau_{\text{GEX}}) = N \cdot \tau_a^{p-1} \cdot \tau^{-p} \cdot \exp\left(-\left(\frac{\tau}{\tau_a}\right)^s\right) \quad \text{Eq 2.40}$$

Avec N une constante de normalisation, « τ_a » détermine le temps de relaxation, « p » détermine la largeur et « s » l'asymétrie de la courbe. GEX a un degré de liberté supplémentaire pour décrire des distributions unimodales larges. GEX présente l'avantage de pouvoir décrire de larges distributions unimodales pour lesquelles REPES générerait une réponse multimodale.

III.5 Matériel utilisé

Les mesures de diffusion statique et dynamique de la lumière ont été réalisées sur un système ALV. Celui-ci comporte un goniomètre compact (ALV/ CGS-3), un corrélateur (ALV-5000) et un logiciel de contrôle et d'exploitation des données (ALV/LES-5004). La source lumineuse est un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda_0=632.8$ nm. La tête goniométrique permet de mesurer des angles allant de 12 à 150°, ce qui correspond à une échelle spatiale « $1/q$ » allant de 40 à 365 nm.

IV. Microscopie Cryo-MET

Les clichés de Cryo-microscopie électronique en transmission (Cryo-MET) ont été réalisés au laboratoire Biopolymères Interactions Assemblages (INRA, Nantes).

La préparation des échantillons en Cryo-MET a été réalisée par la technique de Cryo-fixation à l'aide d'une station automatique de cryogénération (Gatan) permettant la préparation d'échantillons vitrifiés et hydratés dans un environnement parfaitement contrôlé. Cette technique consiste à déposer une goutte d'une solution aqueuse contenant l'échantillon à analyser sur une grille MET de type « Lacey carboncoated Grill » ou « holey carbon-coated grids » (Ted Pell Inc., USA). Les grilles de dépôt se composent d'une grille de cuivre sur laquelle est déposée une membrane de carbone trouée et qui va contenir la solution à vitrifier. Après avoir exercé une pression rapide sur la goutte pour éliminer l'excès, la grille ainsi préparée est rapidement plongée dans un réservoir d'éthane liquide et maintenue à froid avec de l'azote liquide. La grille est ensuite montée dans un porte-objet Cryo Gatan 910 permettant de la maintenir à une température de -172°C . Le porte objet va finalement être inséré dans le microscope en utilisant le système CT-3500-cryo-transfert (Gatan).

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

V. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses de SEC ont été réalisées avec un réfractomètre différentiel (RID 10A de Shimadzu) et un détecteur de diffusion de lumière de type mini DAWN TREOS Light Scattering (LS) de Wyatt opérant à trois angles (49° , 90° , 131°) et à une longueur d'onde de 658 nm. Les échantillons ont été dissous dans le THF et analysés à température ambiante à un débit de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une colonne de garde PL gel $5\mu\text{m}$ reliée à deux colonnes de séparation chacune de 30 cm. La première de type PL gel MIXED-D et la deuxième de type PL gel $5\mu\text{m}$, 50A° . Les masses molaires moyennes en masse « M_w » et en nombre « M_n » et la dispersité « D » ($D = M_w/M_n$) ont été obtenues en mode absolu grâce à la combinaison des deux détecteurs.

VI. RMN

Les résultats de RMN ^1H ont été obtenus avec un spectromètre Bruker Advance 400MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont obtenus en utilisant le TMS (Tétraméthylsilane) comme référence ($\delta=0\text{ ppm}$). Les échantillons ont été dissous dans le THF- D_8 (Tétrahydrofurane deutéré) ou le CD_2Cl_2 (Dichlorométhane deutéré) Les résultats ont été traités avec le logiciel MestRec.

Références bibliographiques

- [1]: F. Hadri, Contribution à l'étude de la réduction de la traînée en écoulement turbulent d'une solution de CTAC, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2006.
- [2]: F. Dutertre, Structures et propriétés rhéologiques d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne, thèse de doctorat, Université du Maine-Le Mans, 2014.
- [3]: N. Brinis, Transport de matière et cinétique électrochimique en milieu organique, peu conducteur : effet de tensioactifs non-ioniques, thèse de doctorat, Université de Bejaïa, 2013.
- [4]: V. G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Acta Physicochim. URSS, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1962.
- [5]: D. Landolt, Traité des matériaux – 12. Corrosion et chimie des surfaces des métaux, éd. Tec & et doc-Lavoisier, Paris, 1–8, 117 – 141, 1992.
- [6]: G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, Journal of Electroanalytical Chemistry, 176, 275-95, 1984.
- [7]: D. Landolt, Traité des Matériaux, publié par Presses polytechniques et universitaires romandesn, Lausanne, 1993.
- [8]: C. Gabrielli, M. Keddam, Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics, Electrochimica Acta, 41, 957-65, 1996.
- [9]: P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid, Corrosion Science, 38, 1935-55, 1996.
- [10]: D. Espinat, Application des techniques de diffusion de la lumière des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux, Edition technip, 1992.
- [11]: Céline Charbonneau, Structures et propriétés rhéologiques d'hydrogels à dynamique contrôlée obtenus par l'auto-assemblage de copolymères a blocs amphiphiles, thèse de doctorat, Université du Maine - Le Mans, France, 2012.
- [12]: W. Brown, Light Scattering: Principles and Development, Ed., Clarendon Press: Oxford, 1996.
- [13]: J. Jakes, Regularized Positive Exponential Sum (REPES) Program - A Way of Inverting Laplace Transform Data Obtained by Dynamic Light Scattering, Collect. Czech. Chem. Commun, 60, 1781-1797, 1995.

Chapitre III
Systemes en
milieu aqueux

*Chapitre III**Systèmes en milieu aqueux*

La recherche de nouvelles formulations susceptibles de réduire le frottement hydrodynamique en milieu aqueux constitue l'objectif de ce chapitre. Notre approche est basée sur le fait que les solutions doivent présenter des propriétés de fluides viscoélastiques dont les propriétés de transport vont être de manière originale sondées à l'aide de mesures électrochimiques sous cisaillement. De ce fait, cela complique les formulations puisqu'il faut, en plus du solvant, ajouter un traceur électrochimique et un électrolyte support de manière à pouvoir conduire les mesures d'électrochimie.

En s'inspirant des travaux récents au sein de l'équipe PCI de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) qui ont réussi à mettre au point un nouveau protocole de synthèse d'un polysavon 80C12 dont les propriétés d'auto-assemblage dans l'eau conduit à des micelles cylindriques branchées et à des gels, nous avons eu l'idée de le tester pour atteindre nos objectifs. Dans un premier temps, on va décrire le protocole de synthèse de ce polymère. Par la suite, on va étudier ses propriétés structurales, rhéologiques et électrochimiques en présence de sel (KCl : électrolyte support) et méthyle viologène (traceur électrochimique). Afin de moduler les propriétés rhéologique du système proposé nous avons eu recours à l'ajout d'un tensioactif neutre de type Brij comme on l'expliquera à la fin de ce chapitre.

I. Synthèse du polysavon

La synthèse du polysavon « 80C12 » se fait en deux étapes :

- Première étape : polymérisation radicalaire du styrène (St) et du chlorométhylstyrène (CMS). Le produit de cette étape est noté copoX, avec X la fraction molaire des unités CMS.
- Deuxième étape : modification des unités (CMS) par une amine tertiaire. Le polymère final est nommé XC_n avec X la fraction des unités CMS et n le nombre de carbones sur la chaîne alkyle longue de l'amine tertiaire.

I.1 Synthèse du précurseur (copo80)

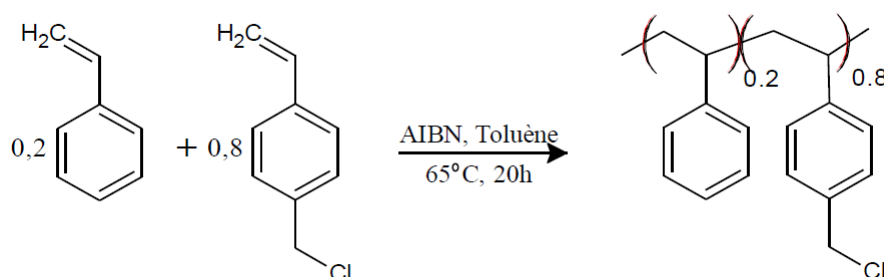


Figure 3.1 : Schéma de synthèse du copo80.

Le polymère précurseur a été obtenu par copolymérisation radicalaire (Figure 3.1), d'un mélange de 20% de styrène et 80% de chlorométhylstyrène dans le toluène à 65°C en utilisant l'azobisisobutyronitrile « AIBN » comme amorceur. La durée de la réaction a été fixée à 20h. Dans ces conditions, les rapports de réactivité des deux comonomères sont différents. En se référant à des travaux antérieurs [1-3], il a été montré que ce rapport est de 0,62 pour le styrène et de 0,95 pour le chlorométhylstyrène. Ces valeurs indiquent que le chlorométhylstyrène est consommé plus rapidement que le styrène, ce qui provoque une dérive en composition et donc l'obtention d'un copolymère de composition mal définie. Dans le cas du copo80, la dérive de composition théorique intervient après 95 % de conversion.

Pour limiter la dérive en composition qui en résulte, les études précédentes précisent qu'il faudrait stopper la réaction à une conversion de 80 %, soit 20h dans nos conditions de synthèse [2].

I.1.1 Mode opératoire

68.3 g (52.10^{-2} mol) de chlorométhylstyrène et 11.7 g (13.10^{-2} mol) de styrène sont introduits dans un ballon tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et dilués dans 160 mL de toluène. Le mélange est dégazé par bullage d'azote durant 30 minutes avant de porter la température à 65 °C. En parallèle, 1.67 g d'AIBN ont été dissous dans 40 mL de toluène. La solution a aussi été dégazée pendant 10 minutes avant d'être introduite dans le ballon. On arrête la réaction après 20 heures de copolymérisation à 65 °C en refroidissant le tricol dans un bain d'eau glacée et en introduisant de l'air dans le ballon sous agitation.

Afin de déterminer la conversion par RMN ^1H 400MHz, quelques gouttes du mélange réactionnel ont été prélevées et dissoutes dans le chloroforme-D.

Par la suite, le polymère contenu dans le milieu réactionnel a été précipité dans 3 L de méthanol et maintenu sous vive agitation. Après 30 minutes de décantation, le polymère a été

recupéré par filtration sous vide sur un fritté de porosité n°4 et lavé 3 fois avec 200 mL de méthanol absolu avant d'être placé dans un dessiccateur sous vide jusqu'à évaporation totale des solvants résiduels.

Le polymère ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche, il a été caractérisé par RMN ^1H et chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

I.1.2 Caractérisation

I.1.2.1 RMN ^1H

I.1.2.1.1 RMN ^1H du mélange réactionnel

L'analyse RMN ^1H du mélange réactionnel nous permet de calculer la conversion finale de polymérisation « τ ».

$$\tau = \tau_{\text{CMS}} = \frac{[\text{CMS}]_0 - [\text{CMS}]_t}{[\text{CMS}]_0} \quad \text{Eq 3.1}$$

Pour ce faire, 46 mg du milieu réactionnel sont dissous dans 0.5 mL de chloroforme-D. Le spectre obtenu est représenté sur la Figure 3.2.

Figure 3.2 : Spectre RMN ^1H du milieu réactionnel à la fin de la polymérisation à 400MHz dans le chloroforme-D.

Le taux de conversion a été calculé par intégration des résonances des protons correspondant aux protons vinyliques ($\delta = 2.58$ ppm) des deux monomères qui comptent pour 3 protons comparées à ceux des protons du groupement CH_2Cl_2 ($\delta = 4.5$ ppm) qui comptent pour 2. Une valeur de conversion égale à 78.6% a été déterminée, ce qui signifie que le copolymère obtenu ne présente pas de dérive en composition [2].

I.1.2.1.2 RMN¹H du copo80 précipité

Le spectre RMN ¹H du copo80 dans le chloroforme-D, après purification, est représenté sur la Figure 3.3. On constate l'élimination des monomères résiduels (en comparaison avec la Figure 3.3). Par ailleurs, on distingue deux résonances entre 6.4 ppm et 4.5 ppm qui correspondent aux protons du groupement CH₂Cl₂ du copolymère. Afin de calculer la fraction en CMS (X_{CMS}), on compare les intégrations des résonances de massifs correspondant respectivement aux protons aromatiques, aux protons benzyliques et aux protons aliphatiques qui sont données par les équations suivantes :

$$I_{\text{aromatique}} \sim 4 \cdot X_{CMS} + 5(1 - X_{CMS}) \quad \text{Eq 3.2}$$

$$I_{\text{CH}_2\text{Cl}} \sim 2 \cdot X_{CMS} \quad \text{Eq 3.3}$$

$$I_{\text{aliphatique}} \sim 3 \cdot X_{CMS} + 3(1 - X_{CMS}) \quad \text{Eq 3.4}$$

La fraction du CMS ainsi calculée est de 80% molaire.

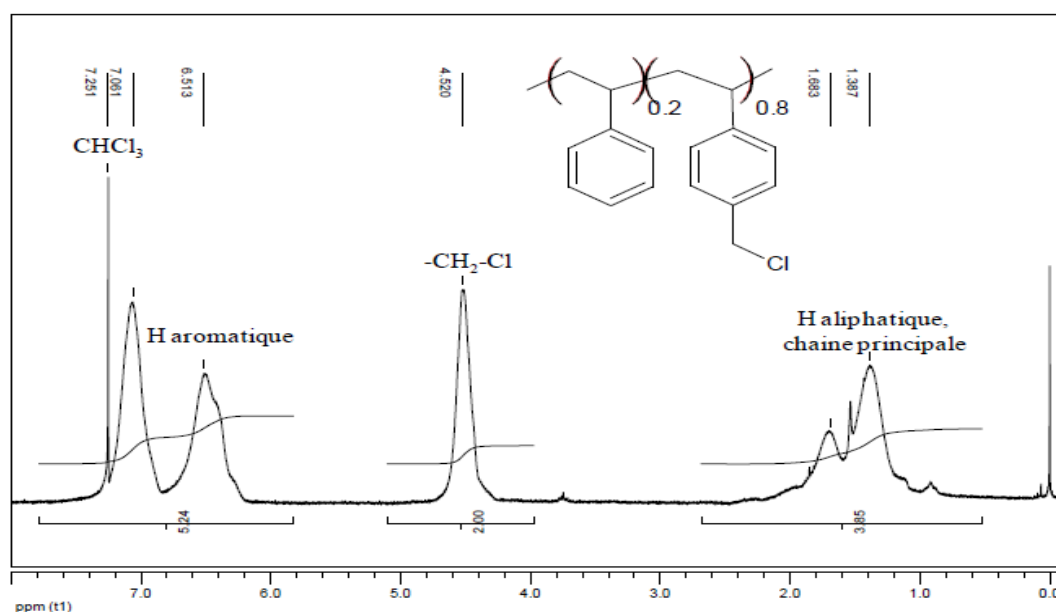


Figure 3.3 : Spectre RMN¹H du copo80 purifié, 400MHz Chloroforme-D.

I.1.2.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

L'analyse du copo80 précipité a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 3.4) dans le THF avec un détecteur de diffusion statique de la lumière en prenant l'index de réfraction du polystyrène dans le THF ($\text{PS/THF } \frac{\partial n}{\partial c} = 0.186 \text{ mL/g}$).

Le copo80, possède une masse molaire moyenne en nombre de 18000 g/mol et une dispersité $\bar{D}=1.5$.

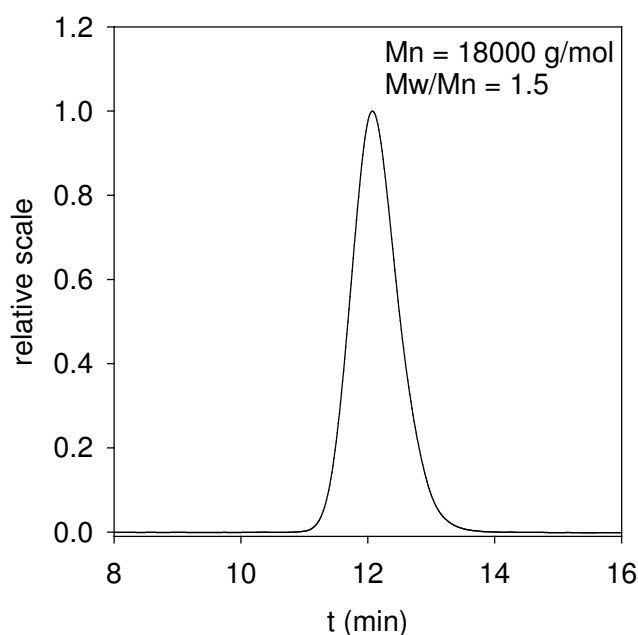


Figure 3.4 : Chromatogramme SEC du copo80 en SEC dans le THF (trace réfractométrique).

I.2 Quaternisation du copo80

Cette seconde étape, consiste en la modification chimique des unités de CMS (Figure 3.5). Le but est de greffer une amine tertiaire dotée d'une longue chaîne carbonée. Dans notre cas, nous avons utilisé des chaînes C_{12} , c'est ce qui va conférer à notre polymère son caractère amphiphile.

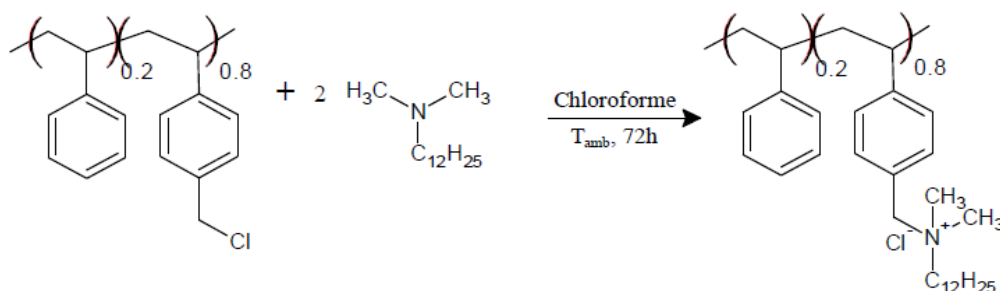


Figure 3.5 : schéma de synthèse du 80C12.

I.2.1 Mode opératoire

La modification chimique se fait à température ambiante. On utilise le chloroforme comme solvant. Dans une bouteille de 500 mL, on introduit 25.5 g de polymère précurseur que l'on dissout dans 365 mL de $CHCl_3$. Ensuite, on ajoute un double excès molaire d'amine (N,N-diméthylododécyl amine) ($n_{\text{amine}}/n_{\text{CMS}}=2$). On recouvre la bouteille de papier aluminium

(pour éviter les interactions avec les rayons UV), puis on met le mélange sous agitation durant 20 h. A la fin de la réaction, le polymère est récupéré par précipitation dans 4 L d'éther éthylique, sous vive agitation. Après décantation, le polymère est récupéré par filtration sous vide sur un fritté de porosité n°4 et lavé par deux fois avec 200 mL d'éther éthylique. Le solvant résiduel est éliminé en plaçant le polymère dans un dessiccateur sous vide. Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre blanche, avec une masse de 55.3 g. Il a été analysé par RMN ^1H 400 MHz dans le chloroforme-D.

I.2.2 Caractérisation par RMN ^1H

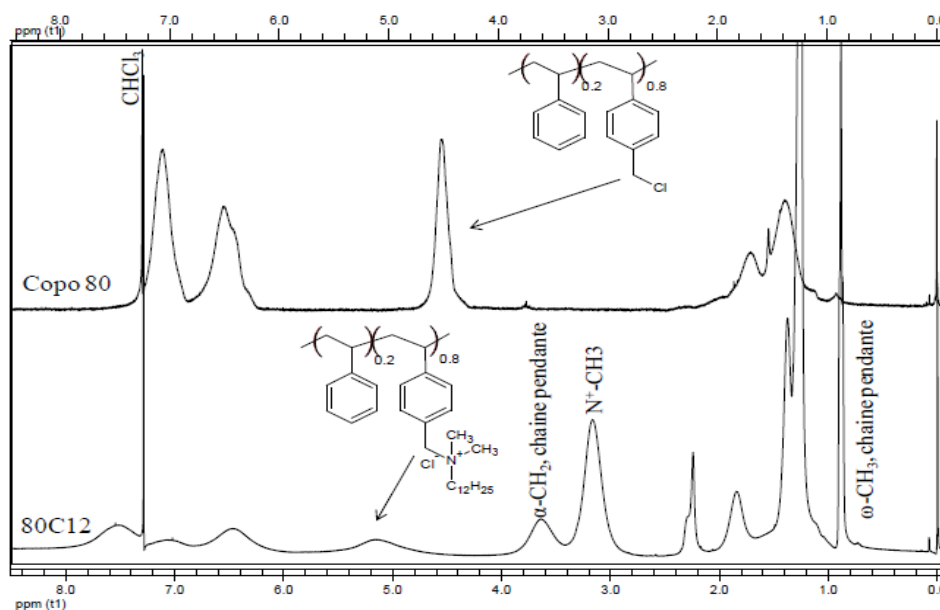


Figure 3.6 : Superposition des spectres RMN ^1H du copo80 et du 80C12, 400MHz Chloroforme.

Le spectre RMN ^1H obtenu est donné sur la Figure 3.6. On montre clairement la disparition du pic caractéristique du CH_2Cl , ce qui indique une modification complète du copo80.

II. Préparation des solutions

II.1 Milieu d'étude

Afin de pouvoir réaliser les études rhéologiques et électrochimiques, nous avons ajouté aux solutions de 80C12 dans l'eau pure les éléments suivants :

- KCl : c'est le sel qui va jouer le rôle d'électrolyte support et de contre-ion en électrochimie. C'est ce qui va permettre une bonne conductivité électrique. Il a été fourni par Fisher scientifique.

- Méthyle viologène (MV) : 1,1'-diméthyle-4,4' bipyridilium qui est utilisé comme traceur électrochimique et qui a été fourni par Sigma Aldrich. Sa réaction de réduction en radical mono cation en milieu aqueux est donnée par le schéma réactionnel suivant (Figure 3.7) :

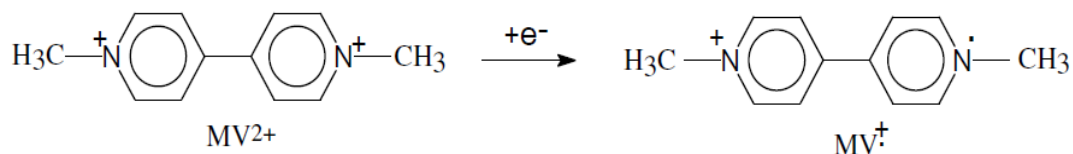


Figure 3.7 : Schéma réactionnel de la réduction du méthylviologène

- Brij C₁₂E₁₀ : monododécyl éther de déca(éthylène glycol) dont la formule chimique est « CH₃(CH₂)₁₀CH₂(OCH₂CH₂)_nOH ». Il a été fourni par Sigma Aldrich et a servi à moduler les propriétés rhéologiques du 80C12, comme il sera détaillé ultérieurement.

II.2 Solutions en présence de KCl et MV

Les solutions ont été préparées comme suit :

- Dans un premier temps, on prépare les solutions de 80C12 dans l'eau pure à une concentration de 20 g/L de manière à tenir compte de la dilution induite par l'ajout des différents éléments. Nous faisons remarquer que pour avoir une solution homogène à température ambiante cela nécessite plusieurs jours avant la solubilisation totale du polymère notamment à des concentrations élevées. Ainsi, pour accélérer le processus, nous avons opté pour une augmentation de la température. A titre indicatif, pour une solution à 20 g/L de 80C12 on chauffe à 80 °C durant une nuit.
- Pour ajuster la concentration en KCl et MV, on ajoute aux solutions de polymère préalablement préparées les quantités adéquates de solutions de 0.2 M KCl et 20 mM MV. Les solutions ainsi préparées sont chauffées à 80°C durant quelques heures afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique et éliminer les bulles ou la mousse qui peuvent se former dans l'échantillon. Nous avons aussi préparé les solutions en dissolvant le 80C12 directement dans des solutions de KCl et MV, nous avons ainsi vérifié que le chemin de préparation n'avait aucune influence sur les propriétés des solutions.

II.3 Solutions en présence de Brij

Une solution de 50 g/L de Brij est préparée séparément dans l'eau parallèlement aux mélanges de polymère décrits ci-dessus.

Pour calculer la concentration en Brij à ajouter, on définit le rapport R_{TA} qui correspond au nombre de chaînes alkyles provenant du tensioactif rapporté au nombre de chaînes alkyles provenant du polymère. Dans nos conditions, la concentration massique en Brij ajouté (C_{Brij}) est proportionnelle à la concentration en polymère et est calculée comme suit :

R_{TA} = nombre chaînes alkyles Brij / nombre chaînes alkyles 80C12

$$= (C_{Brij}/M_{Brij})/(0.8*C/M_0)$$

Où M_{Brij} et M_0 sont les masses molaires respectives du Brij (626 g/mol) et du monomère de 80C12 (313 g/mol), le facteur 0.8 permettant de tenir compte de la composition du 80C12. D'où :

$$C_{Brij} = 1.6.C.R_{TA} \quad \text{Eq 3.5}$$

III. Diagramme d'état

On a préparé des solutions de 80C12 à 10 g/L auxquelles on a ajouté différentes quantités de KCl et MV, de manière à visualiser l'impact de l'ajout de ces électrolytes sur le diagramme d'état du polymère à température ambiante (Figure 3.8).

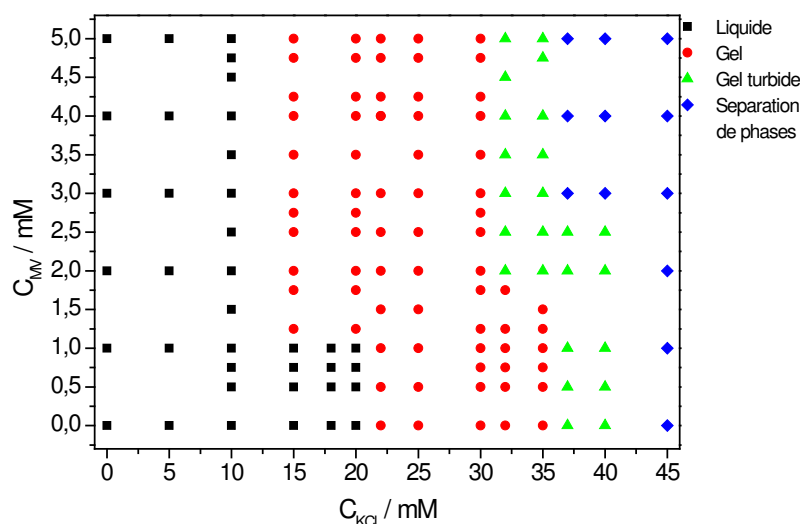


Figure 3.8 : Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl et MV, 20°C.

L'observation à l'œil nu de l'état macroscopique des solutions préparées selon le protocole précédemment décrit après plusieurs jours a permis de distinguer différents comportements.

En effet, les solutions peuvent se présenter sous forme de liquides limpides, de gels limpides ou turbides ou même être biphasiques (référence aux photos rapportées sur la Figure 3.9) :

- Sans MV, lorsque l'on ajoute KCl au polymère, une transition sol/gel est mesurée à 20 mM en KCl et une séparation de phase apparaît aux alentours de 40 mM. Ce résultat est identique à ce qui a été rapporté dans la littérature [3,5] pour ce même polymère mais en présence d'un autre sel (NaCl). Cela signifie que la nature chimique du cation n'a pas d'influence sur le diagramme d'état du 80C12.
- Sans KCl mais avec du MV, les solutions de 80C12 ne sont pas affectées. Il faut toutefois noter que l'échelle des concentrations en MV étudiée est limitée à de faibles valeurs pour correspondre aux impératifs des mesures d'électrochimie.
- En présence de MV et de KCl, les limites entre les différents états des solutions sont déplacées vers des concentrations en KCl plus petites quand la concentration en MV augmente (même très peu). Cela signifie que MV contribue fortement à la force ionique du milieu (ce qui est prévisible compte tenu de sa structure chimique). Autrement dit, la séparation de phase qui apparaît avec KCl seul entre 40 et 45 mM de KCl ajouté est déplacée à 40mM/KCl+3mM/MV quand ce dernier est ajouté.

Ce diagramme d'état nous permet d'établir dans quel domaine de compositions 80C12/MV/KCl nous allons pouvoir travailler pour disposer d'échantillons présentant des propriétés viscoélastiques c'est-à-dire dans le domaine « gel ».

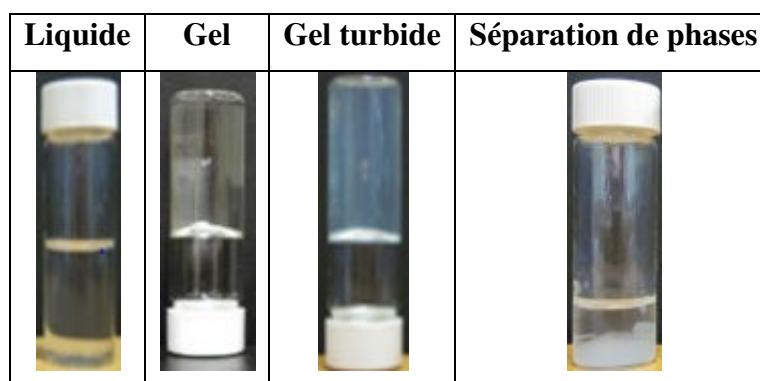


Figure 3.9 : Figure récapitulative des états des solutions 10 g/L 80C12/KCl/MV.

IV. Etude structurale des solutions de 80C12

Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes distinctes ; la première consiste en la diffusion de la lumière et la seconde par imagerie Cryo-MET.

IV.1 Diffusion de la lumière

Le système 80C12 a déjà fait l'objet d'une étude structurale en présence d'un autre sel, à savoir le chlorure de sodium [3]. Toutefois, l'ajout du MV en tant que traceur électrochimique n'a jamais fait l'objet d'une telle étude, à notre connaissance. Il nous est donc paru important de déceler le rôle que pourrait avoir cet additif sur la modification des propriétés structurales du polymère notamment après avoir montré qu'il contribue fortement à la force ionique du milieu. Par conséquent, nous avons étudié le comportement des solutions à différentes concentrations en 80C12 et en fixant la concentration en KCl à 30 mM et ce, en absence et en présence de 2.5 mM de MV par la technique de la diffusion de la lumière.

Les Figures 3.10 a et b représentent respectivement la dépendance en concentration du rayon hydrodynamique et du rayon de giration. Quand la concentration en polymère augmente, les rayons augmentent, ce qui s'explique par une agrégation de plus en plus importante du polymère 80C12. En ce qui concerne la structure de ces agrégats, les résultats obtenus avec KCl seul sont identiques à ceux obtenus en présence de NaCl [3], ce qui signifie que la nature chimique du cation n'a pas d'importance tant que la valeur de la force ionique est identique. Cependant l'ajout de seulement 2.5 mM de MV double les valeurs du rayon hydrodynamique, ce qui est attribué à une augmentation de la force ionique. Ce résultat corrobore celui de Dutertre et coll. [3,4] où il a été rapporté que l'augmentation de la force ionique de 30 à 35 mM avec NaCl multipliait la valeur du R_h par deux. En conclusion l'écrantage des interactions électrostatiques par l'ajout des électrolytes (KCl+MV), induit l'auto-assemblage du 80C12 comme cela a précédemment été décrit dans les travaux antérieurs en présence de différentes concentrations en NaCl.

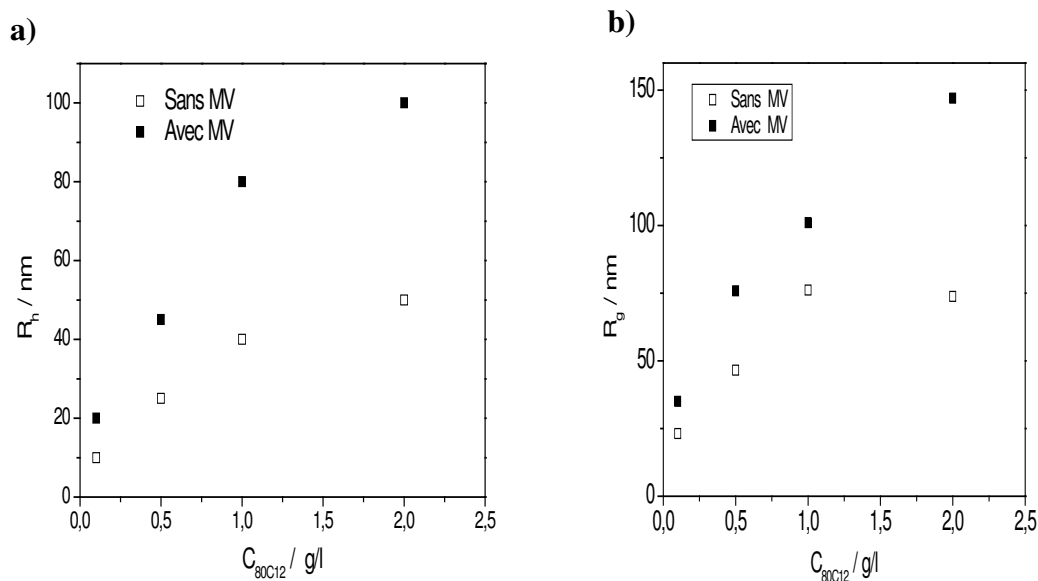


Figure 3.10 : Variation des rayons hydrodynamique (a) et de giration (b) avec la concentration de 80C12, en présence de 30 mM de KCl avec et sans 2,5 mM de MV.

Le rapport R_g/R_h peut être indicatif de la structure des auto-assemblages et il est représenté en fonction de la concentration en 80C12 sur la Figure 3.11. On constate que $R_g/R_h > 1.5$ ce qui est typique de ce qui est attendu pour une structure cylindrique. De plus, avec la concentration en 80C12 et l'ajout de MV, ce rapport a tendance à augmenter, ce qui signifie que les auto-assemblages deviennent de plus en plus longs, cela est confirmé par l'augmentation de la masse molaire de ces auto-assemblages (Figure 3.11 b) qui est plus marquée avec la concentration en présence de MV.

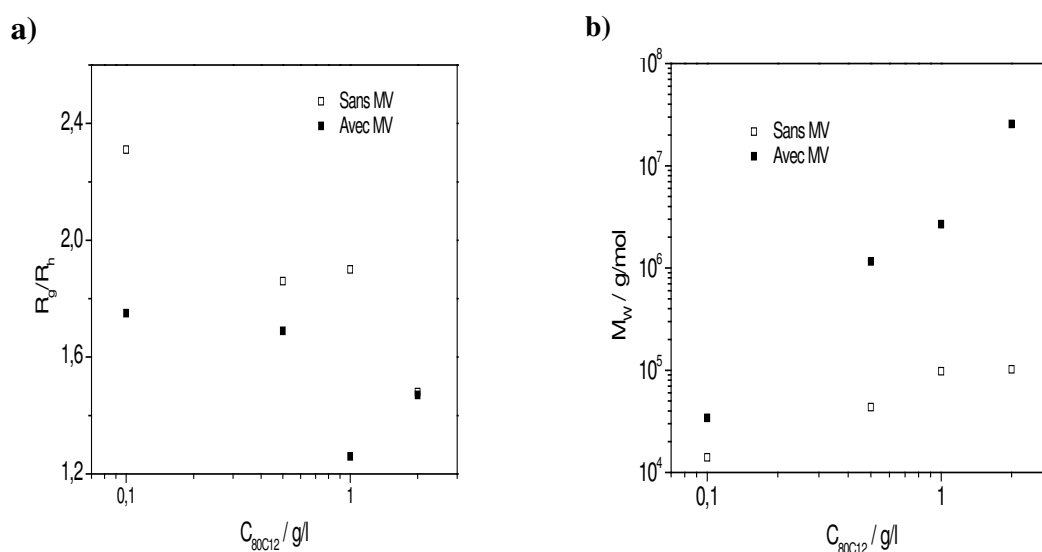


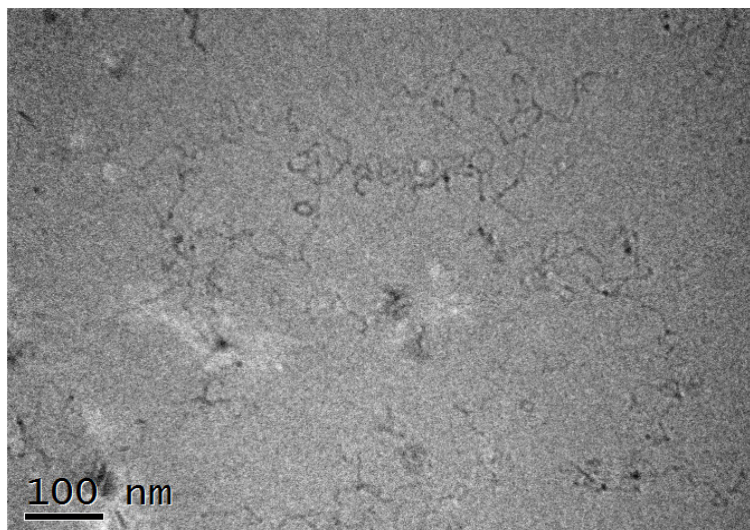
Figure 3.11 : Evolution de a) le rapport R_g/R_h et b) la masse molaire apparente, à différentes concentrations de 80C12, en présence de 30mM de KCl et en présence ou pas de 2.5 mM de MV.

IV.2 Imagerie Cryo-MET

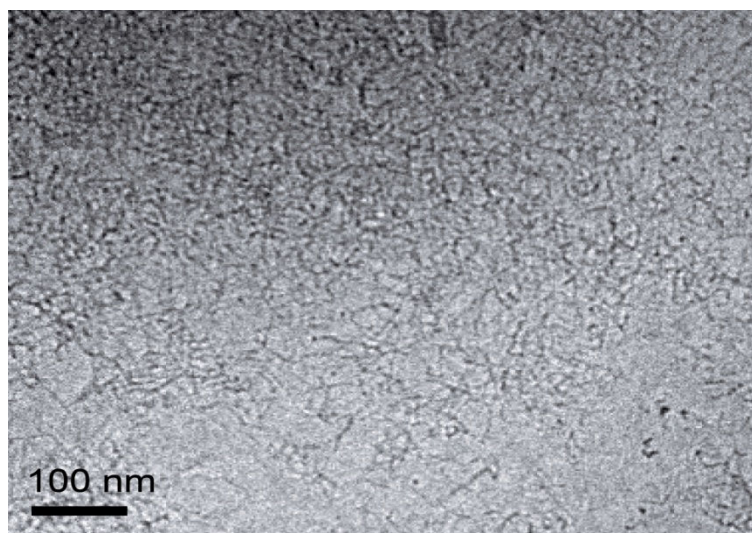
Pour compléter l'étude par diffusion de la lumière, nous avons cherché à visualiser la structure de solutions de différentes concentrations en 80C12 avec 30 mM de KCl, en l'absence et en présence de 2,5 mM de MV. Il est important de noter que dans l'eau, ce polymère 80C12 s'auto-assemble à des concentrations faibles (< 2 g/L) sous la forme d'objets sphériques (avec un diamètre d'environ 4 nm) qui se transforment en cylindres à concentration en polymère plus élevée [3]. La longueur des cylindres augmente avec la concentration, ce qui se traduit macroscopiquement par une augmentation de la viscosité des solutions.

La Figure 3.12.a représente un cliché de cryo-MET des auto-assemblages de 80C12 en l'absence de MV mais avec l'ajout de 30 mM de KCl. On observe la présence d'objets cylindriques relativement longs (de l'ordre de la centaine de nanomètres) et connectés entre eux. Lorsque l'on ajoute du MV (Figure 3.12.b), les cylindres sont plus difficiles à visualiser car les connections entre ces cylindres sont beaucoup plus importantes en nombre. De manière à en diminuer la proportion, on a divisé par 2 la concentration en polymère (Figure 3.12.c). Cela permet de visualiser plus facilement les structures cylindriques mais pas de faire disparaître les connections entre elles.

a)
2 g/L 80C12+30mMKCl



b)
2 g/L 80C12+30mMKCl
+ 2,5 mM MV



c)
1 g/L 80C12+30mMKCl
+ 2,5 mM MV

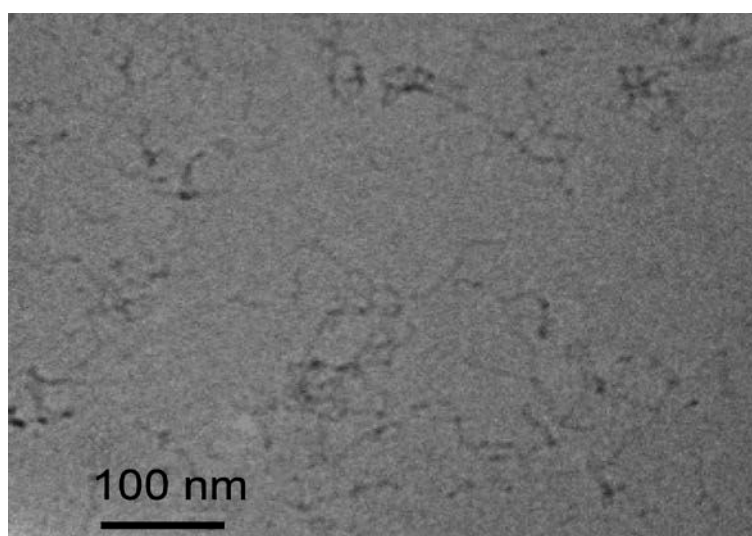


Figure 3.12 : Images Cryo-MET de solutions contenant 80 C12 (1 g L⁻¹ (c) et 2 g L⁻¹ (a, b)), KCl 30 mM, sans (a) ou avec (b, c) 2.5 mM MV.

Ces résultats confortent ceux obtenus en diffusion de la lumière, à savoir qu'en présence de KCl/MV, le polymère 80C12 s'auto-associe en solution diluée sous la forme d'objets cylindriques dont la taille augmente avec la concentration en polymère. Ces cylindres sont connectés entre eux et ce, d'autant plus que la concentration en polymère ou la force ionique sont importantes (notamment par ajout d'une petite quantité de MV). En outre, Il s'avère que l'ajout de ces additifs (KCl/MV) diminue la concentration en polymère nécessaire à la formation d'un réseau, en favorisant les branchements entre micelles cylindriques.

La caractérisation de ces solutions nous a donc permis de mettre en évidence la structure cylindrique Susceptible de donner lieu au phénomène de réduction de trainée recherché. Cet objectif atteint, nous avons pu entamer l'étude rhéologique et électrochimique de ces solutions.

V. Etude des propriétés rhéologiques des solutions de 80C12

V.1. Viscosité

Les courbes en écoulement des solutions contenant 10 g/L de 80C12 en présence de 30 mM KCl et à différentes concentrations en MV présentent trois régimes (Figure 3.13) : un régime newtonien aux faibles taux de cisaillement puis une augmentation de la viscosité (rhéoépaississement) suivie d'une chute de viscosité aux forts taux de cisaillements (rhéofluidification).

La viscosité et le phénomène de rhéo-épaississement sont d'autant plus importants avec l'ajout du MV (Figure 3.13.a), ce qui signifie que le MV contribue au renforcement du réseau. Toutefois, il semble exister une concentration optimale en MV, puisqu'à 5 mM de MV ajouté, la viscosité diminue et le rhéoépaississement est beaucoup moins prononcé. Quand la concentration de MV dépasse 5mM, on observe une séparation de phases.

Il est également important de noter que lorsque l'on chauffe les solutions (Figure 3.13.b), la viscosité diminue de même que l'amplitude de rhéoépaississement.

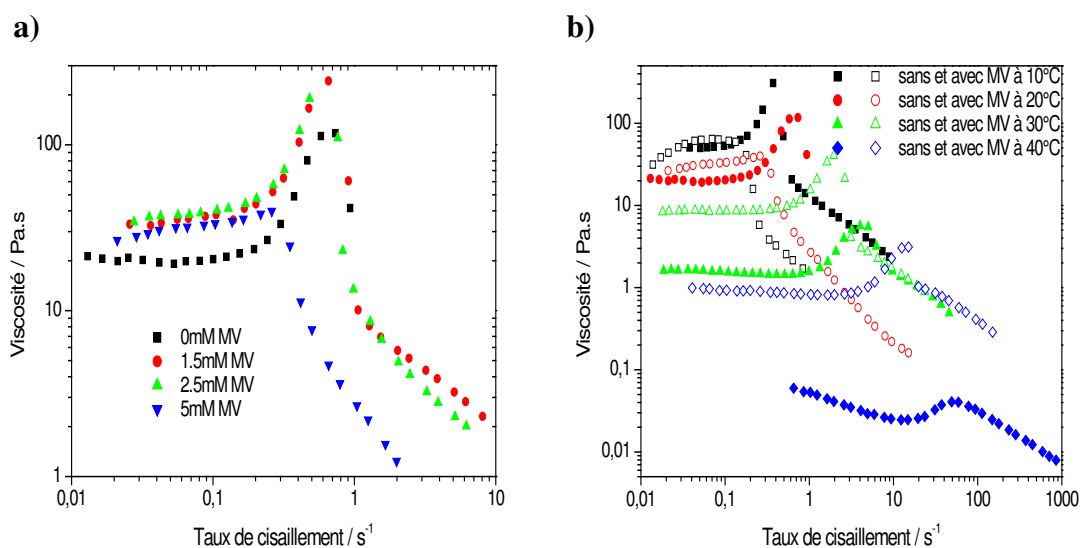


Figure 3.13 : courbes d'écoulement de solutions 80C12 à 10 g/L et en présence de 30mMKCl : a) avec différentes concentrations de MV ajoutées à 20 °C, b) avec ou sans 5 mM MV à différentes températures.

V.2 Viscoélasticité

On peut accéder aux propriétés viscoélastiques des solutions en analysant la réponse des modules élastique (G') et visqueux (G'') à une déformation sinusoïdale dans le domaine

viscoélastique linéaire : en d'autres termes, on réalise des mesures en oscillation dans le régime linéaire du matériau.

Dans l'eau, les solutions de 80C12 montrent un comportement viscoélastique à partir d'une concentration de 40 g/L [5]. Cette concentration est fortement réduite en présence de NaCl. Par ailleurs, la dépendance en température du temps de relaxation moyen a clairement été établie. Elle varie selon la loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 130 kJ.mol⁻¹. Les solutions ne montrent pas un comportement purement Maxwellien correspondant à un seul temps de relaxation mais plutôt une distribution relativement étroite.

V.2.1 Effet de l'ajout de MV

Quand on étudie les solutions du polymère en présence de KCl (Figure 3.14), les diagrammes tracés en cole-cole sont plus aplatis que le demi-cercle prédit par l'équation de Maxwell (Eq 3.6) :

$$G^* = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + jG \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Eq 3.6}$$

Avec τ le temps de relaxation, G le module et ω la fréquence angulaire.

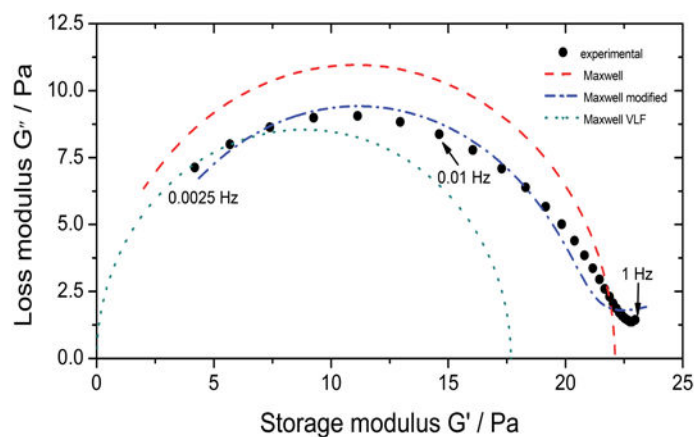


Figure 3.14 : Tracé Cole-Cole des modules de conservation et de perte d'une solution à 10 g/L de 80C12 en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV à 20°C ajustés avec les modèles de Maxwell, Maxwell modifié et Maxwell appliqué aux très basses fréquences.

Ce comportement désigne une distribution des temps de relaxation plutôt qu'un temps unique. La déviation par rapport au modèle est plus prononcée pour les hautes fréquences. Quand on applique le modèle de l'équation (Eq 3.6), la régression obtenue sur tout le domaine de fréquences conduit à un ajustement des données non satisfaisant. Cette équation a donc été modifiée en tenant en compte d'un terme supplémentaire dans le module de perte ; $\eta(j\omega)^n$ qui

permettra de mieux apprécier la contribution du solvant [6.7]. Les ajustements des données obtenus s'avèrent être plus satisfaisants dans le domaine de hautes fréquences quand n est ajusté avec des valeurs comprise entre 0 et 1 plutôt qu'avec $n=1$. Les différents paramètres caractéristiques des solutions de 80C12 à 10 g/L, en présence de 30 mM en KCl et de différentes concentrations en MV sont reportés dans le tableau 3.1.

On remarque qu'avec l'augmentation de la concentration en MV, G augmente modérément alors que τ reste pratiquement stable. La valeur de ce paramètre ne dépend pas de la nature du modèle utilisé pour le déterminer et vaut environ 4s. Ce fait est d'autant plus visible que la Figure 3.15 qui représente des mesures de viscoélasticité pour des solutions de 80C12 dont on a fait varier la quantité en MV toutes choses égales par ailleurs. On constate que l'ajout de MV ne modifie pas la valeur du temps de relaxation moyen et augmente la valeur du module à haute fréquence. Lorsque l'on utilise comme courbe de référence les données obtenues sans MV, tous les résultats peuvent être superposés sur une même courbe maîtresse, ce qui signifie que le mécanisme de relaxation de la contrainte est le même quelle que soit la quantité en MV ajoutée.

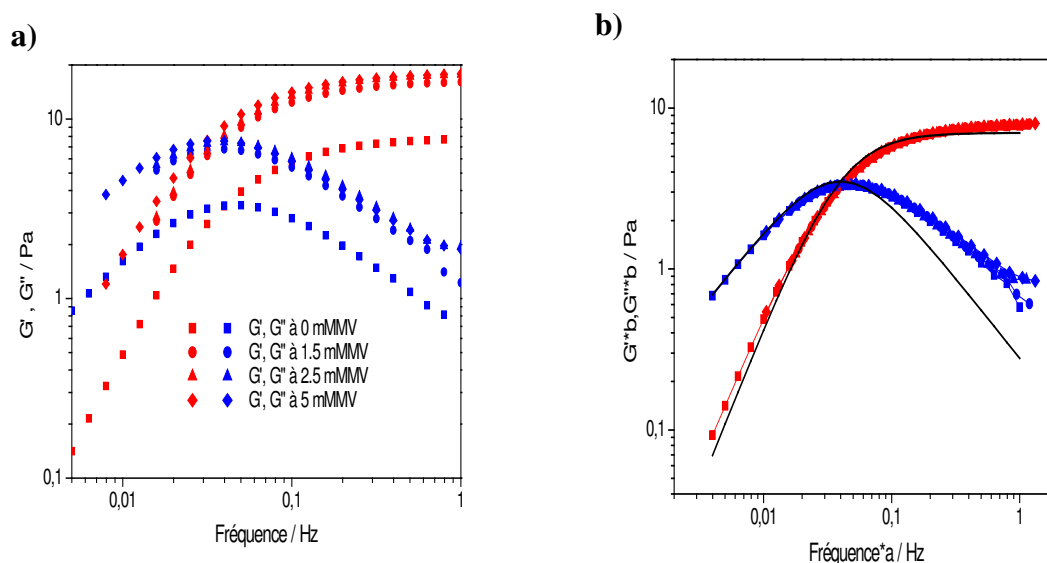


Figure 3.15 : Mesures de viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 30mM de KCl et à différentes concentrations en MV, a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à 20°C, b) Courbe maîtresse obtenue en prenant la mesure sans MV comme courbe de référence. Les lignes continues correspondent à un ajustement avec le modèle de Maxwell.

Tableau 3.1 : Valeurs des ajustements obtenues avec le modèle de Maxwell et Maxwell modifié pour des solutions de 10 g/L 80C12 en présence de 30 mM KCl et de différentes concentrations de MV à une température de 20 °C.

| | G (Pa) | | | λ (rad.s) | | | τ (s) | | | η (Pa.s) | | | χ | | |
|-------------------|-----------|------|-------|-------------------|-------|-------|------------|------|-------|---------------|---|-------|-----------|------|-------|
| | M_{TBF} | M | M^* | M_{TBF} | M | M^* | M_{TBF} | M | M^* | M_{TBF} | M | M^* | M_{TBF} | M | M^* |
| Solution standard | 9.87 | 11.6 | 10.2 | 33.1 | 26.7 | 26.7 | 5.27 | 4.25 | 4.25 | | | 1.8 | 11.5 | 5.74 | 2.67 |
| +1 mM MV | 16.65 | 19.8 | 16.5 | 33.3 | 26.34 | 25.4 | 5.3 | 4.19 | 4.04 | | | 3.95 | 2.23 | 6.19 | 2.34 |
| +1.5 mM MV | 16.9 | 20 | 17.1 | 34.9 | 27.9 | 27.3 | 5.55 | 4.44 | 4.34 | | | 3.56 | 2.55 | 6 | 2.48 |
| +2.5 mM MV | 17.7 | 21.2 | 17.6 | 33.8 | 26.6 | 25.6 | 5.38 | 4.23 | 4.07 | | | 4.28 | 2.4 | 6.2 | 2.16 |
| +5 mM MV | - | 14.3 | 11.3 | - | 28.1 | 29.8 | - | 4.47 | 4.74 | | | 3.44 | - | 7.2 | 2.82 |

solution standard : 80C12 10 g L⁻¹/KCl 30 mM à 20°C.

M_{TBF} : modèle de Maxwell appliqué aux très basses fréquences (TBF).

M : modèle de Maxwell appliqué à toutes les fréquences.

M^* : modèle de Maxwell avec le terme additionnel pour le module de perte

V.2.2 Influence de la température

La Figure 3.16.a représente des mesures de viscoélasticité obtenues à différentes températures pour des solutions à 10 g/L de 80C12 en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV. Lorsque La température augmente, le temps de relaxation se déplace vers des fréquences plus élevées (il diminue) tandis que la valeur du module G' à grande fréquence varie peu. En utilisant la mesure à 20°C comme courbe de référence, il est possible d'obtenir une courbe maitresse faisant glisser les courbes par des facteurs (a_T) verticalement et (b_T) horizontalement (Figure 3.16.b). Cela signifie que le processus de relaxation est identique quelle que soit la température. La dépendance en température des coefficients a_T est donnée par une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation est 141 kJ/mol, valeur proche de ce qui a été rapporté pour des solutions dans l'eau et en présence de NaCl.

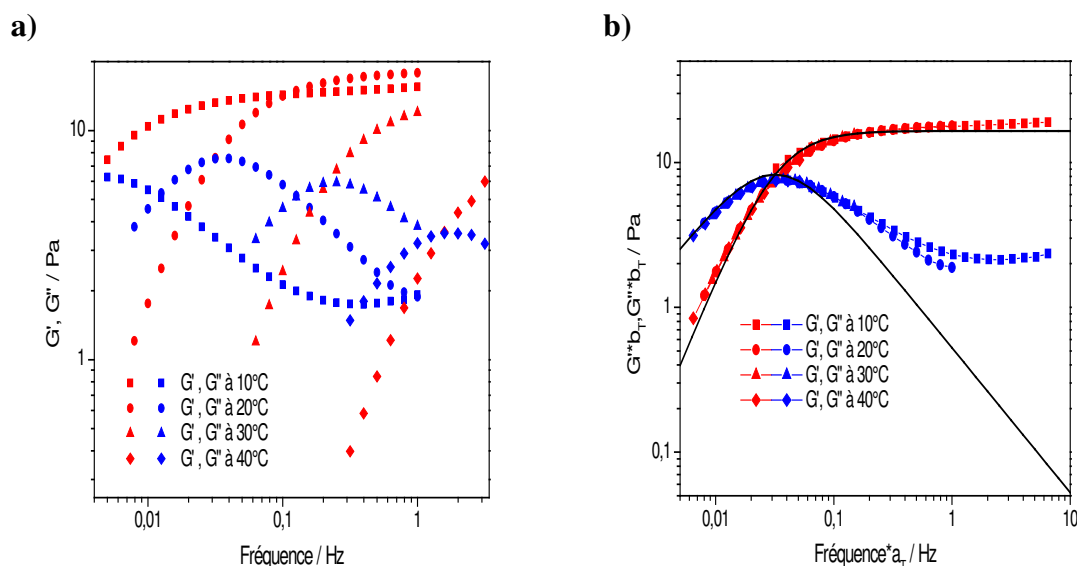


Figure 3.16: a) Mesures de viscoélasticité pour une solution à 10 g/L de 80C12 en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV à différentes températures et b) Courbe maitresse de ces mesures avec 20°C comme température de référence. Les deux lignes continues correspondent à un ajustement des données avec le modèle de Maxwell.

Au vu des résultats de rhéologie, on constate que le temps de relaxation mesuré est de l'ordre de 4 secondes et qu'il varie peu avec la température. Cette valeur s'avère être incompatible avec la fenêtre temporelle nécessaire pour les mesures d'électrochimie. Afin de palier cela, il nous a fallu penser à un moyen pour diminuer le temps de relaxation, c'est pourquoi on a considéré des systèmes hybrides en ajoutant un tensioactif de type Brij C₁₂E₁₀ aux solutions de polymère.

VI. Systèmes hybrides : mélanges 80C12-C₁₂E₁₀

Afin de modifier les propriétés rhéologiques du polymère 80C12, on a utilisé un tensioactif neutre comme agent de contrôle des propriétés rhéologiques. Notre choix s'est porté sur le Brij C₁₂E₁₀, composé d'une chaîne de poly(oxyde d'éthylène) de 10 unités monomères, liée à une chaîne alkyle de 12 carbones. Comme ce tensioactif est neutre cela nous permet d'éviter d'avoir des contre-ions supplémentaires, ce qui augmenterait la force ionique des solutions.

VI.1 Rhéologie des systèmes hybrides 80C12-C₁₂E₁₀

Pour étudier l'influence de l'ajout du tensioactif sur le comportement du polymère 80C12 on utilise le rapport R_{TA} (voir partie expérimentale). La concentration en 80C12 étant fixée à 10 g/L.

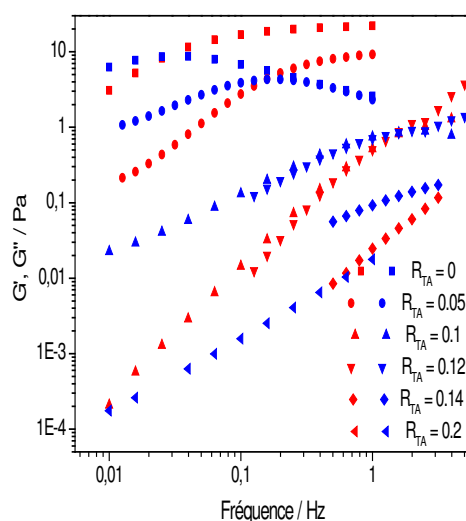


Figure 3.17 : Mesures de viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 30 mM de KCl et de 5 mM de MV à différents R_{TA} : ($R_{TA}=0$ carrés, $R_{TA}=0.05$ ronds, $R_{TA}=0.1$ triangles, $R_{TA}=0.12$ triangles inversés, $R_{TA}=0.14$ diamants, $R_{TA}=0.2$ triangle gauche), mesures réalisées à 20 °C.

L'analyse de ces résultats montre que l'addition du Brij aux solutions de 80C12 induit une diminution du module et du temps de relaxation. Quand R_{TA} augmente de 0.05 à 0.12, le temps de relaxation diminue de 1.6 à 0.1 s. A partir d'un $R_{TA}=0.14$, le module élastique des solutions n'est plus mesurable, ce qui signifie que leur caractère viscoélastique a été perdu (Figure 3.17).

Il est à noter que la présence du Brij dans les solutions de polymère 80C12 influe sur la taille des cylindres de 80C12 et la viscosité des solutions [3].

La Figure 3.18 montre l'influence de l'ajout de Brij sur la viscosité des solutions à différentes températures.

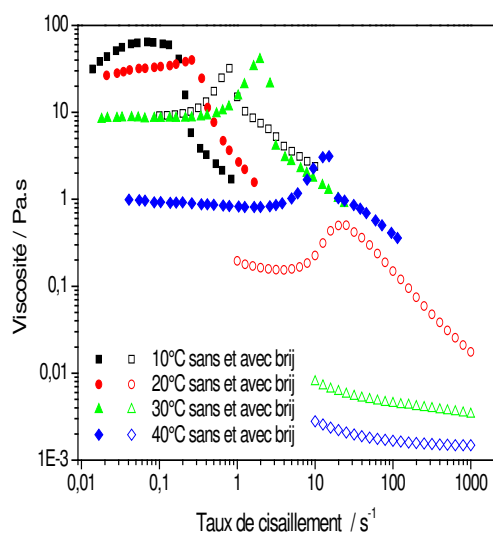


Figure 3.18 : Rhéogrammes en écoulement pour une solution à 10 g/L de 80C12 en présence de 30 mM de KCl et de 5 mM de MV à différentes températures, en absence (symboles pleins) et en présence de Brij ($R_{TA}=0.1$ - symboles vides), à différentes températures.

L'addition du Brij permet de plus de rendre la distribution des temps de relaxation plus étroite. Les mesures de viscoélasticité peuvent alors être ajustées avec un modèle de Maxwell sur toute la gamme de fréquence (Figure 3.19), les résultats de ces ajustements étant rassemblés dans le tableau 3.2.

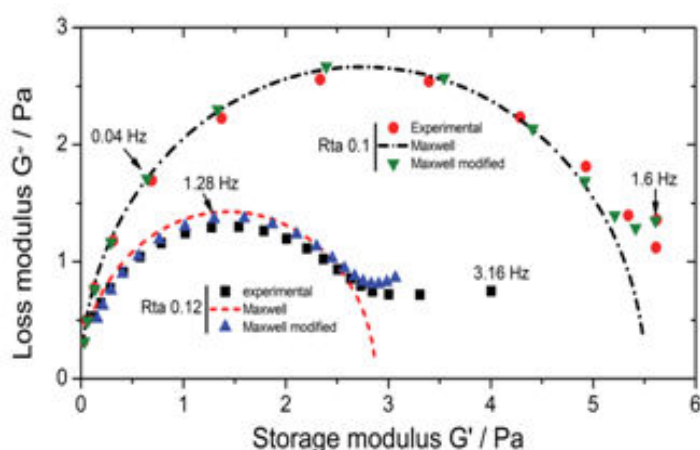


Figure 3.19: Tracés Cole-Cole des modules de gain et de perte de deux solutions avec un $R_{TA}= 0.1$ et 0.12 à 20 °C ajustés avec le modèle de Maxwell.

Tableau 3.2 : Valeurs des ajustements obtenues avec le modèle de Maxwell pour des solutions avec un $R_{TA}=0.1$ et 0.12 , à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

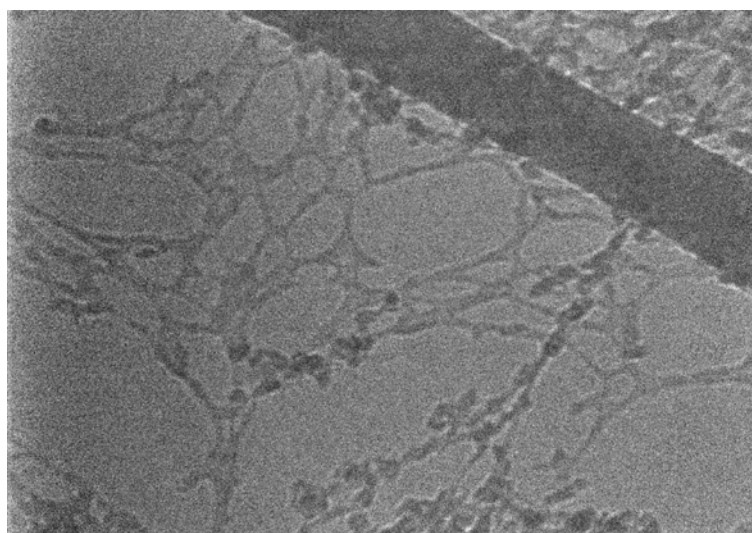
| R_{TA} | G(Pa) | λ (rad.s) | τ (s) |
|----------|-------|-------------------|------------|
| 0.1 | 5.51 | 1.41 | 0.224 |
| 0.12 | 2.88 | 0.721 | 0.115 |

Plusieurs études ont mis en évidence l'interaction entre polymères et tensioactifs. Il a déjà été démontré que l'addition de groupements hydrophobes à des polyélectrolytes favorisait leur association avec des tensioactifs de la même charge [8], la force des interactions hydrophobes surpassant les interactions répulsives entre le squelette des polyélectrolytes étudiés et la tête polaire des tensioactifs [9-15]. Afin d'examiner la structure de ces agrégats mixtes plusieurs techniques ont été utilisées : par mesure du degré d'ionisation [16], viscosimétrie [17,15], tension de surface [18,19], conductimétrie [18-20], RMN [21-23], diffusion de la lumière [12,13], freeze-fracture electronmicroscopy [16]...

IV.2 Imagerie Cryo-MET des solutions hybrides 80C12- $C_{12}E_{10}$

Les images Cryo-MET à 10 g/L 80C12 en présence de 30mM de KCl et de 5mM de MV à différents R_{TA} (0.1, 0.12, 0.14) sont données dans la Figure 3.20.

a)
 $R_{TA}=0.1$



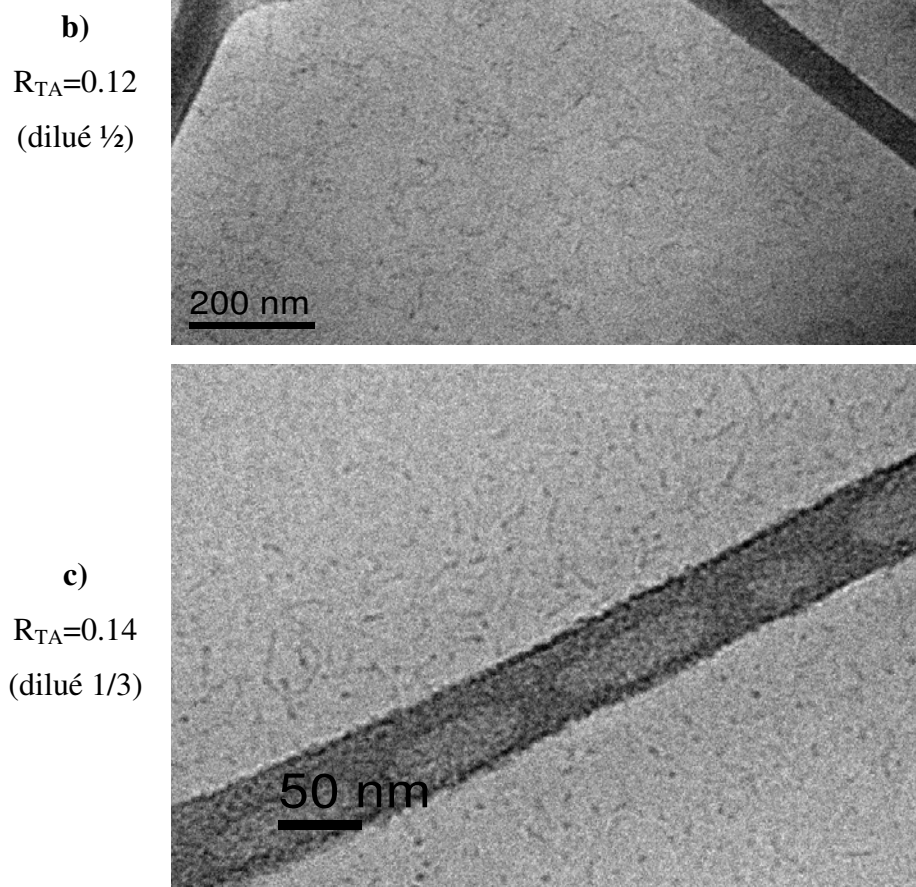


Figure 3.20 : Images Cryo-MET de solutions à différents R_{TA} a) 0.1, b) 0.12, c) 0.14.

On voit avec $R_{TA}= 0.1$, que la structure des micelles cylindriques persiste avec des branchements entre les bâtonnets. A $R_{TA}=0.12$ la structure des micelles est toujours conservée. Les points denses sur les images doivent correspondre aux extrémités des bâtonnets mais on n'observe pas de branchements entre les micelles cylindriques. A $R_{TA}=0.14$ on voit une coexistence entre micelles cylindriques et sphériques. Les micelles cylindriques correspondent aux micelles mixtes de 80C12-C₁₂E₁₀ par contre les micelles sphériques peuvent correspondre à la fois aux micelles de Brij et à celles de 80C12.

En effet le Brij s'auto-assemble dans l'eau pour former des micelles sphériques au dessus de la c.m.c ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ g/L) [26], le rayon hydrodynamique de ces micelles a été mesuré par diffusion de la lumière [3] et est d'environ 3.3 nm.

Les observations de Cryo-MET sont en adéquation avec les résultats obtenus en rhéologie. L'ajout du Brij affecte la formation des micelles cylindriques et diminue les enchevêtrements entre ces dernières ce qui se reflète directement sur les propriétés rhéologiques des solutions.

VII. Etude électrochimique

Afin de réaliser l'étude électrochimique il faut se conformer à certaines conditions de travail telles que :

- la cinétique de la réaction électrochimique doit être régie par le transport de matière ce qui implique que la vitesse de réaction soit assez rapide.
- les composants de l'électrolyte (sel support et traceur électrochimique) doivent être inertes vis-à-vis des composés réducteurs de frottements hydrodynamiques.

C'est pour toutes ces raisons qu'on a écarté l'utilisation des traceurs électrochimiques les plus usuels, tels que : l'hexacyanoferrate (II / III) qui est chargé électronégativement ou bien le couple hydroquinone/benzoquinone dont la réaction red/ox ne peut avoir lieu qu'à des pH faibles. Nous avons aussi écarté l'utilisation de la réduction de l'oxygène dissout dont le coefficient de diffusion à température ambiante est de $1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [27] car la vitesse de réaction est assez lente et que la solubilité de l'oxygène est de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ce qui donne des valeurs de courant assez faibles. Par conséquent, nous avons eu recours à l'utilisation de la réduction du dication méthyle viologène (1,1'-diméthyle- 4,4' bipyridilium) en radical monocation [28-31].

L'électrode de travail est faite de platine qui est inerte vis-à-vis de tous les composants des solutions de travail. L'écoulement est imposé par une électrode à disque tournant, qui génère une déformation de type élongationnel dont le module est égal à $0.36 \cdot \Omega$ (Ω vitesse de rotation angulaire de l'électrode en rad/s) [32].

VII.1 Etude en l'absence de 80C12

Dans un premier temps, on a réalisé les études électrochimiques sur le système support (30 mM KCl + 5 mM MV) à différentes vitesses de rotation de l'électrode Ω et à deux températures (20 et 30 °C) en l'absence et en présence de Brij.

i) Les courbes I-E et tracés de Levich

Les études de voltampérométrie ont été réalisées au potentiel libre du système ($E = 0 \text{ V}$) avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les courbes I-E représentées sur la Figure 3.21 montrent

deux paliers de réduction quelle que soit la vitesse de rotation appliquée. Le premier commence à 0 V/ECS, ce qui correspond à la réduction de l'oxygène dissout dans la solution selon l'équation suivante : $O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Il est important de signaler que la solution n'a pas été dégazée pour ne pas perturber les conditions d'écoulement en évitant la formation de la mousse qui est induite par la présence du mélange polymère/tensioactif. Le deuxième palier de diffusion apparaît à un potentiel de réduction d'environ -0.6 V/ECS, ce qui correspond à la réduction du méthyle viologène selon l'équation $MV^{2+} + e^- \rightarrow MV^+$ avec le transfert d'un seul électron. Enfin, la réduction de l'eau commence à un potentiel d'environ -1.1V/ECS selon la réaction $2H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$. Le plateau de réduction entre -0.6V/ECS et -1.1V/ECS est en fait la somme des courants de réduction de l'oxygène dissout et du méthyle viologène.

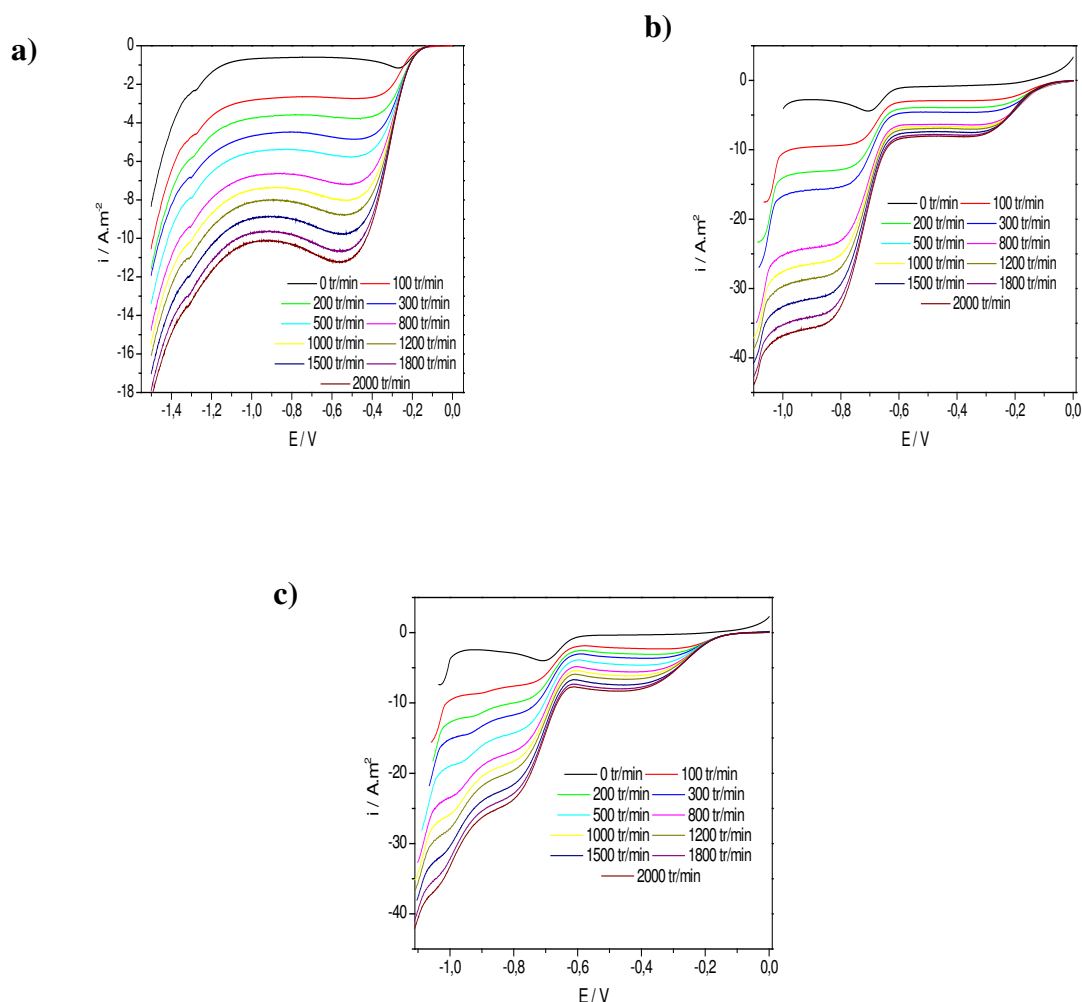


Figure 3.21 : Courbes I-E pour le système 30 mM KCl (a), b,c) + 5mM MV (b,c) +1.6 g/L Brij c) à 20 °C.

Les valeurs de courant prises sur les différents plateaux de diffusion enregistrés (celui de l’oxygène dissout, du méthyle viologène et de leur somme) ont été tracées en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation angulaire de l’électrode tournante (Figure 3.22).

Les courbes montrent une dépendance linéaire suivant la loi de Levich (Eq 2.15) attendue normalement pour une réaction électrochimique contrôlée par la diffusion convective en écoulement laminaire :

$$I = 0.62.n.F.C_0.D^{2/3}.v^{-1/6}.\Omega^{1/2}$$

tel que : $I_{\text{somme}} = [(n.C_0.D^{2/3})_{\text{oxygène}} + (n.C_0.D^{2/3})_{\text{MV}}] \cdot 0.62.F.v^{-1/6}.\Omega^{1/2}$. Eq 3.7

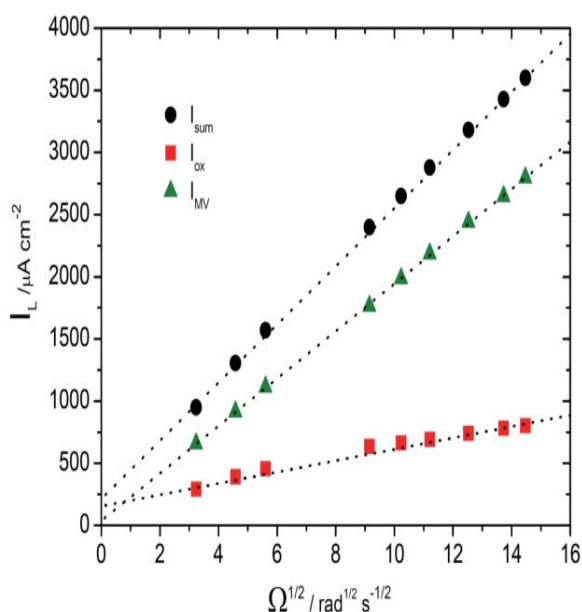


Figure 3.22 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises au potentiel de -0.6 V/ECS (pour la réduction de l’oxygène), à -0.92 V/ECS (la somme des courants de réduction de l’oxygène dissout et de MV^{2+}) et à -0.92 V/ECS pour la réduction de MV^{2+} , en milieu KCl 30 mM + 5 mM MV (à partir des données de la Figure 3.21.b), à 20°C.

Le comportement obtenu en milieu 30 mM KCl + 5 mM MV reflète des conditions d’écoulement laminaire pour un fluide newtonien. On note cependant une faible valeur positive de l’ordonnée à l’origine pour l’oxygène, ce qui pourrait correspondre à un courant non diffusionnel dû au dégagement de l’hydrogène. L’analyse de ces données nous a permis de déterminer les valeurs du coefficient de diffusion pour le MV^{2+} à 20 °C et 30 °C correspondantes à $5,31 \pm 0,15.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $6,61 \pm 0,11.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement.

En assimilant la viscosité cinématique (ν) des solutions à celle de l’eau, les valeurs du nombre de Schmidt (Sc) peuvent être déduite à partir de l’équation suivante ;

$$Sc = \nu / D_{\text{MV}} \tag{Eq 3.8}$$

où D_{MV} est le coefficient de diffusion du méthyle viologène.

On trouve pour 20 °C et 30 °C des valeurs du nombre de Schmidt égales à 1890 ± 60 et 1215 ± 20 respectivement.

Ces valeurs concordent avec une énergie d'activation du processus de diffusion dans les liquides autour de 18 kJ.mol^{-1} .

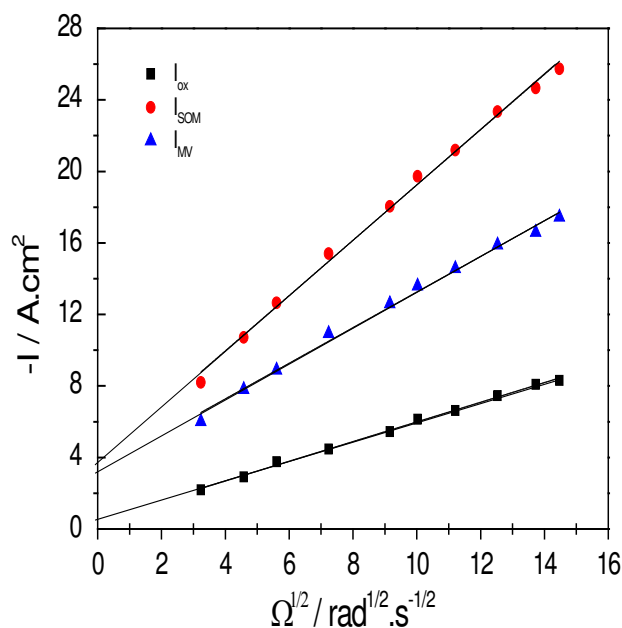


Figure 3.23 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises au potentiel de $-0.6V/ECS$ (pour la réduction de l'oxygène), à $-0.92 V/ECS$ (la somme des courants de réduction de l'oxygène dissout et de MV^{2+}) et à $-0.92 V/ECS$ pour la réduction de MV^{2+} , en milieu $KCl 30 \text{ mM} + 5 \text{ mM } MV + 1.6 \text{ g/L Brij}$ (à partir des données de la Figure 3.21.c), à 20°C.

Le tracé de Levich en présence de 1.6 g/L de Brij (Figure 3.23), concentration qui correspond à un $R_{TA}=0.1$ (avec 10 g/L de 80C12), suit une loi linéaire, ce qui indique que la solution garde son caractère newtonien. Le coefficient de diffusion du MV^{2+} dans ces conditions est estimé à $5,72.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$.

ii) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique nous permettent d'étudier les différents phénomènes de transfert se passant au sein de la solution et à l'interface solution/électrode de travail.

Les analyses ont été effectuées à des valeurs de fréquences comprises entre 10 mHz et 100 KHz avec 10 points par décade et une amplitude de 10 mV . Les impédances ont été tracées

dans le plan de Nyquist à différentes vitesses de rotation de l'électrode au potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) (Figure 3.24). Les mesures ont été réalisées à deux différentes températures, 20 °C et 30 °C, cependant nous ne présenterons que les résultats obtenus à 20 °C.

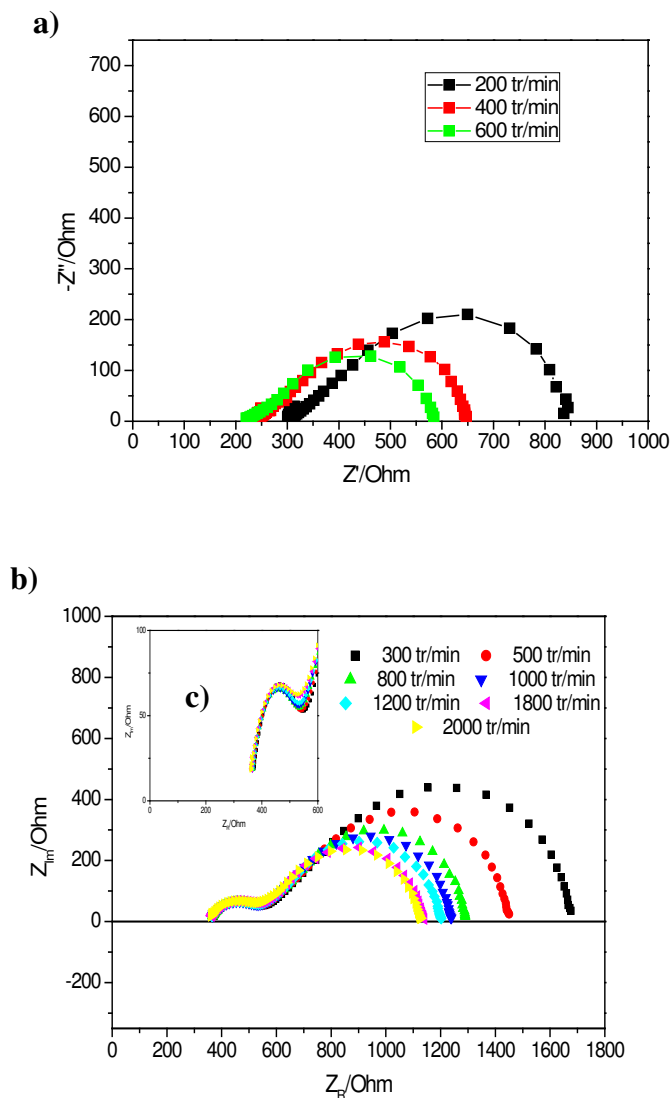


Figure 3.24: Diagramme d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour la réduction du MV pour des solutions de 30 mM de KCl avec 5mM de MV (a,b,c), (b,c) +1.6 g/L Brij, c) zoom sur l'impédance à haute fréquence, à 20 °C.

Les spectres d'impédance électrochimique présentent deux boucles capacitives, la première aux hautes fréquences (HF) caractéristique du transfert de charge et la deuxième boucle aux basses fréquences (BF) qui rend compte de la diffusion. Nous avons remarqué qu'en l'absence du Brij, les boucles ne sont pas dissociées alors qu'elles sont bien définies en sa présence.

Les diagrammes montrent que R_e et R_t ne varient pratiquement pas avec la vitesse de rotation et qu'en revanche R_d diminue quand la vitesse de rotation augmente.

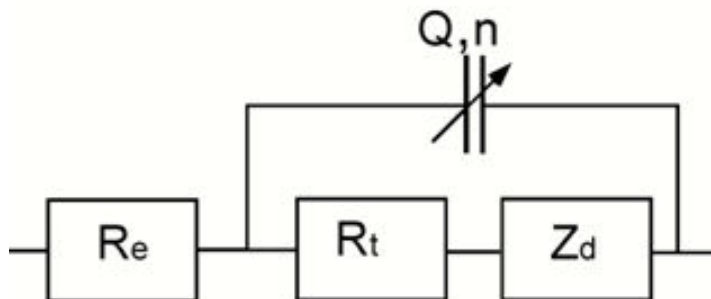


Figure 3.25 : Circuit électrique équivalent de Randles utilisé pour analyser les données d'impédances électrochimiques.

Les résultats ont été analysés pour ce système en utilisant le circuit équivalent de Randles (Figure 3.25) qui décrit tous les phénomènes qui ont lieu au sein de la solution et à l'interface électrode/solution. Il comprend une résistance de l'électrolyte (R_e) placée en série avec une résistance de transfert (R_t) et une impédance de diffusion (Z_d) placées en parallèle avec un CPE (« Constant Phase Element ») qui est caractérisé par deux paramètres : Q l'élément à phase constante, et n l'exposant CPE.

Afin d'analyser les données obtenues par les mesure d'impédance électrochimique, nous avons utilisé l'algorithme de simplexe (en utilisant le logiciel SIMAD conçu au LISE) qui présente l'avantage par rapport aux logiciels commerciaux de permettre d'entrer des impédances exprimées sous forme d'expressions analytiques ou de valeurs interpolées à partir de tableaux créés par intégration numérique [33].

L'impédance de diffusion pour ce circuit est décrite comme suit :

$$Z_d = R_d \times f \left(Sc^{\frac{1}{2}} \times \frac{\omega}{\Omega} \right) \quad \text{Eq 3.9}$$

Avec R_d la résistance de diffusion, ω est la fréquence angulaire des mesures ($\omega = 2\pi \cdot f_{\text{hz}}$) et Sc le nombre de Schmidt dont l'expression est donnée dans l'équation 3.8. La fonction f a été calculée par Tribollet et Newman lors de leurs travaux sur les écoulements à la surface d'électrodes à disque tournant [33]. Elle est caractérisée par un seul paramètre, le nombre de Schmidt Sc correspondant au méthyle viologène. Par conséquent, l'analyse de la SIE fournit une autre manière de déterminer la valeur du coefficient de diffusion et de permettre une comparaison avec les résultats obtenus en voltamétrie.

Nous avons noté sur les tableaux 3.3 et 3.4 les valeurs des paramètres figurant dans le circuit électrique équivalent (Figure 3.25) extraits par ajustement des données expérimentales.

❖ 30mMKCl +5 mM MV

Tableau 3.3 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague de réduction du MV pour une solution 30 mM KCl + 5 mM MV à des températures de 20 °C et 30 °C.

| Ω (tr/min) | 200 | | 400 | | 600 | |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| T (°C) | 20 | 30 | 20 | 30 | 20 | 30 |
| Sc | 2421 | 891,5 | 2697 | 1006 | 2188 | 1011 |
| $R_d(\Omega)$ | 487,9 | 540,7 | 364,9 | 398,7 | 287,3 | 212,6e |
| $R_t(\Omega)$ | 13,43 | 17,32 | 15,29 | 17,92 | 27,89 | 13,69 |
| $R_e(\Omega)$ | 300,8 | 263,2 | 237,6 | 258,3 | 180,9 | 157,9 |
| $Q \cdot 10^5$ (nFs ⁿ⁻¹) | 5.539 | 20,88 | 8.609 | 20,14 | 17,76 | 19,07 |
| n | 0.825 | 0.646 | 0.78 | 0.63 | 0.70 | 0.8 |
| χ | 0.52 | 0.71 | 0.54 | 0.58 | 0.56 | 0.60 |

❖ 30mMKCl + 5mM MV + 1.6 g/LBrij

Tableau 3.4 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague de réduction du MV pour une solution 30 mM KCl + 5 mM MV +1.6 g/L Brij à des températures de 20 °C et 30 °C.

| Ω (tr/min) | 300 | 500 | 800 | 1000 | 1200 | 1500 | 1800 | 2000 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $R_d(\Omega)$ | 1042 | 840 | 699 | 651 | 615 | 559 | 549 | 1042 |
| $R_t(\Omega)$ | 183 | 179 | 176 | 176 | 177 | 178 | 176 | 183 |
| $R_e(\Omega)$ | 362 | 360 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 360 |
| $Q \cdot 10^6$ (nF.s ⁿ⁻¹) | 5.47 | 5.7 | 6.21 | 6.38 | 6.38 | 6.2 | 6.38 | 5.47 |
| n | 0.769 | 0.766 | 0.760 | 0.759 | 0.759 | 0.765 | 0.764 | 0.769 |
| χ | 0.230 | 0.22 | 0.251 | 0.26 | 0.291 | 0.344 | 0.375 | 0.230 |

Tableau 3.5 : Valeurs du nombre de Schmidt du MV ajustées pour une solution KCl/80C12/MV²⁺ à 20 °C et à 30 °C.

| | Ω (tr/min) | | | | | | | |
|-------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 300 | 500 | 800 | 1000 | 1200 | 1500 | 1800 | 2000 |
| | Sc | | | | | | | |
| 20 °C | 2510 | 2646 | 2703 | 2785 | 2831 | 2882 | 2907 | 2510 |
| 30 °C | 1307 | 1569 | 511 | 100 | 1258 | 1021 | 1777 | 884 |

Les valeurs des ajustements concordent bien avec les valeurs trouvées expérimentalement. Un exemple des ajustements effectués à plusieurs vitesses pour le milieu 30 mM KCl/ 5 mM MV/ 1.6 g/L Brij à 20 °C est présenté sur la Figure 3.26. On montre une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs ajustées et ce, sur toute la gamme de fréquence étudiée

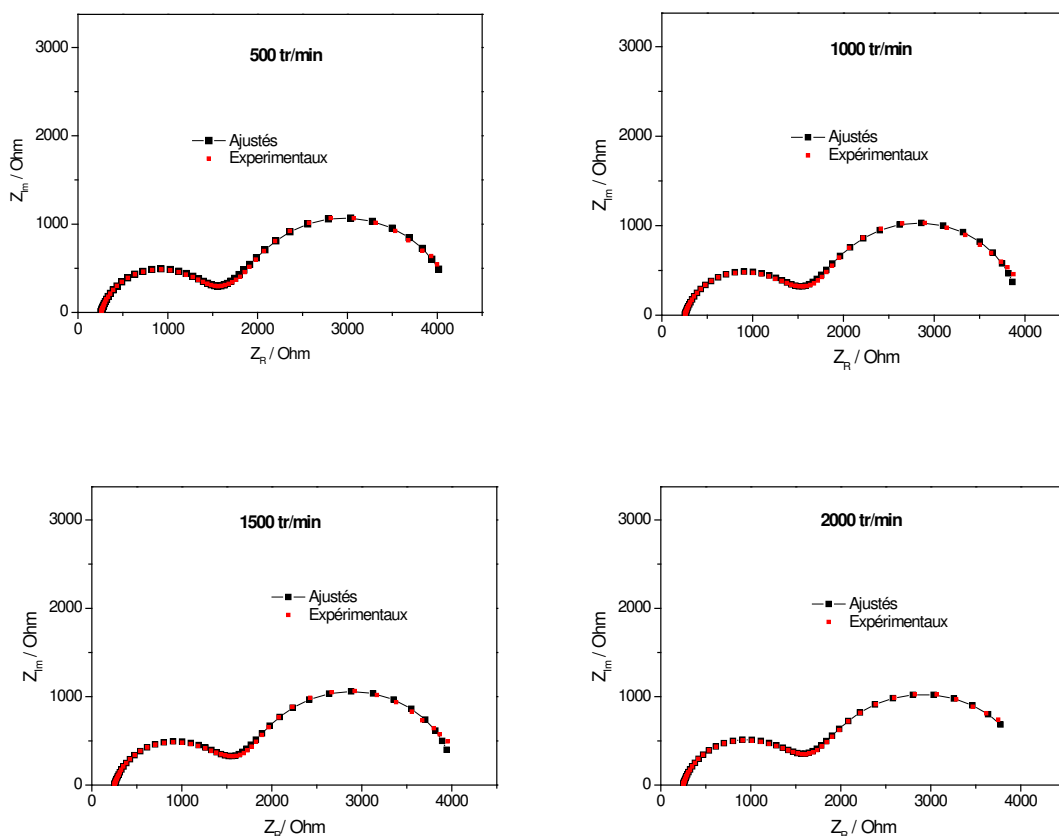


Figure 3.26 : Exemples de diagrammes d'impédance électrochimique expérimentaux et ajustés, obtenus au potentiel de demi-vague de réduction du MV et à différentes vitesses de rotation de l'électrode pour une solution de 30 mM en KCl et de 5 mM en MV en présence de 1.6 g/L de Brij à 20 °C.

On remarque que les valeurs du nombre de Schmidt obtenues des ajustements pour les solutions de 30 mM en KCl et de 5mM en MV sont de 2300 ± 400 et 970 ± 90 pour des températures de 20 °C et 30 °C respectivement. L'accord n'est certes pas parfait entre les deux types de mesures mais on peut admettre que l'écart est raisonnable. On rappelle que les valeurs du nombre de Schmidt déterminées par la voltammétrie dans ce même milieu sont de 1890 ± 60 et 1215 ± 20 à 20 °C et 30 °C respectivement.

En présence de Brij, on remarque une augmentation du nombre de Schmidt : 2750 ± 140 et 975 ± 255 pour des températures de 20 °C et 30 °C respectivement, ce qui signifie que la viscosité augmente. Par ailleurs, on notera que l'on a, comme prévu, une diminution du nombre de Schmidt lorsque la température augmente.

VII.2 Etude en présence de 80C12

Les expériences ont été réalisées avec des concentrations de 30 mM en KCl, 5 mM en MV, 10 g/L en 80C12 et à deux concentrations de Brij différentes qui sont 1.6 et 1.92 g/L, ce qui correspond à des $R_{TA} = 0.1$ et 0.12 respectivement. Les expériences ont été réalisées à deux températures différentes 20 °C et 30 °C.

i) Les courbes I-E et tracés de Levich

Les études de voltampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les expériences précédentes. On remarque toujours la présence de deux paliers de réduction. Le premier dû à l'oxygène dissout et le deuxième à la somme de ce dernier avec la réduction du MV.

❖ 10 g/L 80C12 + 30mMKCl +5 mM MV

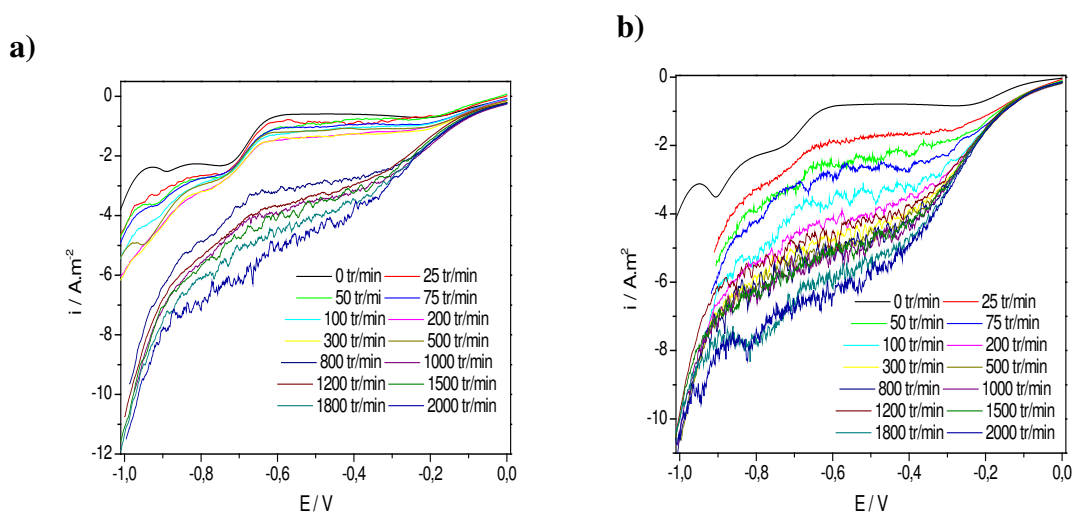


Figure 3.27 : Courbes I-E pour le système 10 g/L 80C12+30 mM KCl +5 mM MV à a) 20°C et b) 30°C.

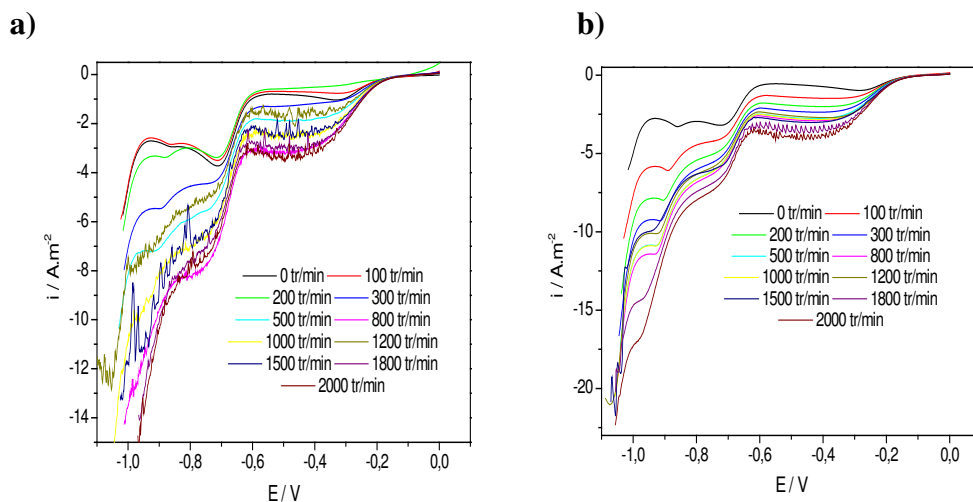
❖ 10 g/L 80C12 +30mMKCl +5 mM MV +1.6 g/LBrij ($R_{TA} = 0.1$)

Figure 3.28 : Courbes I-E pour le système 10 g/L de 80C12+30 mM KCl +5 mM MV +1.6 g/L Brij ($R_{TA}=0.1$) à a) 20 °C et b) 30 °C.

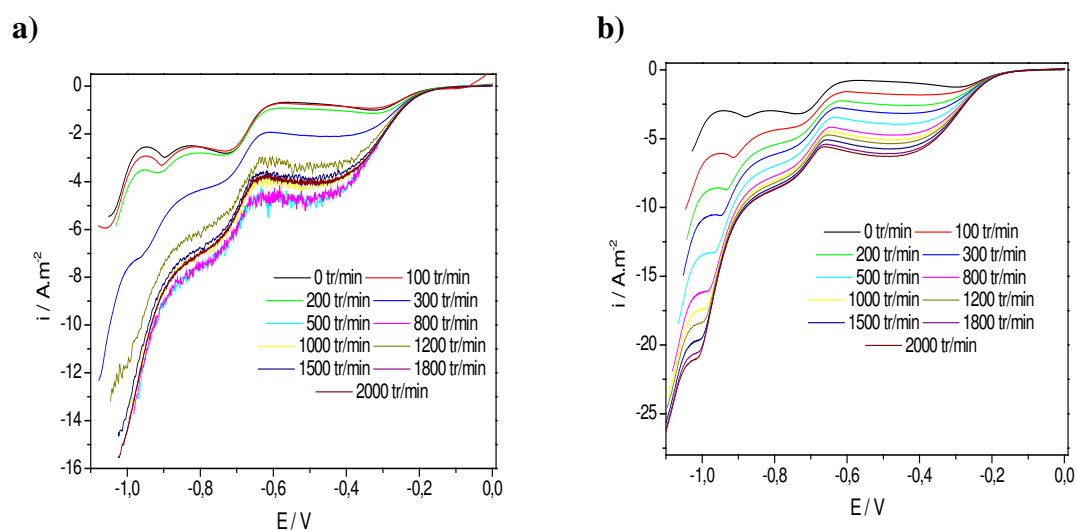
❖ 10 g/L 80C12 +30mMKCl +5 mM MV +1.92 g/LBrij ($R_{TA} = 0.12$)

Figure 3.29 : Courbes I-E pour le système 10 g/L de 80C12+30 mM KCl +5 mM MV +1.92 g/L Brij ($R_{TA}=0.1$) à a) 20 °C et b) 30 °C.

Quand le 80C12 est ajouté aux solutions (30 mM KCl + 5 mM MV) (Figure 3.27), on remarque une forte chute du courant de réduction et l'apparition de fluctuations de ce dernier même pour de très faibles vitesses de rotation de l'électrode. Cela peut être attribué à la présence d'objets allongés qui perturbent l'écoulement [34,35].

En présence du Brij C₁₂E₁₀ (Figure 3.28 et 3.29), les valeurs du courant de réduction sont plus faibles que celles obtenues dans le milieu sans le Brij dans toute la gamme des vitesses explorées. Ces valeurs sont stables pour les faibles vitesses de rotation de l'électrode. En augmentant cette vitesse, on remarque à partir d'une vitesse de rotation critique de l'électrode que l'on notera « Ω^* » l'apparition de fluctuations qui persistent jusqu'à des vitesses de rotation de l'électrode élevées. Toutefois, ces fluctuations sont d'une moindre intensité lorsque l'on opère à 30 °C, voire inexistantes dès l'on augmente la quantité du Brij C₁₂E₁₀ dans les mélanges (pour $R_{TA} \geq 0,12$).

❖ 10 g/L 80C12 +30 mM KCl +5 mM MV +1.6 g/L Brij ($R_{TA}=0.1$)

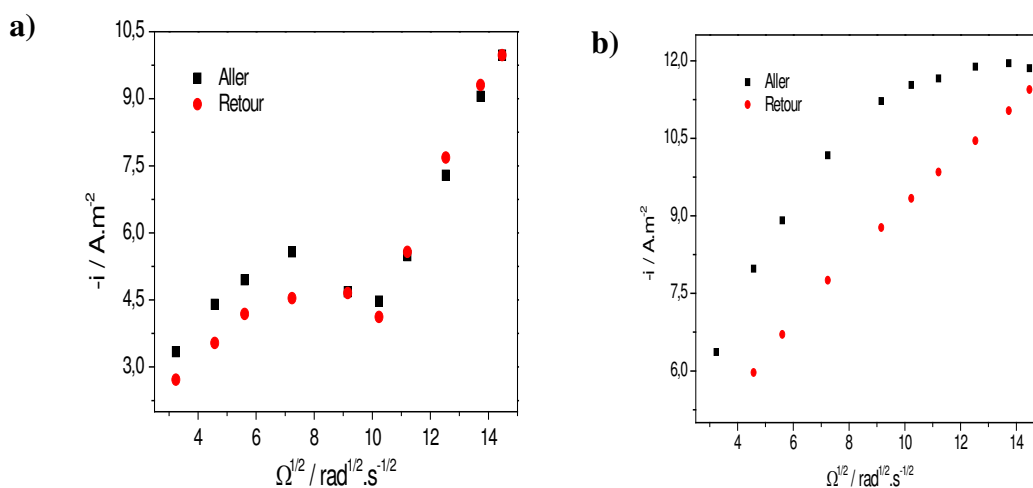


Figure 3.30 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant de réduction du MV prises sur le plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode pour la solution avec $R_{TA}=0.1$ à : a) 20 °C et b) 30 °C.

On remarque sur les tracés de Levich pour les solutions avec $R_{TA}=0.1$ et 0.12 à 20 °C (Figures 3.30a et 3.31a), que le courant limite suit le même comportement newtonien que celui de la solution sans polymère jusqu'à une vitesse de rotation critique Ω^* , au-delà de laquelle nous constatons une chute abrupte du courant de réduction en même temps qu'apparaissent des instabilités (écoulement devenu instationnaire).

Quand on continue d'augmenter la vitesse de rotation de l'électrode, le courant de réduction augmente de nouveau avec une loi analogue à celle du courant stationnaire avec néanmoins des valeurs plus faibles que celles correspondant à l'extrapolation de la loi Levich.

En faisant le chemin inverse, c'est à dire en allant de vitesses de rotation élevées vers des valeurs plus faibles, on retrouve des courants stables pour laquelle se produit la transition régime instationnaire-régime stationnaire : on décrit alors un cycle d'hystérésis.

❖ 10 g/L 80C12 +30 mM KCl +5 mM MV +1.92 g/L Brij ($R_{TA}=0.12$)

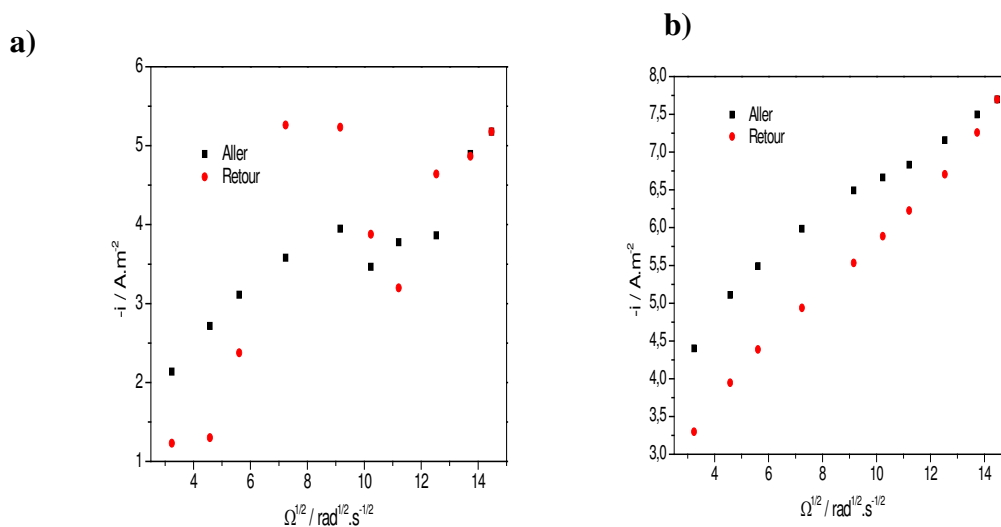


Figure 3.31 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant de réduction du MV prises sur le plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode pour la solution avec $R_{TA}=0.12$ à : a) 20 °C et b) 30 °C.

Par contre, à une température de 30 °C le comportement est quasi-linéaire et on n'observe pas de transition de courant (Figures 3.30b et 3.31b) Les mesures de viscosité en fonction du taux de cisaillement (Figure 3.18) montrent un comportement newtonien de ces solutions.

L'apparition des instabilités de courant liées à des transitions de premier ordre pour des solutions en écoulement dans des orifices, des fentes, des capillaires ou au voisinage d'une électrode à disque tournant a souvent été évoquée dans la littérature pour expliquer l'effet réducteur de traînée [37-40].

Ce comportement dans le cas de solutions de polymères, de haut poids moléculaire, a été attribué au changement de conformation des pelotes de polymères de l'état statistique à l'état déroulé sous l'effet de forts taux de cisaillements « $\dot{\gamma}_e$ »,

Il a été établi que de telles transitions en écoulements élongationnels se produisent à un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_e$, tel que le produit $\dot{\gamma}_e \tau \sim 1$, τ étant le temps de relaxation caractéristique du soluté, précisément le temps dit de Zimm pour les polymères linéaires à haut poids moléculaires. Ce produit est défini comme étant le nombre de Weissenberg (Wi). Dans le cas d'un système d'électrode à disque tournant [32] :

$$\dot{\gamma}_e = 0.36 \cdot \Omega \quad \text{Eq 3.10}$$

Avec Ω , la vitesse de rotation angulaire.

Le cycle d'hystérésis et les instabilités de courant ont également été observés dans le cas de solutions de tensioactifs cationiques (Cetylammoniumbromide et alkyltriméthylammoniumbromide) et ont été associés à l'alignement des micelles sous forme de bâtonnets suivant les lignes de courant de l'écoulement puis à leur rupture [31,35]. En outre, Il a été montré avec les mesures de bruit que la résistivité du fluide dans la couche limite fluctuait fortement, prouvant ainsi la rupture des micelles formées au sein du fluide [31].

Pour expliquer l'origine de ces instabilités, deux théories ont été énoncées. La première est reliée au comportement viscoélastique de ces solutions et la seconde explication attribue l'apparition des instabilités à un rhéoépaississement local sur la surface de l'électrode de travail de la solution, cette situation est hydrodynamiquement instable. Ces deux comportements rhéologiques ont été observés lors de l'étude rhéologique de notre système.

Les mesures électrochimiques en régime stationnaire (Figures 3.25 et 3.26) pour des valeurs de $R_{TA} = 0.1$ et 0.12 indiquent des valeurs de vitesse angulaire critiques de 52 rad.s^{-1} et 84 rad.s^{-1} respectivement, ce qui conduit à des valeurs de 18.7 et 30.2 s^{-1} pour $\dot{\gamma}_c$. L'estimation du nombre de Weissenberg a été faite en considérant τ le temps de relaxation déduit du modèle de Maxwell reporté dans le tableau 3.2. On obtient des valeurs de 4.2 s et 3.5 s pour $R_{TA} = 0.1$ et 0.12 respectivement. Ce choix est justifié par la forme de la Cole-Cole des diagrammes, qui sont quasi semi-circulaires.

Les valeurs du nombre de Weissenberg calculées à la transition semblent assez élevées par rapport à la valeur attendue d'environ 1. Cependant, il aurait été plus approprié de considérer le temps de relaxation basé sur les mesures extensionnelles.

En se basant sur la référence [6], il a été montré que le temps de relaxation obtenu à partir des mesures effectuées avec un rhéomètre extensionnel correspond au tiers (1/3) du temps de relaxation obtenu à partir des mesures de viscoélasticité linéaire, comme ceux rapportés dans ce travail. Compte tenu de ce fait, le nombre de Weissenberg peut se rapprocher de 1 (plus précisément 1,4 et 1,2 pour $R_{TA} = 0,1$ et $0,12$, respectivement).

La pertinence de nos résultats expérimentaux avec le modèle Maxwell, qui correspond de manière phénoménologique à l'oscillation d'une série d'association de composants dissipatifs et élastiques, c'est que nos systèmes sont physiquement définis par un seul temps de relaxation. Or, il est bien connu que les micelles cylindriques formées à partir de tensioactifs sont généralement caractérisés par deux temps de relaxation : τ_{vie} , temps de vie micellaire qui correspond au temps moyen entre deux coupures ou recombinaisons consécutives des

micelles individuelles et τ_{rep} correspondant à la reptation des micelles à travers le réseau environnant. Selon Cates et coll. [41,42], l'effet viscoélastique se traduit par un seul temps de relaxation si $\tau_{vie} \gg \tau_{rep}$ avec $\tau = \tau_{rep}^{1/2} \cdot \tau_{vie}^{1/2}$. Le rôle du tensioactif Brij C₁₂E₁₀ serait alors, d'abord, de diminuer la taille des micelles formées par le polymère, puis de rendre leurs structures plus fragiles en diminuant les forces de cohésion.

Les résultats rhéologiques confirment également que des mesures électrochimiques stables n'ont pas pu être observées avec des solutions de 80C12 pur, car les temps de relaxation d'environ 4,2 s rapportés dans le tableau 3.2 conduiraient à des valeurs du nombre de Weissenberg de l'ordre de 16, par exemple, pour une vitesse de rotation de 100 tr/min. Par conséquent, des instabilités sont observées même à des faibles vitesses angulaires du disque.

Enfin, les résultats suggèrent que ces copolymères amphiphiles pourraient être de bons candidats pour la réduction du frottement hydrodynamique dans un écoulement turbulent à condition que leur stabilité et la structure réversible après soumission à des contraintes turbulentes élevées soit vérifiée.

ii) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions que les expériences réalisées précédemment : des valeurs de fréquences comprises entre 10 mHz et 100 KHz avec 10 points par décade et une amplitude de 10 mV. Les impédances ont été tracées dans le plan de Nyquist et Bode à différentes vitesses de rotation de l'électrode au potentiel de demi-vague (E_{1/2}). Les mesures ont été réalisées à deux différentes températures, 20 °C et 30 °C.

❖ 10 g/L 80C12+ 30mMKCl +5mM MV

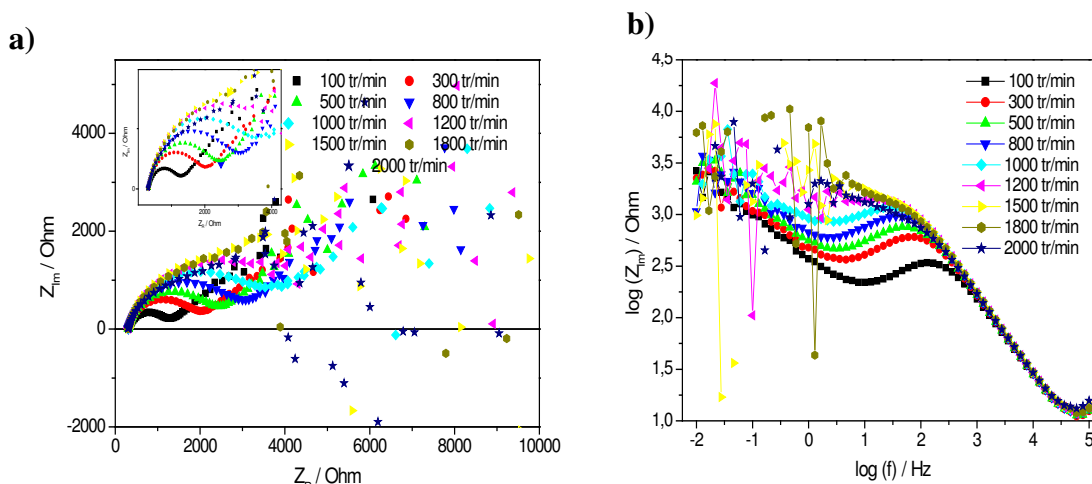


Figure 3.32 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à E_{1/2} pour la réduction du MV pour une

solution de 10 g/L 80C12 en présence de 30 mM de KCl et 5mM de MV, en représentation dans les plans de a) Nyquist et b) Bode, à 20°C.

❖ 10 g/L 80C12+ 30mMKCl +5mM MV+ 1.6 g/LBrij ($R_{TA}=0.1$)

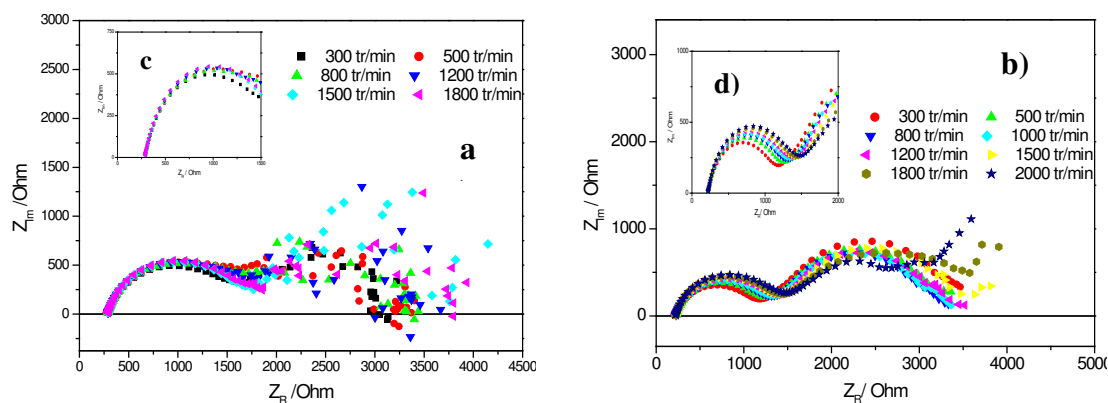


Figure 3.33 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour la réduction du MV pour une solution de 10 g/L 80C12, en présence de 30 mM de KCl, 5 mM de MV et 1.6 g/L de Brij ($R_{TA}=0.1$) à a) 20°C et b) 30°C, (c,d) parties très hautes fréquences obtenues à 20 °C et 30 °C respectivement.

❖ 10 g/L 80C12+ 30mMKCl +5mM MV+ 1.92 g/LBrij ($R_{TA}=0.12$)

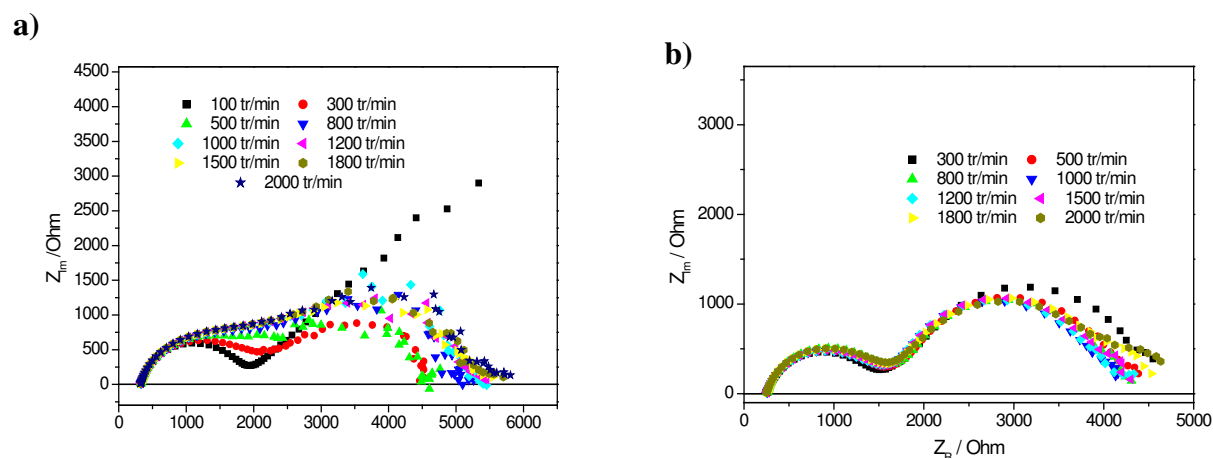


Figure 3.34 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour la réduction du MV pour une solution de 10 g/L de 80C12, en présence de 30 mM de KCl, 5 mM de MV et 1.92 g/L de Brij ($R_{TA}=0.12$) à : a) 20 °C et b) 30 °C.

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent l'apparition de trois boucles : 1) une boucle capacitive aux hautes fréquences caractéristique du transfert de charges, 2) une boucle

aux moyennes fréquences caractéristique de la diffusion et 3) une boucle inductive aux basses fréquences qui rend compte de l'adsorption du 80C12 sur l'électrode de travail.

La dispersion des mesures à moyennes et basses fréquences rend compte des fluctuations du transfert de masse qui sont directement reliées au caractère viscoélastique de nos solutions.

Afin de pouvoir représenter les différentes contributions sur toute la gamme de fréquence étudiée, nous avons choisi d'utiliser le circuit électrique précédemment utilisé auquel on a ajouté une branche qui rend compte de l'adsorption. R_{ad} étant une résistance d'adsorption et L une inductance. Le schéma est représenté sur la Figure 3.35.

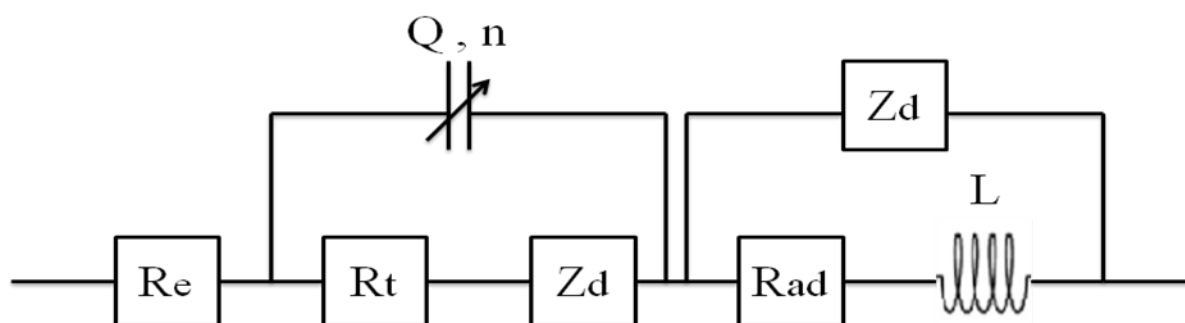


Figure 3.35 : Circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d'impédance électrochimiques en présence d'adsorption.

Cependant, compte tenu de la présence des fluctuations et des instabilités enregistrées lors de nos mesures SIE, nous n'avons pas pu ajuster certains diagrammes.

Les valeurs du nombre de Schmidt obtenus pour les solutions dont l'ajustement est satisfaisant sont rassemblées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.6 : Valeurs du nombre de Schmidt du MV ajustées pour différentes solutions KCl/80C12/Brij/MV²⁺.

| Solutions | Ω (tr/min) | | | | | | | |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 300 | 500 | 800 | 1000 | 1200 | 1500 | 1800 | 2000 |
| KCl+80C12+Brij (R_{TA} 0.1) 30°C | 28000 | 30950 | 40570 | 62900 | 96900 | 405500 | 274000 | 299000 |
| KCl+80C12+Brij (R_{TA} 0.12) 20°C | 8860 | 35140 | 954 | 1530 | 3309 | 1563 | 1770 | 15000 |
| KCl+80C12+Brij (R_{TA} 0.12) 30°C | 49400 | 32540 | 31160 | 56000 | 89760 | 189000 | 303000 | 356400 |

Pour les solutions KCl/80C12/Brij/MV, le nombre de Schmidt a augmenté comparé aux solutions en absence de 80C12. Un tel comportement est en accord avec l'augmentation de la viscosité dynamique (et donc cinématique). On remarque aussi une augmentation du nombre de Schmidt en augmentant la vitesse de rotation de l'électrode. Par exemple pour la solution avec $R_{TA}=0.12$ à 30°C , on passe d'une valeur d'environ 50.000 pour une vitesse de rotation de l'électrode de 300 tr/min à une valeur de 190.000 pour 1500 tr/min. Cette tendance est en contradiction avec le caractère newtonien des solutions. Cependant, on peut admettre que la marge d'erreur sur le nombre de Schmidt augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode car il n'y a que peu de données disponibles pour la caractérisation de l'impédance de diffusion à des vitesses de rotation élevées, là où de petites fluctuations peuvent se produire. Néanmoins, la valeur de $Sc=50000$ pour une vitesse de rotation de 300 tr/min est trop grande sachant que la viscosité n'est augmentée que d'un facteur 3. Une explication possible est que le MV est en partie piégé dans les micelles de 80C12, ce qui peut diminuer sensiblement le coefficient de diffusion.

Conclusion

Ce travail avait pour but d'étudier le comportement d'un copolymère en peigne du point de vue structural et de sa réponse à des écoulements dynamiques.

Le composé synthétisé consiste en un squelette de polystyrène sur lequel on a greffé des ammoniums quaternaires (80C12). Comme les tests électrochimiques ont été réalisés en solution aqueuse en présence de KCl comme électrolyte support et de méthyle viologène comme traceur électrochimique, un diagramme de phase a été réalisé afin d'établir le domaine possible de travail.

Les résultats peuvent se résumer comme suit :

- A 10 g/L en 80C12, l'existence d'un gel persiste jusqu'à des concentrations de 30 mM en KCl et 5mM en MV.
- Le caractère viscoélastique mis en évidence par les mesures oscillatoires suit le modèle de Maxwell, avec une distribution du temps de relaxation centrée autour de 4s. Néanmoins, cette valeur étant incompatible avec la fenêtre temporelle nécessaire pour les mesures d'électrochimie, nous avons proposé l'ajout tensioactif neutre de type Brij C₁₂E₁₀ qui a permis de réduire ce temps de relaxation d'environ une décade.
- Le caractère viscoélastique du système hybride étudié disparaît quand le ratio Brij/80C12 est trop élevé tandis que le caractère Maxwellien des solutions est toujours vérifié avec un seul temps de relaxation.
- Les mesures de diffusion de la lumière et les clichés de Cryo-MET pour des solutions de 80C12/KCl/MV avec ou sans Brij mettent en évidence la forme cylindrique allongée des micelles dispersées ou branchées avec une longueur caractéristique d'une centaine de nanomètres.
- Les mesures de transfert de matière prises au courant limite de diffusion de réduction du MV en utilisant une électrode à disque tournant, montrent une corrélation entre le caractère viscoélastique des solutions et l'apparition d'une vitesse de rotation critique du disque tournant. De plus, on mesure des discontinuités du courant de diffusion et des instabilités aux basses fréquences et cela à cause de la variation de la vitesse près de la surface de l'électrode. Ce fait reflète ce qui a été antérieurement observé avec des polymères linéaires de grandes masses molaires ou des tensioactifs cationiques qui forment des micelles cylindriques. Le temps caractéristique extrait des données électrochimiques définit un gradient élongationnel qui est associé au temps viscoélastique et conduit à un nombre de Weissenberg trois fois plus élevé que celui

attendu pour la transition. Cela est attribué au fait que le flux est différent entre les géométries cône-plan et le disque tournant. Ce dernier, avec une forte déformation élongationnelle, donnerait un temps caractéristique dont la valeur est le 1/3 de celle obtenue à partir des mesures de viscoélasticité linéaire.

Références bibliographiques

- [1]: C. Morel-Limouzin, Structuration en solution de polymères amphiphiles très hydrophobes cationiques : Latex, vésicules, lamelles, Université Paris VI, Paris, 2004.
- [2]: W. Moussa, Etude multi-échelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne, Université du Maine, Le Mans, 2010.
- [3]: F. Dutertre, Structures et propriétés rhéologiques d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2014.
- [4]: C. Limouzin-Morel, F. Dutertre, W. Moussa, C. Gaillard, I. Iliopoulos, D. Bendejacq, T. Nicolai, C. Chassenieux, One and two dimensional self-assembly of comb-like amphiphilic copolyelectrolytes in aqueous solution, *Soft Matter*, 9, 8931–8937, 2013.
- [5]: F. Dutertre, C. Gaillard, C. Chassenieux, T. Nicolai, Branched Wormlike Micelles Formed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 48, 7604–7612, 2015.
- [6]: B. Yesilata, C. Clasen, G. H. McKinley, Nonlinear shear and extensional flow dynamics of wormlike surfactant solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 133, 73–90, 2006.
- [7]: P. Fischer, H. Rehage, Non-linear flow properties of viscoelastic surfactant solutions, *RheolActa*, 36, 13-27, 1997.
- [8]: I. Iliopoulos, Association between hydrophobic polyelectrolytes and surfactants, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 3, 493-498, 1998.
- [9]: F. Winnik, S. Regismond, Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers, *Colloid Surf A*, 118, 1-39, 1996.
- [10]: K. Bakeev, E. Ponomarenko, T. Shishkanova, D. Tirrell, A. Zezin, V. Kabanov, Complexation of amphiphilic polyelectrolytes with surfactants of the same charge in water solution, *Macromolecules*, 28, 2886-2892, 1995.
- [11]: H. Bagger-Jorgensen, U. Olsson, I. Iliopoulos, K. Mortensen, A nonionic microemulsion with adsorbing polyelectrolyte, *Langmuir*, 13, 5820-5829, 1997.
- [12]: F. Petit, I. Iliopoulos, R. Audebert, S. Szonyi, Associating polyelectrolytes with perfluoro alkyl side chains: aggregation in aqueous solution, association with surfactants and comparison with hydrogenated analogs, *Langmuir*, 13, 4229-4233, 1997.
- [13]: E. Goddard, K. Ananthapadmanabhan, Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, Boca Raton: CRC Press, 1993.

- [14]: L. Picuiell, F. Guillemet , K. Thuresson, V. Shubin, O. Ericsson, Binding of surfactants to hydrophobically modified polymers, *Adv ColloidInterface Sci*, 63,1-21, 1996.
- [15]: P. Hansson, B. Lindman, Surfactant-polymer interactions, *Cuff Opin Colloid Interface Sci*, 1, 604-613, 1996.
- [16]: D. Zanette, A.D. Ruzza, S.J. Froehner, E. Minatti, Polymer-surfactant interactions demonstrated by a kinetic probe: degree of ionization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 108, 91-100, 1996.
- [17]: J. François, J. Dayantis, J. Sabbadini, Hydrodynamical behavior of poly(ethyle oxide)-sodium dodecylsulphate complex, *Eur. Polym. J.*, 21,165-174.1985.
- [18]: M.N. Jones, The interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethylene oxide, *J. Colloid Interface Sci*, 23, 36-42 ,1967.
- [19]: M.J. Schwager, Mechanism of interaction between ionic surfactants and polyglycol ethers in water, *J. Colloid Interface Sci*, 43, 491-498,1973.
- [20]: F.M. Witt, J.B.F.N. Enbergts, Micelle-polymer complexes: Aggregation numbers, micellar rate effects and factors determining the complexation process, *Colloids and Surfaces*, 36 ,417-426, 1989.
- [21]: B. Cabane, Structure of some polymer-detergent aggregates in water, *J. Phys. Chem.*, 81, 17, 1639–1645, 1977.
- [22]: K. Chari, The Structure of the PVP-SDS Complex in Water, *J. Colloid. Interface Sci.*, 151, 294-296,1992.
- [23]: Z. Gao, R.E. Wasylshen, J.C.D. Kwak, Distribution equilibrium of poly(ethylene oxide) in sodium dodecyl sulfate micellar solutions: an NMR paramagnetic relaxation study, *J. Phys. Chem*,95, 462-467,1991.
- [24]: X. Li, Z. Lin, J.Cai, L.E. Scriven, H.T. Davis, Polymer-induced microstructural transitions in surfactant solutions, *J Phys Chem*, 99,10865-10878, 1995.
- [25]: E.Z. Radlinska, T. Gulik-Krzywicki, F. Laluma, D.Langevin, W. Urbach, C.E. Williams, R. Ober, Polymer confinement in surfactant bilayers of a lyotropic lamellar phase,*Phys Rev Lett*, 74,4237-4240, 1995.
- [26]: M. J. Rosen, A. W. Cohen, M. Dahanayake, X. Y. Hua, Relationship of structure to properties in surfactants. 11. surface and thermodynamic properties of *N*-dodecyl-pyridinium bromide and chloride, *The Journal of Physical Chemistry*, 86, 159-172, 1982.
- [27]: C. Deslouis, O. Gil, B. Tribollet, G. Vlachos, Oxygen as a tracer for measurements of stady and turbulent flows, *J. Appl. Electrochm.*, 22, 835–842, 1992.

- [28]: P.M.S. Monk, N. M. Hodgkinson, Pulsed electrolysis enhancement of electrochromism in viologen systems: influence of comproportionation reactions, *Electrochimica Acta*, 43, 3/4, 245-255, 1998.
- [29]: N. Winograd, T. Kuwana, Evaluation of fast homogeneous electron-exchange reaction rates using electrochemistry and reflection spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 224-226, 1970.
- [30]: R.D. Webster, R.A.W. Dryfe, J.C. Eklund, C.W. Lee, R.G. Compton, In situ electrochemical ESR studies of reactive radicals: the reductions of bromo-anthraquinone and methyl viologen, *J. Electroanal. Chem.*, 402, 167-174, 1996.
- [31]: L. Chaal, F. Pillier, B. Saidani, S. Joiret, A. Pailleret, C. Deslouis, Characterization of counterion and surface influence on micelle formation using tapping mode atomic force, *J. Phys. Chem. B*, 110, 21710–21718, 2006.
- [32]: A. Ambari, Application des méthodes électrochimiques à l'étude de l'interaction entre l'hydrodynamique et la dynamique des polymères en écoulement élongationnel. Interaction hydrodynamique entre particules solides en régime de Stokes. Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 1986.
- [33]: B. Tribollet, J. Newman, The Modulated Flow at a Rotating Disk Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 2016-2026, 1983.
- [34]: J.L. Lumley, Drag reduction in turbulent flow by polymer additives, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 7, 263–290, 1973.
- [35]: M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, C. Deslouis, Mass transfer in a laminar elongational flow of a drag reducing surfactant, *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, 103, 141–148, 2002.
- [36]: A. Ambari, C. Deslouis, B. Tribollet, Coil-stretch transition of dilute polymer solutions in elongational laminar flow, *Physicochemical Hydrodynamics*, 6, 5/6, 815, 1985.
- [37]: C. Deslouis, B. Tribollet, Etude du transport de matière dans des solutions concentrées de polyoxyéthylène à l'aide d'une électrode à disque tournant, *J. de Chimie Physique*, 2, 224-230, 1975.
- [38]: E. Bilgen, On the orifice flow of dilute polymer solutions, *J. de Mécanique*, 12,3, 375–391, 1973.
- [39]: A. Ouibrahim, Ecoulement laminaire de solutions de polymère dans les tubes capillaires, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Paris 6, 1976.
- [40]: P.G. De Gennes, Coil-stretch transition of diluted flexible polymers under ultrahigh velocity gradients, *J. Chem. Phys.*, 60, 5030, 1974.

[41]: M. E. Cates, Reptation of living polymers: Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions, *Macromolecules*, 20, 2289-2296, 1987.

[42]: M. E. Cates, S. J. Candau, Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles, *J. Phys. Condens. Matter*, 2, 6869–6893, 1990.

Chapitre IV
Systemes en
milieu organique

*Chapitre IV**Systèmes en milieu organique*

Ce chapitre a pour objectif d'étendre aux milieux organiques très peu polaires et donc à très faible conductivité, le développement que connaît actuellement l'utilisation des composés réducteurs de frottement hydrodynamique en milieu aqueux. La recherche de nouvelles formulations plus performantes pour réduire ce phénomène, présente un intérêt considérable dans le cadre des enjeux économiques actuels notamment dans le domaine du transport des hydrocarbures. Nous avons rapporté, dans cette partie, les résultats obtenus avec différentes formulations dont l'auto-assemblage en milieux organiques (simulant le milieu pétrolier) conduit à des objets anisotropes pouvant induire le phénomène de réduction de traînée recherché.

Notre approche étant similaire à celle précédemment décrite en chapitre III, il fallait réunir les conditions expérimentales permettant la réalisation des mesures électrochimiques qui sont très rares dans ce type de milieu. Les difficultés rencontrées sont liées, d'une part, à la conductivité électrique extrêmement faible des milieux organiques et, d'autre part, au fait que la plupart des sels ioniques sont insolubles dans ces milieux.

Il est bien connu que différents paramètres sont à prendre en compte lorsqu'on effectue des études électrochimiques en milieux peu conducteurs : géométrie du système, nature de l'électrode de référence, instruments de mesure, etc. Jusqu'à une période récente, ces instruments ne permettaient pas de mesurer et de compenser des résistances d'électrolytes élevées. Cependant, le problème persistant reste la chute ohmique toujours trop importante qui ne peut pas être compensée même avec ces nouveaux appareils.

En se basant sur les travaux récents effectués au sein de notre laboratoire [1,2], les difficultés liées au montage de la cellule électrochimique ont été résolues en adoptant un système d'électrode tournante disque-anneau combinant électrode de travail et électrode de référence sur le même disque tournant, très proches l'une de l'autre afin à minimiser la chute ohmique. Par ailleurs, nous avons eu recours à l'utilisation d'un liquide ionique permettant de rendre le milieu plus conducteur, le trihexyl(tétradécyl)phosphoniumhexafluorophosphate (appellation commerciale Cyphos110). Le Cyphos110 n'est soluble que dans le toluène [1-3]. Pour réduire la chute ohmique, nous avons testé d'autres alternatives aux liquides ioniques comme l'utilisation de sels conventionnels, comme ceux à l'origine de la formation des

micelles géantes de lécithine [4,5], ou à l'utilisation de mélanges de solvants (DMF/Toluène) dont on a fréquemment recours pour l'étude électrochimique de composés solubles dans les solvants peu conducteurs [6,7].

Nous présentons dans cette partie les résultats de l'étude réalisée sur le comportement en écoulement de solutions de lécithine dans le décane ainsi que ceux relatifs aux auto-assemblages d'ionomères dans le toluène.

I. Auto-assemblages de lécithine dans le décane :

La lécithine est le nom communément utilisé pour 1,2-diacyl-sn-3-phosphocholine. C'est un phospholipide avec deux chaînes alkyles. Elle inclut des résidus de choline, acide phospholipide, glycérol et deux acides gras. Sa structure est représentée sur la Figure 4.1.

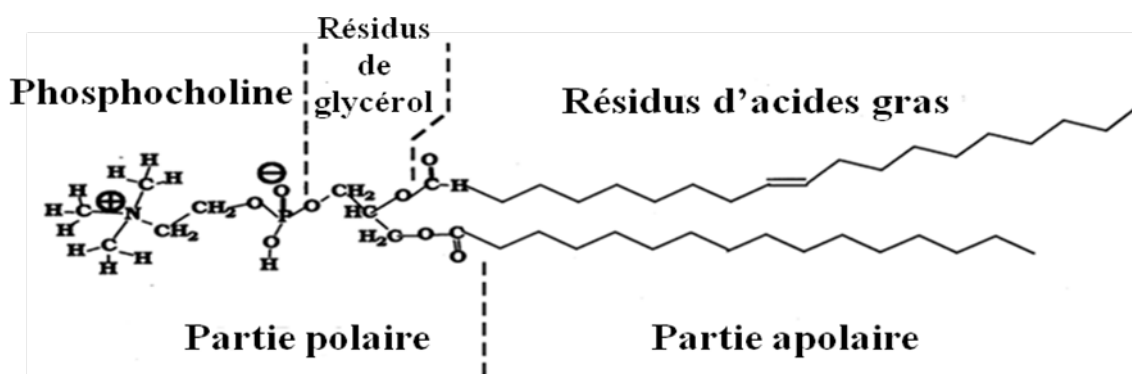


Figure 4.1 : Formule structurale de la lécithine [8].

Afin de former des organogels en utilisant la lécithine, il faut se conformer à certaines conditions sur le solvant et la qualité de la lécithine elle-même. En effet la lécithine naturelle ne peut former de gel que dans les milieux organiques [9-11]. La liste des solvants dans lesquels elle peut former des organogels en comprend plus de 50 [8,12] parmi lesquels on trouve les alcanes ramifiés et linéaires, les acides gras, les amines...exception faite des solvants chlorés et aromatiques comme le toluène [13,14].

La formation d'organogels avec la lécithine nécessite que cette dernière soit naturelle, la lécithine même faiblement purifiée ne donne pas lieu à la formation d'organogels [15]. Les mêmes observations ont été faites avec de la lécithine synthétique contenant des résidus d'acides gras [16], ou avec de la lécithine de soja hydrogénée. Donc, pour que la formation d'organogels ait lieu, il faut que la lécithine garde une portion d'acides gras résiduels, c'est pour cette raison qu'il reste préférable d'utiliser de la lécithine naturelle.

La première étude sur la formation d'organogels de lécithine en ajoutant de petites quantités d'eau a été publiée par Luisi et al. [15], mais ce phénomène était bien connu dans l'industrie

et a été appelé le dégommeage [17]. Plus tard, d'autres composés ont été utilisés pour former des organogels de lécithine tels que le sel de bile [18], les sels inorganiques [4] dont l'effet varie avec la nature du cation. De forts effets ont également été remarqués dans le cas des métaux alcalino-terreux bivalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) et des lanthanides trivalents (La^{3+} et Ce^{3+}), ou des solvants polaires comme les alcools [18], les acides carboxyliques [19] et d'autres substances polaires.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à la formation d'organogels par l'ajout de deux composés : en premier on s'est intéressé à l'acide citrique puis nous avons utilisé le chlorure de calcium.

I.1 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées comme suit : la lécithine de soja (95% de pureté) fournie par Avanti Polar Lipids et l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ou le chlorure de calcium ont d'abord été dissouts dans le méthanol. Le solvant a été évaporé en faisant circuler un flux d'azote à la surface des solutions, puis en mettant les solutions dans une étuve sous pression pour enlever le reste de méthanol et l'eau résiduelle. Les solutions finales ont été obtenues en ajoutant du décane et en laissant les solutions sous agitation à température ambiante dans le cas de l'acide citrique et à $60\text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas des solutions avec le chlorure de calcium, pour plusieurs jours jusqu'à ce que les solutions deviennent homogènes.

Nous faisons remarquer que les solutions contenant du CaCl_2 , présentent une séparation de phases quelques jours après avoir été préparées, alors que les solutions en présence d'acide citrique restent homogènes même après quelques mois (Figure 4.2).



En présence d'acide citrique après quelques mois



En présence de CaCl_2 après une semaine

Figure 4.2 : Etat des solutions de lécithine en présence d'acide citrique et de CaCl_2

Afin de réaliser les études électrochimiques, nous avons opté pour le couple redox ferrocène/ferrocérium (Fc/Fc^+) [20-22]. Le ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ est composé de 30.02% de Fe en masse. Sa formule chimique est présentée en Figure 4.3 [23]. Ce système a été utilisé

comme traceur électrochimique pour l'ensemble des systèmes organiques étudiés dans ce chapitre. En effet son caractère rapide et réversible (Equation 4.1), sa solubilité dans le décane (4.01% wt) et dans le toluène (15.49% wt) [24], en font un traceur idéal. Cependant, il a été rapporté dans une étude récente [25] la possibilité de la dissolution incomplète du ferrocène dans les liquides ioniques.



La quantité de ferrocène nécessaire pour réaliser les tests d'électrochimie a été ajoutée aux solutions de lécithine préalablement préparées. Les solutions ont été maintenues sous agitation durant 24 heures pour permettre la dissolution totale du ferrocène dans le décane.

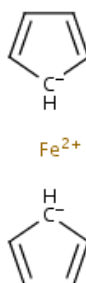


Figure 4.3 : Formule chimique du ferrocène-Dicyclopentadiényle de fer

I.2 Etude rhéologique

Les études rhéologiques ont été réalisées sur les solutions de décane en présence de ferrocène, de lécithine, d'acide citrique ou de CaCl₂. Nous avons fait des tests en écoulement et des mesures des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence.

Les mesures en écoulement de solutions avec 10% massique de lécithine (Figure 4.4) dans le décane montrent un comportement rhéofluidifiant des solutions. Aux faibles taux de cisaillement, on remarque un plateau newtonien après lequel la viscosité diminue. Il est également à noter une baisse de la viscosité en augmentant la température.

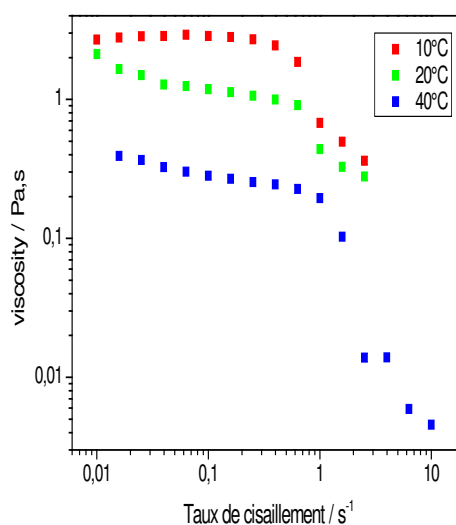


Figure 4.4 : Mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une solution à 10% massique de lécithine, à différentes températures.

I.2.1 Système en présence d'acide citrique

I.2.1.1 Effet de l'ajout d'acide citrique

Une étude de la littérature a mis en évidence la formation de micelles inverses vermiculaires de lécithine en utilisant des acides carboxyliques [19]. Dans notre étude, nous avons utilisé l'acide 2-Hydroxy propane-1, 2,3-tricarboxylique, communément appelé acide citrique (AC), afin de former des objets anisotropes.

La Figure 4.5 montre l'évolution de la viscosité des solutions à 10 % massique en lécithine en fonction de la concentration massique d'acide citrique. On remarque pour une concentration faible en acide citrique que la viscosité des mélanges reste proche de celle de la lécithine seule. Une augmentation importante de la viscosité des mélanges est enregistrée pour des concentrations plus élevées en acide citrique, ce qui est attribué à la formation d'un réseau de micelles allongées de lécithine.

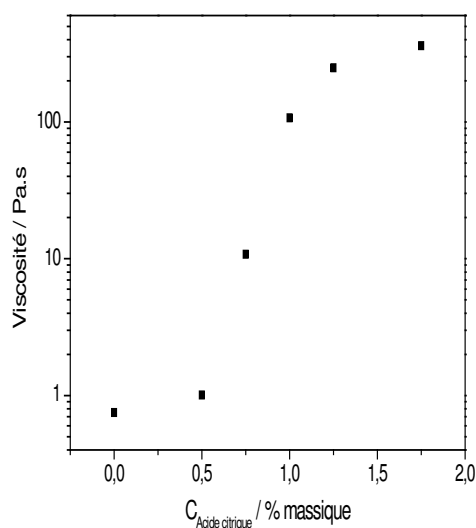


Figure 4.5 : Mesure de la viscosité des solutions de 10% de lécithine en fonction de la concentration de l'acide citrique à 25°C.

Le comportement en écoulement des solutions change en fonction de la concentration de cet additif. En effet, à basses concentrations en acide citrique le comportement des solutions est rhéofluidifiant, alors qu'il devient rhéoépaississant à des concentrations plus élevées (Figure 4.6).

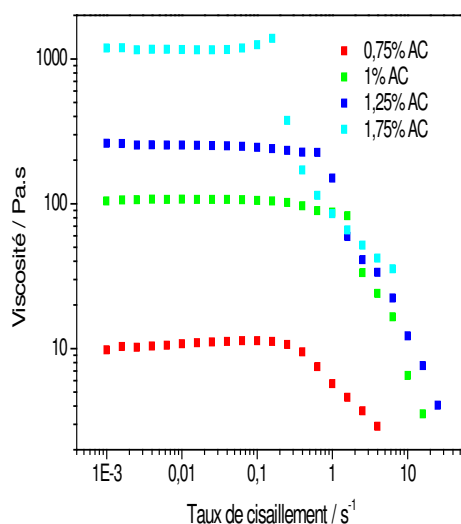


Figure 4.6 : Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une solution à 10% de lécithine et à différentes concentrations d'acide citrique, à 25°C

La Figure 4.7 montre l'évolution des modules G' (élastique) et G'' (visqueux) en fonction de la fréquence pour des solutions à 10% de lécithine avec différentes concentrations en acide citrique. En l'absence d'acide citrique, la solution à 10% de lécithine se comporte comme un liquide avec le module visqueux toujours supérieur au module élastique pour toutes les fréquences on notera que le module élastique est très faible. Avec l'ajout de l'acide d'acide citrique, le comportement des solutions devient viscoélastique, avec un comportement de type solide aux hautes fréquences ($G' > G''$) et un comportement de type liquide aux faibles fréquences ($G' < G''$).

Lorsque la concentration en acide citrique augmente on voit le déplacement du point de croisement des deux modules (G' , G'') vers les basses fréquences, la relaxation devient donc plus lente. On remarque aussi une augmentation du module « G ». Ce dernier est lié à la densité de chaînes élastiquement actives entre deux enchevêtrements (ν_e) selon l'équation suivante :

$$G = \nu_e \cdot k \cdot T$$

Eq 4.2

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

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

Eq 4.3

k est la constante de Boltzmann et T est la température.

Nous avons rapporté sur le Tableau 4.1 quelques estimations de la longueur de corrélation hydrodynamique en fonction de la concentration en acide citrique à une température de 20°C:

Tableau 4.1 : Estimations de la longueur de corrélation hydrodynamique en fonction de la concentration en acide citrique à 25 °C.

| | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|
| % AC | 0.75 | 1 | 1.25 | 1.75 |
| $\xi \cdot 10^8$ (m) | 6.09 | 3.48 | 3.25 | 2.45 |

En utilisant des facteurs de glissement horizontaux et verticaux, on a pu construire une courbe maîtresse que le modèle de Maxwell nous a permis d'ajuster.

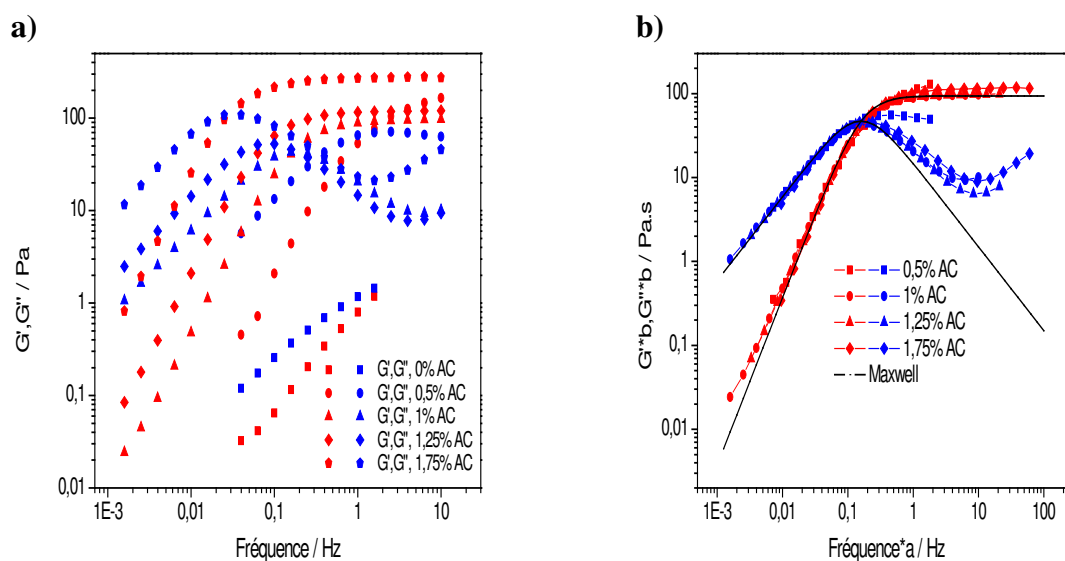


Figure 4.7 : Mesures en dynamique pour une solution à 10% de lécithine a) évolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence pour différentes concentrations d'acide citrique ; b) courbe maitresse de ces mesures avec 1% d'acide citrique comme concentration de référence, à 25°C .

La lécithine est un phospholipide zwitterionique qui, présent seul en milieu organique, forme des micelles sphériques. L'ajout de composés chargés permet de réduire la courbure de l'interface des assemblages induisant ainsi la formation de micelles cylindriques [26,27]. Avec l'augmentation de la concentration en l'acide citrique, on obtient une augmentation de la longueur des micelles jusqu'à une concentration critique de percolation où l'on forme un réseau micellaire tridimensionnel.

I.2.1.2 Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la température, on a utilisé une solution à 10% de lécithine et à 1,75% en acide citrique et nous avons fait varier la température entre 20 et 45°C . Les résultats reflétant le comportement en écoulement et en dynamique sont rassemblés sur les Figures 4.8 et 4.9 respectivement.

Les mesures de viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes températures montrent une diminution de la viscosité et l'apparition d'un comportement rhéoépaississant en augmentant la température.

Il a été rapporté que l'ampleur du rhéoépaississement est plus élevée quand les micelles sont cylindriques (libres ou peu enchevêtrées) [29-34].

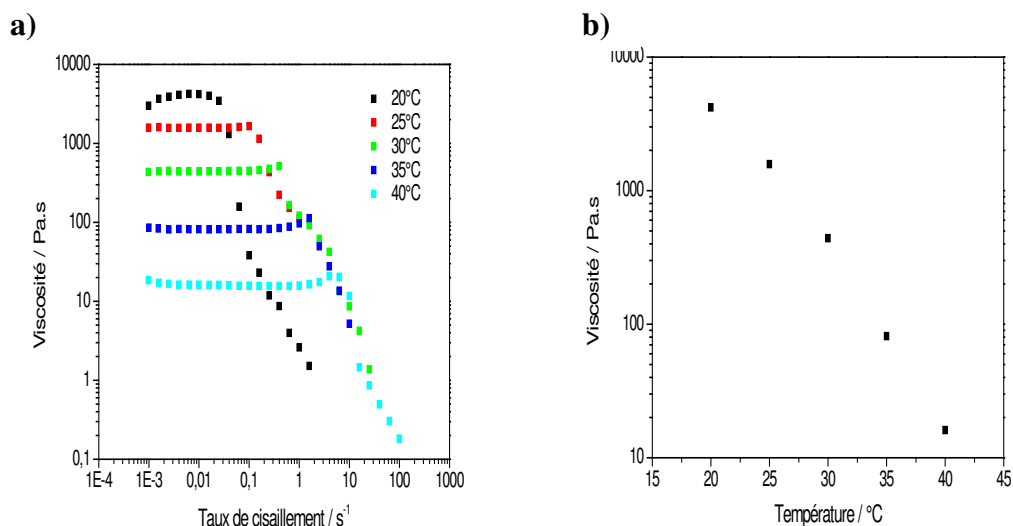


Figure 4.8 : a) Mesure de la viscosité pour une solution à 10% de lécithine+1.75% d'acide citrique (AC) en fonction du taux de cisaillement à différentes températures b) Variation de la viscosité en fonction de la température pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC

Les mesures de G' et G'' en fonction de la fréquence à différentes températures montrent un comportement viscoélastique de la solution pour toutes les températures étudiées. Il a été possible de construire une courbe maîtresse en prenant 30°C comme température de référence. Ceci montre que le comportement viscoélastique suit le même mécanisme quelle que soit la température.

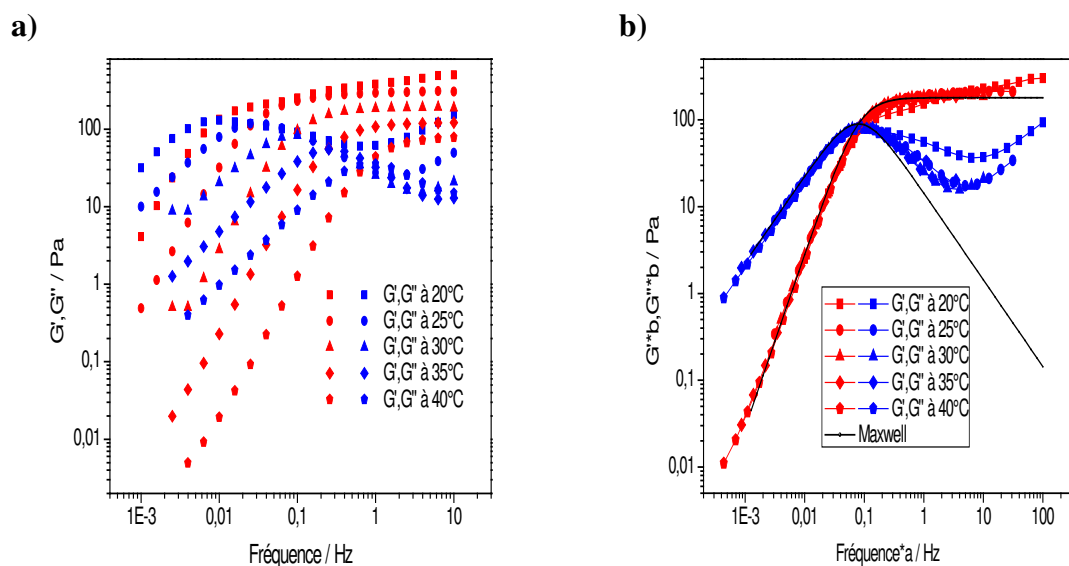


Figure 4.9 : Mesures en dynamique pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures ; b) Courbe maîtresse de ces mesures avec 30 °C comme température de référence.

L'évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température montre une évolution exponentielle (Figure 4.10). Cela traduit un processus de relaxation thermique de type Arrhénien, selon l'Equation 4.3:

$$\tau = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq 4.4}$$

Avec E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température en K)

On trouve une valeur de l'énergie d'activation $E_a=167 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est dans le cas du système lécithine/SDS/décane égale à 157 kJ.mol^{-1} tandis qu'elle vaut 215 kJ.mol^{-1} pour le système lécithine/eau/décane [28].

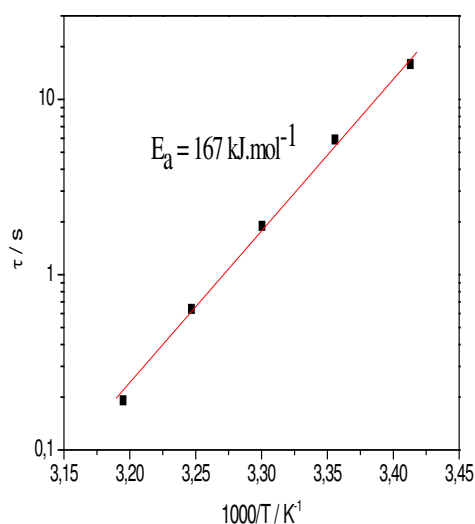


Figure 4.10 : Evolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC.

En se basant sur les travaux de la littérature, il a été montré qu'à des basses températures les micelles de lécithine sont longues et enchevêtrées. Par contre, dès que l'on augmente la température, les micelles deviennent plus courtes, ce qui diminue leur probabilité de s'enchevêtrer. La diminution de la taille de ces micelles est due partiellement à l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre la lécithine et l'additif polaire [35,36], par conséquent la formation de micelles sphériques est favorisée. S. H. Tung et al [28] ont proposé le schéma décrit sur la Figure 4.11 pour expliquer l'effet de la température sur les micelles de lécithine.

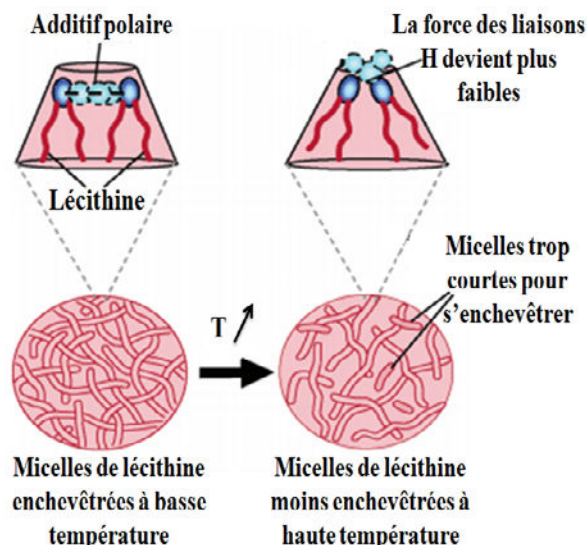


Figure 4.11 : Schéma explicatif de l'effet de la température sur le changement de la structure des micelles de lécithine [28].

I.2.1.3 Effet de l'ajout du ferrocène

Afin de réaliser les études électrochimiques nous avons ajouté du ferrocène aux solutions de lécithine+acide citrique et nous avons étudié son impact sur le comportement rhéologique des solutions à différentes températures.

Avec l'ajout du ferrocène on remarque en écoulement une augmentation de la viscosité et l'augmentation de l'effet rhéoépaississement (Figure 4.12)

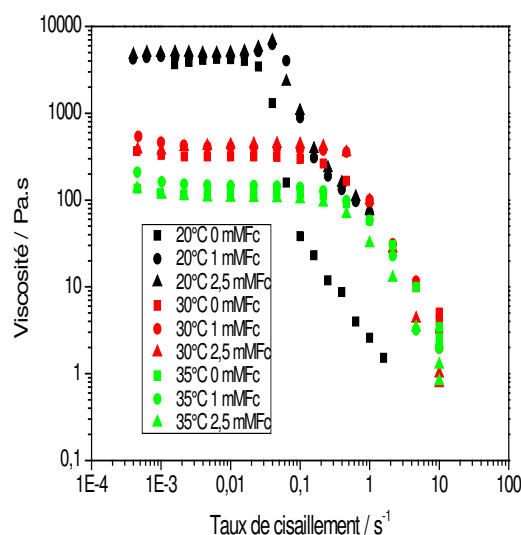


Figure 4.12: Mesure de la viscosité pour des solutions à 10% de lécithine+1.75% AC en fonction du taux de cisaillement à différentes températures et différentes concentrations en ferrocène.

Les mesures des modules G' , G'' en fonction de la fréquence (Figure 4.13) pour une solution à 10% de lécithine et 1.75%AC, montrent une augmentation du module et le déplacement du point de croisement vers des fréquences plus basses quand on ajoute du ferrocène. On peut expliquer cela par le fait que le ferrocène porte des charges positives et négatives qui peuvent interagir avec la tête polaire zwitterionique de la lécithine.

On a pu réaliser une courbe maîtresse en appliquant des facteurs de glissement horizontaux et verticaux. Ceci montre que le comportement viscoélastique de nos solutions suit le même modèle de relaxation, quelle que soit la concentration en ferrocène. Des ajustements avec le modèle de Maxwell ont été effectués.

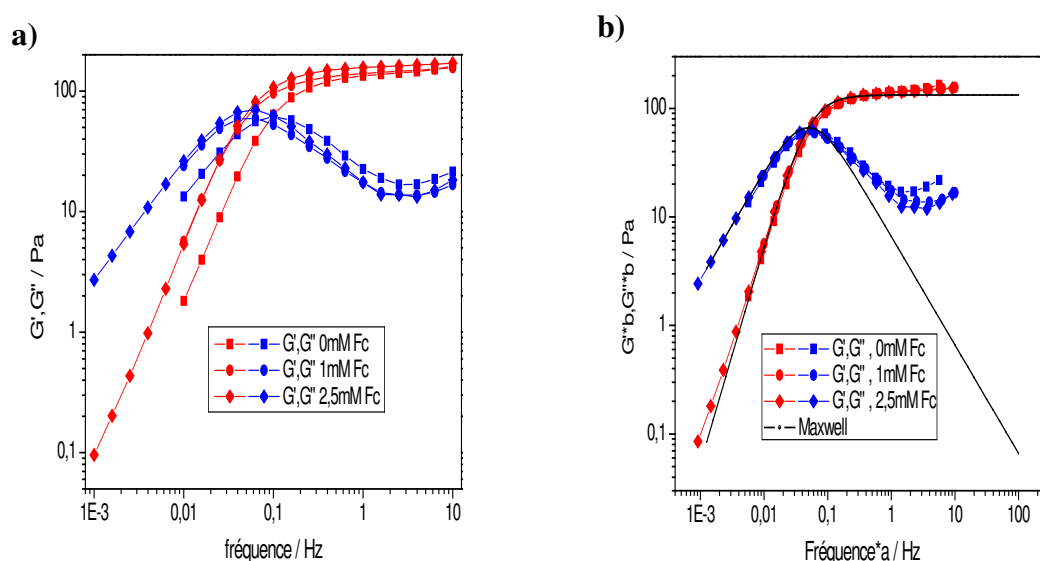


Figure 4.13 : Mesures en dynamique pour une solution à 10% de lécithine+1.75% AC a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes concentrations en ferrocène ; b) Courbe maîtresse de ces mesures avec 1mM de ferrocène comme concentration de référence, à 30°C.

I.2.2 Système avec le CaCl_2

Il est connu que l'addition de cations multivalents à des composés amphiphiles en solution aqueuse, provoque la diminution de la CMC (concentration micellaire critique) et induit la transition de micelles sphériques vers de longues micelles cylindriques. Ces effets ont été facilement expliqués par l'effet des interactions hydrophobes/hydrophiles, mais les interactions électrostatiques sont également connues pour jouer un rôle important [37,38]. Les ions des sels réduisent les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des tensioactifs (diminution de la force de Debye), ce qui facilite la micellisation et la transition vers des micelles cylindriques.

Une étude récente réalisée par Hee-Yong et al.[4] a montré que ces mêmes cations pouvaient induire la formation de micelles inverses cylindriques (Figure 4.14) dont le diamètre varie entre 4 et 6 nm et dont la longueur peut atteindre plusieurs centaines de nm. Il a été montré que les cations s'associent avec la tête polaire des lipides et spécifiquement avec le phosphate négativement chargé [39,40]. Cependant, la formation de micelles inverses de lécithine n'a été observée que dans le cas des métaux alcalino-terreux bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et celui des lanthanides trivalents (La^{3+} , Ce^{3+}) [4].

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à une solution de 4.14% lécithine+0.36% Ca^{2+} . Nous avons pu réaliser l'étude rhéologique en présence et en absence du ferrocène, mais malheureusement l'étude électrochimique n'a pas pu être menée car la solution évoluait au cours du temps. Nous avons observé une séparation de phases un jour après la formation du gel.

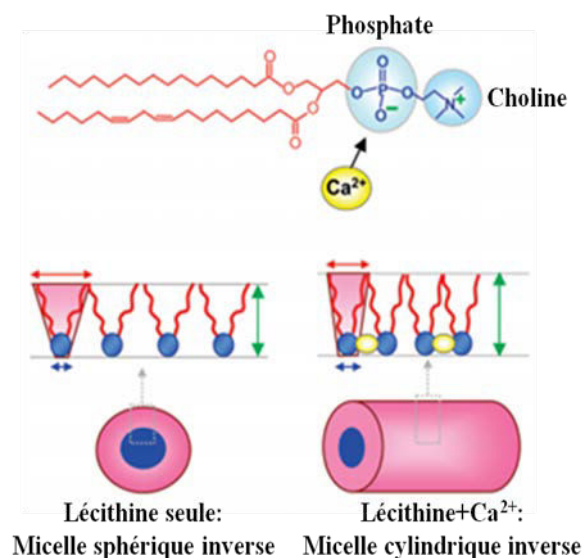


Figure 4.14 : Schéma expliquant le rôle du cation Ca^{2+} dans la formation de micelles inverses de lécithine en milieu organique [4].

I.2.2.1 Etude du comportement viscoélastique

L'étude de l'évolution des modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence (Figure 4.15) a été réalisée dans un premier temps avec une solution de 4.14% lécithine + 0.36% Ca^{2+} à différentes températures.

A basses températures (10 et 20°C), on remarque que l'évolution des deux modules G' et G'' ne dépend quasiment pas de la fréquence. Les deux modules commencent à se rapprocher vers les très basses fréquences et le module élastique G' est toujours supérieur au module visqueux

G'' sur toute la gamme de fréquences étudiée. Cela veut dire que le temps de relaxation du système est très grand. Quand on augmente la température, on voit apparaître une dépendance en fréquence. Aux hautes fréquences le module élastique est au-dessus du module visqueux et à basse fréquence les solutions se comportent comme des liquides. Par ailleurs, en augmentant la température le point de croisement des deux modules se décale vers les hautes fréquences. Il a été possible de construire une courbe maîtresse en utilisant des facteurs de glissement verticaux et horizontaux. Le modèle de Maxwell ne permet pas de décrire le comportement des solutions de lécithine en présence de Ca^{2+} . Le temps de relaxation sera pris dans ce qui suit comme étant l'inverse de la fréquence angulaire au point de croisement des modules élastique et visqueux.

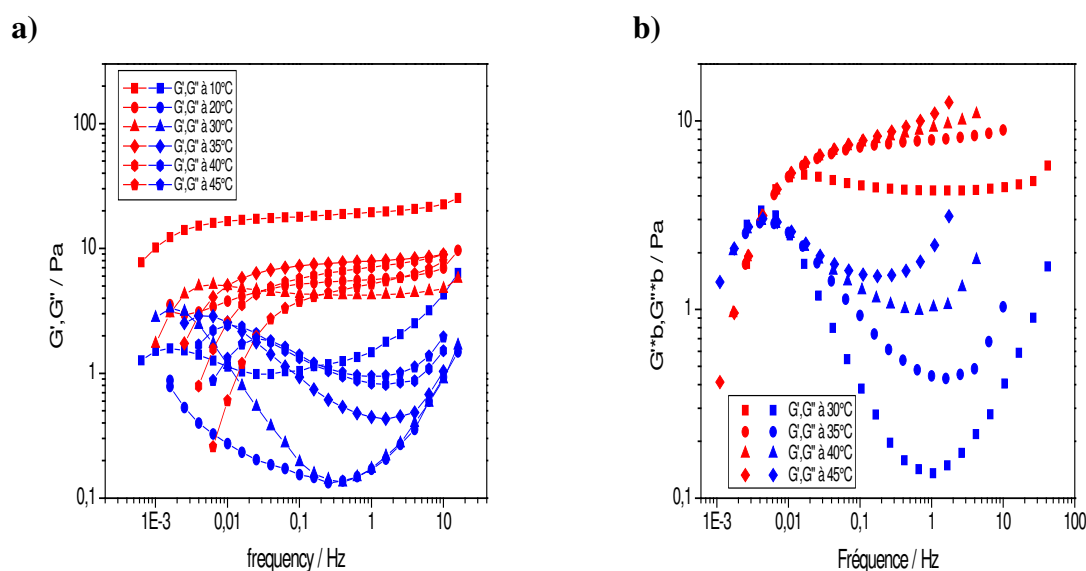


Figure 4.15 : Mesures en dynamique pour une solution à 4.14% lécithine+0.36% Ca^{2+} a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures ; b) Courbe maîtresse de ces mesures avec 30 °C comme température de référence.

La variation du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (Figure 4.16) suit une évolution linéaire décrite par la formule d'Arrhenius (Eq 4.2) ce qui permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation thermique ($E_a=138 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

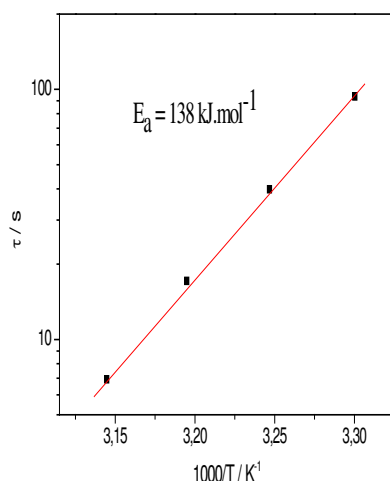


Figure 4.16 : Evolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour une solution de 44.14% lécithine+0.36% Ca²⁺

I.2.2.2 Effet de l'ajout du ferrocène

Afin de pouvoir réaliser les tests d'électrochimie, nous avons ajouté le ferrocène aux solutions de lécithine en présence de calcium.

L'ajout de 2.5 mM Fc aux solutions de 4.14% lécithine + 0.36% Ca²⁺ engendre une diminution de la viscosité (Figure 4.17). Il a déjà été montré [4] pour une solution de 4,14% de lécithine que la viscosité atteint un maximum pour une concentration en Ca²⁺ de 0.2%, puis diminue rapidement et à une concentration en Ca²⁺ de 0.58%, la viscosité de l'échantillon est proche de celle du décane seul.

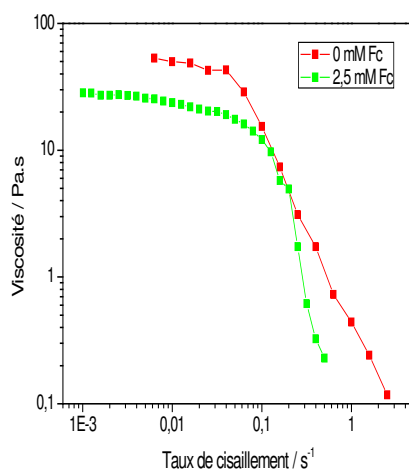


Figure 4.17: Mesure de la viscosité pour des solutions de 4.14% lécithine+ 0.36% Ca²⁺ en absence et en présence de 2.5 mM Fc en fonction du taux de cisaillement à 30 °C.

On remarque dans ce cas que le comportement des solutions sous écoulement est de type rhéofluidifiant alors qu'en présence d'acide citrique les solutions ont un comportement rhéoépaississant. Cela peut être expliqué par la différence de la nature des interactions entre la lécithine et le contre-ion (liaison hydrogène dans le cas de l'acide citrique et attraction électrostatique dans le cas du Ca^{2+}).

Les mesures des modules G' , G'' en fonction de la fréquence (Figure 4.18), montrent une diminution du module et un décalage du point de croisement des deux modules vers des fréquences plus élevées, ce qui s'explique par le fait que le système est plus dynamique.

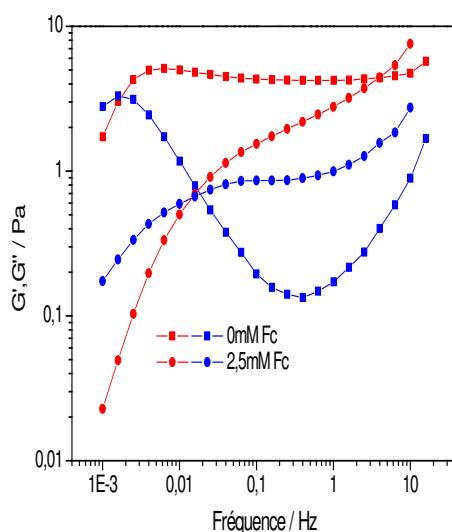


Figure 4.18 : Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence des solutions de 4.14% lécithine+ 0.36% Ca^{2+} en absence et en présence de 2.5 mM Fc en fonction de la fréquence à 30 °C.

Les mesures dynamiques en présence de ferrocène à différentes températures montrent des comportements différents (Figure 4.19) : un comportement quasi élastique à basses températures ($T \leq 20$ °C), un comportement viscoélastique pour une température de 30 °C et un comportement liquide pour 40 °C.

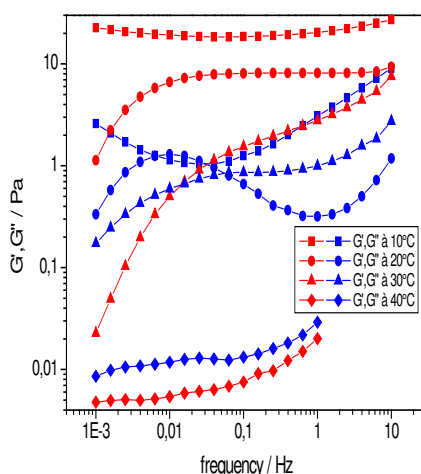


Figure 4.19 : Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence pour une solution de 4.14% lécithine + 0.36% Ca^{2+} + 2.5 mM Fc en fonction du taux de cisaillement, à différentes températures.

I.3 Tests électrochimiques

Afin de vérifier si les solutions de lécithine en présence d'acide citrique sont conductrices, nous avons mesuré le courant en fonction du potentiel avec une vitesse de rotation de l'électrode de 500 tr/min (Figure 4.20). On a utilisé une solution 10% lécithine+1.75% acide citrique +2mM Fc à 30°C. On remarque que la valeur de courant est quasiment nulle sur toute la gamme de fréquences. Les solutions de lécithine en présence d'acide citrique et de ferrocène ne sont hélas pas suffisamment conductrices et de ce fait, les mesures électrochimiques n'ont pas pu être réalisées.

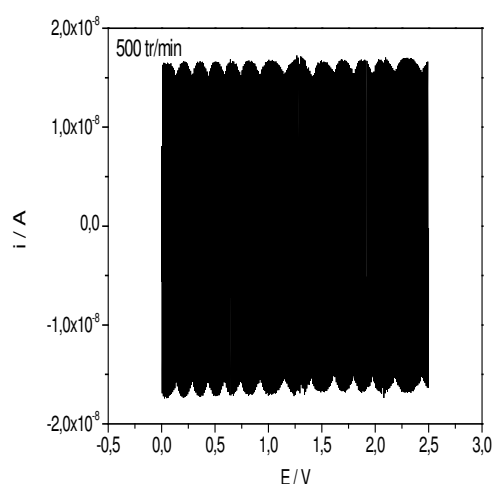


Figure 4.20 : Evolution du courant en fonction du potentiel pour une solution 10% lécithine+1.75% acide citrique +2 mM Fc, à 30 °C.

II. Auto-assemblage d'ionomères dans le toluène

Les ionomères sont des polymères hydrophobes qui contiennent des groupements chargés dont la proportion molaire ne dépasse pas 15%. Ils ont suscité l'intérêt grâce à l'effet des groupements chargés sur leurs propriétés physiques, mécaniques et rhéologiques [41]. On les retrouve dans plusieurs domaines d'application tels que dans les membranes des piles à combustible [42] et dans les fluides de forage [43].

II.1 Synthèse des ionomères

La synthèse des ionomères se déroule en deux étapes [44] : la première consiste en la sulfonation du polystyrène et la deuxième en l'ionisation des groupements sulfonates. Dans ce qui suit, nous présentons l'exemple de l'ionisation en utilisant la soude, tel que nous l'avons réalisé.

a) Préparation de l'agent de sulfonation (acétyle sulfate)

La préparation de l'agent de sulfonation (acétyle sulfate) a été réalisée en mélangeant de l'acide sulfurique pur avec de l'anhydride acétique (Figure 4.21). 7,914 mL (9.77g) de 1,2-dichloroéthane (DCE) ont été mélangés avec 1.526 mL (1.648g) d'anhydride acétique. La solution obtenue a été refroidie avant d'y ajouter 0.56 mL (0,987g) d'acide sulfurique pur.

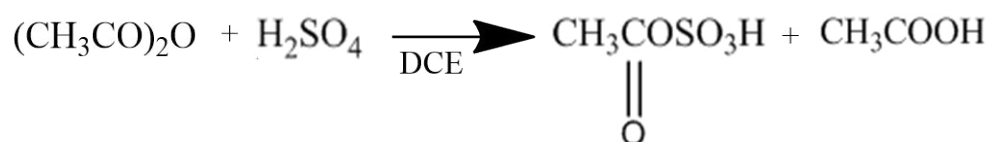


Figure 4.21 : Schéma de réaction de préparation de l'acétyle sulfate

b) Sulfonation du polystyrène

5g de polystyrène ont été dissous dans 23,55 mL (29g) de dichloroéthane. La solution a été chauffée à 50 °C avant d'y ajouter 0,48 mL d'acétyle sulfate (Figure 4.22) puis maintenue sous agitation durant 1h. Par la suite, la réaction a été arrêtée en ajoutant 1,2 mL d'isopropanol.

Afin de récupérer le polymère, on l'a précipité dans du méthanol. Le polymère obtenu a été séché sous vide à 80 °C durant 24h. La masse de polymère obtenue après séchage était de 4,814 g.

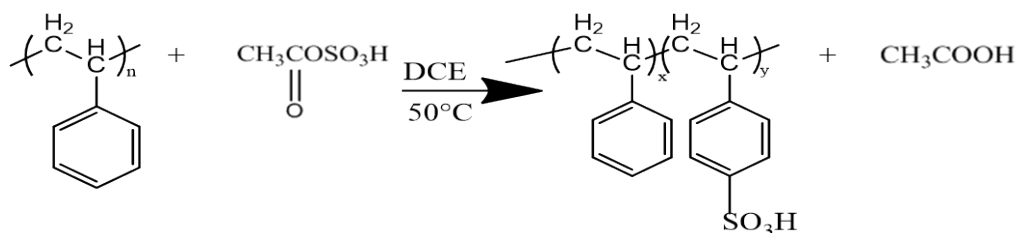


Figure 4.22 : Schéma de réaction de sulfonation du polystyrène

c) Ionisation des polymères sulfonés

Le polymère obtenu a été mis en suspension dans un mélange de 45,76 mL (39,6 g) de toluène+ 2,33 mL (1,3 g) d'éthanol. 1,152 mL de NaOH à 1N ont été ajoutés à la solution. Cette dernière a été maintenue sous agitation durant une nuit (Figure 4.23).

La récupération du polymère a été faite par précipitation dans le méthanol puis séchage sous vide à 80°C durant 24h.

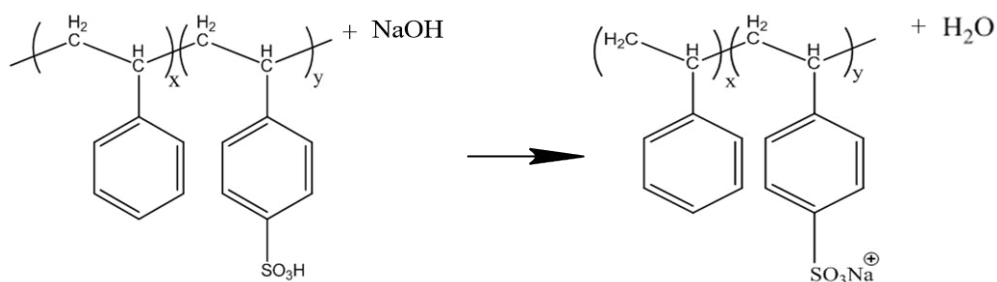


Figure 4.23 : Schéma de réaction de neutralisation du polystyrène sulfonate

Plusieurs polymères ont été synthétisés en utilisant des polystyrènes avec deux masses molaires différentes (103 et 280 kg/mol) déterminées par chromatographie SEC (Figure 4.24) à différents degrés de sulfonation et en utilisant également de l'ammoniac et du tetrabutylammonium dissous dans de l'éthanol à des concentrations de 1N comme agents d'ionisation (Tableau 4.1).

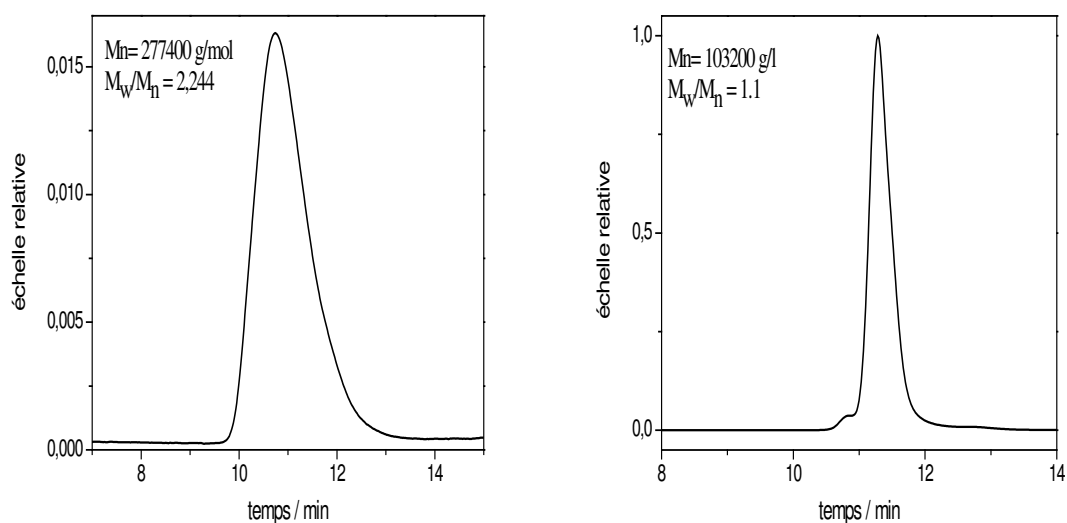


Figure 4.24 : Chromatogrammes SEC dans le THF des deux polystyrènes utilisés.

Tableau 4.1 : Résumé des synthèses des ionomères avec différentes masses molaires, contre-ions et degrés d'ionisation.

| / | Contre-ion | Mw _{PS} (kg/mol) | (Mw/Mn) _{PS} | V _{Acétyle sulfate} (mL) | Sulfonation théorique (%) | Solubilité dans le toluène |
|----|--|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Na ⁺ | 103 | 1.2 | 0.48 | 0.84 | Soluble |
| 2 | | | | 1.152 | 2.53 | |
| 3 | | | | 1.92 | 4.37 | |
| 4 | | 280 | 2.2 | 0.48 | 0.84 | Insoluble |
| 5 | | | | 1.152 | 2.53 | |
| 6 | | | | 1.92 | 4.37 | |
| 7 | | | | 2.66 | 6.08 | |
| 8 | | | | 2.8 | 6.5 | |
| 9 | NH ₃ ⁺ | | | 1.273 | 2.53 | Soluble |
| 10 | N(C ₄ H ₉) ⁺ | | | 1.273 | 2.53 | |

Dans tout ce qui va suivre, on va nommer les ionomères avec le sodium comme contre-ion « PSSNa », avec l'ammonium comme contre-ion « PSSNH₃ », et pour l'ionomère avec le tetrabutylammonium comme contre-ion « PSSNC₄H₉ ».

II.2 Effet de la modification chimique du polystyrène

Afin d'étudier l'effet de la modification chimique sur le polystyrène, on a mesuré la viscosité relative des solutions de polystyrène et du PSSNa avec un degré de sulfonation de 2.53% avec la même masse molaire (280 kg/mol) à différentes concentrations (Figure 4.25). Dans le cas du polystyrène, la viscosité augmente exponentiellement en fonction de la concentration mais on n'observe pas d'influence de la température. Par contre, dans le cas des polystyrènes sulfonés l'effet de la température est bien visible. Par ailleurs, à faibles concentrations en ionomère, on remarque une viscosité qui se rapproche de celle du toluène et dès que l'on augmente la concentration la viscosité augmente brutalement de plusieurs ordres de grandeur, ce qui prouve leur caractère associatif. Au point d'inflexion, on peut déterminer la concentration de percolation de l'ionomère. Il apparaît clairement que la concentration de percolation augmente en augmentant la température.

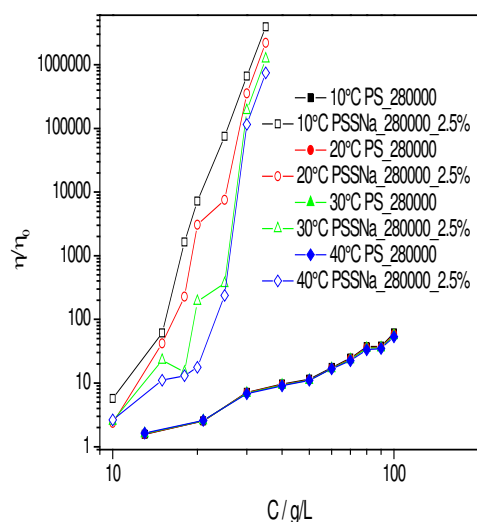


Figure 4.25 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration pour des solutions de polystyrène et de PSSNa avec un degré de sulfonation de 2.53% avec la même masse molaire (280 Kg/mol) à différentes températures.

II.3 Effet de la masse molaire

Cette étude ayant été réalisée avec deux valeurs différentes de masse molaire du polystyrène (103 et 280 kg/mol), nous avons rapporté sur la Figure 4.26 les mesures de viscosité obtenues au même degré d'ionisation. On remarque une augmentation de la viscosité en augmentant la masse molaire quel que soit le degré d'ionisation considéré.

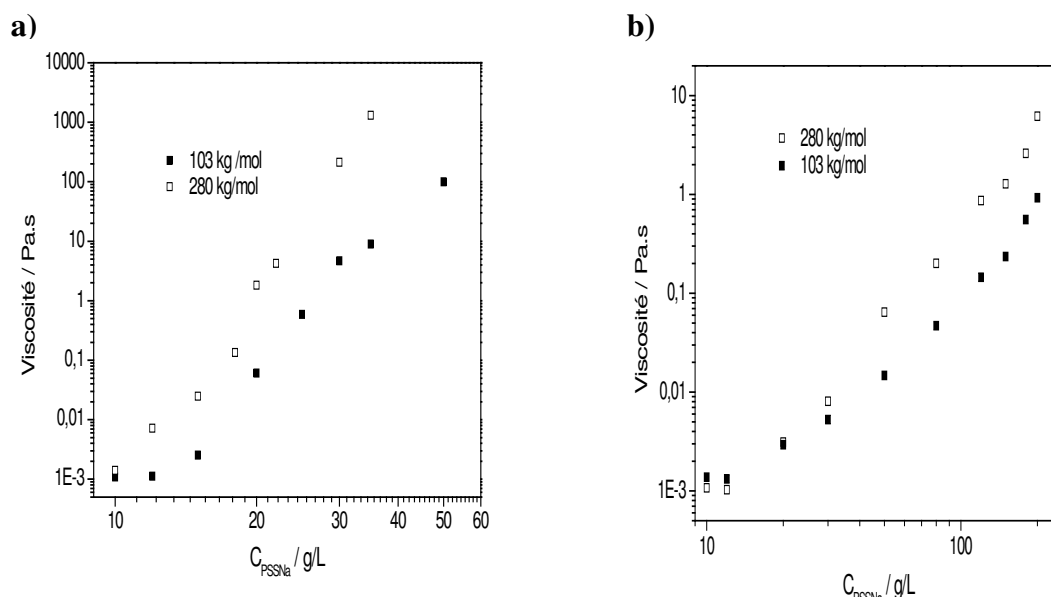


Figure 4.26 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration des ionomères avec différentes masses molaires avec un degré d'ionisation de a) 2.53% et b) 0.84%, à 20°C.

II.4 Effet du degré d'ionisation

Les deux ionomères de masse molaire différente (103 et 280 kg/mol) ont été étudiés à différents degrés d'ionisations (Figure 4.27).

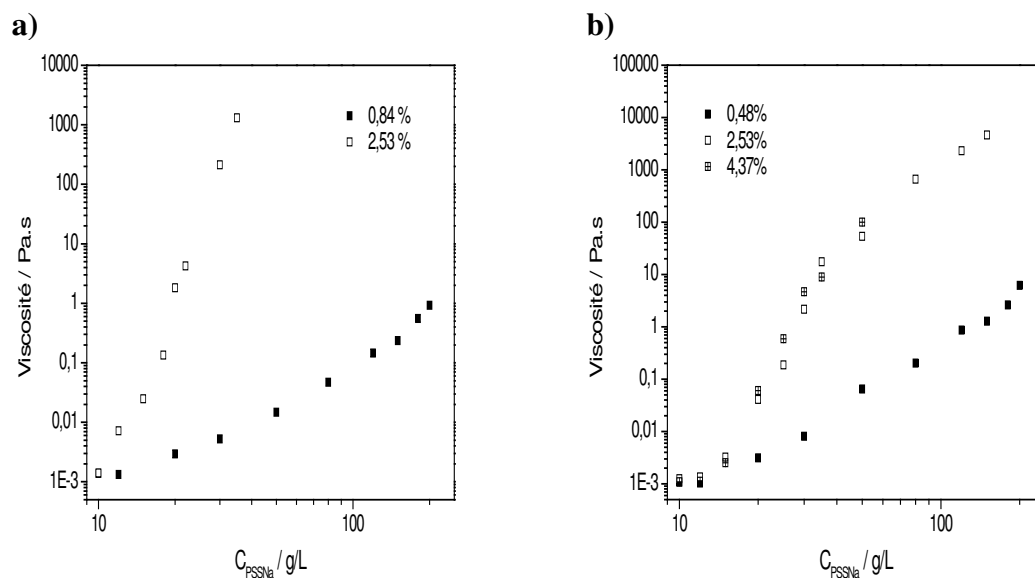


Figure 4.27 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration des ionomères avec différents degrés d'ionisation avec des polymères de masse molaire de a) 280 kg/mol et b) 103 kg/mol, à 20 °C.

On montre clairement l'effet du degré d'ionisation sur la viscosité des solutions ainsi préparées. En effet, une nette augmentation de la viscosité est enregistrée notamment pour l'ionomère de masse molaire égale à 280 kg/mol.

Il a été relaté que les mesures de viscosité des ionomères dans des solvants apolaires ou de faible polarité, suggèrent que les interactions intramoléculaires dominent à basses concentrations, alors que les interactions intermoléculaires dominent à hautes concentrations [45]. Aussi, il est bien admis que l'effet de viscosité des polyélectrolytes (polyélectrolyte/eau ou ionomères/solvant apolaire) est dû à l'attraction intramoléculaire entre les ions dans la chaîne polymère [44,46-48].

Hara et al [49], ont étudié les propriétés rhéologiques des solutions de PSSNa en fonction de la masse molaire et du degré d'ionisation, dans le THF. Pour des ionomères de haut poids moléculaire, ils ont remarqué une diminution de la viscosité intrinsèque (égale à la valeur de l'intersection avec l'axe des 'y' de la droite qui décrit la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère) en augmentant le degré d'ionisation et une domination des interactions intermoléculaires aux hautes concentrations, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. Pour les polymères de faible poids moléculaire, ils n'ont pas observé une grande différence de viscosité des solutions en augmentant le degré d'ionisation.

II. 5 Effet du contre-ion

Afin d'étudier l'effet du contre-ion, nous avons synthétisé différents ionomères avec le même degré d'ionisation et avons neutralisé le polystyrène sulfonate avec différentes bases. L'étude de la viscosité en fonction de la concentration des ionomères (Figure 4.28) montre que la concentration de percolation diminue lorsque la taille du contre-ion diminue. Plus grande est la taille du contre-ion moins il y a d'interactions entre les ionomères. Le même effet a été remarqué pour le polydiméthyl siloxane (PDMS) avec différents contre-ions [50], et lorsque le cation Na^+ dans des polystyrènes sulfonates a été remplacé par des cations de type ammonium quaternaire [51]. Ces polystyrènes sulfonés ont montré à l'état fondu un temps de relaxation plus court que celui observé dans le cas des ionomères avec le sodium comme contre-ion. Vraisemblablement cela serait dû au fait que les paires d'ions du sodium sulfonate sont plus petites et s'associent plus fortement que celles basées sur de plus gros contre-ions.

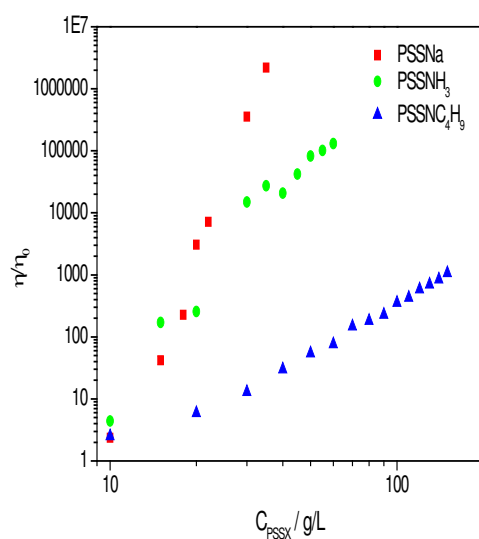


Figure 4.28 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration en ionomères avec différents contre-ions, à 20 °C.

II. 6 Etude du comportement rhéologique

II. 6.1 Comportement sous écoulement

Afin d'étudier le comportement des solutions d'ionomères sous écoulement, deux solutions ont été sélectionnées: la première avec une concentration de 35 g/L de PSSNa et la deuxième à 50 g/L de PSSNH₃ (Figure 4.29). Le comportement des deux solutions est similaire. Les solutions d'ionomères sont rhéoépaississantes.

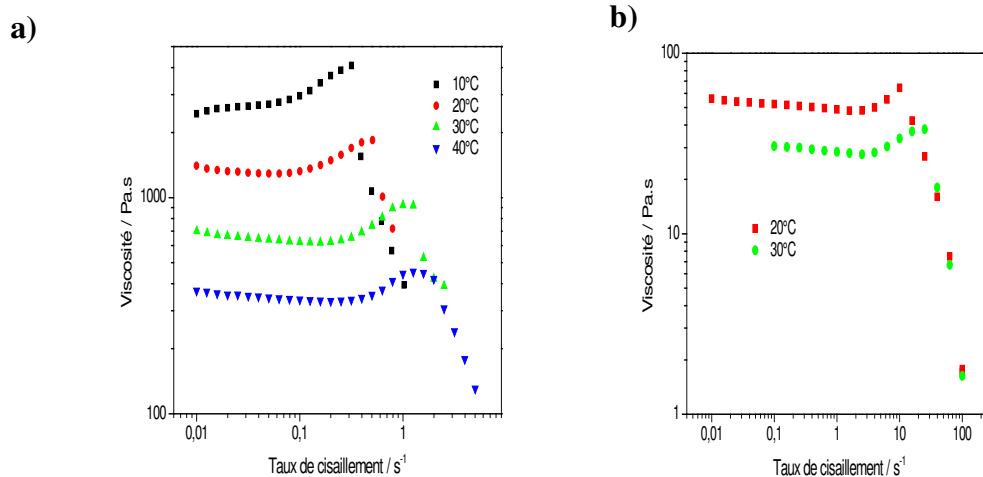


Figure 4.29 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des solutions a) 35 g/L PSSNa, b) 50 g/L PSSNH₃, à différentes températures.

L'évolution de la viscosité des ionomères en fonction du taux de cisaillement dépend de la concentration, du contre-ion utilisé, de la masse molaire, de la polarité du solvant et de la température.

Broze et al. [52] ont observé le rhéoépaississement des solutions de α,ω -Mg²⁺dicarboxylato-polybutadiène (PBD) dans la dècaline. Un effet similaire a aussi été observé pour des solutions des copolymères solubles en milieux organiques composés d'éthylène-propylène-diènomère (EPDM) sulfoné et styrene-4-vinyl pyridine (PSVP)[53]. Maus et al [54], ont observé le même comportement rhéologique pour des solutions de polymère halatotéléchéliques (HTPs) en solvants apolaires.

Plusieurs théories ont été proposées afin d'expliquer ce comportement rhéoépaississant. Broze et al. [52] ont suggéré que le rhéoépaississement été relié au caractère dynamique des agrègats ioniques et au changement de la nature des associations des agrègats sous cisaillement. Tant et Wilkes [55] ont expliqué ce comportement par l'enchevêtrement des associations d'ionomères sous cisaillement, tandis que Witten et Cohen [56] ont suggéré que le cisaillement provoquait l'élongation des chaines de polymères et l'augmentation de la concentration des associations intermoléculaires.

II. 6.2 Etude du comportement viscoélastique

II. 6.2.1 Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'évolution des deux modules G' (élastique) et G'' (visqueux) en fonction de la fréquence, nous avons réalisé les tests avec les mêmes conditions que ci-dessus (Figure 4.30).

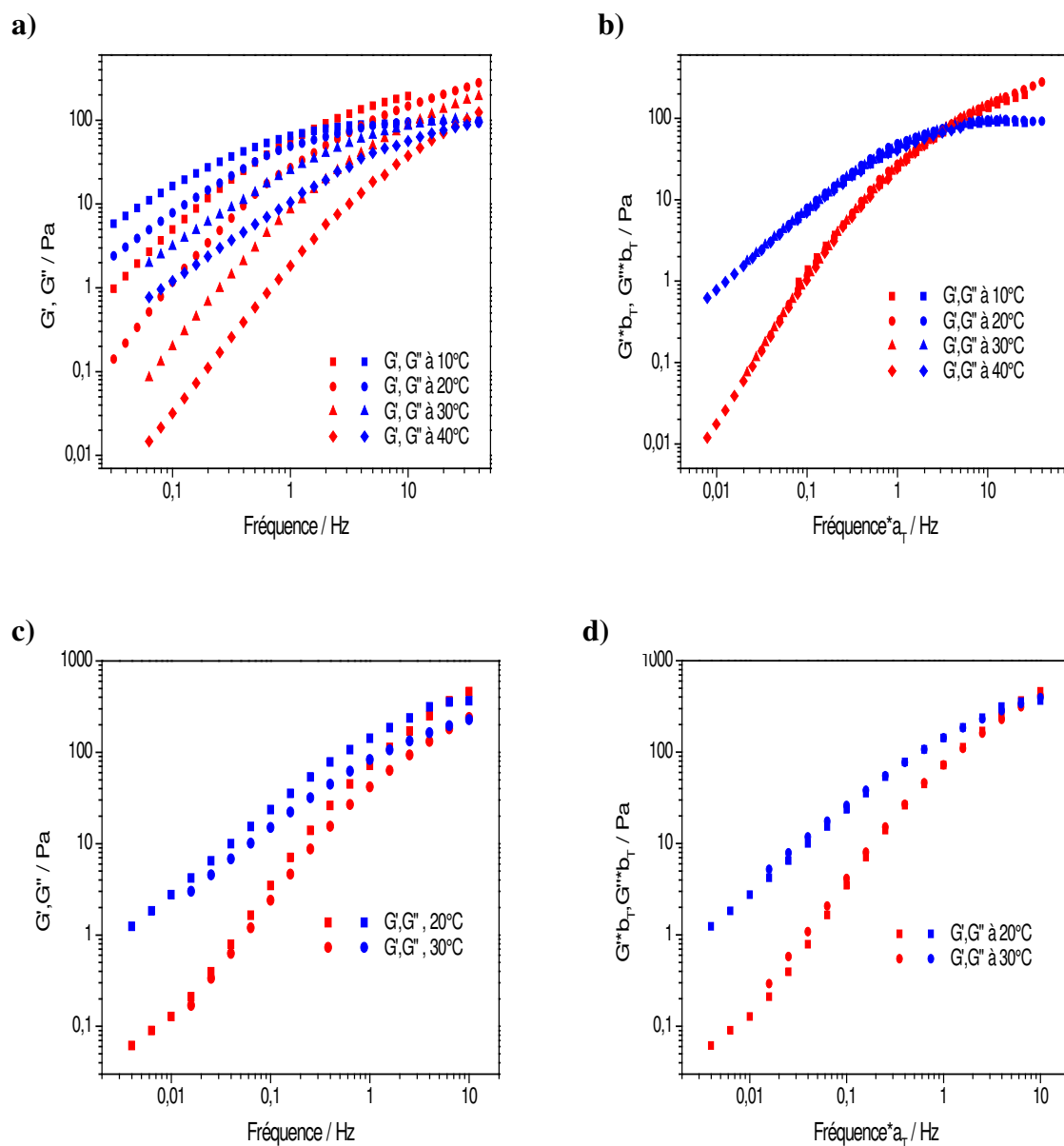


Figure 4.30 : Mesures en dynamique pour des solutions de (a),b) 35 g/L PSSNa et (c),d) 50 g/L PSSNH₃ : (a),c) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence, (b),d) Courbes maitresses des mesures précédentes avec 20°C comme température de référence.

On montre clairement que le comportement des solutions de PSSNa et PSSNH₃ aux différentes températures est viscoélastique. Aux hautes fréquences, le module élastique est supérieur au module visqueux, alors qu'aux basses fréquences le module visqueux est supérieur au module élastique. Le point de croisement des deux modules se décale vers des fréquences plus élevées en augmentant la température. Nous avons tracé la variation du temps de relaxation en fonction de la température (Figure 4.31). L'évolution suit une loi

exponentielle, ce qui nous a permis de calculer l'énergie d'activation qui vaut 72 kJ/mol pour la solution de PSSNa à 35 g/L.

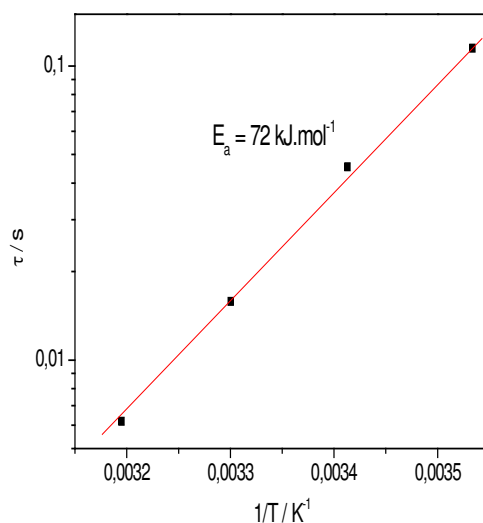


Figure 4.31 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la température pour une solution de 35 g/L PSSNa .

Le caractère viscoélastique des solutions d'ionomères a déjà été observé dans des études antérieures. Broze et al. [57] ont trouvé que le comportement dynamique de solutions concentrées de polymère halatotélechélique (HTP) en solvant apolaire dépendait fortement du cation utilisé pour neutraliser les groupements ioniques. Tant et al. [58-61] ont étudié le comportement viscoélastique de solutions diluées et semi-diluées dans la décaline d'ionomères polyisobutylène (PIB) sulfoné linéaires et étoiles. Ils ont conclu que le caractère dynamique des solutions dépendait fortement du type du contre-ion, de la masse molaire et du type de fonctionnalisation (polymère linéaire, bifonctionnalisé ou trifonctionnalisé).

II.6.2.2 Effet de la concentration

Afin d'étudier l'influence de la concentration des ionomères, nous avons réalisé la même série de mesures que précédemment en présence de différentes concentrations en PSSNa (entre 30 et 55 g/L). Pour chacune des concentrations on a construit une courbe maîtresse en température (Figure 4.32).

Nous avons aussi fait l'étude sur des solutions de PSSNH₃ avec des concentrations allant de 15 à 60 g/L et avons construit une courbe maîtresse en concentration (Figure 4.33).

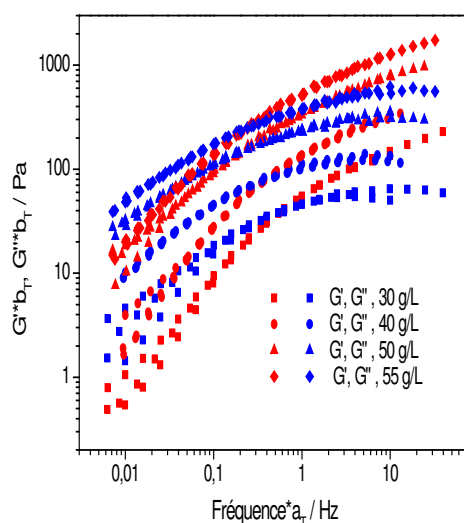


Figure 4.32 : Superposition des courbes maîtresses en température des dépendances en fréquence des modules G' , G'' pour différentes concentrations de PSSNa, avec $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ comme température de référence pour chaque concentration.

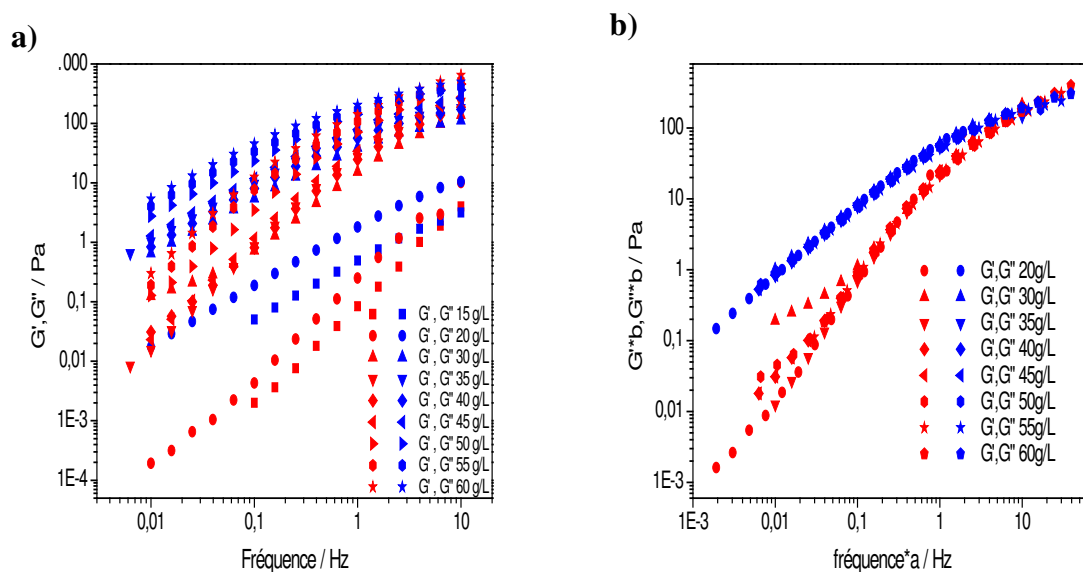


Figure 4.33 : Mesures en dynamique pour des solutions de PSSNH₃ : a) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence, b) Courbes maîtresses avec 30 g/L comme concentration de référence, à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

On constate que pour toutes les concentrations d'ionomères étudiées, le comportement viscoélastique est observé. En outre, on remarque une augmentation du module en augmentant la concentration ainsi qu'une faible variation du point de croisement des deux modules élastique et visqueux vers des fréquences plus basses (Figure 4.34).

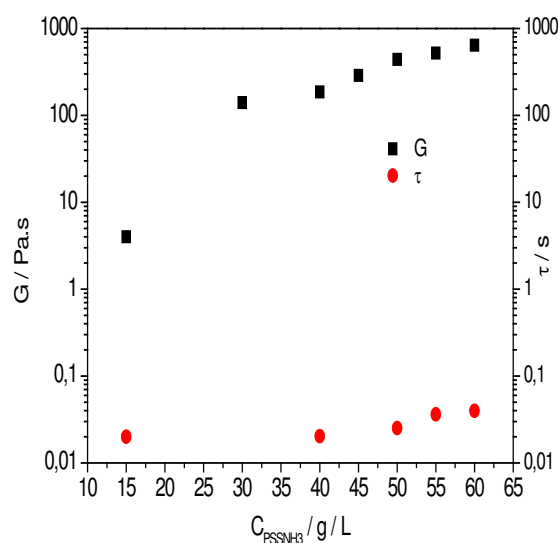


Figure 4.34 : Evolution du module et du temps de relaxation pour des solutions à différentes concentrations de PSSNH₃, à 20 °C.

II. 7 Effets de l'ajout d'un liquide ionique à des solutions d'ionomères dans le toluène

Afin de pouvoir réaliser les tests électrochimiques sur ces systèmes, nous avons eu recours à un liquide ionique afin de diminuer la chute ohmique comme cela a été précédemment explicité dans la problématique. Dans ce travail, nous avons utilisé le trihexyl(tetradecyl) phosphonium hexafluorophosphate, couramment appelé Cyphos110, comme électrolyte support [1].

II.7.1 Effet sur la viscosité

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100 °C, température d'ébullition de l'eau pure. Ces composés sont constitués d'un cation le plus souvent organique associé à un anion organique ou inorganique.

L'ajout de liquide ionique à des solutions d'ionomère diminue la viscosité des solutions de plusieurs décades jusqu'à une concentration critique en liquide ionique où l'on remarque une séparation de phases (Figure 4.35).

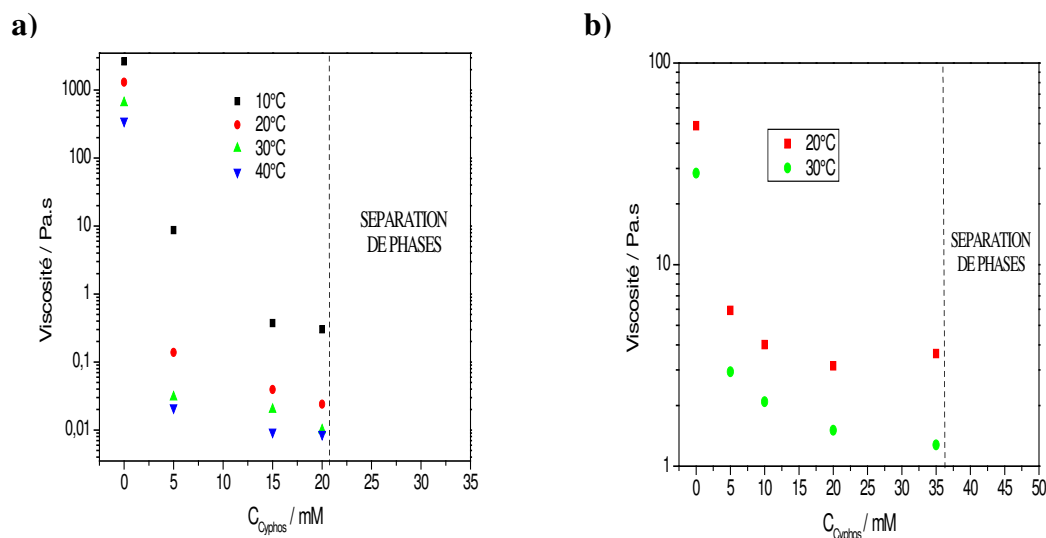


Figure 4.35 : Evolution de la viscosité de solutions de a) 35 g/L de PSSNa, b) 50 g/L de PSSNH₃, en fonction de la concentration du Cyphos110, à différentes températures.

L'effet de l'ajout du liquide ionique est comparable à celui de l'ajout d'eau. La présence de petites quantités d'eau diminue la force des associations et l'amplitude du rhéoépaississement. Nous avons observé le même phénomène en présence du liquide ionique (Figure 4.36). Les deux modèles d'étirement non-gaussien [5,60] et le modèle du mécanisme d'inter-agrégation [61] ont prédit la diminution du rhéoépaississement avec la diminution de la force d'association.

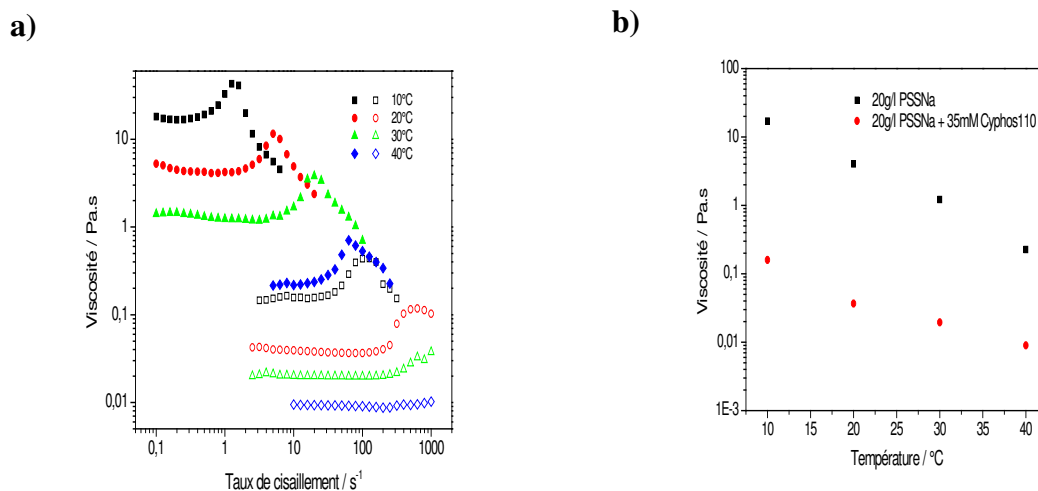


Figure 4.36 : a) Evolution de la viscosité de solutions de 20 g/L de PSSNa en absence (symboles pleins) et en présence de 35mM de Cyphos (symboles vides) en fonction du taux de cisaillement à différentes températures b) Evolution de la viscosité de solutions de 20 g/L de PSSNa en absence et en présence de 35mM Cyphos110 à différentes températures.

Bhargava et Cooper [62] ont montré que l'addition de petites quantités d'eau hydratant les groupements ioniques, ce qui réduit le nombre et la force des associations intra et intermoléculaires. L'amplitude du rhéoépaississement diminue et l'apparition de ce comportement se produit à des taux de cisaillement plus élevés, en augmentant la quantité d'eau dans le système [63].

II.7.2 Effet sur la viscoélasticité

Après avoir étudié l'effet de l'ajout du Cyphos110 sur la viscosité des solutions d'ionomères, on peut prédire un effet similaire sur la viscoélasticité. Afin de le vérifier, nous avons réalisé des mesures en dynamique. La variation des modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence pour une solution de 50 g/L de PSSNH₃ à différentes concentrations de Cyphos110 et ce, à une température de 30 °C est présentée sur la Figure 4.37 où l'on a également représenté la courbe maîtresse correspondante à 5 mM en Cyphos 110 comme concentration de référence et à 20 °C.

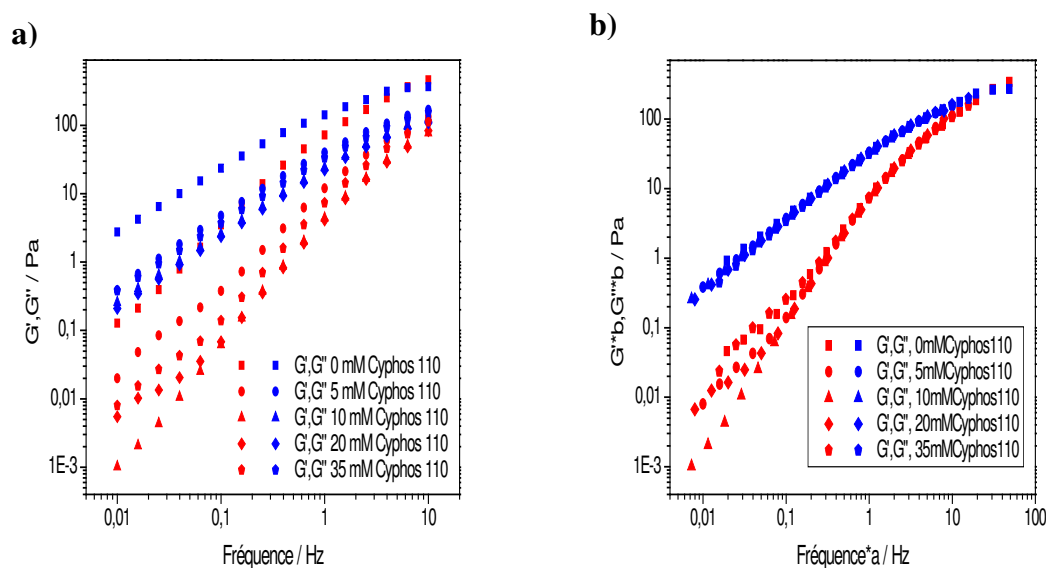


Figure 4.37 : Mesures en dynamique pour des solutions de 50 g/L PSSNH₃ à différentes concentrations de Cyphos110: a) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence, b) Courbes maîtresses des mesures précédentes avec 5 mM Cyphos110 comme concentration de référence, à 20 °C

On remarque que l'ajout du Cyphos110 provoque une diminution du module et un déplacement du point de croisement des deux modules élastiques et visqueux vers des fréquences plus élevées. L'explication qui peut être avancée est que plus on augmente la

concentration de Cyphos110 plus les charges qui se trouvent sur l'ionomère sont écartées, ce qui provoque une baisse de la viscosité jusqu'à avoir séparation de phases.

Le même comportement a été observé par Bhargava et Cooper [64] dans leur étude concernant l'effet de l'eau sur le comportement d'ionomères téléchéliques en solvant apolaire. Cela a été attribué à la plastification des agrégats ioniques, ce qui réduit le nombre de chaînes élastiquement actives, ou qu'il y aurait un réarrangement du réseau, créant ainsi moins de chaînes chargées. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons mesuré la quantité d'eau contenue dans les solutions de Cyphos110.

II.7.3 Vérification de la présence d'eau dans les solutions de liquide ionique

Afin d'écartier l'hypothèse de la présence d'eau dans les solutions d'ionomères, nous avons réalisé des expériences dites de Karl Fischer. Son principe est basé sur l'oxydation du dioxyde de soufre en présence de l'eau (Equation 4.5).



On a ainsi pu mesurer la quantité d'eau dans les solutions contenant le Cyphos110 à différentes concentrations dans le toluène (Figure 4.38). On remarque que la concentration de l'eau est d'environ 260 ppm et ne dépend pas de la concentration de Cyphos110 et peut correspondre à une saturation du liquide ionique en eau. Les effets observés sur la diminution de la viscosité des solutions d'ionomères ont bien la conséquence de la seule présence du liquide ionique.

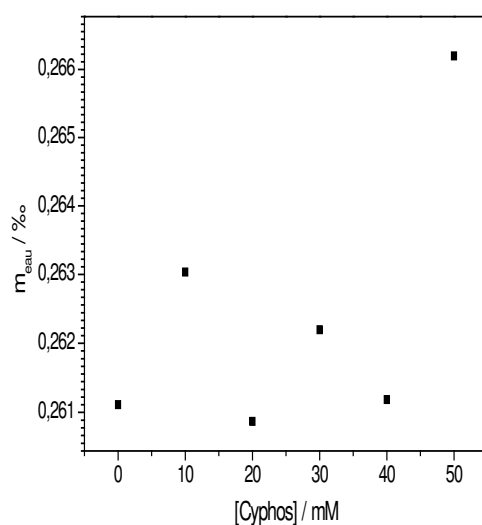


Figure 4.38 : Mesures de la quantité d'eau dans des solutions à différentes concentrations de Cyphos110, dans le toluène.

II.8 Influence de l'ajout du ferrocène aux solutions d'ionomères en présence du liquide ionique

Après avoir étudié l'effet du liquide ionique qui est utilisé dans notre étude comme électrolyte support, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'ajout du ferrocène qui joue le rôle du traceur électrochimique sur le comportement rhéologique des solutions d'ionomères.

On remarque dans un premier temps la diminution de la viscosité des solutions, ce qui peut être expliqué par l'agrégation intramoléculaire des ionomères en présence de ferrocène. En augmentant la concentration de ce dernier, les agrégats intramoléculaires s'associent à leur tour en intermoléculaire, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. Les résultats obtenus sont présentés sur Figure 4.39.

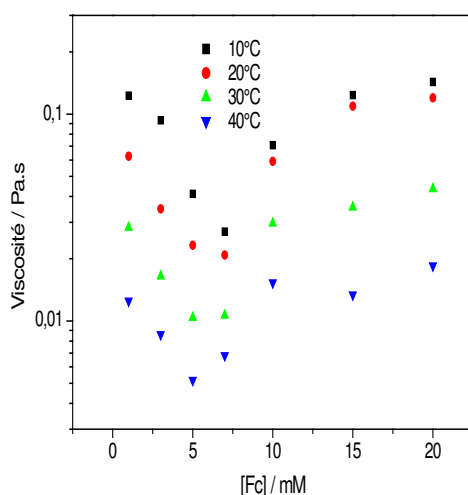


Figure 4.39 : Mesures de la viscosité de solutions de 20 g/L de PSSNa à différentes concentrations de ferrocène, pour différentes températures.

II.9 Influence du mélange de solvants sur le comportement rhéologique des solutions d'ionomères

Il a déjà été montré que le changement de solvant ou de la composition du solvant (quand un mélange de solvants est utilisé) donne des valeurs différentes du courant limite pour la même concentration d'espèces électroactives [45,47]. Il a aussi été montré une augmentation du courant de diffusion mesuré avec une microélectrode, après l'ajout de DMF à des solutions préparées dans le toluène [63].

Dans cette partie, nous avons étudié des solutions de PSSNa dans un mélange de toluène et de DMF.

II.9.1 Effets sur la viscosité

Pour effectuer cette étude, nous avons dissout du PSSNa à une concentration assez élevée (140 g/L) dans un mélange 95% Toluène + 5% DMF et avons fait varier la température entre 10 et 40°C. La variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement est illustrée sur la Figure 4.40. On constate la diminution de la viscosité en comparaison à celle obtenue dans le toluène seul, la perte du caractère rhéoépaississant ainsi que l'augmentation de la viscosité en augmentant la température.

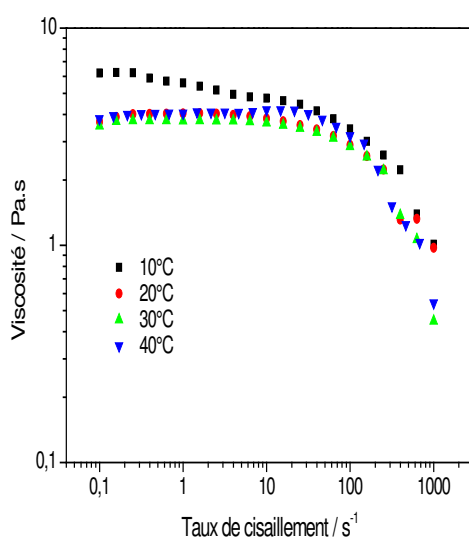


Figure 4.40 : Mesures de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une solution à 140g/L de PSSNa dans un mélange de 95% Toluène + 5% DMF, à différentes températures.

Ce comportement inhabituel de la variation de la viscosité en fonction de la température a déjà été observé pour des solutions d'ionomères, dans des solvants apolaires contenant de petites quantités de solvants polaires [64-66]. Par ailleurs, la diminution de la viscosité en présence d'un co-solvant polaire a été attribuée à la solvation des domaines ioniques, ce qui va se traduire par la rupture des agrégats.

Typiquement, la viscosité de fluides simples, comme les polymères en solution, diminue en augmentant la température. Lundberg et Makowski [65] ont observé que la viscosité d'ionomères dans un mélange de solvants peut augmenter avec la température. Ils ont interprété ce comportement en utilisant l'équilibre suivant :



Alcool+ agrégats des groupements sulfonate (Hautes températures) \longleftrightarrow Groupements sulfonate solvatés (Basses températures)

L'agrégation des groupements sulfonate (côté gauche de l'équation) est favorisée à haute température alors que la formation des espèces solvatées (côté droit de l'équation) est favorisée à basse température. Les auteurs admettent qu'ils simplifient excessivement le phénomène en ne tenant pas compte de l'effet du solvant organique et du squelette du polymère. Si l'on continue à augmenter la température, la force ionique des agrégats diminue et la viscosité diminue à son tour. Des comportements semblables ont été aussi observés par Mirsa et Mandal [68].

Maus et al. [69] ont constaté que la présence de petites quantités d'un co-solvant polaire, affecte le comportement rhéoépaississant des solutions d'ionomères. En ajoutant 0.25% en masse d'octadécanol à des solutions de polystyrène carboxy-téléchélique neutralisé avec du magnésium, la viscosité diminue fortement et le taux de cisaillement critique auquel on observe l'apparition du rhéoépaississement se déplace vers des taux de cisaillement plus élevés. Peiffer et al. [62] ont quant à eux observé que le rhéoépaississement disparaît complètement quand des alcools de faibles masses molaires sont ajoutés à des solutions d'ionomères dans le xylène.

II.9.2 Effets sur la viscoélasticité

Les mesures des modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence (Figure 4.41) ont été réalisées avec la même solution et dans les mêmes conditions que dans l'étude précédente.

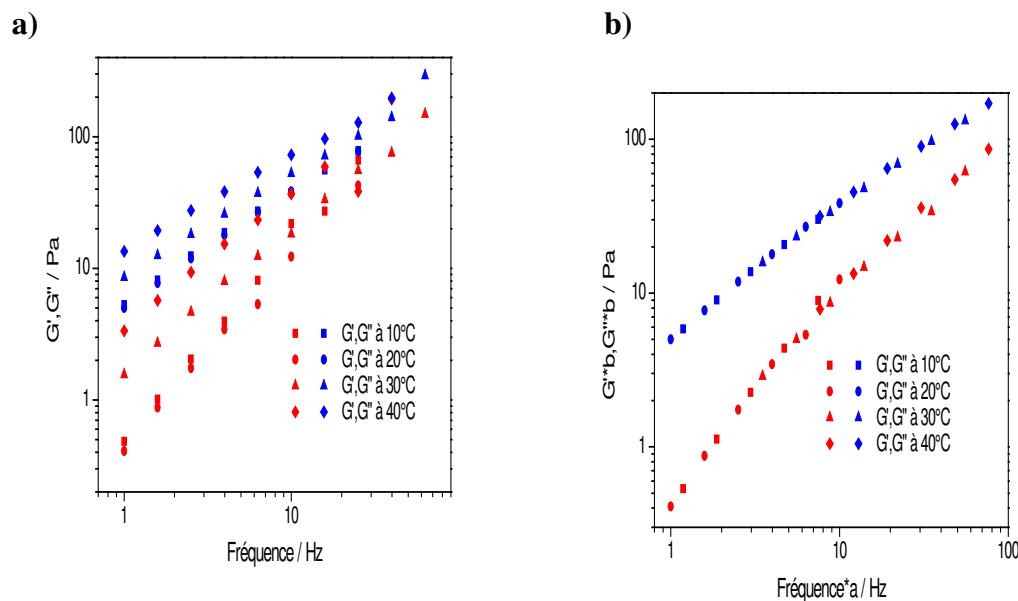


Figure 4.41 : Mesures en dynamique pour des solutions de 140 g/L PSSNa dans une solution de 95% Toluène +5 % DMF a) Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence, b) Courbe maîtresse des mesures précédentes avec 20 °C comme température référence.

On remarque que le module visqueux est supérieur au module élastique sur toute la gamme de fréquences étudiée. On constate aussi que les modules augmentent en augmentant la température, ce qui est en accord avec les résultats trouvés précédemment.

II.10 Tests électrochimiques

Aussi bien les mesures du courant en fonction du potentiel (Figure 4.42), que les mesures d'impédance électrochimique (non présentées ici), montrent que les solutions d'ionomères en présence de liquide ionique ne sont pas suffisamment conductrices.

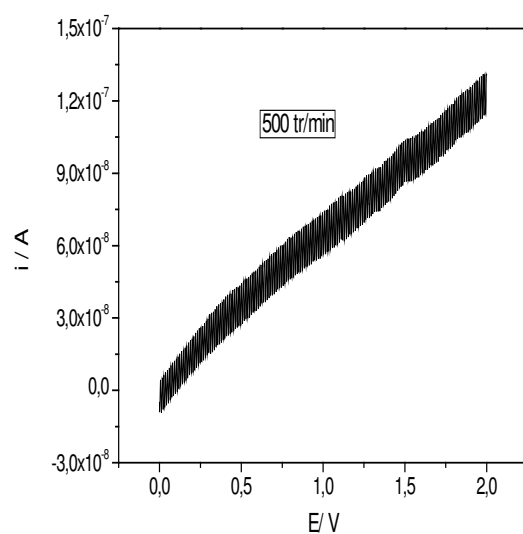


Figure 4.42 : Evolution du courant en fonction du potentiel pour une solution 35 g/L de PSSNa+20 mM Cyphos110+ 2 mM Fe, à 30 °C.

En effet, les mesures du courant en fonction du potentiel, indiquent des valeurs de courant presque nulles sur toute la gamme de potentiel balayée.

De ce fait, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser l'étude escomptée. Il faudrait tester d'autres liquides ioniques capables d'améliorer considérablement la conductivité du milieu.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à plusieurs composés liposolubles dans différents milieux pouvant simuler les milieux pétroliers. Nous nous sommes intéressés à leur comportement rhéologique afin de vérifier s'ils possèdent les caractéristiques de viscoélasticité propres aux solutions réductrices de frottement hydrodynamique.

Les résultats sur les différents systèmes se résument comme suit :

- La viscosité de la lécithine augmente en augmentant la concentration d'acide citrique. Le caractère viscoélastique de ces mélanges a été mis en évidence en utilisant les mesures oscillatoires. Le caractère Maxwellien des solutions est toujours vérifié en fonction de la concentration d'acide citrique ou de la température. Les solutions de lécithine en présence de Ca^{2+} ne sont pas stables au cours du temps. Une séparation de phase apparaît assez rapidement après la préparation des solutions.
- Nous avons pu synthétiser plusieurs ionomères avec différentes masses molaires, degrés d'ionisation et contres-ions. Nous avons mis en évidence le caractère anisotrope de ces solutions, en utilisant un analyseur polariseur croisé ainsi que le caractère rhéoépaississant et viscoélastique. L'ajout du liquide ionique (Cyphos110) réduit l'agrégation du système, ce qui se traduit par une baisse de la viscosité et la perte du comportement viscoélastique des solutions.

Malheureusement, les mesures électrochimiques n'ont pas pu être réalisées sur les deux systèmes organiques choisis à cause d'une chute ohmique trop importante.

Références bibliographiques

- [1]: K. Aoudia, N. Brinis, L. Chaal, B. Saidani, L. Benyahia, C. Chassenieux, C. Deslouis, Electrochemical characterization of viscoelastic solutions of supramolecular polymers in phosphonium-based ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 744, 101–109, 2015.
- [2]: N. Brinis, K. Aoudia, L. Chaal, B. Saidani, C. Deslouis, Heterogeneous electron transfer and diffusivities of ferrocène/ferrocenium couple in toluene/phosphonium-based ionic liquid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 692, 46–52, 2013.
- [3]: N. W. Duffy, A. M. Bond, Macroelectrode voltammetry in toluene using a phosphonium–phosphate ionic liquid as the supporting electrolyte, *Electrochemistry Communications*, 8, 892–898, 2006
- [4]: L. Hee-Young, K.K. Diehn, S.W. Ko, S. H. Tung, R. Raghavan, Can Simple Salts Influence Self-Assembly in Oil? Multivalent Cations as Efficient Gelators of Lecithin Organosols, *Langmuir*, 26, 17, 13831–13838, 2010.
- [5]: S.H. Tung, Y. Huang, R. Raghavan, Contrasting Effects of Temperature on the Rheology of Normal and Reverse Wormlike Micelles, *Langmuir*, 23, 372–376, 2007.
- [6]: M.D. Geraldo, M.I. Montenegro, L. Slevin, D. Pletcher, A microelectrode study of the reduction of phenyl-substituted ethenes in toluene/dimethylformamide mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 105, 3182–3186, 2001.
- [7]: K. Winkler, A. De Bettencourt-Dias, A.L. Balch, Charging processes in electroactive C60/Pd films: effect of solvent and supporting electrolyte, *Chem. Mater.*, 11, 2265–2273, 1999.
- [8]: Y.A. Shchipunov, Lecithin organogels: A micellar system with unique properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 183, 541–554, 2001.
- [9]: R. Scartazzini, P.L. Luisi, Organogels from lecithin, *J. Phys. Chem.* 92, 829–833, 1988.
- [10]: P.L. Luisi, R. Scartazzini, G. Haering, P. Schurtenberger, Organogels from water-in-oil microemulsions, *Colloid Polym. Sci.*, 268, 356–374, 1990.
- [11]: Y.A. Shchipunov, E.V. Shumilina, Lecithin bridging by hydrogen bonds in the organogel, *Mater. Sci. Eng. C*, 3, 43–50, 1995.
- [12]: P. Schurtenberger, L. J. Magid, P. Penfold, R. Heenan, Shear aligned lecithin reverse micelles: a small-angle neutron scattering study of the anomalous water-induced micellar growth, *Langmuir*, 6, 1800–1803, 1990.

- [13]: Y. A. Shchipunov, E.V. Shumilina, W. Ulbricht, H. Hoffmann, The Branching of Reversed Polymer-like Micelles of Lecithin by Sugar-Containing Surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 211, 1, 81-88, 1999, .
- [14]: W. M. Winslow, Induced fibrillation of suspensions, *J. Appl. Phys.*, 20, 1137-1142, 1949.
- [15]: Y. A. Shchipunov, A. F. Kolpakov, Phospholipids at the oil/water interface: adsorption and interfacial phenomena in an electric field, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 35, 31-138, 1991.
- [16]: Y. A. Shchipunov, P. Schmiedel, Electrorheological Phenomena in Lecithin–Decane–Water Mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 201-206, 1996.
- [17]: P. Schurtenberger, R. Scartazzini, L. J. Magid, M. E. Leser, P.L. Luisi, Structural and dynamic properties of polymer-like reverse micelles, *J. Phys. Chem.*, 94, 3695–3701, 1990.
- [18]: S.H. Tung, Yi-En. Huang, R. Raghavan, A New Reverse Wormlike Micellar System: Mixtures of Bile Salt and Lecithin in Organic Liquids, *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 5751-5756, 2006.
- [19]: M. Imai, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, S. Motohashi, A new reverse worm-like micellar system from a lecithin, multivalent carboxylic acid and oil mixture, *Journal of Colloid and Interface Science*, 403, 77–83, 2013.
- [20]: T. Simon, Etude de la faisabilité d'une mesure potentiométrique dans le pétrole brut. DEA Génie des Matériaux : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996. 57.
- [21]: B. Tribollet, J. Newman, The Modulated Flow at a Rotating Disk Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 2016-2026, 1983.
- [22]: G. J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.*, 176, 275-295, 1984.
- [23]: Handbook of Chemistry and Physics, Ed. Robert C. Weast, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1984-85.
- [24]: Mark M. Jones, Elementary Coordination Chemistry, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1964.
- [25]: C. Comminges, R. Barhdadi, M. Laurent, M. Troupel, Determination of Viscosity, Ionic Conductivity, and Diffusion Coefficients in Some Binary Systems: Ionic Liquids + Molecular Solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 680–685, 2006.
- [26]: M. L. Gardel, J. H. Shin, F. C. MacKintosh, L. Mahadevan, P. Matsudaira, D. A. Weitz, Elastic behavior of cross-linked and bundled actin networks, *Science*, 304, 1301-1305, 2004.

- [27]: P. R. Onck, T. Koeman, T. Van Dillen, E. Van Der Giessen, Alternative Explanation of Stiffening in Cross-Linked Semiflexible Networks, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 178102-1- 178102-4, 2005.
- [28]: S.H. Tung, R. Raghavan, Strain-Stiffening Response in Transient Networks Formed by Reverse Wormlike Micelles, *Langmuir*, 24, 8405-8408, 2008.
- [29]: J. Dehmoune, Rhéoépaississement de systèmes auto-associatifs de la famille CnTAB, thèse de doctorat, Université de Metz, 2007.
- [30]: Y. Hu, C.V. Rajaram, S.Q. Wang, A.M. Jamieson, Shear thickening behavior of a rheopectic micellar solution: salt effects, *Langmuir*, 10,1, 80–85, 1994.
- [31]: R. Oda, P. Panizza, M. Schmutz, F. Lequeux, Direct Evidence of the Shear-Induced Structure of Wormlike Micelles: Gemini Surfactant 12–2–12, *Langmuir*, 13,24, 6407–6412, 1997.
- [32]: Y.T. Hu, P. Boltenhagen, D.J. Pine, Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions, *J. of Rheology*, 42, 1185-1191, 1998.
- [33]: R. Gamez-Corrales, Transition de Rhéo-épaississement dans les Solutions Diluées de Tensioactifs: Relation Structure- Rhéologie, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1999.
- [34]: J.F. Berret, R. Gamez-Corrales, Y. Séréro, F. Molino, P. Lindner, Shear-induced micellar growth in dilute surfactant solutions, *Europhys.Lett.*, 54, 605-611, 2001.
- [35]: J. Yang, Viscoelastic wormlike micelles and their applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7, 276-281, 2002.
- [36]: M.E. Cates, Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions, *Macromolecules*, 20, 2289-2296, 1987.
- [37]: J. Israelachvili, *J. Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: San Diego, 1991.
- [38]: D.F. Evans, H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*; Wiley-VCH: New York, 2001.
- [39]: H. Akutsu, J. Seelig, Interaction of metal ions with phosphatidylcholine bilayer membranes, *Biochemistry*, 23, 7359–7366, 1984.
- [40]: R.A. Bockmann, H. Grubmuller, Multistep Binding of Divalent Cations to Phospholipid Bilayers: A Molecular Dynamics Study, *Chem.-Int. Ed.*, 43, 1021–1024, 2004.
- [41]: X. Qiao, R.A. Weiss, Nonlinear Rheology of Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers, *Macromolecules*, 46, 2417–2424, 2013.

- [42]: D. Pletcher, Industrial Electrochemistry; Chapman and Hall: New York and London, 1982.
- [43]: R.A. Weiss, E. Izzo, S. Mandelbaum, New Design of Shape Memory Polymers: Mixture of an Elastomeric Ionomer and Low Molar Mass Fatty Acids and Their Salts, *Macromolecules*, 41, 2978-2980, 2008.
- [44]: H.S. Makowski, Lundberg, G.H. Singhal, US. Patent 3 870 841, assigned to Exxon Research and Engineering Co., 1975.
- [45]: A. Batra, C. Cohen, H. Kim, K.I. Winey, N. Ando, S.M. Gruner, Counterion Effect on the Rheology and Morphology of Tailored Poly(dimethylsiloxane) Ionomers, *Macromolecules*, 39, 1630–1638, 2006.
- [46]: R.D. Lundberg, R.R. Phillips, Solution behavior of metal sulfonate ionomers. II. Effects of solvents, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1143–1154, 1982.
- [47]: F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker: New York, 1971.
- [48]: S.A. Rice, M. Nagasawa, *Polyelectrolyte Solutions*, Academic Press London: New York, 1961.
- [49]: M. Hara, J. Wu, A.H. Lee, Effect of intra- and intermolecular interactions on solution properties of sulfonated polystyrene ionomers, *Macromolecules*, 2, 2214-2218, 1988.
- [50]: E.P. Vrahopoulou, A.J. McHugh, A Consideration of the Yamamoto Network Theory with Non-Gaussian Chain Segments, *J. Rheol.*, 31, 371-382, 1987.
- [51]: G.J. Tudryn, W. Liu, S.R.H. Wang Colby, Counterion dynamics in polyester-sulfonate ionomers with ionic liquid counterions, *Macromolecules*, 44, 3572–3582, 2011.
- [52]: G. Broze, R. Jérôme, Ph. Teyssié, C. Macro, Halato-telechelic polymers. VII. Viscoélastique behavior of α,ω -divalent cation dicarboxylate polybutadiène, *Journal of Polymer Science*, 21, 2205–2217, 2003.
- [53]: R.D. Lundberg, I. Duvdevani, Shear-thickening behavior of ionomers and their complexes, *Polymers as Rheology modifiers*, chapter 9, ACS Symposium series, 462, 155-175, 1991.
- [54]: M.R. Tant, G.L. Wilkes, An over view of the viscous and viscoelastic behavior of ionomers in bulk and in solution, *Journal of macromolecular science*, 28, 1-63, 1988.
- [55]: T.A. Witten, M.H. Cohen, Crosslinking in shear-thickening ionomers, *Macromolecules*, 18, 1915–1918, 1985.

- [56]: G. Broze, R. Jérôme , Ph. Teyssié, C. Macro, Halato-telechelic polymers .IV .Viscoelastic properties of solutions of alkaline earth α,ω -dicarboxylato polybutadiene, *Macromolecules*, 16,996-1000,1983.
- [57]: M.R. Tant, G.L. Wilkes, R. Storey, J.P. Kennedy, Sulfonated polyisobutylène telechelic ionomers, *Polymer bulletin*, 16,541-548,1985.
- [58]: M.R. Tant, G.L. Wilkes, M.D. Read, J.P. Kennedy, Sulfonated polyisobutylene telechelic ionomers. XI. Viscoelastic behavior of concentrated solutions of zinc neutralized ionomers in a non polar solvent, *Journal of polymer science*, 24,619-625,1986.
- [59]: M.R. Tant, K.P. Darst, K.D. Lee, C.W. Martin, Structure and properties of short-side-chain perfluorosulfonate ionomers, *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, ACS Symposium Series, 395,370-400, 1989.
- [60]: M.R. Tant, G.L. Wilkes, J.P. Kennedy, Sulfonated polyisobutylene telechelic ionomers. XIV. Viscoelastic behavior of concentrated solutions in nonpolar solvents, *Journal of applied polymer science*, 42, 523 - 532,1991.
- [61]: A. Batra, C. Cohen, Counterion Effect on the Rheology and Morphology of Tailored, Poly(dimethylsiloxane) Ionomers, *Macromolecules*, 39, 1630–1638, 2006.
- [62]: G. Marrucci, S. Bhargava, S. L. Cooper, Models of shear-thickening behavior in physically crosslinked networks, *Macromolecules*, 26, 6483–6488, 1993.
- [63]: D. G. Peiffer, R. D. Lundberg, I. Duvdevani, Synthesis and rheological properties of low charge density polyampholytes in nonaqueous solvents, *Polymer*, 27, 1453-1462, 1986.
- [64]: S. Bhargava , S. L. Cooper ,Effect of Water on Viscosity and Shear-Thickening Behavior of Telechelic Ionomers in Nonpolar Solvents,*Macromolecules*, 31, 508-514, 1998.
- [65]: R.D. Lundberg, H. S. Makowski, Solution Behavior of Ionomers. I. Metal Sulfonate Ionomers in Mixed Solvents, *Polymer Physics Edition*, 18, 1821-1836 ,1980.
- [66]: M.R. Tant, G. L. Wilkes, J. P. Kennedy, Sulfonated polyisobutylene telechelic ionomers. XIII. Viscosity behavior in nonpolar solvents and nonpolar–polar solvent mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.*,37, 2873–2895, 1989.
- [67]: R. D. Lundberg, Solution behavior of ionomers. III. Sulfo-EPDM-modified hydrocarbon solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4623–4635 ,1982.
- [68]: N. Misra, B.M. Mandal, Persulfate initiated polystyrene: aggregation of potassium α,ι -polystyrene sulfate in toluene, *Macromolecules*, 17,495- 497 ,1984.
- [69]: C.Maus, R.Fayt, R Jérôme, P Teyssie, Shear thickening of halato-telechelic polymers in apolar solvents, *Polymer*, 36, 2083-2088,1995.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux destinés à trouver de nouveaux additifs susceptibles de réduire les frottements hydrodynamiques et d'étudier leur comportement en solution en utilisant la diffusion de la lumière, la rhéologie et l'électrochimie.

Deux milieux d'études différents ont été considérés, le milieu aqueux et le milieu organique. En milieu aqueux, on a utilisé un polysavon (80C12) qui regroupe à la fois les propriétés d'un polymère et d'un tensioactif. En milieu organique, on s'est intéressé à deux composés connus pour former des objets allongés : en premier lieu, la lécithine qui est un phospholipide connu pour former des micelles inverses cylindriques dans des solvants tels que le décane. Puis, on s'est intéressé à des solutions d'ionomères qui sont des polymères faiblement chargés et susceptibles de former des associations dans des milieux organiques.

La synthèse du 80C12 s'est faite en deux étapes selon une procédure préétablie. Nous avons d'abord réalisé une copolymérisation radicalaire du styrène et du chlorométhylstyrène avant de procéder à une modification chimique du chlorométhylstyrène par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle de 12 carbones.

Afin de déterminer le domaine de travail qui permet de réaliser à la fois les expériences de rhéologie et d'électrochimie, nous avons réalisé un diagramme de phases de solutions de 10 g/L de 80C12 en présence du sel KCl qui joue à la fois le rôle de contre-ion et d'électrolyte support et de méthyle viologène (MV) que nous avons choisi comme traceur électrochimique. Nous avons noté la présence de quatre états macroscopiques différents : liquide, gel, gel turbide et séparation de phases. Cela a permis de sélectionner la gamme de concentration adéquate pour la réalisation des tests expérimentaux envisagés. Nous avons donc opté pour des concentrations en KCl inférieures à 30 mM et des concentrations en MV inférieures à 5 mM.

Les résultats de diffusion de la lumière ont pu mettre en évidence l'effet de l'ajout du MV sur les rayons hydrodynamiques et de giration des objets formés. L'ajout de 2.5 mM de MV à des solutions de 80C12 en présence de 30 Mm KCl a pour effet de doubler ces valeurs. Le rapport des rayons hydrodynamiques et de giration est supérieur à 1.5, ce qui est caractéristique d'objets cylindriques. De plus, les clichés de Cryo-microscopie à transmission

montrent des objets allongés. L'ajout de MV induit une croissance des cylindres jusqu'à leurs branchement, ce qui a comme conséquence la formation d'agrégats fractals.

Le comportement sous écoulement des solutions de 80C12 en présence de KCl est rhéoépaississant. L'ajout du MV a pour effet d'augmenter la viscosité des solutions. Les mesures dynamiques montrent un comportement viscoélastique. Nous avons montré que l'ajout du MV n'a pas d'effet sur le temps de relaxation ; en revanche, on observe une augmentation du module en cohérence avec l'augmentation de la viscosité. La relaxation est décrite par un processus thermique de type Arrhénien, avec une valeur de l'énergie d'activation d'environ 140 kJ.mol^{-1} . Afin de moduler les propriétés rhéologiques des solutions de 80C12, on a ajouté un tensioactif de type Brij ($\text{C}_{12}\text{E}_{10}$) aux solutions de polymère. Le rapport de la quantité de Brij à celle de 80C12 est caractérisée par un coefficient R_{TA} . L'ajout de petites quantités de Brij cause une diminution du module et du temps de relaxation jusqu'à une valeur de $R_{\text{TA}}=0.14$, à partir duquel on perd le comportement viscoélastique. Les images obtenues en Cryo-microscopie montrent que l'ajout de Brij a un effet direct sur la taille des micelles cylindriques. En effet, en augmentant la concentration en Brij, on observe une diminution des branchements entre les micelles cylindriques, puis une cassure des micelles formées.

Les mesures voltamétriques des solutions de 30 mM KCl + 5 mM MV, en présence et en absence de 1.6 g/L de Brij, montrent une évolution linéaire du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode vérifiant ainsi le critère de Levich. Nous avons estimé des valeurs du coefficient de diffusion du méthyle viologène, en absence et en présence de Brij, de l'ordre de $5.31.10^{-6}$ et $5.72.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement à 20 et 30 °C, ce qui nous a permis de déduire les valeurs du nombre de Schmidt. Les spectres d'impédance électrochimique obtenus en absence de 80C12 montrent l'apparition de deux boucles, la première aux hautes fréquences (HF) caractéristique du transfert de charge et la seconde boucle aux basses fréquences (BF) qui rend compte de la diffusion. Les résultats obtenus ont été analysés en utilisant un circuit équivalent de Randles et l'algorithme de SIMPLEXE au moyen du logiciel SIMAD conçu au LISE. Les valeurs du nombre de Schmidt déterminées présentent une approximation raisonnable avec les valeurs issues des mesures stationnaires. En présence de 80C12, on a remarqué une chute de courant considérable et l'apparition de fluctuations dès les plus faibles vitesses de rotation de l'électrode. Par contre, après ajout du Brij nous avons remarqué une évolution linéaire du courant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode jusqu'à une vitesse critique de rotation où l'on a observé une chute brutale du courant et l'apparition de fluctuations. Cela a été attribué à l'alignement des

micelles hybrides de 80C12 et de Brij selon les lignes de courant. En faisant le chemin inverse, c'est-à-dire en diminuant la vitesse de rotation de l'électrode on remarque que le tracé des valeurs de courant dans ce cas présente un cycle d'hystérésis dû à la réorganisation des micelles dans l'écoulement. Les mesures d'impédance électrochimique réalisées au potentiel de demi-vague montrent dans ce cas l'apparition de trois boucles : une boucle capacitive aux hautes fréquences caractéristique du transfert de charges, une boucle aux moyennes fréquences caractéristique de la diffusion et une boucle inductive aux basses fréquences qui rend compte de l'adsorption du 80C12 sur l'électrode de travail. On remarque, en outre, l'apparition de fortes fluctuations aux basses fréquences attribuées au caractère viscoélastique de ces solutions. Pour analyser ces données, on a utilisé le circuit électrique de Randles auquel on a ajouté une branche qui rend compte de l'adsorption. Nous n'avons hélas pas pu analyser toutes les données à cause des fortes fluctuations à basse fréquences.

L'effort consenti dans la proposition de nouvelles formulations compatibles avec le milieu organique constitue le second volet de ce travail de recherche. Nous avons réussi à former des organogels de lécithine dans le décane en présence d'acide citrique et de CaCl_2 . Les solutions en présence de CaCl_2 montrent un comportement viscoélastique. La relaxation est décrite par un modèle d'activation thermique de type Arrhénien, caractérisé par une énergie d'activation de 138 kJ/mol. On notera toutefois que, dans le cas des solutions en présence de CaCl_2 , une séparation de phases est observée un jour après la formation du gel.

L'ajout progressif de l'acide citrique aux solutions de lécithine provoque une augmentation de la viscosité que l'on peut expliquer par la formation dans un premier temps de micelles sphériques inverses qui deviennent cylindriques et finissent par se brancher pour former un réseau. Ces réseaux ont un comportement viscoélastique. L'augmentation de la température conduit à une diminution du temps de relaxation et du module. Il semblerait que les micelles deviennent plus courtes, ce qui diminue leur probabilité de s'enchevêtrer. L'énergie d'activation thermique calculée est de $167 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'ajout de ferrocène conduit à une légère augmentation du module et du temps de relaxation du système. Nous avons expliqué cela par le fait que le ferrocène porte des charges positives et négatives qui peuvent interagir avec la tête polaire zwitterionique de la lécithine.

Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser d'étude électrochimique sur ce système à cause de la forte chute ohmique. En effet, malgré la présence de composés chargés dans la solution, la quantité d'ions libres pour conduire le courant électrique n'était pas suffisante.

De ce fait, nous nous sommes orientés vers d'autres composés susceptibles de répondre aux exigences citées. Différents ionomères ont, par conséquent, été synthétisés avec différentes masses molaires, degrés d'ionisation et différents contre-ions. Nous avons montré que la concentration de percolation des ionomères diminue en augmentant la masse molaire et le degré d'ionisation. Par ailleurs, plus le contre-ion est petit, plus la concentration de percolation des ionomères est petite. Nous avons également remarqué une augmentation de la concentration de percolation des ionomères en augmentant la température. Le comportement viscoélastique de ces réseaux d'ionomères a été mis en évidence via les mesures rhéologiques. Nous avons observé une augmentation du module et du temps de relaxation en augmentant la concentration des ionomères alors qu'une augmentation de la température cause l'effet inverse (diminution du module et du temps de relaxation).

L'ajout de liquide ionique (Cyphos110), qui joue le rôle d'électrolyte support, a un effet considérable sur le comportement rhéologique des solutions d'ionomères dans le toluène. Le liquide ionique provoque une diminution de la viscosité des solutions d'ionomères jusqu'à apparition de séparation de phases. L'ionomère avec un plus grand contre-ion résiste mieux au liquide ionique. On remarque aussi une diminution du module et du temps de relaxation des systèmes. L'explication qui a été avancée est que plus on augmente la concentration de Cyphos110, plus les charges qui se trouvent sur l'ionomère sont écrantées, ce qui provoque une baisse de la viscosité jusqu'à avoir séparation de phases.

Nous avons été contraints à renoncer aux mesures électrochimiques car la concentration en liquide ionique est trop faible pour pouvoir conduire le courant électrique qui tend vers zéro, tandis que l'impédance à haute fréquence tend vers l'infini.

A l'issue ce travail, nous pouvons affirmer que des perspectives prometteuses pour une recherche plus approfondie sur cet axe sont à envisager. Les deux systèmes étudiés en milieu organique sont très intéressants comme additifs. Cependant, pour étudier leur comportement électrochimique, il faudrait synthétiser de nouveaux liquides ioniques solubles en milieux organiques et qui n'altéreraient pas le comportement viscoélastique des solutions.

Il serait également intéressant d'étudier l'effet du liquide ionique sur la taille des objets formés avec les ionomères en utilisant la technique de diffusion de la lumière et des techniques de microscopie (Cryo-TEM, AFM).

Afin de déterminer le taux de réduction de frottement hydrodynamique l'utilisation d'une microélectrode serait appropriée. Aussi, il faudrait évaluer l'impact de ces additifs sur la réduction de la traînée en présence d'écoulements forts dans les deux milieux étudiés.

Annexes

Annexe I

Systèmes en milieu aqueux

En utilisant le méthyle viologène (MV) comme traceur électrochimique en milieu aqueux, on est confronté à la réduction simultanée de l'oxygène dissous qui a lieu dans le même domaine de potentiel. Ceci nous a conduit à tester un autre système redox, le couple Hydroquinone/Benzoquinone (HB). En effet, en choisissant l'étape d'oxydation de l'hydroquinone, on s'écarte du domaine de potentiel de réduction de l'oxygène. Le processus redox de l'hydroquinone/Benzoquinone consiste en deux séquences de transfert de proton et d'électron (Figure I.1). Différents pH ont été testés. Les résultats les plus pertinents ont été obtenus à pH= 2 (le pH le plus bas testé), ce qui est tout à fait prévisible car la vitesse de protonation est d'autant plus élevée que le milieu est acide. De ce fait, on n'observe qu'une seule étape donnant directement la benzoquinone comme produit de réaction à partir de l'hydroquinone.

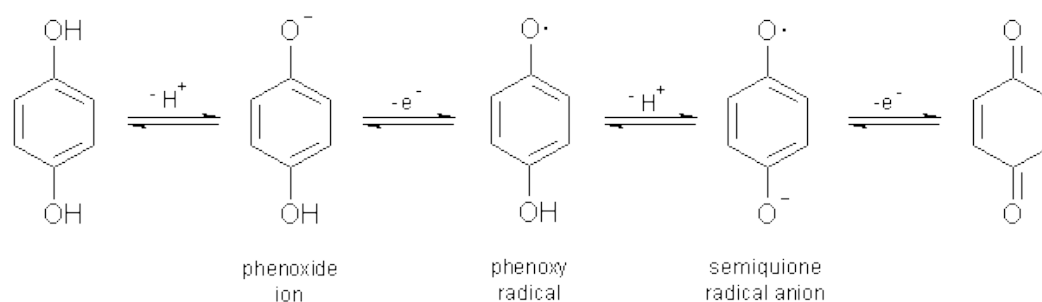


Figure I.1 : Schéma du processus redox de l'Hydroquinone/Benzoquinone (HB)

1. Préparation des solutions

Les solutions de 80C12 ont été préparées à une concentration de 20 g/L. Le 80C12 a été dissout directement dans l'eau dont le pH a été préalablement ajusté à 2. Les solutions ainsi préparées ont été chauffées à 80 °C afin d'accélérer la dissolution du polymère. Pour ajuster la concentration en KCl et HB, on ajoute aux solutions de 80C12 préalablement préparées les quantités adéquates de solutions de 0.02 M KCl, 5 mM Hydroquinone et 5 mM Benzoquinone.

2. Etude rhéologique

Afin d'étudier le comportement rhéologique du 80C12 à pH=2 nous avons réalisé des mesures en oscillation dans le domaine linéaire du matériau. Nous avons fait varier la concentration du sel et avons fait l'étude en présence et en absence du système redox.

2.1 Effet de la température sur la viscoélasticité

Dans un premier temps nous avons étudié le comportement d'une solution de 10 g/L 80C12+1mM HB à différentes températures (Figure I.2).

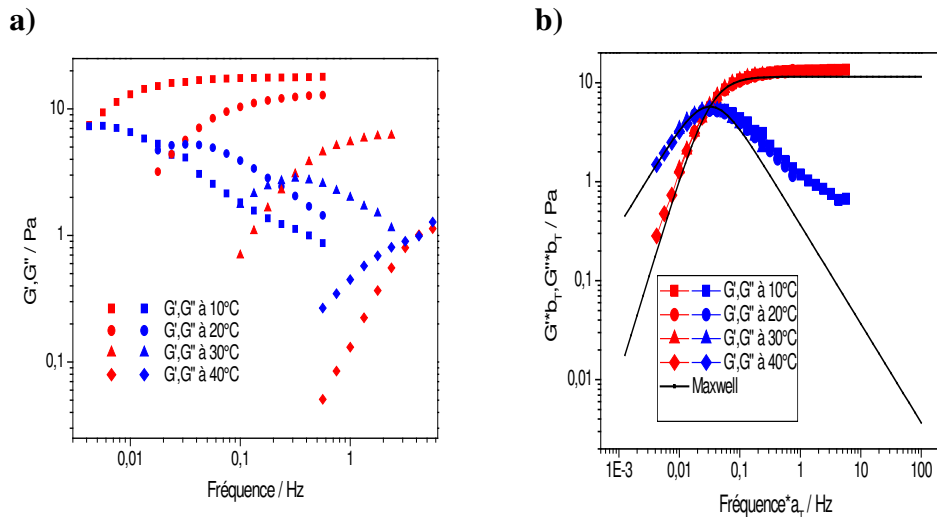


Figure I.2 : Mesures de viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 1mM HB à pH=2 a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures, b) Courbe maîtresse obtenue en prenant la mesure à 20 °C comme courbe de référence . Les lignes continues correspondent à un ajustement avec le modèle de Maxwell

On remarque que les solutions de 80C12 à pH=2 présentent un comportement viscoélastique. Le HCl ajouté afin de fixer le pH à 2 joue dans ce cas le rôle de contre-ion. L'évolution du module et du temps de relaxation suit la même tendance que dans le cas de l'étude précédente avec le méthyle viologène (diminution du module et diminution du temps de relaxation en augmentant la température). Là aussi, on a pu construire une courbe maîtresse en température et ajuster le modèle de Maxwell aux données.

2.2 Effet de l'ajout du KCl sur la viscoélasticité

Après s'être intéressé à l'effet de la température, on a réalisé les mesures des modules G' , G'' , en fonction de la fréquence à différentes concentrations en sel et à une température de 20 °C (Figure I.3).

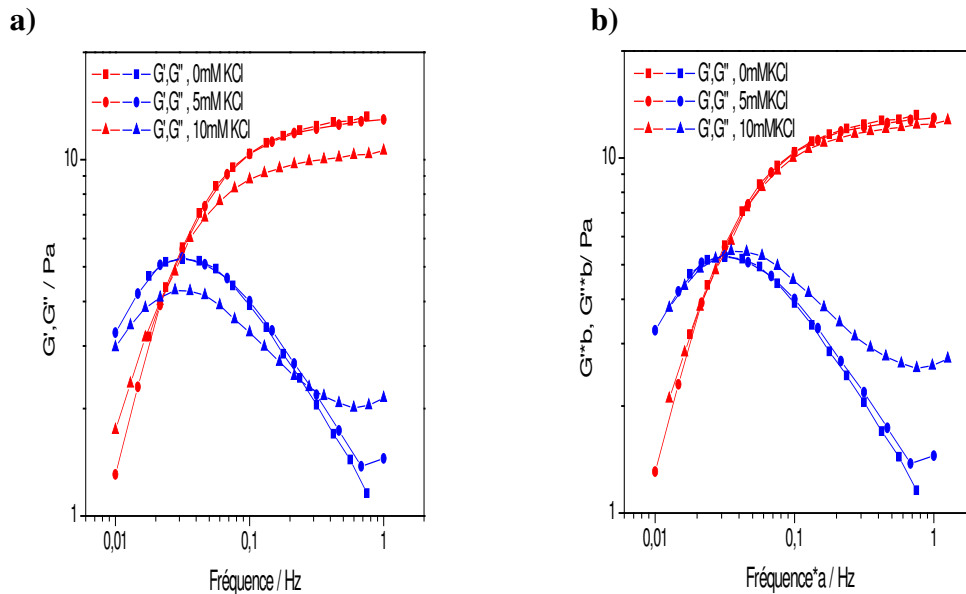


Figure I.3 : Mesures de viscoélasticité pour une solution de 80C12 à 10 g/L et en présence de 1 mM HB à pH=2 a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes concentrations de KCl, b) Courbe maitresse obtenue en prenant la mesure avec 0 mM KCl comme courbe de référence, à 20 °C.

On remarque avec l'ajout de KCl une diminution du module et une augmentation du temps de relaxation. Cela peut être expliqué par la contribution de KCl à la force ionique du système, qui pourrait induire la formation de micro domaines. En effet si on continue à augmenter la concentration en KCl, on observe rapidement l'apparition d'une séparation de phases. Cela a aussi été observé pour le système 10 g/L 80C12 en présence de 30 mM KCl où l'on avait remarqué que l'ajout de 5 mM de méthyle viologène causait une diminution du module se traduisant par une diminution de la viscosité.

2.3 Effet de l'ajout du système redox (Hydroquinone/Benzoquinone) sur la viscoélasticité

Afin de réaliser cette étude on a préparé des solutions de 10 g/L 80C12 en présence de 5 et 10mMKCl en absence et en présence de 1mM du système redox (HB) (Figure I.4).

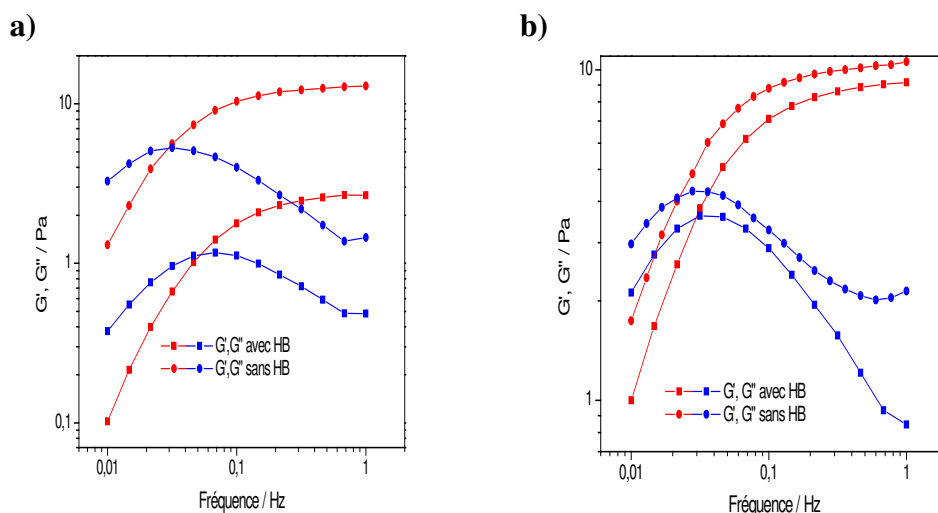


Figure I.4 : Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence de solution à 10 g/L 80C12 + a) 5 mM KCl ,b) 10 mM KCl en présence et en absence de 1 mM HB, à 20 °C.

On a remarqué que l'ajout de l'HB diminue le module et le temps de relaxation du système. Une explication possible est que l'ajout de l'HB diminue la taille des micelles de 80C12. Cela a été confirmé par les études en diffusion de la lumière que nous présentons ci-dessous.

3. Etude Structurale

Pour étudier l'effet de la concentration du sel du 80C12 et de l'ajout de l'hydroquinone/Benzoquinone sur la structure des micelles de 80C12, on a réalisé des études de diffusion de la lumière.

3.1 Effet de l'ajout de KCl sur le rayon hydrodynamique, R_h

Les mesures de R_h ont été faites à différentes concentrations de 80C12 et de KCl en présence de 1 mM HB (Figure I.5). On remarque une augmentation du rayon avec l'augmentation de la concentration de 80C12 et de KCl.

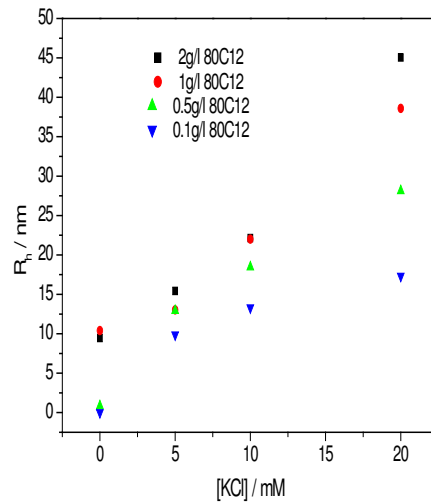


Figure I.5 : Evolution de R_h en fonction de la concentration de 80C12 et de KCl à pH=2.

3.2 Effet de l'ajout du couple Hydroquinone/Benzoquinone sur le R_h

Afin d'étudier l'effet de l'ajout du traceur électrochimique HB, on a réalisé plusieurs mesures en présence et en absence d'Hydroquinone / Benzoquinone (Figure I.6). Les résultats obtenus montrent que l'ajout du traceur électrochimique diminue la taille des objets obtenus avec le 80C12. Cela explique la diminution du module et donc de la viscosité.

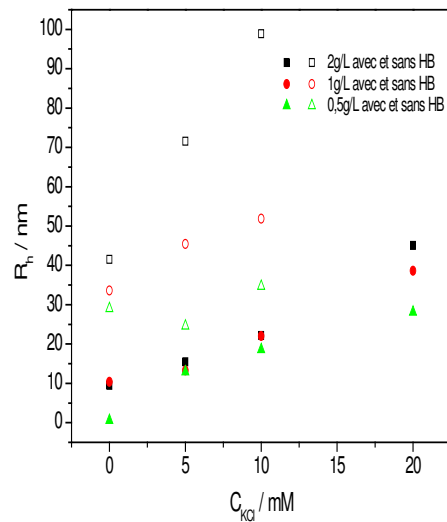


Figure I.6 : Evolution de R_h en fonction de la concentration de 80C12 et de KCl à pH=2, en présence et en absence d'Hydroquinone/Benzoquinone.

4. Etude électrochimique

4.1 Etude en absence de 80C12

4.1.1 Les courbes courant-tension et tracés de Levich

Les études de voltampérométrie ont été réalisées en balayage, du potentiel libre du système ($E=0V$) vers des potentiels anodiques de 1.5 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. On a d'abord mesuré le courant en fonction du potentiel pour des solutions de 1mM HB en présence de 5 et 10mMKCl (Figure I.7).

Les résultats montrent un seul palier d'oxydation qui apparait au potentiel de + 0.6V . On remarque une augmentation du courant d'oxydation en augmentant la vitesse de rotation de l'électrode et un décalage du palier d'oxydation vers des potentiels plus élevés.

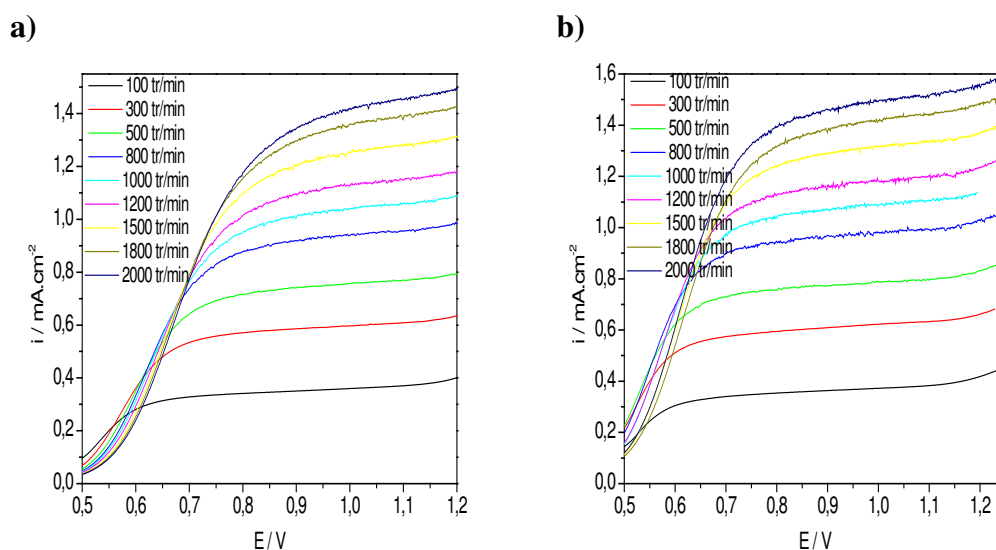


Figure I.7 : Courbes I-V pour le système 1 mM HB en présence de a) 5 mM KCl , b) 10 mM KCl à pH= 2 ,à 20 °C.

Les valeurs de courant prises sur le plateau de diffusion ont été tracées en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation angulaire de l'électrode tournante (Figure I.8). Les courbes montrent une dépendance linéaire prédite par l'équation de Levich (équation 2.15 citée dans le chapitre II).

Le comportement des solutions est bien newtonien. On a calculé des coefficients de diffusion de $7,97.10^6$ et $8,5.10^6$ cm².s⁻¹, pour des concentrations en KCl de 5 et 10 mM de KCl respectivement.

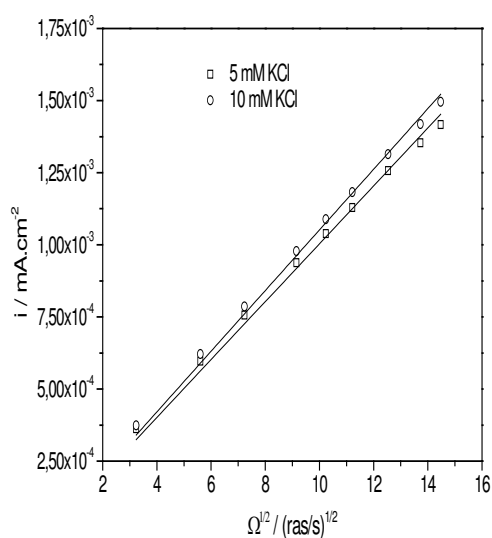


Figure I.8 : Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises sur le plateau de la Figure I.7 à des potentiel de 1 V/ECS en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode à 20 °C.

En utilisant l'équation 3.8 (voir chapitre III), on a pu déterminer des valeurs du nombre de Schmidt qui sont de 797 et 850 pour des concentrations de 5 et 10 mM respectivement.

4.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le cas de la solution 80C12/KCl/MV. Les résultats obtenus sont représentés dans le plan de Nyquist sur la Figure I.9.

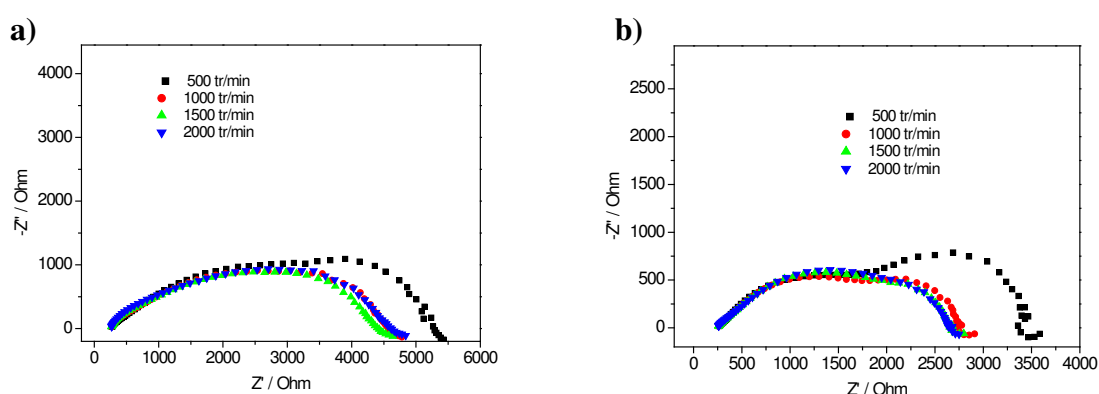


Figure I.9 : Diagrammes d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour l'oxydation de l'Hydroquinone pour des solutions de 1 mM HB avec a) 5 mM KCl et b) 10 mM KCl, à 20 °C.

Les spectres d'impédance électrochimique présentent deux boucles capacitives. La première aux hautes fréquences (HF) caractéristique du transfert de charge et la deuxième boucle aux basses fréquences (BF) qui rend compte de la diffusion.

Les résultats ont été analysés pour ce système en utilisant le circuit équivalent de Randles (Figure 3.25 rapportée dans le chapitre III), et les données ont été analysées en utilisant l'algorithme de simplexe (en utilisant le logiciel SIMAD conçu au LISE). Les valeurs des ajustements sont données dans les tableaux I.1 et I.2 :

Tableau I.1 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague d'oxydation de l'Hydroquinone pour une solution 5 mM KCl + 1 mM HB à une température de 20 °C.

| | | | |
|--|--------|-------|-------|
| Ω (tr/min) | 500 | 1000 | 1500 |
| T (°C) | 20 | | |
| Sc | 432 | 683 | 1322 |
| R _D (Ω) | 103 | 644 | 426 |
| R _T (Ω) | 1083 | 1031 | 1075 |
| R _E (Ω) | 245 | 244 | 246 |
| Q.10 ⁶ (Nf.s ⁿ⁻¹) | 18,246 | 8.342 | 5.302 |
| n | 0.565 | 0.63 | 0.67 |
| χ | 1.04 | 0.97 | 0.997 |

Tableau I.2 : Valeurs des ajustements obtenues au potentiel de demi-vague d'oxydation de l'Hydroquinone pour une solution 10 mM KCl + 1mM HB à une température de 20 °C.

| | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Ω (tr/min) | 500 | 1000 | 1500 | 2000 |
| T (°C) | 20 | | | |
| Sc | 822 | 891 | 863 | 854 |
| R _D (Ω) | 83.79 | 72.95 | 70.27 | 67.20 |
| R _T (Ω) | 122,65 | 206.16 | 295.15 | 375.25 |
| R _E (Ω) | 250.97 | 245.23 | 244.34 | 243.54 |
| Q.10 ⁵ (Nf.s ⁿ⁻¹) | 1.83 | 1.6 | 1.36 | 1.23 |
| n | 0.617 | 0.61 | 0.63 | 0.64 |
| χ | 0.83 | 0.75 | 0.72 | 0.69 |

Les valeurs de Sc pour 5 mM de KCl sont dépendantes de la vitesse de rotation (et donc incohérentes) alors que pour 10 mM de KCl elles ne dépendent pas de la vitesse de rotation et sont très proches des valeurs données par les tracés de Lévich. Probablement, la concentration

de 5 mM de KCl n'est pas suffisante et il y a certainement la contribution du terme de migration dans le courant de palier.

4.2 Etude en présence de 80C12

4.2.1 Les courbes courant-tension

Dans cette partie, on s'est intéressé à une solution de 10 g/L 80C12+ 10 mM KCl +1 mM HB, à une température de 20°C (Figure I.10). La courbe I-V montre l'apparition de fluctuations à partir de la vitesse de rotation de l'électrode de 100 tr/min. Nous avons attribué cela à la présence d'objets allongés qui perturbent l'écoulement [1,2].

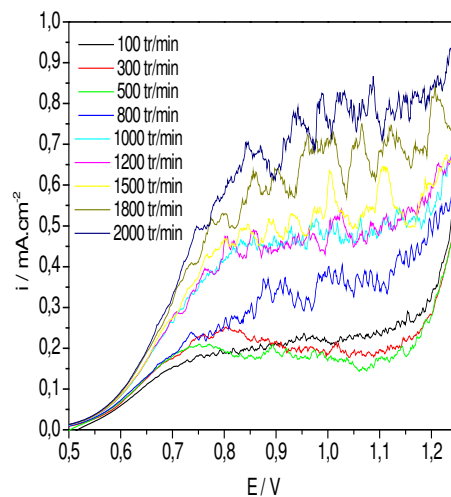


Figure I.10: Courbes I-V pour la solution 10 g/L 80C12+10 mM KCl+1 mM HB, à 20 °C.

Les fluctuations apparaissent dès les plus basses vitesses comme on l'avait constaté avec le méthyle viologène. Ceci est cohérent avec les très faibles temps de relaxation mesurés pour la rhéologie en régime oscillant (Figure I.4 b). En effet, les temps de relaxation mesurés sont d'environ 2,6 s et conduiraient à des valeurs du nombre de Weissenberg de l'ordre de 10, par exemple, pour une vitesse de rotation de 100 tr/min. Par conséquent, des instabilités sont observées même à des faibles vitesses angulaires du disque.

2.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique pour la solution de 10 g/L 80C12+ 10 mM KCl +1 mM HB ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les solutions précédentes à savoir avec des valeurs de fréquence comprises entre 10 mHz et 100 KHz, 10 mesures par décade et une amplitude de 10 mV, et ce au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ et à deux températures différentes.

On remarque sur le diagramme d'impédance électrochimique (Figure I.11) obtenu l'apparition de trois boucles :

- ✓ à haute fréquence, une boucle caractéristique du transfert de charge.
- ✓ une boucle à moyennes fréquences caractéristique liée au phénomène de diffusion.
- ✓ et la dernière boucle, à faibles fréquences, qui rend compte de l'adsorption du polymère sur l'électrode de travail.

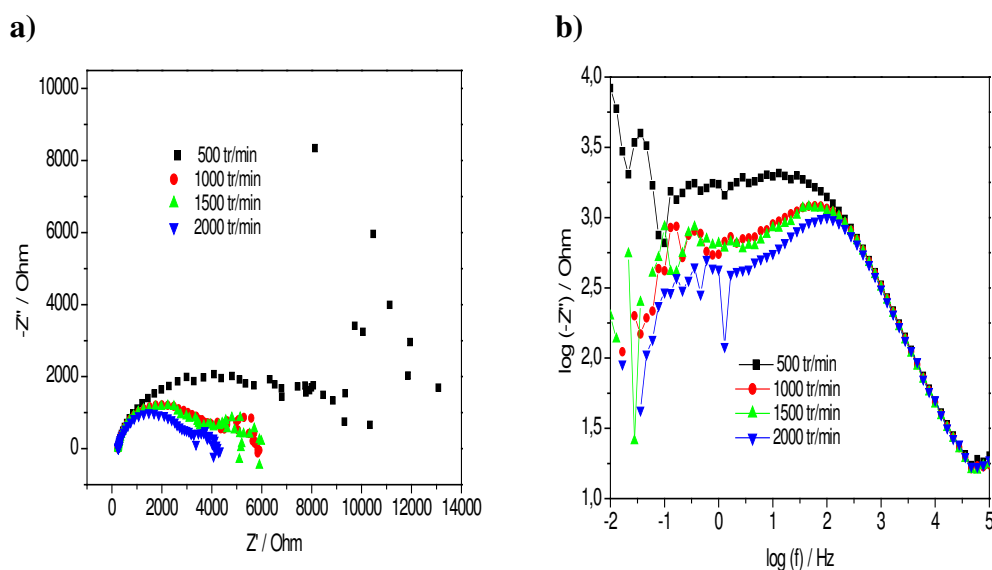


Figure I.11: Diagramme d'impédance électrochimique mesurés à $E_{1/2}$ pour l'oxydation de l'Hydroquinone pour une solution de 10 g/L 80C12 en présence de 10 mM de KCl et de 1 mM de HB présenté dans les plans a) de Nyquist et b) de Bode, à 20 °C.

L'apparition de fluctuations aux basses fréquences est cohérente avec le comportement viscoélastique de la solution.

Références bibliographiques

[1]: A. Ambari, Application des méthodes électrochimiques à l'étude de l'interaction entre l'hydrodynamique et la dynamique des polymères en écoulement élongationnel. Interaction hydrodynamique entre particules solides en régime de Stokes. Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 1986.

[2]: B. Tribollet, J. Newman, The Modulated Flow at a Rotating Disk Electrode, J. Electrochem. Soc., 130,2016-2026,1983.

*Annexe II**Systèmes en milieu organique
Polymères linéaires de fortes masses molaires*

La recherche de nouvelles formulations compatibles avec le milieu organique et susceptibles de réduire le frottement hydrodynamique nous a amené à tester des copolymères commerciaux à blocs, connus pour être viscosifiants. Il s'agit du Styrène Butadiène Rubber (SBR), Styrène Butadiène 50/50 (SB5050) et le Kraton G-1654 composé de styrène/butadiène/styrène qui sont tous les trois solubles dans le toluène.

L'étude du comportement rhéologique réalisée n'a pas révélé des caractéristiques de viscoélasticité recherchées notamment pour les deux derniers systèmes. Il est cependant important de préciser que les travaux de la littérature ont montré le caractère réducteur de frottement hydrodynamique de certains systèmes à base de tensioactifs cationiques (Arquad S50 (5 mM) en présence de sodium salicylate (Nasal) (12.5 mM)) ayant une grande viscosité extensionnelle alors que le caractère viscoélastique n'a pas été décelé [1,2].

Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

1. Styrène Butadiène Rubber (SBR)

Le styrène butadiène rubber est un copolymère composé d'environ 75% de butadiène et de 25% de styrène. On a préparé nos solutions dans le toluène avec un SBR de masse molaire égale à $4,848 \cdot 10^5$ g/L. Le polymère a directement été dissout dans le solvant. Les solutions ont été maintenues sous agitation durant 24h, à température ambiante, avant d'être utilisées et cela pour qu'elles soient à l'équilibre thermodynamique.

1.1 Mesures de viscosité

Les mesures en écoulement ont été réalisées avec une concentration en polymère de 100 g/L à différentes températures (Figure II.1).

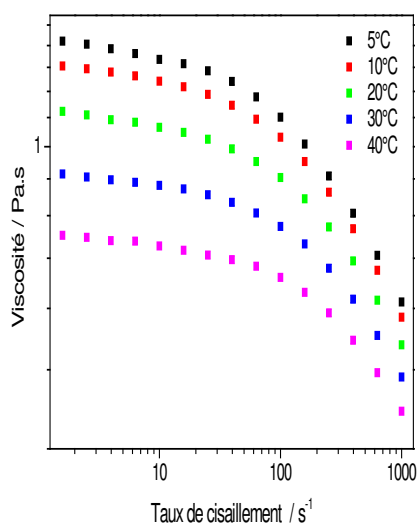


Figure II.1 : Mesures en écoulement pour une solution de 100 g/L de SBR dans le toluène à différentes températures.

Le comportement de cette solution est de type rhéofluidifiant. On remarque deux zones, la première qui représente le plateau Newtonien suivie d'une diminution de la viscosité (rhéofluidification).

La viscosité de la solution diminue avec l'augmentation de la température. La viscosité obtenue est autour de 1 Pa.s.

1.2 Mesures dynamiques

Les mesures en dynamiques ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les mesures en écoulement. Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure II.2.

On remarque sur toute la gamme de fréquences étudiées que le module visqueux est au-dessus du module élastique, ce qui signifie un comportement de liquide visqueux.

Nous avons pu estimer pour une température de 20 °C, en utilisant le modèle de Maxwell, un temps de relaxation d'environ 0.006 s.

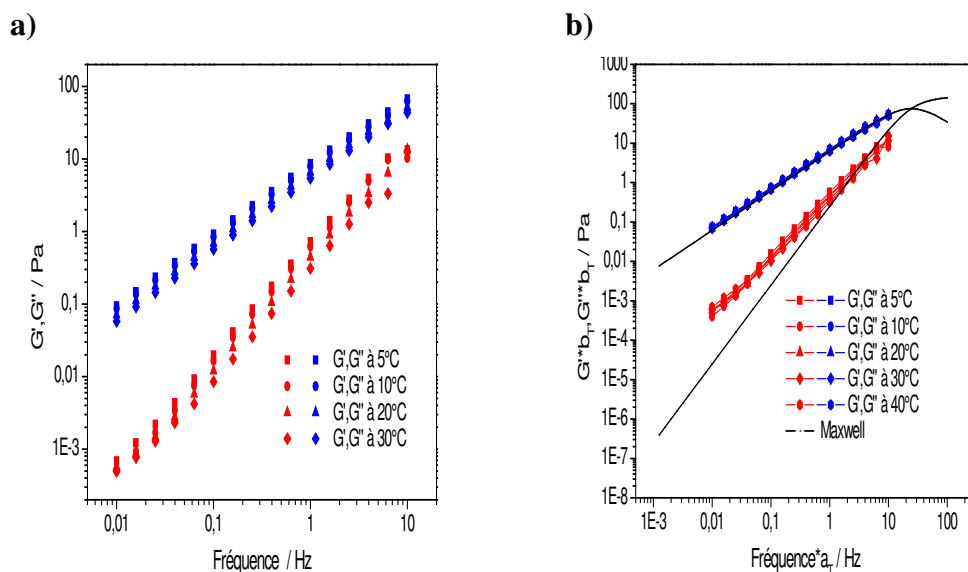


Figure II.2 : Mesures en dynamique pour une solution à 100 g/L de SBR dans le toluène a) Evolution des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à différentes températures, b) Courbe maîtresse de ces mesures avec 20 °C comme température de référence,

2. KratonG-1654

2.1 Mesures de viscosité

Le Kraton G-1654 est un copolymère linéaire triblock composé de styrène/butadiène/styrène de masse molaire de $1,383 \cdot 10^5$ g/mol. Plusieurs solutions de Kraton à différentes concentrations ont été préparées dans le toluène.

Les solutions ont été maintenues sous agitation durant toute la nuit avant d'effectuer les mesures de viscosité. Les mesures ont été faites à 20 °C (Figure II.3).

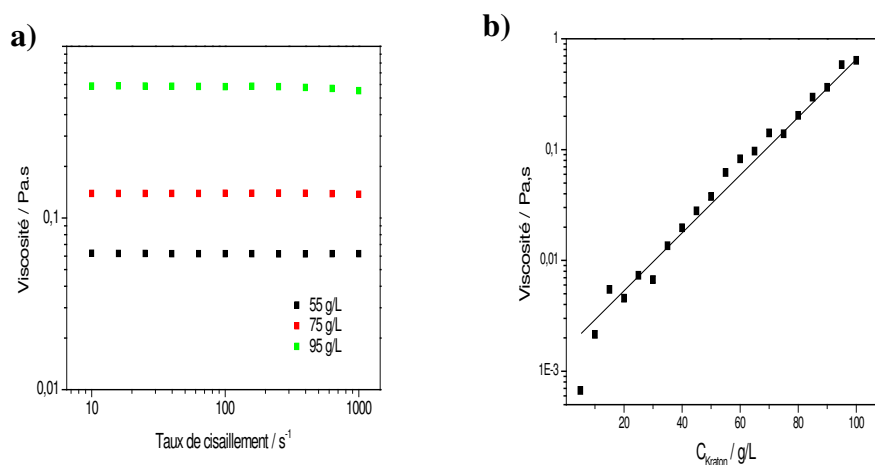


Figure II.3 : a) Mesures de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, b) Mesure de la viscosité en fonction de la concentration ; pour des solutions de Kraton dans le toluène à différentes concentrations, à 20 °C.

On remarque que les solutions ont un comportement Newtonien. La variation de la viscosité en fonction de la concentration du Kraton suit une loi exponentielle. L'augmentation de la viscosité est donc simplement due à un effet de concentration.

2.2 Mesures dynamiques

La mesure des modules G' élastique et G'' visqueux en fonction de la fréquence a été réalisée à la concentration en Kraton la plus élevée 100 g/L et à une température de 20 °C (Figure II.4).

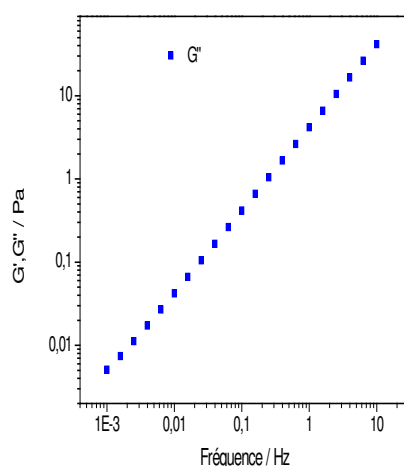


Figure II.4 : Evolution du module G'' en fonction de la fréquence pour une solution de 100 g/L Kraton, à 20 °C.

Nous n'avons pu mesurer que le module visqueux « G'' » sur toute la gamme de fréquence. La solution à 100 g/L de Kraton a un comportement de liquide visqueux.

3 Styrène Butadiène 50/50

Nous avons utilisé un styrène butadiène 50/50 avec une masse molaire $2,063 \cdot 10^5$ g/L. Deux solutions ont été préparées à 5 g/L et 100 g/L afin de vérifier la viscosité en milieux dilué et concentré respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.5.

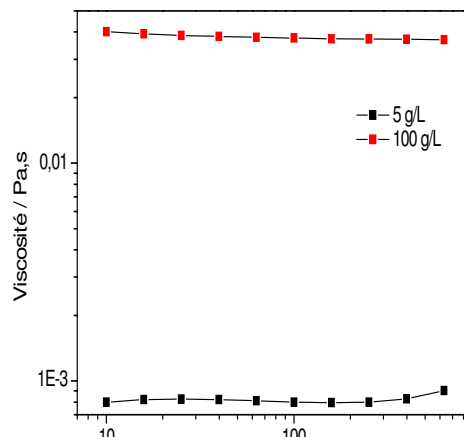


Figure II.5 : Mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des solutions de SB5050 à 5 g/L et à 100 g/L, à 20 °C.

Les mesures en écoulement obtenus montrent un comportement newtonien et une augmentation de la viscosité due à un effet de concentration.

Références bibliographiques

- [1]:Z. Lin, Y. Zheng, H.T. Davis, L.E. Scriven, Y. Talmon, J. L. Zakin, Unusual effects of counterion to surfactant concentration ratio on viscoelasticity of a cationic surfactant drag reducer, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 93, 363–373, 2000.
- [2]:B. Lu, X. Li, J. L. Zakin, Y. Talmon, A non-viscoelastic drag reduction cationic surfactant System, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 71, 59–72, 1997.

Thèse de Doctorat

Malika TALANTIKITE

Etude structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réduisant les potentiels de traînée

Structural, rheological and electrochemical study of potential complex drag reduction fluids

Résumé

En termes d'économie d'énergie, la réduction de traînée revêt un intérêt indéniable. Dans certains cas, ce phénomène est obtenu grâce à l'ajout dans le milieu de faibles quantités d'additifs qui peuvent atteindre une réduction du frottement à la paroi, en régime turbulent, allant jusqu'à 80% comparé au fluide seul. On le retrouve dans divers domaines d'applications telles que le transport des hydrocarbures et dans les circuits d'eau de chauffage et de refroidissement.

Trois systèmes qui ont la capacité de s'auto-organiser en milieux aqueux ou organiques ont été étudiés dans le but de vérifier leur possible aptitude à réduire le frottement hydrodynamique.

On s'est intéressé à un polysavon (80C12) composé d'un squelette polystyrène auquel sont liées des amines tertiaires portant des chaînes alkyles de 12 carbones. Ce composé forme des micelles dans l'eau dont la forme cylindrique a été mise en évidence par diffusion de la lumière et Cryo-MET. L'étude du transfert de masse sur une électrode à disque tournant et les résultats rhéologiques ont mis en évidence le caractère viscoélastique qui est responsable du phénomène de réduction de frottement hydrodynamique recherché.

Des études rhéologiques réalisées sur les systèmes Lecithine/décane et Ionomère/toluène ont permis de mettre en évidence le caractère viscoélastique des associations anisotropes de ces composés.

Mots clés

Réduction de frottements hydrodynamiques, Auto-assemblages, viscoélasticité, rhéologie, électrochimie, polysavon, Lecithine, ionomère.

Abstract

In terms of energy saving, drag reduction has an undeniable interest. In some cases drag reduction with additives can reach 80% compared to pure solvent. This phenomenon has applications in many fields such as transportation of hydrocarbons and cooling and heating systems.

Three systems which have the capacity to self-organize in aqueous or organic media have been studied in order to check their possible ability to reduce hydrodynamic friction.

We worked on a polysoap (80C12) based on polystyrene skeleton to which tertiary amines bearing alkyl chains of 12 carbons. This compound forms micelles in water whose cylindrical shape has been demonstrated by light scattering and Cryo-TEM. The studies of the mass transfer on a rotating disk electrode and the rheological results have showed for the 80C12 solutions several characteristics attributed to the drag reducing additives.

Rheological studies on the systems lecithin/decane and ionomers/toluene, highlight the viscoelastic properties of the anisotropic associations of these compounds.

Key Words

Drag reduction, Self-assembly, viscoelasticity, rheology, electrochemistry, polysoap, lecithin, ionomers.