



**HAL**  
open science

# Emulsions de Pickering stimulables stabilisées par des microgels : des interfaces modèles aux propriétés des émulsions

Marie-Charlotte Tatry

► **To cite this version:**

Marie-Charlotte Tatry. Emulsions de Pickering stimulables stabilisées par des microgels : des interfaces modèles aux propriétés des émulsions. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0222 . tel-02457104

**HAL Id: tel-02457104**

**<https://theses.hal.science/tel-02457104>**

Submitted on 27 Jan 2020

**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 PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Marie-Charlotte TATRY

**Emulsions de Pickering stimulables stabilisées par des  
microgels : des interfaces modèles aux propriétés des  
émulsions**

Sous la direction de : Valérie Ravaine et Véronique Schmitt

Soutenue le 15 Novembre 2019

Membres du jury :

Mme Cécile Zakri	Professeur, Université de Bordeaux	Présidente
Mme Regine von Klitzing	Professeur, Université de Darmstadt	Rapporteur
M. Michel Cloître	Directeur de Recherche – CNRS	Rapporteur
M. Kevin Roger	Chargé de Recherche – CNRS	Examineur
Mme Valérie Ravaine	Professeur – INP Bordeaux	Directrice de thèse
Mme Véronique Schmitt	Directrice de Recherche – CNRS	Directrice de thèse



*« Cela semble toujours impossible,  
jusqu'à ce qu'on le fasse. »*

- Nelson Mandela



# Remerciements

Une thèse, c'est certes trois années de recherche scientifique et de travail, mais c'est avant tout une grande expérience humaine. Je tiens à remercier, dans les paragraphes qui suivent, toutes les personnes qui ont contribué à cette grande aventure et qui m'ont permis d'arriver au bout de ces huit années d'étude. La liste étant longue, j'espère que je n'oublierai personne.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à Pessac. Je tiens ainsi à remercier dans un premier temps Cécile Zakri, directrice du CRPP et Eric Fouquet, directeur de l'ISM, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire de recherche. Travailler en codirection entre deux laboratoires m'a permis de développer des compétences pluridisciplinaires.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse et pour les discussions scientifiques très pertinentes et enrichissantes que nous avons pu avoir. Merci à Regine von Klitzing et Michel Cloître d'avoir endossé le rôle de rapporteurs et à Kevin Roger et Cécile Zakri d'avoir été examinateurs de ces travaux de recherche.

Un grand merci maintenant à mes deux directrices de thèse, Valérie et Véronique. Merci pour votre confiance durant ces trois années de thèse, votre gentillesse et votre enthousiasme concernant ce sujet de recherche. Il n'a pas toujours été facile de travailler en codirection mais nous avons appris à travailler ensemble, avec nos caractères et nos organisations respectives. Votre rigueur scientifique m'a permis d'aller toujours plus loin dans la compréhension des résultats et j'ai énormément appris scientifiquement grâce à vous. Merci également pour tous les bons moments que nous avons partagé au sein du laboratoire mais également à l'extérieur. Vous m'avez énormément apporté tant sur le plan scientifique et professionnel que sur le plan humain et je vous en suis reconnaissante.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans l'aide technique de nombreuses personnes aussi bien au CRPP qu'à l'ISM. Tout d'abord, je remercie profondément Eric Laurichesse (qu'est-ce qu'on ferait sans toi ???) pour son immense gentillesse et pour son aide précieuse. J'espère que tu parviendras à venir à bout de la bête Microfluidizer ;) Je remercie également Patrick Garrigue et Véronique Lapeyre au Nsysa pour leur aide sur les observations MET et AFM et pour leur disponibilité. Merci à Isabelle Ly de m'avoir formée sur le MET et Stéphanie Exiga pour certaines observations MET au CRPP. Merci également à Serge Ravaine et Christine Picard pour leur contribution aux expériences de Langmuir et à Adeline Perro pour les travaux de microfluidique. De nombreuses caractérisations

ont également été effectuées à l'extérieur du laboratoire. Je remercie particulièrement Michel Martineau et Philippe Legros de la plateforme PLACAMAT, ainsi que Isabelle Svahn et Etienne Gontier du BIC pour les nombreuses heures passées en CRYO-MEB. De même, je remercie le professeur Jan Vermant de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire à l'ETH de Zürich afin d'effectuer les mesures de rhéologie de cisaillement à pression fixée. Merci à toute son équipe et particulièrement Alexandra pour leur accueil bienveillant pendant ces 15 jours, pour leur aide et pour leur gentillesse. Et merci à l'organisme EUSMI d'avoir financé cette collaboration. Cette expérience dans un laboratoire à l'étranger a été très enrichissante pour moi. Enfin, je tiens à remercier une nouvelle fois Michel Cloître, non pas pour son rôle de rapporteur, mais de m'avoir permis de réaliser des expériences complémentaires de rhéologie sur les suspensions concentrées de microgels. J'espère que ce travail exploratoire sera poursuivi.

Je souhaite tout particulièrement remercier l'ensemble des services administratifs et techniques des deux laboratoires pour leur aide au quotidien : Corinne et Caroline côté CRPP et Aline et Cécile au Nsysa ; Nathalie à l'accueil du CRPP ; Béatrice, Eva et Elisabeth au service gestion ; Philippe et Emmanuel à l'atelier mécanique (je n'oublierai pas le blocage de la déchiqueteuse à papier ! ou encore les tuyaux qui fuient !) ; Frédéric, Mbolo et Xavier à la cellule chimie et enfin Sandrine, Julien, Jean-Luc et Philippe au service informatique.

Parce qu'une thèse c'est aussi partager ses connaissances scientifiques, je tiens à remercier chaleureusement tous les stagiaires qui ont contribué à la réussite de cette thèse et pour la quantité de travail fournie : Guillaume & Anaëlle, Oksana, Jean, Paul, Lucas & Elodie, Apolline et Léa. J'ai pris beaucoup de plaisir à vous encadrer de près ou de loin et vous m'avez grandement aidé à diversifier ce sujet de recherche. Je vous souhaite tout le meilleur pour la suite !

Enfin, l'avantage de faire autant d'années d'étude c'est que l'on rencontre de nombreuses personnes avec qui partager des moments de détente ! Je commencerai par ceux qui ont contribué à égayer ces trois années de thèse. Le quatuor infernal du CRPP : Manue, Nadine, Eric et Véro. Je vous remercie tous les quatre d'avoir été là durant ces trois ans (t'inquiètes Nadine la retraite c'est pour bientôt ;)), pour tous les supers moments que l'on a passé ensemble, aussi bien le midi au CAES, les pauses en salle du thé mais surtout à l'extérieur du labo (Manue spéciale dédicace pour avoir immortaliser à ta façon chacune de nos soirées de soutenance et bien plus encore !). Merci milles fois à tous les quatre pour votre soutien quotidien, ça va me manquer. Un grand merci « aux anciens », Pauline A., Margot, PE et Armand (je vous mets par ordre de soutenance pas de préférence ahah) et Pauline V. (que j'ai rencontré grâce à vous ne l'oublions pas !). Vous m'avez si vite et si bien intégrée que j'ai adoré passer tous ces moments à vos côtés (même si bon je le reconnais je suis parfois très chiant mais bon vous vous seriez ennuyés sinon ;)). Grâce à cette thèse, vous faites désormais partie

de mon quotidien. Merci aussi à mes acolytes de troisième année, à chercher qui allait soutenir en dernier (et pas en premier oui oui) : Romain, alias the best joueur à Mario Kart (après moi bien sur ahah), Julien, alias 50 cafés par jour (et vive l'OM ;)), Raj (bonjouuur monsieur) ou encore Hanna et Penny. Merci également à mes co-bureaux qui se sont succédé : Pauline, Artem, Mayte et Sharvina. Enfin, je remercie tous les non-permanents des deux laboratoires (anciens ou actuels) que j'ai eu l'occasion de côtoyer et avec qui j'ai partagé de très bons moments et soirées : Elodie, Marco, Katerina, Antoine, Jérémie, Manu, Aurélie, Hélène L., Fernando, Hélène P., Florian, Maxime, Vincent, Hervé, Rafael, Rémi, Guillaume, Maëva, Etienne, Morgane, Camille, Alice, Laura, Quentin, Romain P., Sylvain, Lachlan, Simone, Emmanuel, Sarah, Rajam, Valentine, Hanaé, Valentin, Claire, Rawan, Bin, Junjin, Arantza, Flavia, Hongwei et Sara.

Mais en plus de la thèse, si j'ai pu arriver jusque-là, c'est grâce au soutien de nombreuses personnes extérieures à la thèse, qui sont là depuis de nombreuses années maintenant et qui seront à mes côtés pour encore un bon bout de temps je l'espère. Je remercie tout d'abord ceux qui ont partagé mes années d'études supérieures : Lucile, merci pour ces moments partagés durant nos deux années de classes prépa (parce que oui en prépa on ne fait pas que bosser ;)), Mégane et Renaud mes acolytes de l'ENS et de magistère (on se rappellera des cours de Méca Q que l'on adorait tant n'est-ce pas ?), merci à tous les deux d'être encore là et de m'avoir soutenue pendant la thèse (courage Mégane bientôt la fin, et Renaud tu ne sais pas dans quoi tu t'embarques ! finalement l'enseignement c'est rien à côté ahah). Et puis il y a Emilie, celle qui partage mes joies, mes vacances, mes pleurs (ça c'était surtout en prépa hein), mes fous-rires, mes malaises (oui oui désolée pour ça), qui a aussi partagé mes nuits (best coloc d'internat) et qui est à mes côtés depuis le début. Merci Pitxitxi pour tout ce que tu es et tu sais tout ce que tu représentes pour moi. Merci d'avoir été là pour ce jour si important. Enfin, je tiens à remercier ma clique du lycée, depuis plus de 10 ans maintenant : Léa, Marine, Pierro, Jilous, les deux Guigui, ma Rou et Benoit, tous éparpillés aux quatre coins du monde mais heureusement que les Fêtes de Dax existent pour notre rdv annuel. On a grandi ensemble et on continuera de le faire ! Un spécial merci à Marine pour son soutien, merci pour ces moments bordelais, parisiens ou encore marseillais que l'on a passé ensemble et surtout merci d'avoir été là le jour J, tu es formidable ! Enfin, petite pensée toute particulière pour toi ma Léa, qui même à l'autre bout du même est là par la pensée (et surtout grâce à what's app). Merci pour ton soutien et merci de faire partie de ma vie depuis très très longtemps. Tu nous as manqué en cette journée, et promis maintenant que les études c'est fini, je viens te voir au plus vite en Equateur !

Pour terminer, je remercie du plus profond de mon cœur ceux qui me soutiennent tous les jours depuis toujours et qui me poussent à me dépasser. Merci à ma famille pour tout votre amour et tout ce que vous m'apportez au quotidien : mes oncles et tantes, mes cousins et petite cousines, mamie Liliane



& Pierre, mamie Charlotte (ça y est Mamie je ne suis pas plus à l'école comme tu dis si bien) et Chrystèle et Hervé. Merci d'avoir été là le jour J, je n'oublierai pas ce moment.

Merci à toi Armand, les mots ne suffisent pas à exprimer tout ce que je ressens : merci pour ton soutien au quotidien, ta bonne humeur permanente et ton don à me rassurer et me faire rire peu importe les circonstances. Merci pour tout ce que tu m'apportes et que l'aventure Tatro continue ...

Enfin, je tiens à remercier ceux sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Merci à mes parents, mon plus grand soutien. Si j'ai réussi tout ça c'est essentiellement grâce à vous. Merci de m'avoir toujours encouragée et de m'avoir mise dans les meilleures conditions pour réussir et pour aller au bout de tout ce que j'entreprends. Merci pour tout.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 Etat de l'art et contexte général de l'étude .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Physico-Chimie des interfaces .....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Notion de tension interfaciale.....	6
1.1.2 Adsorption de particules solides aux interfaces .....	7
i. Angle de contact.....	7
ii. Energie d'ancrage des particules.....	8
iii. Interactions entre particules colloïdales en solution et à l'interface.....	9
a) Forces de Van der Waals .....	9
b) Interactions électrostatiques et théorie DLVO.....	10
c) Stabilisation stérique.....	11
d) Interactions capillaires .....	12
1.1.3 Propriétés mécaniques des interfaces recouvertes de particules .....	13
<b>1.2 Généralités sur les émulsions stabilisées par des particules colloïdales....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Règles empiriques de formulation.....	17
1.2.2 Principales caractéristiques des émulsions de Pickering.....	18
i. Instabilités des émulsions de Pickering.....	18
ii. Rhéologie des émulsions.....	20
iii. Attractivité des émulsions de Pickering par rapport aux autres systèmes .....	23
<b>1.3 Emulsions de Pickering stabilisées par des microgels.....</b>	<b>24</b>
1.3.1 Synthèse et propriétés des microgels de poly(NIPAM).....	25
i. Principe de synthèse.....	25
ii. Structure des microgels.....	27
iii. Comportement des microgels en solution.....	28
a) Polymères linéaires en solution .....	28
b) Gonflement des microgels .....	28
c) Modulation de la VPTT par changement de l'affinité polymère-solvant.....	30
1.3.2 Organisation des microgels à la surface des gouttes .....	31
i. Coalescence limitée .....	31
ii. Morphologie des microgels à l'interface huile/eau.....	32
iii. Influence de la déformabilité des microgels.....	34
1.3.3 Propriétés des interfaces recouvertes de microgels .....	35
i. Adsorption des microgels.....	35

ii. Elasticité de surface .....	38
iii. Etude en compression : isothermes de Langmuir .....	39
1.3.4 Lien entre propriétés des émulsions et organisation des microgels aux interfaces	41
i. Origine de la floculation des émulsions .....	41
ii. Influence des paramètres de structure .....	42
iii. Influence des procédés d'émulsification .....	44
<b>1.4 Questions abordées dans cette thèse et objectifs .....</b>	<b>46</b>
<b>CHAPITRE 2 Matériels et méthodes .....</b>	<b>57</b>
<b>2.1 Synthèse et caractérisation des microgels de pNIPAM .....</b>	<b>58</b>
2.1.1 Synthèse des microgels de pNIPAM .....	58
2.1.2 Purification .....	59
2.1.3 Détermination de la concentration en microgels dans la dispersion .....	59
2.1.4 Techniques de caractérisation.....	60
i. Diffusion dynamique de la lumière.....	60
ii. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	62
iii. Zétamétrie.....	62
iv. Microscopie électronique à transmission (MET).....	64
v. Microscopie à force atomique (AFM).....	64
<b>2.2 Formulation et caractérisation des émulsions .....</b>	<b>65</b>
2.2.1 Fabrication des émulsions.....	65
2.2.2 Techniques d'observation.....	67
i. Microscopie optique.....	67
ii. Microscopie électronique à balayage à froid (Cryo-MEB) .....	68
2.2.3 Rhéologie des émulsions.....	69
<b>2.3 Caractérisation des interfaces .....</b>	<b>72</b>
2.3.1 Mesure de la tension interfaciale : goutte pendante.....	72
2.3.2 Films de Langmuir .....	73
2.3.3 Rhéologie interfaciale.....	75
i. Rhéologie dilatationnelle.....	75
ii. Rhéologie interfaciale à pression fixée.....	76

<b>CHAPITRE 3 Comportement des microgels à des interfaces liquides (eau/air et eau/huile)</b> .....	<b>80</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>81</b>
<b>3.2 Synthèse et propriétés des microgels de pNIPAM étudiés</b> .....	<b>82</b>
3.2.1 Synthèse des microgels.....	82
3.2.2 Purification des microgels .....	83
3.2.3 Caractérisations physico-chimiques des microgels.....	84
3.2.4 Morphologie des microgels.....	87
<b>3.3 Adsorption spontanée des microgels de pNIPAM</b> .....	<b>88</b>
3.3.1 Rôle des impuretés sur les cinétiques d'adsorption.....	88
3.3.2 Effet de la concentration en microgels.....	90
3.3.3 Effet du sel sur les microgels neutres de pNIPAM.....	92
3.3.4 Rôle des paramètres structuraux sur les cinétiques d'adsorption .....	93
i. Effet de la réticulation.....	93
ii. Effet des charges dans les microgels de pNIPAM-AA.....	94
iii. Effet de la taille des microgels .....	95
3.3.5 Discussion / Bilan .....	96
i. Irréversibilité de l'adsorption.....	96
ii. Spécificités de l'adsorption des microgels.....	97
iii. Etat final d'adsorption.....	99
iv. Temps caractéristique des cinétiques d'adsorption.....	101
v. Effet du sel sur les grandeurs caractéristiques de l'adsorption.....	103
vi. Lien entre microfluidique et cinétiques d'adsorption .....	105
vii. Bilan.....	108
<b>3.4 Organisation des microgels aux interfaces liquides</b> .....	<b>109</b>
3.4.1 Domaines de coalescence limitée.....	109
3.4.2 Morphologie des microgels à l'interface eau-huile (gouttes) .....	113
3.4.3 Etudes en compression : films de Langmuir .....	117
i. Isothermes de compression.....	118
ii. Organisation des microgels après transfert sur substrat solide.....	120
iii. Reproductibilité et conservation du volume lors du transfert.....	125
3.4.4 Influence de la structure des microgels .....	127
i. Effet de la présence de charges .....	127
ii. Effet de la taille des microgels .....	130
3.4.5 Discussion.....	133
3.4.6 Bilan.....	138

<b>3.5 Etude des propriétés mécaniques des interfaces modèles.....</b>	<b>140</b>
3.5.1 Rhéologie dilatationnelle .....	140
3.5.2 Elasticité de compression .....	144
3.5.3 Rhéologie interfaciale de cisaillement à pression fixée.....	146
i. Balayage en amplitude à pression fixée.....	147
ii. Evolution des grandeurs caractéristiques avec la pression de surface.....	152
3.5.4 Effet des paramètres de structure sur les propriétés mécaniques des interfaces..	156
i. Effet de la taille des microgels .....	156
ii. Effet des charges.....	159
3.5.5 Discussion : comparaison de l'organisation des microgels à des interfaces modèles et à l'interface d'émulsions .....	163
<b>3.6 Conclusion.....</b>	<b>166</b>
<b>Annexes Chapitre 3 .....</b>	<b>176</b>
<b>CHAPITRE 4 Propriétés des émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM.....</b>	<b>187</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>188</b>
<b>4.2 Etude de la stabilité des émulsions directes.....</b>	<b>189</b>
4.2.1 Lien entre la structure des microgels et l'état de floculation des émulsions .....	190
i. Influence de la taille et du gradient de réticulation des microgels.....	190
ii. Vers la formulation d'émulsions concentrées.....	194
4.2.2 Propriétés rhéologiques des émulsions.....	196
i. Mesures en écoulement et domaine linéaire.....	196
ii. Détermination des seuils de rupture .....	199
iii. Bilan.....	206
4.2.3 Contrôle des propriétés d'écoulement grâce au procédé d'émulsification.....	207
i. Emulsification à faible énergie .....	208
ii. Emulsification par homogénéisation à haute pression .....	209
iii. Discussion : contrôle de l'état de floculation des émulsions.....	210
<b>4.3 Etude de la déstabilisation par la température .....</b>	<b>211</b>
i. Etat de l'art : mécanismes de déstabilisation des émulsions.....	212
ii. Cinétiques de déstabilisation en température .....	214
iii. Cyclabilité du phénomène .....	221
<b>4.4 Conclusion.....</b>	<b>224</b>

---

---

<b>CHAPITRE 5 Vers le développement de matériaux innovants.....</b>	<b>228</b>
<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>229</b>
<b>5.2 Développement d'émulsions de Pickering sensibles au sucre.....</b>	<b>229</b>
5.2.1 Introduction.....	229
5.2.2 Etude des microgels stimulables .....	232
i. Voies de synthèse.....	232
ii. Caractérisations des microgels en solution.....	233
iii. Morphologie des microgels à l'état sec .....	236
5.2.3 Comportement des microgels aux interfaces .....	238
i. Capacité à stabiliser des émulsions de Pickering .....	238
ii. Cinétiques d'adsorption spontanée.....	240
iii. Etude en compression : isothermes de Langmuir .....	242
5.2.4 Discussion.....	243
5.2.5 Conclusion .....	246
<b>5.3 Synthèses et caractérisation de microgels biocompatibles .....</b>	<b>247</b>
5.3.1 Etat de l'art.....	247
5.3.2 Propriétés des microgels étudiés .....	253
i. Synthèse des microgels.....	253
ii. Comportement en solution et thermosensibilité.....	257
iii. Morphologie des microgels (MET/AFM).....	264
iv. Bilan.....	269
5.3.3 Comportement des microgels aux interfaces .....	269
i. Cinétiques d'adsorption .....	269
ii. Rhéologie dilatationnelle.....	273
iii. Stabilité des émulsions résultantes .....	274
5.3.4 Discussion et conclusion .....	282
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>290</b>



---

# **INTRODUCTION**

---



Les émulsions sont des systèmes métastables définies comme des dispersions d'au moins deux liquides non miscibles, l'un étant dispersé (phase dispersée) dans le second (phase continue) sous forme de gouttelettes sphériques, de diamètre compris entre 0,1 et plusieurs centaines de micromètres. Introduites il y a plus d'un siècle par Ramsden en 1904 puis Pickering en 1907, les émulsions de Pickering sont, par définition, des émulsions stabilisées par des particules colloïdales. En raison de la grande diversité de particules stabilisantes (organiques ou inorganiques) et du caractère toxique et irritant que peuvent présenter les tensioactifs, les émulsions de Pickering connaissent un regain d'intérêt depuis ces vingt dernières années. Généralement, les particules utilisées sont solides, non-déformables et capables de s'adsorber de manière dense et irréversible à la surface des gouttes en conférant un caractère rigide à l'interface qui permet aux émulsions de résister au phénomène de coalescence et au mûrissement d'Ostwald. Une telle spécificité mène à une stabilité des émulsions de Pickering sur de grandes échelles de temps ce qui permet de les conserver mais cela peut être un inconvénient d'un point de vue des applications. En effet, dans la majorité des applications (cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire), les émulsions doivent se détruire rapidement à l'utilisation, même si dans la plupart des cas la déstabilisation est davantage subie que maîtrisée. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, beaucoup d'études se sont penchées sur l'utilisation d'émulsions stimulables, conduisant à une déstabilisation sur demande, pour lesquelles le comportement des particules à l'interface peut être modulé *in situ*. Parmi ces particules, on recense dans la littérature l'utilisation de particules déformables appelées microgels.

Les microgels sont des particules colloïdales polymères faiblement réticulées capables de se gonfler d'un solvant et de se contracter sous l'effet d'un stimulus. Leur état de gonflement dépend de plusieurs paramètres thermodynamiques pouvant servir de levier pour moduler leurs propriétés de gonflement. En particulier, de nombreux stimuli extérieurs peuvent être utilisés tels que la température, le pH, la force ionique ou encore la lumière. Parmi eux, les microgels de poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAM) sont les plus étudiés. L'une des caractéristiques intéressantes de ces microgels est leur caractère thermosensible, à savoir que les microgels de pNIPAM présentent une contraction en volume lorsque la température est supérieure à la *volume phase transition temperature* (VPTT) égale à 33°C. De précédents travaux ont montré leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering : les émulsions peuvent être stables à des températures inférieures à la VPTT et sont instables au-dessus de celle-ci. Plusieurs études ont montré que l'utilisation de microgels avec des structures différentes et particulièrement des taux de réticulation différents permettent de modifier à la fois la stabilité des émulsions, leur résistance mécanique mais également leur état de floculation. Afin de comprendre le mécanisme qui régit la stabilisation de ces émulsions, des études se sont intéressées au comportement des microgels de pNIPAM à des interfaces liquides. Une analyse de la structure interne des microgels a permis de mettre en évidence que les microgels de pNIPAM possèdent une structure de type « cœur-écorce » avec un

cœur plus densément réticulé que l'écorce qui, elle, est constituée de chaînes pendantes de polymères. Cette structure cœur-écorce est d'autant plus prononcée que les microgels sont faiblement réticulés. De plus, une visualisation de la surface des gouttes par microscopie électronique à balayage à froid (Cryo-MEB) a montré que, contrairement à des particules dures, ces microgels sont capables de s'adsorber et de se déformer à la surface des gouttes, en adoptant une configuration très étendue de type « œuf-au-plat », avec des distances entre particules bien supérieures à leur diamètre hydrodynamique en solution alors que les microgels restent au contact les uns des autres. Ces microgels sont d'autant plus déformables et étalés à la surface des gouttes qu'ils sont faiblement réticulés. En étudiant la stabilité au repos d'émulsions stabilisées par des microgels à différents taux de réticulation, un lien qualitatif a été établi entre la déformabilité des microgels et la stabilité des émulsions résultantes : les émulsions sont d'autant plus stables cinétiquement et mécaniquement que les microgels sont déformables. La principale hypothèse émise à l'heure actuelle pour expliquer la stabilité des émulsions provient de la capacité des écorces des microgels à s'interpénétrer. Il semblerait que, dans leur conformation étalée, les écorces se recouvrent partiellement ce qui conférerait à l'interface une élasticité suffisante pour assurer la stabilisation des émulsions. D'un point de vue macroscopique, les émulsions formulées avec des microgels de pNIPAM ayant un diamètre hydrodynamique d'environ 700 nm sont très floculées (gouttes agrégées entre elles). L'état de floculation peut être contrôlé en modifiant les paramètres de structure des microgels (taille, déformabilité) : des microgels de petites tailles favorisent l'état dispersé tandis que des microgels de grandes tailles, en s'adsorbant, favorisent des pontages entre gouttes et donc un état floculé. De même, une agitation avec un apport moindre en énergie permet de réduire les pontages et donc d'améliorer la dispersion des gouttes.

A l'heure actuelle, les mécanismes qui régissent la stabilité des émulsions stabilisées par ces microgels ne sont pas totalement élucidés. Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche fondamentale cherchant à comprendre le mécanisme qui gouverne la stabilisation de ces émulsions et le lien qui existe entre la structure des microgels, les procédés de formulation, la façon dont les microgels s'adsorbent et s'organisent à une interface et les propriétés des émulsions résultantes. Ce manuscrit se divise en cinq parties.

Le **Chapitre 1** décrit les concepts généraux relatifs à la physico-chimie des interfaces et particulièrement des interfaces recouvertes de particules. Les notions relatives à l'adsorption des particules aux interfaces, aux interactions existant entre particules à la fois en volume et à l'interface ainsi que les propriétés mécaniques des interfaces y sont abordées. Enfin, une revue mettant en lumière les principales avancées obtenues dans la littérature concernant les émulsions de Pickering stabilisées par des microgels de pNIPAM est proposée dans ce chapitre.

Le **Chapitre 2** présente les nombreuses techniques utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des microgels et leur comportement aux interfaces. Les protocoles

de synthèse des différents lots de microgels y sont détaillés ainsi que les protocoles de formulation des émulsions.

Dans le **Chapitre 3**, une étude systématique sur chacun des systèmes permet d'étudier le comportement des microgels de pNIPAM à des interfaces modèles pour essayer d'établir un lien entre leur conformation, leur organisation et les propriétés mécaniques des interfaces. L'influence des paramètres de structure (déformabilité, charges, taille) sur l'adsorption spontanée des microgels (cinétiques, état final d'adsorption) est étudiée par la méthode de la goutte pendante. Chaque famille de microgels est ensuite soumise à une compression forcée à une interface plane à l'aide d'une balance de Langmuir, dans le but de connaître l'organisation des microgels à l'interface pour une pression de surface donnée. Enfin, les propriétés mécaniques des interfaces modèles sont examinées par différentes techniques de rhéologie interfaciale afin d'établir un lien entre l'élasticité de surface de l'interface et la conformation des microgels adsorbés.

Le **Chapitre 4** s'intéresse aux propriétés des émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM. L'influence de la structure des microgels (taille, déformabilité) sur la stabilité cinétique des émulsions, leur état de floculation et leurs propriétés rhéologiques est investiguée. Les émulsions pouvant être déstabilisées sur demande sous l'effet de la température, les cinétiques de déstabilisation des émulsions ainsi que la cyclabilité du phénomène sont étudiées en faisant varier la structure des microgels et les paramètres de formulation (fraction volumique en huile).

Enfin, le **Chapitre 5** montre comment il est possible de généraliser les concepts établis pour les microgels de pNIPAM à une autre chimie de particules. Des microgels innovants sensibles à un nouveau stimulus sont synthétisés afin de regarder l'influence de la fonctionnalisation des microgels par un groupement hydrophobe sur leurs propriétés aux interfaces modèles et à la surface des gouttes d'émulsions. Afin de s'affranchir de la toxicité que représente l'utilisation de composés acrylamides, la synthèse de microgels biocompatibles, leur caractérisation à des interfaces liquides et leur capacité à stabiliser des émulsions sont aussi étudiées.

Pour terminer, une **conclusion générale** met en exergue les résultats obtenus ainsi que les questions non résolues et les perspectives envisagées qui permettraient d'approfondir la compréhension du mécanisme de stabilisation des émulsions.

---

# **CHAPITRE 1**

## **Etat de l'art et contexte général de l'étude**

---

Dans ce chapitre, nous rappellerons un certain nombre de concepts généraux relatifs à la physico-chimie des interfaces et au cas particulier des interfaces recouvertes de particules. Les principales caractéristiques et particularités des émulsions stabilisées par des particules solides seront présentées et comparées aux émulsions classiques stabilisées par des tensioactifs. Enfin, un état de l'art sera établi pour mettre en lumière les principales avancées concernant les émulsions de Pickering stabilisées par des particules déformables : les microgels. Afin de simplifier la lecture de ce manuscrit, l'état de l'art se focalisera sur les résultats obtenus dans le cas d'émulsions stabilisées par des microgels thermosensibles de poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAM). La comparaison avec d'autres systèmes tels que les polymères ou encore les protéines ne sera pas évoquée ici mais dans les chapitres de résultats expérimentaux afin d'appuyer nos raisonnements et de les confronter à ce qui est déjà paru dans la littérature. Pour terminer, nous présenterons les principales questions à l'origine de ce travail de recherche et la démarche employée pour y répondre.

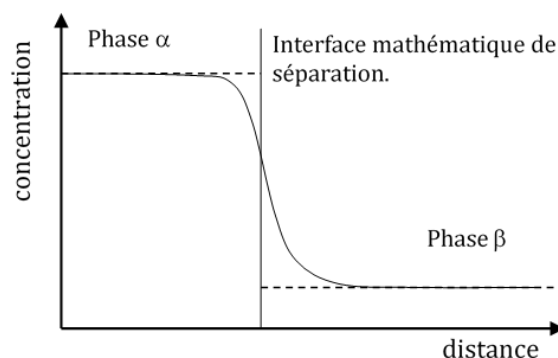
## 1.1 Physico-Chimie des interfaces

### 1.1.1 Notion de tension interfaciale

La coexistence de deux phases (par exemple un liquide et un gaz) n'est possible que si elles sont séparées par une frontière stable appelée interface. Cette interface de séparation est caractérisée selon Gibbs [1] par une énergie libre notée  $F_s$  associée à la formation d'une surface de contact  $A$  entre les deux phases telle que :

$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma_{int} A \quad (\text{Eq. 1.1})$$

où  $\gamma_{int}$  appelée tension interfaciale représente la variation d'énergie libre  $F$  associée à une variation d'aire  $dA$  de la surface entre les deux milieux. La tension interfaciale  $\gamma_{int}$  est indifféremment définie comme une énergie par unité de surface (en  $\text{J}/\text{m}^2$ ) ou comme une force par unité de longueur (en  $\text{N}/\text{m}$ ). Il s'agit d'une contrainte tangentielle qui tend à minimiser l'aire interfaciale. Gibbs a introduit pour la première fois le traitement thermodynamique des surfaces et des interfaces [1] à savoir que l'interface réelle de séparation entre deux phases homogènes  $\alpha$  et  $\beta$  a une épaisseur non nulle : il s'agit de toute la zone qui est le siège de gradients de concentration (Figure 1.1).



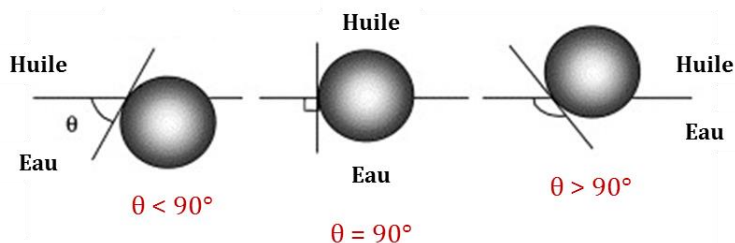
**Figure 1.1** : Modélisation de l'interface.

### 1.1.2 Adsorption de particules solides aux interfaces

Du fait de leur structure amphiphile, il est connu que les tensioactifs sont capables de s'adsorber aux interfaces, notamment de type eau-huile, en formant des monocouches, modifiant ainsi les propriétés de l'interface. De façon analogue, des particules solides colloïdales, si elles ont les bonnes propriétés de mouillage, sont capables de s'adsorber à des interfaces liquides. Toutefois des différences fondamentales entre ces deux types de stabilisants existent [2].

#### i. Angle de contact

Alors que la solubilité préférentielle des molécules de tensioactif dans l'eau ou dans l'huile est quantifiée en terme de balance hydrophile-lipophile (HLB) définie par Griffin [3], l'adsorption de particules sphériques est décrite par la notion de mouillabilité caractérisée par l'angle de contact  $\theta$  (Figure 1.2). La mouillabilité préférentielle de la particule par l'eau ou l'huile détermine la position de la particule à l'interface [4]. Si l'on considère l'angle de contact que forme une particule sphérique en contact avec une interface plane huile/eau, la mouillabilité de la particule est quantifiée par la mesure de l'angle de contact  $\theta$  mesuré par convention à partir de la phase aqueuse (Figure 1.2). Les particules sont dites hydrophiles et majoritairement mouillées par la phase aqueuse lorsque  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ . A l'inverse, les particules sont dites hydrophobes et majoritairement mouillées par l'huile si l'angle de contact  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ .



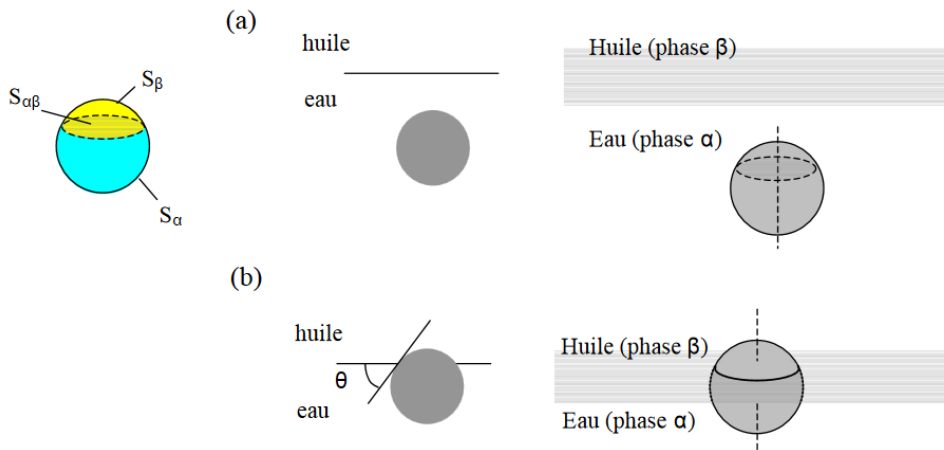
**Figure 1.2** : Configuration d'une particule sphérique adsorbée à une interface huile-eau plane et courbée pour un angle de contact  $\theta$  inférieur à  $90^\circ$  (gauche), égal à  $90^\circ$  (milieu) et supérieur à  $90^\circ$  (droite). Adapté de [2].

**ii. Energie d'ancrage des particules**

Pour s'adsorber à l'interface, les particules ont besoin d'être partiellement mouillées par chacune des phases. Contrairement aux molécules de tensioactifs qui possèdent une énergie d'adsorption et de désorption de l'ordre de l'énergie thermique soit quelques  $k_B T$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température ambiante, les particules colloïdales sont souvent irréversiblement adsorbées à l'interface huile/eau. En effet, considérons une particule sphérique (P) de rayon  $r$  initialement dispersée dans une phase liquide  $\alpha$  puis adsorbée à l'interface  $\alpha\beta$  qui sépare les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure 1.3). Chaque interface  $P\alpha$ ,  $P\beta$  et  $\alpha\beta$  est caractérisée par une tension interfaciale notée respectivement  $\gamma_{P\alpha}$ ,  $\gamma_{P\beta}$  et  $\gamma_{\alpha\beta}$ . En négligeant la tension de ligne  $\tau$  qui s'applique au niveau du contact  $P\alpha\beta$  entre les trois phases, l'adsorption de la particule à l'interface se traduit par une réduction de la surface de contact  $P\alpha$  au profit d'une augmentation de la surface de contact  $P\beta$ . Toutefois, en raison de la présence de la particule à l'interface, la zone de contact  $\alpha\beta$  entre les deux liquides est réduite d'une surface qui dépend de l'angle de contact  $\theta$ . L'énergie d'ancrage de la particule à une interface liquide est alors reliée non seulement à l'angle de contact mais également à la tension de surface  $\gamma_{\alpha\beta}$ . En admettant que la particule est de taille suffisamment petite (diamètre inférieur au micron) pour que les effets associés à la gravité soient négligeables, l'énergie  $E$  nécessaire pour désorber la particule de l'interface est donnée par :

$$E = \gamma_{\alpha\beta} \pi r^2 (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Cette énergie  $E$  est toujours positive et varie comme le carré du rayon  $r$  de la particule. Dans le cas d'une particule de rayon  $r$  égal à 10 nm adsorbée à l'interface huile/eau ( $\gamma_{HE} \approx 50$  mN/m) avec un angle  $\theta$  de  $90^\circ$ , l'énergie mise en jeu pour désorber la particule est d'environ  $1000 k_B T$  [2]. L'adsorption des particules peut dans ce cas être considérée comme irréversible, contrairement aux tensioactifs qui s'adsorbent de manière réversible conduisant à un équilibre entre l'interface et la phase dans laquelle ils sont préférentiellement solubles. Il en résulte que la densité surfacique de tensioactif est constante alors que c'est la quantité de particules adsorbées qui est constante.



**Figure 1.3 :** (a) Particule P dispersée dans la phase aqueuse  $\alpha$  et (b) adsorbée dans à l'interface  $\alpha\beta$ .  $S_{\alpha}$  et  $S_{\beta}$  sont les surfaces immergées respectivement dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  pour la situation (b).  $S_{\alpha\beta}$  est la surface de contact entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  occupée par la particule adsorbée.

### iii. Interactions entre particules colloïdales en solution et à l'interface

Il sera proposé dans cette partie une description simplifiée des principales interactions rencontrées entre particules à l'échelle colloïdale. Pour un exposé plus détaillé, le lecteur est invité à consulter les ouvrages « *Foundations of Colloid Science* » de Hunter [5] et « *Intermolecular and Surface Forces* » d'Israelachvili [6].

#### a) Forces de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont dues aux propriétés volumiques de la particule. Ces forces attractives regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire : 1) les interactions dites de *Keesom* s'exercent entre dipôles permanents (molécules polaires) et dépendent de l'orientation des dipôles, 2) les interactions de *Debye* qui s'exercent entre le dipôle induit d'une molécule non-polaire et un dipôle permanent et enfin 3) les interactions de *London* qui sont toujours présentes et qui s'exercent entre dipôles induits quelle que soit la nature chimique des espèces. Dans le cas de deux sphères de rayon  $R$ , séparées d'une distance  $h$  (avec  $h \ll R$ ), le potentiel d'interaction  $U_{tot}$  entre les sphères s'exprime comme :

$$U_{tot} = -\frac{A_H}{12} * \frac{R}{h} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

où  $A_H$  représente la constante de Hamaker qui repose sur l'additivité des interactions et qui dépend de la nature chimique des particules et de la phase continue. Cette constante est toujours positive pour deux corps de même nature chimique (interaction attractive) et négative pour deux corps de nature chimique différente (interaction répulsive).



**b) Interactions électrostatiques et théorie DLVO**

Les forces attractives de Van der Waals couplées au mouvement brownien sont à l'origine de la floculation des colloïdes. Des répulsions d'origine électrostatique peuvent apparaître lorsque l'on a recours en solution aqueuse à des particules chargées. La présence de ces charges de surface crée une organisation spatiale des ions (présents dans la phase continue) au voisinage de la surface de la particule. Les ions de signe contraire à la charge de surface (appelés contre-ions) forment avec la surface chargée une double couche électrique dont la portée de la répulsion est donnée par la longueur de Debye notée  $\kappa^{-1}$  qui dépend de la concentration des espèces ioniques dans la solution :

$$\kappa = \left( \sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

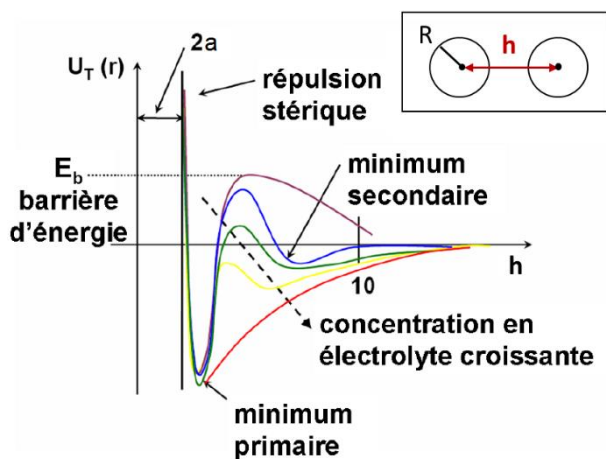
où  $\rho_{\infty i}$  est la concentration en ions  $i$  à une distance infinie de la surface,  $e$  la valeur absolue de la charge de l'électron :  $1,602 \times 10^{-19}$  C, et  $Z_i$  la valence de l'espèce ionique  $i$ . La somme est effectuée sur toutes les espèces ioniques  $i$  présentes dans le système.

Le potentiel de répulsion électrostatique  $U_{el}$  entre deux particules sphériques colloïdales chargées de rayon  $R$  et distantes de  $h$  est obtenu à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$U_{el}(h) = \left( \frac{64\pi k_B T R \rho_{\infty} \xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(h-2R)} \quad (\text{Eq. 1.5})$$

avec  $\xi = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right)$  où  $\rho_{\infty}$  la concentration en ions loin des surfaces,  $z$  la valence de l'ion et  $\psi_0$  le potentiel de surface des particules. L'équation 1.5 est obtenue en supposant que le potentiel de surface est indépendant de la distance d'approche  $h$ .

Le potentiel d'interaction DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) est le potentiel créé par la somme des interactions attractives de Van der Waals et de l'interaction répulsive électrostatique (Figure 1.4). La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les colloïdes de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van der Waals dominant. De plus, la contribution de l'interaction de Van der Waals reste identique quelle que soit la valeur de la force ionique, l'interaction totale étant ainsi modulée par la portée de l'interaction électrostatique : si la concentration en ions dépasse une valeur critique appelée concentration critique de coagulation et notée CCC, alors la barrière d'énergie devient bien inférieure à  $k_B T$  provoquant l'agrégation des colloïdes.



**Figure 1.4 :** Représentation du potentiel d'interaction DLVO en fonction de la distance  $h$  séparant les deux surfaces, pour différentes concentrations en ions. Adapté de [7].

### c) Stabilisation stérique

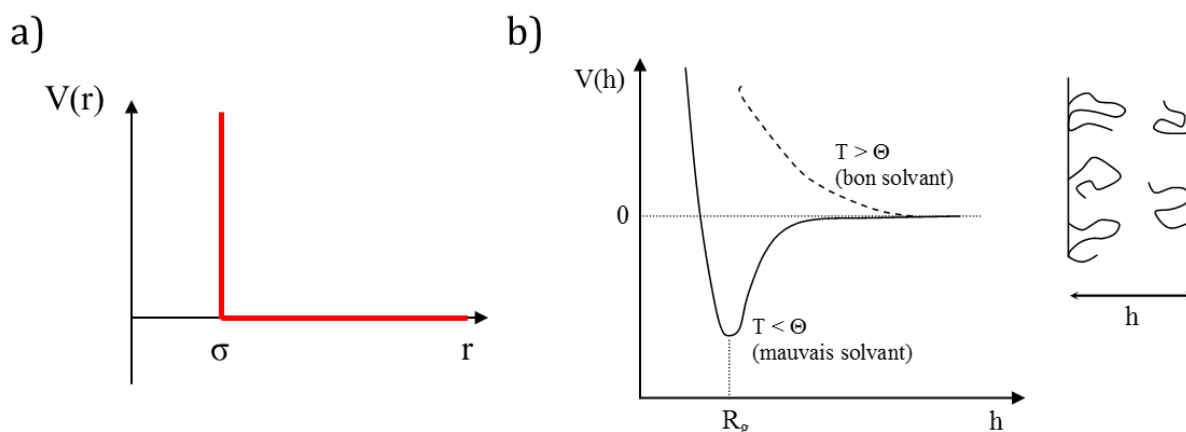
Lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre, d'importantes forces répulsives pouvant être qualifiées de répulsion stérique peuvent exister. Ces interactions répulsives déterminent alors jusqu'à quel point deux molécules peuvent se rapprocher. Si les particules sont considérées comme des sphères dures incompressibles, les forces répulsives deviennent infinies pour une certaine distance inter-particule (Figure 1.5a). En effet, en considérant deux sphères dures de rayon  $R$ , le *potentiel sphères dures*  $V(r)$  s'exprime alors comme :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq R \\ \infty & \text{si } r < R \end{cases} \quad (\text{Eq. 1.5})$$

où  $r$  désigne ici la demi distance entre les centres de chacune des sphères.

Une autre catégorie d'interactions répulsives stériques concerne l'adsorption ou le greffage de polymère à la surface de colloïdes. Les forces répulsives sont alors d'origine entropique et dépendent du degré de couverture de la surface et de la qualité du solvant. Pour un taux de couverture faible, les chaînes de polymères sont isolées les unes des autres et adoptent une conformation de type « champignon ». A l'inverse, lorsque la densité en chaînes augmente, les interactions latérales modifient l'extension des chaînes qui s'interpénètrent et prennent une configuration de type brosse (Figure 1.5b). L'état d'étirement des chaînes va alors avoir une influence sur la portée des répulsions stériques. La qualité du solvant affecte aussi les interactions répulsives : en bon solvant les contacts polymère-solvant sont favorisés et lorsque les deux surfaces sont proches, les chaînes sont comprimées et perdent en partie leur liberté de configuration. Au contraire, en mauvais solvant et pour une certaine gamme de compression, ces interactions peuvent être attractives mais lorsque les surfaces sont très proches, la répulsion stérique domine à nouveau : le potentiel résultant est alors attractif aux longues distances et répulsif aux courtes distances. La Figure 1.5b représente l'évolution du potentiel total  $V(h)$  en fonction de la distance  $h$

entre les surfaces et pour différentes qualités de solvant. La transition de bon à mauvais solvant s'effectue pour une température donnée notée  $\Theta$ .



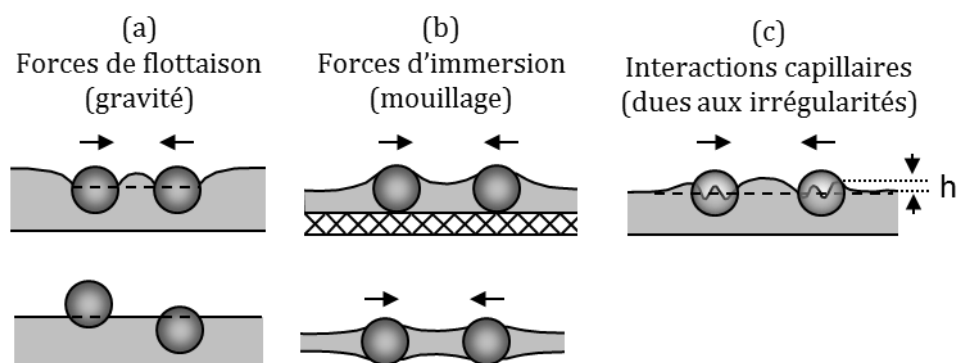
**Figure 1.5 :** Représentation (a) du potentiel sphères dures et (b) de l'interaction entre surfaces couvertes de polymères greffés en fonction de la qualité du solvant et représentation de la conformation de type « brosse ». Adapté de [6].

Après avoir présenté les différents types d'interactions pouvant exister entre particules dans le volume, nous nous intéresserons dans ce qui suit aux interactions entre particules à l'interface entre deux milieux non miscibles et particulièrement aux interactions de type capillaires.

#### d) Interactions capillaires

Les forces capillaires latérales apparaissent lorsque l'ancrage de particules à une interface liquide s'accompagne d'une déformation de la forme de cette interface, qui est supposée être plate en absence de particules. Plus la déformation de l'interface sera importante, plus les interactions capillaires existantes entre les particules seront fortes. On distingue plusieurs natures d'interactions capillaires dont les principales sont : les interactions provoquées par la gravité (poids des particules), par le mouillage des particules ou encore les interactions dues aux irrégularités de la ligne de contact (Figure 1.6) [8].

Les forces appelées de flottaison, qui varient avec la taille des particules selon  $R^6$ , apparaissent lorsque des particules de grande taille ( $> 10 \mu\text{m}$ ) ou très denses s'adsorbent en déformant l'interface sous l'effet de la gravité (Figure 1.6a). Si les particules sont partiellement immergées ou confinées dans un film liquide mince, la déformation de l'interface est alors provoquée par les propriétés de mouillage de la particule. Les interactions attractives capillaires associées sont dites d'immersion et varient en  $R^2$  (Figure 1.6b). Enfin, l'interface peut également être déformée si la ligne de contact sur la surface des particules présente des irrégularités qui sont à l'origine d'interactions attractives entre les particules pouvant être supérieures à  $k_B T$ . Ces interactions ont été plus précisément expliquées par Stamou *et al.* [9] et Kralchevsky [10].



**Figure 1.6 :** Représentation des principales interactions capillaires pouvant exister entre particules à une interface. Adapté de [8].

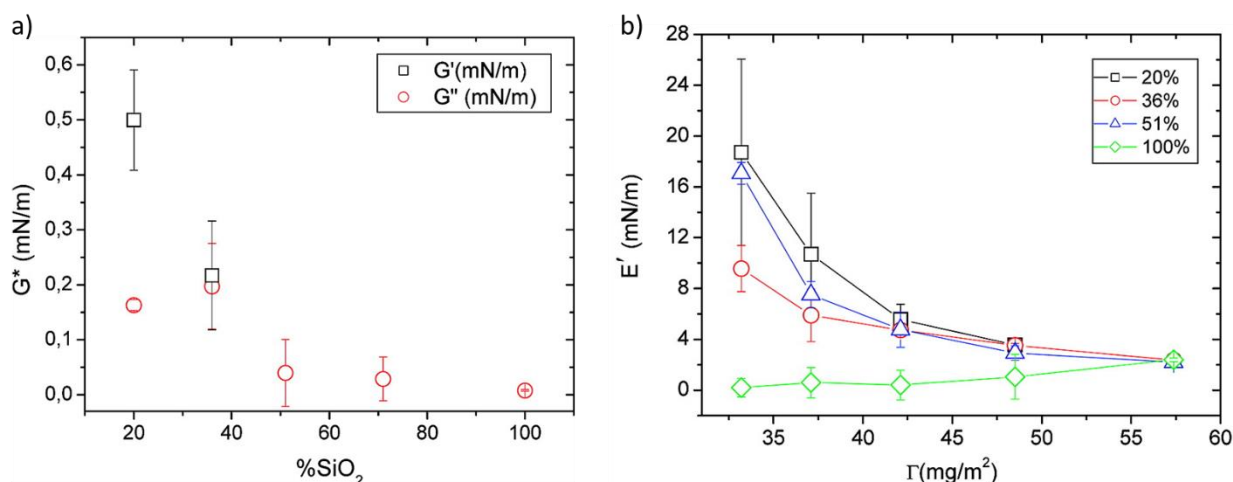
### 1.1.3 Propriétés mécaniques des interfaces recouvertes de particules

L'étude quantitative des propriétés mécaniques d'interfaces liquide recouvertes par des particules est appelée « rhéologie interfaciale ». Différentes techniques expérimentales ont été reportées dans la littérature, les principales étant qualifiées de rhéologie dilatationnelle ou de rhéologie de cisaillement [11-13], selon si l'aire de l'interface liquide est modifiée ou non durant les mesures (cas des expériences de Langmuir). Dans la partie qui suit, le choix a été fait de ne traiter que des exemples de la littérature illustrant le cas de particules colloïdales solides. Pour en savoir plus sur les propriétés mécaniques d'interfaces recouvertes par d'autres systèmes de type polymères ou protéines, le lecteur est invité à consulter les articles revues de Langevin [14] et Fuller et Vermant [15] ainsi que le livre « Colloidal Particles at Liquid Interfaces » de Binks et Horozov [4].

Safouane *et al.* ont d'abord étudié les propriétés rhéologiques de particules de silice de différentes hydrophobies adsorbées à l'interface modèle air-eau [16]. Leurs travaux mettent en évidence une forte influence de l'hydrophobie des particules et de la densité de couverture de l'interface sur les propriétés de la monocouche. Les auteurs ont montré qu'en rhéologie dilatationnelle ou en cisaillement, les modules élastiques de compression et de cisaillement sont toujours plus grands que les modules de perte et sont d'autant plus importants que l'hydrophobie des particules augmente (% en  $\text{SiO}_2$  diminue) (Figure 1.7). Pour les particules les plus hydrophiles, les monocouches possèdent de très faibles modules de cisaillement alors que pour les particules les plus hydrophobes  $G'$  est supérieur à  $G''$ , signe que la monocouche devient plus rigide en raison d'une augmentation des interactions hydrophobes entre les particules. Les auteurs ont alors défini un point de gel pour des hydrophobies intermédiaires (36% en  $\text{SiO}_2$ ) correspondant au moment où  $G' = G''$  à un taux de couverture donné.

Dans la même optique et à partir des travaux effectués par Petkov *et al.* sur des monocouches de protéines [17], Zang *et al.* ont étudié les propriétés mécaniques d'interfaces

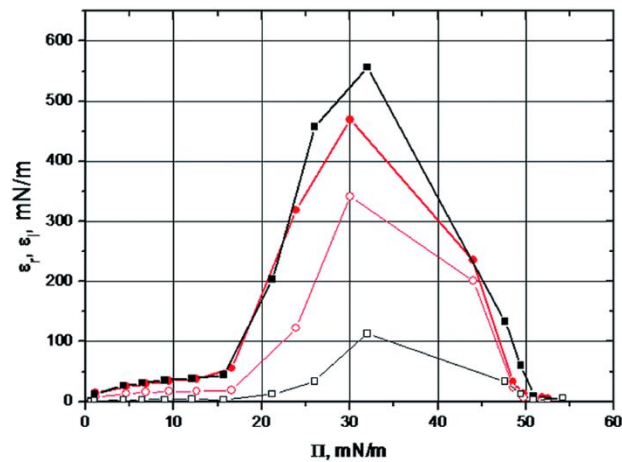
modèles de type eau-air couvertes également de particules de silice de différentes hydrophobies [18, 19]. Pour cela, des expériences de Langmuir ont été effectuées en mesurant à la fois les modules de compression et de cisaillement à l'aide de deux plaques de Wilhelmy positionnées parallèlement et perpendiculairement aux barrières qui compriment la surface en mode continu, par paliers ou par oscillations. Ces mesures en compression sont comparées à des études en oscillations menées à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie bi-cône. Les auteurs ont eux-aussi montré que les propriétés mécaniques des monocouches dépendent de l'hydrophobie des particules et que, quelles que soient les particules utilisées, les modules de compression sont plus élevés que les modules de cisaillement. Il a également été mis en évidence que les modules de cisaillement dépendent de la manière dont les particules sont épanchées *i.e.* il existe une différence entre les couches de particules dites « comprimées » (une quantité fixée de particules est déposée en une seule fois puis comprimée) et celles dites « déposées » (plusieurs quantités successives de particules sont déposées puis comprimées). Les couches de particules comprimées sont plus homogènes et rigides avec des modules de compression similaires peu importe la manière dont la couche est comprimée. A l'inverse, les particules déposées forment une couche moins rigide et plus viscoélastique [19].



**Figure 1.7 :** (a) Evolution des modules de cisaillement  $G'$  et  $G''$  en fonction de l'hydrophobie des particules de silice pour une densité de surface de  $56 \text{ mg/m}^2$  à une fréquence de  $0.1 \text{ rad/s}$  et (b) Dépendance du module élastique  $E'$  de compression avec la densité de couverture pour des particules de silice de différentes hydrophobies (% en  $\text{SiOH}$ ) pour une fréquence de  $400 \text{ Hz}$ . Extrait de [16].

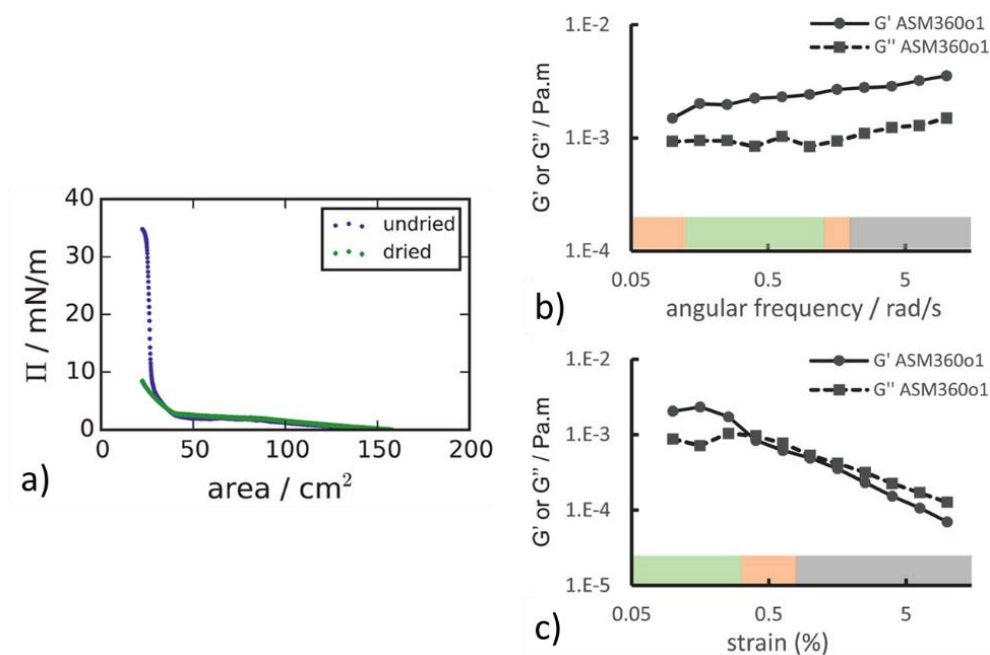
Dans leurs travaux sur des particules de polystyrène (PS), Bykov *et al.* s'intéressent à l'évolution de l'élasticité dilatationnelle de la monocouche de PS en fonction de la pression de surface à l'interface air-eau [20]. Il est montré que la totalité de l'isotherme de pression obtenue peut être divisée en zones distinctes : une première zone caractérisée par une élasticité de surface relativement faible ( $< 50 \text{ mN/m}$ ) due aux interactions électrostatiques, une seconde région où l'élasticité dilatationnelle augmente considérablement avec un maximum à environ  $500 \text{ mN/m}$

provoquée par de fortes attractions hydrophobes et enfin une dernière région dans laquelle le collapse du film est observé avec une élasticité résultante environ égale à zéro (Figure 1.8).



**Figure 1.8 :** Evolution en fonction de la pression de surface du module élastique (symboles pleins) et du module de perte (symboles vides) dilatationnels de monocouches de particules de polystyrène adsorbées à la surface pour une fréquence de 0,1 Hz (rouge) et 0,01 Hz (noir). Extrait de [20].

Enfin, plus récemment, Van Hooghten *et al.* ont présenté une étude des propriétés interfaciales de particules de poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) à l'interface eau-huile en combinant la microscopie interfaciale et la rhéologie interfaciale [21]. Plus précisément, les auteurs ont étudié l'effet de l'état d'agrégation des particules sur les propriétés mécaniques de l'interface et le lien existant avec la stabilité des émulsions de Pickering. Pour cela, les particules sont sous deux états différents : des particules que les auteurs appellent « séchées » qui ont été mises à l'étuve sous vide à 43°C pendant 2 heures et qui sont donc dans un état agrégé en solution, et des particules dites « non-séchées » qui, elles, sont dispersées en solution, non-agrégées et gonflées de solvant. Les auteurs ont notamment montré que sous cisaillement, la monocouche formée par les particules « séchées » se comporte comme un solide élastique 2D alors que les interfaces recouvertes de particules « non séchées » ont un comportement de type liquide. En compression-expansion, les isothermes de Langmuir révèlent que, peu importe la nature des particules (agrégées ou non), les interfaces recouvertes de particules se comportent de la même manière pour une même compression et des fortes pressions de surfaces sont atteintes lorsque que l'on se rapproche du close-packing (Figure 1.9).



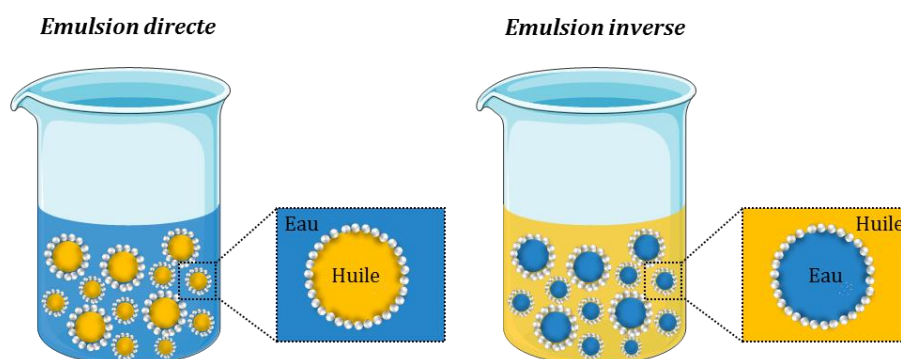
**Figure 1.9 :** (a) Isothermes de compression de particules de PMMA séchées (dried) et non séchées (undried) épanchées à l'interface hexadécane-eau. Mesures de rhéologie de cisaillement sur des particules de PMMA à l'interface hexadécane-eau : (b) balayage en fréquence (amplitude 0.1%) et (c) balayage en déformation (fréquence 1rad/s), pour un taux de couverture de 0.88. Le domaine vert représente un comportement solide élastique mais les auteurs sont prudents sur les valeurs obtenues dans cette zone dans laquelle l'inertie de la géométrie prédomine. Les zones oranges et grises correspondent à un comportement de type visqueux. Extrait de [21].

## 1.2 Généralités sur les émulsions stabilisées par des particules colloïdales

Les émulsions sont des systèmes métastables définies comme des dispersions d'au moins deux liquides non miscibles, l'un étant dispersé (phase dispersée) dans le second (phase continue) sous forme de gouttelettes sphériques [22]. Les émulsions peuvent être de deux types selon la nature de la phase dispersée : les émulsions sont dites directes ou sont appelées huile-dans-eau (H/E ou O/W en anglais) lorsque la phase dispersée est l'huile et les émulsions sont dites inverses ou eau-dans-huile (E/H ou W/O en anglais) lorsque l'eau est la phase dispersée et l'huile la phase continue (Figure 1.10). Les émulsions étant des systèmes thermodynamiquement instables, l'utilisation de stabilisants est nécessaire pour formuler des émulsions cinétiquement stables à long terme.

Introduites par Ramsden en 1904 [23] puis Pickering en 1907 [24], les émulsions de Pickering sont, par définition, des émulsions stabilisées uniquement par des particules colloïdales. Depuis les années 2000, de nombreuses publications font état des principales propriétés de ces émulsions et particulièrement des paramètres clés les gouvernant (mouillabilité, type et taille des particules, concentration en phase dispersée, etc.) [2, 25-32]. Dans les paragraphes qui suivent,

nous rappellerons brièvement les principales caractéristiques des émulsions de Pickering à commencer par les règles de formulation empiriques mises au point pour ces systèmes.

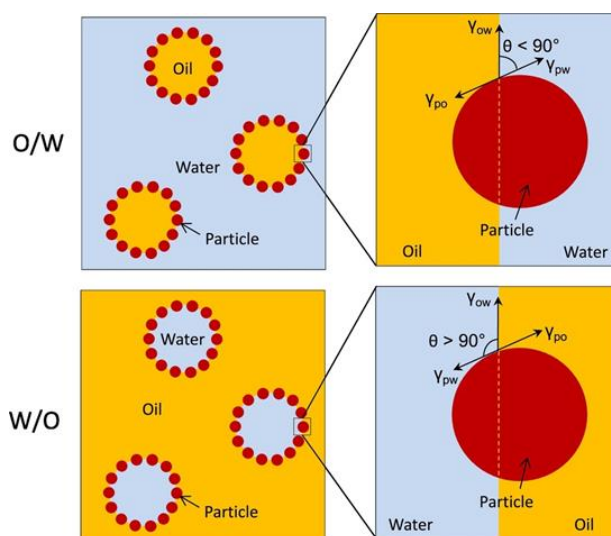


**Figure 1.10 :** Représentation schématique des différents types d'émulsions (directe à gauche, inverse à droite) et de l'adsorption des particules à l'interface.

### 1.2.1 Règles empiriques de formulation

Pour les émulsions de Pickering stabilisées par des particules, l'angle de contact  $\theta$  défini précédemment est l'équivalent du HLB pour les tensioactifs, tous deux traduisant l'affinité préférentielle des particules ou des tensioactifs pour la phase aqueuse ou huileuse. Parmi les règles de formulation existantes, la loi empirique établie par Bancroft en 1913 prévoit que : « un colloïde hydrophile aura tendance à faire de l'eau la phase dispersante de l'émulsion alors qu'un colloïde hydrophobe fera de l'eau la phase dispersée » [33]. Par la suite, pour des émulsions stabilisées par des particules solides, Finkle *et al.* ont établi une même relation entre la nature des particules colloïdales et le type d'émulsions préférentiellement obtenu [34]. Il a été établi que la phase qui mouille préférentiellement les particules sera la phase continue de l'émulsion de Pickering. En effet, à partir de la notion d'angle de contact associée à la mouillabilité des particules, Schulman et Leja [35] ont montré que pour  $\theta < 90^\circ$ , les particules sont essentiellement hydrophiles et stabilisent des émulsions de type huile-dans-eau (H/E). A l'inverse, quand  $\theta > 90^\circ$ , les particules sont plutôt hydrophobes et favorisent la stabilisation d'émulsions inverses (E/H) (Figure 1.11). Toutefois, cette règle n'est pas toujours vérifiée : en changeant d'autres paramètres tels que le ratio eau/huile ou la nature de l'huile par exemple, il est possible que des particules avec initialement un  $\theta > 90^\circ$  stabilisent des émulsions directes et inversement sans changer la mouillabilité de la particule [36, 37].





**Figure 1.11** : Représentation schématique d'une émulsion directe (O/W) et inverse (W/O) à l'échelle microscopique et nanométrique en fonction de l'angle de contact. Extrait de [32].

## 1.2.2 Principales caractéristiques des émulsions de Pickering

La stabilisation par des particules solides confère aux émulsions de Pickering des propriétés physico-chimiques particulières comparées aux émulsions « classiques » stabilisées par des tensioactifs. Dans cette partie, une liste non-exhaustive des principales caractéristiques de ces émulsions sera énumérée afin de mettre en lumière les originalités de ces émulsions par rapport aux autres systèmes.

### *i. Instabilités des émulsions de Pickering*

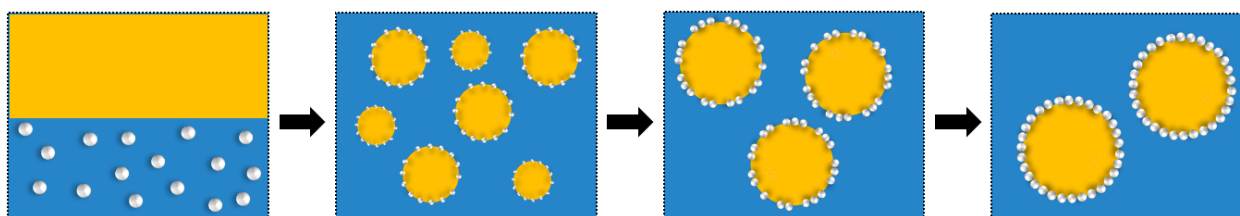
La déstabilisation des émulsions a généralement lieu selon deux mécanismes distincts : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Le mûrissement d'Ostwald [38] est dû à la diffusion de la phase dispersée à travers la phase continue de l'émulsion, qui se produit lorsque qu'il existe une solubilité même faible de la phase dispersée dans la phase continue. En raison de la différence de pression de Laplace ( $\Delta P = 2\gamma/R$ ) entre des gouttes de tailles différentes, des molécules de la phase dispersée diffusent des petites gouttes vers les plus grandes à travers le milieu continu. Cela se traduit ainsi par une disparition des gouttes de petites tailles au profit d'une augmentation du diamètre des plus grandes. Ce processus qui s'auto-ralentit est d'autant plus marqué que les gouttes sont petites et que la phase dispersée est soluble dans la phase continue. Le mûrissement devient très lent lorsque le diamètre moyen des gouttes est supérieur à 1  $\mu\text{m}$ . Le mûrissement d'Ostwald est une instabilité peu fréquente dans les émulsions de Pickering en raison de la taille initiale des gouttes qui est rarement sub-micrométrique [22]. De plus, l'adsorption des particules confère un caractère solide et rigide à l'interface bloquant ainsi le phénomène (critère de Lucassen Reynders) [39].

Le deuxième mécanisme essentiellement responsable de la destruction des émulsions est appelé coalescence. Il consiste en la fusion de deux gouttes entre elles par rupture du film mince liquide qui sépare deux gouttes adjacentes. Toutefois, dans le cas des émulsions de Pickering, la présence d'une couche de particules colloïdales adsorbées irréversiblement à la surface des gouttes provoque l'existence d'une barrière stérique ou électro-stérique qui s'oppose au phénomène de coalescence. La stabilité cinétique est atteinte lorsque le taux de couverture  $C$ , défini comme la fraction de surface couverte par les particules adsorbées, atteint une valeur seuil. Dans le cas où toutes les particules sont supposées adsorbées à l'interface, ce taux de couverture  $C$  peut s'exprimer en fonction de la masse de particules  $m_p$  de diamètre  $d_p$  nécessaire pour obtenir une émulsion avec des gouttes de diamètre moyen  $D$  selon la relation :

$$C = \frac{D m_p}{4\rho_p d_p V_d} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

où  $V_d$  est le volume de phase dispersée et  $\rho_p$  la masse volumique des particules. Dans le cas d'une monocouche de particules sphériques dures non chargées arrangées de manière hexagonale compacte, le taux de couverture maximal pouvant être obtenu est de 90%. Si  $C < 90\%$ , la coalescence des gouttes peut se produire jusqu'à devenir très lente lorsque le taux de couverture maximal est atteint.

En 1954, Wiley a décrit pour la première fois le phénomène de « coalescence limitée » caractéristique des émulsions de Pickering [40]. Lors de l'émulsification et donc de la fragmentation des gouttes, une quantité d'interface est créée. Si la quantité de particules colloïdales initialement introduites est insuffisante pour recouvrir la totalité de la surface, les gouttes qui ne sont pas complètement recouvertes coalescent jusqu'à réduire la quantité totale d'interface entre l'eau et l'huile. L'ancrage des particules à la surface étant irréversible, la coalescence s'arrête lorsque la surface des gouttes est totalement recouverte par les particules (Figure 1.12). Ainsi, la quantité de particules introduite et la manière dont les particules s'arrangent à la surface déterminent la taille finale des gouttes. Arditty *et al.* ont montré la généralité du phénomène de coalescence limitée en étudiant la stabilisation d'émulsions par des particules de silice fonctionnalisées [41-43]. Il a été mis en évidence que ce processus entraîne une distribution de taille de gouttes très resserrée permettant d'obtenir des émulsions monodisperses. Les auteurs ont également montré que la pente de la relation linéaire établie entre la quantité totale de particules et l'inverse du diamètre moyen des gouttes (Eq 1.6) qui permet de déterminer le taux de couverture est dépendante du procédé d'émulsification (agitation) mis en jeu [41] lorsque les particules fonctionnalisées ont tendance à s'agréger.



**Figure 1.12** : Schéma de principe du phénomène de coalescence limitée dans les émulsions de Pickering.

## ii. Rhéologie des émulsions

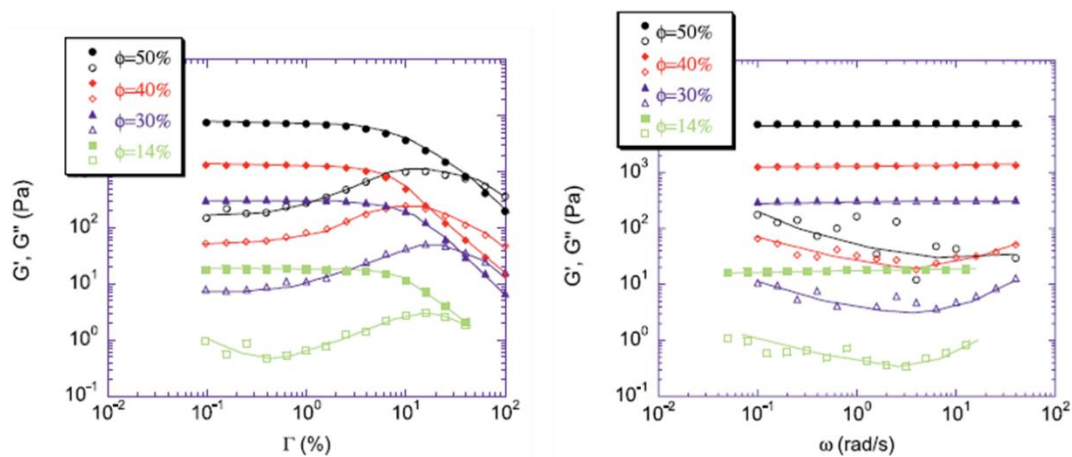
Selon la composition de la phase continue, la quantité et le type de particules introduites et bien d'autres paramètres, les émulsions en général et plus particulièrement les émulsions de Pickering peuvent présenter des propriétés rhéologiques très variées allant d'un fluide à faible viscosité jusqu'à un comportement de type gel élastique. Dans ce paragraphe, des exemples de la littérature traitant des propriétés mécaniques des émulsions seront présentées pour différents systèmes stabilisés par divers types de particules afin de montrer à la fois l'effet des particules mais également des paramètres de formulation (floculation, concentration en particules, ratio eau/huile) sur les propriétés rhéologiques de ces systèmes.

### ➤ Rhéologie à l'interface (2D)

Arditty *et al.* se sont intéressés aux propriétés en volume d'émulsions de Pickering stabilisées par des particules de silice pour en déduire les propriétés mécaniques des interfaces couvertes de particules [43]. Pour cela, la pression « osmotique »  $\Pi$  d'émulsions concentrées a été mesurée par des tests de centrifugation pour des fractions volumiques supérieures à l'empilement hexagonal compact ( $\phi > 64\%$ ). En effet, dans le régime concentré, les gouttes au contact se déforment et l'augmentation de leur surface est d'autant plus importante que la fraction volumique est élevée. Par calcul du rapport de pression  $\Pi_{osm}/(\gamma_{int}/R)$  qui correspond à la pression osmotique  $\Pi_{osm}$  normalisée par la demi-pression de Laplace, les auteurs ont constaté que ce rapport est beaucoup plus grand que celui obtenu pour des émulsions stabilisées par des tensioactifs. Ils en ont alors déduit que la déformation des gouttes dans les émulsions stabilisées par des particules solides n'est pas contrôlée par la pression de Laplace ( $\gamma_{int}/R$ ) des gouttes non déformées mais par le rapport  $(\sigma_0/R)$  où  $\sigma_0$  est un paramètre caractérisant la rigidité de la surface des gouttes. Ceci peut être justifié en considérant que les interfaces se comportent comme des solides à deux dimensions en raison des interactions latérales (capillaires et hydrophobes) pouvant exister entre particules voisines. Aux faibles déformations, les interfaces ont un comportement de type élastique et elles présentent ensuite un comportement plastique aux déformations intermédiaires. Le paramètre  $\sigma_0$  correspond alors au seuil de contrainte surfacique qui marque le passage d'un régime élastique à un régime plastique (seuil d'écoulement à deux dimensions).

➤ **Rhéologie en bulk (3D)**

Dans la continuité de leurs travaux sur les émulsions concentrées, Arditty *et al.* se sont également directement intéressés à l'origine des propriétés rhéologiques en volume des émulsions stabilisées par des particules colloïdales de PDMS et pour différents états de floculation [43]. Dans un premier temps, les balayages en déformation ont montré qu'à faible fraction volumique en gouttes ( $\phi < 64\%$ ), les émulsions de Pickering se comportent comme des milieux élastiques ( $G' \gg G''$  aux faibles déformations) (Figure 1.13). L'importance de l'état de floculation des émulsions en régime dilué a été mise en évidence : la déformation limite du domaine linéaire est d'autant plus importante que les émulsions sont floculées. Comme pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs, ce comportement résulte de l'état d'agrégation des gouttes sous forme d'un réseau de gouttes agrégées qui transmet la contrainte à travers tout l'échantillon.



**Figure 1.13** : Evolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation (à gauche) et de la fréquence (à droite) pour une émulsion floculée formulée avec différentes fractions volumiques  $\phi$  en gouttes. Extrait de [43].

N'ayant pas pu mesurer directement le module élastique des émulsions concentrées en raison des contraintes normales du rhéomètre et à partir de leurs résultats obtenus en rhéologie 2D, les auteurs ont montré que les variations avec la fraction volumique de gouttes  $\phi$  du module élastique  $G'$  déterminées en régime dilué et de la pression osmotique  $\Pi$  obtenues en régime concentré normalisés par le rapport  $(\sigma_0/R)$  sont superposables en régime concentré et en régime dilué pour des émulsions fortement floculées (Figure 1.14). Le comportement des émulsions diluées et floculées semble ainsi *a priori* analogue à celui des émulsions concentrées. Dans le cas d'un régime concentré, la déformation est imposée par l'empilement des gouttes alors que pour des émulsions diluées elle est fixée par l'attraction entre gouttes. Deux relations reliant le module élastique  $G'$  à la fraction volumique en gouttes  $\phi$  ont alors été établies :

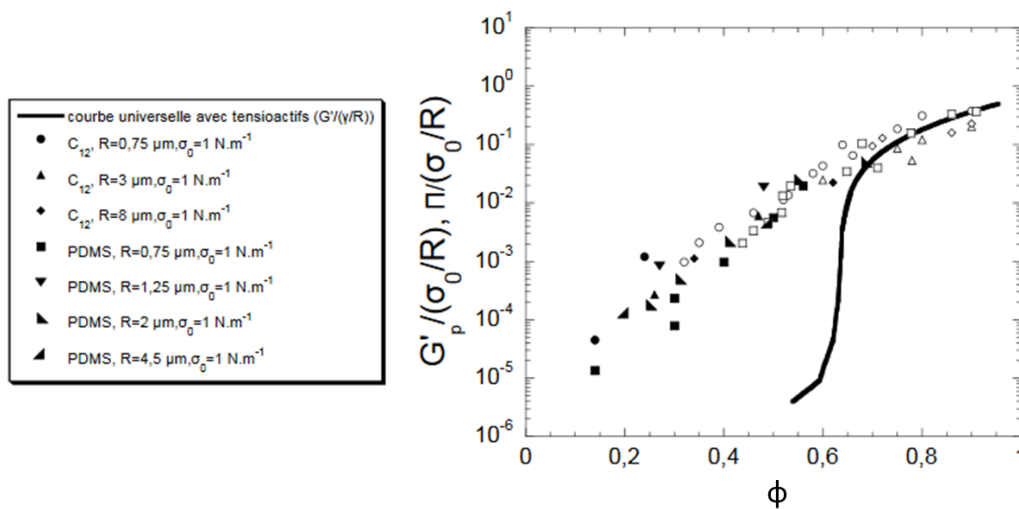
- Pour des émulsions floculées en régime concentré ( $\phi > 0,7$ ) :

$$G' = 1,7 \frac{\sigma_0}{R} \phi^2 (\phi - \phi^*) \quad \text{où} \quad \phi^* = 0,64$$

- Pour des émulsions très floculées et en régime dilué ( $\phi < 0,7$ ) comportement de type gel colloïdal :

$$G' \propto (\phi - \phi_0)^4$$

avec  $\phi_0$  proche de 0



**Figure 1.14 :** Evolution du module  $G'$  (symboles pleins) et de la pression osmotique  $\Pi$  (symboles vides), dans le domaine linéaire, en fonction de la fraction volumique  $\phi$ , pour des émulsions « fortement » floculées stabilisées par des particules de PDMS. Les données sont normalisées par  $\sigma_0/R$ . Extrait de [43].

La même année, Binks *et al.* ont mené une étude sur le comportement rhéologique d'émulsions inverses stabilisées par des particules hydrophobes de bentonite (particules d'argile capables de se gonfler de solvant) [44]. Pour étudier l'effet de la fraction volumique en gouttes sur la viscosité et les propriétés viscoélastiques des émulsions, les émulsions ont été à la fois préparées dans un régime concentré et dilué avec une concentration en particules constante. L'influence de la structure et de l'hydrophobie des particules est également étudiée en utilisant deux huiles différentes : le myristate d'isopropyle, huile dans laquelle les particules sédimentent rapidement et sont peu gonflées d'huile et une autre huile, le toluène, dans laquelle les particules se gonflent et forment des réseaux tactoïdes en suspension dans l'huile. Il résulte de cette étude que les émulsions préparées avec une huile pour laquelle les particules sédimentent (le myristate d'isopropyle) sont d'autant plus floculées et visqueuses que la fraction en gouttes augmente. Les auteurs attribuent cette augmentation de la viscosité avec la fraction en huile à la présence d'interactions attractives entre les gouttes qui contribuent à la viscosité de l'émulsion. De plus, ces émulsions possèdent une faible contrainte seuil avec un comportement de type rhéofluidifiant. Le caractère viscoélastique de ces émulsions augmente avec la concentration en gouttes, les modules élastiques et visqueux étant de plus en plus élevés. A l'inverse, la viscosité des émulsions formulées avec du toluène, dans lequel les particules sont en bon solvant, n'augmente pas avec la fraction volumique en huile. Les modules viscoélastiques de ces émulsions sont bien plus affectés par la concentration en particules que par la fraction en gouttes et sont bien supérieurs aux émulsions préparées avec le myristate

d'isopropyle dans laquelle les particules sédimentent. Les auteurs attribuent ce comportement à l'existence d'une connexion entre les particules adsorbées à la surface des gouttes et les réseaux tactoïdes formés par les particules d'argiles en suspension dans l'huile, menant à la formation d'un réseau très élastique pouvant être rompu sous l'effet de forts cisaillements. Dans la même optique, Torres *et al.* ont utilisé la rhéologie pour prévoir la stabilité cinétique d'émulsions d'hexane dans l'eau stabilisées aussi par des particules de bentonite [45]. La conclusion a été émise que les émulsions sont considérées comme physiquement stables avec un comportement de type gel élastique lorsque  $G' > G''$  et que les deux modules sont indépendants de la fréquence appliquée.

D'autres recherches se sont également intéressées au comportement viscoélastique des émulsions de Pickering et particulièrement à l'effet de paramètres tels que le type, la taille et le caractère hydrophobe des particules stabilisantes [46-49]. Récemment, Hohl *et al.* ont étudié l'influence de la concentration en particules, de la fraction volumique en phase dispersée et donc de la distribution en taille des gouttes sur les propriétés rhéologiques d'émulsions directes stabilisées par des particules de silice [50]. Quelle que soit leur composition, toutes les émulsions présentent un comportement rhéofluidifiant et viscoélastique. Cependant, il a été mis en évidence que les propriétés rhéologiques de ces émulsions sont plus fortement influencées par la concentration en particules dans la phase huileuse continue que par la fraction ou la distribution en taille des gouttes.

### ***iii. Attractivité des émulsions de Pickering par rapport aux autres systèmes***

Depuis le début des années 2000, les émulsions de Pickering connaissent un regain d'intérêt par rapport aux émulsions classiques stabilisées par des tensioactifs en raison de leurs propriétés très attractives d'un point de vue stabilité et applications [26, 27, 31, 32]. Au vu des paragraphes précédents, une liste non exhaustive des principales originalités de ces émulsions sera résumée ici.

- Les émulsions stabilisées par des particules possèdent une très grande stabilité cinétique grâce à leur haute résistance au phénomène de coalescence, due à l'ancrage irréversible des particules à la surface des gouttes. Ceci est vrai pour une large variété de taille de gouttes (d'environ quelques microns à quelques millimètres), augmentant le champ des applications comparé aux émulsions classiques.
- Leur caractère « surfactant-free » les rend attractives pour des applications de type pharmaceutique, agroalimentaire ou cosmétique [28, 51, 52], en raison des propriétés toxiques, allergiques et irritantes que peuvent présenter les tensioactifs.
- En raison de la grande diversité de particules stabilisantes (organiques ou inorganiques), comme par exemple des particules de silice [4, 53], des polymères [54-56], des microgels [57, 58], des protéines [59, 60], des particules d'amidons [49, 61], des particules de celluloses [62, 63], la matière grasse cristallisée [51, 63, 64] ou encore

des particules métalliques [65, 66], les émulsions peuvent être utilisées dans de nombreux domaines d'applications comme produits finaux ou bien comme intermédiaires pour l'élaboration de systèmes complexes [27, 29, 31].

La particularité des émulsions de Pickering qui nous intéressera le plus dans ce manuscrit est la possibilité d'obtenir des émulsions stimulables, pouvant être déstabilisées sur demande. En effet, certaines applications telles que le « drug-delivery » [67], la catalyse [68] ou encore la récupération assistée du pétrole [69], requièrent une déstabilisation rapide et simple de l'émulsion sans altération des particules. Ce caractère stimuable peut être conféré en fonctionnalisant la surface des particules ou alors en utilisant directement des particules stimulables. De nombreuses études dans la littérature rapportent la large variété de stimuli pouvant être utilisés comme par exemple le pH [70-73], la température [74, 75], la lumière [76, 77], un champ magnétique [65, 78] ou encore l'utilisation de dioxyde de carbone [79].

Parmi toutes les stratégies adoptées pour obtenir des émulsions stimulables, nous nous intéresserons dans ce manuscrit aux émulsions stabilisées par des microgels et particulièrement aux microgels de poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAM) connus pour apporter un caractère thermosensible aux émulsions [80].

### 1.3 Emulsions de Pickering stabilisées par des microgels

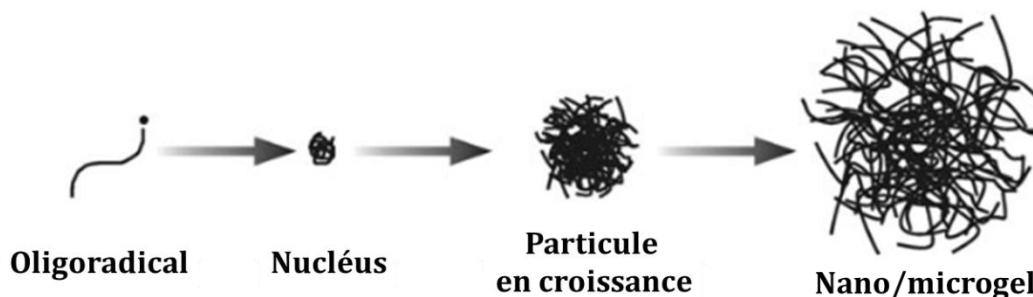
Les paragraphes précédents ont montré qu'il existe une grande variété de particules pouvant stabiliser des émulsions de Pickering. Parmi elles, une catégorie de particules dites « particules molles » est très étudiée depuis les vingt dernières années. Il s'agit de particules colloïdales polymères faiblement réticulées et capables de se gonfler d'un solvant, de taille comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  [81]. Le terme de *microgel* a été introduit par Baker en 1949 [82]. Actuellement, la littérature propose une très grande variété de microgels sensibles à de nombreux stimuli (pH, force ionique, température, lumière, champ magnétique, présence de saccharide, etc.) [83-89]. Les microgels les plus répandus sont les microgels thermosensibles, obtenus à partir de polymères dont la solubilité dépend de la température et de la nature de la phase dispersante. En effet, les microgels gonflent ou se contractent selon les conditions thermiques et la qualité du solvant.

Depuis plusieurs années, la plupart des études se concentrent sur les microgels à base de pNIPAM qui subissent une transition de phase à une température proche de celle du corps humain. En considérant que le changement de conformation des microgels peut induire une modification des propriétés interfaciales, les microgels sont donc de bons candidats pour obtenir des émulsions « déstabilisables » sur demande. Afin de simplifier la compréhension des résultats exposés dans ce manuscrit, nous nous focaliserons uniquement dans cette partie sur les microgels thermosensibles à base de poly(NIPAM) et particulièrement sur leurs propriétés en solution et aux interfaces.

### 1.3.1 Synthèse et propriétés des microgels de poly(NIPAM)

#### i. Principe de synthèse

Les microgels peuvent être synthétisés selon plusieurs méthodes de synthèse comme la polymérisation en émulsion [90], la polymérisation par précipitation ou en dispersion [91, 92] ou par la réticulation de polymères auto-assemblés ou en milieu confiné [93, 94]. Dans la littérature, la polymérisation en dispersion est la voie de synthèse la plus utilisée pour préparer des microgels thermosensibles. Cette méthode de synthèse a été introduite pour la première fois par Pelton et Chibante en 1986 sous le nom de « polymérisation en émulsion sans tensioactif » (SFEP pour Surfactant Free Emulsion Polymerization) [91]. La polymérisation par précipitation est une technique de polymérisation radicalaire en dispersion pour laquelle le milieu est initialement monophasique. Les monomères, amorceurs, agents réticulants et stabilisants sont solubles et dissous dans la phase continue. Les chaînes de monomères sont amorcées dans la phase aqueuse et forment des oligomères solubles dans l'eau jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille critique au-delà de laquelle les polymères en croissance deviennent insolubles et précipitent sous forme de particules [95]. La Figure 1.15 résume les différentes étapes du processus de polymérisation par précipitation.



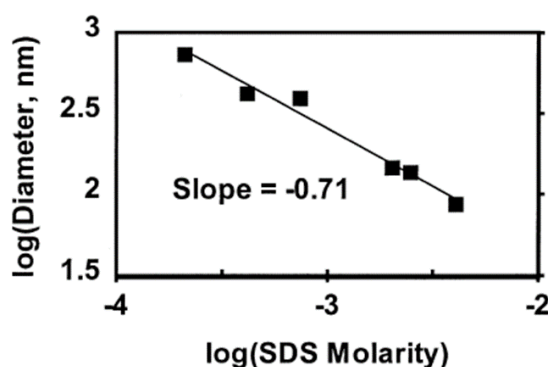
**Figure 1.15** : Schéma récapitulatif des étapes de la formation d'un microgel par polymérisation par précipitation. Adapté de [95].

Les microgels à base de poly(NIPAM) sont les premiers exemples de particules sphériques et monodisperses synthétisées par polymérisation par précipitation en milieu aqueux en l'absence de tout tensioactif. Cette méthode repose sur la température critique de solubilisation (LCST pour Lower Critical Solution Temperature) du polyNIPAM égale à 32°C et au-dessus de laquelle le polymère n'est plus soluble dans l'eau. Dans cette synthèse, le NIPAM et le réticulant, le N,N'-méthylène bisacrylamide (BIS) sont dissous dans l'eau et le mélange est chauffé à une température supérieure à la LCST du polymère. Les amorceurs de polymérisation sont choisis pour être solubles dans l'eau et se décomposer thermiquement en radicaux. Ce sont généralement du persulfate de potassium ou d'ammonium ou des composés azoïques. Lorsque les chaînes en croissance atteignent une longueur critique, elles précipitent en adoptant une conformation globulaire sous forme sphérique sous l'effet de la température supérieure à la LCST du polyNIPAM et forment les



précurseurs des particules appelés nucléi. Les nucléi vont alors poursuivre leur croissance soit en s'agréant les uns avec les autres soit par adsorption d'autres oligo-radicaux ou par addition de monomères jusqu'à atteindre une taille de particules stables dans le milieu [95]. La forme sphérique des microgels est conservée lorsque la température est abaissée en-dessous de la température de transition de phase volumique des microgels (VPTT) grâce aux nœuds de réticulation formés par le réticulant ce qui prévient toute redispersion du polymère en solution. La stabilité colloïdale des particules est assurée soit par les charges de surface provenant de l'amorceur (répulsion électrostatique) soit par effet stérique des chaînes de polymère en bon solvant [85].

La taille finale des microgels étant fixée par la densité surfacique de charge des nucléi formés lors de la précipitation, elle peut être contrôlée en modifiant le nombre de charges présentes lors de la synthèse. En effet, plus la taille des particules est petite, plus le rapport surface/volume est grand : il est alors nécessaire d'introduire plus de charges pour stabiliser des particules plus petites. Par exemple, l'ajout de tensioactifs permet de stabiliser les microgels en croissance plus tôt lors de la polymérisation et donc d'obtenir des objets de taille plus petite [92, 96]. Pelton *et al.* ont montré qu'il était possible de diminuer jusqu'à dix fois le diamètre des microgels de poly(NIPAM) par ajout de molécules de dodécylsulfate de sodium (SDS) avant l'amorçage de la polymérisation [96] (Figure 1.16). Lors de la synthèse, les molécules de SDS vont s'adsorber sur les particules de polymère en croissance, apportant une charge de surface plus importante aux nucléi. Ceci leur confère une meilleure stabilité colloïdale, empêchant la croissance par agrégation avec les autres particules. Ainsi, la concentration en particules en croissance en solution se retrouve augmentée, d'où un diamètre final des objets plus petit (limitation de la croissance). Notons que les quantités de tensioactif utilisées restent inférieures à la CMC.



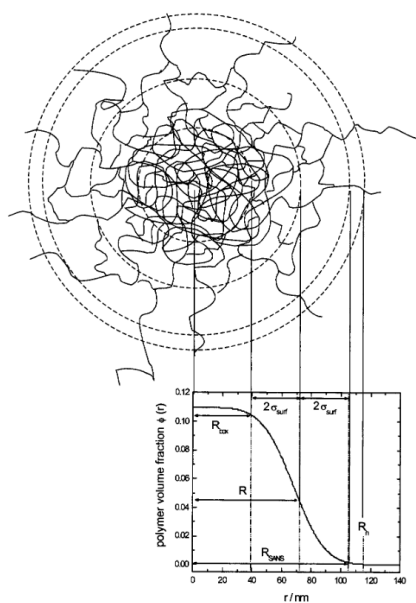
**Figure 1.16** : Evolution du diamètre hydrodynamique des particules de poly(NIPAM) à 50°C (déterminé par DLS) en fonction de la concentration en SDS introduite dans le mélange réactionnel. Extrait de [85].

Il est également possible de moduler les propriétés physico-chimiques des microgels comme par exemple leur taux de gonflement ou leur sensibilité à d'autres stimuli en incorporant des co-monomères. Par exemple, l'ajout de co-monomères de type acide carboxylique permet

d'obtenir des microgels sensibles à la fois à la température et au pH [86, 97]. Cependant, les réactivités des monomères n'étant pas toujours les mêmes vis-à-vis du NIPAM et du réticulant, une distribution particulière du co-monomère dans le microgel peut être observée. Pelton *et al.* ont mis en évidence la distribution différente des acides carboxyliques au sein du microgel en fonction des monomères utilisés [86, 98-100]. Par exemple, l'acide acrylique est réparti uniformément dans le pNIPAM, alors que l'acide méthacrylique sera principalement localisé au cœur des particules et l'acide vinylacétique en périphérie. De plus, les travaux de Richtering *et al.* ont montré que l'ajout d'un co-monomère chargé influence fortement la précipitation des chaînes polymères ce qui augmente le taux de polymères linéaires libres en solution [101]. Dans ce cas-là, il est nécessaire de contrôler le pH de synthèse lors de la copolymérisation afin de limiter l'apport hydrophile de ces co-monomères sensibles au pH.

## ii. Structure des microgels

Depuis plusieurs années, de nombreuses études tentent de faire le lien entre la structure interne des microgels et leurs propriétés aux interfaces et en solution. Les premiers travaux réalisés par Wu *et al.* ont mis en évidence les différents taux de conversion des monomères NIPAM et BIS par une étude cinétique, le réticulant BIS étant consommé plus rapidement que le NIPAM [92]. Il a alors été déduit de cette étude que les microgels de pNIPAM présentent une structure non uniforme avec un centre plus densément réticulé que la périphérie. Par des études de diffusion de neutrons en dispersion, Stieger *et al.* ont confirmé ce résultat en précisant que la densité de réticulation diminue progressivement depuis le centre vers la périphérie des microgels [102] (Figure 1.17).



**Figure 1.17 :** Structure cœur-écorce des microgels de pNIPAM déterminée par diffusion des neutrons aux petits angles. Extrait de [102].

Suite à cela, de nombreux travaux de la littérature ont appuyé ces résultats par des études de diffusion de la lumière [103, 104], diffusion de neutrons aux petits angles [105-107], par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN) [108] ou encore plus récemment par l'utilisation de méthodes de microscopie à haute résolution [109-113]. A l'heure actuelle, un réel essor est observé sur la compréhension de la structure fine des microgels par des méthodes de simulation numérique permettant de relier les observations expérimentales à la modélisation [114-118]. Toutes ces études s'accordent à dire que les microgels synthétisés selon un procédé de polymérisation par précipitation « en batch » présentent une répartition inhomogène de leurs constituants.

Enfin, certaines études ont mis en évidence que certains paramètres de synthèse tels que l'utilisation de tensioactifs ou encore le procédé de synthèse (« semi-batch », polymérisation continue) permettent d'obtenir des microgels avec une structure interne plus homogène [104, 106, 119-122].

### ***iii. Comportement des microgels en solution***

Dans cette partie, nous aborderons les propriétés en solution des microgels de pNIPAM en commençant par décrire le comportement des polymères linéaires en solution pour ensuite s'intéresser de manière qualitative aux propriétés de gonflement des microgels et leurs interactions en dispersion.

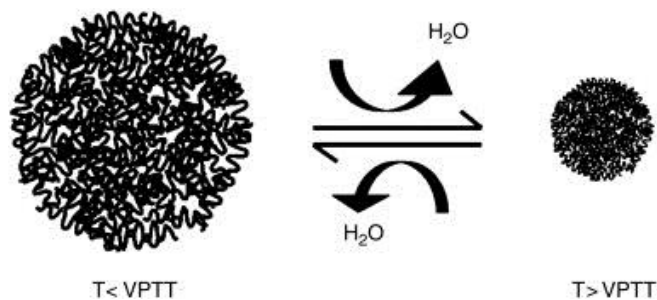
#### ***a) Polymères linéaires en solution***

Dans le cas d'une solution aqueuse de polymères de NIPAM, la conformation des polymères en solution est régie par la prédominance des interactions polymère-polymère ou polymère-solvant. De par sa structure chimique, le NIPAM peut former des liaisons hydrogènes avec le solvant grâce à ses fonctions amides. A l'inverse, les interactions hydrophobes inter ou intra moléculaires sont assurées par les groupements isopropyles latéraux [123]. Pour les chaînes de polymère linéaires de pNIPAM en solution aqueuse diluée, la température de transition (LCST) entre l'état solvaté et l'état contracté est égale à 32°C [124]. A basse température (< 32°C), les interactions polymère-solvant sont favorisées et les polymères adoptent une conformation de pelote statistique. Lorsque la température est supérieure à la LCST, les liaisons hydrogènes à l'origine de la solvation du polymère sont défavorisées et les interactions hydrophobes deviennent prépondérantes : les polymères se rétractent et une séparation de phase est alors observée entre une phase riche et une phase pauvre en polymères.

#### ***b) Gonflement des microgels***

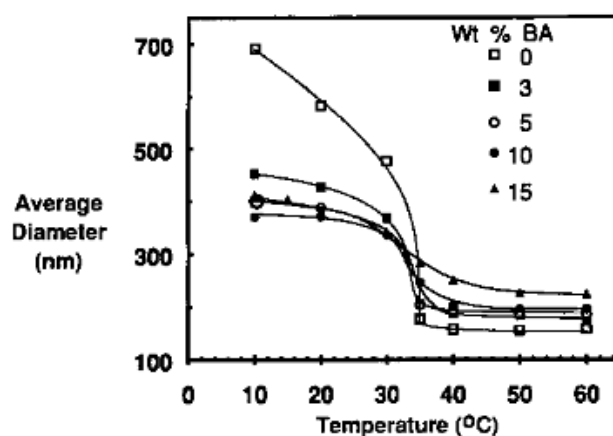
Sur le même principe que pour la conformation des polymères linéaires, l'état de gonflement des microgels de pNIPAM est régi par l'équilibre des pressions osmotique liées au gonflement des

chaînes, conséquence de l'affinité polymère-solvant (paramètre de Flory) et l'élasticité du réseau, contrôlé par la densité de réticulation. Dans le cas des microgels, une transition de phase se produit à une température appelée « Volume Phase Transition Temperature » (VPTT) légèrement supérieure à la LCST du polymère linéaire correspondant [84, 125, 126]. Pour des températures inférieures à la VPTT, les microgels sont gonflés par le solvant, les interactions polymère-solvant étant les plus favorables. Lorsque la température est supérieure à la VPTT, les interactions polymère-polymère prédominent entraînant une déshydratation des microgels qui se contractent (Figure 1.18) [127].



**Figure 1.18** : Illustration du caractère thermosensible des microgels de pNIPAM au-dessus et en dessous de la VPTT. Extrait de [127].

Pour une qualité de solvant fixée, le gonflement des microgels de pNIPAM est contrôlé par l'élasticité du réseau polymère et donc par son taux de réticulation. Plus la densité en réticulant au sein du microgel augmente, plus son taux de gonflement (défini comme le rapport des volumes à l'état gonflé et à l'état contracté) sera faible en raison des contraintes élastiques du réseau apportées par les points de réticulation qui augmentent avec la quantité de réticulant [96, 128] (Figure 1.19). La présence de co-monomères chargés peut également influencer le taux de gonflement des microgels, des contributions supplémentaires d'origine électrostatique pouvant intervenir dans l'équilibre de gonflement. Différentes études [129, 130] ont montré que la différence de pression osmotique liée à la présence de contre-ions dans le réseau (pression de Donnan [131]) peut s'opposer à la contraction du réseau. D'autres travaux ont complété cette étude en montrant l'influence de la distribution des groupes ionisés sur le gonflement et la transition de phase volumique des microgels [130, 132].



**Figure 1.19 :** Influence du taux de réticulation en BIS sur le gonflement des microgels de pNIPAM en fonction de la température. Extrait de [96].

### c) Modulation de la VPTT par changement de l'affinité polymère-solvant

Dans le but d'élargir le champ des applications, il peut être intéressant de synthétiser des microgels avec une large gamme de températures de transition. Un des leviers pour moduler la température de transition des microgels est de modifier les interactions entre les polymères et le solvant. Pour cela l'une des stratégies est d'utiliser d'autres monomères à base d'acrylamide ayant une structure proche de celle du NIPAM afin de varier la structure chimique *i.e.* les affinités avec le solvant. La littérature rapporte, par exemple, l'utilisation du N-isopropylméthacrylamide (NIPMAM) [133, 134], du N-éthylméthacrylamide (NEMAM) [135, 136] ou encore du N-éthylacrylamide (NEAM) [137] qui donnent lieu à des polymères dont les LCST sont respectivement 45°C, 65°C et 78°C.

Une autre manière d'obtenir des microgels avec des VPTT différentes est de co-polymériser des monomères thermosensibles. Iwai *et al.* [87] puis Wedel *et al.* [138] ont étudié le comportement de microgels synthétisés à partir de la copolymérisation de monomères N-n-propylacrylamide (NNPAM) et NIPMAM. Les auteurs ont mis en évidence l'existence d'une dépendance linéaire de la VPTT des microgels de pNNPAM-co-pNIPMAM avec la composition en monomères. Ils ont ainsi pu obtenir des microgels avec des VPTT allant de 18°C à 45°C.

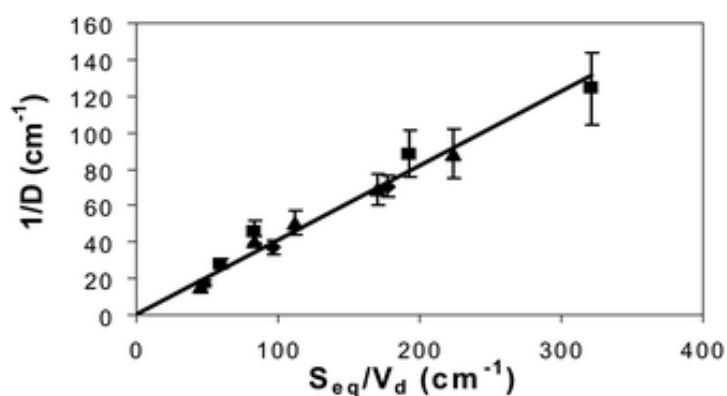
Enfin, l'incorporation de segments hydrophiles ou hydrophobes dans les microgels permet de changer les affinités avec le solvant et donc de moduler les températures de transition de phase. Alors que l'incorporation d'un monomère hydrophobe a pour effet de diminuer la VPTT [139-141], à l'inverse l'ajout d'un co-monomère hydrophile permet d'augmenter la température de transition du microgel correspondant [91, 129, 142].

### 1.3.2 Organisation des microgels à la surface des gouttes

Le développement de microgels stimulables possédant des propriétés amphiphiles ouvre la voie à de nombreuses études sur leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering. Plusieurs travaux ont cherché à déterminer les mécanismes responsables de la stabilisation/déstabilisation des émulsions sans pour autant y parvenir totalement, de nombreuses interprétations différentes étant observées dans la littérature [57, 80, 101, 143-146]. Une des manières d'appréhender cette étude a été de s'intéresser à l'organisation des microgels directement à la surface des gouttes afin d'établir un lien entre leur conformation à l'interface et la stabilité des émulsions résultantes. Dans cette optique, des visualisations directes de la surface des gouttes par Cryo-MEB et des études quantitatives en coalescence limitée ont été effectuées sur des émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM de différentes natures (réticulation, charge, taille).

#### *i. Coalescence limitée*

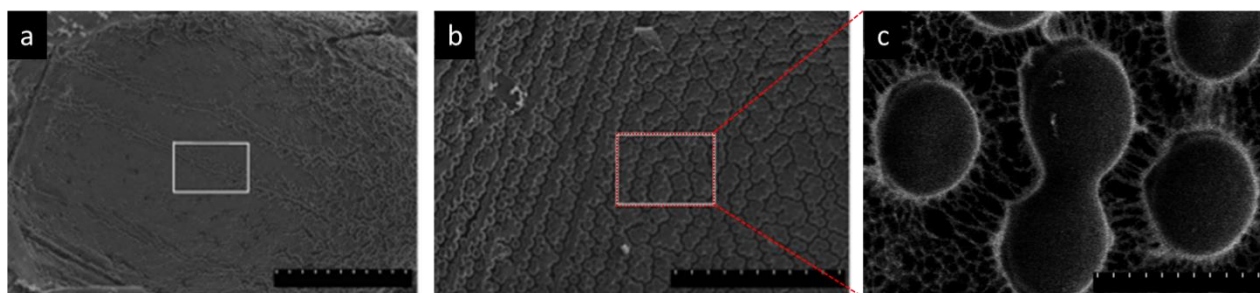
L'une des caractéristiques principales des émulsions de Pickering est la forte énergie d'ancrage des particules à l'interface, ce qui est à l'origine du phénomène de coalescence limitée. A faibles quantités de particules, une dépendance linéaire existe entre l'inverse de la taille moyenne des gouttes et la quantité de particules introduites, permettant ainsi de déduire un taux de couverture  $C$  de l'interface (cf. 1.2.2) et donc d'avoir une idée de l'organisation des microgels à la surface des gouttes. La coalescence n'ayant été observée jusque-là que dans le cas d'émulsions stabilisées par des particules rigides, Destribats *et al.* ont cherché à montrer que ce phénomène pouvait aussi s'appliquer à des particules déformables à savoir les microgels [147]. Pour cela, plusieurs émulsions ont été formulées avec différentes quantités de microgels et ce pour des microgels possédant des taux de réticulation différents. Dans le régime pauvre en particules, une évolution linéaire de l'inverse du diamètre des gouttes en fonction du nombre de microgels introduits dans la phase aqueuse a été observée. Pour chaque taux de réticulation, toutes les courbes sont superposables signifiant que le taux de couverture  $C$  est indépendant du taux de réticulation des microgels (Figure 1.20). De plus, ce taux de couverture unique déterminé expérimentalement est égal à 40% soit une valeur bien inférieure à la valeur de 90% attendue pour un arrangement hexagonal 2D compact de sphères dures monodisperses. Cela signifie ainsi que les microgels sont arrangés à la surface des gouttes selon un arrangement hexagonal dont le paramètre de maille est bien supérieur à leur diamètre hydrodynamique en solution. Les auteurs émettent alors deux hypothèses : soit l'interface est effectivement peu couverte et les microgels sont organisés de manière non compacte (non contact entre eux), soit les microgels adsorbés sont capables de se déformer à l'interface huile/eau.



**Figure 1.20 :** Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes ( $1/D$ ) d'émulsions d'hexadécane/eau en fonction de la surface équatoriale totale des microgels ( $S_{eq}$ ) normalisée par le volume de phase dispersée ( $V_d$ ) pour trois taux de réticulation : (■)=1,5%, (▲)= 2,5% et (◆) = 3,5% BIS. Extrait de [147].

## ii. Morphologie des microgels à l'interface huile/eau

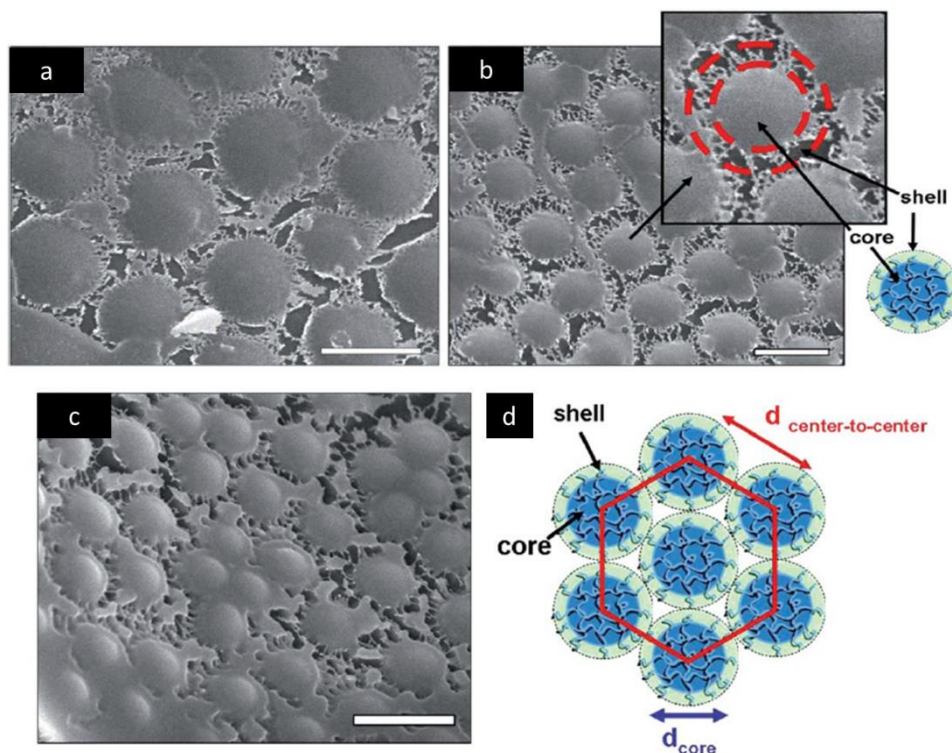
Pour déterminer l'organisation réelle des microgels à la surface des gouttes, une visualisation directe de l'interface est nécessaire, ce qui a requis le développement de nouvelles techniques d'imagerie. Les premières images de microgels adsorbés à la surface de gouttes d'émulsions ont été obtenues par Ngai *et al.* [145]. Par microscopie électronique à balayage d'un échantillon congelé puis fracturé (Cryo-MEB) d'une émulsion d'octanol dans l'eau, les auteurs ont mis en évidence l'existence d'une monocouche ordonnée de microgels de p(NIPAM-co-MAA) à l'interface. Selon la même technique d'observation, Brugger *et al.* ont ensuite mis en évidence l'influence du pH sur la couverture des gouttes et l'organisation des microgels de p(NIPAM-co-MAA) à l'interface heptane/eau [143, 148]. A pH 3, lorsque les microgels ne sont pas chargés, l'interface est complètement recouverte par une couche dense de microgels alors qu'à pH 9, le taux de couverture diminue, l'interface est alors moins recouverte, les microgels étant arrangés sous forme de *clusters* séparés par des « trous » mais qui en réalité sont reliés entre eux par des chaînes de polymères (Figure 1.21). Ces observations s'avèrent être contre-intuitives, les émulsions les plus stables étant obtenues à pH élevé (pH 9). Les auteurs s'appuient alors sur les propriétés mécaniques de ces interfaces ainsi que sur les interactions entre microgels pour justifier ce phénomène. Selon eux, à pH élevé, les microgels chargés sont capables de s'interpénétrer conférant ainsi une certaine élasticité de surface à l'interface. A l'inverse, à pH acide, la densité de microgels adsorbée augmente considérablement et les études de rhéologie de cisaillement ont montré que la couche de microgels peut être facilement détruite, provoquant ainsi une déstabilisation de l'émulsion.



**Figure 1.21** : Clichés de Cryo-MEB de la surface d'une goutte d'émulsion d'heptane dans l'eau recouverte par des microgels de p(NIPAM-co-MAA) à (a) pH 3 et (b,c) pH 9. Barre d'échelle : 20  $\mu\text{m}$  pour (a) et (b) et 1  $\mu\text{m}$  pour (c). Adapté de [143].

Par la suite, Destribats *et al.* [7, 147] ont étudié l'organisation de microgels neutres de pNIPAM à la surface des gouttes d'émulsion à la fois par microscopie confocale à fluorescence et par Cryo-MEB. Les images obtenues par microscopie confocale par fluorescence permettent de visualiser un arrangement hexagonal des microgels à la surface des gouttes, mais cette méthode reste limitée dans la mesure où la répartition du monomère fluorescent n'est pas forcément homogène au sein des microgels. Ainsi, une étude systématique par Cryo-MEB a permis de démontrer la déformation des microgels à la surface des gouttes. La couverture de l'interface paraît homogène avec un arrangement hexagonal régulier des microgels représentés schématiquement par les auteurs comme des particules déformables possédant une structure dite « cœur-écorce », avec un cœur très réticulé au centre et une écorce moins réticulée due à la répartition inhomogène du réticulant (Figure 1.22). Après une étape de sublimation, la structure fine des microgels à l'interface heptane/eau a pu être révélée. Les microgels apparaissent alors déformés, aplatis et au contact les uns avec les autres par l'intermédiaire de digitations polymères (aussi appelées chaînes pendantes) de l'écorce comme observé par Brugger *et al.* [143]. Les auteurs proposent alors une représentation schématique des microgels avec une structure dite « d'œuf au plat » c'est-à-dire une écorce (le « blanc ») très aplatie qui participe aux connexions avec les microgels voisins et qui forme un film mince entourant un cœur protubérant (le « jaune ») d'autant plus déformé qu'il est peu réticulé (Figure 1.22b). Ainsi l'hypothèse que les microgels sont déformés à l'interface eau-huile est validée. Ces résultats ont ensuite été généralisés par la même équipe à des microgels de p(NIPAM-co-AA) chargés [7, 130].





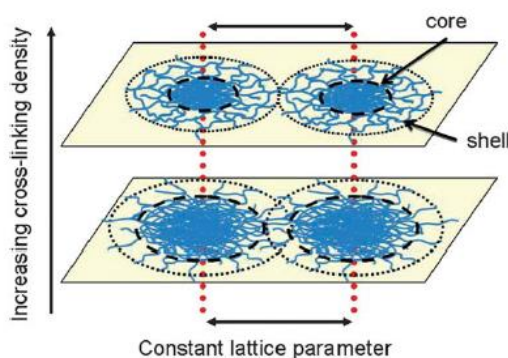
**Figure 1.22** : Clichés de Cryo-MEB de la surface de gouttes d'émulsions d'heptane dans l'eau recouvertes de microgels de pNIPAM à (a et b) 2,5% et (c) 5% en réticulant après sublimation. (d) Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des microgels à l'interface. Extrait de [147].

Plus récemment, Geisel *et al.* ont développé une nouvelle technique pour visualiser la structure 3D de gouttes recouvertes de microgels de p(NIPAM-co-MAA) obtenues en excès de microgels : la microscopie rayons X à transmission (TXM) [149]. Cette technique a l'avantage de rendre possible l'étude à la fois des microgels adsorbés et des microgels en solution (en excès dans la sous phase) sans les piéger dans un état de liquide vitrifié. Pour ces émulsions formulées en excès de microgels, les auteurs ont montré que les microgels adsorbés s'accumulent à la surface des gouttes et que la majeure partie des microgels est immergée dans l'eau avec seulement une petite partie hydratée qui protubère dans l'huile. Cependant, il est mis en avant que des gouttes stables d'émulsions peuvent être obtenues sans que l'interface ne soient complètement couverte, les représentations 3D montrant que les microgels ne sont pas au contact les uns avec les autres. Les auteurs supposent que ce résultat est totalement contradictoire avec toutes les études faites auparavant et justifient cela par le fait que la technique employée dans leur étude *i.e.* la microscopie rayons X à transmission ne permet pas de visualiser les chaînes pendantes des microgels qui peuvent être au contact dans la phase huileuse.

### **iii. Influence de la déformabilité des microgels**

Par une étude systématique sur des émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM de différents taux de réticulation, Destribats *et al.* ont mis en évidence l'influence du taux de réticulation sur la déformabilité des microgels et leur organisation aux interfaces [147]. En raison

du protocole de synthèse en batch, les microgels possèdent une écorce moins réticulée et donc plus déformable que le cœur. Les observations par Cryo-MEB montrent que ce caractère évolue avec le taux de réticulation : plus les microgels sont réticulés, moins le cœur est déformable. En étudiant l'évolution du paramètre de maille ( $d_{cc}$ ) en fonction de la réticulation, les auteurs ont montré que la distance centre-à-centre reste constante et égale à environ 1100 nm et ce, quel que soit le taux de réticulation. Or les visualisations par CryoMEB révèlent que la proportion de l'interface effectivement couverte par les cœurs diminue avec le taux de réticulation. Destribats *et al.* en ont donc conclu que la proportion occupée par l'écorce augmente lorsque le taux de réticulation diminue *i.e.* que les microgels les plus déformables (les moins réticulés) sont capables de s'enchevêtrer davantage grâce aux chaînes pendantes qui constituent l'écorce (Figure 1.23). Le degré de déformation des microgels semble être le résultat d'un compromis entre l'amphiphilie du microgel qui tend à le déformer et la résistance élastique du réseau réticulé qui tend à préserver sa forme initiale.



**Figure 1.23** : Représentation schématique de la conformation des microgels de pNIPAM aux interfaces en fonction du taux de réticulant. Extrait de [147].

Ainsi, la déformabilité des microgels et leur arrangement à l'interface semblent être des paramètres clés pouvant intervenir dans la stabilité des émulsions de Pickering. De nouvelles études ont alors cherché à savoir s'il existe un lien entre l'organisation des microgels à la surface des gouttes, leur déformabilité *i.e.* leur élasticité interne et la stabilité des émulsions de Pickering résultantes en investiguant les propriétés mécaniques des interfaces recouvertes de microgels.

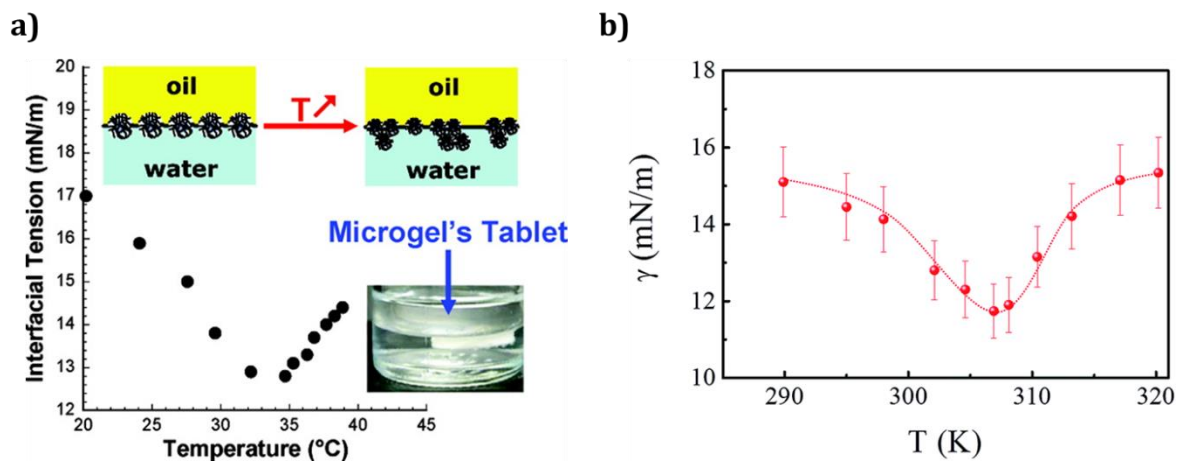
### 1.3.3 Propriétés des interfaces recouvertes de microgels

#### *i. Adsorption des microgels*

Une étude théorique a pour la première fois démontré que les microgels sont capables de s'adsorber à une interface [150]. Après avoir démontré l'adsorption de polymères linéaires de pNIPAM [151], les premières études expérimentales sont réalisées à l'interface air/eau par Zhang *et al.* sur des microgels de pNIPAM purifiés [152]. Grâce à la méthode de la goutte pendante, les auteurs ont montré que ces microgels sont capables de s'adsorber à l'interface air/eau et avec une

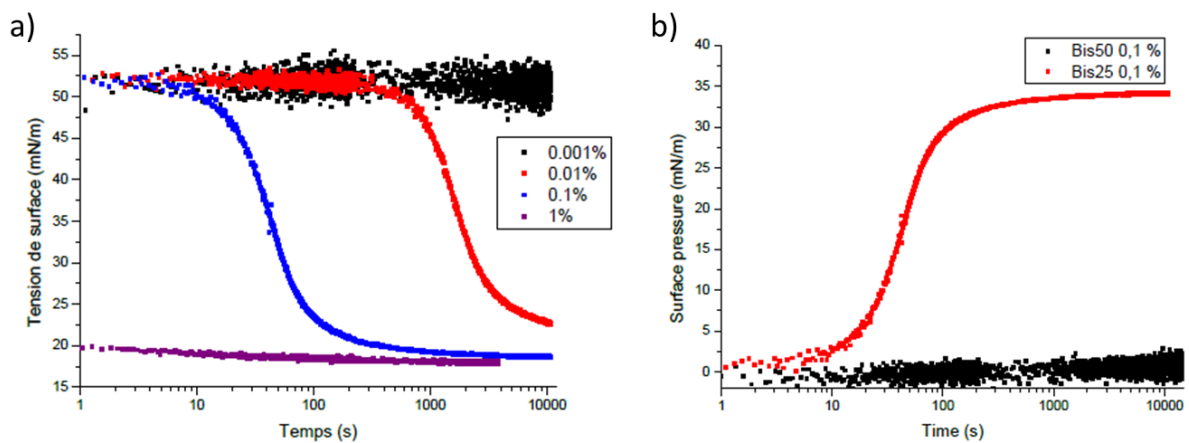
cinétique d'adsorption d'autant plus lente que les microgels sont réticulés. Ces résultats sont confirmés par la suite par Brugger *et al.* qui tentent d'établir un lien entre la tension de surface de microgels de p(NIPAM-co-MAA) à l'interface huile/eau et la stabilité des émulsions résultantes [57, 143]. Il ressort de cette étude que, quel que soit le pH et donc quel que soit l'état de protonation des acides carboxyliques, les microgels sont capables de s'absorber à l'interface, une chute de la tension de surface étant observée à pH 3 et à pH 6. Toutefois, alors que la tension de surface finale est plus faible à pH 3 qu'à pH 6, les auteurs ont montré que les émulsions cinétiquement les plus stables sont obtenues lorsque les microgels sont chargés. Il ne semble alors pas y avoir de lien entre la tension de surface et la stabilité des émulsions.

Afin de déterminer l'origine de la déstabilisation en température des émulsions stabilisées par des microgels, plusieurs équipes se sont intéressées à l'évolution de la tension de surface aux interfaces modèles en fonction de la température [144, 153-155]. Les mesures de tension interfaciale en fonction de la température, effectuées par Monteux *et al.* ont montré que les microgels possèdent une activité interfaciale sur toute la gamme de température étudiée (de 20°C à 40°C) avec un minimum de tension obtenu pour une température proche de la VPTT (Figure 1.24) [144]. L'existence de ce minimum de tension proche de la VPTT pour des microgels de pNIPAM a été confirmée par la suite par Li *et al.* [154]. Pour  $T < VPTT$ , Monteux *et al.* attribuent la diminution de la tension de surface à la formation d'une couche de microgels adsorbés plus dense lorsque la température augmente en raison d'une diminution du volume des microgels. Pour  $T > VPPT$ , une augmentation de la tension de surface est observée, due à un arrangement des microgels à la surface de plus en plus hétérogène, sous forme d'agrégats. Macroscopiquement, les émulsions se déstabilisent à une température proche de la VPTT en formant un « floc » entre les phases aqueuse et huileuse lorsque la température est supérieure à la VPTT. A partir de ces observations et sachant que l'activité interfaciale des microgels est conservée même à chaud, les auteurs émettent l'hypothèse que la coalescence des gouttes serait provoquée par l'apparition de zones non recouvertes entre les amas désordonnés de particules. Encore une fois, il est mis en évidence qu'aucun lien direct n'est établi entre la tension de surface et la stabilité des émulsions et que la désorption des microgels n'est pas le phénomène responsable de la déstabilisation des émulsions.



**Figure 1.24 :** a) Evolution de la tension de surface d'une interface dodécane/eau recouvertes de microgels de pNIPAM et de la conformation des microgels à l'interface en fonction de la température. Extrait de [144]. b) Evolution de la tension de surface d'une interface heptane/eau en présence de microgels de pNIPAM en fonction de la température. Extrait de [154].

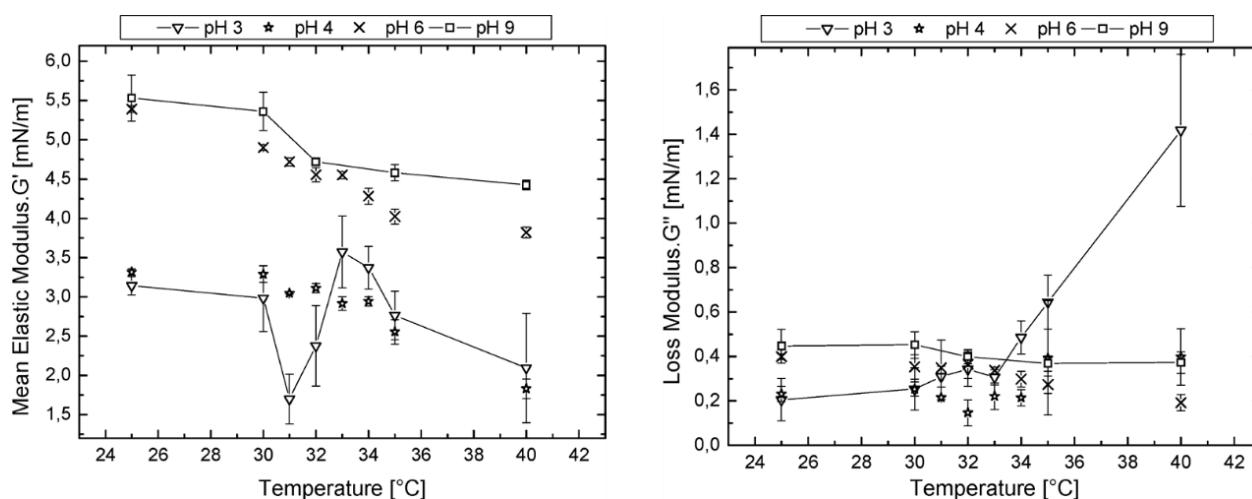
Plus récemment, différents travaux se sont intéressés à l'influence du taux de réticulation et de la concentration en particules sur l'adsorption des microgels aux interfaces [153, 156, 157]. En mesurant l'évolution de la tension de surface à l'interface huile/eau en fonction du temps pour des dispersions de microgels de pNIPAM à différentes concentrations et à différents taux de réticulation, Pinaud *et al.* ont montré que les cinétiques d'adsorption sont d'autant plus rapides que les microgels sont peu réticulés ou que la concentration en microgels en solution augmente (Figure 1.25) [158]. De plus, la valeur de tension de surface atteinte à l'équilibre est indépendante de la concentration en microgels en solution.



**Figure 1.25 :** a) Evolution de la tension de surface de microgels de pNIPAM à 2,5% en réticulant à l'interface air/eau en fonction du temps pour différentes concentrations en solution. b) Evolution de la pression de surface en fonction du temps pour des microgels de pNIPAM à différents taux de réticulation (2,5% et 5%). Extraits de [158].

## ii. Elasticité de surface

Aucun lien direct n'existant entre la tension de surface et la stabilisation/déstabilisation des émulsions couvertes par des microgels, les propriétés mécaniques des interfaces recouvertes de microgels ont alors été étudiées. Brugger *et al.* ont d'abord étudié le lien existant entre le module élastique dilatationnel de microgels de p(NIPAM-co-MAA), mesuré par la méthode de la goutte pendante oscillante, et la stabilité des émulsions résultantes en fonction du pH et de la température [57]. Une diminution de module élastique est observée lorsque le pH diminue en raison de la diminution des répulsions électrostatiques et ce, quelle que soit la température (Figure 1.26). Les émulsions les plus stables sont obtenues lorsque le pH est supérieur à 6 et que la température est inférieure à la VPTT *i.e.* dans les conditions pour lesquelles le module élastique est le plus élevé. Pour des pH acides et particulièrement à pH 3, le module élastique passe par un minimum pour des températures proches de la VPTT. Pour une meilleure compréhension, les auteurs s'intéressent, dans ces conditions acides, au module de perte qui augmente lorsque  $T > VPTT$ . Dans ces conditions ( $T > VPTT$  et pH 3), les microgels s'agrègent ce qui rend l'interface fragile et sensibles à l'effet de la moindre contrainte. Avec ces travaux, les auteurs font le lien entre les propriétés viscoélastiques d'interfaces modèles et la stabilité des émulsions. Quelques années plus tard, par des études complémentaires mêlant rhéologie de cisaillement, rhéologie dilatationnelle et isothermes de compression, les mêmes auteurs ont réaffirmé ce lien pour des microgels de p(NIPAM-co-MAA) [148].

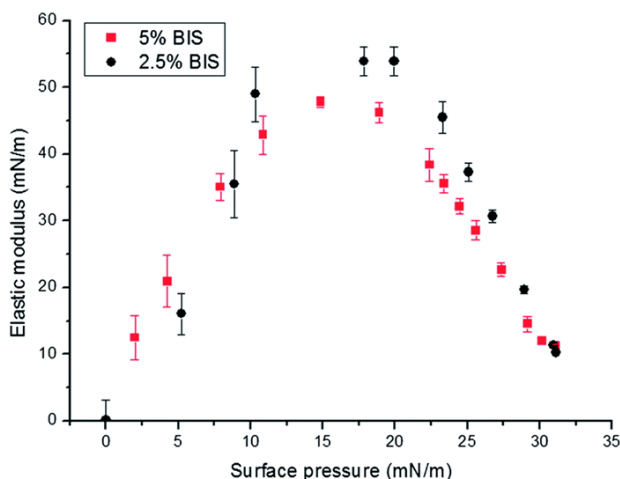


**Figure 1.26 :** Evolution du module élastique (à gauche) et du module de perte (à droite) de microgels de p(NIPAM-co-MAA) à l'interface heptane/eau en fonction de la température. Extrait de [57].

Dans la même optique, Li *et al.* ont examiné les propriétés viscoélastiques d'interfaces heptane/eau recouvertes de microgels de pNIPAM en fonction de la température par des mesures de goutte pendante en oscillations [154]. Dans toute la gamme de température étudiée, le module élastique  $E'$  est toujours supérieur au module de perte  $E''$  signe d'un comportement de type solide élastique de l'interface. De plus, le module élastique  $E'$  diminue avec la température et passe par

une valeur minimum autour de la VPTT avant d'augmenter alors que le module de perte  $E''$  ne varie pas pour  $T < VPTT$  puis augmente sensiblement pour  $T > VPTT$ . A partir des résultats obtenus concernant l'évolution de la tension de surface et des modules viscoélastiques dilatationnels en fonction de la température, les auteurs attribuent ces variations à la présence de trois régimes distincts dans lesquels la couverture de l'interface évolue avec la température. Pour des températures inférieures et supérieures à la VPTT, le taux de couverture de l'interface par les microgels est plus faible que lorsque la température est égale à la VPTT en raison de la présence soit de répulsions stériques entre chaînes périphériques ( $T < VPTT$ ) ou de répulsions électrostatiques pouvant exister entre les groupements sulfates pour  $T > VPTT$ .

Enfin, Pinaud *et al.* se sont intéressés à l'évolution des modules dilatationnels en fonction de la pression de surface et donc de l'état de compression des microgels par des mesures de goutte pendante oscillante [156] à l'interface huile/eau. Quelle que soit la concentration en microgels ou le taux de réticulation, les mêmes résultats sont obtenus : l'interface présente un comportement de type solide élastique ( $E' > E''$ ) avec un module élastique  $E'$  qui passe par un maximum (indépendant du taux de réticulation) pour une pression d'environ 10-20 mN/m avant de diminuer (Figure 1.27). En comparant ces résultats avec les mesures obtenues en compression, les auteurs tentent d'établir une corrélation entre l'élasticité de surface de l'interface et la morphologie des microgels. Ils ont notamment émis l'hypothèse que les microgels s'adsorbent spontanément dans une conformation comprimée. Ainsi, l'étude du comportement des microgels en compression est une piste plausible pour faire le lien entre l'élasticité de surface, le caractère compressible des microgels et la stabilité des émulsions de Pickering.



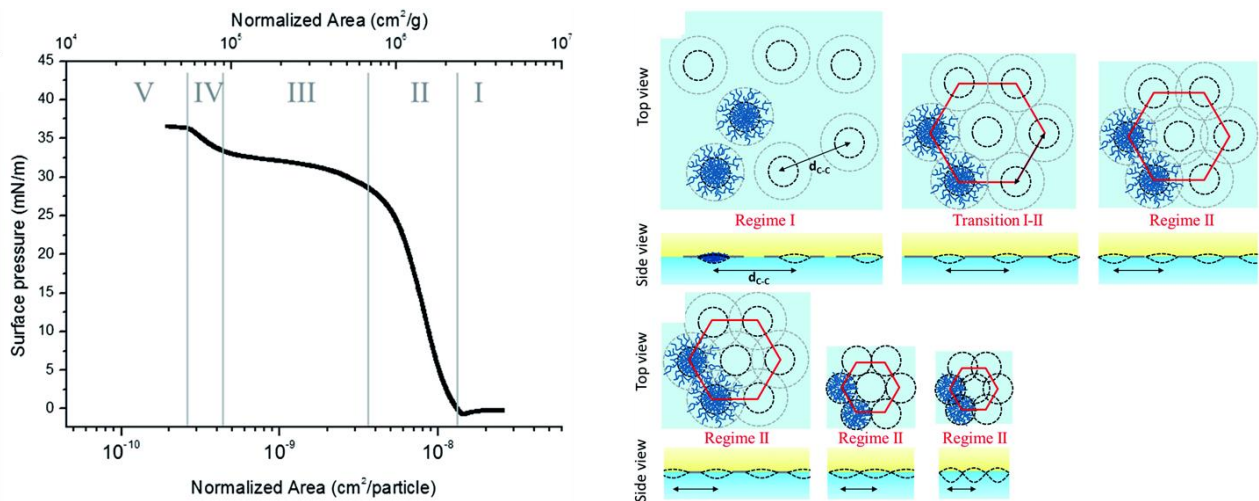
**Figure 1.27 :** Evolution du module élastique dilatationnel  $E'$  en fonction de la pression de surface pour différents taux de réticulation des microgels de pNIPAM. Extrait de [156].

### iii. Etude en compression : isothermes de Langmuir

Brugger *et al.* se sont intéressés aux propriétés en compression des microgels de p(NIPAM-co-MAA) [148]. Pour cela, des isothermes de Langmuir ont été réalisées à différents pH afin de

corrélés les résultats obtenus sur les propriétés viscoélastiques des interfaces et la stabilité des émulsions. Les auteurs ont montré que les microgels sont moins compressibles lorsqu'ils sont chargés *i.e.* à pH 9 que pour des pH acides. Ce phénomène est expliqué par la présence de répulsions entre microgels dues aux interactions coulombiennes et aux répulsions stériques causées par la pression osmotique des contre-ions à l'intérieur des microgels. Ces effets sont alors plus faibles à pH 3, les microgels pouvant être ainsi comprimés sur de plus grandes surfaces que lorsqu'ils sont fortement chargés à pH 9.

Afin de poursuivre leur étude sur la conformation des microgels en adsorption spontanée et en compression, Pinaud *et al.* ont effectué des isothermes de compression sur des microgels de pNIPAM à différents taux de réticulation [156]. L'existence de plusieurs régimes de compression numérotés de I à V a été mise en évidence (Figure 1.28). A partir de cela et en introduisant un paramètre de maille hexagonale, défini comme la distance centre à centre entre deux microgels, les auteurs ont ainsi pu déterminer la conformation des microgels dans chaque domaine (Figure 1.22). Ils proposent le lien suivant entre pression et conformation : dans le premier régime correspondant aux grandes distances entre microgels, les microgels n'interagissent pas les uns avec les autres d'où une pression de surface égale à zéro, le deuxième régime présente une augmentation continue de la pression de surface qui correspond au contact et à l'interpénétration des chaînes de microgels jusqu'à atteindre une distance correspondant au diamètre hydrodynamique des microgels gonflés à 25°C. Dans le domaine III, la pression devient constante alors que la surface de compression diminue. Ce phénomène est attribué soit à une coexistence de phases, soit à une densité de segments adsorbés constante. Dans ce régime plateau, les microgels se déforment perpendiculairement à l'interface selon la 3<sup>ème</sup> dimension (dans la sous-phase). Le régime IV correspond à un domaine où les microgels sont contractés, leurs cœurs étant au contact, il devient alors de plus en plus difficile de continuer à les comprimer ce qui conduit à une désorption des microgels dans la sous-phase ou à la formation de multicouches. Enfin, un nouveau plateau (domaine V) est atteint, correspondant au collapse du film. Notons que seule une distance entre microgel a été estimée. L'organisation réelle des microgels aux interfaces n'étant pas élucidée par cette méthode, des études complémentaires par imagerie AFM ont été effectuées par Rey *et al.* [159]. Par des dépôts du film de microgels sur des substrats solides suivis de leur analyse topographique par AFM, les auteurs ont confirmé l'existence d'un arrangement hexagonal des microgels dans les domaines I et II. Ils ont également confirmé l'hypothèse de la présence d'une coexistence de phase dans la région III correspondant à deux phases de paramètres de maille différents : l'une où les microgels sont comprimés avec une distance égale au diamètre contracté des microgels à 50°C, l'autre correspondant à un paramètre de maille égal au diamètre des microgels gonflés à 25°C en solution.

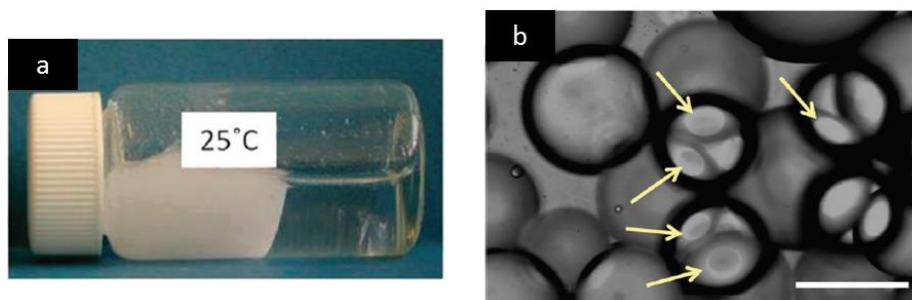


**Figure 1.28** : Evolution de la pression de surface en fonction de l'aire normalisée d'un film de microgels de pNIPAM à 2,5% en réticulant (à gauche) et conformations des microgels correspondant dans chaque domaine de l'isotherme. Extrait de [156].

### 1.3.4 Lien entre propriétés des émulsions et organisation des microgels aux interfaces

#### i. Origine de la floculation des émulsions

L'une des caractéristiques des émulsions de Pickering stabilisées par des microgels de pNIPAM est qu'elles sont floculées : les gouttes sont agrégées et forment, après crémage, un bloc rigide qui adopte la forme du récipient et qui ne s'écoule pas lorsque le récipient est renversé [7] (Figure 1.29a).

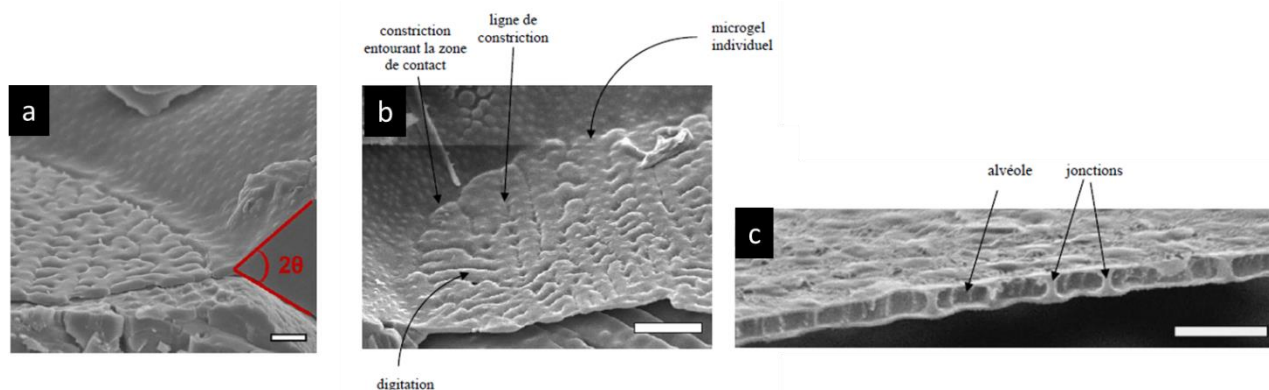


**Figure 1.29** : (a) Image macroscopique d'une émulsion floculée de dodécane-dans-eau stabilisée par des microgels de pNIPAM à 3,5% en réticulant. (b) Cliché de microscopie optique d'une émulsion d'hexadécane-dans-eau stabilisée par des microgels à 1,5% en BIS. Les flèches représentent le film adhésif entre deux gouttes. Extrait de [160].

Destribats *et al.* ont cherché à étudier l'origine de cette floculation [160]. Une première observation des gouttes par microscopie optique a montré que les gouttes sont déformées et forment un film adhésif entre elles (Figure 1.28b). En visualisant l'ellipse formée par cette adhésion entre deux gouttes, les auteurs ont pu déduire un angle d'adhésion pouvant également être



déterminé par une vue de profil de la surface des gouttes par Cryo-MEB (Figure 1.30a). Une analyse fine de la structure des films adhésifs par Cryo-MEB a mis en évidence la capacité des microgels à ponter les interfaces entre deux gouttes adjacentes. Il en résulte alors la formation de digitations et de lignes de constriction (zones d'épaisseur plus fines séparant les digitations) à la surface des films plats (Figure 1.30b). Une sublimation complète des films permet de visualiser le squelette polymère du film : les zones de contact entre gouttes sont constituées de deux interfaces recouvertes chacune d'une couche de microgels (Figure 1.30c). De plus, l'adhésion entre deux gouttes adjacentes est d'autant plus importante que la quantité de microgels pontant deux gouttes est grande.



**Figure 1.30 :** (a) Exemple de mesure d'un angle de contact au niveau des bords de Plateau à partir d'un cliché Cryo-MEB d'une émulsion de dodécane-dans-eau stabilisée par des microgels à 2,5% en BIS. (b) Film adhésif d'une émulsion directe de dodécane stabilisée par des microgels à 3,5% en BIS. (c) Film adhésif déshydraté vu de profil par Cryo-MEB. Adapté de [7].

## ii. Influence des paramètres de structure

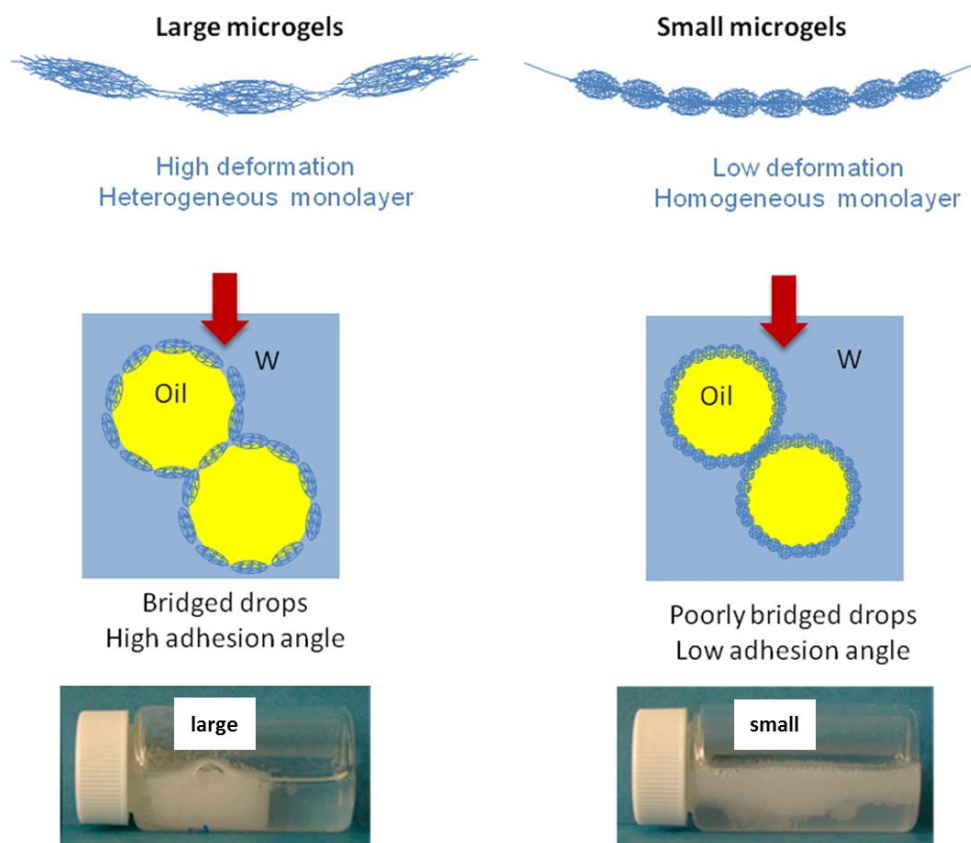
Dans le but d'approfondir leur étude, Destribats *et al.* ont exploré l'effet des paramètres de structure tels que le taux de réticulation [147, 160] ou la taille des microgels [161] sur les propriétés des émulsions résultantes, en ne faisant varier qu'un paramètre à la fois.

Pour une même taille de microgels, l'effet de la réticulation et donc de la déformabilité a été étudié. En ce qui concerne l'état de floculation, les auteurs ont montré que les émulsions sont d'autant plus floculées que les microgels sont réticulés, la densité de jonction augmentant lorsque le taux de réticulation augmente. Il a également été mis en évidence l'impact considérable de la déformabilité des microgels sur la stabilité au repos et la résistance mécanique des émulsions. Des émulsions ont été formulées avec des microgels à différents taux de réticulation. Les émulsions obtenues avec des microgels fortement réticulés (5% et 10% en BIS) sont très fragiles et une simple sollicitation mécanique suffit à provoquer une séparation de phase entre l'eau et l'huile. A l'inverse, les émulsions formulées avec les microgels possédant les plus faibles quantités en réticulant (1,5% et 2,5%) sont stables à température ambiante pendant plusieurs mois. Un autre moyen de vérifier l'effet de la réticulation sur la stabilité des émulsions est de provoquer la contraction des microgels

par élévation de température. Aucune émulsion stable n'a pu être obtenue à chaud en présence de microgels contractés. Les auteurs émettent alors l'hypothèse que la stabilisation des émulsions est reliée à la capacité des microgels à se déformer à l'interface. Sans avoir effectué de mesures d'élasticité de surface, ils suggèrent que le recouvrement plus important des écorces (augmentation du degré d'enchevêtrement des chaînes pendantes) pour les microgels les moins réticulés favorise la connectivité des microgels et apporte une contribution élastique plus importante à l'interface qui améliorerait la résistance des émulsions à la coalescence et donc leur stabilité [7].

Un autre paramètre influençant la stabilité et les propriétés des émulsions de Pickering est la taille des microgels. Destribats *et al.* ont montré que des microgels de plus petite taille (diamètre d'environ 250 nm) sont capables eux-aussi de stabiliser des émulsions de Pickering [161]. Tout comme les microgels de grande taille, ils se déforment et s'aplatissent aux interfaces selon une conformation de type « œuf au plat ». Par des mesures du taux de couverture, les auteurs ont mis en évidence que les microgels de plus petite taille ont une déformabilité et une capacité d'étalement aux interfaces plus faibles que les microgels de grande taille, soit une interface plus densément couverte. La probabilité de pontage entre les interfaces est réduite et les émulsions résultantes sont alors plus faiblement floculées et s'écoulent facilement (Figure 1.31). Cette plus faible capacité d'étalement peut s'expliquer par une différence de structure des microgels selon leur taille. Andersson *et al.* [119] et Arleth *et al.* [120] ont en effet montré qu'en raison des conditions de synthèse, les microgels de plus petite taille possède une densité radiale de réticulation plus homogène, d'où une moindre déformabilité.

Ces différents résultats peuvent être résumés à travers un profil de densité effectif de polymère qui correspond à la combinaison du taux de couverture  $C$  et de la capacité des microgels à interagir latéralement grâce à l'interpénétration des chaînes pendantes constituant l'écorce [162] (Figure 1.31). Quand la monocouche de polymère est dense et homogène (arrangement compact), le pontage entre gouttes adjacentes est défavorisé. Ce comportement se produit dans le cas de microgels de petite taille ou de faible taux de réticulation, capables de s'adsorber rapidement à l'interface tout en effectuant des réarrangements grâce aux importantes interpénétrations des chaînes périphériques de l'écorce. A l'inverse, pour des microgels rigides (plus réticulés) ou de grande taille, l'interface est moins uniformément recouverte en raison de la structure interne des microgels qui possèdent une écorce moins prononcée et donc moins d'interpénétration des chaînes. Cette conformation favorise des zones de contact entre les interfaces des gouttes à l'origine des pontages et de la floculation des émulsions.

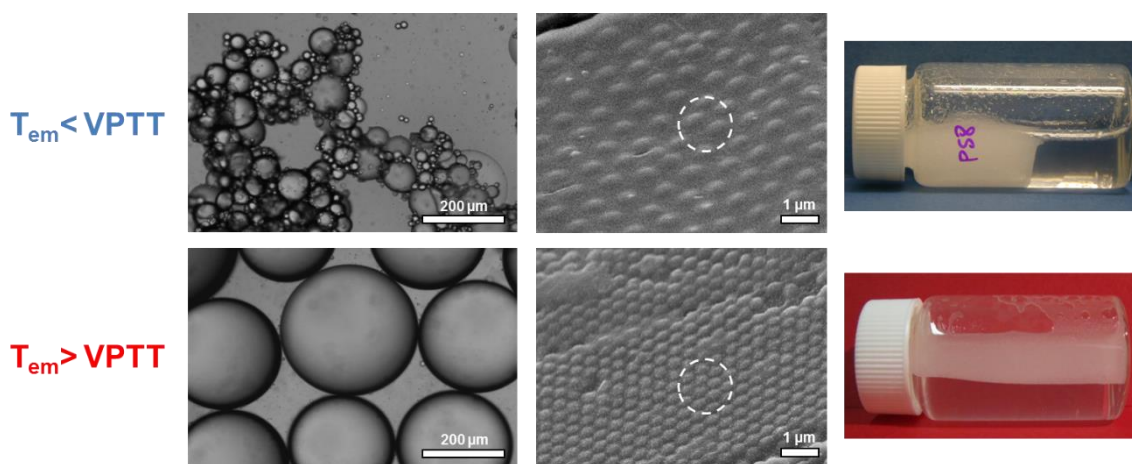


**Figure 1.31 :** Représentation schématique de la conformation des microgels aux interfaces et de l'état de floculation des émulsions correspondantes en fonction de la taille des microgels. Adapté de [161].

### iii. Influence des procédés d'émulsification

A partir de ces résultats, Destribats *et al.* ont complété leur étude en montrant qu'il était possible de contrôler l'organisation des microgels aux interfaces et l'état de dispersion des émulsions en modulant les paramètres et procédés de formulation [163].

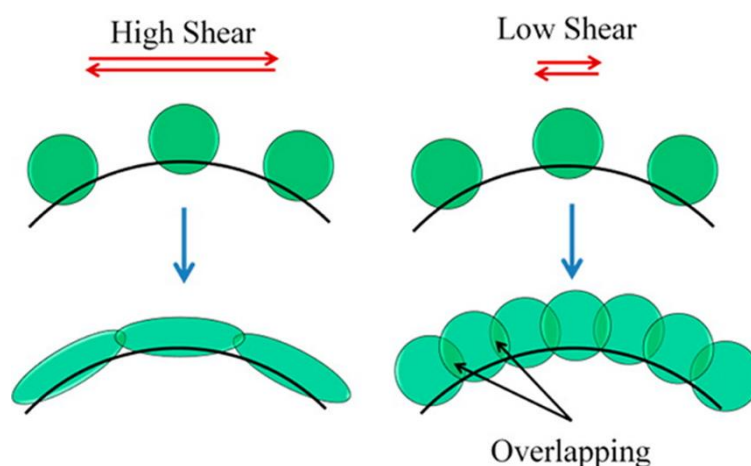
Afin de modifier et d'augmenter le taux d'interpénétration des chaînes périphériques des microgels et la concentration en microgels lors de l'adsorption, des essais d'émulsification ont été effectués à une température supérieure à la VPTT pour tirer profit du caractère thermosensible des microgels. Les microgels étant collapsés à cette température, une trempe à une température bien inférieure à la VPTT est effectuée directement après l'émulsification de manière à ce que les microgels ne se désorbent pas de l'interface. La détermination des taux de couverture dans cette configuration témoigne d'une interface très densément recouverte. A cette température  $T < VPTT$ , les microgels restent adsorbés à l'interface dans une conformation comprimée ce qui permet d'obtenir des émulsions résistantes d'un point de vue mécanique et qui sont capables de s'écouler, les gouttes étant bien dispersées et non agrégées (Figure 1.32).



**Figure 1.32 :** Images macroscopiques et microscopiques d'émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM et organisation des microgels à la surface des gouttes pour des émulsions formulées à une température  $T_{em} < VPTT$  (en haut) et  $T_{em} > VPTT$  (en bas). Les cercles en pointillé représentent des surfaces équivalentes et témoignent du caractère comprimé des microgels pour  $T_{em} > VPTT$ .

Une deuxième manière de moduler l'état de floculation des émulsions est de jouer sur l'énergie d'émulsification. Les auteurs ont montré qu'à fort cisaillement, les microgels sont très déformés et aplatis à la surface des gouttes alors que les faibles cisaillements mènent à une interface densément recouverte avec des microgels comprimés latéralement qui peuvent se chevaucher (Figure 1.33). Comme précédemment, cette configuration dense à la surface défavorise le pontage entre gouttes voisines et les émulsions présentent alors un caractère fluide. Destribats *et al.* émettent ainsi l'hypothèse que l'organisation des microgels aux interfaces résultent d'une compétition entre l'adsorption des microgels, les phénomènes de relaxation qui favorisent l'adsorption des segments polymères et la recombinaison des gouttes. Une forte énergie d'émulsification entraîne la création d'une grande quantité d'interface et donc une plus faible densité de surface. Cela encourage l'extension des chaînes et donc une grande déformation des microgels à l'interface. A l'inverse, à faible énergie d'émulsification et pour un même temps, une plus petite quantité d'interface est créée. Aux temps longs, les microgels ont alors le temps de s'adsorber à la surface des gouttes selon une conformation plus comprimée, comme pour une situation où les microgels seraient introduits en excès comparé à la quantité d'interface à recouvrir. Cet arrangement compact favorise une densité de recouvrement plus importante ( $C \gg 90\%$ ) avec des microgels interconnectés latéralement par l'intermédiaire des chaînes pendantes de l'écorce.

Ainsi, en modulant à la fois la chimie et donc la structure des microgels ou bien les paramètres de formulation et de procédé, il est possible d'obtenir des émulsions avec des stabilités et des propriétés différentes.



**Figure 1.33 :** Représentation schématique de l'organisation des microgels aux interfaces en fonction de l'énergie d'émulsification. Extrait de [163].

## 1.4 Questions abordées dans cette thèse et objectifs

Il ressort de cette étude bibliographique que les émulsions de Pickering stabilisées par des microgels stimulables et déformables connaissent un regain d'intérêt depuis une vingtaine d'années. De nombreuses équipes ont montré le potentiel de ces émulsions dans de nombreux domaines d'application grâce à leur capacité à être stabilisées et déstabilisées à la demande sous l'effet d'un ou plusieurs stimuli tels que le pH, la température, la lumière, etc. Les résultats les plus fondamentaux et les plus aboutis ont été obtenus sur les microgels thermosensibles de pNIPAM. Leur structure en fonction des protocoles de synthèse, leur déformabilité, leur arrangement et conformation à des interfaces modèles ou à la surface de gouttes d'émulsions ont été largement étudiés. Toutefois, aujourd'hui, les mécanismes qui régissent la stabilité des émulsions stabilisées par ces microgels ne sont pas totalement élucidés.

L'objectif majeur de cette thèse est d'essayer de comprendre le mécanisme de stabilisation des émulsions stabilisées par des microgels et le lien qui existe éventuellement entre la structure des microgels et les propriétés des émulsions. Notamment plusieurs questions concernant les propriétés physico-chimiques (stabilité, état de floculation, résistance mécanique) de ces émulsions subsistent :

- 1) Quels sont les paramètres qui limitent la coalescence dans ces émulsions ? Les études précédentes ont montré que la coalescence s'arrête lorsque les microgels sont dans une configuration étalée et non comprimée, différente de l'état d'équilibre obtenu lors de l'adsorption spontanée à une interface modèle.
- 2) Quelle est, de façon quantitative, la résistance mécanique de ces émulsions ? Destribats *et al.* se sont intéressés à la résistance mécanique des émulsions sous l'effet d'une agitation manuelle mais uniquement de manière qualitative. Le but ici sera de

quantifier la réponse viscoélastique des émulsions lorsqu'elles sont soumises à des contraintes mécaniques et d'étudier l'influence de différents paramètres de structure.

- 3) Les émulsions stabilisées par des microgels étalés à la surface des gouttes sont-elles plus ou moins stables que celles stabilisées par des microgels plus comprimés ?
- 4) Enfin, est-il possible de généraliser les concepts établis pour les microgels de pNIPAM à une autre chimie de microgels ?

Pour répondre à ces questions, notre démarche sera la suivante. Dans la poursuite de ce qui a déjà été établi dans la littérature, nous chercherons à en savoir plus sur les interfaces modèles (air/eau et huile/eau) et particulièrement aux effets des paramètres de structure des microgels (taille, réticulation, charge) sur leur organisation à l'interface et sur les propriétés mécaniques de ces interfaces. Par ailleurs, la stabilité des émulsions, à la fois au repos et mécanique, ainsi que leurs propriétés rhéologiques (sous écoulement et sous cisaillement) seront étudiées pour différents microgels, toujours dans le but d'établir le lien existant avec la structure des microgels. Enfin, nous essaierons de généraliser et d'appliquer ces concepts à une nouvelle chimie de microgels.

## REFERENCES

1. Gibbs, J.W., *The collected works of J.W. Gibbs*. Longsmann, Green and Co. , 1931.
2. Binks, B.P., *Particles as surfactants—similarities and differences*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002. **7**(1): p. 21-41.
3. Griffin, W.C., *CLASSIFICATION OF SURFACE-ACTIVE AGENTS BY "HLB"*. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1949. **1**(5): p. 311-326.
4. Binks, B. and T. Horozov, *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. 2006, Cambridge: Cambridge University Press.
5. Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*. Clarendon Press, 1989.
6. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press. 1992.
7. Destribats, M., *Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux*. 2010, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
8. Kralchevsky, P.A. and K. Nagayama, *Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000. **85**(2): p. 145-192.
9. Stamou, D., C. Duschl, and D. Johannsmann, *Long-range attraction between colloidal spheres at the air-water interface: The consequence of an irregular meniscus*. *Physical Review E*, 2000. **62**(4): p. 5263-5272.
10. Kralchevsky, P.A. and N.D. Denkov, *Capillary forces and structuring in layers of colloid particles*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001. **6**(4): p. 383-401.
11. Miller, R., R. Wüstneck, J. Krägel, and G. Kretschmar, *Dilatational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996. **111**(1): p. 75-118.
12. Derkach, S.R., J. Krägel, and R. Miller, *Methods of measuring rheological properties of interfacial layers (Experimental methods of 2D rheology)*. *Colloid Journal*, 2009. **71**(1): p. 1-17.
13. Krägel, J. and S.R. Derkach, *Interfacial shear rheology*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010. **15**(4): p. 246-255.
14. Langevin, D., *Surface shear rheology of monolayers at the surface of water*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014. **207**: p. 121-130.
15. Fuller, G.G. and J. Vermant, *Complex Fluid-Fluid Interfaces: Rheology and Structure*. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2012. **3**(1): p. 519-543.
16. Safouane, M., D. Langevin, and B.P. Binks, *Effect of Particle Hydrophobicity on the Properties of Silica Particle Layers at the Air-Water Interface*. *Langmuir*, 2007. **23**(23): p. 11546-11553.
17. Petkov, J.T., T.D. Gurkov, B.E. Campbell, and R.P. Borwankar, *Dilatational and Shear Elasticity of Gel-like Protein Layers on Air/Water Interface*. *Langmuir*, 2000. **16**(8): p. 3703-3711.
18. Zang, D., D. Langevin, B.P. Binks, and B. Wei, *Shearing particle monolayers: Strain-rate frequency superposition*. *Physical Review E*, 2010. **81**(1): p. 011604.
19. Zang, D.Y., E. Rio, D. Langevin, B. Wei, and B.P. Binks, *Viscoelastic properties of silica nanoparticle monolayers at the air-water interface*. *The European Physical Journal E*, 2010. **31**(2): p. 125-134.
20. Bykov, A.G., B.A. Noskov, G. Loglio, V.V. Lyadinskaya, and R. Miller, *Dilatational surface elasticity of spread monolayers of polystyrene microparticles*. *Soft Matter*, 2014. **10**(34): p. 6499-6505.

21. Hooghten, R.V., V.E. Blair, A. Vananroye, A.B. Schofield, J. Vermant, and J.H.J. Thijssen, *Interfacial Rheology of Sterically Stabilized Colloids at Liquid Interfaces and Its Effect on the Stability of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2017. **33**(17): p. 4107-4118.
22. Leal-Calderon, F., V. Schmitt, and J. Bibette, *Emulsion Science. Basic Principles*. 2007: Springer. 227.
23. Ramsden, W. and F. Gotch, *Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account*. Proceedings of the Royal Society of London, 1904. **72**(477-486): p. 156-164.
24. Pickering, S.U., *CXCVI.—Emulsions*. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1907. **91**(0): p. 2001-2021.
25. Aveyard, R., B.P. Binks, and J.H. Clint, *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. **100-102**: p. 503-546.
26. Chevalier, Y. and M.-A. Bolzinger, *Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **439**: p. 23-34.
27. Schmitt, V., M. Destribats, and R. Backov, *Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer: Pickering emulsions and materials thereof*. Comptes Rendus Physique, 2014. **15**(8-9): p. 761-774.
28. Wu, J. and G.-H. Ma, *Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference*. Small, 2016. **12**(34): p. 4633-4648.
29. Leal-Calderon, F. and V. Schmitt, *Solid-stabilized emulsions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2008. **13**(4): p. 217-227.
30. Deshmukh, O.S., D. van den Ende, M.C. Stuart, F. Mugele, and M.H. Duits, *Hard and soft colloids at fluid interfaces: Adsorption, interactions, assembly & rheology*. Adv Colloid Interface Sci, 2015. **222**: p. 215-27.
31. Yang, Y., Z. Fang, X. Chen, W. Zhang, Y. Xie, Y. Chen, Z. Liu, and W. Yuan, *An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications*. Frontiers in Pharmacology, 2017. **8**(287).
32. Albert, C., M. Beladjine, N. Tsapis, E. Fattal, F. Agnely, and N. Huang, *Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications*. J Control Release, 2019. **309**: p. 302-332.
33. Bancroft, W.D., *The Theory of Emulsification, V*. The Journal of Physical Chemistry, 1913. **17**(6): p. 501-519.
34. Finkle, P., H.D. Draper, and J.H. Hildebrand, *THE THEORY OF EMULSIFICATION1*. Journal of the American Chemical Society, 1923. **45**(12): p. 2780-2788.
35. Schulman, J.H. and J. Leja, *Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Emulsions stabilized by solid particles (BaSO4)*. Transactions of the Faraday Society, 1954. **50**(0): p. 598-605.
36. He, Y., F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang, and J. Gao, *Factors that Affect Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(11): p. 4843-4855.
37. Binks, B.P. and S.O. Lumsdon, *Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica*. Langmuir, 2000. **16**(6): p. 2539-2547.
38. Ostwald, W., *Blocking of Ostwald ripening allowing long-term stabilization*. Phys. Chem, 1901. **37**: p. 385.
39. Lucassen-Reynders, E.H., *Anionic Surfactants: Physical Chemistry of Surfactant Action* 1981. **3**(2): p. 211-212.



40. Wiley, R.M., *Limited coalescence of oil droplets in coarse oil-in-water emulsions*. Journal of Colloid Science, 1954. **9**(5): p. 427-437.
41. Arditty, S., C.P. Whitby, B.P. Binks, V. Schmitt, and F. Leal-Calderon, *Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions*. The European Physical Journal E, 2003. **11**(3): p. 273-281.
42. Arditty, S., V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, and F. Leal-Calderon, *Materials based on solid-stabilized emulsions*. J Colloid Interface Sci, 2004. **275**(2): p. 659-64.
43. Arditty, S., V. Schmitt, F. Lequeux, and F. Leal-Calderon, *Interfacial properties in solid-stabilized emulsions*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 2005. **44**(3): p. 381-393.
44. Binks, B.P., J.H. Clint, and C.P. Whitby, *Rheological Behavior of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Bentonite Particles*. Langmuir, 2005. **21**(12): p. 5307-5316.
45. Torres, L.G., R. Iturbe, M.J. Snowden, B.Z. Chowdhry, and S.A. Leharne, *Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **302**(1-3): p. 439-448.
46. Chen, J., R. Vogel, S. Werner, G. Heinrich, D. Clause, and V. Dutschk, *Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **382**(1-3): p. 238-245.
47. Chen, K., M. Chen, Y. Feng, G. Yu, L. Zhang, and J. Li, *Application and rheology of anisotropic particle stabilized emulsions: Effects of particle hydrophobicity and fractal structure*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. **524**: p. 8-16.
48. Macedo Fernandes Barros, F., C. Chassenieux, T. Nicolai, M.M. de Souza Lima, and L. Benyahia, *Effect of the hydrophobicity of fumed silica particles and the nature of oil on the structure and rheological behavior of Pickering emulsions*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019. **40**(8): p. 1169-1178.
49. Ge, S., L. Xiong, M. Li, J. Liu, J. Yang, R. Chang, C. Liang, and Q. Sun, *Characterizations of Pickering emulsions stabilized by starch nanoparticles: Influence of starch variety and particle size*. Food Chemistry, 2017. **234**: p. 339-347.
50. Hohl, L., S. Röhl, D. Stehl, R. von Klitzing, and M. Kraume, *Influence of Nanoparticles and Drop Size Distributions on the Rheology of w/o Pickering Emulsions*. Chemie Ingenieur Technik, 2016. **88**(11): p. 1815-1826.
51. Dickinson, E., *Food emulsions and foams: Stabilization by particles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2010. **15**(1-2): p. 40-49.
52. Linke, C. and S. Drusch, *Pickering emulsions in foods - opportunities and limitations*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018. **58**(12): p. 1971-1985.
53. Yan, N., M.R. Gray, and J.H. Masliyah, *On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **193**(1): p. 97-107.
54. Binks, B.P. and S.O. Lumsdon, *Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size*. Langmuir, 2001. **17**(15): p. 4540-4547.
55. Laredj-Bourezg, F., Y. Chevalier, O. Boyron, and M.-A. Bolzinger, *Emulsions stabilized with organic solid particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **413**: p. 252-259.
56. Albert, C., N. Huang, N. Tsapis, S. Geiger, V. Rosilio, G. Mekhloufi, D. Chapron, B. Robin, M. Beladjine, V. Nicolas, E. Fattal, and F. Agnely, *Bare and Sterically Stabilized PLGA Nanoparticles for the Stabilization of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2018. **34**(46): p. 13935-13945.

57. Brugger, B., B.A. Rosen, and W. Richtering, *Microgels as Stimuli-Responsive Stabilizers for Emulsions*. Langmuir, 2008. **24**(21): p. 12202-12208.
58. Wiese, S., Y. Tsvetkova, N.J.E. Daleiden, A.C. Spieß, and W. Richtering, *Microgel stabilized emulsions: Breaking on demand*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **495**: p. 193-199.
59. Destribats, M., M. Rouvet, C. Gehin-Delval, C. Schmitt, and B.P. Binks, *Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: towards food-grade Pickering emulsions*. Soft Matter, 2014. **10**(36): p. 6941-6954.
60. Gao, Z., J. Zhao, Y. Huang, X. Yao, K. Zhang, Y. Fang, K. Nishinari, G.O. Phillips, F. Jiang, and H. Yang, *Edible Pickering emulsion stabilized by protein fibrils. Part 1: Effects of pH and fibrils concentration*. LWT - Food Science and Technology, 2017. **76**: p. 1-8.
61. Song, X., Y. Pei, M. Qiao, F. Ma, H. Ren, and Q. Zhao, *Preparation and characterizations of Pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles*. Food Hydrocolloids, 2015. **45**: p. 256-263.
62. Capron, I. and B. Cathala, *Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals*. Biomacromolecules, 2013. **14**(2): p. 291-296.
63. Duffus, L.J., J.E. Norton, P. Smith, I.T. Norton, and F. Spyropoulos, *A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and W/O Pickering emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2016. **473**: p. 9-21.
64. Hodge, S.M. and D. Rousseau, *Continuous-phase fat crystals strongly influence water-in-oil emulsion stability*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005. **82**(3): p. 159-164.
65. Melle, S., M. Lask, and G.G. Fuller, *Pickering Emulsions with Controllable Stability*. Langmuir, 2005. **21**(6): p. 2158-2162.
66. Qiao, X., J. Zhou, B.P. Binks, X. Gong, and K. Sun, *Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **412**: p. 20-28.
67. Frelichowska, J., M.-A. Bolzinger, J.-P. Valour, H. Mouaziz, J. Pelletier, and Y. Chevalier, *Pickering w/o emulsions: Drug release and topical delivery*. International Journal of Pharmaceutics, 2009. **368**(1): p. 7-15.
68. Wu, W., S. Gao, W. Tu, J. Chen, and P. Zhang, *Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles*. Particuology, 2010. **8**(5): p. 453-457.
69. Masliyah, J., Z.J. Zhou, Z. Xu, J. Czarnecki, and H. Hamza, *Understanding Water-Based Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sands*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2004. **82**(4): p. 628-654.
70. Fujii, S., D.P. Randall, and S.P. Armes, *Synthesis of Polystyrene/Poly[2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate-stat-Ethylene Glycol Dimethacrylate] Core-Shell Latex Particles by Seeded Emulsion Polymerization and Their Application as Stimulus-Responsive Particulate Emulsifiers for Oil-in-Water Emulsions*. Langmuir, 2004. **20**(26): p. 11329-11335.
71. Liu, H., C. Wang, S. Zou, Z. Wei, and Z. Tong, *Simple, Reversible Emulsion System Switched by pH on the Basis of Chitosan without Any Hydrophobic Modification*. Langmuir, 2012. **28**(30): p. 11017-11024.
72. de Folter, J.W.J., M.W.M. van Ruijven, and K.P. Velikov, *Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by colloidal particles from the water-insoluble protein zein*. Soft Matter, 2012. **8**(25): p. 6807-6815.
73. Chen, K., G. Yu, F. He, Q. Zhou, D. Xiao, J. Li, and Y. Feng, *A pH-responsive emulsion stabilized by alginate-grafted anisotropic silica and its application in the controlled release of lambda-cyhalothrin*. Carbohydr Polym, 2017. **176**: p. 203-213.

74. Binks, B.P., R. Murakami, S.P. Armes, and S. Fujii, *Temperature-Induced Inversion of Nanoparticle-Stabilized Emulsions*. *Angewandte Chemie*, 2005. **117**(30): p. 4873-4876.
75. Saigal, T., H. Dong, K. Matyjaszewski, and R.D. Tilton, *Pickering Emulsions Stabilized by Nanoparticles with Thermally Responsive Grafted Polymer Brushes*. *Langmuir*, 2010. **26**(19): p. 15200-15209.
76. Xie, C.-Y., S.-X. Meng, L.-H. Xue, R.-X. Bai, X. Yang, Y. Wang, Z.-P. Qiu, B.P. Binks, T. Guo, and T. Meng, *Light and Magnetic Dual-Responsive Pickering Emulsion Micro-Reactors*. *Langmuir*, 2017. **33**(49): p. 14139-14148.
77. Chen, Z., L. Zhou, W. Bing, Z. Zhang, Z. Li, J. Ren, and X. Qu, *Light Controlled Reversible Inversion of Nanophosphor-Stabilized Pickering Emulsions for Biphasic Enantioselective Biocatalysis*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(20): p. 7498-7504.
78. Zhou, J., X. Qiao, B.P. Binks, K. Sun, M. Bai, Y. Li, and Y. Liu, *Magnetic Pickering Emulsions Stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*. *Langmuir*, 2011. **27**(7): p. 3308-3316.
79. Jiang, J., Y. Ma, Z. Cui, and B.P. Binks, *Pickering Emulsions Responsive to CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Light Dual Stimuli at Ambient Temperature*. *Langmuir*, 2016. **32**(34): p. 8668-8675.
80. Ngai, T., S.H. Behrens, and H. Auweter, *Novel emulsions stabilized by pH and temperature sensitive microgels*. *Chemical Communications*, 2005(3): p. 331-333.
81. Plamper, F.A. and W. Richtering, *Functional Microgels and Microgel Systems*. *Accounts of Chemical Research*, 2017. **50**(2): p. 131-140.
82. Baker, W.O., *Microgel, A New Macromolecule*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1949. **41**(3): p. 511-520.
83. Thorne, J.B., G.J. Vine, and M.J. Snowden, *Microgel applications and commercial considerations*. *Colloid and Polymer Science*, 2011. **289**(5): p. 625.
84. Saunders, B.R. and B. Vincent, *Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999. **80**(1): p. 1-25.
85. Pelton, R., *Temperature-sensitive aqueous microgels*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000. **85**(1): p. 1-33.
86. Hoare, T. and R. Pelton, *Highly pH and Temperature Responsive Microgels Functionalized with Vinylacetic Acid*. *Macromolecules*, 2004. **37**(7): p. 2544-2550.
87. Iwai, K., Y. Matsumura, S. Uchiyama, and A.P. de Silva, *Development of fluorescent microgel thermometers based on thermo-responsive polymers and their modulation of sensitivity range*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. **15**(27-28): p. 2796-2800.
88. Lapeyre, V., C. Ancla, B. Catargi, and V. Ravaine, *Glucose-responsive microgels with a core-shell structure*. *J Colloid Interface Sci*, 2008. **327**(2): p. 316-23.
89. Garcia, A., M. Marquez, T. Cai, R. Rosario, Z. Hu, D. Gust, M. Hayes, S.A. Vail, and C.-D. Park, *Photo-, Thermally, and pH-Responsive Microgels*. *Langmuir*, 2007. **23**(1): p. 224-229.
90. Neyret, S. and B. Vincent, *The properties of polyampholyte microgel particles prepared by microemulsion polymerization*. *Polymer*, 1997. **38**(25): p. 6129-6134.
91. Pelton, R.H. and P. Chibante, *Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide*. *Colloids and Surfaces*, 1986. **20**(3): p. 247-256.
92. Wu, X., R.H. Pelton, A.E. Hamielec, D.R. Woods, and W. McPhee, *The kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex formation*. *Colloid and Polymer Science*, 1994. **272**(4): p. 467-477.
93. Cao, Z., B. Du, T. Chen, J. Nie, J. Xu, and Z. Fan, *Preparation and properties of thermo-sensitive organic/inorganic hybrid microgels*. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2008. **24**(22): p. 12771-12778.
94. Seiffert, S. and D.A. Weitz, *Controlled fabrication of polymer microgels by polymer-analogous gelation in droplet microfluidics*. *Soft Matter*, 2010. **6**(14): p. 3184-3190.

95. Nayak, S. and L.A. Lyon, *Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(47): p. 7686-7708.
96. McPhee, W., K.C. Tam, and R. Pelton, *Poly(N-isopropylacrylamide) Latices Prepared with Sodium Dodecyl Sulfate*. Journal of Colloid and Interface Science, 1993. **156**(1): p. 24-30.
97. Snowden, M.J., B.Z. Chowdhry, B. Vincent, and G.E. Morris, *Colloidal copolymer microgels of N-isopropylacrylamide and acrylic acid: pH, ionic strength and temperature effects*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996. **92**(24): p. 5013-5016.
98. Hoare, T. and R. Pelton, *Functional Group Distributions in Carboxylic Acid Containing Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels*. Langmuir, 2004. **20**(6): p. 2123-2133.
99. Hoare, T. and R. Pelton, *Functionalized Microgel Swelling: Comparing Theory and Experiment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(41): p. 11895-11906.
100. Hoare, T. and R. Pelton, *Characterizing charge and crosslinker distributions in polyelectrolyte microgels*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2008. **13**(6): p. 413-428.
101. Brugger, B. and W. Richtering, *Emulsions Stabilized by Stimuli-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-co-Methacrylic Acid Polymers: Microgels versus Low Molecular Weight Polymers*. Langmuir, 2008. **24**(15): p. 7769-7777.
102. Stieger, M., W. Richtering, J.S. Pedersen, and P. Lindner, *Small-angle neutron scattering study of structural changes in temperature sensitive microgel colloids*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(13): p. 6197-6206.
103. Varga, I., T. Gilányi, R. Mészáros, G. Filipcsei, and M. Zrínyi, *Effect of Cross-Link Density on the Internal Structure of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(38): p. 9071-9076.
104. Meyer, S. and W. Richtering, *Influence of Polymerization Conditions on the Structure of Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels*. Macromolecules, 2005. **38**(4): p. 1517-1519.
105. Scotti, A., S. Bochenek, M. Brugnoli, M.A. Fernandez-Rodriguez, M.F. Schulte, J.E. Houston, A.P.H. Gelissen, I.I. Potemkin, L. Isa, and W. Richtering, *Exploring the colloid-to-polymer transition for ultra-low crosslinked microgels from three to two dimensions*. Nature Communications, 2019. **10**(1): p. 1418.
106. Witte, J., T. Kyrey, J. Lutzki, A.M. Dahl, J. Houston, A. Radulescu, V. Pipich, L. Stingaciu, M. Kühnhammer, M.U. Witt, R. von Klitzing, O. Holderer, and S. Wellert, *A comparison of the network structure and inner dynamics of homogeneously and heterogeneously crosslinked PNIPAM microgels with high crosslinker content*. Soft Matter, 2019. **15**(5): p. 1053-1064.
107. Virtanen, O.L.J., M. Kather, J. Meyer-Kirschner, A. Melle, A. Radulescu, J. Viell, A. Mitsos, A. Pich, and W. Richtering, *Direct Monitoring of Microgel Formation during Precipitation Polymerization of N-Isopropylacrylamide Using in Situ SANS*. ACS Omega, 2019. **4**(2): p. 3690-3699.
108. Guillermo, A., J.P. Cohen Addad, J.P. Bazile, D. Duracher, A. Elaissari, and C. Pichot, *NMR investigations into heterogeneous structures of thermosensitive microgel particles*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. **38**(6): p. 889-898.
109. Schulte, M.F., A. Scotti, A.P.H. Gelissen, W. Richtering, and A. Mourran, *Probing the internal heterogeneity of responsive microgels adsorbed to an interface by a sharp SFM tip – comparing core-shell and hollow microgels*. Langmuir, 2018.
110. Conley, G.M., P. Aebischer, S. Nöjd, P. Schurtenberger, and F. Scheffold, *Jamming and overpacking fuzzy microgels: Deformation, interpenetration, and compression*. Science Advances, 2017. **3**(10).
111. Conley, G.M., S. Nöjd, M. Braibanti, P. Schurtenberger, and F. Scheffold, *Superresolution microscopy of the volume phase transition of pNIPAM microgels*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **499**: p. 18-23.

112. Gelissen, A.P.H., A. Oppermann, T. Caumanns, P. Hebbeker, S.K. Turnhoff, R. Tiwari, S. Eisold, U. Simon, Y. Lu, J. Mayer, W. Richtering, A. Walther, and D. Wöll, *3D Structures of Responsive Nanocompartmentalized Microgels*. *Nano Letters*, 2016. **16**(11): p. 7295-7301.
113. Bergmann, S., O. Wrede, T. Huser, and T. Hellweg, *Super-resolution optical microscopy resolves network morphology of smart colloidal microgels*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018. **20**(7): p. 5074-5083.
114. Ninarello, A., J.J. Crassous, D. Paloli, F. Camerin, N. Gnan, L. Rovigatti, P. Schurtenberger, and E. Zaccarelli *Advanced modelling of microgel structure across the volume phase transition*. arXiv e-prints, 2019.
115. Gnan, N., L. Rovigatti, M. Bergman, and E. Zaccarelli, *In Silico Synthesis of Microgel Particles*. *Macromolecules*, 2017. **50**(21): p. 8777-8786.
116. Rovigatti, L., N. Gnan, L. Tavagnacco, A.J. Moreno, and E. Zaccarelli, *Numerical modelling of non-ionic microgels: an overview*. *Soft Matter*, 2019. **15**(6): p. 1108-1119.
117. Weyer, T.J. and A.R. Denton, *Concentration-dependent swelling and structure of ionic microgels: simulation and theory of a coarse-grained model*. *Soft Matter*, 2018. **14**(22): p. 4530-4540.
118. Moreno, A.J. and F. Lo Verso, *Computational investigation of microgels: synthesis and effect of the microstructure on the deswelling behavior*. *Soft Matter*, 2018. **14**(34): p. 7083-7096.
119. Andersson, M. and S.L. Maunu, *Structural studies of poly(N-isopropylacrylamide) microgels: Effect of SDS surfactant concentration in the microgel synthesis*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006. **44**(23): p. 3305-3314.
120. Arleth, L., X. Xia, R.P. Hjelm, J. Wu, and Z. Hu, *Volume transition and internal structures of small poly(N-isopropylacrylamide) microgels*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005. **43**(7): p. 849-860.
121. Wolff, H.J.M., M. Kather, H. Breisig, W. Richtering, A. Pich, and M. Wessling, *From Batch to Continuous Precipitation Polymerization of Thermoresponsive Microgels*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018.
122. Acciaro, R., T. Gilányi, and I. Varga, *Preparation of Monodisperse Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Particles with Homogenous Cross-Link Density Distribution*. *Langmuir*, 2011. **27**(12): p. 7917-7925.
123. Schild, H.G., *Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application*. *Progress in Polymer Science*, 1992. **17**(2): p. 163-249.
124. Heskins, M. and J.E. Guillet, *Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)*. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1968. **2**(8): p. 1441-1455.
125. Wu, C., *A comparison between the 'coil-to-globule' transition of linear chains and the "volume phase transition" of spherical microgels* Dedicated to the 80th birthday of Professor Renyuan Qian.1. *Polymer*, 1998. **39**(19): p. 4609-4619.
126. Wu, C. and S. Zhou, *Volume Phase Transition of Swollen Gels: Discontinuous or Continuous?* *Macromolecules*, 1997. **30**(3): p. 574-576.
127. Nur, H., V.T. Pinkrah, J.C. Mitchell, L.S. Benée, and M.J. Snowden, *Synthesis and properties of polyelectrolyte microgel particles*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010. **158**(1): p. 15-20.
128. Senff, H. and W. Richtering, *Influence of cross-link density on rheological properties of temperature-sensitive microgel suspensions*. *Colloid and Polymer Science*, 2000. **278**(9): p. 830-840.
129. Kratz, K., T. Hellweg, and W. Eimer, *Influence of charge density on the swelling of colloidal poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) microgels*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000. **170**(2): p. 137-149.

130. Massé, P., E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Impact of Electrostatics on the Adsorption of Microgels at the Interface of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2014. **30**(49): p. 14745-14756.
131. Donnan, F.G. and J.T. Barker, *An experimental investigation of Gibbs' thermodynamical theory of interfacial concentration in the case of an air-water interface*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1911. **85**(582): p. 557-573.
132. Hoare, T. and R. Pelton, *Titrametric Characterization of pH-Induced Phase Transitions in Functionalized Microgels*. Langmuir, 2006. **22**(17): p. 7342-7350.
133. Duracher, D., A. Elaïssari, and C. Pichot, *Preparation of poly(N-isopropylmethacrylamide) latexes kinetic studies and characterization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999. **37**(12): p. 1823-1837.
134. Duracher, D., A. Elaïssari, and C. Pichot, *Characterization of cross-linked poly(N-isopropylmethacrylamide) microgel latexes*. Colloid and Polymer Science, 1999. **277**(10): p. 905-913.
135. Hazot, P., T. Delair, A. Elaïssari, C. Pichot, J.P. Chapel, and J. Davenas, *Synthesis and characterization of poly(N-ethylmethacrylamide) thermosensitive latex particles*. Macromolecular Symposia, 2000. **150**(1): p. 291-296.
136. Hazot, P., T. Delair, C. Pichot, J.-P. Chapel, and A. Elaïssari, *Poly(N-ethylmethacrylamide) thermally-sensitive microgel latexes: effect of the nature of the crosslinker on the polymerization kinetics and physicochemical properties*. Comptes Rendus Chimie, 2003. **6**(11): p. 1417-1424.
137. Lowe, J.S., B.Z. Chowdhry, J.R. Parsonage, and M.J. Snowden, *The preparation and physico-chemical properties of poly(N-ethylacrylamide) microgels*. Polymer, 1998. **39**(5): p. 1207-1212.
138. Wedel, B., M. Zeiser, and T. Hellweg, *Non NIPAM Based Smart Microgels: Systematic Variation of the Volume Phase Transition Temperature by Copolymerization*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2012. p. 737.
139. Zhang, Y., Y. Guan, and S. Zhou, *Synthesis and Volume Phase Transitions of Glucose-Sensitive Microgels*. Biomacromolecules, 2006. **7**(11): p. 3196-3201.
140. Lapeyre, V., I. Gosse, S. Chevreux, and V. Ravaine, *Monodispersed Glucose-Responsive Microgels Operating at Physiological Salinity*. Biomacromolecules, 2006. **7**(12): p. 3356-3363.
141. Hoare, T. and R. Pelton, *Engineering Glucose Swelling Responses in Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Microgels*. Macromolecules, 2007. **40**(3): p. 670-678.
142. Karg, M., I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-González, R. von Klitzing, S. Wellert, and T. Hellweg, *Temperature, pH, and Ionic Strength Induced Changes of the Swelling Behavior of PNIPAM-Poly(allylactic acid) Copolymer Microgels*. Langmuir, 2008. **24**(12): p. 6300-6306.
143. Brugger, B., S. Rütten, K.-H. Phan, M. Möller, and W. Richtering, *The Colloidal Suprastructure of Smart Microgels at Oil-Water Interfaces*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(22): p. 3978-3981.
144. Monteux, C., C. Marlière, P. Paris, N. Pantoustier, N. Sanson, and P. Perrin, *Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at the Oil-Water Interface: Interfacial Properties as a Function of Temperature*. Langmuir, 2010. **26**(17): p. 13839-13846.
145. Ngai, T., H. Auweter, and S.H. Behrens, *Environmental Responsiveness of Microgel Particles and Particle-Stabilized Emulsions*. Macromolecules, 2006. **39**(23): p. 8171-8177.
146. Tsuji, S. and H. Kawaguchi, *Thermosensitive Pickering Emulsion Stabilized by Poly(N-isopropylacrylamide)-Carrying Particles*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3300-3305.

147. Destribats, M., V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: role of particle deformability*. *Soft Matter*, 2011. **7**(17): p. 7689-7698.
148. Brugger, B., J. Vermant, and W. Richtering, *Interfacial layers of stimuli-responsive poly-(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) (PNIPAM-co-MAA) microgels characterized by interfacial rheology and compression isotherms*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010. **12**(43): p. 14573-14578.
149. Geisel, K., K. Henzler, P. Guttman, and W. Richtering, *New Insight into Microgel-Stabilized Emulsions Using Transmission X-ray Microscopy: Nonuniform Deformation and Arrangement of Microgels at Liquid Interfaces*. *Langmuir*, 2015. **31**(1): p. 83-89.
150. Vilgis, T.A. and M. Stapper, *Microgels and fractal structures at interfaces and surfaces*. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 1998. **2**(1): p. 69-74.
151. Zhang, J. and R. Pelton, *The dynamic behavior of poly(N-isopropylacrylamide) at the air/water interface*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999. **156**(1-3): p. 111-122.
152. Zhang, J. and R. Pelton, *Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at the Air-Water Interface*. *Langmuir*, 1999. **15**(23): p. 8032-8036.
153. Li, Z., K. Geisel, W. Richtering, and T. Ngai, *Poly(N-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface: adsorption kinetics*. *Soft Matter*, 2013. **9**(41): p. 9939-9946.
154. Li, Z., W. Richtering, and T. Ngai, *Poly(N-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface: temperature effect*. *Soft Matter*, 2014. **10**(33): p. 6182-6191.
155. Maldonado-Valderrama, J., T. del Castillo-Santaella, I. Adroher-Benítez, A. Moncho-Jordá, and A. Martín-Molina, *Thermoresponsive microgels at the air-water interface: the impact of the swelling state on interfacial conformation*. *Soft Matter*, 2017. **13**(1): p. 230-238.
156. Pinaud, F., K. Geisel, P. Masse, B. Catargi, L. Isa, W. Richtering, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Adsorption of microgels at an oil-water interface: correlation between packing and 2D elasticity*. *Soft Matter*, 2014. **10**(36): p. 6963-6974.
157. Zielińska, K., R.A. Campbell, A. Zarbakhsh, and M. Resmini, *Adsorption versus aggregation of NIPAM nanogels: new insight into their behaviour at the air/water interface as a function of concentration*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017. **19**(26): p. 17173-17179.
158. Pinaud, F., *Study of interfacial and luminescent properties of stimuli-sensitive microgels*. 2015, Université de Bordeaux.
159. Rey, M., M.Á. Fernández-Rodríguez, M. Steinacher, L. Scheidegger, K. Geisel, W. Richtering, T.M. Squires, and L. Isa, *Isostructural solid-solid phase transition in monolayers of soft core-shell particles at fluid interfaces: structure and mechanics*. *Soft Matter*, 2016. **12**(15): p. 3545-3557.
160. Destribats, M., V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Origin and Control of Adhesion between Emulsion Drops Stabilized by Thermally Sensitive Soft Colloidal Particles*. *Langmuir*, 2012. **28**(8): p. 3744-3755.
161. Destribats, M., M. Eyharts, V. Lapeyre, E. Sellier, I. Varga, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Impact of pNIPAM Microgel Size on Its Ability To Stabilize Pickering Emulsions*. *Langmuir*, 2014. **30**(7): p. 1768-1777.
162. Schmitt, V. and V. Ravaine, *Surface compaction versus stretching in Pickering emulsions stabilised by microgels*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2013. **18**(6): p. 532-541.
163. Destribats, M., M. Wolfs, F. Pinaud, V. Lapeyre, E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties*. *Langmuir*, 2013. **29**(40): p. 12367-12374.

---

## **CHAPITRE 2**

### **Matériels et méthodes**

---





### 2.1.2 Purification

Après refroidissement du mélange réactionnel, la solution est filtrée à chaud sur papier filtre. Afin d'éliminer d'éventuels résidus de synthèse, tels que les polymères linéaires hydrosolubles, les microgels sont lavés par des cycles de centrifugation-redispersion dans l'eau pure (16 000 tr/min soit 29 000 g pour les microgels « de grande taille » et 50 000 tr/min soit 236 400 g pour les microgels « de taille intermédiaire » pendant une heure à 24°C). Après chaque centrifugation, une séparation de phase est observée entre un dépôt homogène plus ou moins blanc, dans le fond du tube, contenant les microgels et une phase liquide transparente appelée surnageant (noté  $S_i$ ) (Figure 2.2). Les surnageants successifs sont récupérés et remplacés par de l'eau pure. La tension de surface de chaque surnageant est ensuite mesurée par la méthode de la goutte pendante. Les cycles de redispersion-centrifugation sont alors répétés jusqu'à ce que la tension du surnageant soit égale à celle de l'eau pure (environ 72 mN/m).

Destribats *et al.* ont précédemment montré que ces résidus de synthèse possèdent à eux seuls des propriétés tensioactives permettant de stabiliser des émulsions d'hexadécane dans l'eau stables pendant plusieurs mois [4]. Ainsi, dans le Chapitre 3, l'influence de ces impuretés sera plus profondément étudiée et il sera montré qu'au moins 6 cycles de lavage sont nécessaires pour éviter tout effet des résidus sur les propriétés physico-chimiques des microgels aux interfaces.



**Figure 2.2 :** Surnageants et dépôts obtenus après centrifugation d'un même lot de microgels de taille intermédiaire (50 000 tr/min, 1 heure, 24°C).

En raison de leur petite taille et de leur faible différence de densité avec l'eau (polymère gonflé de solvant), les microgels dits « de petite taille » n'ont pas pu être centrifugés même à l'aide d'une ultracentrifugeuse. En effet, après plusieurs heures de centrifugation à une force maximale centrifuge relative (RCF) de 286 000 g, aucun dépôt n'est observé au fond du tube. Ces microgels ont donc uniquement été purifiés par des cycles successifs de dialyse.

### 2.1.3 Détermination de la concentration en microgels dans la dispersion

Après l'étape de purification (centrifugation ou dialyse), la quantité massique  $m_{\text{pol}}$  de polymère présente dans une dispersion considérée est déterminée par la « méthode de l'extrait

sec ». Une masse d'environ 1 g de dispersion notée  $m_{disp}$  est déposée dans une coupelle en aluminium. Cette coupelle est placée 24 heures dans une étuve à 50°C. Le pourcentage massique de microgels contenue dans la masse de dispersion  $m_{disp}$ , également appelée extrait sec (en %<sub>m</sub>), est alors défini selon l'équation suivante :

$$extrait\ sec = \frac{m_{restante}^{50^{\circ}C} * 100}{m_{disp}} \quad (Eq. 2.1)$$

où  $m_{restante}^{50^{\circ}C}$  est la masse de microgels restante dans la coupelle après passage à l'étuve et évaporation de l'eau contenue dans la solution.

A partir de la quantité massique de microgels présente dans la dispersion, il est alors possible d'estimer le nombre de particules dans la dispersion noté  $n$ . En effet, Lele *et al.* [5] ont montré que les microgels en dispersion, pour une température de 50°C, sont composés de 0,4 g d'eau pour 1 g de polymère soit à 71 %<sub>m</sub> de polymère et à 29 %<sub>m</sub> d'eau liée par rapport à  $m_{restante}^{50^{\circ}C}$ . Ainsi, connaissant le volume hydrodynamique des particules à 50°C, le nombre  $n$  de particules en dispersion peut être défini comme:

$$n = \frac{6m_{pol}}{\pi(d_H^{50^{\circ}C})^3} \left( \frac{1}{\rho_{pol}} + \frac{0,29}{0,71\rho_{eau}} \right) \quad (Eq. 2.2)$$

avec  $\rho_{pol} = 1,269\text{ g/cm}^3$  et  $\rho_{eau} = 1\text{ g/cm}^3$  les densités respectives du polymère et de l'eau et  $d_H^{50^{\circ}C}$  le diamètre hydrodynamique des particules à 50°C déterminé par DLS.

Des mesures complémentaires par analyse thermogravimétrique (ATG) seront réalisées et présentées dans le Chapitre 3 afin de déterminer la réelle composition en eau de nos microgels et d'adapter l'équation 2.2 selon les résultats obtenus.

### 2.1.4 Techniques de caractérisation

Pour chaque lot de microgels synthétisés, les paramètres physico-chimiques tels que la taille, la charge effective ou encore la morphologie ont été déterminés. Pour cela, différentes techniques de caractérisation détaillées ci-dessous ont été utilisées.

#### *i. Diffusion dynamique de la lumière*

La diffusion dynamique de la lumière est une technique qui permet de déterminer le diamètre hydrodynamique de particules Browniennes en suspension dans un solvant. Un faisceau incident de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  traverse l'échantillon. Cette méthode repose sur l'étude de fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps, pour un angle  $\theta_{diff}$  fixe (Figure 2.3). Ces fluctuations sont dues au déplacement des particules par diffusion brownienne. Pour chaque angle d'observation  $\theta_{diff}$ , un vecteur de diffusion noté  $q$  peut être défini selon la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta_{\text{diff}}}{2} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

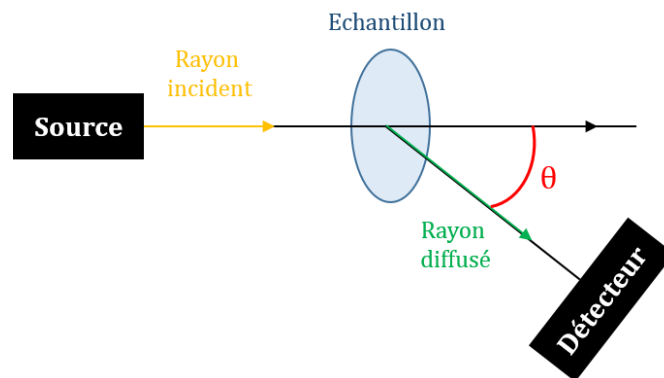
où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayon incident. Ces fluctuations temporelles d'intensité sont caractérisées par une fonction d'auto-corrélation temporelle de l'intensité diffusée qui, dans le cas de sphères monodisperses, décroît exponentiellement avec un temps de relation  $\tau_{\text{relaxation}}$  défini par :

$$\tau_{\text{relaxation}} = \frac{1}{D_0 q^2} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

avec  $D_0$  le coefficient de diffusion des particules considérées. Le rayon hydrodynamique  $R_H$  de la particule est alors donné par la relation de Stokes-Einstein telle que :

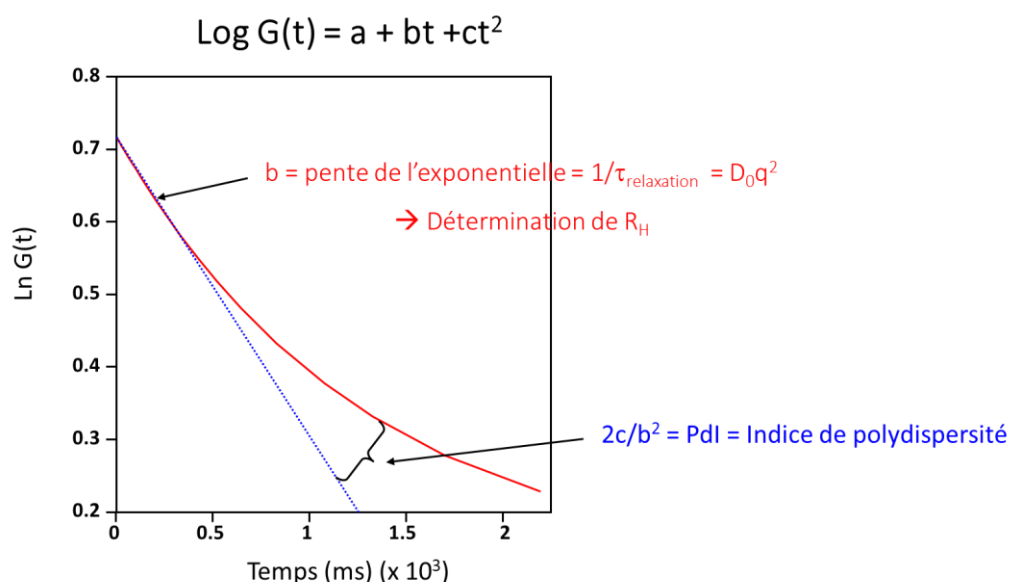
$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide.



**Figure 2.3 :** Schéma de principe d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière.

Dans les prochains chapitres, la taille des particules et les indices de polydispersité (notés PDI) ont été déterminés à l'aide d'un Zetasizer Nano S90 de Malvern Instruments équipé d'un laser HeNe et d'un système de détection placé à  $\theta_{\text{diff}} = 90^\circ$ . Les mesures sont réalisées sur des dispersions de microgels diluées (de 0.05 g/L à 0.2 g/L en polymère) et sont répétées 3 fois pour chaque échantillon. Toutes les données sont analysées et traitées par le logiciel fourni avec l'appareil à partir d'algorithmes permettant de paramétrer la fonction d'auto-corrélation temporelle  $G(t)$  obtenue. L'un des algorithmes les plus utilisés est appelé « méthode des cumulants ». Cet algorithme standardisé est basé sur un modèle mono-exponentiel de la fonction d'auto-corrélation qui permet de déterminer un diamètre hydrodynamique moyen (Z-average) et un indice de polydispersité noté PDI qui correspond à l'écart type de la distribution (Figure 2.4).



**Figure 2.4 :** Traitement de la fonction d'auto-corrélation par la méthode Cumulants et détermination du diamètre hydrodynamique moyen et de l'indice de polydispersité. Adapté de Malvern©.

### ii. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de températures et/ou de temps. Cette technique permet de caractériser des matériaux tels que les polymères en observant par exemple les effets de décomposition thermique, d'évaporation, etc. Les mesures peuvent être réalisées sous atmosphère inerte ou oxydante.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sous dioxygène à l'aide d'un appareil TGA 5500 Discovery de TA Instrument. Le flux de dioxygène est fixé à 25 mL/min. Dans le but de quantifier la quantité d'eau présente au sein du microgel à 50°C, environ 3 g de dispersion de microgels ont été déposés dans une coupelle en aluminium qui a ensuite été placée dans une étuve à 50°C pendant 24h. Le film résiduel obtenu, correspondant aux microgels séchés, a été transféré dans un creuset en platine de manière à avoir une masse d'échantillon d'environ 20 mg. L'échantillon est alors soumis au protocole suivant : 1) une rampe à 5°C/min de 25°C à 800°C, 2) une isotherme de 15 min à 800°C, 3) une rampe à 50°C/min permettant de redescendre à 35°C suivie de 4) une isotherme de 1 min à 35°C. L'évolution de la masse de l'échantillon est mesurée en fonction de la température.

### iii. Zétamétrie

Le potentiel zêta peut être défini comme la charge électrique portée par une particule entourée d'un nuage d'ions lorsqu'elle est en suspension ou en solution. Ce nuage d'ions est en réalité une double couche électrique constituée d'une couche d'ions adsorbés à la surface appelée couche de Stern et d'un cortège d'ions attirés par la charge de surface constituant la couche diffuse.

Le potentiel zêta est ainsi défini comme le potentiel au plan de glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse (Figure 2.5). Il représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules.

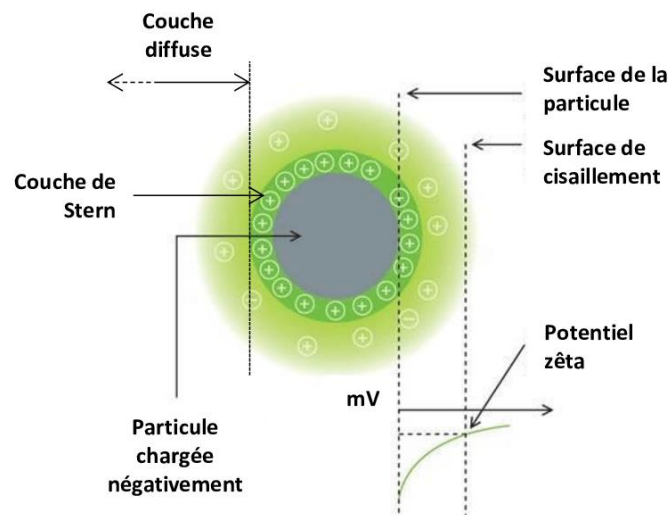
La méthode utilisée pour mesurer expérimentalement le potentiel zêta est l'électrophorèse. Cela consiste à étudier le mouvement de particules chargées en suspension dans un liquide sous l'effet d'un champ électrique. La vitesse  $V$  à laquelle se déplace cette particule est connue et dépend essentiellement de la viscosité  $\eta$  de la phase continue et du champ électrique  $E$ . On peut alors définir la mobilité électrophorétique  $U_E$  définie en  $m^2/(V.s)$  comme :

$$U_E = \frac{V}{E} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Le potentiel zêta  $\zeta$  est alors déduit par l'équation de Henry ci-dessous :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

avec  $\varepsilon$  la permittivité du milieu,  $\eta$  la viscosité du milieu et  $f(\kappa a)$  la fonction de Henry qui peut valoir respectivement 1 ou 3/2, dans laquelle  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  et  $a$  le rayon de la particule. Lorsque  $f(\kappa a)=1$ , l'épaisseur de la double couche est très grande devant la taille des particules, la relation induite est la relation de Hückel [6]. Lorsque  $f(\kappa a)=3/2$ , la taille des particules est grande devant l'épaisseur de la double couche, la relation induite est l'expression de Smoluchowski [7].



**Figure 2.5 :** Représentation schématique du potentiel zêta. Extrait de [8].

Dans le cas des microgels, la mobilité électrophorétique  $U_E$  des particules sera mesurée expérimentalement à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS (Malvern) pour différents pH. Le modèle d'Ohshima [9] décrit la relation existant entre la mobilité électrophorétique d'une particule déformable de type « cœur-écorce » et la densité de charge  $\rho$  de l'écorce du polyélectrolyte. Pour une particule ayant un cœur de diamètre  $a$  et une écorce d'épaisseur  $d$ , la mobilité est donnée par la relation :

$$U_E = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa_m}{\eta} \frac{\psi_0 + \frac{\psi_{DON}}{\lambda}}{\frac{1}{\kappa_m} + \frac{1}{\lambda}} f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{\rho}{\eta \lambda^2 \kappa_m} \psi_0 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

avec  $\eta$  la viscosité du milieu,  $\varepsilon$  la permittivité du milieu et  $\varepsilon_0$  celle du vide,  $\psi_0$  le potentiel de surface,  $\psi_{DON}$  le potentiel Donnan de l'écorce,  $1/\lambda$  le paramètre de déformabilité de la particule et  $\kappa_m$  le paramètre de Debye-Hückel de l'écorce. Pour des microgels de pNIPAM, la fonction  $f(d/a)$  dépend du ratio entre  $a$  et  $d$  et est égalé à  $2/3$  dans le cas d'une particule sphérique sans cœur et totalement déformable. Le paramètre de déformabilité des microgels de pNIPAM a été déterminé dans la littérature et vaut  $8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$  [10]. En utilisant l'équation 2.8, la densité volumique de charge et par conséquent le nombre de charges par microgels seront déterminés [11].

#### iv. **Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission est une technique qui permet d'observer la morphologie de nos microgels grâce à l'interaction électrons/matière. Un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons, est focalisé sur l'échantillon de faible épaisseur à l'aide de lentilles électromagnétiques. Les électrons traversent alors l'échantillon permettant ainsi d'obtenir une image électronique de l'échantillon par projection des électrons transmis sur un écran phosphorescent. Par un réglage de contraste, l'image est ensuite transformée en image optique. Pour cette technique, les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis : une goutte de la dispersion diluée de microgels est déposée sur des grilles de cuivre quadrillées recouvertes d'un film Formvar-carbone. Le contraste électronique des microgels est augmenté par ajout d'une goutte de solution d'acétate d'uranyle (0.1%<sub>m</sub>) sur la grille d'observation. L'échantillon est ensuite séché pendant 24h et l'analyse est réalisée sous vide poussé une fois la grille sèche. Les microscopes utilisés sont un TEM modèle Hitachi H600 et un TEM JEOL JEM 1400, avec une tension fixée à 120 kV.

#### v. **Microscopie à force atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique (ou AFM) est une microscopie à champ proche utilisant une sonde locale. Basée sur l'interaction entre les atomes d'une pointe fixée sur un micro-levier et les atomes de l'échantillon, cette technique permet de cartographier (topographie) et d'imager la surface de différents types d'échantillons dans l'air, en milieu liquide ou sous atmosphère contrôlée. Les forces d'interaction mises en jeu entre la pointe et la surface de l'échantillon peuvent être de différentes natures : des forces attractives de Van der Waals, des forces répulsives coulombiennes, ou des forces de capillarité ou d'adhésion. Ces forces agissant sur la pointe vont déformer le cantilever lors du déplacement de la pointe sur la surface de l'échantillon. Pour chaque position du cantilever, cette déformation est alors enregistrée et exploitée par un système de mesure de la déflexion du cantilever (combinaison de laser, miroirs et photodiodes) permettant

ainsi d'obtenir une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon. En fonction de la nature des forces impliquées, trois modes de fonctionnement peuvent être utilisés : le mode contact, le mode non contact et le mode contact intermittent également appelé mode tapping.

La microscopie à force atomique peut être utilisée pour observer la morphologie des microgels après leur synthèse. Par une méthode dite de « drop casting », une goutte de dispersion de microgels est déposée sur un substrat en silicium puis laissée à sécher une nuit à température ambiante. Une fois le substrat sec, l'échantillon est analysé. Pour ne pas détériorer la surface de nos échantillons, le mode tapping (Scanasyst-in-Air mode) a été utilisé dans toute cette étude. Une pointe en silicium, sur un cantilever en nitrure (Scanasyst-Air, Bruker), oscille à une fréquence de résonance de 70 kHz avec une constante de rigidité de 0,4 N/m. Le microscope à force atomique utilisé est un Veeco Multimode 8 (Bruker). Des images topographiques (10x10  $\mu\text{m}^2$ ) sont enregistrées sur différentes zones de l'échantillon. L'organisation spatiale reste la même sur toute la zone explorée. Les images sont ensuite analysées et traitées par le logiciel NanoScope Analysis.

## 2.2 Formulation et caractérisation des émulsions

En raison des diverses propriétés physico-chimiques des microgels étudiés (taille, charge, morphologie), les émulsions de Pickering résultantes possèdent, elles aussi, des caractéristiques différentes de celles stabilisées par des tensioactifs. Afin de comprendre le lien entre microgels et émulsions, les émulsions ont été formulées puis caractérisées à l'aide des techniques détaillées ci-après.

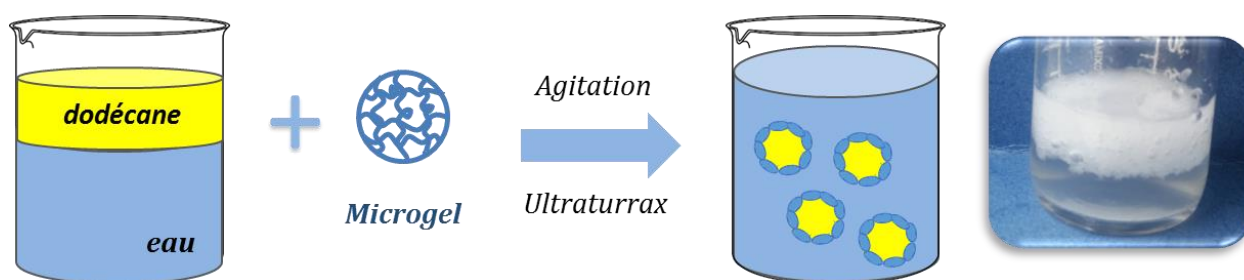
### 2.2.1 Fabrication des émulsions

Le protocole de formulation est inspiré de celui utilisé par M. Destribat *et al.* [4]. A partir d'une masse totale d'émulsion de 20 g, une concentration massique  $C_{\text{huile}}$  en phase dispersée (de 10%<sub>m</sub> à 60%<sub>m</sub>) est fixée, permettant ainsi de déterminer la masse d'huile  $m_{\text{huile}}$  correspondante et celle de la phase continue  $m_{\text{phase aq}}$  (eau + dispersion de microgels) à peser. L'huile utilisée est le *n*-dodécane sauf précision dans certains cas. Le dodécane étant insoluble dans l'eau (solubilité < 0,05 mg/L), le mûrissement d'Ostwald dans l'émulsion est négligeable. La masse de dispersion de microgels  $m_{\text{dispersion}}$  contenue dans la phase aqueuse est définie à partir d'un pourcentage massique  $C_{\text{particules}}$  (%<sub>m</sub>) correspondant à la quantité souhaitée de microgels en solution dans la phase aqueuse, telle que :

$$m_{\text{dispersion}} = \frac{C_{\text{particules}} * m_{\text{phase aq}}}{\text{Extrait sec}} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

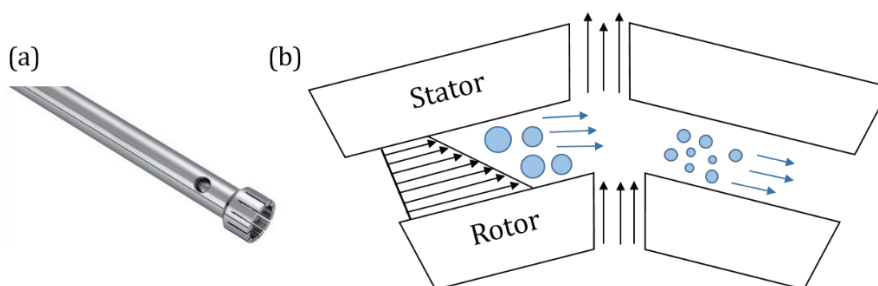
L'extrait sec a été défini précédemment comme la masse de la dispersion restant à 50°C (Eq. 2.1). Les deux phases, aqueuse et huileuse, sont ensuite mises au contact puis émulsifiées par agitation à l'Ultra-Turrax T25 (IKA), à une vitesse constante de 9500 rpm pendant 30 secondes (Figure 2.6).





**Figure 2.6 :** Protocole de formulation des émulsions.

L'axe de l'Ultra-Turrax est un modèle S25-KV-25F constitué de deux cylindres concentriques, un rotor (diamètre de 18 mm) et un stator (diamètre de 25 mm), séparés par un entrefer de 0,5 mm. Le rotor crée un mouvement axial qui aspire l'émulsion dans l'espace compris entre le rotor et le stator. A travers les fentes situées sur le stator, l'émulsion, selon un mouvement radial, est ensuite soumise à des forces très importantes de cisaillement (de 8 000 à 25 000 rpm soit un gradient de déformation d'environ  $15 \times 10^3$  à  $45 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ) (Figure 2.7). L'écoulement turbulent provoque la fragmentation des gouttes suivie par des collisions très énergétiques responsables des phénomènes de recombinaison/coalescence. C'est ce couplage entre fragmentation et recombinaison combiné à la coalescence limitée qui permet d'obtenir une distribution de taille de gouttes homogène.



**Figure 2.7 :** (a) Axe S25-KV-25F de l'UltraTurrax T25 (photo IKA), (b) Schéma de principe du rotor-stator.

Les émulsions obtenues sont composées d'une crème et d'une phase aqueuse sous-jacente transparente, signe que tous les microgels sont adsorbés à l'interface et non pas en excès dans la sous-phase. La crème est le résultat de la migration des gouttes de grande taille (environ  $300 \mu\text{m}$ ) composée d'huile moins dense que la phase aqueuse. Comme le montre la photo macroscopique de la Figure 2.5, les émulsions formulées par ce procédé sont souvent flocculées [12-14] c'est-à-dire composées de gouttes adhésives entre elles. Il sera montré dans le Chapitre 4 que cet état de floculation peut être modulé en variant par exemple la structure des microgels ou les voies d'émulsification.

Une technique d'émulsification à plus haute énergie sera testée grâce à l'utilisation d'un homogénéisateur haute pression : le Microfluidizer LM20 de Microfluidics. Cet homogénéisateur agit comme une grande pompe qui force la matière à travers un très petit orifice (micro-canaux de

50 microns) (Figure 2.8). Les pressions de fonctionnement commencent à environ 34 bar et peuvent aller jusqu'à 2000 bar. Plus précisément, cette technologie utilise une chambre d'interaction, composée d'un microréacteur relié à des micro-canaux, dans laquelle le produit est soumis, dans notre étude, à une pression d'environ 2 000 bar correspondant à des forces d'impacts combinées à des forces de cisaillement très élevées pouvant aller jusqu'à  $10\,000\text{ s}^{-1}$ . En raison des très grandes vitesses atteintes dans la chambre (débit de  $560\text{ mL/min}$ ), les fournisseurs précisent que ce type d'émulsification est en réalité un mélange d'écoulement turbulent et laminaire. Des gouttes de taille submicronique et de granulométrie uniforme peuvent être obtenues. L'échantillon, contenant la phase continue et la phase dispersée, est introduit à l'entrée du réservoir pour ensuite subir une aspiration puis une compression. Pendant la course d'aspiration, une partie de l'échantillon est aspiré dans le processeur dans un sens unique grâce à une soupape. La course de compression se poursuit et pousse cette portion de l'échantillon à travers la chambre d'interaction puis à travers le serpentin de refroidissement pour être refroidi. L'échantillon est alors recueilli.

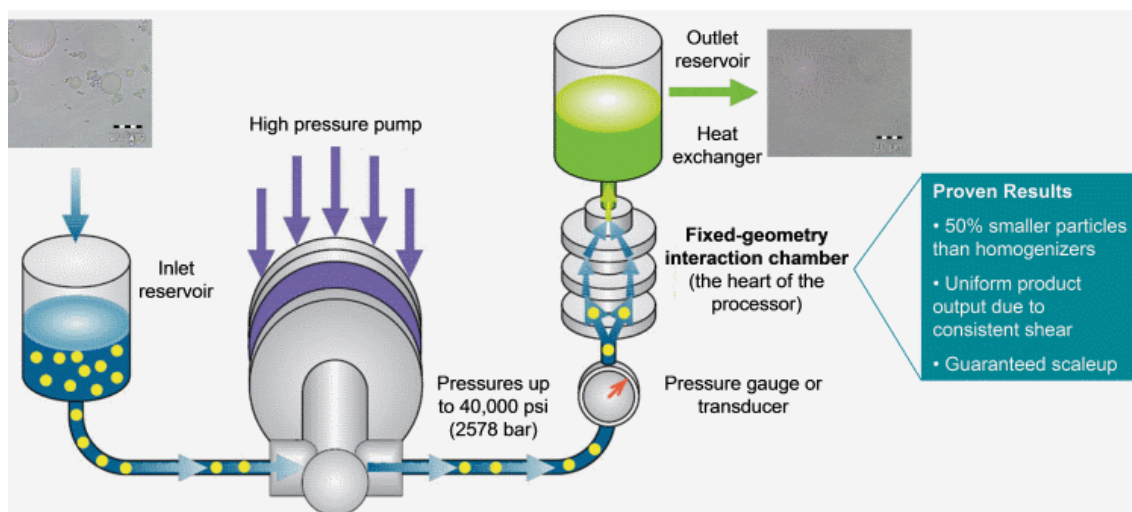


Figure 2.8 : Principe de fonctionnement de la technologie Microfluidizer. Extrait de Microfluidics©.

## 2.2.2 Techniques d'observation

Afin de caractériser de manière quantitative et qualitative les systèmes formulés, plusieurs techniques d'observation ont été utilisées : la microscopie optique pour connaître le comportement des gouttes de phase dispersée dans l'émulsion et la microscopie électronique à balayage à froid (CryoMEB) pour comprendre l'organisation des microgels adsorbés à la surface des gouttes d'huile.

### i. Microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'observation qui permet de déterminer les caractéristiques microscopiques d'un échantillon. Dans le cas des systèmes colloïdaux et particulièrement pour les émulsions de Pickering, cette approche permet de mettre en évidence certains phénomènes associés à la déstabilisation des émulsions (coalescence) ou encore de

déterminer l'état d'agrégation et de floculation en donnant des informations sur la taille et la forme des agrégats.

En raison de la présence de gouttes adhésives dans nos systèmes, la distribution en taille des émulsions formulées dans cette étude n'a pas pu être déterminée par des méthodes de diffusion statique de la lumière telles que la granulométrie laser. C'est pourquoi, les distributions de taille de nos systèmes ont été obtenues par traitement d'images issues de la microscopie optique. A partir du diamètre d'une centaine de gouttes, le diamètre moyen en surface, également appelé diamètre de Sauter, des gouttes d'une émulsion, noté  $D_{3:2}$ , est déterminé selon sa définition :

$$D_{3:2} = \frac{\sum_i N_i d_i^3}{\sum_i N_i d_i^2} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

où  $N_i$  est le nombre de gouttes de diamètre  $d_i$ .

Pour avoir une indication sur la polydispersité de l'émulsion, on peut également définir un paramètre qui rend compte de la polydispersité  $P_{\text{polydisp}}$  :

$$P_{\text{polydisp}} = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i d_i^2 |\bar{d} - d_i|}{\sum_i d_i^2} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

avec  $\bar{d}$  le diamètre médian de la distribution qui signifie 50% du volume est dispersé dans des gouttes de diamètres inférieurs ou égal à  $\bar{d}$ . Une émulsion sera ainsi considérée comme monodisperse lorsque  $P_{\text{polydisp}}$  sera inférieur à 30%.

Toutes les observations en microscopie optique sont effectuées avec un microscope inversé Leitz DM IRB de LEICA. Dans les prochains chapitres, toutes les tailles de goutte énoncées correspondent au diamètre moyen  $D_{3:2}$  et les largeurs des barres d'incertitudes sont égales à  $P_{\text{polydisp}} * D_{3:2}$ .

## **ii. Microscopie électronique à balayage à froid (Cryo-MEB)**

La microscopie à balayage à froid permet de connaître la morphologie et l'arrangement de particules à une interface sur des échantillons initialement liquides. Cette technique repose sur l'interaction matière-électrons. Comme pour la microscopie électronique à transmission, un canon à électrons produit un faisceau d'électrons qui est focalisé sur l'échantillon à analyser à l'aide de plusieurs lentilles. Les interactions électrons-matière mises en jeu peuvent alors générer : - des électrons primaires rétrodiffusés de forte énergie correspondant à des radiations réfléchies qui ne pénètrent pas l'échantillon, - des électrons secondaires de faible énergie issus du contact entre électrons primaires et atomes de l'échantillon et - des électrons Auger et l'émission de rayons X. Les électrons secondaires sont ensuite récupérés par un détecteur qui par synchronisation avec le balayage du faisceau permet de reconstruire une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. La nature de l'échantillon quant à elle influe sur l'intensité du signal et donc sur le contraste de l'image.

Le MEB utilisé est un FEG 6700F de chez JEOL, équipé d'une unité de congélation et d'une chambre de préparation (ALTO 25000 de GATAN). Avant analyse, un petit volume d'émulsion (environ 0,5 mL) est déposé sur un porte-échantillon en aluminium. Le tout est ensuite rapidement congelé dans une unité de congélation à la température de l'azote pâteux (-185°C). Le porte-échantillon est transféré sous vide dans une chambre de préparation où il est maintenu à une température de -150°C sous un vide de  $10^{-5}$  Pa. L'échantillon est alors fracturé avec une lame de scalpel. Si l'on veut sublimer l'échantillon, la température est remontée à -50°C pendant moins de 5 min afin de sublimer l'huile ou l'eau puis redescendue à -150°C pour l'observation. Une fois la préparation terminée, l'échantillon est métallisé avec un alliage or-palladium sous flux d'argon avec un courant de 10 mA pendant 1 min. Enfin, le porte-échantillon est introduit dans la chambre d'observation du microscope sur une platine refroidie à -150°C et dont la température est maintenue constante pendant tout le temps de l'observation.

### 2.2.3 Rhéologie des émulsions

La rhéologie est la science de l'écoulement et de la déformation de la matière sous l'action de contraintes. Afin de déterminer la réponse rhéologique de nos émulsions, les propriétés sous écoulement et les propriétés viscoélastiques (analyse oscillatoire) ont été étudiées selon les protocoles détaillés ci-dessous.

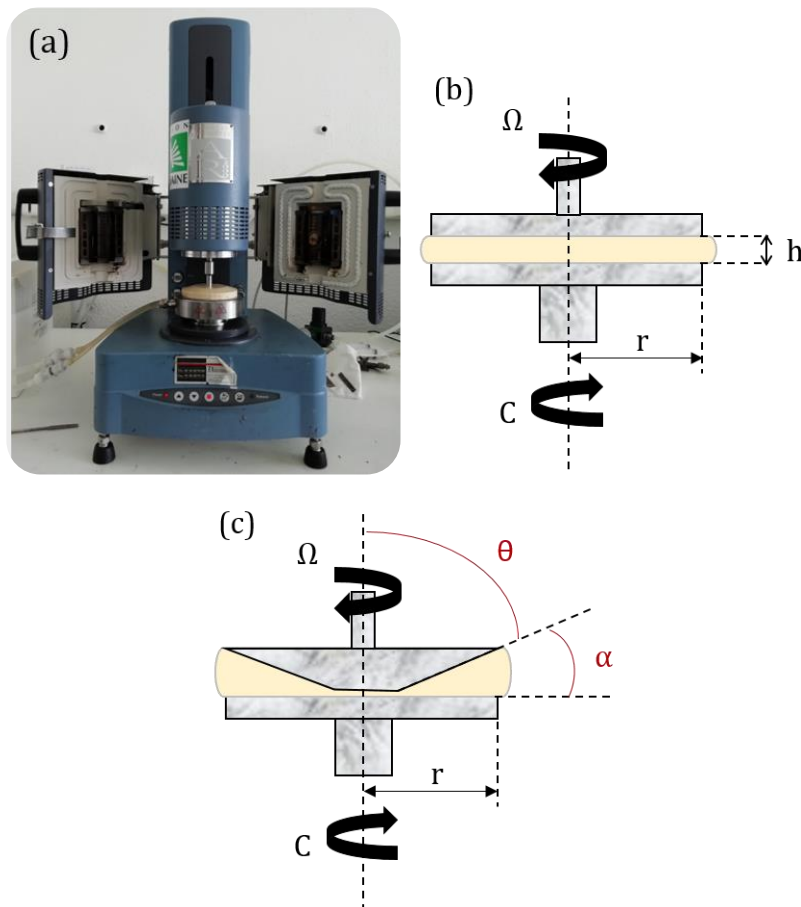
- **Rhéomètre et géométrie utilisés**

Dans le cadre de cette étude, le **rhéomètre AR2000 de TA instruments** a été utilisé (Figure 2.9.a). C'est un rhéomètre rotatif à contrainte imposée, équipé d'un dispositif à effet Peltier pour contrôler la température. En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces solides, l'une en rotation autour de son axe, appelée rotor, et l'autre immobile, appelée stator. Ce cisaillement est défini par trois grandeurs expérimentales : le couple  $C$ , la vitesse de rotation du rotor  $\Omega$  et son angle de rotation mesuré à partir de sa position au repos  $\theta_{\text{rot}}$ . On parle de rhéomètre à contrainte imposée lorsque l'on impose le couple et que l'on mesure la vitesse de rotation. A partir de ces grandeurs, il est possible de déterminer la contrainte de cisaillement  $\sigma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

Pour ce rhéomètre, les surfaces solides de la géométrie peuvent être de trois types : plan-plan, cône-plan ou cylindres coaxiaux. Pour une géométrie plan-plan, le cisaillement se fait entre deux disques de même rayon  $r$ , représentant deux plans parallèles et séparés par une distance  $h$ , l'un tournant à une vitesse  $\Omega$  ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et l'autre restant fixe (Figure 2.9.b). Dans cette géométrie, le gradient de vitesse est nul au centre et maximal aux extrémités : il varie donc en fonction de la position dans l'échantillon. Pour une géométrie cône-plan, le cisaillement s'effectue entre un plan fixe et un cône de rayon  $r$  et d'angle  $\alpha$  défini pour chaque mobile (Figure 2.9.c). Le cône tourne à une vitesse de rotation  $\Omega$ . Cette géométrie permet, à l'inverse de la géométrie plan-plan, d'assurer un gradient de

vitesse uniforme dans tout l'échantillon. Cependant l'entrefer entre le cône et le plan, fixé par construction, est de l'ordre de  $60\ \mu\text{m}$ , une dimension proche de la taille des gouttes et plus petite que les agrégats de gouttes dans les émulsions floculées.

Ainsi, en raison de l'état de floculation de nos systèmes et après observation d'une projection d'échantillon lors de l'utilisation d'une géométrie cône-plan, les mesures rhéologiques présentées par la suite ont été effectuées avec un **mobile plan-plan en dural de 40 mm de diamètre avec un entrefer de  $1000\ \mu\text{m}$**  (supérieur à la dimension moyenne des gouttes de l'émulsion), surmonté d'un couvercle anti-évaporation. Pour certains systèmes, afin d'éviter un glissement aux parois, du papier de verre rugueux a été collé sur les surfaces lisses de la géométrie.



**Figure 2.9** : (a) Rhéomètre AR2000 de TA Instruments, (b) géométrie de type plan-plan et (c) géométrie de type cône-plan.

- **Mesures en écoulement**

Les propriétés d'écoulement des émulsions ont été mesurées en régime permanent, *i.e.* lorsque la géométrie produit des mouvements rotatoires constants selon une seule direction dans l'échantillon. Cette expérience permet de déterminer le comportement en écoulement de l'échantillon (liquide Newtonien, fluide rhéofluidant, plastique ou rhéoépaississant). Dans cette étude, l'échantillon est soumis à des vitesses de déformation croissantes (de  $0,1\ \text{s}^{-1}$  à  $1000\ \text{s}^{-1}$ ) sur un appareil à contrainte imposée. On peut alors tracer une courbe d'écoulement, également appelée

rhéogramme, représentant la contrainte de cisaillement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$ . La pente de cette courbe correspond à la viscosité  $\eta$  de l'émulsion.

- **Propriétés viscoélastiques**

La plupart des émulsions possède un caractère viscoélastique, à savoir qu'elles ont un comportement intermédiaire entre un solide purement élastique et un liquide purement visqueux. Leur réponse à une déformation présente à la fois un aspect élastique (contrainte proportionnelle à la déformation) et un aspect visqueux (contrainte proportionnelle à la vitesse de déformation). Les propriétés viscoélastiques de ces produits peuvent être étudiées en régime statique (application d'une contrainte ou d'une déformation constante, c'est à dire expériences respectivement de fluage et de relaxation) et en régime dynamique (oscillations). Dans cette étude, l'analyse oscillatoire, test viscoélastique le plus fréquemment utilisé, a été réalisée. Ce test consiste à imposer à l'échantillon une déformation oscillante de faible amplitude. Il s'agit d'un régime harmonique permanent. Plus précisément, l'échantillon est soumis à la déformation  $\gamma(t)$  sinusoïdale de pulsation  $\omega$  et d'amplitude  $\gamma_0$  définie par :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Dans le domaine de réponse linéaire, la contrainte correspondante  $\sigma$  évolue sinusoïdalement à la même fréquence et est éventuellement déphasée d'un angle  $\delta$  :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

A partir de l'analyse des signaux sinusoïdaux de contrainte et déformation, deux grandeurs fondamentales de la rhéologie dynamique peuvent être définies :

- le module de conservation (élastique) :  $G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$  (Eq. 2.14)

- le module de perte (visqueux) :  $G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$  (Eq. 2.15)

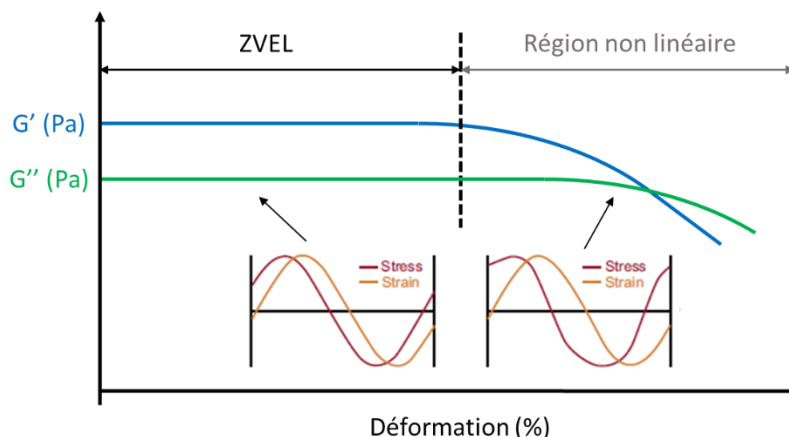
Ces deux grandeurs caractérisent le matériau de façon intrinsèque et sont reliées au déphasage par la relation :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Pour que l'échantillon étudié puisse être déformé sans modification de sa structure microscopique, il est nécessaire de travailler dans le domaine de réponse linéaire. Pour cela, un **balayage en amplitude** est effectué à une pulsation fixée afin de déterminer la zone de viscoélasticité linéaire (ZVEL) de l'échantillon, *i.e.* le domaine pour lequel les amplitudes de la contrainte et de la déformation sont proportionnelles (Figure 2.10). Dans ce domaine, les modules  $G'$  et  $G''$  sont indépendants de la sollicitation.

Dans cette étude, une déformation sinusoïdale d'amplitude croissante de 0,1% à 100% a été appliquée à une fréquence imposée de 1 Hz et à une température constante de 25°C. L'évolution

des modules  $G'$  et  $G''$  est tracée en fonction de l'amplitude de déformation. Pour un échantillon ayant un comportement plastique (cas des émulsions concentrées), la fin du domaine linéaire peut être assimilée à la contrainte critique permettant d'évaluer le seuil d'écoulement du produit étudié.



**Figure 2.10 :** Exemple de détermination des modules  $G'$  et  $G''$  et du domaine de réponse linéaire (ZVEL) en fonction de l'amplitude de déformation.

- **Résistance au cisaillement**

Pour les émulsions les moins floculées, des mesures de résistance au cisaillement ont été effectuées afin d'essayer de déterminer de manière quantitative la contrainte ou la vitesse de cisaillement de rupture pour laquelle l'émulsion casse ou se fragmente. En utilisant la géométrie plan-plan détaillée précédemment, des paliers de cisaillement (de 0,1 à 1000  $s^{-1}$ ) ont été appliqués à l'échantillon sur une durée de trois minutes. La viscosité  $\eta$  et la contrainte de cisaillement  $\sigma$  sont examinées en fonction du temps pour chaque vitesse de déformation imposée. Une contrainte de cisaillement « à l'équilibre » est déterminée pour chaque cisaillement. Ainsi, en combinant les observations macroscopiques (évolution du diamètre moyen des gouttes, relargage d'huile) et les contraintes mesurées à chaque palier, une contrainte seuil de rupture peut être déterminée pour chaque système.

## 2.3 Caractérisation des interfaces

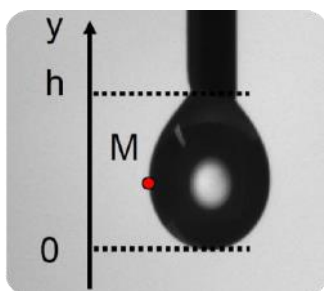
### 2.3.1 Mesure de la tension interfaciale : goutte pendante

L'effet de la tension interfaciale peut être facilement mis en évidence par différentes techniques de mesure telles que des mesures de forme (méthode de la goutte tournante, montante ou pendante), de masse (méthode de la goutte pesée) ou encore des mesures de force (méthode d'arrachement). Pour cette étude, la méthode de la goutte pendante a été utilisée à la fois pour des interfaces de type liquide/liquide (eau/huile) et air/liquide. Le principe de cette mesure consiste à analyser la forme d'une goutte de liquide pendante à l'extrémité d'une aiguille (Figure 2.11). Cette forme axisymétrique de goutte dépend de la compétition entre les forces capillaires qui tendent à

retenir la goutte au bout de la seringue et les forces de pesanteur qui tendent à faire tomber la goutte, et est dictée par l'équation de Young-Laplace ci-dessous :

$$\gamma_{int} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta\rho g(y - h) + \frac{2\gamma_{int}}{R_0} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

avec  $y$  l'ordonnée du point M considéré de coordonnées  $(x,y)$ ,  $h$  et  $R_0$  respectivement l'ordonnée et le rayon de courbure au sommet de la goutte,  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure principaux au point M,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre les deux phases. Ainsi, à partir du profil de la goutte en tout point M et par acquisition numérique d'images, la valeur de la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  peut être déterminée.



**Figure 2.11** : Photo du profil d'une goutte pendante d'eau dans l'air.

Le protocole expérimental utilisé dans ce manuscrit est le suivant : une goutte contenant une solution aqueuse de microgels de concentration connue est formée à l'extrémité d'une aiguille (diamètre externe-interne : 1,27-0,84 mm) et suspendue dans l'air ou immergée dans l'huile. Le volume de la goutte est maintenu constant et fixé à 10  $\mu\text{L}$  afin d'être en excès de particules comparé à la quantité d'interface ( $n_{\text{particules}} \approx 1.12 \cdot 10^8$ ). Le tensiomètre utilisé est un Tracker™ Automatic Drop Tensiometer de chez Teclis Scientific.

### 2.3.2 Films de Langmuir

Les molécules amphiphiles à une interface présentent plusieurs phases bidimensionnelles correspondant à différentes relations thermodynamiques entre l'aire moléculaire  $A$ , la pression de surface  $\pi$  et la température  $T$ . Une technique communément utilisée pour déterminer le diagramme de phase de molécules amphiphiles, insolubles dans l'eau, à la surface d'un liquide est la réalisation d'isothermes de Langmuir. Pour cela, des molécules sont adsorbées à la surface d'un liquide ou à l'interface entre deux liquides, dans une cuve de dimension connue. A l'aide de barrières mobiles, la surface est diminuée de façon quasi-statique et les molécules se compriment à l'interface. On suit alors une isotherme de compression correspondant à l'évolution de la pression de surface  $\pi$  en fonction de l'aire par molécule  $A$  à une température  $T$  fixée. La pression de surface augmente au fur et à mesure que la densité surfacique de molécules augmente, ce qui fait apparaître plusieurs transitions dans l'isotherme : - une phase gaz (valeur de  $\pi$  très faible car les molécules sont sans interactions entre elles), - une phase liquide expansé, - une phase liquide condensé, - une phase



solide (rupture de pente de l'isotherme, réseau compact bidimensionnel) et enfin –une phase de collapse (le film se casse).

Afin d'étudier le comportement des microgels en compression forcée, des « isothermes » de Langmuir ont été réalisées à l'interface eau/air à 22°C. La cuve de Langmuir utilisée est une cuve en Teflon fabriquée au sein du laboratoire. Elle mesure 145 mm de large pour 690 mm de long, soit une aire compressible de 1000 cm<sup>2</sup> et est équipée de deux barrières mobiles. La pression de surface est enregistrée à l'aide d'une balance de Wilhelmy équipée d'une plaque en papier. Pour assurer l'adsorption des microgels à l'interface, les microgels sont préalablement dispersés dans un mélange eau-isopropanol (5:1), l'isopropanol jouant ici le rôle de mauvais solvant [15]. Avant épandage, une mesure de DLS est réalisée pour vérifier que la dispersion de microgels ne présente pas d'agrégats. La solution est ensuite épandue à l'interface eau/air à l'aide d'une seringue Hamilton. Après un temps d'attente d'une heure, les barrières sont déplacées symétriquement par rapport à la position de la balance, à une vitesse constante de 10 mm/min correspondant à la plus faible vitesse de déplacement des barrières de la cuve utilisée. Il a été vérifié que la vitesse de compression n'a pas d'influence sur les isothermes de Langmuir obtenues. L'évolution de la pression de surface  $\pi$  est alors enregistrée en fonction de l'aire de la cuve. Sauf indication contraire, il a été vérifié que les courbes de compression ou de décompression se superposent. De même, par une immobilisation des barrières à une aire donnée, il est possible de vérifier que la pression de surface reste constante et que le film obtenu est stable.

Afin de pouvoir caractériser les films de Langmuir obtenus par microscopie AFM, celui-ci doit d'abord être transféré de l'interface eau/air à la surface d'un substrat solide. Dans cette étude, les substrats utilisés sont des plaques de silicium (0,5x0,5 cm<sup>2</sup>) lavés pendant 30 min par un traitement UV-ozone et placées ensuite sur un support de verre horizontal avec un angle d'environ 20°, lui-même accroché à un bras mobile relié à un moteur (Figure 2.12). La valeur de l'angle d'environ 20° a été choisie de manière à observer un séchage uniforme du film après dépôt. Quand la pression de surface voulue est atteinte, le support est délicatement remonté au-dessus de l'interface à l'aide du bras mobile à une vitesse constante de 1 mm/min. Durant toute la durée du transfert, la pression de surface est maintenue constante grâce à l'asservissement des barrières de la cuve. Le substrat en silicium est ensuite mis à sécher pendant une nuit avant observation. De plus, une variation de cet angle n'induit pas de biais dans les distances inter-particulaires mesurées après dépôt par AFM (puisque  $\cos 20^\circ = 0,94$  ce qui signifie qu'une erreur de 6% au maximum pourrait être induite).

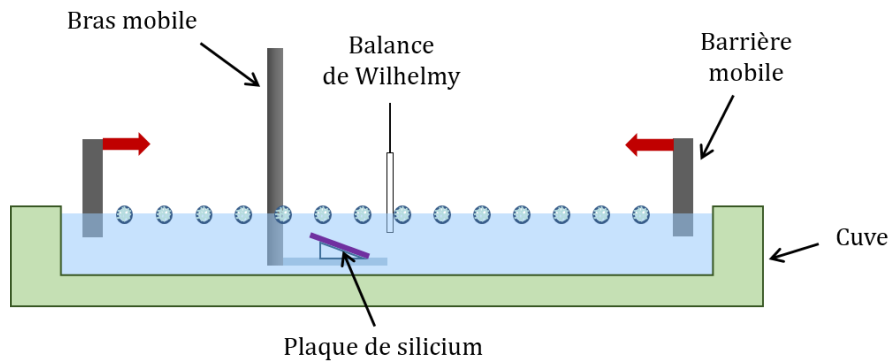


Figure 2.12 : Schéma de principe de la cuve de Langmuir utilisée (vue de profil).

### 2.3.3 Rhéologie interfaciale

#### i. Rhéologie dilatationnelle

Afin de déterminer les propriétés rhéologiques d'interfaces modèles (eau/air ou eau/huile) stabilisés par des microgels, la méthode de la goutte pendante oscillante également appelée rhéologie dilatationnelle ou dilationnelle a été utilisée. Cette technique consiste à étudier la réponse mécanique de l'interface à plusieurs cycles de compression-dilatation. Pour cela, une goutte de dispersion de microgels de concentration connue est formée à l'extrémité d'une aiguille. Cette goutte est soumise à une variation sinusoïdale de l'aire de sa surface  $A$  selon l'équation :

$$A = A_0 \sin(2\pi ft) \quad (\text{Eq. 2.18})$$

avec  $f$  la fréquence d'oscillation de la sinusoïde. La variation de surface provoque une modification de la forme axisymétrique de la goutte et donc une variation de la tension de surface  $\gamma_{\text{int}}$  (cf. 2.3.1). Pour chaque surface et chaque valeur de tension interfaciale, une élasticité interfaciale dilatationnelle peut être définie selon l'équation :

$$E^* = \frac{d\gamma_{\text{int}}^*}{d \ln A^*} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Ce module d'élasticité complexe se décompose en une partie réelle correspondant à une composante élastique (module élastique  $E'$ ) et une partie imaginaire ou composante visqueuse (module de perte  $E''$ ). Les variations de surface doivent être suffisamment faibles pour que les modules élastique et visqueux soient indépendants de celles-ci, *i.e.* afin d'être dans le domaine de réponse linéaire.

Le protocole expérimental mis en place pour notre étude est le suivant : une goutte de 8  $\mu\text{L}$  de solution de microgels de concentration allant de 0,01%<sub>m</sub> à 0,5%<sub>m</sub> selon les systèmes est créée à l'extrémité de l'aiguille. La fréquence d'oscillation est fixée à 1 Hz (soit une période d'oscillations de 10 s). Afin de déterminer les variations de surface délimitant le domaine de réponse linéaire, l'évolution des modules  $E'$  et  $E''$  en fonction de l'amplitude de variation d'aire a été étudiée. Il en résulte que pour la plupart des systèmes, les modules élastiques n'évoluent pas pour des

amplitudes allant de 2% à 10% de l'aire initiale. Les mesures de modules élastique et visqueux ont donc été effectuées en appliquant une amplitude d'oscillation de 5% par rapport à la surface initiale de la goutte. Les paramètres d'étude peuvent toutefois être modifiés et adaptés selon les systèmes afin d'avoir une précision de mesure optimale *i.e.* un nombre de Bond supérieur à 0,2. Le nombre de Bond est un paramètre sans dimension qui traduit la contribution entre les forces gravitationnelles (pesanteur) et la force de tension de surface sur une interface entre deux fluides [16]. Il est défini selon l'équation :

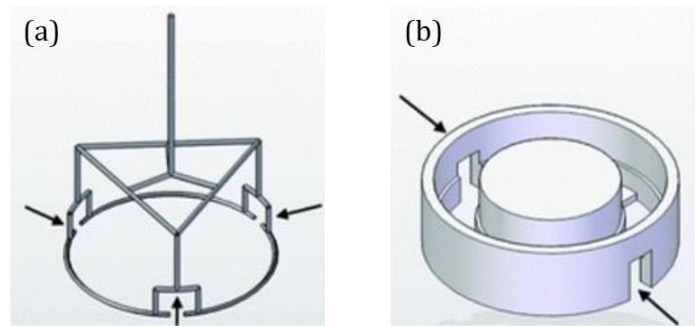
$$B_0 = \frac{\rho g R^2}{\gamma} = \frac{R^2}{L_c^2} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du liquide constituant la goutte (en  $\text{kg/m}^3$ ),  $g$  l'accélération gravitationnelle (en  $\text{m/s}^2$ ),  $R$  le rayon de la goutte,  $\gamma$  la tension de surface (en  $\text{N/m}$ ) et  $L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  est la longueur capillaire. Pour des expériences de mesures interfaciales telle que la rhéologie dilatationnelle à l'aide de la goutte pendante, ce nombre de Bond doit être plus petit que 1, signe que la tension de surface l'emporte sur la gravité.

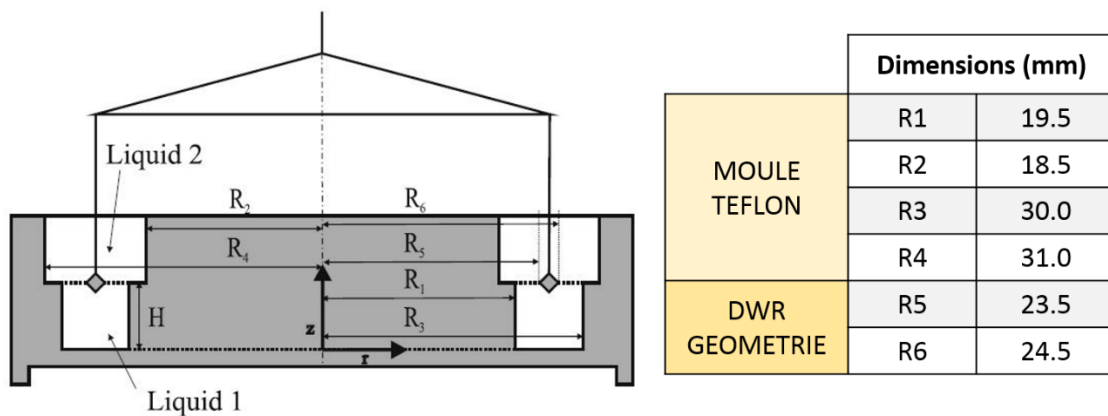
## ***ii. Rhéologie interfaciale à pression fixée***

A partir des différentes techniques décrites précédemment, il est possible de connaître la morphologie des microgels (MET et AFM), leur arrangement à une pression fixée (Langmuir et AFM) et leur adsorption spontanée (tensiométrie). Cependant, ces méthodes ne permettent pas de connaître le comportement mécanique de l'interface dans un état stationnaire. La méthode de la goutte pendante ne permet pas de contrôler la pression de surface à laquelle les microgels s'adsorbent, les modules sont mesurés en subissant cette pression de surface, pas en la contrôlant. Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer l'élasticité de surface à une pression donnée. C'est pourquoi nous avons utilisé une nouvelle technique combinant une cuve de Langmuir pour fixer la pression de surface et un dispositif de rhéologie interfaciale permettant de mesurer l'élasticité de surface à une pression choisie. Ce travail a été effectué à l'ETH Zurich en collaboration avec le laboratoire « Soft Materials » dirigé par Jan Vermant grâce à un financement de l'EUSMI.

Cette technique permet de mesurer la réponse d'une interface soumise à des déformations pour une surface interfaciale constante [17-20]. Les mesures de rhéologie interfaciale sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (DHR-3, TA Instruments) équipé d'une géométrie anneau à double paroi appelée « Double Wall Ring » (DWR) en anglais (Figure 2.13.a) [21]. Pour permettre les mesures des propriétés rhéologiques à différentes pressions de surface, un moule en Teflon (Figure 2.13.b) est placé sur la cuve de Langmuir et la géométrie DWR est positionnée au niveau de l'interface. Les dimensions de la géométrie et du moule sont données dans la Figure 2.14 ci-dessous.

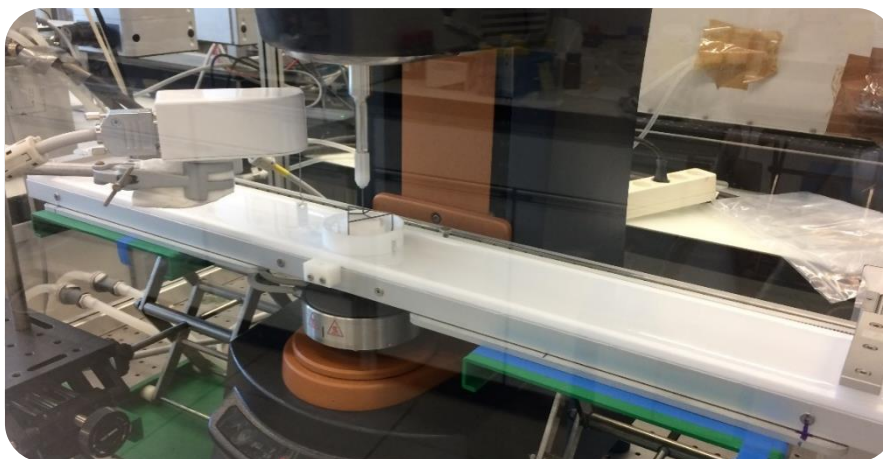


**Figure 2.13 :** (a) Géométrie « Double Wall Ring DWR » et (b) Moule en téflon accueillant la géométrie DWR. Extrait de [20].



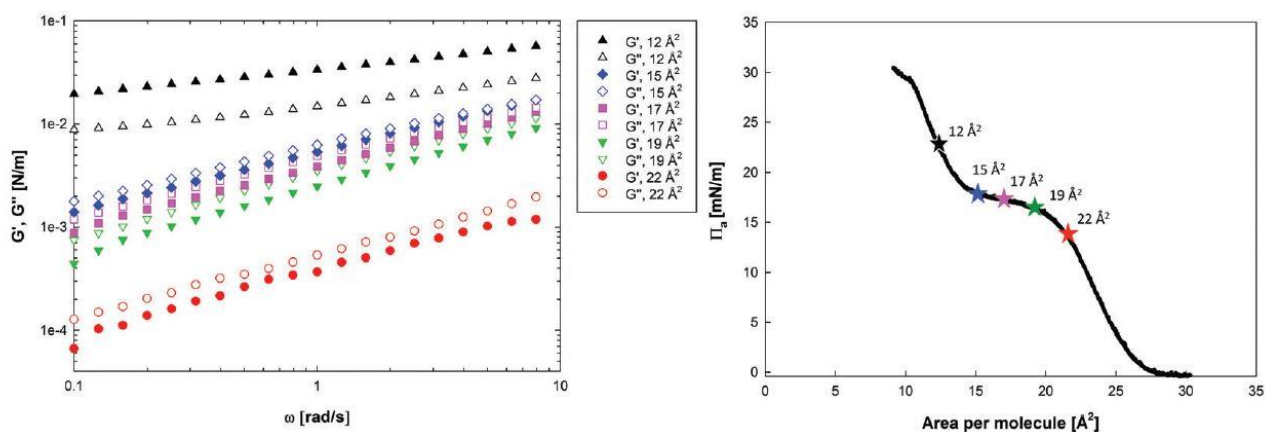
**Figure 2.14 :** Schéma du dispositif de mesure de rhéologie interfaciale et dimensions correspondantes. Extrait de [21].

La cuve de Langmuir utilisée est une cuve en Teflon fabriquée au sein du laboratoire « Soft Materials ». Elle mesure 75 mm de large pour 780 mm de long et est équipée de deux barrières mobiles positionnées respectivement à 3 cm de chacun des bords. L'aire compressible correspondante est donc de 540 cm<sup>2</sup>. La pression de surface est enregistrée à l'aide d'une balance de Wilhelmy équipée d'une plaque en papier. L'ensemble du montage est présenté dans la Figure 2.15. Connaissant l'aire réelle de la cuve et l'aire occupée par la géométrie DWR et le moule en Teflon, il est possible de déterminer une aire réelle compressible  $A_{réelle}$  de 531,6 cm<sup>2</sup>. Les microgels sont épanchés à l'interface eau/air selon le même protocole que celui décrit dans le paragraphe 2.3.2.



**Figure 2.15 :** Photo du dispositif de rhéologie interfaciale à pression fixée.

Pour chaque système, le domaine de réponse linéaire est déterminé en effectuant des balayages en amplitude (de 0,1% à 50%) pour différentes pressions de surface (de 1 à 30 mN/m) à une fréquence de 0,1 Hz. L'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  est enregistrée en fonction de l'amplitude de déformation pour chaque pression de surface choisie. Lors de chaque mesure rhéologique, la pression de surface est d'abord équilibrée pendant 15 min avant mesure puis maintenue constante grâce au système d'asservissement de la balance de Langmuir. Une fois le domaine linéaire déterminé, des balayages en fréquence (de 0,01 à 1 Hz) sont effectués à une amplitude de déformation située dans le domaine linéaire préalablement déterminé. Ces mesures permettent de déterminer les modules élastique et visqueux à une fréquence et pression données (Figure 2.16).



**Figure 2.16 :** Exemple de mesures de rhéologie interfaciale à pression fixée pour des particules de PtBMA à l'interface eau/air. Extrait de [18].

## REFERENCES

1. Pelton, R.H. and P. Chibante, *Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide*. Colloids and Surfaces, 1986. **20**(3): p. 247-256.
2. Wu, X., R.H. Pelton, A.E. Hamielec, D.R. Woods, and W. McPhee, *The kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex formation*. Colloid and Polymer Science, 1994. **272**(4): p. 467-477.
3. Pelton, R., *Temperature-sensitive aqueous microgels*. Advances in Colloid and Interface Science, 2000. **85**(1): p. 1-33.
4. Destribats, M., *Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux*. 2010, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
5. Lele, A.K., M.M. Hirve, M.V. Badiger, and R.A. Mashelkar, *Predictions of Bound Water Content in Poly(N-isopropylacrylamide) Gel*. Macromolecules, 1997. **30**(1): p. 157-159.
6. Huckel, E., Phys. Z, 1924. **25**: p. 204-210.
7. Smoluchowski, M.v., Phys. Chem, 1918. **92**(1): p. 129-168.
8. Plusquellec, G., *In situ analysis of suspensions of calcium silicate hydrate : application to the study of ionics interactions at the surface of the particules*. 2014, Université de Bourgogne.
9. Ohshima, H., *Electrophoretic mobility of soft particles*. ELECTROPHORESIS, 1995. **16**(1): p. 1360-1363.
10. García-Salinas, M.J., M.S. Romero-Cano, and F.J. de las Nieves, *Colloidal Stability of a Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide/2-acrylamido-2-methylpropanesulphonic acid) Microgel*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **248**(1): p. 54-61.
11. Massé, P., E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Impact of Electrostatics on the Adsorption of Microgels at the Interface of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2014. **30**(49): p. 14745-14756.
12. Destribats, M., M. Eyharts, V. Lapeyre, E. Sellier, I. Varga, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Impact of pNIPAM Microgel Size on Its Ability To Stabilize Pickering Emulsions*. Langmuir, 2014. **30**(7): p. 1768-1777.
13. Destribats, M., V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Origin and Control of Adhesion between Emulsion Drops Stabilized by Thermally Sensitive Soft Colloidal Particles*. Langmuir, 2012. **28**(8): p. 3744-3755.
14. Destribats, M., M. Wolfs, F. Pinaud, V. Lapeyre, E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties*. Langmuir, 2013. **29**(40): p. 12367-12374.
15. Bischofberger, I., D.C.E. Calzolari, P. De Los Rios, I. Jelezarov, and V. Trappe, *Hydrophobic hydration of poly-N-isopropyl acrylamide: a matter of the mean energetic state of water*. Scientific Reports, 2014. **4**: p. 4377.
16. Vella, D., *Floating Versus Sinking*. Annual Review of Fluid Mechanics, 2015. **47**(1): p. 115-135.
17. Hooghten, R.V., V.E. Blair, A. Vananroye, A.B. Schofield, J. Vermant, and J.H.J. Thijssen, *Interfacial Rheology of Sterically Stabilized Colloids at Liquid Interfaces and Its Effect on the Stability of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2017. **33**(17): p. 4107-4118.
18. Pepicelli, M., T. Verwijlen, T.A. Tervoort, and J. Vermant, *Characterization and modelling of Langmuir interfaces with finite elasticity*. Soft Matter, 2017. **13**(35): p. 5977-5990.
19. Thijssen, J.H.J. and J. Vermant, *Interfacial rheology of model particles at liquid interfaces and its relation to (bicontinuous) Pickering emulsions*. J Phys Condens Matter, 2018. **30**(2): p. 023002.
20. Jaensson, N. and J. Vermant, *Tensiometry and rheology of complex interfaces*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2018. **37**: p. 136-150.
21. Vandebril, S., A. Franck, G.G. Fuller, P. Moldenaers, and J. Vermant, *A double wall-ring geometry for interfacial shear rheometry*. Rheologica Acta, 2010. **49**(2): p. 131-144.



---

## **CHAPITRE 3**

# **Comportement des microgels à des interfaces liquides (eau/air et eau/huile)**

---



### 3.1 Introduction

Depuis plusieurs années, l'étude du comportement de particules aux interfaces liquides représente un intérêt majeur pour un large domaine d'applications telles que la stabilisation d'émulsions de Pickering [1, 2], de mousses [3] ou encore la fonctionnalisation de surfaces [4, 5]. Les microgels sont des particules colloïdales faiblement réticulées capables de se gonfler de solvant et considérées comme étant un intermédiaire entre les colloïdes de type sphères dures et les polymères linéaires. Des études ont montré que les microgels de pNIPAM sont capables de s'adsorber spontanément aux interfaces et cela quelle que soit la température [6-10]. Un intérêt tout particulier est porté à l'étude de leur organisation à la surface de gouttes [11-16], aux interfaces liquides [17-25] ou encore plus récemment dans des films minces de mousses [26, 27]. Contrairement aux particules dures, il a été montré que l'adsorption des microgels aux interfaces liquides (huile/eau ou air/eau) n'est pas gouvernée par leur angle de mouillage mais par l'activité interfaciale des chaînes de polymères constituant les microgels [8, 10, 28, 29]. En effet, lors de l'adsorption, des changements de conformation sont observés résultant de la balance entre l'étalement des chaînes de polymères à l'interface et l'élasticité interne des microgels apportée par leur déformabilité souvent associée à leur taux de réticulation [30]. La capacité d'étalement des microgels à l'interface dépend fortement de plusieurs paramètres tels que leur morphologie (structure interne), leur concentration ou encore l'énergie mise en jeu lors de procédés de formulation [12, 31-35]. Plusieurs études ont montré que les paramètres structuraux des microgels tels que leur déformabilité ou encore la distribution du réticulant ou de co-monomères ont des conséquences sur les propriétés mécaniques des émulsions (état de floculation, stabilité mécanique) [12, 15, 36]. Cependant, les mécanismes qui régissent la stabilité des émulsions ou encore leur déstabilisation en température ne sont pas encore totalement établis.

Le but de ce chapitre est d'étudier le comportement de microgels de pNIPAM à des interfaces liquides modèles afin de comprendre le lien existant entre leur conformation et les propriétés mécaniques des interfaces. Dans un premier temps, l'influence des paramètres de structure (déformabilité, charges, taille) sur l'adsorption spontanée des microgels sera étudiée par la méthode de la goutte pendante. Ensuite, une étude systématique à une interface plane soumise à une compression forcée permettra de faire le lien entre la conformation des microgels à l'interface et la pression de surface appliquée pour différentes familles de microgels. Enfin, les propriétés mécaniques d'interfaces modèles seront examinées par différentes techniques de rhéologie interfaciale afin d'établir un lien entre l'élasticité de surface de l'interface et la conformation des microgels adsorbés.

## 3.2 Synthèse et propriétés des microgels de pNIPAM étudiés

### 3.2.1 Synthèse des microgels

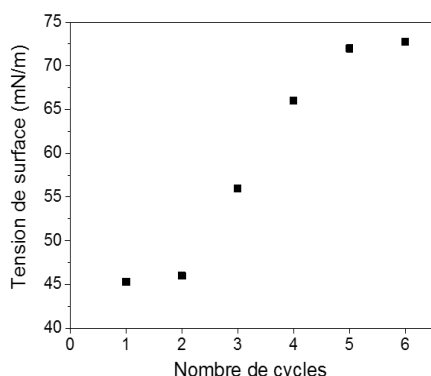
Afin de mettre en évidence le lien entre, d'une part, la structure des microgels, les propriétés mécaniques des interfaces et, d'autre part, la stabilité et l'état d'agrégation des émulsions, plusieurs lots de microgels de pNIPAM ont été synthétisés par polymérisation radicalaire par précipitation en milieu aqueux (cf. Chapitre 2 paragraphe 2.1.1). Dans un premier temps, pour s'affranchir des phénomènes électrostatiques, des microgels dits « neutres » et notés « pNIPAM » ont été utilisés (les seules charges présentes en quantité négligeable proviennent de l'amorceur). La déformabilité de ces microgels peut être modulée en variant le taux de réticulation *i.e.* la quantité de BIS introduite dans le mélange initial. De même, la taille des microgels est contrôlée par l'ajout d'une concentration plus ou moins importante (de 1 à 4 mM) de tensioactif (ici le dodécylsulfate de sodium) dans le mélange de monomères (cf. Chapitres 1 et 2). Enfin, des microgels chargés notés « pNIPAM-AA » peuvent être obtenus en ajoutant une quantité d'acide acrylique dans le milieu réactionnel. Les groupements carboxyliques apportent des charges aux microgels lorsque le pH est au-dessus du pKa de l'acide acrylique (pKa = 4,5). La composition des différents lots de microgels est donnée dans le Tableau 3.1 ci-dessous.

**Tableau 3.1 :** Tableau récapitulatif de la composition des microgels synthétisés.

Type de microgels	NIPAM (mM)	Taux de réticulation (% <sub>mol</sub> en BIS)	SDS (mM)	Acide acrylique (mM)
pNIPAM grande taille (700 nm)	62	1,5	/	/
	62	2,5	/	/
	62	5	/	/
pNIPAM taille intermédiaire (255 nm)	62	2,5	1	/
	62	5	1	/
pNIPAM petite taille (70 nm)	62	2,5	4	/
pNIPAM-AA grande taille	62	2,5	/	10

### 3.2.2 Purification des microgels

Après synthèse, les microgels de grande taille et de taille intermédiaire sont lavés par des cycles de centrifugation-redispersion selon le protocole décrit dans le paragraphe 2.1.2. A la fin de chaque cycle, le surnageant est récupéré et sa tension de surface mesurée par la méthode de la goutte pendante sur des temps courts (environ 100 s). Les microgels sont considérés comme lavés, vis-à-vis des résidus de synthèse ayant des propriétés tensioactives, lorsque la tension de surface du dernier surnageant est environ égale à celle de l'eau. La Figure 3.1, ci-dessous, montre qu'au moins 6 cycles de centrifugation-redispersion sont nécessaires pour atteindre la tension de surface de l'eau pure sur des temps courts.



**Figure 3.1** : Evolution de la tension de surface des surnageants (à  $t = 100$  s) en fonction du nombre de cycles de lavage.

De manière à quantifier la proportion de résidus de synthèse, présents dans les surnageants  $S_i$  successifs ( $i$  allant de 1 à 6) issus de la synthèse des pNIPAM de grande taille, des mesures d'extraits secs ont été effectuées sur une quantité connue de surnageant. Pour chaque surnageant, une masse d'environ 1 g est pesée dans une coupelle en aluminium puis mise à l'étuve pendant 24 h à 50°C. Les résultats des extraits secs, présentés dans le Tableau 3.2, montrent l'efficacité des différents cycles de lavage.

**Tableau 3.2** : Proportion de résidus solides présents dans chaque surnageant (en %<sub>m</sub>) par rapport à la quantité initiale de surnageant.

S1	S2	S3	S4	S5	S6
Après la synthèse	Après le 1 <sup>er</sup> lavage	Après le 2 <sup>ème</sup> lavage	Après le 3 <sup>ème</sup> lavage	Après le 4 <sup>ème</sup> lavage	Après le 5 <sup>ème</sup> lavage
0,26	0,04	0,025	0,021	0,012	0,01

Après 5 cycles, soit dans le 6<sup>ème</sup> surnageant S6, la quantité de résidus de synthèse ne représente plus que 0,01%<sub>m</sub> de la phase aqueuse, ce qui correspond à 0,87%<sub>m</sub> de la quantité totale de polymère (les microgels représentant 99,13%<sub>m</sub>).

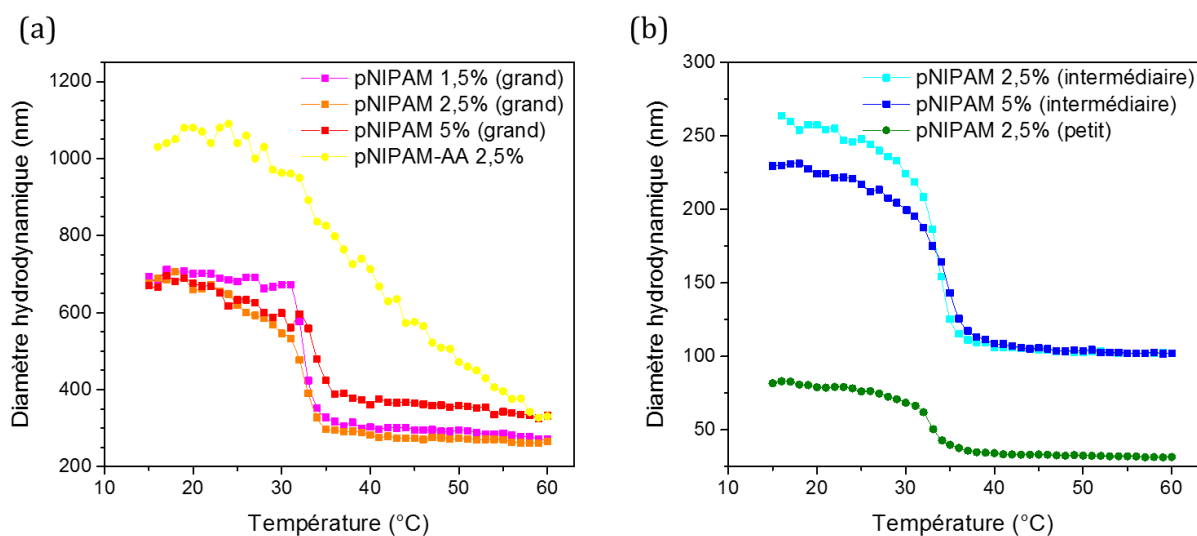
En raison de leur petite taille et de leur faible différence de densité avec l'eau, les microgels dits « de petite taille » n'ont pas pu être centrifugés même à l'aide d'une ultracentrifugeuse. En effet, après plusieurs heures de centrifugation à une force maximale centrifuge relative (RCF) de 286 000 g, aucun dépôt n'est observé au fond du tube. Ces microgels ont donc uniquement été purifiés par des cycles successifs de dialyse (membrane avec seuil de coupure de 100 kDa).

### 3.2.3 Caractérisations physico-chimiques des microgels

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière permettent de déterminer le diamètre hydrodynamique de chaque lot de microgels à différentes températures. Un taux de gonflement  $Q$  peut être défini comme :

$$Q = (d_H^{25^\circ C} / d_H^{\text{contracté}})^3 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où  $d_H^{25^\circ C}$  et  $d_H^{\text{contracté}}$  sont respectivement les diamètres hydrodynamiques dans l'eau pure des microgels à 25°C et à l'état contracté (lorsque  $T > VPTT$  et qu'un palier est atteint *i.e.* que le diamètre hydrodynamique à chaud ne varie plus). Les caractéristiques physico-chimiques des différents microgels sont regroupées dans la Figure 3.2 et le Tableau 3.3.



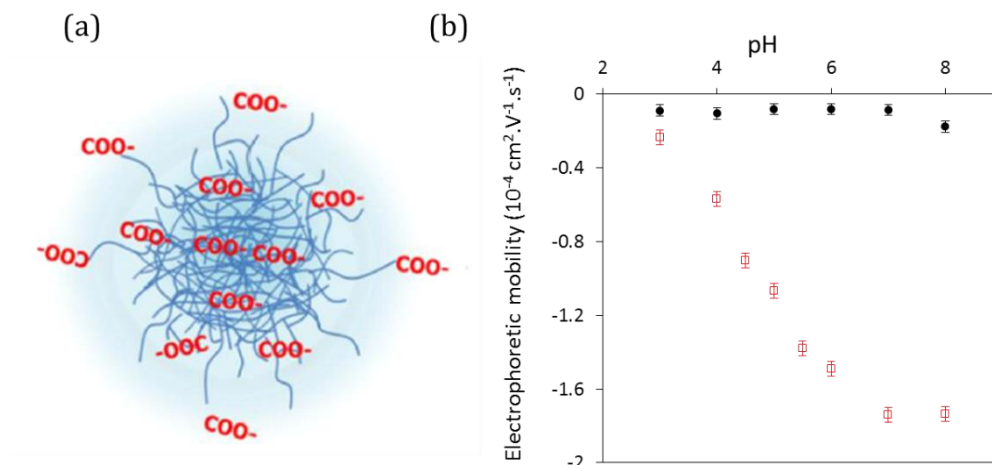
**Figure 3.2 :** Evolution du diamètre hydrodynamique des microgels dans l'eau pure ( $pH \sim 6$ ) en fonction de la température (a) microgels de grande taille, (b) microgels de petite taille et taille intermédiaire.

L'étude de l'évolution du diamètre des microgels en fonction de la température montre que quels que soient leur taille, leur taux de réticulation et leur charge de surface, les microgels conservent leur sensibilité à la température avec une VPTT d'environ 32°C. Pour un type de microgels donné (en termes de taille et de taux de réticulation), les diamètres hydrodynamiques à l'état gonflé (25°C) et à l'état contracté (50°C) sont comparables. Cependant, lorsque le taux de réticulation augmente, le rapport des diamètres entre l'état hydraté et l'état collapsé diminue signifiant que le taux de gonflement  $Q$  des microgels est d'autant plus faible que les microgels sont réticulés (Tableau 3.3).

**Tableau 3.3** : Caractéristiques physico-chimiques des microgels synthétisés.

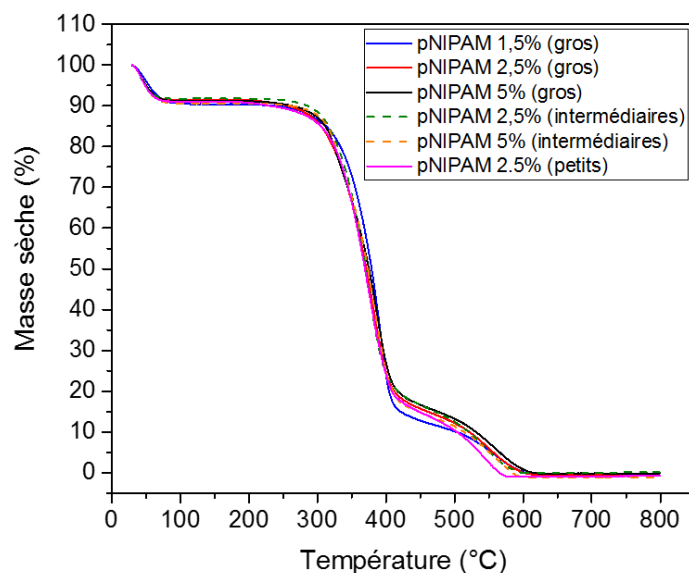
Type de microgels	Taux de réticulation (% <sub>mol</sub> )	d <sub>H</sub> <sup>25°C</sup> (PDI)	d <sub>H</sub> <sup>50°C</sup> (PDI)	Q pH 6	Mobilité électrophorétique (10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> .(V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ))
pNIPAM grande taille	1,5	680 (0,030)	295 (0,076)	12,2	-0,11 ± 0,04
	2,5	620 (0,012)	273 (0,120)	11,7	-0,17 ± 0,03
	5	633 (0,042)	358 (0,089)	5,5	-0,14 ± 0,02
pNIPAM taille intermédiaire	2,5	250 (0,056)	103 (0,011)	14,3	/
	5	217 (0,019)	104 (0,027)	9,1	/
pNIPAM petite taille	2,5	77 (0,084)	32 (0,147)	13,9	-0,22 ± 0,06
pNIPAM-AA grande taille	2,5	1020 (0,046)	472 (0,093)	29,5	-1,55 ± 0,01

De plus, la structure des microgels chargés de pNIPAM-AA a été étudiée en profondeur par Pelton et Hoare [37, 38]. Nos microgels chargés sont similaires à ceux synthétisés et étudiés par Massé *et al.* dans une précédente étude [39] dans laquelle il a été énoncé que les groupements carboxyles sont répartis partout au sein du microgel *i.e.* avec une distribution radiale homogène (Figure 3.3a). Afin de connaître l'état de charge de chacun des lots synthétisés, la mobilité électrophorétique des microgels a été mesurée à pH 6 et à 25°C (Tableau 3.3) et est en accord avec les résultats de la Figure 3.3b obtenus par Massé *et al.* Les faibles valeurs mesurées pour les microgels purs de pNIPAM justifient donc le terme de « microgels neutres » que l'on utilisera par la suite pour désigner ces microgels. Pour les microgels de pNIPAM-AA, la mobilité électrophorétique est fonction du pH en raison de la présence des unités monomériques d'acide acrylique. Les microgels ne sont pas chargés à bas pH (pH < 3) puis totalement ionisés pour un pH > 7 *i.e.* lorsque le pH est bien supérieur au pKa de l'acide carboxylique (environ 4,5) (Figure 3.3b). Pour les microgels pNIPAM-AA synthétisés pour les besoins de la présente étude, la mobilité électrophorétique est de (-1,55 ± 0,01) 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/(V.s) à pH 6.



**Figure 3.3 :** (a) Représentation schématique de la distribution des charges dans les microgels de pNIPAM-AA; (b) Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH dans un tampon phosphate à 4 mM pour différents microgels : pNIPAM (ronds noirs) et pNIPAM-AA10% (carrés vides rouges). Extraits de [39].

Des mesures complémentaires en analyse thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées afin de déterminer la composition en eau des microgels. Jusqu'à présent, la relation liant la masse de polymère au nombre de particules en dispersion était basée sur l'hypothèse de Lele *et al.* [40] qui stipule que les microgels, à 50°C, sont constitués de 71%<sub>m</sub> de polymère et de 29%<sub>m</sub> d'eau. Pour vérifier cela, environ 2 g de dispersion de chaque lot de microgels a été placé dans une étuve à 50°C pendant 48 h. Les films séchés de microgels ont ensuite été transférés dans des coupelles en platine et ont subi une rampe de température de 20°C à 800°C à 5°C/min. La Figure 3.4 reporte l'évolution de la masse (en %<sub>m</sub>) en fonction de la température. A 100°C et pour chaque lot de microgel, une perte d'environ 10%<sub>m</sub> de la masse initiale est observée, perte que nous assimilons à la quantité d'eau résiduelle restant dans la particule à 50°C. Ainsi, dans les résultats qui suivront, nous préciserons les hypothèses de calcul utilisées, à savoir qu'à 50°C, la dispersion de microgels est composée de 90% de polymère et de 10% d'eau ou alors de respectivement 71% et 29% (hypothèse de Lele).



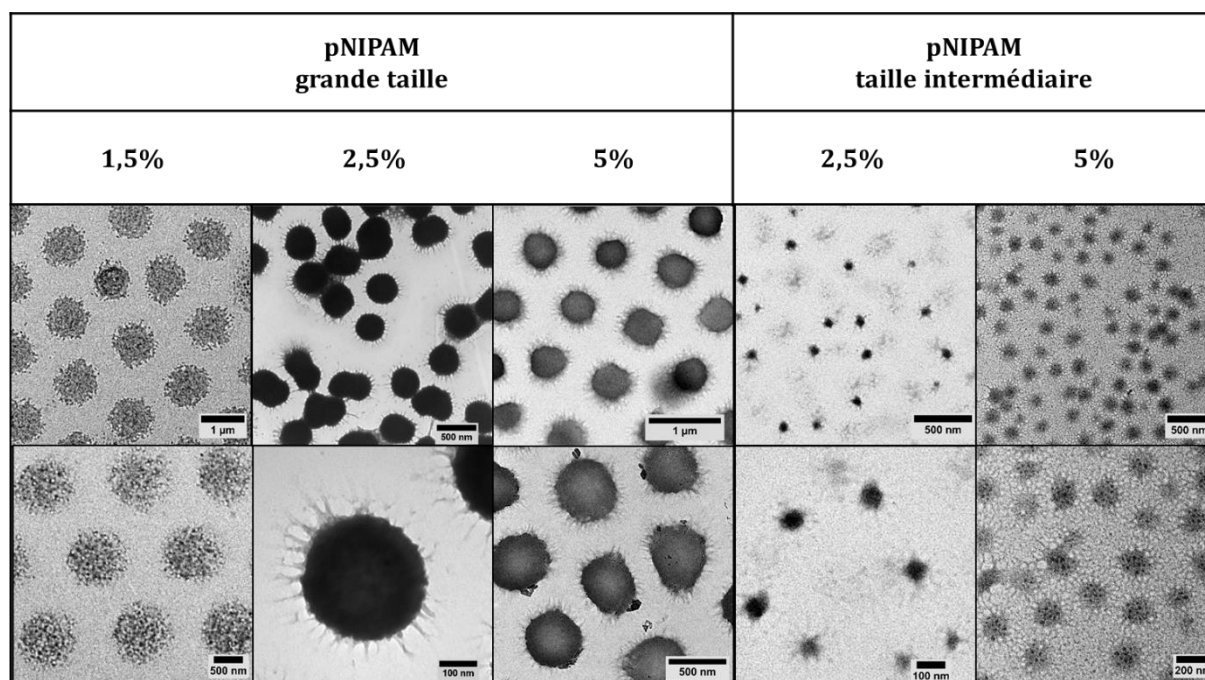
**Figure 3.4 :** Analyse thermogravimétrique des lots de microgels de pNIPAM neutres de différentes tailles et différents taux de réticulation (Rampe de 5°C/min de 20°C à 800 °C).

### 3.2.4 Morphologie des microgels

Les microgels ont également été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET) afin de visualiser leur morphologie et de vérifier leur monodispersité. Une goutte de dispersion diluée en microgels (de manière à avoir une fraction massique en microgels d'environ 0,02%<sub>m</sub>) est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Le contraste électronique des microgels est amplifié par ajout d'une goutte d'acétate d'uranyle. La grille est ensuite mise à sécher une nuit à température ambiante avant observation. Les clichés de microscopie sont regroupés dans le Tableau 3.4 ci-dessous.

Les images regroupées dans le Tableau 3.4 témoignent de la monodispersité des microgels synthétisés. De plus, comme démontré par de nombreuses équipes auparavant [12, 41, 42], les microgels de pNIPAM présentent une structure dite de type « cœur-écorce » avec une concentration plus importante en réticulant au cœur que dans l'écorce, comme en témoignent les digitations présentes à la périphérie des microgels. Ce gradient de concentration en réticulant s'explique par le fait que la réactivité du réticulant BIS est plus importante que celle du monomère NIPAM lors de la synthèse par polymérisation en batch [43]. Des microgels de pNIPAM avec une distribution homogène du réticulant dans toute la structure peuvent être synthétisés par ajout progressif du réticulant dans le mélange après amorçage (synthèse dite en « semi-batch » ou *feeding* c'est-à-dire alimentation continue) afin de maintenir la concentration en monomères incorporés constante [44, 45].

**Tableau 3.4 :** Images de microscopie électronique à transmission de microgels de pNIPAM neutres à différentes tailles et taux de réticulation.



### 3.3 Adsorption spontanée des microgels de pNIPAM

De nombreuses études dans la littérature ont montré que les microgels sont capables de s'adsorber spontanément à une interface et aussi de stabiliser des émulsions de Pickering en formant une monocouche organisée à la surface des gouttes. Cependant, plusieurs questions persistent notamment sur :

- la réversibilité ou non de l'adsorption des microgels,
- le rôle des résidus issus de la synthèse sur l'adsorption des microgels
- et le rôle des charges de surface sur les cinétiques d'adsorption.

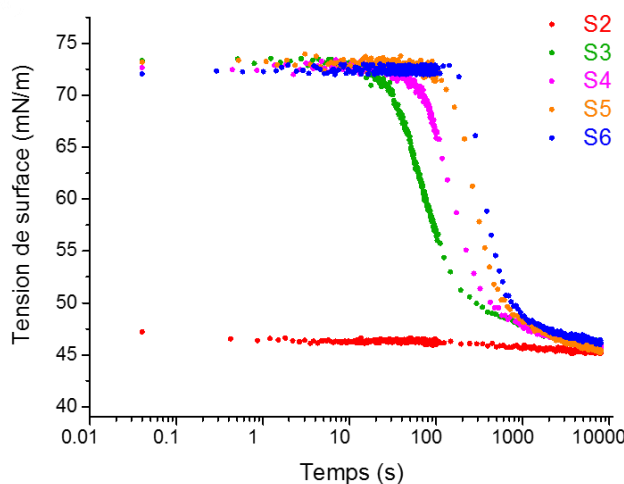
De plus, en fonction de la morphologie des microgels, les propriétés mécaniques des interfaces et des émulsions changent. C'est pourquoi il est important de connaître le rôle des différents paramètres de structure sur les cinétiques d'adsorption des microgels.

Dans cette étude, les effets de paramètres tels que la présence de charges, la taille des microgels ou encore le taux de réticulation sont étudiés. Pour cela, des mesures de tension de surface dans le temps sont effectuées à des interfaces modèles air/eau et huile/eau par la méthode de la goutte pendante. A partir de cette étude, un lien direct pourra être établi entre les cinétiques d'adsorption des microgels et les conditions requises pour produire des émulsions de Pickering stabilisées par ces mêmes microgels en utilisant un dispositif microfluidique.



### 3.3.1 Rôle des impuretés sur les cinétiques d'adsorption

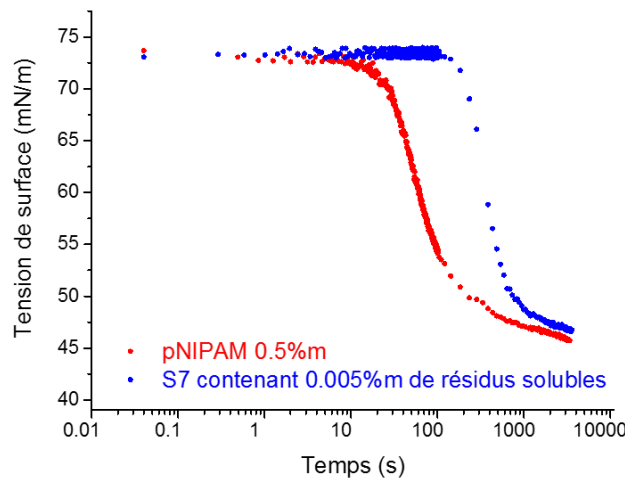
Les cinétiques d'adsorption des surnageants successifs  $S_i$  précédemment définis (voir paragraphe 3.1.2) sont étudiées. Les résultats sont reportés dans la Figure 3.5. Le surnageant  $S_1$  obtenu immédiatement après la synthèse et le surnageant  $S_2$  (après le 1<sup>er</sup> lavage) présentent une diminution très rapide de la tension de surface qui atteint quasi immédiatement ( $t < 0,1$  s) une tension d'environ 45 mN/m. Ceci témoigne de la présence de résidus de synthèse capables de s'adsorber spontanément et très rapidement à l'interface. Ces impuretés peuvent être des monomères ou des oligomères hydrosolubles issus de la synthèse. Les résultats obtenus à l'issue des extraits secs de chaque surnageant (Tableau 3.2) montrent que la quantité de résidus diminue au cours des cycles de lavage et que les cinétiques d'adsorption sont alors considérablement ralenties (Figure 3.5).



**Figure 3.5 :** Cinétiques d'adsorption des différents surnageants ( $S_2$  : rouge,  $S_3$  : vert,  $S_4$  : rose,  $S_5$  : orange,  $S_6$  : bleu) à l'interface air/eau.

Après avoir enlevé le 6<sup>ème</sup> surnageant  $S_6$ , le sédiment correspondant est analysé. Pour cela, une quantité connue d'eau pure est ajoutée, le tout est ensuite homogénéisé puis soumis à un nouveau cycle de centrifugation. Le nouveau surnageant  $S_7$  et le sédiment correspondant sont alors recueillis séparément pour mesurer l'extrait sec de chacun d'eux. La composition du 6<sup>ème</sup> sédiment peut être estimée : la quantité de résidus solubles représente 1% de la quantité totale de microgels présents dans le sédiment, ce qui signifie que si l'on prépare une dispersion à 0,5%<sub>m</sub> en microgels à partir du 6<sup>ème</sup> sédiment, alors cette solution contient 0,005%<sub>m</sub> d'impuretés. Afin de déterminer le réel impact des résidus de synthèse sur les cinétiques d'adsorption des microgels, une solution contenant 0,005%<sub>m</sub> d'impuretés est préparée à partir du 7<sup>ème</sup> surnageant  $S_7$ . La cinétique d'adsorption de cette solution est mesurée et comparée à celle d'une solution contenant 0,5%<sub>m</sub> de microgels issus du 6<sup>ème</sup> sédiment. Les résultats sont reportés dans la Figure 3.6. Ces mesures mettent en évidence qu'après cinq lavages successifs, les impuretés présentes dans la dispersion s'adsorbent avec un temps caractéristique beaucoup plus grand (environ 6 fois) que celui des

microgels. Nous pouvons également constater que les valeurs finales de tension atteintes au bout de 10 000 s sont les mêmes, ce qui sera discuté ultérieurement.

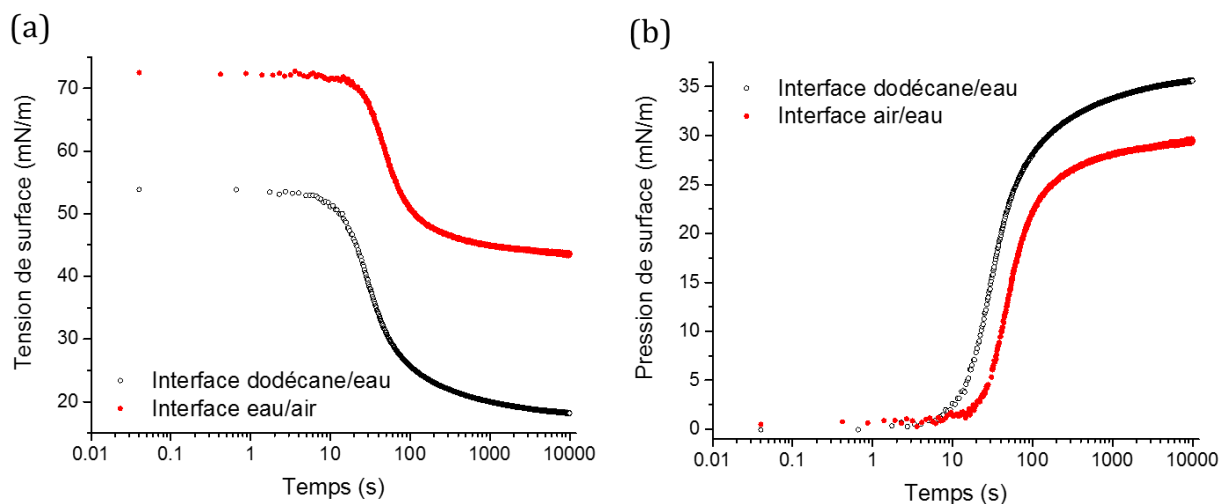


**Figure 3.6 :** Comparaison des cinétiques d'adsorption du dernier surnageant et du microgel lavé correspondant, à l'interface air/eau.

Ces expériences permettent de conclure qu'il est impératif de travailler avec des microgels préalablement lavés pour étudier leurs phénomènes d'adsorption. Après cinq cycles de lavage, une quantité de résidus solubles est toujours présente dans la solution mais ces derniers s'adsorbent beaucoup plus lentement que les microgels eux-mêmes. Ainsi, les impuretés présentes après cinq lavages n'affectent plus les cinétiques d'adsorption des microgels. Pour la suite de ce travail, tous les microgels ont subi au moins cinq cycles de lavage par centrifugation-redispersion, excepté les microgels de petite taille qui, eux, ont seulement été dialysés. C'est pour cette raison que les cinétiques d'adsorption des microgels de petite taille ne seront pas étudiées.

### 3.3.2 Effet de la concentration en microgels

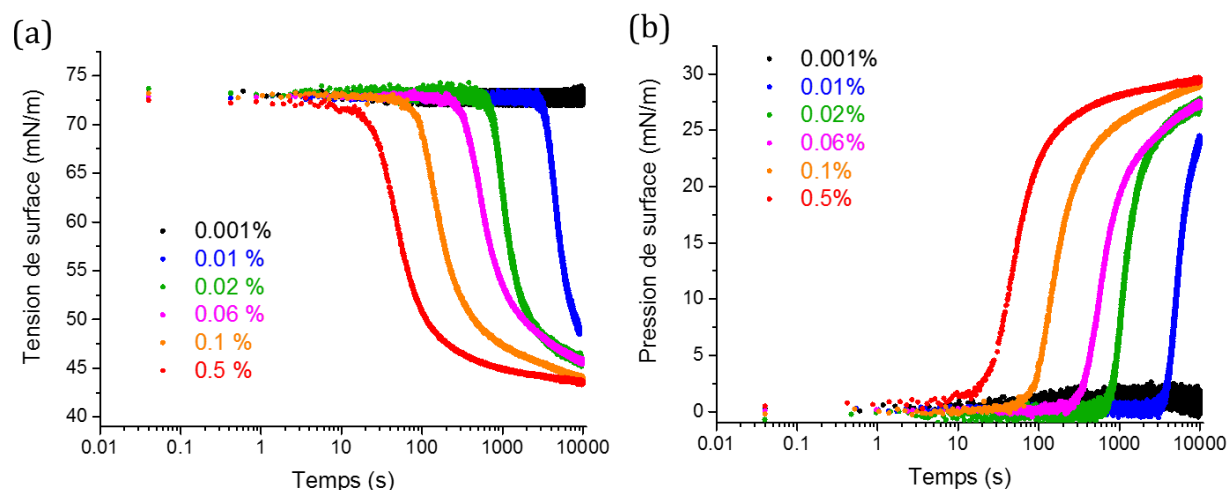
Les cinétiques d'adsorption des microgels neutres de grande taille à 2,5% en réticulant ont été mesurées respectivement à l'interface air/eau et à l'interface huile/eau à température ambiante ( $T \approx 22^\circ\text{C}$ ). Pour les mesures à l'interface huile/eau, une goutte de dispersion de microgels à une concentration de 0,5%<sub>m</sub> est formée à l'extrémité d'une aiguille plongée dans une cuve contenant du dodécane purifié. La Figure 3.7 montre que les cinétiques d'adsorption sont similaires, la différence résidant dans les valeurs des tensions de surface en raison des différences de valeurs de tension interfaciale théorique entre l'interface air/eau ( $\gamma_0 \approx 72,8 \text{ mN/m}$ ) et l'interface dodécane/eau ( $\gamma_0 \approx 53,7 \text{ mN/m}$ ). De plus, les pressions de surface atteintes définies comme  $\pi(t) = \gamma_0 - \gamma(t)$  sont légèrement différentes en raison de la présence de résidus amphiphiles dans le dodécane pouvant s'adsorber à l'interface comme décrit dans la référence [46].



**Figure 3.7 :** (a) Cinétiques d'adsorption et (b) pression de surface correspondante des microgels neutres de pNIPAM de grande taille ( $C_{\text{microgels}} = 0,5\%_m$ ) à 2,5% en réticulant, à l'interface dodécane/eau (ronds vides noirs) et à l'interface air/eau (ronds pleins rouges).

Néanmoins, les similitudes observées entre les deux interfaces indiquent que les phénomènes d'adsorption à ces deux interfaces sont comparables. C'est pourquoi, afin d'éviter tout phénomène de pollution de l'interface par des résidus amphiphiles, toutes les mesures de tension interfaciale qui suivent ont été réalisées à l'interface air/eau.

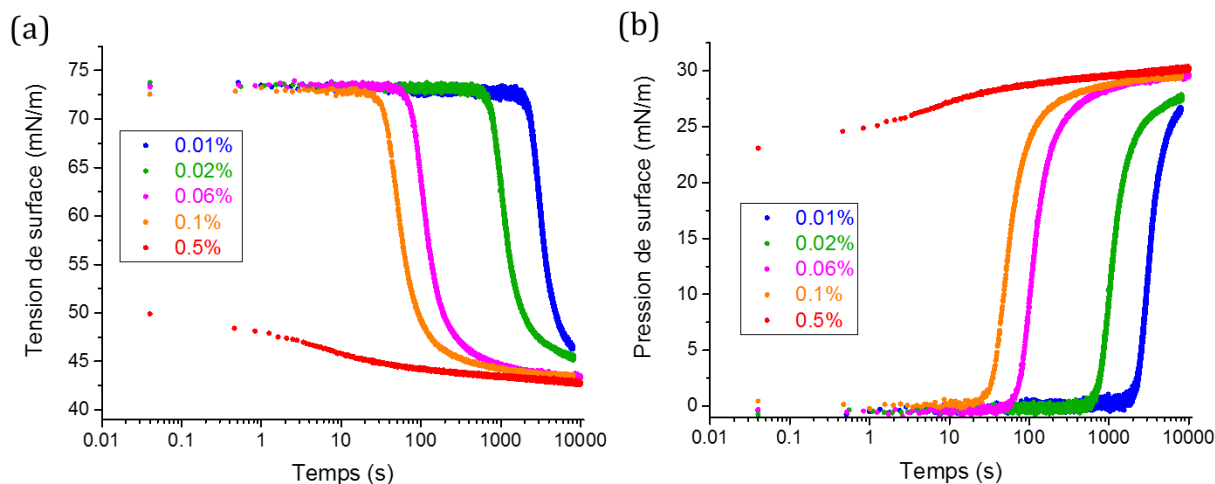
Pour déterminer l'effet de la concentration en microgels sur les cinétiques d'adsorption, les mesures ont été effectuées en présence de chlorure de sodium à  $10^{-4}$  M afin de fixer la force ionique de manière à ce que la dispersion de microgels étudiée ne soit pas sensible aux éventuelles impuretés extérieures et en évitant tout effet d'écrantage (longueur de Debye  $\kappa^{-1} = 30$  nm). Les mesures en adsorption spontanée de tension de surface et respectivement de pression de surface en fonction de la concentration en microgels sont reportées dans la Figure 3.8. La présence de microgels à une concentration supérieure à une concentration critique d'environ  $0,001\%_m$  provoque la diminution de la tension interfaciale au cours du temps. De plus, les cinétiques d'adsorption sont d'autant plus rapides que la concentration en microgels augmente. Quelle que soit la concentration en microgels, sur une période de 10 000 s, une même valeur plateau de tension  $\gamma_f$  est atteinte et est environ égale à 43,5 mN/m. Cette non dépendance de la valeur finale de la tension de surface avec la concentration en microgels sera discutée par la suite.



**Figure 3.8 :** Effet de la concentration en microgels sur (a) la tension de surface et (b) la pression de surface correspondante pour des microgels neutres de pNIPAM de grande taille à 2,5% en réticulant en présence de NaCl à  $10^{-4}$  M.

### 3.3.3 Effet du sel sur les microgels neutres de pNIPAM

Pour connaître l'effet de l'ajout de sel sur les microgels neutres de pNIPAM, les mêmes mesures ont été faites en présence de NaCl à  $10^{-2}$  M, soit une longueur de Debye correspondante de 3 nm. Pour une telle concentration, les microgels restent dispersés en solution et leur taille n'est pas modifiée [39]. Les résultats sont reportés dans la Figure 3.9. Le même comportement en adsorption que précédemment est observé : toutes les courbes de cinétique convergent vers une même valeur finale de tension et les cinétiques d'adsorption sont accélérées avec la concentration en microgels. On constate également que l'ajout de sel semble accélérer les cinétiques d'adsorption même si les microgels sont considérés comme non-chargés. En effet, après les différents cycles de lavage, ces microgels possèdent une faible densité de charge provenant de l'amorceur calculée à partir du modèle d'Ohshima [47] et égale à  $0,05\%_{\text{mol}}$  [39]. On montrera par la suite que l'ajout de sel n'a pas d'impact sur les principaux paramètres caractéristiques d'adsorption tels que les valeurs finales de tension et de pression de surface.



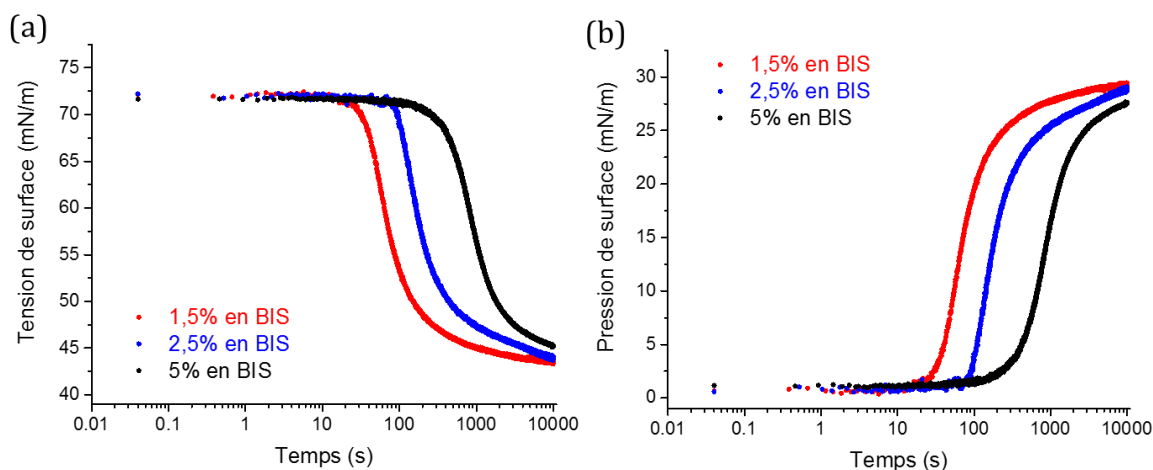
**Figure 3.9 :** Effet de la concentration en microgels sur (a) la tension de surface et (b) la pression de surface correspondante pour des microgels neutres de pNIPAM de grande taille à 2,5% en réticulant en présence de NaCl à  $10^{-2}$  M.

### 3.3.4 Rôle des paramètres structuraux sur les cinétiques d'adsorption

#### i. Effet de la réticulation

En variant la quantité de réticulant introduit lors de la synthèse, la déformabilité des microgels peut être modulée : plus le taux de réticulation augmente, moins les microgels sont déformables et sont déformés à la surface des gouttes d'émulsions[12]. Pour mettre en évidence l'effet de la déformabilité sur les propriétés d'adsorption des microgels, des mesures en goutte pendante sont effectuées sur des microgels neutres de pNIPAM de grande taille à différents taux de réticulation (1,5%, 2,5% et 5% en BIS). La concentration en microgels dans la solution est fixée à 0,1%<sub>m</sub>. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.10.

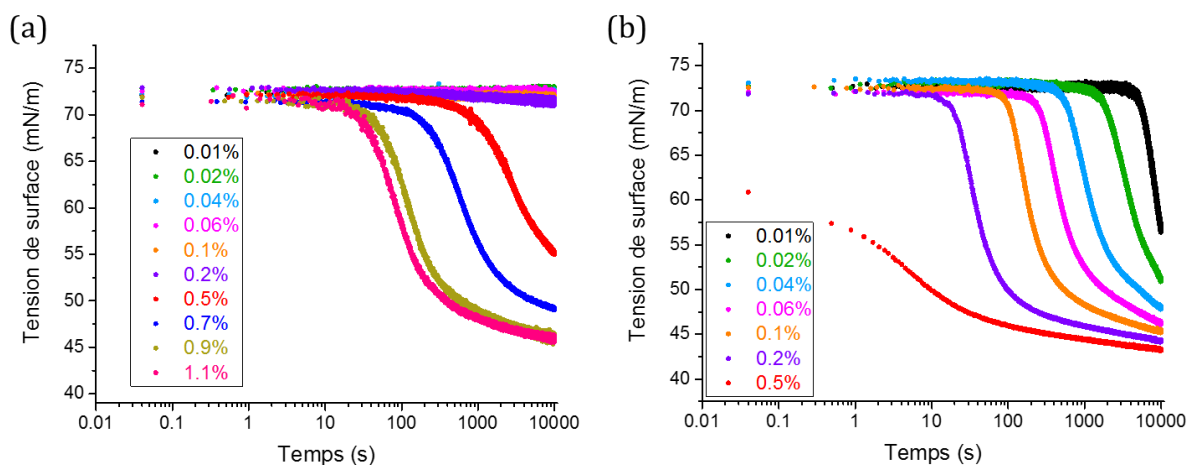
Quel que soit le taux de réticulation, les microgels s'adsorbent spontanément et atteignent la même valeur finale de tension de surface. Les cinétiques d'adsorption sont d'autant plus rapides que les microgels sont déformables, en accord avec ce qui a déjà été observé par les équipes de Zhang et Ngai [6, 29]. Nous pensons que ce phénomène est lié à la structure cœur-écorce des microgels : moins les microgels sont réticulés, plus la quantité de chaînes pendantes, c'est-à-dire des chaînes ayant une extrémité libre, ou de boucles présentes dans l'écorce est importante, provoquant ainsi une adsorption d'un plus grand nombre de segments amphiphiles à l'interface et donc une accélération de la cinétique d'adsorption.



**Figure 3.10 :** Influence du taux de réticulation des microgels neutres de pNIPAM de grande taille sur (a) la tension de surface et (b) la pression de surface correspondante en présence de  $10^{-4}$  M en NaCl. La concentration en microgels est constante et fixée à  $0,1\%_m$  et le taux en réticulant varie entre 1,5% (rouge), 2,5% (bleu) et 5% (noir).

### ii. Effet des charges dans les microgels de pNIPAM-AA

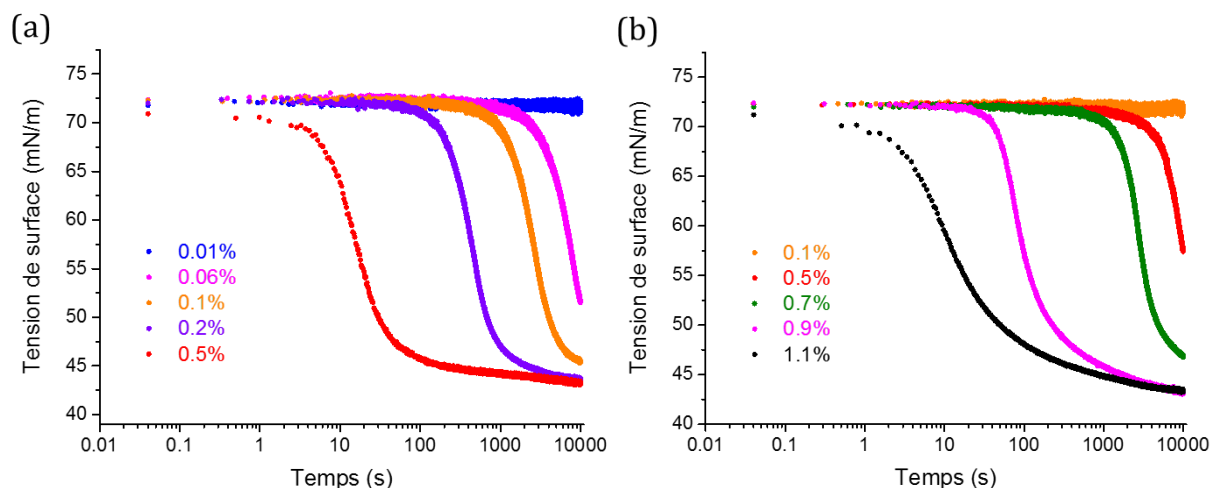
L'effet des charges peut être étudié en incorporant  $10\%_{mol}$  d'acide acrylique lors de la synthèse des microgels contenant  $2,5\%_{mol}$  en réticulant. Hoare et Pelton ont montré précédemment que la distribution radiale des charges dans ces microgels de pNIPAM-AA est globalement homogène [37, 38]. Les dispersions de microgels étant préparées dans l'eau distillée ( $pH = 6$ ), le taux d'ionisation des chaînes polymères peut être considéré comme quasi total, le  $pK_a$  de l'acide acrylique étant de 4,5. L'effet de la concentration en microgels sur les cinétiques d'adsorption des microgels chargés de pNIPAM-AA est mesuré en présence de NaCl à  $10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M. Les résultats sont reportés respectivement dans les Figures 3.11(a) et 3.11(b). Tout comme les microgels neutres, les microgels chargés de pNIPAM-AA présentent une concentration critique en dessous de laquelle il n'y a pas de chute de la tension de surface sur un intervalle de temps de 10 000 s. Cette concentration critique d'environ  $0,3\%_m$  est beaucoup plus élevée (environ 300 fois) que celle déterminée pour les microgels neutres ( $0,001\%_m$ ). De plus, les cinétiques d'adsorption des microgels chargés sont beaucoup plus lentes que celles des microgels neutres pour une même concentration en microgels. Lorsque du sel à  $10^{-2}$ M est ajouté à la solution (Figure 3.11(b)), une diminution considérable de la tension est observée même pour les plus faibles concentrations en microgels et toutes les cinétiques d'adsorption sont accélérées par rapport à celles obtenues avec seulement  $10^{-4}$  M en sel.



**Figure 3.11 :** Effet de la concentration en microgels sur la tension de surface à l'interface air/eau pour des microgels chargés de pNIPAM-AA ( $10\%_{mol}$ ) de grande taille à 2,5% en réticulant en présence de NaCl à : (a)  $10^{-4}$  M et (b)  $10^{-2}$  M.

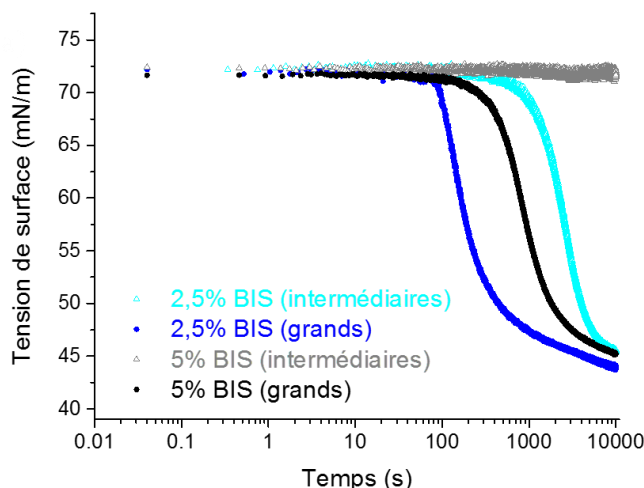
### iii. Effet de la taille des microgels

Des microgels de taille intermédiaire ( $d_H^{25^\circ C} \approx 200$  nm) peuvent être synthétisés par ajout de 1 mM de dodécylsulfate de sodium dans le mélange de monomères lors de la synthèse. Dans de précédentes études, Destribats *et al.* ont montré que les émulsions stabilisées par ces microgels sont très peu flocculées en comparaison de celles stabilisées par des microgels de grande taille. Ce phénomène s'explique par le fait que ces microgels couvrent de manière plus uniforme l'interface dodécane/eau en adoptant un arrangement plus compact [33]. En effet, en raison de la présence du tensioactif lors de la synthèse, ces microgels présentent une densité radiale de réticulation plus homogène et une structure cœur-écorce moins prononcée que les microgels de grande taille [48, 49]. Afin de déterminer l'effet de la taille et l'effet de la réticulation, des microgels de taille intermédiaire ont été synthétisés à deux taux différents en réticulant (2,5% et 5% en BIS) et lavés par six cycles successifs de centrifugation-redispersion. L'effet de la concentration en microgels sur les cinétiques d'adsorption est étudié pour chacun d'entre eux. Les résultats sont présentés dans les Figures 3.12(a) et 3.12(b).



**Figure 3.12** : Cinétiques d'adsorption à l'interface air/eau pour différentes concentrations en microgels neutres de pNIPAM de taille intermédiaire à (a) 2,5% et (b) 5% en réticulant, dans  $10^{-4}$  M en NaCl.

Comme les microgels de grande taille, les microgels de taille intermédiaire sont capables de s'adsorber spontanément à l'interface air/eau en atteignant la même valeur finale de tension de surface à 10 000 s (environ 43,5 mN/m) mais avec une concentration seuil en microgels environ 5 fois plus grande. Le même effet de la réticulation est observé : moins les microgels sont réticulés, plus ils s'adsorbent vite à l'interface. Cependant, comme illustré dans la Figure 3.13, l'effet de la réticulation sur les cinétiques d'adsorption est plus marqué pour les microgels de taille intermédiaire que pour ceux de grande taille. De plus, pour une même concentration en microgels et un même taux en réticulant, les microgels de taille intermédiaire s'adsorbent plus lentement que leurs homologues de grande taille. Ces comportements seront discutés par la suite.



**Figure 3.13** : Comparaison des cinétiques d'adsorption des microgels neutres de pNIPAM de grande taille (2,5% : ronds bleus pleins, 5% : ronds pleins noirs) et de taille intermédiaire (2,5% : triangles vides cyan, 5% : triangles vides gris). La concentration en microgels est fixée à  $0,1\%_m$ .



### 3.3.5 Discussion / Bilan

#### *i. Irréversibilité de l'adsorption*

Les résultats précédents mettent en évidence l'adsorption spontanée des microgels aussi bien à l'interface air/eau qu'à l'interface huile/eau. Pour déterminer la densité de surface  $\Gamma$  (aussi appelée excès de surface) et le taux de couverture  $\theta$ , tous les modèles d'équation (Langmuir, Frumkin, etc.) présupposent une réversibilité de l'adsorption. Afin de savoir si l'adsorption des microgels est réversible ou non, une mesure de goutte pendante est effectuée. Une goutte d'air est formée au bout d'une aiguille immergée dans une solution aqueuse contenant une dispersion de microgels de pNIPAM neutres à 2,5% en réticulant à une concentration de 0,01%<sub>m</sub>. Une fois que la tension a atteint une valeur d'équilibre d'environ 43,5 mN/m, la phase aqueuse est diluée avec de l'eau pure puis remplacée minutieusement par de l'eau pure pour éviter un détachement de la goutte. Dans le cas où il s'agit d'un équilibre d'adsorption, la valeur de la tension de surface devrait ré-augmenter, signe d'une désorption des microgels. Or, sur une durée de 1 000 s, aucune augmentation de la tension de surface n'est observée, prouvant ainsi que l'adsorption des microgels à l'interface air/eau est irréversible. Ce résultat est en accord avec de précédentes observations faites à l'interface huile/eau [22]. Ainsi, les équations d'isothermes ne peuvent être appliquées et l'excès de surface  $\Gamma$  ne peut être déterminé.

#### *ii. Spécificités de l'adsorption des microgels*

Quel que soit le système, toutes les courbes d'adsorption adoptent la même allure avec une diminution de la tension de surface à partir de  $\gamma_0$  jusqu'à atteindre une valeur finale  $\gamma_f$  à 10 000 s. La valeur finale de la pression de surface atteinte par les microgels est très différente de celle qu'atteindraient des sphères dures de la même taille, utilisées comme stabilisant d'émulsion de Pickering. En effet, en raison de leur grande taille et de la faible densité de surface, aucune diminution de la tension de surface ne pourrait être détectée : pour des objets sphériques avec un diamètre similaire d'environ 700 nm, la pression de surface normalement atteinte serait d'environ  $10^{-8}$  mN/m. Ceci correspondrait à une pression de surface nulle en isotherme de Langmuir jusqu'à ce que les particules soient au contact et soumises à des répulsions stériques [50]. Dans notre cas, des entités solubles sont capables de s'adsorber tout en atteignant une même valeur finale de tension que les microgels (Figure 3.5 et 3.6). On peut alors en conclure que la diminution de la tension de surface résulte de l'adsorption de segments de microgels. En effet, nous émettons l'hypothèse que ces segments peuvent accéder à l'interface grâce à l'existence de chaînes pendantes, ou de chaînes longues entre deux nœuds de réticulation ou encore de boucles dans l'écorce des microgels pouvant se déplacer librement comparé à des chaînes plus réticulées non

mobiles. Ces entités individuelles qui composent la particule sont ainsi capables de s'adsorber par déformation du microgel, provoquant la chute de la tension de surface.

Dans le cas des microgels neutres, augmenter la concentration en microgels ou leur déformabilité accélère les cinétiques d'adsorption mais ne change pas la valeur finale de tension atteinte. Ainsi, quelle que soit la concentration en microgels, la densité d'entités amphiphiles adsorbables est suffisante pour saturer l'interface. L'allure des courbes des cinétiques d'adsorption des microgels peut être comparée à celles obtenues pour des protéines [51, 52]. Les deux systèmes présentent des similitudes : l'intervalle de temps (appelé temps d'induction) existant avant qu'une diminution de la tension ne soit observée (excepté pour des hautes concentrations en microgels) et l'existence d'une concentration minimale en dessous de laquelle la tension de surface ne chute pas. Ces deux caractéristiques sont le signe de l'existence d'un taux de couverture critique, le temps d'induction correspondant au temps nécessaire pour que la concentration surfacique en protéines atteigne cette valeur critique [53]. En dessous de ce taux de couverture minimal, la pression de surface est négligeable. Toutefois, certaines différences existent entre le comportement des microgels et des protéines aux interfaces. Après une forte augmentation, la pression de surface finale atteinte par les microgels reste constante alors que pour les protéines, en raison du phénomène de dénaturation, cette pression de surface ne cesse d'augmenter et aucun état d'équilibre n'est atteint pour l'échelle de temps considéré [52, 54, 55]. Contrairement au phénomène de dénaturation des protéines, la conformation des microgels n'évolue plus au-delà d'une durée de sept heures. Une autre différence importante réside dans la valeur finale de pression ou de tension de surface : pour les protéines, contrairement aux microgels, une dépendance existe entre la concentration en protéines et les valeurs finales atteintes [51, 52, 54-56]. De ces différents résultats, on peut alors conclure que les microgels ne se comportent ni comme des particules solides ni comme des protéines. Toutefois, il semble que tout comme les protéines, l'adsorption est possible grâce à la présence de segments amphiphiles et une diminution de la tension de surface n'est observée que si une quantité suffisante de ces segments s'adsorbent, menant ainsi à une augmentation de la pression de surface.

Certaines protéines animales [57-60] ou de plantes [61] peuvent s'assembler en microgels sous certaines conditions (pH, température, procédé, etc.) et stabiliser des émulsions ou des mousses. Des réticulants naturels peuvent être incorporés afin d'améliorer la stabilité des microgels [62]. Cependant, la littérature ne fait pas beaucoup état de leurs cinétiques d'adsorption. Silva *et al.* ont montré que pour des microgels de caséine, la tension finale  $\gamma_f$  dépend de la concentration en caséine introduite [62], alors que Schmitt *et al.* observent une superposition des cinétiques d'adsorption de microgels de protéines de lactosérum pour des concentrations allant de 0,05%<sub>m</sub> à 0,35%<sub>m</sub> [59]. Les pressions de surface atteintes (environ 10 mN/m) restent toutefois faibles comparées à celles obtenues avec les microgels (30 mN/m). De telles différences sont

probablement observées en raison de la structure des systèmes, les cinétiques d'adsorption étant très fortement liées à la morphologie des microgels.

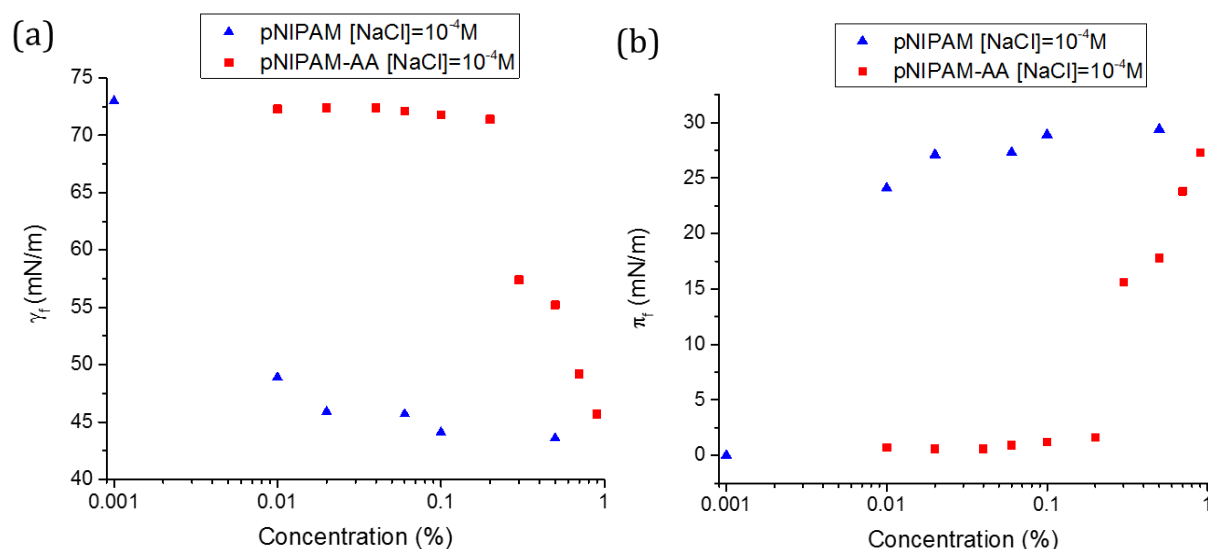
Enfin, l'adsorption des microgels neutres de pNIPAM peut être comparée à celles de polymères en configuration étoile. Des polymères en étoile de poly(éthylène oxide) (PEO) s'adsorbent à des plus hautes pressions que les polymères PEO linéaires correspondants (de même masse molaire) et présentent une plus grande dépendance de la pression à la concentration en polymères [63]. A l'inverse, pour des polymères linéaires neutres, Noskov *et al.* n'ont pas observé de dépendance à la concentration sur des intervalles de concentration d'au moins trois ordres de grandeur [64].

### iii. Etat final d'adsorption

Les valeurs « finales » de tension de surface  $\gamma_f$  et de pression de surface  $\pi_f$  sont définies quand la concentration en microgels est assez importante pour qu'un plateau soit atteint à la fin des 10 000 s. Cependant, en raison des différences observées dans les cinétiques d'adsorption et pour des questions de comparaison,  $\gamma_f$  et  $\pi_f$  sont définies comme les valeurs de tension et de pression de surface mesurées pour  $t = 10\ 000$  s, même si dans certains cas, ce ne sont pas réellement les valeurs au plateau mais une approximation de celles-ci. Pour comparer les états finaux d'adsorption de chaque système, les valeurs de  $\gamma_f$  et  $\pi_f$  sont reportées pour chaque système (neutres et chargés) en fonction de la concentration en microgels.

#### ➤ Effet de la contribution électrostatique

Dans un premier temps, les états finaux d'adsorption des microgels neutres de grande taille de pNIPAM et chargés de pNIPAM-AA à 2,5% en réticulant sont comparés (Figure 3.14).



**Figure 3.14 :** Evolution de (a) la tension de surface finale  $\gamma_f$  et (b) la pression de surface finale  $\pi_f$  (à 10 000 s) en fonction de la concentration en microgels pour des microgels neutres de pNIPAM (triangles bleus) et chargés de pNIPAM-AA (carrés rouges) avec 10<sup>-4</sup> M en NaCl.

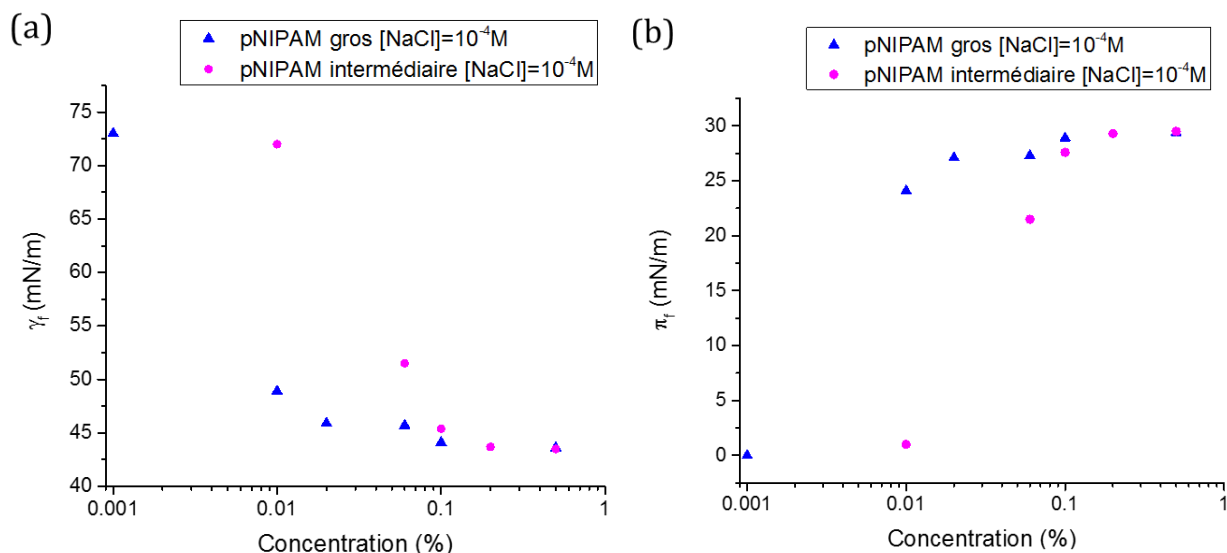
Les graphes mettent en évidence l'importante concentration de 0,3%<sub>m</sub> à dépasser pour mesurer une diminution de la tension de surface des microgels chargés de pNIPAM-AA. Deux interprétations sont possibles : soit aucune chute de tension ne se produit en dessous de cette concentration, soit le temps d'induction est supérieur au temps de l'expérience (> 10 000 s). Pour des concentrations inférieures à 0,3%, il semble que les microgels chargés forment une barrière à l'adsorption d'autres microgels, freinant ainsi leur adsorption. Une fois cette concentration dépassée, une chute de la tension est observée. De plus, pour des hautes concentrations en microgels, les microgels neutres et chargés atteignent tous deux spontanément les mêmes valeurs finales de tension et de pression de surface. En effet, à de si hautes concentrations, un auto-écrantage des microgels chargés peut se produire. Afin de vérifier cette hypothèse, la quantité de contre-ions (et donc la longueur de Debye) présents dans une solution de microgels pNIPAM-AA à 0,1%<sub>m</sub> peut être estimée. Lors de la synthèse, les microgels chargés sont obtenus en ajoutant 10%<sub>mol</sub> d'acide acrylique dans le mélange par rapport à la quantité de monomère. Pour une dispersion à 1%<sub>m</sub> en microgels, cela correspond donc à 8 mM d'acide acrylique en suspension. A pH 6 *i.e.* pour un pH supérieur au pKa de l'acide acrylique, les groupements acryliques sont ionisés à 97%, soit une longueur de Debye d'environ 3,4 nm. Comme supposé, à une concentration de 1%<sub>m</sub> en microgels chargés, la portée des répulsions électrostatiques devient faible, favorisant ainsi l'adsorption coopérative des microgels de pNIPAM-AA.

Un tel comportement peut être comparé à l'adsorption de polyélectrolytes [65-67]. Parmi eux, le plus étudié est le poly(styrene sulfonate) de sodium (PSS). Différentes études témoignent de l'existence d'une concentration critique à partir de laquelle une chute de la pression de surface est observée [68-70]. Les cinétiques d'adsorption de ces polyélectrolytes sont plus lentes que celles de microgels neutres. Cela est attribué à la présence d'une barrière électrostatique qui s'oppose à l'adsorption [66, 71] : les premiers polymères chargés arrivent à l'interface et créent une charge de surface locale répulsive qui empêche l'adsorption de nouveaux segments chargés. L'évolution de la tension de surface en fonction du temps se décompose en deux étapes : une chute rapide à des temps courts puis une diminution plus lente et progressive sur des intervalles de temps très longs. Seule la première étape est sensible à l'ajout de sel et accélère la cinétique, en accord avec un écrantage de la barrière électrostatique par ajouts d'électrolytes. La première étape d'adsorption à temps court a été expliquée comme suit : la répulsion électrostatique due aux charges peut être compensée par une grande affinité entre les segments de polymères, menant ainsi à une diminution de la tension de surface. Comme nos expériences n'ont pas été faites sur des temps plus long que 10 000 s, nous ne discuterons pas de l'existence d'une diminution de la tension de surface sur des temps longs mais seulement de ce qu'il se passe à temps court. Les microgels chargés de pNIPAM-AA, similaires à des polyélectrolytes, présentent une concentration critique minimale à partir de laquelle la pression de surface augmente. Ce phénomène est accéléré en présence de sel comme le montre la Figure 3.11. Encore une fois, contrairement à nos observations, la pression de surface de

polyélectrolytes de PSS est dépendante de la concentration en macromolécules [66, 68, 70]. Dans le cas de copolymères, l'ajout de groupements hydrophobes dans la chaîne principale du polyélectrolyte et donc le degré d'hydrophobie du polymère influence la valeur de la concentration critique. Par exemple, pour des copolymères de sodium 2-acrylamido-2-méthyl-1-propansulfonate (AMPS) copolymérisé avec de l'acrylamide (AMPS-PAM), la concentration minimale est d'environ 0,3%<sub>m</sub> (et proche de celle des polymères PSS) contre 0,01%<sub>m</sub> pour des polymères plus hydrophobes de AMPS-NIPAM. A l'inverse, pour des copolymères plus hydrophiles tels que le chlorure de poly(diméthylallylammonium) (pDMDAAC), cette concentration est d'environ 3%<sub>m</sub> [67]. Toutes ces études démontrent que pour des polymères chargés de type polyélectrolytes, la valeur de la concentration critique résulte de la balance entre barrière électrostatique d'adsorption et degré d'hydrophobie de la macromolécule.

➤ **Effet de la taille et de la structure des microgels**

Tout comme les microgels de grande taille, les microgels de taille intermédiaire présentent une concentration minimale en dessous de laquelle aucune diminution de la tension de surface n'est observée sur un temps de 10 000 s (Figure 3.15). Pour un même taux de réticulation (2,5% en BIS), cette concentration est plus importante pour des microgels de taille intermédiaire (0,06%) que pour des microgels de grande taille (0,01%). Toutefois, quelle que soit leur taille, les microgels atteignent aux plus hautes concentrations une même valeur finale de tension et en conséquence de pression de surface. Ainsi, partant du principe que la diminution de tension de surface est régie par l'adsorption de fragments hydrophobes de microgels, cela signifie que pour les microgels de taille intermédiaire et pour une même concentration de microgels, une plus faible quantité de segments hydrophobes est capable de s'adsorber à l'interface. En effet, les microgels plus petits possèdent une densité radiale de réticulation plus homogène et une structure cœur-écorce moins prononcée que les grands microgels [48, 49] ce qui signifie moins de chaînes pendantes mobiles ou de boucles accessibles. Il faut donc atteindre une plus grande concentration en microgels pour observer une même diminution de tension de surface.

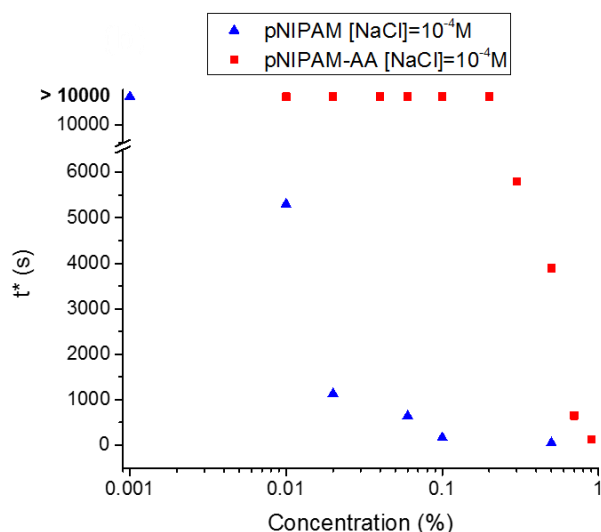


**Figure 3.15 :** Evolution de (a) la tension de surface finale  $\gamma_f$  et de (b) la pression de surface finale  $\pi_f$  (à 10 000 s) en fonction de la concentration en microgels pour des microgels neutres de pNIPAM de grande taille (triangle bleu) et de taille intermédiaire (rond rose) à 2,5% en réticulant avec 10<sup>-4</sup> M en NaCl.

#### iv. Temps caractéristique des cinétiques d'adsorption

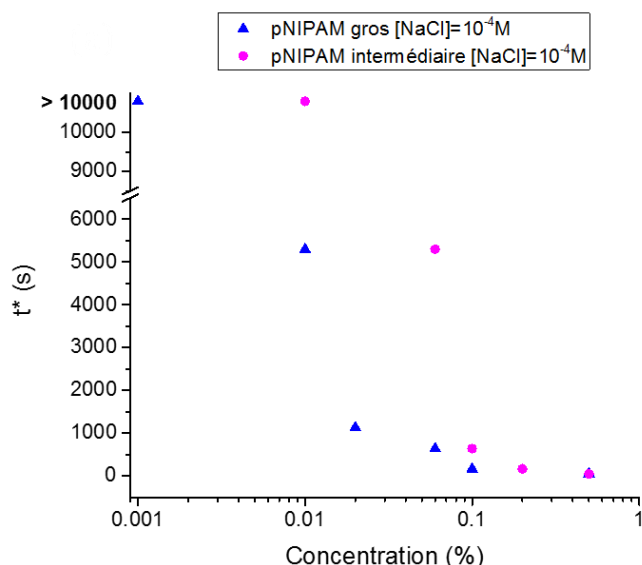
Le temps caractéristique d'adsorption  $t_{1/2}$  est défini comme le temps nécessaire pour diminuer la tension de surface de moitié par rapport à sa valeur finale. Pour éviter toute ambiguïté par la suite, on définit ici un temps caractéristique  $t^*$  correspondant au temps pour lequel la tension de surface est égale à 60 mN/m. La Figure 3.16 présente les temps caractéristiques obtenus en fonction de la concentration en microgels pour des microgels neutres et chargés de grande taille à 2,5% en réticulant.

Une nouvelle fois, l'existence d'une concentration minimale est primordiale pour observer une diminution de la tension de surface à la fois pour les microgels neutres que pour les chargés. La Figure 3.18 montre clairement que les microgels chargés s'adsorbent beaucoup plus lentement que les neutres et pour des concentrations en microgels beaucoup plus importantes, en raison de la barrière électrostatique décrite précédemment. Une chute brutale et abrupte de la tension est également observée une fois la concentration supérieure à la concentration critique. Une telle accélération avec la concentration prouve que l'adsorption des microgels n'est pas gouvernée par la diffusion : seul un phénomène d'adsorption coopérative peut expliquer cela. Ce résultat est très différent de ce qui a été observé jusqu'à présent pour des protéines, leur adsorption étant gouvernée par la diffusion [55], le temps d'induction variant en racine carrée de la concentration en protéine. Nous pouvons également noter qu'à très forte concentration en microgels, les temps d'adsorption des microgels chargés deviennent égaux aux temps d'adsorption des microgels neutres probablement en raison du phénomène d'auto-écranage proposé précédemment.



**Figure 3.16 :** Evolution du temps caractéristique  $t^*$  en fonction de la concentration en microgels neutres de pNIPAM (triangles bleus) et chargés de pNIPAM-AA (carrés rouges) à 2,5% en réticulant en présence de  $10^{-4}$  M de NaCl.

Le même temps caractéristique  $t^*$  peut être déterminé pour les microgels de taille intermédiaire. La Figure 3.17 montre que pour un taux de réticulation identique (2,5% BIS), les microgels de taille intermédiaire s'adsorbent plus lentement que ceux de grande taille. Cela est encore une fois différent de ce qui peut être observé pour des protéines. Murphy *et al.* ont montré que pour des microgels de  $\beta$ -lactoglobuline de différentes tailles, les cinétiques d'adsorption sont d'autant plus rapides que la taille des microgels diminue, l'adsorption étant gouvernée par la diffusion [72]. Ces résultats confirment que l'adsorption des microgels de pNIPAM n'est pas gouvernée par la diffusion, mais elle est coopérative. En raison du protocole de synthèse et de la présence de tensioactif, les microgels de taille intermédiaire possèdent une distribution en réticulant plus homogène que les gros microgels. Les cinétiques d'adsorption sont donc dépendantes de la structure des microgels étudiés.

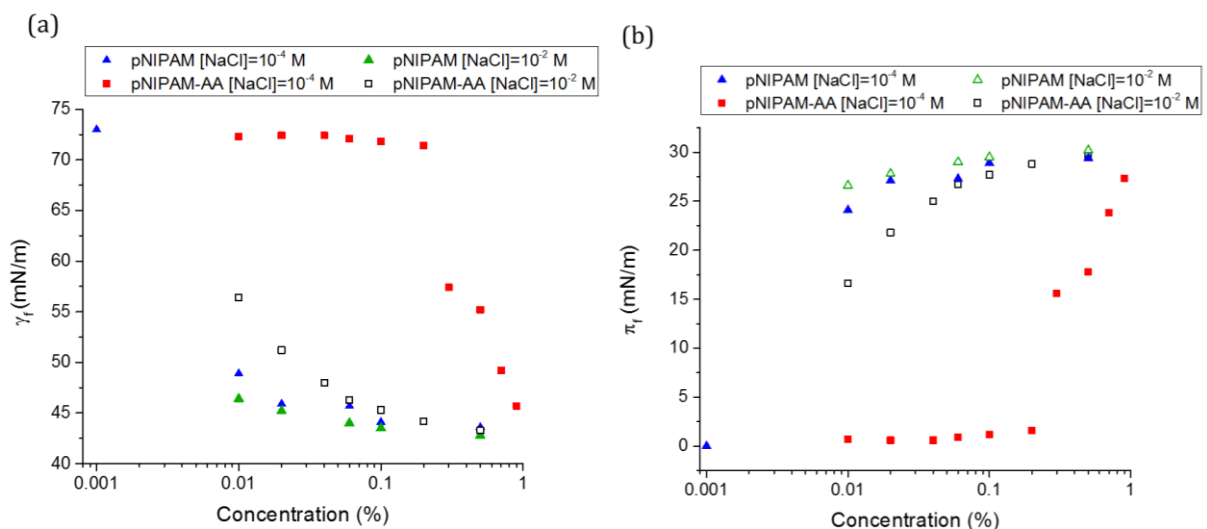


**Figure 3.17 :** Evolution du temps caractéristique  $t^*$  en fonction de la concentration en microgels neutres de pNIPAM de grande taille (triangles bleus) et de taille intermédiaire (ronds roses) à 2,5% en réticulant en présence de  $10^{-4}$  M de NaCl.

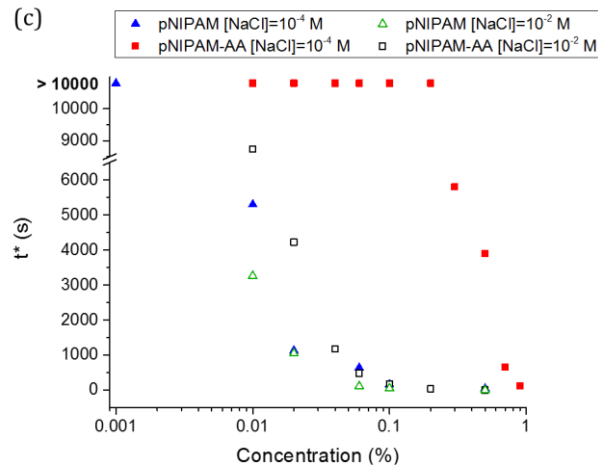
**v. Effet du sel sur les grandeurs caractéristiques de l'adsorption**

Les grandeurs caractéristiques  $\gamma_f$ ,  $\pi_f$  et  $t^*$  définies précédemment sont reportées dans la Figure 3.18 en fonction de la concentration en microgels neutres et chargés de grande taille (2,5% BIS) pour deux forces ioniques différentes ( $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M en NaCl).

Comme attendu, la présence de sel n'affecte que très peu l'adsorption des microgels neutres : seule une faible accélération des cinétiques est observée pour les plus faibles concentrations en microgels. De plus, il semblerait que les valeurs finales de  $\gamma_f$  et  $\pi_f$  soient différentes pour des faibles concentrations en microgels. Cela est lié à la définition de  $\gamma_f$  (valeur de la tension à 10 000 s) et au fait que pour ces concentrations le plateau n'est pas totalement atteint au bout de 10 000 s. A l'inverse, la présence de sel modifie considérablement l'adsorption des microgels chargés et particulièrement aux faibles concentrations. En présence de  $10^{-2}$  M en NaCl (longueur de Debye de 3 nm), les valeurs de  $\gamma_f$ ,  $\pi_f$  et  $t^*$  convergent vers celles obtenues pour des microgels neutres. Le Tableau 3.5 montre que les cinétiques d'adsorption sont d'autant plus rapides ( $t^*$  plus petit) que la longueur de Debye est faible, *i.e.* que la concentration en sel augmente. Il semblerait donc qu'en présence de sel les microgels chargés de pNIPAM-AA se comportent comme des microgels neutres. Ce comportement est proche de celui observé pour des polyélectrolytes dont la présence de sel empêche la répulsion électrostatique à l'origine de la barrière d'adsorption [67].







**Figure 3.18 :** Comparaison des effets du sel et de la concentration en microgels sur les caractéristiques d'adsorption (a)  $\gamma_f$ , (b)  $\pi_f$  et (c)  $t^*$  pour des microgels neutres et chargés. pNIPAM avec  $10^{-4}$  M en NaCl (triangle plein bleu), pNIPAM avec  $10^{-2}$  M en NaCl (triangles vides verts), pNIPAM-AA avec  $10^{-4}$  M en NaCl (carrés rouges pleins) et pNIPAM-AA avec  $10^{-2}$  M en NaCl (carrés vides noirs).

**Tableau 3.5 :** Evolution des temps caractéristiques  $t^*$  des cinétiques d'adsorption pour des microgels chargés de pNIPAM-AA en fonction de la concentration en sel et de la longueur de Debye correspondante.

NaCl (mol/L)	$10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
$\kappa^{-1}$ (nm)	30	17,3	9,5	3
$t^*$ (s)	> 10 000	≈ 10 000	110	38

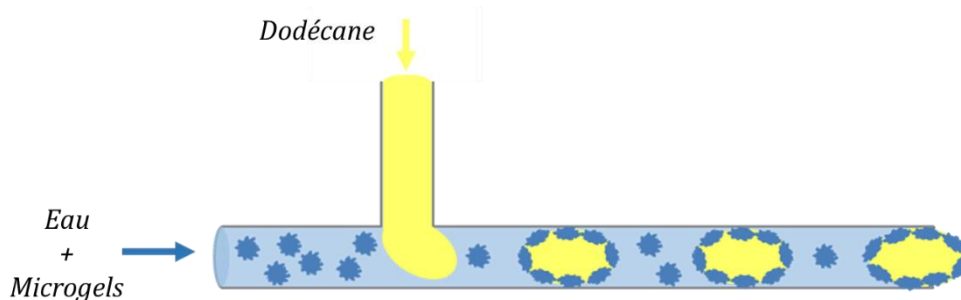
Forts de cette connaissance sur les cinétiques d'adsorption spontanée, nous cherchons à la mettre en pratique pour créer des gouttes d'émulsion avec un procédé de faible énergie.

#### vi. Lien entre microfluidique et cinétiques d'adsorption

Un système microfluidique avec jonction en T est créé (Figure 3.19) afin de déterminer les effets de la concentration en microgels et la présence de charges sur la possibilité de formuler des émulsions en utilisant un procédé à faible énergie. Les dimensions du dispositif sont les suivantes :

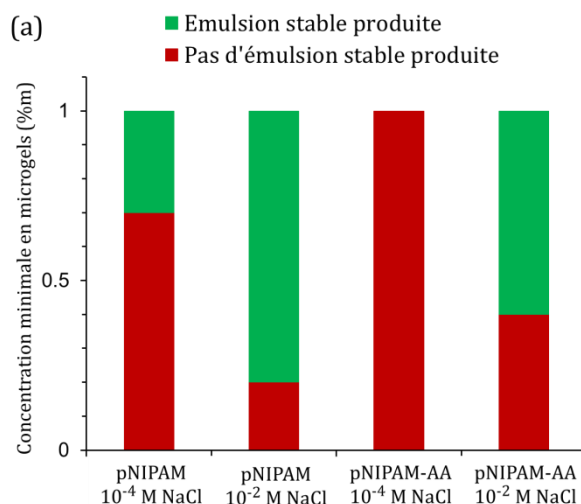
- capillaire interne : diamètre intérieur (DI) 75  $\mu\text{m}$  et diamètre extérieur (DE) 148  $\mu\text{m}$
- capillaire externe : longueur 10 cm, DI 455  $\mu\text{m}$  et DE 670  $\mu\text{m}$

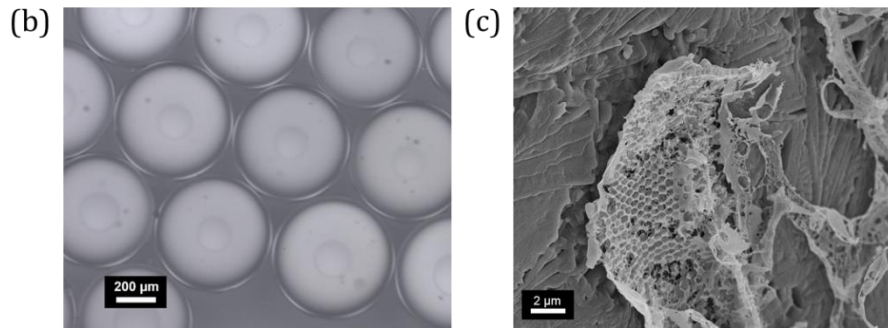
Les paramètres de procédé (débits de la phase aqueuse continue et de la phase huile dispersée) sont maintenus constants. Les paramètres tels que la concentration en microgels, le type de microgels (neutres ou chargés) et la présence de sel sont les seuls paramètres qui varient.



**Figure 3.19** : Schéma du dispositif microfluidique : la phase dispersée (huile) et la phase continue (eau + microgels) sont introduites dans deux capillaires différents reliés par une jonction en T.

Pour de faibles concentrations en microgels, les gouttes produites coalescent immédiatement ( $t < 1$  s) une fois sorties du capillaire. À l'inverse, si la concentration en microgels est suffisamment importante, les gouttes créées s'accumulent en haut du récipient dans lequel l'émulsion est recueillie. Les émulsions obtenues par ce procédé sont stables au repos pendant plusieurs mois mais fragiles d'un point de vue mécanique. De plus, contrairement aux émulsions formulées sous fort cisaillement [34], les émulsions produites ici ne sont pas floculées (Figure 3.20b) : les gouttes ne sont pas pontées entre elles et bougent librement les unes par rapport aux autres. Les expériences sont faites sur les microgels neutres et chargés de grande taille en présence ou non de sel. La concentration minimale requise pour obtenir des émulsions dites stables pour chaque système est indiquée dans la Figure 3.20a.





**Figure 3.20 :** (a) Concentration minimale en microgels requise pour obtenir des émulsions stables par microfluidique. (b) Photo microscopique d'émulsion produite avec 0,6%<sub>m</sub> de microgels chargés pNIPAM-AA en présence de NaCl à 0,1 M. (c) Image de Cryo-MEB d'une émulsion stabilisée par 0,56%<sub>m</sub> de microgels neutres de pNIPAM en présence de 0,05 M de NaCl.

Pour des microgels chargés en présence de  $10^{-4}$  M en sel, aucune émulsion n'a pu être obtenue pour des concentrations en microgels inférieures à 1%<sub>m</sub>. Toutefois, en présence de sel à  $10^{-2}$  M, cette concentration limite pour obtenir des émulsions est nettement diminuée, des émulsions pouvant être obtenues à partir d'une concentration minimale  $C_{\min}$  de 0,4%<sub>m</sub>. Ces observations sont en parfaite adéquation avec les effets du sel observés sur les cinétiques d'adsorptions de ces microgels. Concernant les émulsions, à partir des images de Cryo-MEB (Figure 3.20c), une distance centre-à-centre entre microgels d'environ  $460 \pm 40$  nm peut être mesurée. Cette distance peut être comparée au diamètre hydrodynamique des particules, mesuré à 25°C par DLS ( $d_H^{25^\circ\text{C}} \approx 700$  nm).

Pour tout procédé de formulation d'émulsions, il est important de connaître le nombre de microgels présents capables de s'adsorber à la surface des gouttes. Ainsi, nous pouvons estimer la quantité de microgels nécessaires pour couvrir une goutte pour déterminer si l'incapacité à former des gouttes stables en dessous d'une valeur critique est due à une quantité insuffisante de microgels ou non. Avec ce dispositif microfluidique, les gouttes sont bien calibrées et ont un diamètre d'environ 570 μm en sortie de capillaire correspondant à un volume  $V_{\text{goutte}}$  d'environ  $10^{-4}$  cm<sup>3</sup>. La surface correspondante  $S_{\text{goutte}}$  est égale à  $2,6 \cdot 10^5$  μm<sup>2</sup>. Sachant que le débit de la phase aqueuse continue est 4 fois plus grand que celui de la phase dispersée, chaque goutte est entourée d'un volume de phase aqueuse de  $4 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>. Pour une émulsion formulée avec une concentration en microgels de 0,1%<sub>m</sub> (la plus faible pour obtenir une émulsion stable), le nombre de particules, présentes dans la phase aqueuse, est estimé à environ  $34 \cdot 10^6$ . De plus, d'après les images de Cryo-MEB, les microgels s'adsorbent à la surface des gouttes selon un empilement hexagonal compact (compacité de 0,9) ce qui signifie qu'il faut  $1,5 \cdot 10^6$  particules pour couvrir complètement une goutte. Ainsi, pour une émulsion contenant 0,1%<sub>m</sub> en microgels, la quantité de particules, présentes dans la phase aqueuse, est vingt fois plus grande que la quantité minimale nécessaire pour couvrir une goutte. Cela signifie que tous les essais de production d'émulsions par ce dispositif

microfluidique ont été réalisés en présence d'un excès de particules. Le nombre de particules n'est donc pas le paramètre limitant pour obtenir des émulsions stables avec ce dispositif.

En revanche, d'après les résultats d'adsorption obtenus précédemment, il semblerait que la concentration minimale en particules nécessaire à la stabilisation des gouttes soit liée à la concentration critique requise pour observer une diminution de la tension de surface en adsorption spontanée. Si l'on considère que le temps de résidence d'une goutte dans le capillaire est d'une minute, on peut estimer à partir des cinétiques d'adsorption à l'interface air/eau (en considérant la similarité qu'il y a avec l'interface huile/eau) la concentration en microgels nécessaire pour obtenir des émulsions stables en microfluidique. En effet, pour des microgels neutres et pour un temps de 60 s, la Figure 3.8 montre qu'une concentration comprise entre 0,1%<sub>m</sub> et 0,5%<sub>m</sub> est nécessaire pour observer une diminution significative de la tension de surface. En présence de sel, les cinétiques sont légèrement accélérées et d'après la Figure 3.9 une quantité de microgels comprise entre 0,06%<sub>m</sub> et 0,1%<sub>m</sub> est requise. De même, pour les microgels chargés, les concentrations nécessaires sont plus importantes et comprises entre 0,9%<sub>m</sub> et 1,1%<sub>m</sub> à 10<sup>-4</sup> M en sel (Figure 3.11(a)) et entre 0,1%<sub>m</sub> et 0,2%<sub>m</sub> à 10<sup>-2</sup> M en NaCl (Figure 3.11(b)). Comme reporté dans le Tableau 3.6 ci-dessous, ces concentrations minimales sont en accord avec les concentrations minimales requises pour stabiliser les gouttes avec le dispositif microfluidique. Ces résultats montrent ainsi le lien existant entre les cinétiques d'adsorption et le procédé d'émulsification, la microfluidique étant un procédé à faible énergie qui requiert une adsorption spontanée des microgels.

**Tableau 3.6** : Comparaison entre les concentrations minimales requises en microfluidique et en adsorption spontanée pour des microgels neutres et chargés de grande taille à 2,5% en BIS.

Microgels	Concentration en NaCl (mol/L)	Concentration minimale en microgels (% <sub>m</sub> )	
		Microfluidique	Cinétique
pNIPAM	10 <sup>-4</sup>	0,7	0,1 – 0,5
	10 <sup>-2</sup>	0,2	0,06 – 0,1
pNIPAM-AA	10 <sup>-4</sup>	1	0,9 -1,1
	10 <sup>-2</sup>	0,4	0,1 – 0,2

A partir des images de Cryo-MEB (Figure 3.20), il est possible d'avoir une indication sur la morphologie des microgels adsorbés spontanément lors du procédé d'émulsification par microfluidique. Les microgels s'organisent à la surface des gouttes avec une distance centre à centre d'environ 460 nm. Leur diamètre hydrodynamique en solution à l'état gonflé étant d'environ 700 nm, la distance centre à centre représente 65% de leur diamètre hydrodynamique : les microgels

ne sont donc pas aplatis à la surface des gouttes mais plutôt légèrement comprimés ou interpénétrés. Cette conformation permet une couverture dense et homogène (en polymère) de la surface ce qui empêche le pontage entre gouttes voisines et ainsi conduit à des émulsions non floculées. En effet, Destribats *et al.* ont montré que l'état de floculation des émulsions *i.e.* le pontage entre gouttes est directement lié au taux de couverture des gouttes [15]. Ce taux de couverture peut être augmenté en diminuant l'énergie du procédé d'émulsification (plus faibles cisaillements) [34]. Dans le cas présent, la floculation est complètement supprimée.

En microfluidique, l'existence d'une concentration critique pour produire des émulsions stables avec un arrangement compact hexagonal des particules a été évoquée par Sprakle *et al.* sur des microgels composites [73]. Toutefois, aucune donnée quantitative n'est reportée. De même, Yao *et al.* ont observé l'existence d'une concentration critique dépendante du temps pour des particules de polystyrène [74]. Toutefois, dans cette étude, le lien entre temps et concentration est directement une conséquence d'un phénomène de diffusion, ce qui n'est pas le cas dans notre étude, la diffusion n'étant pas le phénomène limitant l'adsorption.

### **vii. Bilan**

Les microgels neutres de pNIPAM ou chargés de pNIPAM-AA sont capables de s'adsorber spontanément à des interfaces modèles de type air/eau et huile/eau. Cette adsorption est d'autant plus favorisée que les microgels sont peu réticulés (plus déformables) ou que la concentration en microgels est importante. En effet, les différents résultats montrent l'existence d'une concentration critique au-dessus de laquelle les microgels s'adsorbent spontanément et de manière à diminuer considérablement la tension de surface. Cette concentration critique est plus importante pour les microgels chargés que pour les neutres, la présence de charges ralentissant les cinétiques d'adsorption des microgels.

Lorsque les microgels s'adsorbent, une même valeur de tension de surface ou de façon équivalente de pression de surface est toujours atteinte. Ce comportement est propre aux microgels et très différent de celui d'autres systèmes tels que les protéines, les polyélectrolytes, les polymères en étoiles ou même les particules indéformables, même si certaines similitudes existent. Nous émettons alors l'hypothèse que ce phénomène est une conséquence de la structure des microgels et de façon plus précise de la présence de chaînes pendantes et de boucles au sein des microgels synthétisés capables de s'adsorber spontanément. La diminution de la tension de surface résulterait alors de l'adsorption d'entités hydrophobes. Grâce à leur déformabilité et leur affinité pour l'interface, une grande quantité de segments hydrophobes est capable de s'adsorber même si pour cela les microgels doivent s'organiser de manière très dense à l'interface. Cette quantité de segments est apportée par l'existence de chaînes pendantes et de boucles et est d'autant plus importante que le caractère cœur-écorce des microgels est prononcé. Tous ces résultats

témoignent ainsi du caractère coopératif et irréversible de l'adsorption qui n'est pas gouvernée par la diffusion.

La présence d'électrolytes accélère considérablement les cinétiques d'adsorption des microgels chargés et beaucoup plus légèrement celles des microgels neutres. Pour les microgels chargés, cela résulte de l'existence d'une barrière électrostatique qui s'oppose à l'adsorption. Cette barrière peut être auto-écrantée en augmentant la concentration en microgels chargés (ions endogènes) ou par la présence d'ions externes (ions exogènes) apportés par un ajout de sel dans le milieu.

Enfin, en raison de l'existence d'une concentration critique en microgels en adsorption spontanée, un excès de particules, comparé à la quantité d'interface, est nécessaire pour produire des émulsions à l'aide d'un système microfluidique pour lequel l'adsorption doit être spontanée. Cela n'est plus le cas lorsque le procédé d'émulsification produit un fort cisaillement *i.e.* une adsorption forcée : des émulsions peuvent alors être obtenues avec une faible quantité de particules (cas de la coalescence limitée).

### 3.4 Organisation des microgels aux interfaces liquides

Les expériences de la goutte pendante permettent de mettre en évidence que les microgels s'adsorbent spontanément à de fortes pressions de surface  $\pi_f \approx 30$  mN/m. Cependant, cette technique ne nous permet pas une visualisation des microgels ainsi adsorbés. Au contraire dans les émulsions, nous avons accès à une visualisation de l'organisation des microgels à la surface des gouttes mais nous ne connaissons pas la pression de surface correspondante. Ici nous proposons, à l'aide d'une balance de Langmuir, de considérer une interface modèle qui sera comprimée progressivement pour laquelle nous connaissons la pression de surface et pourrons opérer des prélèvements pour visualiser l'organisation des microgels par microscopie à force atomique.

#### 3.4.1 Domaines de coalescence limitée

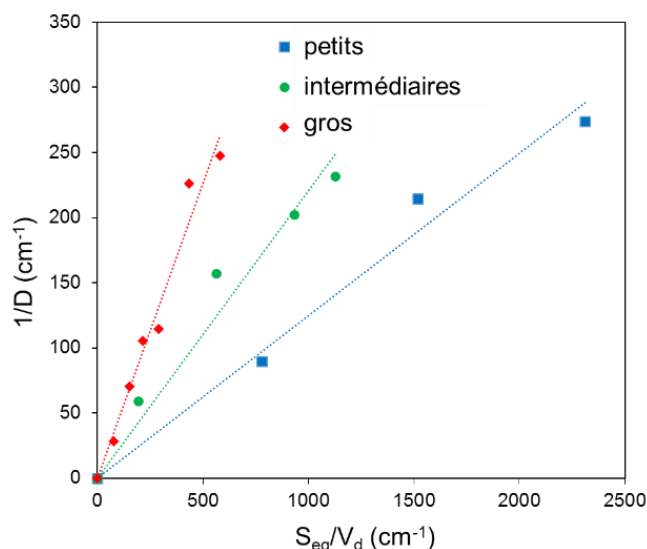
Les émulsions de Pickering sont caractérisées par une forte énergie d'ancrage des particules à l'interface. Lorsque les émulsions sont formulées dans le domaine de coalescence limitée *i.e.* pour des faibles concentrations en particules où toutes les particules sont adsorbées à l'interface, le diamètre en surface des gouttes  $D$  peut être relié au nombre de particules  $n$  et au taux de couverture de l'interface  $C$  (cf. Chapitre 1). Le domaine linéaire de coalescence limitée est caractérisé par une évolution linéaire de  $1/D$  en fonction du nombre de particules contenu dans la phase aqueuse et par une monodispersité en taille des gouttes des émulsions. Destribats *et al.* ont montré que ce phénomène de coalescence limitée peut être généralisé aux émulsions de Pickering stabilisées par des microgels de pNIPAM [12, 32]. Ce domaine est particulièrement intéressant puisqu'une simple mesure de la taille des gouttes permet d'accéder à  $C$  qui caractérise l'empilement

des particules à l'interface eau/huile. En effet, dans ce domaine de variation linéaire, le taux de couverture  $C$  des particules, défini comme le rapport entre la quantité d'interface effectivement couverte par les particules et la quantité totale d'interface développée par les gouttes, est constant et peut être calculé grâce à la relation suivante :

$$\frac{1}{D} = \frac{n\pi(d_H^{25^\circ C})^2}{24CV_d} = \frac{S_{eq}}{6CV_d} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

où  $d_H^{25^\circ C}$  est le diamètre hydrodynamiques des particules en solution à 25°C,  $V_d$  le volume de phase dispersée (huile),  $S_{eq}$  la surface équatoriale totale des particules et  $n$  le nombre de particules en dispersion défini dans le Chapitre 2 (Eq. 2.2). Au-delà de ce domaine, les émulsions deviennent polydisperses et les microgels sont en excès dans la sous-phase. Pour les microgels les moins réticulés (1,5%, 2,5% et 3,5% en BIS), le taux de couverture  $C$  correspondant a été estimé à 40% et est indépendant du taux de réticulation. Cette valeur de 40% est bien inférieure à la valeur de 90% qui serait obtenue pour une monocouche hexagonale compacte de sphères indéformable monodisperses. Un tel taux de couverture pourrait résulter d'une couverture peu compacte par des microgels non déformés. Cependant, Destribats *et al.* [12] ont montré que ce taux résulte de la déformation des microgels qui sont alors capables de couvrir une quantité plus importante d'interface que celle calculée à partir de leur diamètre hydrodynamique en solution à 25°C. Les mêmes résultats expérimentaux ont été obtenus avec les microgels de grande taille synthétisés dans cette étude. Les résultats sont reportés sur la Figure S1 de l'Annexe 1. Pour les microgels à 5% en réticulant, aucun régime de coalescence limité n'est observé, les émulsions étant trop floclées.

Sachant que la taille des microgels influence l'état de floculation des émulsions [33], il est intéressant de connaître le comportement en coalescence limitée de microgels de plus petite taille. Des émulsions directes de dodécane-dans-eau sont alors formulées pour des microgels de taille intermédiaire ( $d_H^{25^\circ C} \approx 250$  nm) et de très petite taille ( $d_H^{25^\circ C} \approx 80$  nm) à 2,5% en réticulant, toujours à une concentration en phase dispersée de 30%<sub>m</sub>. La Figure 3.21 montre, pour les différentes tailles de microgels, l'évolution de  $1/D$  en fonction de la surface équatoriale des microgels normalisée par le volume de phase dispersée.

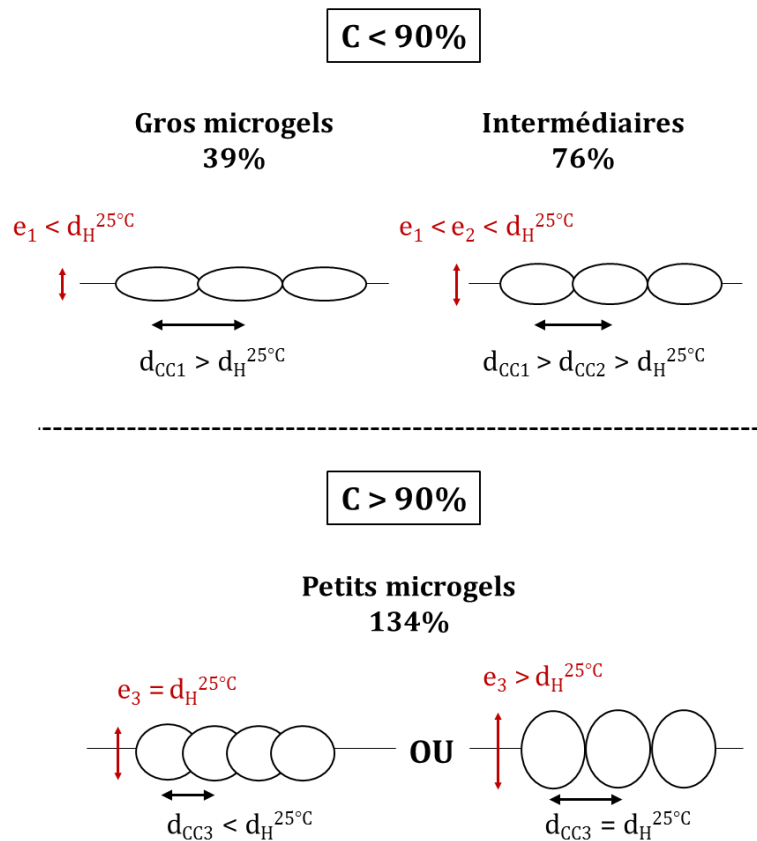


**Figure 3.21** : Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes d'émulsions en fonction de la surface équatoriale des particules normalisée par le volume de phase dispersée pour des microgels de différentes tailles à 2,5% en réticulant : petits (carrés bleus), intermédiaires (ronds verts) et grands (losanges rouges).

Les taux de couverture obtenus pour chacune des tailles ainsi que les fractions couvertes dans le plan équatorial ( $S_{eq}/V_d$ ) et la quantité de microgels  $C_{microgels}$  correspondant à la fin du domaine de coalescence limitée sont regroupés dans le Tableau 3.7. Le paramètre le plus important donnant une information directe sur la conformation et la déformation des microgels aux interfaces est le taux de couverture : celui-ci est d'autant plus grand que la taille des microgels diminue, avec une conservation de la monocouche quelle que soit la taille des microgels. Pour les microgels de taille intermédiaire, un taux de couverture de 76% est mesuré en accord avec de précédents résultats [32]. Ce taux de couverture étant supérieur à celui de 40% obtenu pour les grands microgels, les microgels de taille intermédiaires sont moins déformés et moins aplatis à l'interface. L'interface des gouttes est alors plus densément couverte. Cette différence d'étalement résulte certainement des différences de structures existant entre les microgels en raison des méthodes de synthèse, les microgels de taille intermédiaire ayant un caractère « cœur-écorce » moins marqué que les grands et une densité radiale en réticulant plus homogène. En ce qui concerne les microgels de petite taille, leur taux de couverture de 134% est bien supérieur au 90% attendu dans le cas d'une monocouche hexagonale compacte de sphères monodisperses. Plusieurs interprétations peuvent être données pour expliquer ce taux de couverture : (1) les microgels s'organisent en multicouches, cependant cette hypothèse a été écartée rapidement grâce à des observations en CryoMEB, (2) les microgels sont au contact et capables de se déformer, de se comprimer perpendiculairement à l'interface et de s'interpénétrer latéralement formant une monocouche plus dense avec une distance centre-à-centre entre microgels inférieure au diamètre hydrodynamique des particules en solution à l'état gonflé. Une troisième hypothèse pourrait venir de la contribution des espèces hydrosolubles, les microgels de très petite taille n'ayant été que dialysés. Il est alors



possible que le taux de couverture mesuré soit en réalité le taux de couverture correspondant à une adsorption à la fois des microgels et des hydrosolubles ( $n_{\text{part}} = n_{\text{microgels}} + n_{\text{hydrosolubles}}$ ), pouvant conduire à des erreurs de calcul et donc une valeur supérieure au taux de couverture réel des microgels seuls. Afin de confronter ces hypothèses à la réalité, des observations par Cryo-MEB ont été effectuées pour avoir une visualisation directe de l'organisation des microgels à la surface des gouttes. La Figure 3.22 résume de manière schématique la conformation probable des microgels à la surface des gouttes en fonction de leur taux de couverture.



**Figure 3.22** : Représentation schématique des conformations probablement adoptées par les microgels de différentes tailles en fonction de leur taux de couverture de l'interface.

De plus, si l'on regarde le rapport  $S_{\text{eq}}/V_d$  maximal dans le domaine de coalescence limitée, celui-ci est d'autant plus important que les microgels sont petits. En effet, si l'on considère un même diamètre de goutte donné pour chaque taille de microgel *i.e.* une même quantité d'interface, le Tableau 3.6 met en évidence que la section équatoriale et le nombre de microgels correspondant sont d'autant plus grands que la taille des microgels diminue. Plus les microgels sont petits, plus il est nécessaire d'introduire un grand nombre de particules pour couvrir une même quantité d'interface, signe que les microgels de petite taille occupent effectivement une surface plus petite.

**Tableau 3.7** : Récapitulatif des principaux paramètres de coalescence limitée obtenus pour des microgels de différentes tailles à 2,5% en réticulant.

Microgels	Petits	Intermédiaires	Grands
$d_H^{25^\circ C}$	77	250	620
<b><math>S_{eq}/V_d</math> (cm<sup>-1</sup>) maximal dans le domaine de coalescence limitée</b>	2 310	1 120	580
<b>Taux de couverture</b>	<b>134%</b>	<b>76%</b>	<b>39%</b>
$D_{3:2}$ (μm)	46	49	44
$S_{eq}$ (cm <sup>2</sup> )	12 140	9 000	3 450
$n_{microgels}$	$2,6 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$9,5 \cdot 10^{11}$

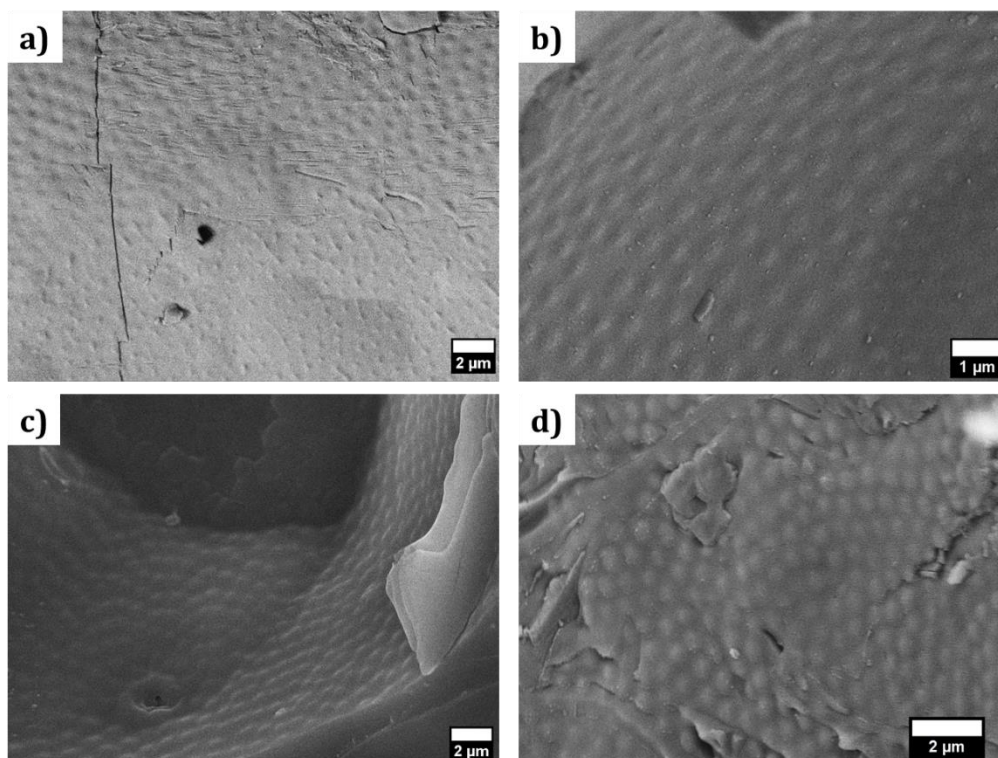
### 3.4.2 Morphologie des microgels à l'interface eau-huile (gouttes)

Afin de connaître l'organisation réelle des microgels et de confirmer les taux de couverture obtenus à partir des domaines de coalescence limitée déterminés précédemment, une visualisation directe de la surface des gouttes d'émulsions peut être faite par observation par microscopie électronique à balayage à froid (Cryo-MEB). Destribats *et al.* ont montré que les microgels recouvrent totalement l'interface [32]. Ils sont organisés selon un réseau hexagonal régulier dont le paramètre de maille, défini comme la distance centre-à-centre  $d_{CC}$  est la même quel que soit le taux de réticulation ( $d_{CC} \approx 1100$  nm) pour une taille de microgels fixée. Les microgels apparaissent déformés et aplatis en forme de lentille avec un cœur protubérant et une écorce qui s'étale et forme un film mince de polymère. De plus, le cœur est d'autant plus déformé que les microgels sont moins réticulés [12, 32]. Cette structure « cœur-écorce » également appelée « œuf au plat » est due à la répartition non homogène du réticulant dans les microgels, le cœur étant plus rigide que l'écorce. Les microgels formant un réseau hexagonal 2D, il est alors possible de calculer le même taux de couverture  $C$  que celui déduit de la coalescence limitée grâce au paramètre de maille  $d_{CC}$  du réseau selon la relation :

$$C = \frac{\pi(d_H^{25^\circ C})^2}{2\sqrt{3}d_{CC}^2} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

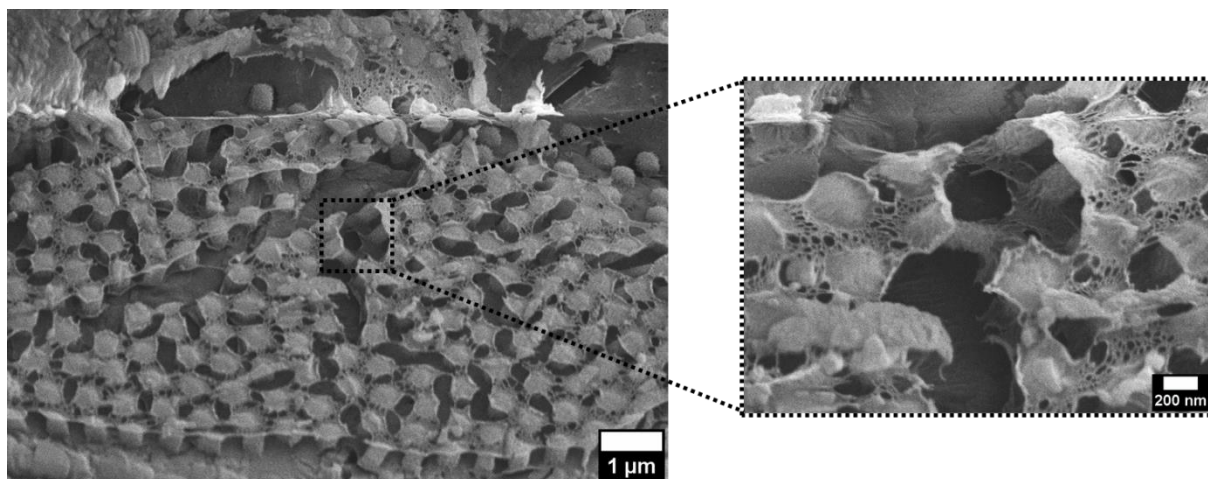
Des observations en Cryo-MEB sont effectuées sur des émulsions de dodécane-dans-eau stabilisés par les microgels de grande taille à différents taux de réticulation. Pour chaque émulsion, la quantité de microgels contenue dans la phase aqueuse notée  $C_p$  correspond à une concentration

se situant dans le domaine de coalescence limitée déterminé précédemment. Les images obtenues sont reportées dans la Figure 3.23. Comme attendu, les microgels apparaissent déformés et aplatis à la surface des gouttes et organisés selon un réseau hexagonal 2D. Quel que soit le taux de réticulation des microgels, une même distance centre-à-centre d'environ 1000-1100  $\mu\text{m}$  est obtenue en accord avec les résultats de Destribats *et al.* (Tableau 3.8), ce qui montre que pour un même protocole de synthèse, le comportement des différents lots de microgels synthétisés est reproductible. Les valeurs de taux de couverture mesurés selon l'équation 3.3 sont en accord avec ceux déterminés par les courbes de coalescence limitée.



**Figure 3.23 :** Visualisation par Cryo-MEB d'émulsions de dodécane-dans-eau (30%*m*) stabilisées par des microgels de grande taille à (a et b) 1,5% en BIS et (c et d) 2,5% en BIS.

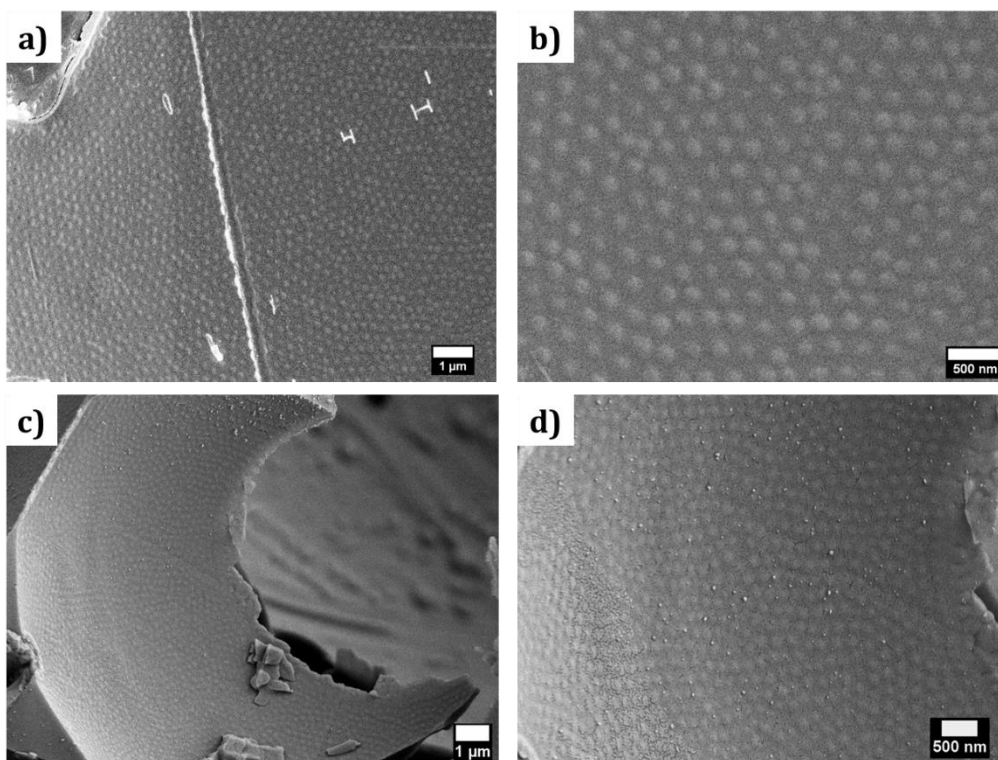
Pour visualiser plus finement la structure formée par les microgels à l'interface, une étape de sublimation peut être effectuée : après fracture de l'échantillon, la température de la chambre de préparation est élevée jusqu'à  $-50^{\circ}\text{C}$  pendant deux minutes puis abaissée de nouveau à  $-150^{\circ}\text{C}$  pour observation. Cette étape supplémentaire permet d'éliminer toute trace éventuelle d'huile et de sublimer une fine couche d'eau afin de révéler les contours fins des microgels. Les microgels apparaissent au contact les uns des autres par l'intermédiaire de digitations de polymères de l'écorce qui recouvrent complètement l'interface (Figure 3.24). On retrouve également la structure « œuf au plat » avec un cœur protubérant (jaune d'œuf) entouré de digitations de polymères formant l'écorce (blanc d'œuf).



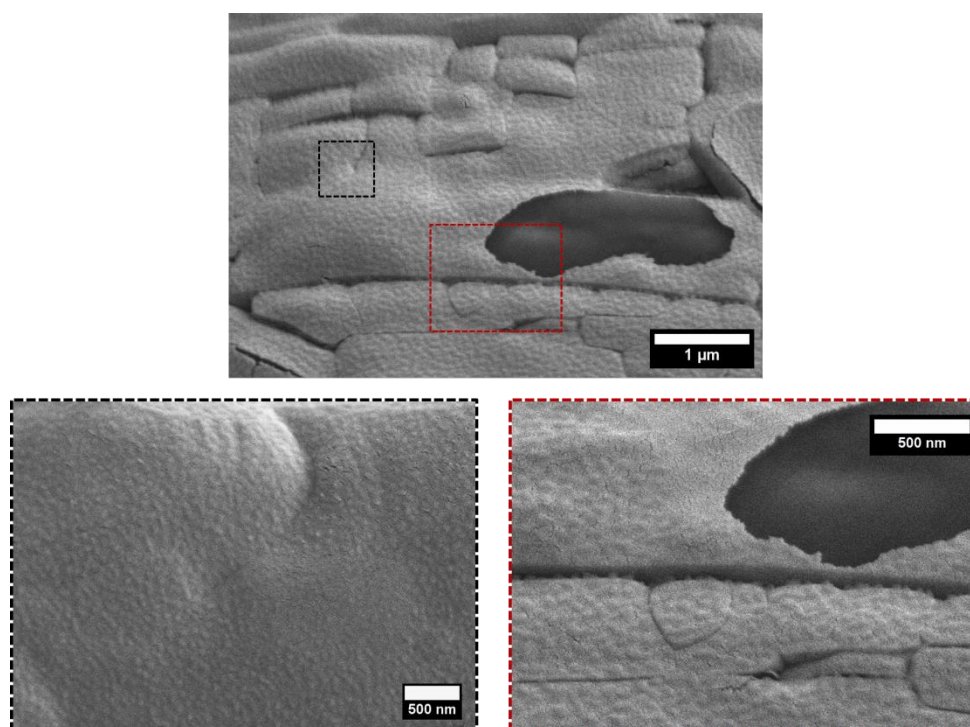
**Figure 3.24 :** Clichés de cryo-MEB après sublimation d'une goutte de dodécane recouverte par des microgels de grande taille à 2,5% en réticulant.

L'effet de la taille est examiné en maintenant le taux de réticulation constant et égal à 5%. Les microgels de taille intermédiaire ( $d_H^{25^\circ\text{C}} \approx 250 \text{ nm}$ ) sont eux-aussi organisés selon un arrangement hexagonal régulier (Figure 3.25) avec une distance centre-à-centre assez proche de leur diamètre hydrodynamique à 25°C en solution (Tableau 3.7) soit un taux de couverture calculé à partir des images de Cryo-MEB d'environ 78% pour les 2,5% en BIS et 80% pour les microgels réticulés à 5%. Ces microgels semblent donc moins se déformer que les microgels de grande taille et l'interface des gouttes est alors plus densément couverte ( $C_{\text{inter}} > C_{\text{gros}}$ ) en accord avec les hypothèses de conformation données dans le paragraphe précédent (Figure 3.22).

Concernant les microgels de très petite taille ( $d_H^{25^\circ\text{C}} \approx 77 \text{ nm}$ ), les courbes de coalescence limitée ont permis de calculer un taux de couverture d'environ 134%. Afin de confirmer les hypothèses émises dans le paragraphe précédent concernant l'origine de ce taux de couverture, la surface de gouttes d'émulsions formulées avec ces microgels a été visualisée par Cryo-MEB (Figure 3.26). On constate que les microgels de petite taille couvrent de manière dense et uniforme (pas de multicouches) l'intégralité de la surface. Les microgels semblent être au contact les uns avec les autres avec une distance centre-à-centre (environ 60-70 nm) inférieure à leur diamètre hydrodynamique à 25°C, ce qui conduit à un taux de couverture supérieur à 100%. Les images de Cryo-MEB combinées aux études en coalescence limitée confirment alors l'hypothèse que les microgels de petite taille sont capables de se comprimer et de s'interpénétrer latéralement formant une monocouche plus dense avec un paramètre de maille inférieur au diamètre hydrodynamique des particules en solution à l'état gonflé.



**Figure 3.25 :** Visualisation par Cryo-MEB de la surface d'une goutte d'émulsion de dodécane dans l'eau stabilisée par des microgels de taille intermédiaire à 2,5% en réticulant (a et b) et 5% en réticulant (c et d). Barre d'échelle : 1  $\mu\text{m}$  (a et c), 50  $\mu\text{m}$  (b et d).



**Figure 3.26 :** Visualisation par Cryo-MEB de la surface d'une goutte d'émulsion de dodécane dans l'eau stabilisée par des microgels de petite taille à 2,5% en réticulant.

**Tableau 3.8** : Récapitulatif des différents paramètres caractéristiques de l'arrangement des microgels à la surface de goutte d'émulsions de dodécane dans l'eau.

Taux de réticulation (% <sub>mol</sub> en BIS)	$d_H^{25^\circ C}$ (nm)	$d_{\text{centre-à-centre}}$ (nm)	$C_{\text{Cryo-MEB}}$	$C_{\text{CL}}$
1,5	680	1050	38%	39%
2,5	620	1000	35%	39%
2,5	250	270	78%	76%
5	217	230	80%	n.d
2,5	77	≈ 60-70	> 100%	134%

Ainsi, l'étude des domaines de coalescence limitée et les observations par microscopie électronique à balayage ont permis de mettre en évidence que les microgels s'adsorbent à l'interface selon un arrangement hexagonal régulier en formant une monocouche. Selon la structure des microgels (taux de réticulation, taille), les propriétés de recouvrement des interfaces et donc les propriétés des émulsions résultantes changent. La suite de cette partie portera donc sur l'étude d'interfaces modèles couvertes de microgels afin d'établir un lien entre la morphologie des microgels adsorbés et les propriétés mécaniques des interfaces.

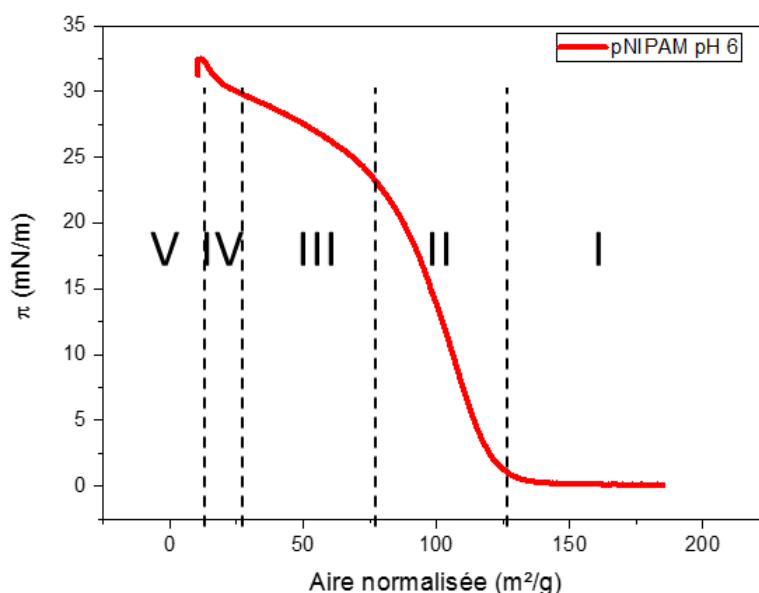
### 3.4.3 Etudes en compression : films de Langmuir

Dans cette partie, le rôle des paramètres structuraux (électrostatique, taille, déformabilité) sur le comportement des microgels à des interfaces liquides est étudié afin de comparer l'organisation des microgels à une pression donnée et les propriétés des émulsions stabilisées par ces microgels. Pour cela, des isothermes de compression sont réalisées sur des interfaces modèles couvertes de microgels. Les isothermes sont faites à l'interface air/eau afin d'éviter une quelconque pollution de l'interface par des impuretés provenant de l'huile. Après chaque dépôt, la monocouche formée est transférée sur un substrat en silicium puis analysée par AFM permettant ainsi d'avoir une réplique de la structure de la monocouche de microgels. Plusieurs questions seront alors abordées. L'organisation des microgels à l'interface liquide est-elle préservée durant le transfert ? Quelle relation existe-t-il entre la structure des microgels, leur conformation et leur arrangement à l'interface et la stabilité des émulsions formulées ? Certains microgels présentent des coexistences de phase lorsqu'ils sont comprimés [17]. Quel est le paramètre déterminant cette coexistence de phase ? Enfin, les résultats publiés diffèrent sur le rôle des interactions électrostatiques sur l'organisation des microgels [18, 39]. Nous chercherons à déterminer l'effet réel des interactions électrostatiques sur l'arrangement des microgels chargés.

Dans un premier temps et de manière à simplifier la lecture, la systématique effectuée pour étudier le comportement des microgels sous compression sera présentée en détails pour des microgels de grande taille de taux de réticulation différents. L'influence des autres paramètres de structure tels que la taille ou encore la présence de charges au sein du microgel sera ensuite étudiée selon la même méthodologie.

### *i. Isothermes de compression*

Les isothermes de compression des microgels neutres sont réalisées à l'interface air/eau selon le protocole décrit dans le paragraphe 2.3.2. Grâce aux grandes dimensions de la cuve utilisée (aire compressible : 1000 cm<sup>2</sup>), des isothermes complètes peuvent être obtenues à partir de l'état dilué où les microgels n'interagissent pas entre eux (pression de surface nulle) jusqu'à atteindre l'état collapsé pour des hautes compressions. L'isotherme obtenue pour les microgels neutres de pNIPAM à 2,5% en réticulant dans la cuve contenant de l'eau pure (sous-phase pH 6) est reportée sur la Figure 3.27.



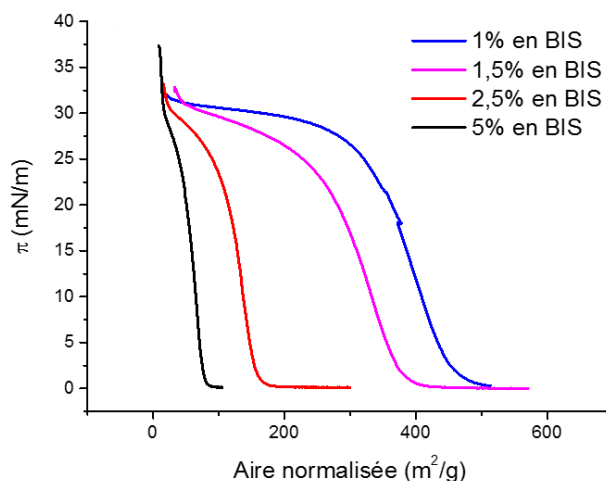
**Figure 3.27 :** Isothermes de compression des microgels de pNIPAM à 2,5% en BIS dans l'eau pure (pH 6) à 25°C. La normalisation est faite par la masse de polymères calculée à partir du nombre de particules et obtenue selon l'Eq. 2.2 (Chapitre 2).

La forme de l'isotherme est similaire à celle obtenue pour la même famille de microgels à l'interface huile/eau, même si les pressions atteintes étaient plus élevées [22]. A l'interface huile/eau, Pinaud *et al.* ont défini différents régimes numérotés de I à V pouvant être applicables à l'interface air/eau représenté ici. Dans le domaine (I), la pression de surface est nulle, les microgels étant trop éloignés pour interagir les uns avec les autres. Le second domaine (II) correspond à une augmentation forte et continue de la pression de surface provoquée par l'interaction entre les particules. Dans le domaine (III), la pression de surface augmente progressivement et de façon

moins forte, jusqu'à atteindre un quasi-plateau bien que la surface diminue. Dans le cas de molécules tensioactives, ce plateau est décrit comme la coexistence entre un liquide expansé et un liquide condensé. Enfin, la pression réaugmente de manière abrupte dans le domaine (IV) jusqu'à atteindre le collapse du film dans le domaine (V).

- **Influence du taux de réticulation**

Un des paramètres de structure jouant un rôle prépondérant dans l'organisation des microgels aux interfaces est le taux de réticulation. Pour cette étude, un nouveau lot de microgels de pNIPAM neutres à 1%<sub>mol</sub> en BIS a été synthétisé. Les diamètres hydrodynamiques de ces microgels à l'état gonflé et contracté sont respectivement égaux à 850 nm à 25°C et 260 nm à 50°C (soit un taux de gonflement de 35). Les isothermes de compression des microgels à 1%, 1,5%, 2,5% et 5% sont reportées dans la Figure 3.28. L'isotherme obtenue pour les microgels à 1% en réticulant résulte de la superposition de deux isothermes, les dimensions de la cuve n'étant pas assez grandes pour obtenir l'isotherme complète (de l'état dilué à l'état collapsé) en une seule fois.



**Figure 3.28 :** Influence du taux de réticulation sur les isothermes de compression de microgels neutres de pNIPAM de grande taille dans l'eau pure (pH 6).

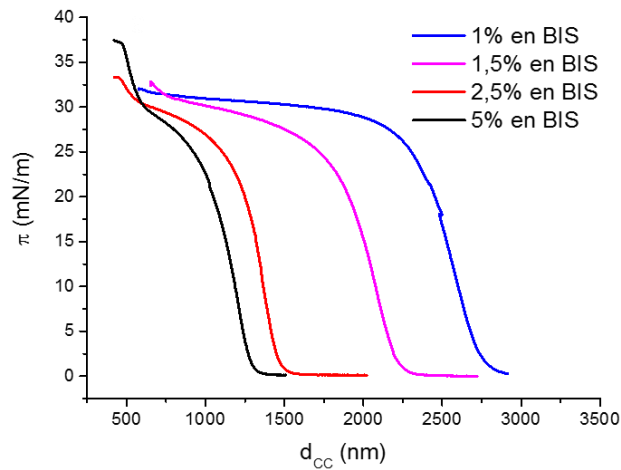
Contrairement à ce qui a été montré précédemment par Pinaud *et al.* [22] à une interface eau/huile, le taux de réticulation influence fortement les isothermes de compression des microgels de pNIPAM. La pression de surface commence à augmenter à des plus hautes aires pour les microgels les moins réticulés, confirmant que plus le taux en réticulant diminue, plus les microgels s'étalent à l'interface air/eau. Ceci est en accord avec une perte de rigidité des microgels lorsque le taux de réticulation diminue. Le plateau intermédiaire (domaine III) est d'autant plus marqué et sa longueur d'autant plus grande que les microgels sont déformables. Enfin, quelle que soit la réticulation, l'état le plus comprimé (domaine IV) est atteint pour une même valeur d'aire normalisée, même si la pression de surface atteinte lors du collapse (domaine V) est d'autant plus importante que le taux de réticulation augmente.



Dans de précédentes études à l'interface huile/eau [12, 22], l'hypothèse a été émise que les microgels s'organisent à l'interface selon un arrangement 2D hexagonal compact. Connaissant le nombre de microgels déposés à la surface et en considérant que tous les microgels s'adsorbent, l'aire normalisée par particules peut être calculée. Ainsi, pour un arrangement hexagonal compact, cette aire peut être transformée en une autre grandeur caractéristique : la distance centre-à-centre entre particules définie comme :

$$d_{CC} = \left(\frac{2a}{\sqrt{3}}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

avec  $a$  l'aire normalisée par particule, c'est-à-dire l'aire de la cuve (entre les barrières) divisée par le nombre de microgels. L'évolution de la pression de surface peut être alors tracée en fonction de la distance centre-à-centre  $d_{CC}$  des microgels (Figure 3.29).



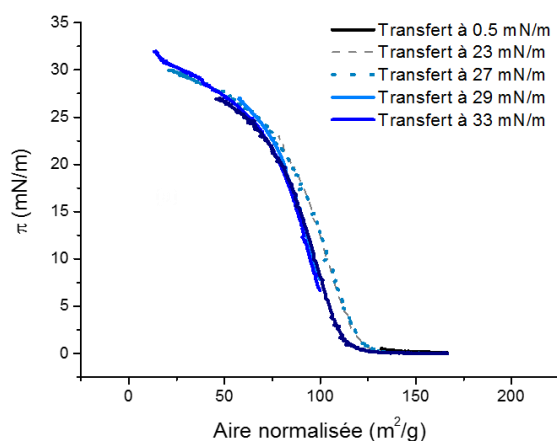
**Figure 3.29** : Evolution de la pression de surface en fonction de la distance centre-à-centre entre microgels de pNIPAM de grande taille à différents taux de réticulation.

## ii. Organisation des microgels après transfert sur substrat solide

Les isothermes de compression tracées précédemment nous permettent de connaître l'évolution de la pression de surface avec la distance centre-à-centre entre microgels mais pas l'organisation exacte des microgels pour chaque pression. Ainsi, afin de connaître l'arrangement réel des microgels à des interfaces liquides, et particulièrement dans les domaines III et IV, le film de microgels formé à l'interface est transféré sur un substrat solide en silicium pour être ensuite visualisé et analysé par AFM selon le protocole décrit dans le Chapitre 2. Cette technique a déjà été utilisée par Isa *et al.* [17, 20] pour des microgels de plus petite taille à l'aide d'une cuve adaptée pour l'interface huile/eau.

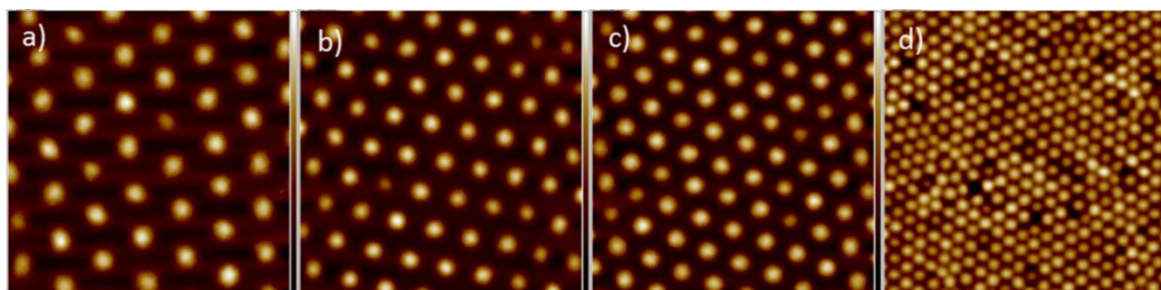
Dans notre étude, la quantité de microgels épandus est telle que les microgels sont dans un état gazeux bidimensionnel, à savoir qu'ils n'interagissent pas entre eux menant à une pression de surface nulle. Toutefois, pour atteindre les plus hauts états de compression, il est parfois nécessaire d'épandre une plus grande quantité de microgels et donc de démarrer par un état où la pression

est supérieure à zéro (cas des microgels à 1% en réticulant). Comme illustré sur la Figure 3.30, les isothermes correspondant à chaque dépôt pour chaque pression de surface fixée sont reproductibles et superposables. Le film de microgels est ensuite transféré sur un substrat solide pour chaque système à différentes pressions de surface. Pour chaque dépôt, deux substrats sont préparés simultanément de manière à vérifier la reproductibilité du transfert. Il a également été vérifié par AFM que l'organisation des microgels est homogène sur l'ensemble de la surface du substrat.



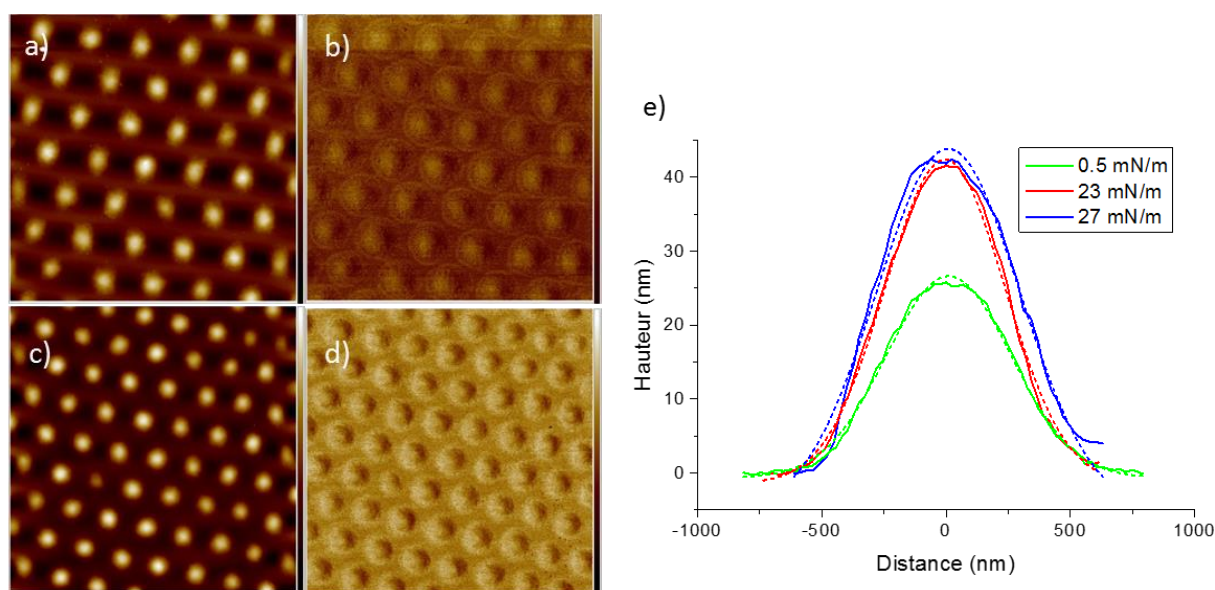
**Figure 3.30 :** Isothermes de compression des microgels de pNIPAM (2,5% en réticulant) dans l'eau pure (pH 6) obtenues pour différents dépôts sur substrat solide.

Les images AFM à différentes pressions des microgels neutres de pNIPAM sont regroupées dans la Figure 3.31. Pour toutes les pressions de surfaces comprises entre 0,5 et 30 mN/m, les microgels conservent un aspect circulaire (vue de dessus) et sont arrangés selon un réseau hexagonal régulier. Pour des plus hautes pressions (31-33 mN/m), l'organisation est toujours hexagonale mais quelques défauts peuvent être observés. Grâce aux images AFM, le paramètre de maille correspondant à la distance centre-à-centre des microgels peut alors être mesuré. Pour ce système, la  $d_{cc}$  est comprise entre 0,5 et 1,7  $\mu\text{m}$ . Cette distance diminue lorsque la pression de surface augmente et ce phénomène sera discuté par la suite.



**Figure 3.31 :** Images AFM des microgels neutres de pNIPAM (2,5% en BIS) après transfert sur substrat en silicium dans l'eau pure, à différentes pressions de surface : a) 0,5 mN/m, b) 23 mN/m, c) 27 mN/m et d) 33 mN/m. La taille des images est  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

Pour connaître le diamètre apparent *i.e.* le diamètre de protubérance des microgels, les profils de hauteur peuvent être extraits à partir des images AFM. Cependant, cette notion de diamètre et sa détermination ne sont pas toujours définies de manière évidente. En effet, à partir des images AFM, il semblerait que les microgels ne soient pas au contact les uns avec les autres. Ceci est dû à l'échelle de contraste appliquée sur les images topographiques qui efface le relief des couches de faible épaisseur. En réalité, les images de phase (Figure 3.32) révèlent la présence d'une fine couche de polymère entourant chaque « cœur » de microgels, en accord avec la structure « cœur-écorce » des microgels due à la synthèse. Cette couche est si fine qu'elle ne peut être détectée par observation avec le mode hauteur de l'AFM. L'avantage des images de phase est qu'elles fournissent des informations sur les propriétés mécaniques de l'échantillon [75] et permettent de différencier le substrat de la fine couche de polymères [17, 76]. Ainsi, à partir des images de phase, il est évident que les microgels présentent un arrangement 2D hexagonal compact et qu'ils sont au contact les uns avec les autres grâce aux contacts existant entre les couronnes. Les profils de hauteur des microgels individuels peuvent alors être modélisés par une gaussienne permettant d'obtenir une valeur du diamètre de protubérance des microgels mais sans considérer la fine couche de polymère autour (Figure 3.32e).



**Figure 3.32 :** Images topographiques d'AFM (a et c) et images de phase correspondantes (b et d) pour des microgels de pNIPAM neutres à 0,5 mN/m (a et b) et 23 mN/m (c et d). La taille des images est  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . e) Profils de hauteur expérimentaux (lignes continues) et la modélisation par une gaussienne correspondante (lignes pointillées) pour les mêmes microgels de pNIPAM.

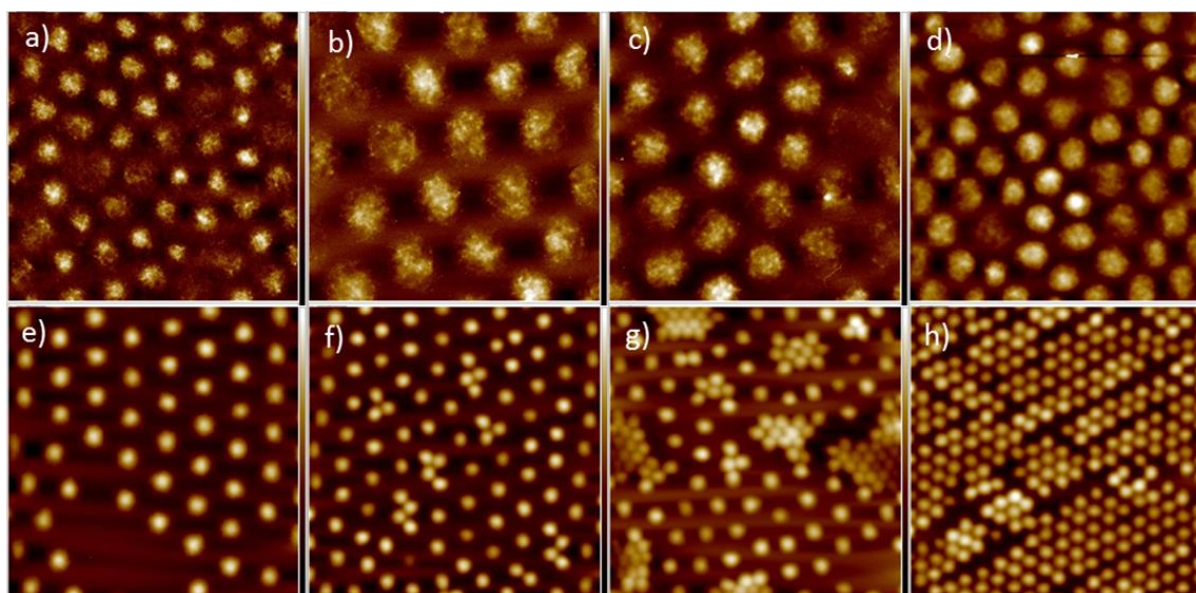
Si l'on regarde les profils de hauteur des microgels de pNIPAM neutres déposés sur une cuve d'eau pure puis séchés sur la lame de silicium, on constate que les hauteurs varient de 25 à 42 nm pour les pNIPAM neutres (Figure S2 Annexe 2). Ces hauteurs sont très faibles comparés à la largeur des microgels à l'état sec (définie comme la largeur du profil de hauteur) qui est de l'ordre du micromètre (Figure 3.32e), les hauteurs des fines couches de polymères ne pouvant être

détectées par cette méthode. Les profils de hauteur montrent le lien existant entre la hauteur des microgels déshydratés et leur arrangement sur le substrat. En effet, plus les microgels sont proches (distance interparticule diminue), plus les hauteurs correspondantes augmentent. Pour des faibles pressions *i.e.* lorsque les microgels sont dilués sur le substrat, ils sont capables de s'étendre sur la surface et de sécher selon une conformation aplatie. Entre deux microgels, le profil de hauteur repasse alors par la ligne de base et la distance entre deux microgels peut être estimée à environ 400 nm, ce qui correspond à la largeur de l'écorce. A l'inverse, pour des pressions plus élevées, le relief augmente : les profils de hauteur repassent par la ligne de base mais remontent aussitôt au niveau du microgel voisin, démontrant une très grande proximité entre les cœurs des microgels adjacents. Ainsi, l'état de compression des microgels gouverne directement la conformation des microgels à la surface du substrat. Une fois le maximum de pression d'environ 30 mN/m atteint (domaine V), le relief diminue de nouveau avec l'augmentation de la pression, et ne repasse pas par la ligne de base. Il n'est alors pas possible de déterminer la réelle hauteur des microgels séchés à ces pressions. Toutefois, en faisant l'hypothèse que l'épaisseur de la couche reste constante (et égale à celle obtenue au maximum de pression de 30 mN/m), la hauteur des microgels estimée est alors d'au moins 20 nm.

- **Influence du taux de réticulation**

En accord avec les isothermes de la Figure 3.30, les images topographiques AFM (Figure 3.33) et les profils de hauteurs (Figure S3 Annexe 2) montrent que la distance centre-à-centre après transfert est plus élevée pour les microgels les moins réticulés (les plus déformables) et que la hauteur des microgels déshydratés correspondants est plus petite. Les distances centre-à-centre caractéristiques de chaque dépôt sont regroupées dans le Tableau 3.9.

Pour les microgels à 1%<sub>mol</sub> en BIS, à faible pression (0,5 mN/m), les microgels ont une configuration très aplatie avec une épaisseur à l'état sec inférieure à 5 nm. Ils sont capables de s'étaler à la surface, la distance entre deux microgels étant d'environ 2,7  $\mu\text{m}$  soit bien supérieure au diamètre hydrodynamique des microgels. De plus, si l'on trace les profils de hauteur (Figure S3 Annexe 2), ces derniers ne semblent pas très bien définis, comme si les microgels présentaient une épaisseur irrégulière et rugueuse. Si l'on regarde les images de phase, on constate en réalité que le substrat est complètement couvert par une fine couche de polymères comme déjà observé précédemment. Lorsque la pression de surface augmente, les distances centre-à-centre diminuent jusqu'à atteindre une distance minimale de 1,2  $\mu\text{m}$  avec une épaisseur d'environ 10 nm pour une pression maximale au plateau de 30 mN/m. Cette épaisseur maximale est très faible comparée aux autres systèmes (Tableau 3.9) confirmant la grande déformabilité des microgels les moins réticulés.



**Figure 3.33 :** Images AFM des microgels neutres de pNIPAM à 1%<sub>mol</sub> en BIS (a-d) et 5%<sub>mol</sub> en BIS (e-h) après transfert sur substrat en silicium, à différentes pressions de surface dans l'eau pure : (a,e) 0,5 mN/m, (b,f) 23 mN/m, (c,g) 27 mN/m et (d,h) 30 mN/m. La taille des images est 10x10  $\mu\text{m}^2$  sauf pour l'image (a) qui est de 20x20  $\mu\text{m}^2$ .

A l'inverse, aux faibles pressions, les microgels les plus réticulés (5%<sub>mol</sub> en BIS) ont un comportement similaire aux microgels à 2,5%<sub>mol</sub> mais avec une distance centre-à-centre plus faible (1,3  $\mu\text{m}$  à 0,5 mN/m), en accord avec les isothermes. Les profils de hauteurs montrent une épaisseur plus importante d'environ 50 nm à 0,5 mN/m. Cependant, pour des plus hautes pressions correspondant au domaine III, l'arrangement hexagonal compact n'est plus régulier. On observe la coexistence entre un réseau hexagonal à grande distance avec un paramètre de maille d'environ 1,1  $\mu\text{m}$  au milieu duquel apparaissent des *clusters* arrangés en phases hexagonales denses ayant une distance intermicrogel d'environ 0,55  $\mu\text{m}$ . Cette coexistence n'a jamais été observée auparavant pour les microgels les moins réticulés. On constate également que le paramètre de maille des *clusters* reste constant jusqu'au plateau final de compression *i.e.* dans tout le domaine III (Figure 3.33(g-h)), même si la taille des *clusters* augmente avec la pression. Le domaine III semble alors correspondre à une coexistence de phase entre l'arrangement hexagonal atteint à la fin du domaine II ( $d_{cc} = 1,1 \mu\text{m}$ ) et celui correspondant à la seconde transition de phase (*clusters* avec  $d_{cc} = 0,55 \mu\text{m}$ ).

**Tableau 3.9 :** Distances centre-à-centre ( $\mu\text{m}$ ) mesurées à partir des images AFM après transfert sur un substrat solide en silicium à différentes pressions de surface pour des microgels neutres de pNIPAM à différents taux de réticulation

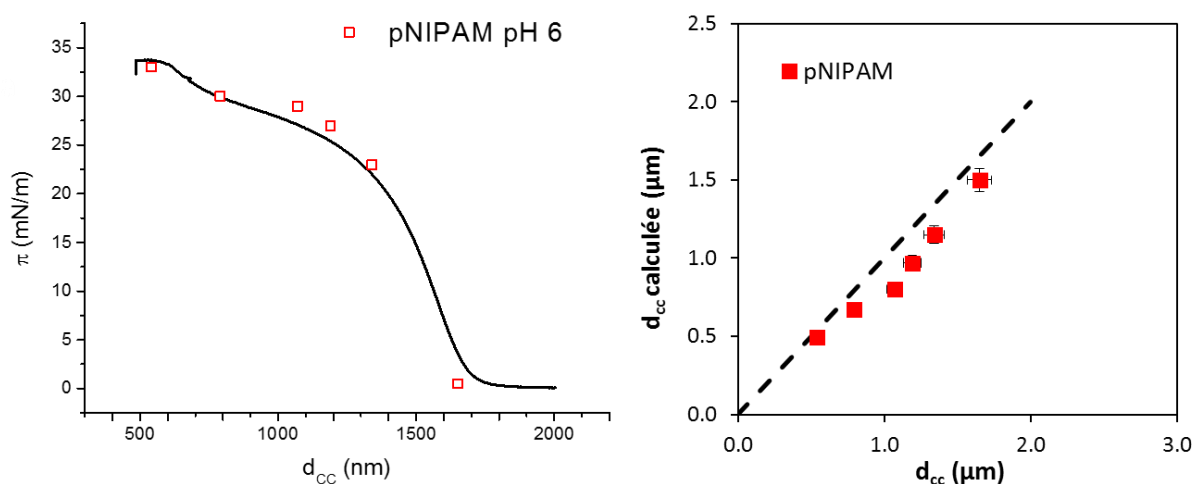
Pression de surface (mN/m)	pNIPAM pH 6 eau pure		
	1% <sub>mol</sub> BIS	2,5% <sub>mol</sub> BIS	5% <sub>mol</sub> BIS
0.5	2.7 ±0.10	1.65 ±0.05	1.39 ±0.05
23	2.5 ±0.10	1.34 ±0.06	1.09±0.03/ 0.55±0.03
27	2.2 ±0.10	1.19 ±0.04	1.09±0.1/ 0.55±0.03
29	2.1 ±0.10	1.07 ±0.02	-
30	1.4 ±0.30	0.79 ±0.05	0.6 ±0.03
33	-	0.54 ±0.03	-

### iii. Reproductibilité et conservation du volume lors du transfert

L'une des premières questions que l'on peut se poser concernant la méthode de détermination des distances entre microgels utilisée précédemment est : l'organisation des microgels à l'interface liquide est-elle préservée durant le transfert et après séchage sur le substrat solide ? Pour cela, l'effet du séchage est étudié en comparant le volume des microgels transférés à l'état sec avec leur volume contracté en solution. La démarche utilisée est présentée dans l'Annexe 3. Il ressort de cette étude que le volume des microgels dans leur état contracté en solution (à 50°C) est conservé après séchage sur un substrat solide. La conservation du volume des microgels secs lors du transfert sur substrat indique que la distance intermicrogels est fixée par l'état de compression imposé alors que l'épaisseur du film et donc des microgels transférés est une conséquence de la conservation de volume. En effet, lors du prélèvement, les microgels expulsent l'eau et sèchent selon un arrangement particulier dont le paramètre de maille dépend de l'état de compression. Pour cela, ils sont capables de se déformer à la surface tout en conservant un volume à l'état sec constant quel que soit la pression préalablement imposée avant le transfert. La distance centre-à-centre, quant à elle, est fixée par l'état de compression imposé dans la cuve et ne change pas lors du transfert. Ainsi, l'organisation 2D des microgels sur un substrat solide est la même que

celle à l'interface air/eau : les microgels restent immobilisés lors du transfert et expulsent l'eau qu'ils contenaient.

A partir de l'analyse par AFM des dépôts sur substrat solide, il est possible de mesurer la distance centre-à-centre  $d_{cc}$  entre les microgels à l'état sec. D'autre part, grâce aux isothermes de Langmuir et en considérant que tous les microgels déposés à la surface de la cuve s'adsorbent à l'interface, l'aire normalisée par particules peut être estimée. L'hypothèse d'un arrangement hexagonal compact des microgels permet alors de calculer selon l'équation 3.4 la distance centre-à-centre correspondante. Il est alors intéressant de regarder si une corrélation existe entre les distances déterminées expérimentalement par AFM et celles obtenues par le calcul à partir des isothermes de Langmuir. La Figure 3.34 représente l'isotherme obtenue pour des microgels de pNIPAM à 2,5% en BIS dans l'eau pure (pH 6) sur laquelle les distances centre-à-centre mesurées par AFM à chaque pression sont positionnées. Toutes les distances mesurées par AFM se superposent avec l'isotherme ce qui témoigne de la bonne reproductibilité des dépôts et surtout du fait que l'organisation du film de microgels sur un substrat solide est bien une réplique précise de l'organisation des microgels à l'interface air/eau.



**Figure 3.34 :** Evolution de la pression de surface en fonction de la distance centre-à-centre mesurée des microgels neutres de pNIPAM à 2,5% dans l'eau pure. La ligne noire continue correspond à l'isotherme obtenue par la méthode de Langmuir. Les symboles représentent les distances centre-à-centre mesurées par AFM après dépôts des films de microgels sur un substrat solide. Corrélation entre les distances mesurées par AFM et celles calculées à partir des isothermes de Langmuir.

Cette corrélation entre les distances mesurées et celles calculées (Figure 3.34) n'est possible que si les paramètres tels que la masse de polymère et donc l'extrait sec de la dispersion ainsi que le diamètre hydrodynamique des particules sont déterminés avec précision. Pour cela, l'état de pureté des microgels est important. En effet, si les microgels contiennent encore une quantité importante de résidus solubles, ces derniers sont capables de s'adsorber à l'interface. Dans ce cas, la quantité de microgels réellement adsorbés serait inférieure à la quantité attendue et donc

l'aire par particule serait en réalité plus grande (et donc une  $d_{cc}$  plus élevée). Il est ainsi primordial de travailler avec des microgels lavés avant d'effectuer toute étude de leur comportement aux interfaces. C'est pourquoi ces expériences de compression n'ont pas été effectuées sur les microgels de très petite taille, ces derniers n'étant que dialysés et pas lavés. De plus, se placer à l'interface air/eau plutôt qu'à l'interface huile/eau permet d'éviter la présence d'impuretés pouvant provenir de l'huile. La bonne corrélation entre les distances mesurées et calculées montre que le calcul du nombre de microgels adsorbés est correct et donc la validité de l'hypothèse selon laquelle tous les microgels déposés s'adsorbent à l'interface et ne plongent pas dans la sous-phase. Cela démontre également que le transfert du film de microgels sur un substrat solide ne change pas la distance centre-à-centre (pas d'effet de capillarité). Enfin, la combinaison de l'imagerie par AFM et de la méthode de dépôt sur Langmuir permet d'établir une relation entre l'organisation des microgels à une interface modèle liquide et la pression de surface.

### 3.4.4 Influence de la structure des microgels

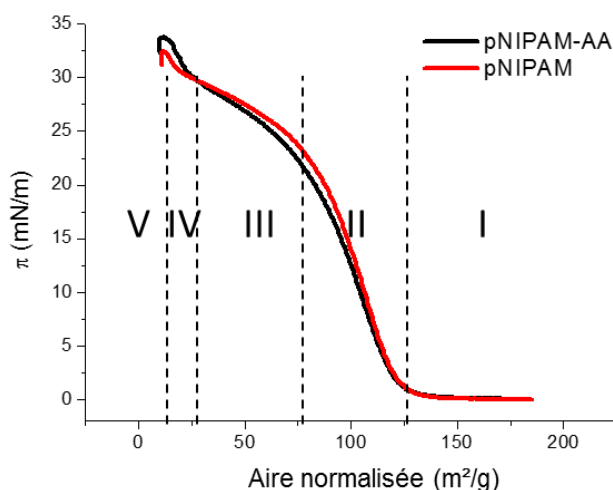
Après avoir mis au point une démarche permettant de connaître l'organisation des microgels aux interfaces liquides sur des microgels neutres de grande taille à différents taux de réticulation, la même étude sera effectuée sur des microgels chargés de pNIPAM-AA réticulés à 2,5% en BIS et sur des microgels de taille intermédiaire (255 nm) à deux taux de réticulation (2,5% et 5%). Les résultats obtenus permettront de connaître l'influence des paramètres de structure sur l'organisation des microgels à l'interface. Pour chaque système, une comparaison sera faite avec les microgels neutres de grande taille.

#### *i. Effet de la présence de charges*

##### ➤ Isothermes de compression

Les isothermes de compression des microgels chargés de pNIPAM-AA de grande taille à 2,5% en réticulant sont réalisées à l'interface air/eau selon le même protocole que pour les microgels neutres. Les isothermes obtenues pour les microgels neutres de pNIPAM et chargés de pNIPAM-AA à 2,5% en réticulant dans la cuve contenant de l'eau pure (sous-phase) sont reportées sur la Figure 3.35. Les deux isothermes sont parfaitement superposées, démontrant le peu d'influence de la présence de co-monomères chargés. Comme pour les microgels neutres, l'isotherme peut être séparée en 5 domaines distincts, chacun des domaines ayant été défini dans le paragraphe 3.4.3.i.



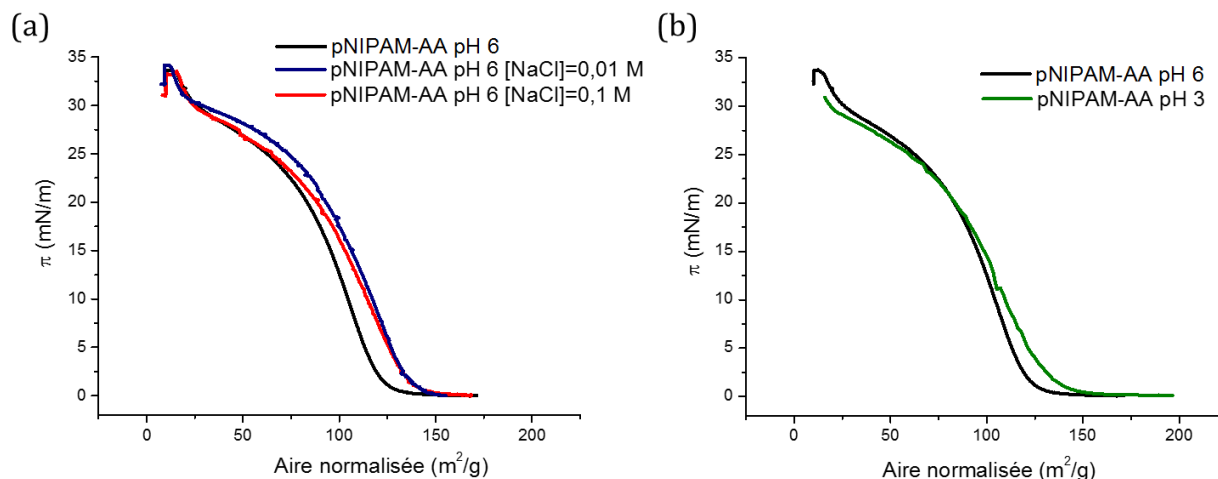


**Figure 3.35 :** Isothermes de compression des microgels de pNIPAM et pNIPAM-AA à 2,5% en BIS dans l'eau pure (pH 6) à 25°C.

A pH 6, *i.e.* dans l'eau pure, malgré leur différence de gonflement en solution, les microgels neutres de pNIPAM et chargés de pNIPAM-AA présentent les mêmes isothermes d'adsorption. Pour mieux comprendre le rôle des interactions électrostatiques sur l'organisation du film de microgels, la composition chimique de la sous-phase est modifiée afin de changer les interactions électrostatiques. Pour cela, deux stratégies sont choisies :

- du sel est ajouté dans la sous-phase modifiant ainsi la longueur de Debye et diminuant l'impact des répulsions électrostatiques,
- le pH de la sous phase est diminué à un pH de 3 inférieur au pKa de l'acide acrylique de manière à protoner les groupements hydroxyles et donc à changer la charge de surface des microgels pNIPAM-AA.

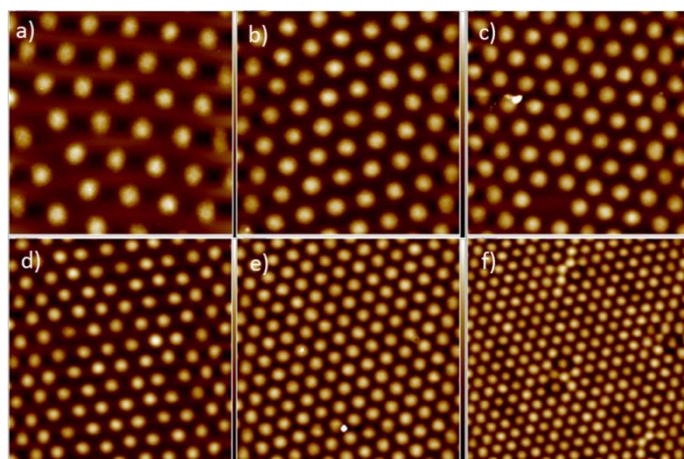
Les isothermes correspondantes sont représentées dans la Figure 3.36. Quelle que soit la composition de la sous-phase, toutes les isothermes se superposent, montrant l'absence de contribution électrostatique sur l'organisation du film de microgels à l'interface pour ces microgels. Il convient de noter que ces résultats diffèrent de ceux obtenus précédemment par l'équipe de Richtering, pour lesquels les microgels les plus chargés étaient les plus comprimés contrairement à ce qui a été montré précédemment [18].



**Figure 3.36 :** Influence de (a) la concentration en sel et (b) du pH de la sous-phase sur les isothermes de compression des microgels de pNIPAM-AA.

### ➤ Organisation des microgels aux interfaces

Afin de vérifier l'absence de contributions électrostatiques sur l'organisation des films de microgels chargés de pNIPAM-AA, les films obtenus pour les isothermes de la Figure 3.36 effectués en présence de sel ou à pH 6 et pH 3 sont transférés sur des substrats solides pour différentes pressions de surface. Les images AFM résultantes sont présentées à pH 6 dans la Figure 3.37 et à pH 3 ou en présence de 10<sup>-2</sup> M en NaCl dans l'Annexe 4 (Figure S5 et S6). Comme pour les microgels neutres, les profils de hauteur sont extraits à partir des images AFM réalisées dans l'eau pure *i.e.* à pH 6 (Figure S7 Annexe 4).



**Figure 3.37 :** Images AFM des microgels chargés de pNIPAM-AA (2,5% en BIS) après transfert sur substrat en silicium dans l'eau pure, à différentes pressions de surface : a) 0,5 mN/m, b) 23 mN/m, c) 27 mN/m, d) 29 mN/m, e) 30 mN/m et f) 33 mN/m. La taille des images est 10x10  $\mu\text{m}^2$ .

Les images montrent une nouvelle fois que les microgels sont parfaitement organisés selon un arrangement hexagonal. En présence de sel, des points plus lumineux sont observés et correspondent à la présence de cristaux de sel (Figure S5 Annexe 4). Comme précédemment, les

distances centre-à-centre peuvent être mesurées pour chacun des dépôts et comparées à celles calculées à partir des isothermes de compression en ayant préalablement vérifié que la conservation du volume lors du dépôt et séchage sur le substrat solide s'applique aussi pour ce lot de microgels (Figure S8 Annexe 4). Le Tableau 3.10 met en évidence qu'aucune différence n'est observée entre les microgels chargés en présence de sel ou non et à pH 3 et les microgels neutres à pH 6, confirmant l'absence de contribution électrostatique sur l'arrangement des microgels.

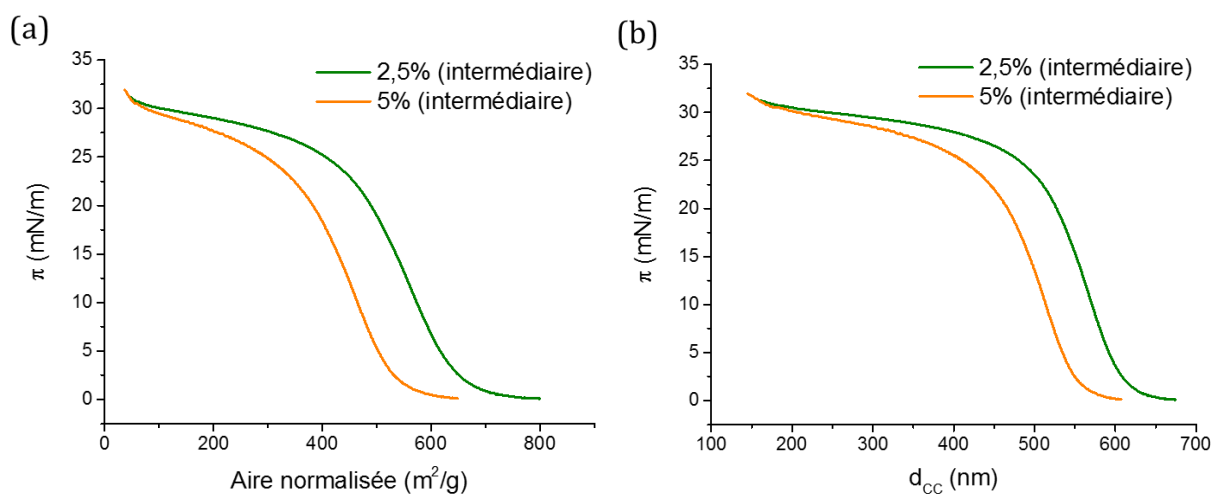
**Tableau 3.10** : Récapitulatif des distances centre-à-centre ( $\mu\text{m}$ ) mesurées à partir des images AFM après transfert sur un substrat solide en silicium à différentes pressions de surface

Pression de surface (mN/m)	pNIPAM-AA 2,5% <sub>mol</sub> BIS			pNIPAM 2,5% <sub>mol</sub> BIS
	pH 6 eau pure	pH 6 0.01 M NaCl	pH 3	pH 6 eau pure
0.5	1.77 $\pm 0.07$	1.71 $\pm 0.08$	1.8 $\pm 0.07$	1.65 $\pm 0.05$
23	1.39 $\pm 0.05$	1.54 $\pm 0.05$	1.35 $\pm 0.09$	1.34 $\pm 0.06$
27	1.21 $\pm 0.03$	-	1.15 $\pm 0.03$	1.19 $\pm 0.04$
29	1.04 $\pm 0.02$	1.09 $\pm 0.05$	-	1.07 $\pm 0.02$
30	0.86 $\pm 0.04$	0.88 $\pm 0.08$	0.72 $\pm 0.05$	0.79 $\pm 0.05$
33	0.61 $\pm 0.03$	-	-	0.54 $\pm 0.03$

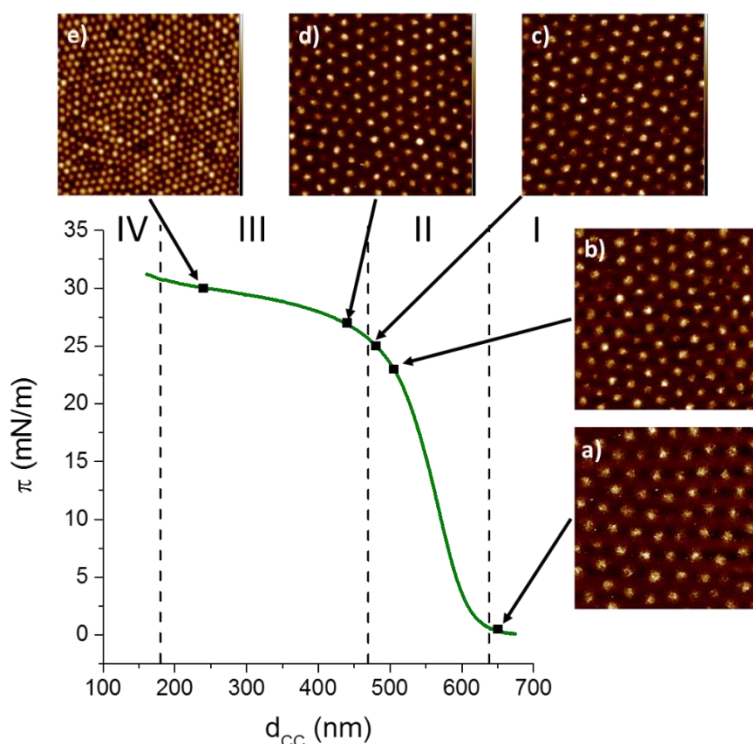
## ii. Effet de la taille des microgels

Sachant que la taille des microgels a un rôle important sur l'état de floculation des émulsions [33], le comportement de microgels de taille intermédiaire ( $d_H^{25^\circ\text{C}} \approx 255 \text{ nm}$ ) est étudié. Les isothermes de Langmuir sont représentées sur la Figure 3.38 pour des microgels de taille intermédiaire à deux taux de réticulation (2,5% et 5%), en fonction de l'aire normalisée ou de la distance centre-à-centre calculée à partir de l'équation 3.4. Comme pour les microgels de grande taille, il a été vérifié dans cette étude que les valeurs de  $d_{cc}$  calculées à partir des isothermes et celles mesurées à partir des images AFM sont similaires (Figure S9 Annexe 5). L'isotherme de compression des microgels de taille intermédiaire à 2,5% en réticulant à l'interface air/eau est représentée sur la Figure 3.39. Les lignes en pointillés délimitent différentes régions de l'isotherme pour lesquelles l'arrangement des microgels est analysé par AFM par dépôt sur un substrat solide

à différentes pressions. Les profils de hauteur obtenus par AFM sont également reportés pour différentes pressions (Figure S10 Annexe 5). Les images AFM correspondant au dépôt des microgels de taille intermédiaire à 5% en réticulant sont reportées dans la Figure S11 (Annexe 5).



**Figure 3.38 :** Evolution de la pression de surface en fonction de (a) l'aire normalisée et (b) la distance centre-à-centre pour des microgels de taille intermédiaire à deux taux de réticulation (2,5% : vert et 5% orange).



**Figure 3.39 :** Isotherme de compression des microgels de taille intermédiaire à 2,5% en réticulant. Les lignes pointillées délimitent les trois domaines de phase de l'isotherme. Les images AFM correspondant aux dépôts des films sur substrat solide à (a) 0,5 mN/m, (b) 23 mN/m, (c) 25 mN/m, (d) 27 mN/m et (e) 30 mN/m. La taille des images est  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

Contrairement aux microgels de grande taille au même taux de réticulation, seulement quatre domaines sont observés. A faible pression (0,5 mN/m), les microgels se comportent comme une phase gazeuse sans interaction entre les particules. Les microgels sont très aplatis avec une épaisseur de film inférieure à 4 nm, soit environ 6 fois moins que les microgels de grande taille. De plus, les microgels sont très déformés à l'interface avec une distance centre-à-centre d'environ 650 nm, 2,6 fois supérieure à leur diamètre hydrodynamique en solution (Tableau 3.12). Là encore les microgels de plus petite taille sont plus étalés relativement à leur diamètre hydrodynamique que les microgels de grande taille. Lorsque la compression continue, une forte augmentation de la pression de surface est observée (domaine II) avec une diminution du paramètre de maille du réseau hexagonal 2D, comme pour les microgels de grande taille. Un plateau est ensuite atteint (domaine III) sur une grande gamme de distances. Tout au long du plateau, les microgels sont organisés selon un arrangement hexagonal dense formant une monocouche continue pouvant être comprimée jusqu'à une pression d'environ 31 mN/m correspondant à une  $d_{cc}$  de l'ordre du diamètre hydrodynamique des microgels en solution à l'état gonflé. Dans ce domaine, il n'y a pas de coexistence mais une diminution progressive de la distance entre microgels. L'épaisseur du film maximale atteinte à sec n'est que de 6 nm contre 40 nm pour des microgels de grande taille. Il semble ainsi que les microgels de plus petite taille se comportent comme des microgels très déformables et compressibles. Il faut noter qu'en raison du protocole de synthèse, il est connu que les microgels de plus petite taille possède une distribution plus homogène du réticulant *i.e.* un gradient de réticulation moins prononcé et donc un gradient de compressibilité à la fois du cœur et de l'écorce plus important. De plus, contrairement aux microgels de grande taille, aucun domaine V, ni aucune coexistence de phase dans le domaine III ne sont observés. En réalité, il est possible que le domaine V existe également pour ce type de microgels mais en raison des dimensions de la cuve utilisée, il n'a pas été possible de comprimer en une seule fois les microgels à une pression supérieure à 30 mN/m. Pour les microgels de grande taille, la transition du domaine IV au domaine V est assimilée à une région dans laquelle les cœurs rigides ne peuvent plus être comprimés et se comportent comme des sphères dures. Cette transition n'étant pas visible pour les microgels de plus petite taille, cela confirme l'hypothèse d'une distribution homogène du réticulant et d'une morphologie « cœur-écorce » très peu marquée de ces microgels (faible gradient de réticulation). Ces résultats sont en accord avec une récente étude menée par Scheidegger *et al.* sur des microgels de pNIPAM-AA de grande et plus petite taille dans laquelle un long plateau est également observé et justifié par la présence d'interactions stériques répulsives entre les microgels qui se comportent comme des sphères molles entièrement déformables [21].

Comme pour les microgels de grande taille, la pression de surface dans le domaine II commence à augmenter à des plus grandes distances pour les microgels les moins réticulés. De plus, la longueur du plateau est une nouvelle fois d'autant plus grande que les microgels sont moins

réticulés, même si ce comportement est beaucoup moins marqué que pour les microgels de grande taille.

**Tableau 3.12** : Récapitulatif des distances centre-à-centre (nm) mesurées à partir des images AFM après transfert sur un substrat solide en silicium à différentes pressions de surface.

Pression de surface (mN/m)	pNIPAM intermédiaires		pNIPAM grands	
	2,5%	5%	2,5%	5%
0.5	650 ±20	575 ±32	1650 ±50	1390 ±50
23	505 ±35	450 ±13	1340 ±60	1090 ±30 550 ±30
25	480 ±23	-	-	-
27	440 ±33	-	1070 ±20	1090 ±30 550 ±30
30	240 ±10	-	790 ±50	600 ±30

### 3.4.5 Discussion

Pour des microgels neutres de pNIPAM à différents taux de réticulation, les isothermes de Langmuir présentent des différences (Figures 3.28 et 3.29) particulièrement si l'on regarde l'évolution de la pression de surface en fonction de la distance centre-à-centre. Pour tous les microgels, le domaine I correspond bien à des valeurs de pression nulles, les microgels n'étant pas en contact les uns avec les autres. Dès que la pression commence à augmenter (domaine II), les images AFM montrent que les microgels s'organisent selon un arrangement hexagonal compact avec un paramètre de maille bien plus grand que leur diamètre hydrodynamique en solution : les microgels sont très déformés et s'aplatissent à l'interface. Plus les microgels sont déformables *i.e.* moins ils sont réticulés, plus ils sont étalés à l'interface et plus la  $d_{cc}$  pour laquelle la pression commence à augmenter est grande (extension dans le sens latéral). Cette augmentation continue de la pression de surface dans le domaine II est due à l'interpénétration des chaînes pendantes constituant l'écorce des microgels. Tout au long de ce domaine, les microgels sont capables de se déformer, diminuant la distance centre-à-centre entre microgels tout en conservant un arrangement hexagonal malgré la compression et cela jusqu'au début du domaine III. A partir du domaine III, des différences sont observables entre les microgels les moins réticulés (1,5% et 2,5%

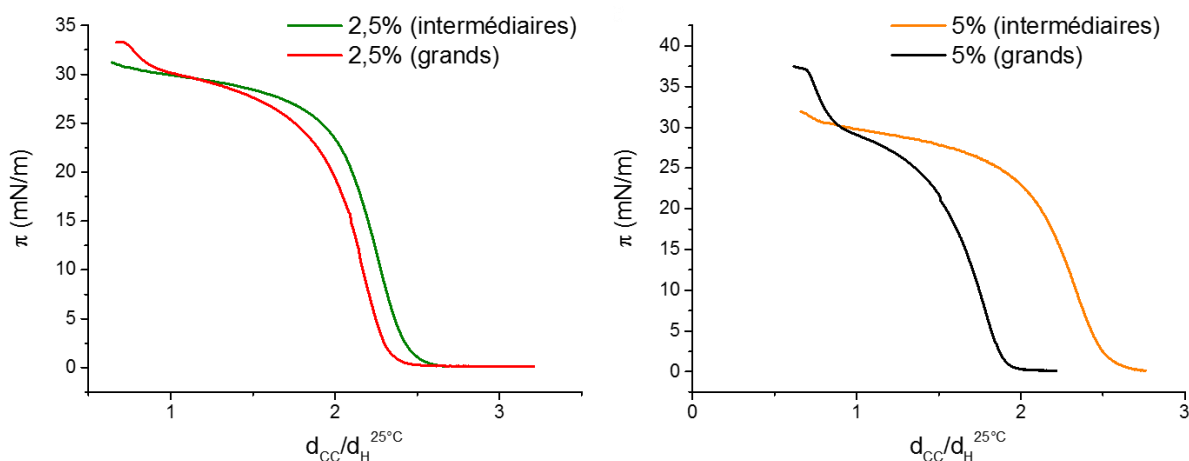
en BIS) et les plus réticulés (5% en BIS). Pour les microgels les moins réticulés, le changement de pente de l'isotherme entre les domaines II et III s'effectue à des distances de 1300 nm pour les 2,5% et 2400 nm pour les 1% en réticulant. De récents travaux effectués par Rey *et al.* ont montré que pour des microgels de pNIPAM à 2,5% en réticulant, une coexistence de phase entre deux réseaux hexagonaux cristallins avec des paramètres de maille différents est observée dans le domaine III aussi bien à l'interface huile/eau [17] qu'à l'interface air/eau [77]. Cela est attribué à la coexistence entre un domaine où les cœurs des microgels sont au contact et un autre domaine où les écorces sont au contact. Dans notre cas, aucune coexistence de phase n'est observée ni pour les microgels à 1,5% ni pour ceux à 2,5% en BIS. Au contraire, les microgels deviennent de plus en plus compressibles : l'arrangement hexagonal est préservé tout en diminuant le paramètre de maille correspondant. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'interactions répulsives de type stérique, en accord avec de précédentes observations par Mugele *et al.* [23]. Cette présence d'une coexistence de phase pour les microgels à 2,5% dans de précédentes études peut également être expliquée par l'état de pureté des microgels étudiés. En effet, il a été montré que la présence d'impuretés solubles peut fortement perturber l'arrangement des particules et provoquer l'apparition de coexistence de phase ou de *clusters* [78].

Pour les microgels les plus déformables, la présence d'un plateau dans le domaine III indique que la densité de polymères adsorbés n'augmente que légèrement, signe d'une possible désorption des segments de microgels avec la compression. Aux fortes compressions, il est énergétiquement plus favorable pour les chaînes pendantes de se désorber que de continuer à s'interpénétrer. Pour les microgels les plus réticulés, à 5% en BIS, un réseau hexagonal à grand paramètre de maille correspondant aux contacts des écorces coexiste avec un autre arrangement hexagonal plus compact ( $d_{cc}$  plus petite) pour lequel les cœurs des microgels sont au contact. Cette coexistence de phase est due au caractère rigide des microgels les plus réticulés, les particules possédant un cœur plus rigide et moins de chaînes pendantes. En effet, comme reporté dans de précédentes études [17, 77, 79], en présence d'un cœur rigide, des interactions attractives capillaires peuvent exister entre les particules et être prédominantes sur les répulsions stériques entre chaînes pendantes. Ainsi, un réseau hexagonal compact caractéristique du contact « cœur-cœur » nucléé à l'intérieur du réseau hexagonal correspondant au contact « écorce-écorce » déjà existant. De plus, quel que soit le taux de réticulation, le plateau correspond à une pression d'environ 30 mN/m. Au-dessus de cette pression (domaine IV), les images AFM montrent que tous les microgels sont organisés selon un réseau hexagonal très dense, présentant parfois des *clusters* similaires à ceux observés pour des sphères dures. Cette nouvelle transition intervient à des distances supérieures au diamètre hydrodynamique des microgels à 40°C et proches du diamètre à 25°C en solution. Cela signifie que même dans cet arrangement le plus dense possible les microgels sont toujours déformés à l'interface liquide et ne peuvent pas être plus comprimés. Les microgels n'étant pas déshydratés lorsque la transition sphères dures intervient, ils possèdent ainsi un seuil d'incompressibilité.

Enfin, lors du collapse du film (domaine V), la pression atteinte est d'autant plus élevée que les microgels sont réticulés, reflétant le caractère rigide plus prononcés de ces particules.

➤ **Influence de la taille des microgels**

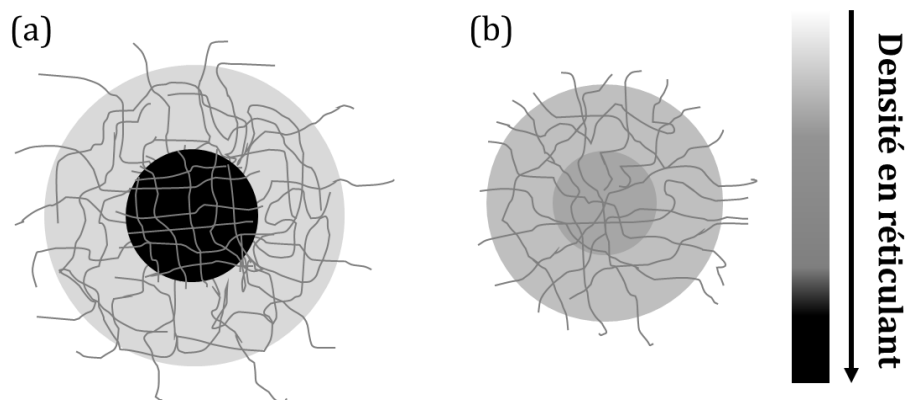
Afin de réellement étudier l'effet de la taille sur les isothermes de compression, l'évolution de la pression de surface en fonction de la distance centre-à-centre seule normalisée par le diamètre hydrodynamique des particules en solution à 25°C est tracée pour des microgels de grande taille et de taille intermédiaire à un même taux de réticulation (Figure 3.40). La même comparaison a été faite en normalisant non pas par le diamètre hydrodynamique à 25°C mais par le diamètre des particules à l'état collapsé (50°C). Les courbes obtenues (non montrées) sont les mêmes que pour la Figure 3.40, signe que ce comportement n'est pas lié au taux de gonflement des particules.



**Figure 3.40 :** Comparaison des isothermes de compression des microgels de taille intermédiaire et de grande taille à 2,5% en réticulant et 5% en réticulant, la distance centre-à-centre étant normalisée ou non par le diamètre hydrodynamique en solution à 25°C des microgels.

Le plateau atteint dans le domaine III est beaucoup plus long pour les microgels de taille intermédiaire que pour les grands. Ceci indique que les microgels de taille intermédiaire peuvent être compressés sur une gamme de distance plus grande. On peut alors modéliser les microgels de plus petite taille comme une particule sphérique réticulée de manière assez homogène avec un gradient de réticulation au sein du microgel beaucoup moins prononcé que pour les microgels de grande taille (Figure 3.41), permettant à tout le microgel de se comprimer et se déformer de la même façon. La longueur du plateau sur des longues distances correspondrait ainsi à une déformation progressive de l'ensemble du microgel pouvant subir des plus grandes compressions, contrairement aux microgels de grande taille dont la déformabilité est limitée par la déformation du cœur plus rigide.





**Figure 3.41 :** Représentation schématique de la morphologie des microgels (a) de grande taille et (b) de taille intermédiaire à 2,5% en réticulant. Les microgels de grande taille possèdent un cœur plus densément réticulé que les microgels de taille intermédiaire et un gradient de réticulation plus prononcé.

### ➤ Influence de la présence de charges

Les mêmes distances centre-à-centre sont globalement obtenues quel que soit l'état de charge des microgels montrant une nouvelle fois que la présence de charges n'a aucun impact sur l'arrangement des microgels à l'interface. Les distances centre-à-centre résultantes ne dépendent que de la pression de surface imposée. Ce non-effet de la présence des charges est en accord avec ce qui a déjà été observé à l'interface huile/eau à la surface d'une goutte. En effet, dans les émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM-AA, les microgels sont organisés selon un réseau hexagonal compact à la surface des gouttes et avec un paramètre de maille indépendant du nombre de charges, du pH ou des interactions électrostatiques (présence de sel) [39]. De même, Isa *et al.* ont montré l'absence de contribution électrostatique sur l'arrangement des microgels de pNIPAM-AA à l'interface huile/eau [20]. Ces observations indiquent que les répulsions électrostatiques ne sont pas opérantes ou n'ont aucun rôle sur la manière dont les particules interagissent entre elles à l'interface malgré leur différence de gonflement. L'élément qui gouverne l'adsorption de ces particules à l'interface est le caractère amphiphile du polymère et la capacité des microgels à se déformer à l'interface. Les interactions électrostatiques n'ayant aucun effet, il est alors possible de penser que les interactions prédominantes entre particules sont des interactions stériques apportées par la présence de chaînes pendantes à la surface des microgels.

Une autre manière de comprendre le non-effet des interactions électrostatiques est de regarder la portée des interactions électrostatiques à travers la longueur de Debye comparée à la distance centre-à-centre entre microgels pour chaque pression de l'isotherme. La longueur de Debye entourant la particule peut être calculée en connaissant la concentration en ions au sein du microgel, elle-même déterminée à partir du modèle d'Ohshima [47]. Connaissant la mobilité électrophorétique des microgels de pNIPAM-AA à pH 6 ( $-1,49 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ ), le modèle d'Ohshima permet de calculer la densité de charge volumique  $\rho$  (en  $\text{C}/\text{m}^3$ ) existant au sein du microgel qui est

égale à pH 6 à  $7 \cdot 10^5$  C/m<sup>3</sup>. Il est alors possible d'en déduire le nombre de charges par microgel  $N_{charges}$  selon l'équation :

$$N_{charges} = \frac{\rho * V_{gonflé}^{25°C}}{e_p} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

avec  $V_{gonflé}^{25°C}$  le volume d'un microgel de pNIPAM-AA à l'état gonflé et  $e_p$  la charge élémentaire égale à  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C. On considère que les microgels ont un volume assimilable à celui d'une sphère. Les isothermes de Langmuir ont permis de connaître l'évolution de la pression de surface en fonction de la distance centre-à-centre. Connaissant le nombre de microgel et l'aire de la cuve, il est possible de calculer une aire par microgel notée  $a$  pour chaque pression de surface donnée. En considérant pour chaque pression que la monocouche de microgels se situe dans un volume  $V$  égal à l'aire par microgel multiplié par une épaisseur de film  $e$  choisie arbitrairement à partir d'études précédentes [26, 27] comme égale à 500 nm, la concentration en ions dans cette couche d'épaisseur 500 nm (notée  $C$  et exprimée en ions/nm<sup>3</sup>) peut être calculée comme :

$$C = \frac{N_{charges}}{a * e} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

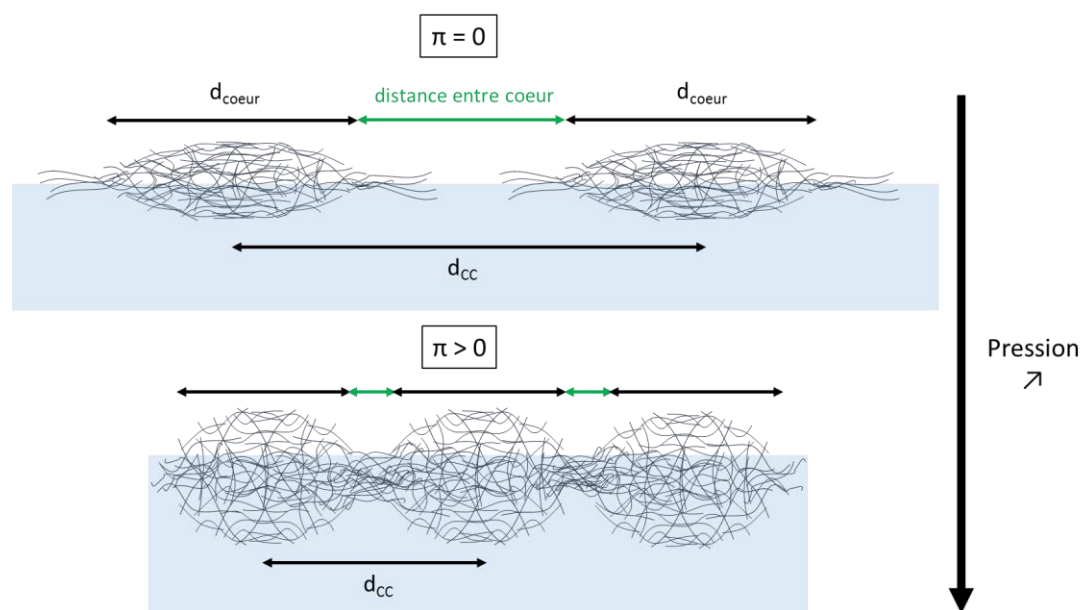
En transposant cette concentration en mol/L, il est possible d'estimer la longueur de Debye caractérisant la portée des interactions des charges présentes au sein de chaque particule grâce à l'équation :

$$\kappa^{-1} = \frac{0,3}{\sqrt{C \text{ (mol/L)}}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Nous sommes conscients qu'il ne s'agit que d'estimations grossières et que des calculs plus poussés seraient nécessaires, cependant le but ici est juste d'avoir des ordres de grandeurs et de permettre des comparaisons des distances caractéristiques.

Le Tableau 3.11 présente l'évolution de la longueur de Debye en fonction de la pression de surface déterminée à partir des distances centre-à-centre obtenues par les isothermes de compression. Cette dernière varie de 5 à environ 1,8 nm pour des pressions allant de 0,5 à 33 mN/m. Aux faibles pressions, les microgels sont très éloignés, la distance centre-à-centre entre deux microgels est très grande devant la longueur de Debye si bien qu'il n'y a pas d'interactions ressenties par les microgels. Lorsque la pression de surface est supérieure à 0, les microgels sont au contact grâce à leurs écorces capables de s'interpénétrer, puis lorsque la pression continue d'augmenter, les microgels se rapprochent les uns des autres (Figure 3.42) et la portée des interactions diminue ( $\kappa^{-1}$  plus faible) mais avec une distance séparant les cœurs de deux microgels voisins qui est toujours plus grande que  $\kappa^{-1}$  quelle que soit la pression appliquée (Tableau 3.11). On peut alors émettre l'hypothèse que le non-effet électrostatique sur les isothermes de compression

des microgels chargés provient d'un auto-écranage des particules, effet qui a été également observé sur les cinétiques d'adsorption.



**Figure 3.42** : Représentation schématique de l'organisation des microgels à l'interface avec l'augmentation de la pression de surface.

**Tableau 3.11** : Récapitulatif des longueurs de Debye et des distances entre microgels étalés en fonction de la pression de surface et des distances centre-à-centre entre microgels.

$\pi$ (mN/m)	$d_{cc}$ (nm)	Concentration en charge		$\kappa^{-1}$ (nm)	$d_{coeur}^*$ (nm)	Distance entre cœurs des microgels** (nm)
		(ions/nm <sup>3</sup> )	(mol/L)			
0.5	1770	2.10E-03	3.49E-03	5.08	1330	440
5	1600	2.57E-03	4.27E-03	4.59	-	-
10	1560	2.71E-03	4.49E-03	4.48	-	-
15	1490	2.97E-03	4.93E-03	4.27	-	-
23	1390	3.41E-03	5.66E-03	3.99	1180	210
27	1210	4.50E-03	7.47E-03	3.47	1065	145
29	1040	6.09E-03	1.01E-02	2.98	960	82
30	860	8.90E-03	1.48E-02	2.47	910	interpénétrés
33	610	1.77E-02	2.94E-02	1.75	-	-

\* le diamètre des cœurs  $d_{\text{cœur}}$  des microgels est déterminé à partir des profils de hauteur extraits des images AFM,

\*\*la distance entre cœurs de deux microgels étalés voisins est définie comme  $(d_{\text{cc}} - d_{\text{cœur}})$ .

### 3.4.6 Bilan

Dans cette partie, une étude systématique a été effectuée sur le comportement de microgels de pNIPAM possédant différentes structures (charges, réticulation, taille) sous compression à l'interface air/eau. L'arrangement des microgels à l'interface est directement observé par AFM grâce à un transfert des films de microgels sur un substrat solide en silicium. Les différents résultats confirment que les microgels sont capables de se déformer à une interface liquide en adoptant une conformation très étendue et aplatie aux faibles pressions puis un arrangement plus compact avec une monocouche d'épaisseur qui augmente avec la compression. En effet, la pression commence à augmenter pour des distances bien supérieures au diamètre hydrodynamique des particules en solution signe que les microgels commencent à interagir les uns avec les autres. Ils adoptent alors une conformation en monocouche selon un arrangement hexagonal compact dont le paramètre de maille ( $d_{\text{cc}}$ ) diminue avec la compression. La très bonne corrélation entre les valeurs de  $d_{\text{cc}}$  mesurées par AFM sur les substrats solides et les valeurs calculées à partir des isothermes de Langmuir selon l'équation 3.4 témoignent de la très bonne réplique de la configuration des microgels à l'interface air/eau lors du transfert.

En étudiant différentes familles de microgels, l'influence des paramètres structuraux tels que la présence de charge, le taux de réticulation ou encore la taille des microgels a été mise en évidence. Tout d'abord, il a été montré que la présence de co-monomères chargés d'acide acrylique n'a aucune influence sur l'arrangement des microgels à l'interface et ce, quel que soit le pH ou la force ionique, en accord avec ce qui a été observé précédemment dans les émulsions [39]. A l'inverse, la déformabilité des microgels et donc leur taux de réticulation joue un rôle primordial sur l'organisation des microgels aux interfaces. Aux faibles compressions, les microgels sont d'autant plus étalés qu'ils sont faiblement réticulés. Pour de plus fortes compressions, les microgels les moins réticulés forment une monocouche organisée selon un réseau régulier hexagonal compact quel que soit l'état de compression. Cela n'est pas le cas pour les microgels les plus réticulés (5% en BIS), qui eux, présentent tout au long du plateau une coexistence de phase entre deux réseaux hexagonaux à deux paramètres de maille différents : un réseau possédant une plus grande  $d_{\text{cc}}$  correspondant au contact entre les écorces de microgels voisins et un réseau hexagonal plus compact avec un paramètre de maille plus petit et qui correspond cette fois-ci au contact « cœur-cœur » des microgels. Il a été proposé que cette coexistence est causée par la présence d'interactions capillaires attractives dues à la rigidité des cœurs des microgels. Enfin, une fois l'extrémité du plateau atteinte, une nouvelle transition est observée, pour les microgels de grande taille, quel que soit le taux de réticulation des microgels. Cette région appelée domaine IV

correspond à une transition de type sphères dures pour laquelle les cœurs plus rigides des microgels ne peuvent plus être comprimés et se comportent alors comme des sphères dures, provoquant ensuite un collapse du film de microgels dans le domaine V. La conservation du volume à l'état contracté (50°C) illustré dans cette étude indique que les microgels subissent cette transition sans aucune déshydratation des chaînes de polymère. Cependant, pour des microgels de plus petite taille, le comportement en compression est quelque peu différent. En raison de leur structure plus homogène, les microgels de taille intermédiaire ne présentent pas une structure « cœur-écorce » aussi marquée que les microgels de grande taille. Un plus long plateau est observé dans le domaine III en accord avec le fait que ces microgels sont capables de subir de plus grandes compressions et de se déformer latéralement tout en conservant un arrangement hexagonal régulier. De plus, aucune transition de type sphères dures n'est observée pour les microgels de taille intermédiaire dans la gamme de compression accessible, indiquant que les microgels ont un cœur beaucoup moins rigide et plus déformable que ceux des microgels de grande taille.

Ainsi, la structure et particulièrement la morphologie des microgels sont des paramètres clés qui affectent considérablement l'arrangement des microgels aux interfaces liquides. En modulant ces paramètres, il est alors possible de modifier l'organisation des microgels aux interfaces modèles. La morphologie affecte également les propriétés des émulsions. Il est maintenant intéressant de relier la structure des microgels et leur arrangement aux interfaces aux propriétés mécaniques de ces interfaces.

### 3.5 Etude des propriétés mécaniques des interfaces modèles

Afin de mieux comprendre les différentes conformations adoptées par les microgels, il est important d'étudier l'élasticité de surface conférée par les microgels adsorbés à l'interface. Pour cela, les propriétés mécaniques d'interfaces modèles de type air/eau sont étudiées à l'aide de différentes techniques. Tout d'abord, les cinétiques d'adsorption spontanée des microgels déterminées précédemment *i.e.* l'évolution de la tension de surface et donc de la pression de surface en fonction du temps, permettent de déterminer les propriétés viscoélastiques de l'interface en fonction du temps par la méthode de la goutte oscillante également appelée rhéologie dilatationnelle (ou dilationnelle) interfaciale. De plus, grâce aux isothermes de compression, une mesure de module de compression peut être déterminée pour chaque pression imposée et donc pour chaque conformation des microgels. Enfin, la rhéologie interfaciale à pression fixée nous permettra de déterminer les modules viscoélastiques de cisaillement  $G'$  et  $G''$  de l'interface pour une pression donnée. Ces différentes études seront dans un premier temps effectuées sur des microgels de grande taille à différents taux de réticulation. La même systématique sera ensuite appliquée à des microgels chargés de pNIPAM-AA et à des microgels de taille intermédiaires (à

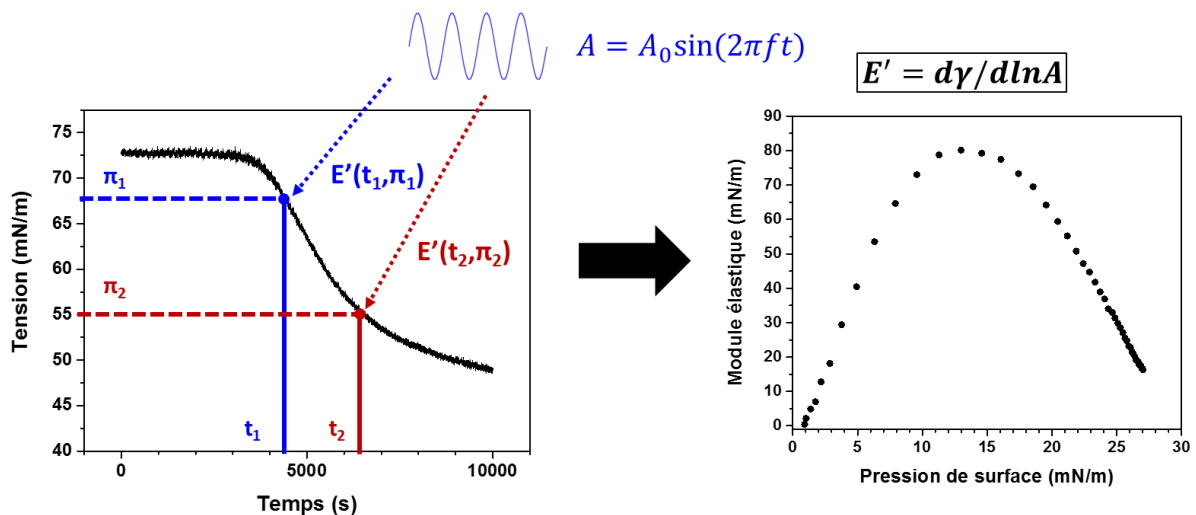
2,5% et 5% en réticulant) afin de mettre en évidence le rôle de la structure des microgels sur les propriétés mécaniques des interfaces.

### 3.5.1 Rhéologie dilatationnelle

Les cinétiques d'adsorption déterminées par la méthode de la goutte pendante permettent de connaître l'évolution de la tension de surface et respectivement de la pression de surface en fonction du temps. A un instant  $t$  donné, le comportement mécanique de l'interface peut être étudié en appliquant une variation sinusoïdale de la surface  $A$  de la goutte formée. Chaque variation d'aire correspond à un temps  $t$  et à une valeur de tension  $\gamma(t)$  à partir desquels une élasticité dilatationnelle notée  $E^*(t, \gamma)$  peut être mesurée à partir de l'équation suivante [80] :

$$E^* = \frac{d\gamma^*}{d\ln A^*} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Sachant que chaque valeur de tension  $\gamma(t)$  correspond à une valeur de pression de surface  $\pi(t) = \gamma_0 - \gamma(t)$ , il est alors possible de suivre l'évolution du module élastique  $E'$  (correspondant à la composante en phase de  $E^*$ ) en fonction de la pression de surface (Figure 3.43).

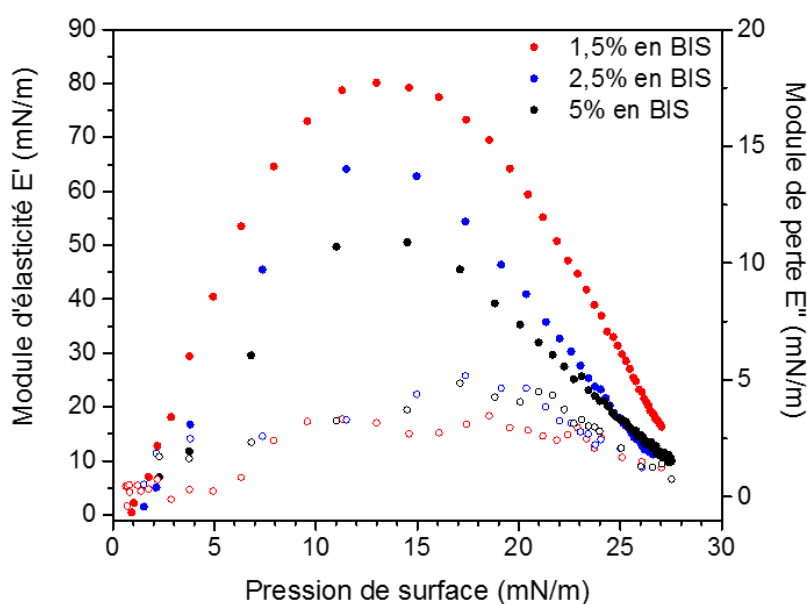


**Figure 3.43 :** Schéma de principe des mesures d'élasticité dilatationnelle en fonction de la pression de surface par la méthode de la goutte en oscillation.

Dans les résultats qui suivent, la période des oscillations est fixée à 10 s et une variation de 5% de l'aire de la goutte est imposée durant cette période puis reproduite sur une durée de 10 000 s. Cette valeur de 5% de la déformation de la surface de la goutte a été fixée de manière à rester dans le domaine linéaire *i.e.* pas d'évolution de l'élasticité de surface avec la variation de surface imposée (tests à 1%, 2%, 5% et 10%). De plus, les différents lots de microgels ayant des cinétiques d'adsorption différentes, les concentrations en microgels diffèrent selon chaque lot et sont choisies de manière à avoir un temps de demi-adsorption assez long (supérieur à 100 s) comparé à la durée des oscillations. Toutefois, pour un même échantillon, des tests à différentes concentrations

(cinétiques plus ou moins longues) ont été effectuées afin de vérifier que le module élastique ne dépend pas de la concentration en microgels.

Dans un premier temps, l'effet de la réticulation sur l'élasticité de surface est étudié pour les microgels de pNIPAM neutres de grande taille à 1,5%, 2,5% et 5% en réticulant. Quel que soit le taux de réticulation, le film de microgels adsorbé à l'interface air/eau de la goutte se comporte comme un solide élastique, le module élastique  $E'$  étant à chaque fois supérieur au module de perte  $E''$  (Figure 3.44) en accord avec ce qui a été observé dans la littérature [27, 81]. L'évolution du module élastique (et du module de perte à moindre mesure) en fonction de la pression de surface adopte une allure de courbe en cloche qui passe par un maximum noté  $E'_{\max}$  (entre 10 et 15 mN/m) avant de diminuer. La Figure 3.44 montre que, pour une pression donnée, le module élastique augmente lorsque le taux de réticulation diminue avec des valeurs de  $E'_{\max}$  respectivement égales à 80, 65 et 50 mN/m pour les microgels à 1,5%, 2,5% et 5% en réticulant. Notons que le module de perte  $E''$  dépend très peu du taux de réticulation. Ces comportements seront discutés par la suite dans la partie discussion.



**Figure 3.44 :** Evolution du module élastique dilatonnel  $E'$  (rond plein) et du module de perte  $E''$  (rond vide) en fonction de la pression de surface pour des microgels de pNIPAM de grande taille à différents taux de réticulation (1,5% rouge, 2,5% bleu et 5% noir).

### ➤ Discussion sur l'origine de l'élasticité 2D

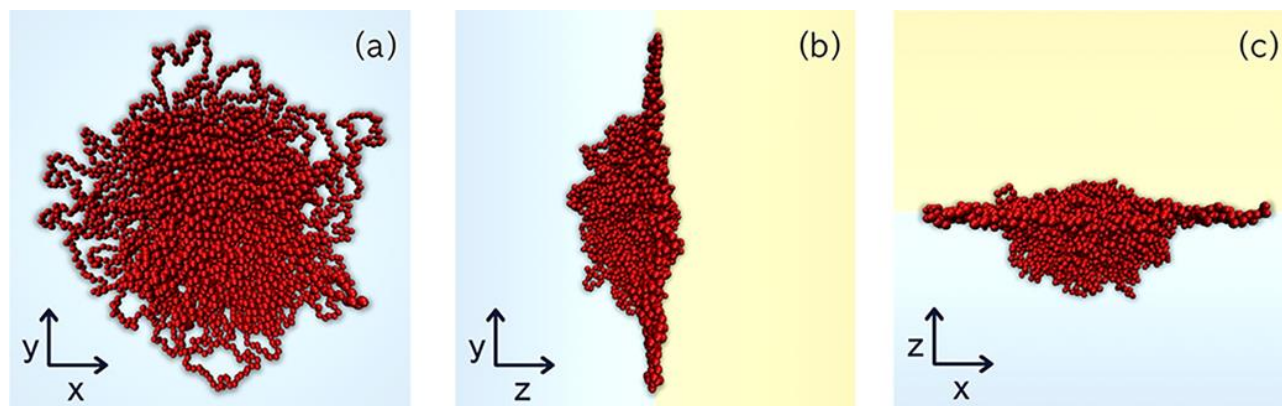
Les premières mesures d'élasticité dynamique dilatationnelle aussi bien à des interfaces huile/eau que air/eau ont montré que la valeur du module élastique est un à deux ordres de grandeur plus faibles que les valeurs généralement déterminées pour des nanoparticules solides [7, 27, 81, 82] ou que la valeur du seuil de plasticité surfacique déterminée pour des émulsions de Pickering stabilisées par des particules indéformables de silice [83]. Ici  $E'_{\max}$  est proche du module

élastique déterminé précédemment par Noskov *et al.* pour des solutions d'homopolymères de pNIPAM [84]. De façon consensuelle dans la littérature, il est considéré que cette élasticité de surface est une conséquence directe de la structure des microgels à savoir un cœur dense et rigide entouré d'une écorce souple et peu rigide constituée de chaînes pendantes. De récentes études dans la littérature se sont intéressées aux propriétés mécaniques (module d'Young) du microgel seul, à une échelle locale, à l'aide de technique telles que la DLS, la diffraction de neutrons aux petits angles ou encore la microscopie à force atomique soit par nano indentation ou par cartographie *peak force* appelé « *PeakForce Nanomechanical Mapping* » notée PF-QNM en anglais [85-87]. Aufderhorst *et al.* ont notamment mis en évidence la distribution radiale des propriétés mécaniques au sein de la particule, en mesurant l'élasticité de la couronne et du cœur indépendamment l'une de l'autre [86]. Ils ont ainsi identifié deux régions participant à l'élasticité de la particule : (1) le cœur avec un module d'Young compris entre 17 et 48 kPa, d'autant plus important que le taux de réticulation augmente, en accord avec une densification du cœur lorsque la quantité en réticulant augmente, (2) l'écorce ou couronne, avec un module d'Young plus faible d'environ 3-40 kPa suivant la réticulation, montrant le caractère beaucoup plus souple et déformable de l'écorce. Pour des taux en réticulant très élevés, le module d'Young de la particule n'évolue plus, montrant une plus faible hétérogénéité dans la particule, attribuée à la présence d'un cœur beaucoup plus dense avec très peu de chaînes pendantes autour. A partir de ces différentes études, l'hypothèse a été émise que, pour les microgels de pNIPAM, l'élasticité de surface apportée par la couche de polymères adsorbés résulte de l'interaction entre les chaînes pendantes constituant l'écorce des microgels.

En effet, Pinaud *et al.* ont étudié l'évolution du module dilatationnel élastique de microgels de pNIPAM en fonction de la pression de surface à l'interface dodécane/eau [22]. En accord avec nos résultats, le module élastique passe par un maximum à environ 55 mN/m avant de diminuer avec l'augmentation de la pression de surface. Ces différents résultats coïncident avec des résultats antérieurs obtenus par Noskov *et al.* sur des solutions d'homopolymères de pNIPAM à l'interface air/eau [84]. A partir de ces données, Noskov *et al.* ont alors montré que les théories obtenues sur les propriétés dynamiques de surface de polymères linéaires flexibles [88] peuvent s'appliquer au cas des dispersions de microgels afin d'expliquer l'allure de courbe en cloche obtenue. La présence d'un maximum d'élasticité peut s'expliquer par un changement de conformation des segments hydrophobes de microgels de pNIPAM constituant l'écorce, passant d'une région proximale (surface de la couche de polymères) à une région dite distale (Figure 3.45). Au début de l'adsorption, les chaînes pendantes s'organisent parallèlement à la surface et commencent à s'interpénétrer provoquant une augmentation de l'élasticité de surface  $E'$ . Une augmentation de la concentration en particules ou réciproquement de la pression de surface provoque une contraction des chaînes dans la région distale de la couche de polymères. Une relaxation des contraintes peut alors exister en raison d'un échange de conformation des segments de polymères, pouvant se désorber de la surface (région proximale) et former des boucles dans la région distale [89]. La



contribution élastique des boucles étant moins importante que celle des segments adsorbés à la surface, il en résulte alors une diminution du module élastique. Plus récemment, de nombreuses études théoriques ont confirmé l'importance de la zone distale (partie non adsorbée) à l'aide de simulations théoriques permettant de représenter en détail la particule seule et ses propriétés d'étalement et de gonflement à l'interface pour différentes structures internes et taux de réticulation [90-93]. Ninarello *et al.* ont notamment mis au point un modèle tenant compte du profil de densité de la particule en fonction de la quantité en réticulant et pouvant contrôler le caractère cœur-écorce quelle que soit la taille du microgel [94].



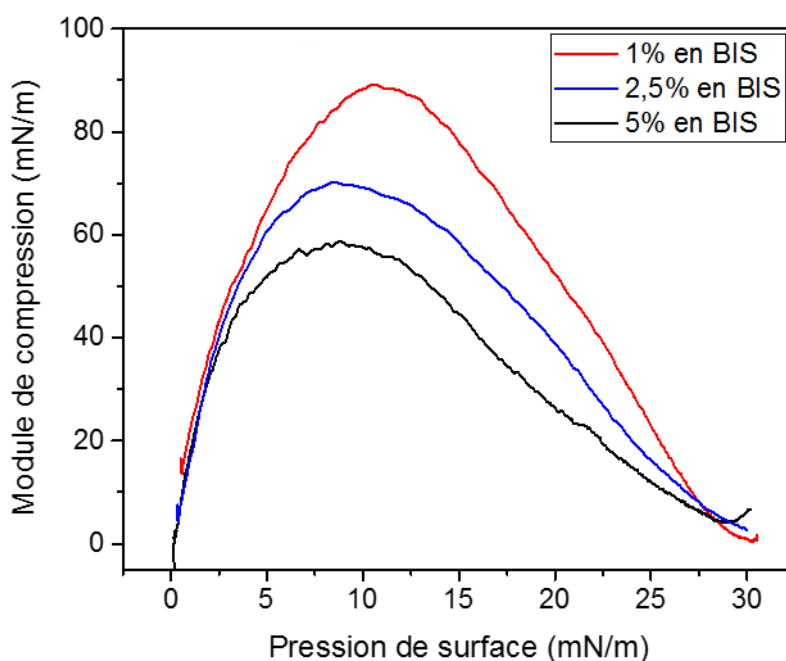
**Figure 3.45 :** Images de simulation d'un microgel à l'interface huile/eau selon 3 plans d'observation : (a) vue de haut : le microgel est étalé à l'interface avec une conformation de type « œuf au plat », (b et c) vues de côté : le microgel est étendu à l'interface et protubère dans la sous-phase.  $z < 0$  correspond à la région aqueuse, et  $z > 0$  correspond à la phase huileuse. Extrait de [93].

Ainsi, l'élasticité de surface mesurée résulte de la capacité des chaînes constituant l'écorce à s'interpénétrer et se réorganiser sous l'effet de la compression. Puisque la couche de chaînes pendantes diminue au profit d'un cœur plus dense et plus rigide lorsque le taux en réticulant au sein de la particule augmente, on peut conclure que la diminution du module élastique liée à ce paramètre provient d'une plus faible densité de chaînes capables de s'interpénétrer à l'interface.

### 3.5.2 Elasticité de compression

Les isothermes de Langmuir ont montré que les microgels sont capables de s'organiser de manière homogène selon un arrangement hexagonal et ce sur une large gamme de surface *i.e.* de compression. Cela résulte de leur capacité à s'étaler à l'interface afin d'adapter leur conformation au paramètre de maille imposé, capacité régie par l'élasticité de la particule seule. Afin de mieux comprendre la conformation adoptée par les microgels dans les domaines I à III de l'isotherme, une élasticité de surface peut être mesurée pour chaque pression de surface à partir du module de compression  $E_G$  défini comme  $E_G = -d\pi/d\ln A$  déterminé à partir des isothermes de compression [22, 95]. La Figure 3.46 reporte l'évolution du module de compression en fonction de la pression

de surface pour des microgels de pNIPAM neutres de grande taille à différents taux de réticulation. Comme le module d'élasticité dilatationnelle, le module de compression passe par un maximum avant de diminuer. Ce maximum de pression est atteint pour des pressions comprises entre 9 et 13 mN/m et se situe au milieu du domaine II de l'isotherme. Il est une nouvelle fois d'autant plus important que le taux de réticulation diminue.



**Figure 3.46 :** Evolution du module de compression  $E_G$  en fonction de la pression de surface pour des microgels de pNIPAM neutres de grande taille à différents taux de réticulation

A partir des résultats précédents et en accord avec une étude antérieure de Pinaud *et al.* [22], l'évolution du module de compression est très similaire à celle du module élastique mesuré en adsorption spontanée par rhéologie dilatationnelle. De plus, grâce aux dépôts effectués pour chaque pression et analysés par AFM, il est possible de connaître la conformation réelle des microgels pour chaque pression de surface et donc de suivre l'évolution de l'élasticité avec la conformation des microgels. Aux faibles pressions, les microgels ne sont pas au contact et se comportent comme un gaz de particules, résultant en une élasticité nulle (domaine I de l'isotherme). Le module de compression augmente ensuite rapidement avec l'augmentation de la pression de surface : cette augmentation de l'élasticité résulte du début de percolation du réseau constitué par les chaînes pendantes des microgels constituant l'écorce (début du domaine II). Le maximum d'élasticité de compression est atteint pour des pressions correspondant au milieu de l'isotherme du domaine II et pour des distances centre-à-centre respectivement égales à 1700, 1550 et 1200 nm pour les microgels à 1%, 2,5% et 5% en réticulant, soit des distances très supérieures au diamètre hydrodynamique des particules en solution. A ces distances, les microgels sont étalés à l'interface et les écorces au contact et interpénétrées. Il semblerait ensuite que les segments de polymère constituant l'écorce commencent à se désorber de l'interface avant que les

cœurs ne soient au contact, une diminution du module  $E_G$  étant observé pour des pressions correspondant à des distances centre-à-centre bien supérieures au diamètre à l'état contracté des particules. Ceci est en accord avec l'augmentation de l'épaisseur des films avec la pression de surface observée sur les dépôts AFM des films de microgels. Cette réorganisation a été observée par Geisel *et al.* sur des « *hollow microgels* », microgels constitués d'une écorce en pNIPAM et d'un cœur vide (le cœur en silice initialement présent ayant été dissous) pour des pressions de surfaces inférieures à 30 mN/m [96]. Des résultats similaires ont été également obtenus sur des systèmes à base de protéines. Murphy *et al.* ont mis en évidence une diminution du module élastique avec une augmentation de la pression de surface pour des microgels de  $\beta$ -lactoglobuline adsorbés à l'interface air/eau [72]. De même, Zou *et al.* ont observé ce même phénomène pour des couches étendus de protéines de maïs à l'interface air/eau [97]. Selon les auteurs, la diminution de l'élasticité aux hautes pressions est liée au collapse du film de particules.

De plus, l'augmentation du module de compression lorsque le taux de réticulation diminue signifie que la densité de chaînes étendues et interpénétrées est d'autant plus importante que le microgel est déformable, en accord avec tout ce qui a été observé précédemment. Plus récemment, Rey *et al.* ont montré que les mécanismes de relaxation changent lorsque la concentration en réticulant augmente *i.e.* lorsque les particules deviennent plus rigides [17]. Contrairement à nous, dans leur cas, le maximum d'élasticité correspond, pour les microgels les plus réticulés, à une transition de phase du premier ordre entre deux phases cristallines caractérisées chacune par une distance entre particules correspondant respectivement à la distance cœur-cœur et à la distance de contact entre les écorces.

### 3.5.3 Rhéologie interfaciale de cisaillement à pression fixée

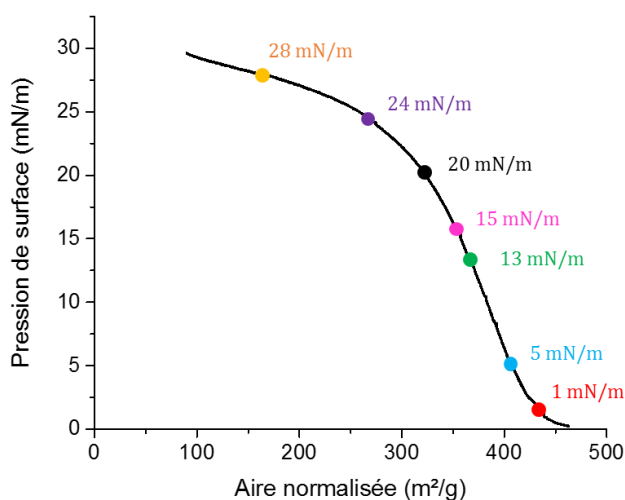
Les différentes techniques utilisées précédemment ont permis de déterminer la morphologie des microgels (MET et AFM), leur arrangement à une pression fixée (Langmuir et AFM) et leur adsorption spontanée (goutte pendante). Cependant, ces méthodes ne permettent pas de connaître le comportement mécanique de l'interface dans un état stationnaire. La méthode de la goutte pendante oscillante ne permet pas de contrôler la pression de surface à laquelle les microgels s'adsorbent, les modules sont alors mesurés en subissant cette pression de surface et non pas en la contrôlant. Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer les paramètres viscoélastiques de l'interface à une pression donnée en régime stationnaire. C'est pourquoi nous avons utilisé une technique combinant une cuve de Langmuir pour fixer la pression de surface et un dispositif rhéologique interfacial permettant de mesurer les modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  à une pression choisie [99-102] à l'interface air/eau. Ce travail a été effectué en collaboration avec Jan Vermant et les expériences ont été réalisées à l'ETH Zürich dans le laboratoire « Soft Materials » dirigé par Jan Vermant en bénéficiant d'une aide financière de l'EUSMI. Les protocoles

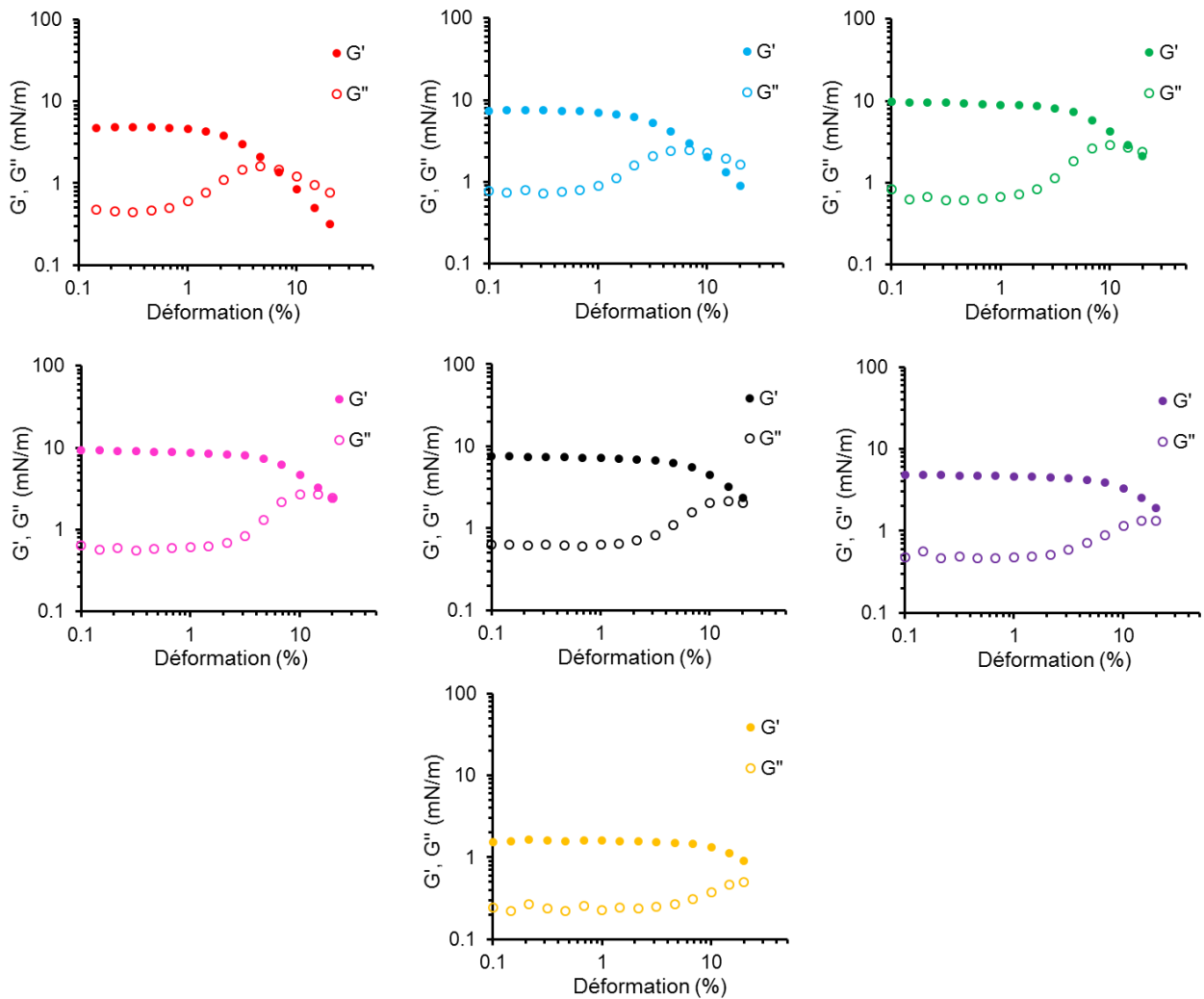
utilisés sont explicités en détail dans le Chapitre 2. Pour des raisons de temps, ces expériences de rhéologie interfaciale à pression fixée n'ont été effectuées que sur des microgels neutres de pNIPAM de grande taille à 1,5% et 5% en réticulant.

### *i. Balayage en amplitude à pression fixée*

Pour chaque système, le domaine de réponse linéaire est déterminé en effectuant des balayages en amplitude (de 0,1% à 20% en déformation) pour différentes pressions de surface (de 1 à 28 mN/m) à une fréquence de 0,1 Hz pour être au plus proche des conditions utilisées en goutte oscillante. D'autres tests ont été effectués sur une plus grande gamme de déformation (de 0,01% à 50%) afin de mesurer l'évolution de  $G'$  et  $G''$  à des déformations inférieures à 0,1% et supérieures à 20%. Cependant, ce balayage en déformation s'est avéré limité aux plus basses pressions par la précision de mesure de l'appareil et aux plus hautes pressions par la rigidité de la monocouche de polymères qui ne résiste pas aux plus fortes déformations. L'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  a ainsi été enregistrée en fonction de l'amplitude de déformation allant de 0,1% à 20% pour chaque pression de surface choisie. Lors de chaque mesure rhéologique, la pression de surface est d'abord équilibrée pendant 15 min avant mesure puis maintenue constante grâce au système d'asservissement de la balance de Langmuir.

Avant d'effectuer les mesures rhéologiques, il a été vérifié que les isothermes de Langmuir obtenues avec ce dispositif sont similaires à celles obtenues avec la cuve de Langmuir utilisée au CRPP. Les mêmes isothermes sont obtenues pour chaque système avec des distances comparables délimitant les domaines I, II et III décrit précédemment. Cependant, les dimensions de la cuve de Langmuir utilisée (aire compressible de 540 cm<sup>2</sup>) n'ont pas permis de balayer les plus hautes pressions ( $\pi_{\max} = 28$  mN/m) *i.e.* les domaines IV et V de l'isotherme. La Figure 3.47 reporte l'isotherme obtenue pour des microgels de pNIPAM neutres à 1,5% en réticulant ainsi que l'évolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de l'amplitude de déformation  $\gamma_{\text{def}}$  pour une fréquence de 0,1 Hz pour des pressions de surfaces fixées.

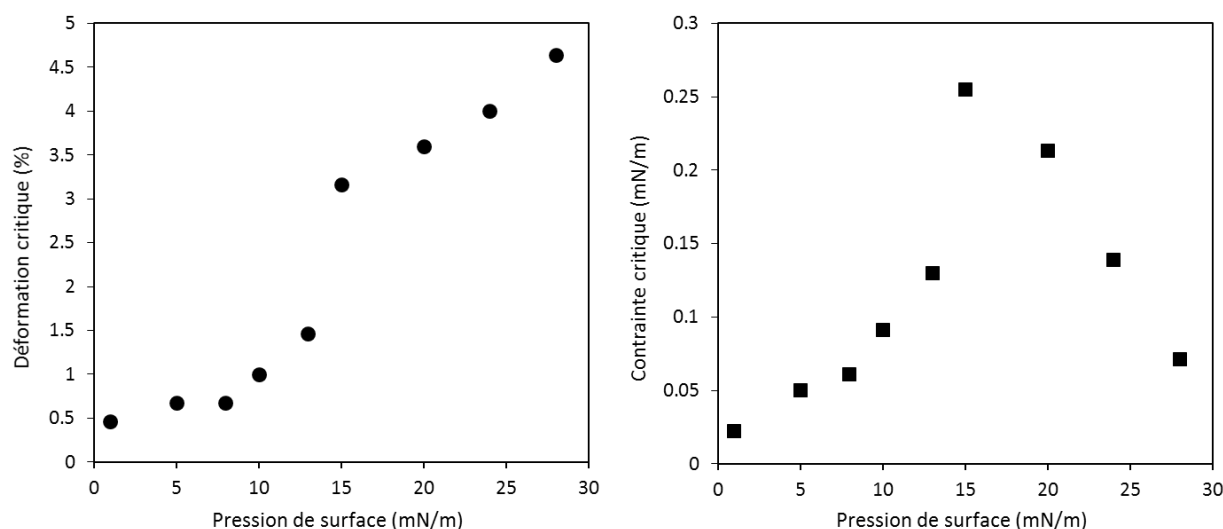




**Figure 3.47 :** Isotherme de Langmuir obtenue à l'interface air/eau pour des microgels de pNIPAM neutres à 1,5% en réticulant et évolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de l'amplitude de déformation appliquée pour une fréquence de 0,1 Hz à différentes pressions de surface fixées.

Quelles que soient les pressions de surface imposées, la monocouche se comporte comme un solide élastique, le module élastique  $G'$  étant toujours supérieur au module de perte  $G''$  d'au moins un ordre de grandeur. De plus, l'évolution de  $G'$  et  $G''$  en fonction de l'amplitude de déformation a toujours la même allure quelle que soit la pression imposée et peut être divisée en trois domaines. Un premier domaine correspondant aux faibles déformations (< à 1%) dans lequel  $G'$  et  $G''$  sont constants, ce qui correspond au régime dans lequel les propriétés viscoélastiques de l'échantillon peuvent être mesurées (domaine linéaire). Ce domaine est d'autant plus étendu en déformation que la pression de surface augmente. Ensuite, au-delà d'une certaine déformation,  $G'$  commence à diminuer et  $G''$  augmente jusqu'à atteindre un maximum. Ce régime est caractéristique d'une augmentation de la dissipation au sein du réseau, les particules pouvant se déplacer et subir des réorganisations sous l'effet de la déformation. Le point de croisement entre  $G'$  et  $G''$ , correspondant à un seuil au-delà duquel les réorganisations induites sont plus nombreuses et

l'échantillon est forcé à couler ce qui correspond au troisième domaine visible aux plus fortes déformations, caractérisé par une chute simultanée de  $G'$  et de  $G''$ . Ce phénomène souligne l'existence d'un fort glissement des particules. Les mêmes régimes ont été observés par Petekidis *et al.* sur des cristaux colloïdaux tridimensionnels de microgels thermosensibles constitués d'un cœur en polystyrène et d'une écorce de pNIPAM [103]. Afin de déterminer quantitativement le seuil à partir duquel l'échantillon subit des réorganisations induites par la déformation, une déformation critique  $\gamma_c$  a été déterminée pour chaque pression imposée comme étant la déformation à partir de laquelle une augmentation de  $G''$  est observée. On peut alors tracer l'évolution de cette déformation critique et de la contrainte correspondante  $\sigma_c$ , qui correspond à la contrainte à appliquer pour forcer l'échantillon à s'écouler, en fonction de la pression de surface (Figure 3.48).

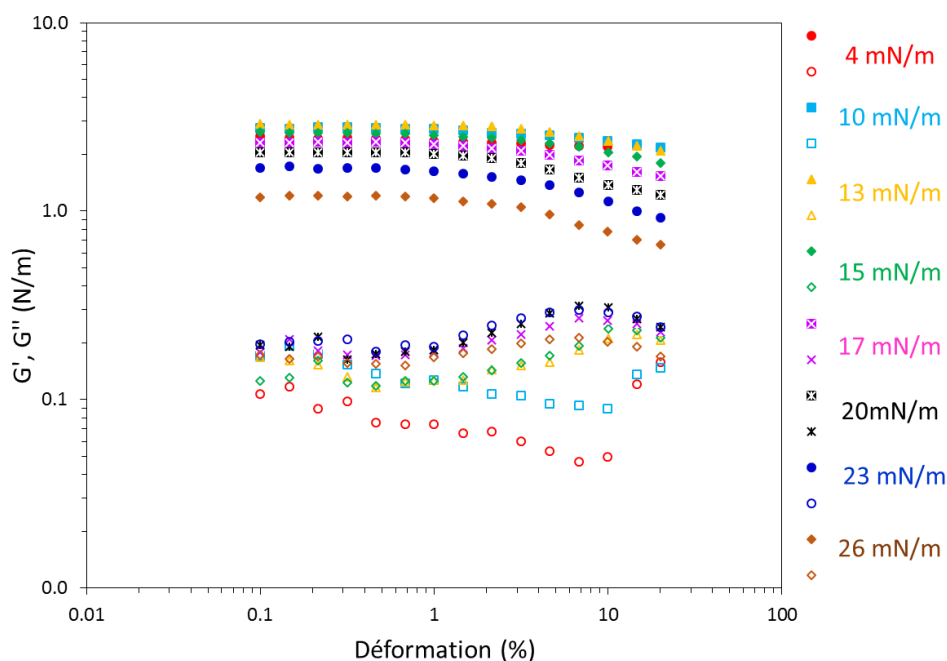


**Figure 3.48 :** Evolution de la déformation critique  $\gamma_c$  et de la contrainte correspondante  $\sigma_c$  en fonction de la pression de surface imposée pour des microgels de grande taille à 1,5% en réticulant.

La Figure 3.48 met en évidence que la déformation critique est d'autant plus grande que la pression de surface imposée augmente, passant d'environ 0,5% pour une pression de 1 mN/m, là où les chaînes commencent à s'interpénétrer et où les microgels sont organisés selon un arrangement hexagonal observé en AFM, à une déformation critique d'environ 5% pour une pression de 30 mN/m. Il semblerait ainsi qu'il est plus facile de « casser » l'arrangement hexagonal et de faire couler l'échantillon aux faibles pressions de surface. Concernant la contrainte critique correspondante, celle-ci augmente progressivement lorsque la pression de surface augmente, puis passe par un maximum à environ 15 mN/m avant de diminuer. Cette allure de courbe en cloche sera discutée par la suite, grâce à l'étude de l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la pression de surface. Des résultats similaires ont été obtenus par Rey *et al.* [17]. Les auteurs ont étudié les propriétés mécaniques de microgels de type cœur-écorce de pNIPAM-co-MAA par micro-rhéologie interfaciale sous compression. Quelles que soient les pressions étudiées, la monocouche de polymères se comporte comme un solide élastique ( $G' > G''$ ) avec un domaine linéaire très limité pour les faibles pressions (6 mN/m). Par mesures de rhéologie interfaciale combinées à l'AFM, les

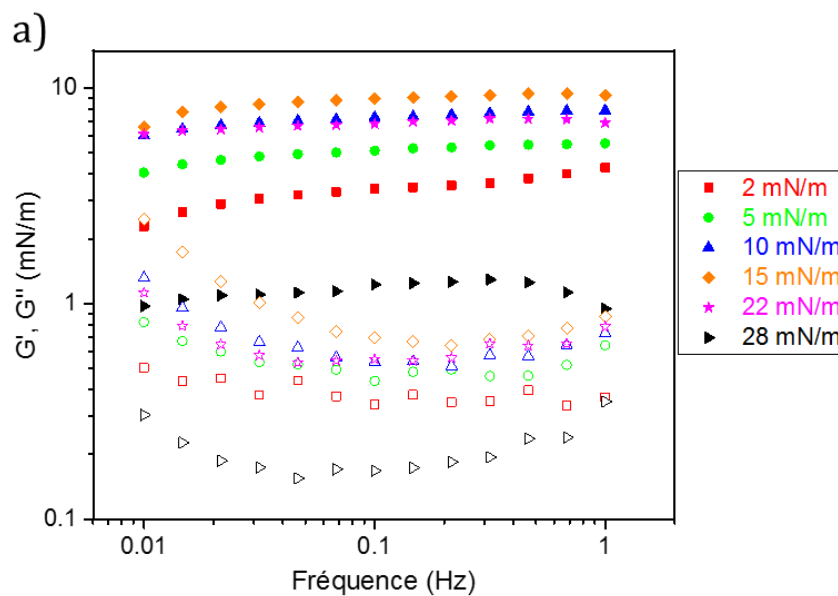
auteurs observent, une rigidification du film de microgels avec l'augmentation de la pression de surface, avec une augmentation de  $G'$  et  $G''$  d'environ un ordre de grandeur. Plus récemment, Lehmann *et al.* ont étudié l'effet de la température sur les propriétés mécaniques de microgels de pNIPAM-BIS et pNIPAM-PEGDA faiblement réticulés (de 0,25 à 2%<sub>mol</sub>) [104]. A 22°C, les mesures de balayage en amplitude et en fréquence montrent que les microgels possèdent une nouvelle fois un caractère solide élastique avec un module  $G'$  bien supérieur à  $G''$ , et indépendant de la fréquence ou de l'amplitude de déformation appliquée. Les valeurs du module élastique  $G'$  (50-100 Pa) sont dans leur cas bien supérieures aux valeurs obtenues pour nos microgels, sûrement en raison des très faibles taux en réticulant de leur système et des conditions de synthèse, l'élasticité dépendant de la structure de la particule.

Les mêmes expériences en amplitude ont été effectuées sur les microgels neutres de pNIPAM à 5% en réticulant (Figure 3.49). Comme pour les microgels à 1,5% en BIS, l'interface possède un caractère élastique avec  $G' > G''$  sur toute la gamme de pression imposée. Cependant, les valeurs des modules élastiques et visqueux sont plus faibles que celles obtenus pour les microgels les moins réticulés ( $G' \approx 10$  mN/m pour les microgels à 1,5% et  $G' \approx 3$  mN/m pour les 5%). De plus, contrairement aux microgels plus déformables (1,5%), le domaine linéaire semble d'autant plus réduit que la pression de surface augmente. Afin de comparer les deux systèmes, nous allons nous intéresser dans la partie qui suit à l'évolution des grandeurs caractéristiques  $G'$ ,  $G''$ ,  $\gamma_c$  et  $\sigma_c$  en fonction de la pression de surface et du taux de réticulation des microgels.

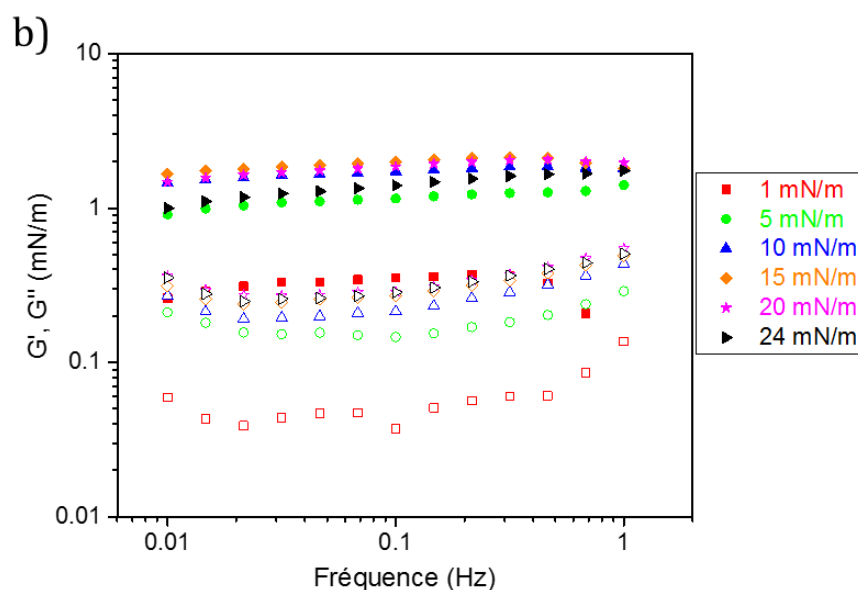


**Figure 3.49** : Evolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de l'amplitude de déformation mesurés par rhéologie interfaciale à une fréquence de 0,1 Hz à différentes pressions de surface pour des microgels neutres de pNIPAM à 5% en réticulant. Les symboles pleins représentent  $G'$  et les symboles creux  $G''$ .

En plus des balayages en déformation, des balayages en fréquence (de 0,01 à 1 Hz) pour différentes pressions de surface ont été effectués, à une amplitude de déformation de 0,5% afin de se placer dans le domaine viscoélastique linéaire pour chacun des deux taux de réticulation étudiés (Figure 3.50). Pour chaque système et pour chaque pression imposée, le module  $G'$  est indépendant de la fréquence appliquée avec une réponse essentiellement élastique du système étudié. Le module visqueux  $G''$  quant à lui est inférieur à  $G'$  sur toute la gamme de fréquence étudiée et présente un minimum avant d'augmenter. Ce même comportement a été observé par Petekidis *et al.* [103] et attribué précédemment dans la littérature à un comportement solide de cristal de sphères dures [105, 106]. En rhéologie tri-dimensionnelle, ce comportement est courant, par exemple dans les colloïdes concentrés comme par exemple les émulsions. Dans ces systèmes, chaque particule peut être vue comme étant emprisonnée à l'intérieur d'une cage définie par ses voisines. Mason et Weitz ont démontré que le minimum atteint par le module  $G''$ , à 3D, correspond à l'existence de deux temps caractéristiques distincts. Le temps court est celui d'un mouvement des particules à l'intérieur d'une cage et le temps long correspond à la relaxation de la cage [105].





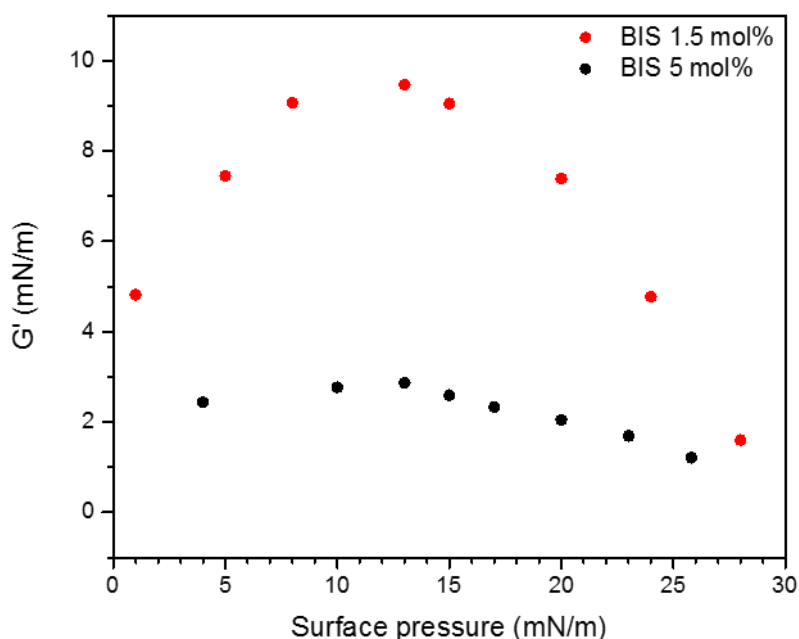


**Figure 3.50 :** Evolution des modules élastique  $G'$  (symbole plein) et visqueux  $G''$  (symbole vide) en fonction de la fréquence pour une déformation imposée de 0,5% pour des microgels neutres de pNIPAM à (a) 1,5% en réticulant et (b) 5% en réticulant.

Il est intéressant d'étudier l'évolution des grandeurs caractéristiques, et particulièrement des modules  $G'$  et  $G''$ , avec la pression de surface.

### ii. Evolution des grandeurs caractéristiques avec la pression de surface

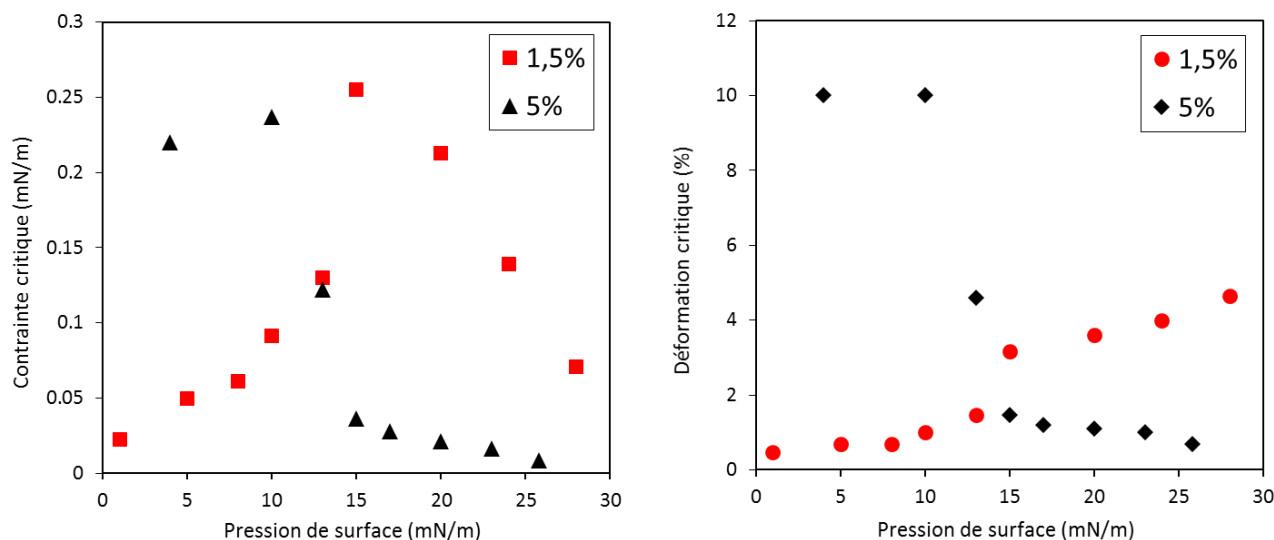
La rhéologie interfaciale à pression fixée nous a permis de déterminer les modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  de chaque système pour chaque valeur de pression de surface imposée. Afin de comparer les résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus par rhéologie dilatationnelle ou à l'aide des isothermes de compression, le module élastique  $G'_{\max}$  peut être tracé en fonction de la pression de surface imposée pour chaque taux de réticulation étudié. La Figure 3.51 reporte l'évolution du module élastique  $G'_{\max}$  en fonction de la pression de surface pour une fréquence de 0,1 Hz et une amplitude de déformation de 0,5% pour des microgels neutres de pNIPAM à 1,5% et 5% en réticulant.



**Figure 3.51** : Evolution du module élastique  $G'_{max}$  en fonction de la pression de surface pour des microgels neutres de pNIPAM à 1,5% et 5% en réticulant

Comme en rhéologie dilatationnelle, le module élastique  $G'_{max}$  adopte une allure de courbe en cloche avec une augmentation du module lorsque la pression de surface augmente puis un passage par un maximum d'élasticité autour de 13 mN/m avant de diminuer aux plus hautes pressions. Une nouvelle fois, le module élastique est d'autant plus important que les microgels sont peu réticulés *i.e.* plus déformables. Des résultats similaires sur des microgels de pNIPAM-AA ont été obtenus par Rey *et al.* avec l'existence de ce même maximum d'élasticité mais pour des pressions plus importantes (environ 20 mN/m) avec des valeurs de module élastique beaucoup plus faible ( $< 1$  mN/m) [17]. Les auteurs attribuent la montée du module élastique avec la pression de surface à une compression du réseau hexagonal régulier formé par l'écorce (chaînes pendantes) constituant les microgels. Selon eux, une plus forte augmentation du module avec la compression signifie que le système peut supporter de plus fortes forces de cisaillement. Les auteurs assimilent ensuite la diminution du module élastique à la présence d'une coexistence de phase qui fragilise la monocouche. Contrairement à nos systèmes, cette diminution correspond dans leur cas à une nucléation des *clusters* formés par les particules, les cœurs des microgels commençant à être au contact les uns avec les autres. Dans notre cas, aucune coexistence de phase n'a été observée dans cette région de l'isotherme, les cœurs ne semblant pas être au contact les uns des autres ( $d_{cc} > d_H^{25^\circ C}$ ). On peut alors imaginer que cette diminution de  $G'_{max}$  correspond comme pour  $E'_{max}$  à une perte d'élasticité du réseau constitué par les chaînes pendantes qui sous l'effet de trop fortes compressions, relâchent les contraintes imposées en protubérant dans la zone distale et contribuent ainsi moins à l'élasticité de surface.

Afin de comparer les différences pouvant exister selon la déformabilité des microgels, l'évolution de la déformation critique  $\gamma_c$  définie précédemment ainsi que la contrainte  $\sigma_c$  correspondante sont tracées en fonction de la pression de surface pour chaque taux de réticulation (Figure 3.52).



**Figure 3.52 :** Evolution de la déformation critique  $\gamma_c$  et de la contrainte correspondante  $\sigma_c$  en fonction de la pression de surface imposée pour des microgels de grande taille à 1,5% (rouge) et 5% (noir) en réticulant.

Contrairement aux microgels les plus déformables, les microgels réticulés à 5% présentent une contrainte critique qui diminue avec l'augmentation de la pression de surface. On constate que la déformation critique suit le même comportement en pression. Le module élastique  $G'$  étant toujours supérieur au module de perte  $G''$  d'au moins un ordre de grandeur, la contrainte  $\sigma$  est essentiellement le produit du module  $G'$  et de la déformation appliquée ( $\sigma = \gamma * G'$ ). Pour les microgels à 1,5% en réticulant, la contrainte critique  $\sigma_c$  est le produit de la déformation critique qui est une fonction monotone croissante de la pression, qui augmente d'un facteur 10 avec la pression de surface (Figure 3.48) et du module  $G'$  qui présente un maximum. La contrainte critique a la même allure que le module élastique  $G'$ , *i.e.* une augmentation avec la pression de surface jusqu'au passage par un maximum avant de diminuer. A l'inverse, pour les microgels les plus réticulés (5% en BIS), le module varie beaucoup moins avec la pression (Figure 3.52), l'allure de la contrainte suit la même tendance que la déformation critique à savoir une chute des valeurs lorsque la pression augmente. Il semblerait alors que la contrainte seuil ait deux contributions différentes selon le type de microgels. Pour les microgels les plus déformables, la difficulté de faire couler est dominée par l'élasticité du réseau provenant des interpénétrations pouvant exister entre microgels. Dans le cas des microgels fortement réticulés, la contrainte critique étant plus grande aux faibles pressions que pour les microgels moins réticulés, les phénomènes de réarrangement et de glissement prédominent sous l'effet de grandes déformations.

De manière à comparer les différentes méthodes utilisées pour mesurer l'élasticité de surface des microgels adsorbés à des interfaces liquides, le Tableau 3.13 récapitule les valeurs maximales des modules élastiques  $G'$  et  $E'$  obtenus pour chaque système et la pression de surface  $\pi_{\max}$  correspondante. Quelle que soit la méthode utilisée, les modules élastiques  $G'_{\max}$  et  $E'_{\max}$  des microgels à 1,5% sont supérieurs à ceux des microgels les plus réticulés (5% en BIS). De même, le maximum d'élasticité est obtenu pour la même valeur de pression de surface, ce qui signifie que quelle que soit la sollicitation imposée (dilatation ou cisaillement), les microgels répondent de la même manière. En effet, pour chaque méthode, le comportement de la monocouche est toujours à dominante élastique avec une élasticité du film qui diminue lorsque la pression de surface augmente.

Cependant, on constate que les valeurs des modules obtenus en dilatation ou en cisaillement sont bien différentes avec des valeurs de  $E'$  un ordre de grandeur plus élevées que celles de  $G'$ . De plus, le ratio  $E'_{\max}/G'_{\max}$  n'est pas constant avec le taux de réticulation. Pour justifier ces différences, à ce jour, aucune relation directe n'existe entre le module de cisaillement  $G'$  et le module d'élasticité dilatationnel  $E'$ . Cependant, comme démontré par Brugger *et al.* sur des microgels de pNIPAM-AA [81], des différences peuvent en effet exister entre les résultats obtenus par rhéologie dilatationnelle et par rhéologie 2D en cisaillement. Les auteurs justifient cela par le fait que les interactions mesurées par chacune des méthodes ne sont pas forcément les mêmes : la rhéologie en cisaillement mesure la réponse à un mouvement de translation, rotation et élongation des films alors que la rhéologie dilatationnelle mesure la capacité d'une couche de particules adsorbées à l'interface à modifier et adapter son paramètre de maille (la distance entre particules) sous l'effet d'une dilatation-compression. On peut alors imaginer que dans le cas de nos systèmes, la réponse élastique de l'interface face à une sollicitation de type cisaillement n'est pas la même qu'en dilatationnel : en rhéologie, on sonde le comportement de l'interface à l'échelle des chaînes polymériques et non pas à l'échelle des particules. Ainsi, l'utilisation de la rhéologie dilatationnelle et de la rhéologie de cisaillement nous permettent de solliciter l'interface recouverte de microgels selon deux stimuli : la pression (compression) grâce à la balance de Langmuir et la déformation de cisaillement. Si on fait une analogie avec les réponses mécaniques à trois dimensions et le coefficient de Poisson, les ratios  $E'_{\max}/G'_{\max}$  et  $E_{G\max}/G'_{\max}$  étant différents selon le taux de réticulation, cela laisse penser que ces systèmes plus ou moins réticulés possèdent des structures internes différentes.

**Tableau 3.13** : Récapitulatif des valeurs maximales des modules élastiques  $E'$ ,  $G'$  et  $E_G$  déterminées selon trois méthodes pour des microgels neutres de pNIPAM à différents taux de réticulation.

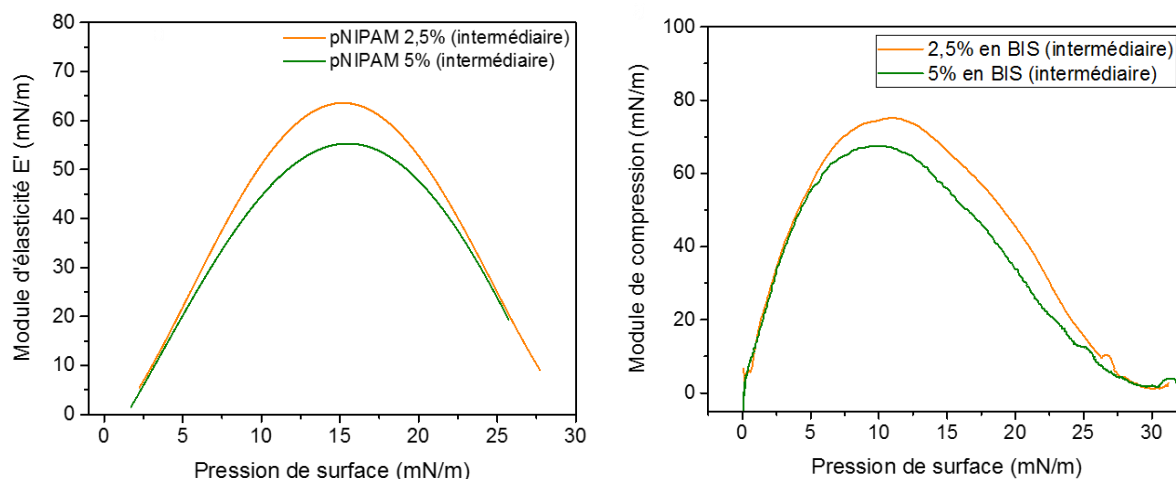
	Elasticité dilatationnelle		Rhéologie interfaciale de cisaillement		Langmuir		Rapport $E'_{\max}/G'_{\max}$	Rapport $E_{G\max}/G'_{\max}$
	$E'_{\max}$	$\pi_{\max}$	$G'_{\max}$	$\pi_{\max}$	$E_{G\max}$	$\pi_{\max}$		
1,5%	80	13	9,5	13	90	11	8,5	9,4
5%	51	13	3	13	60	9	17	20

### 3.5.4 Effet des paramètres de structure sur les propriétés mécaniques des interfaces

#### *i. Effet de la taille des microgels*

Un autre paramètre de structure étudié dans cette partie est l'influence de la taille des microgels. Les mesures de rhéologie dilatationnelle ne seront effectuées que sur les microgels lavés de taille intermédiaire et pas sur les microgels de très petite taille en raison de la présence de résidus de synthèse (les microgels de petite taille ne pouvant pas être centrifugés mais juste dialysés) qui peuvent avoir un impact la valeur du module élastique  $E'$  (Figure S12 Annexe 6).

Les modules élastiques dilatationnels des microgels de taille intermédiaire ont été mesurés pour deux taux de réticulation différents (2,5% et 5% en BIS). Comme pour les microgels de grande taille, le module élastique  $E'_{\max}$  est d'autant plus grand que le taux de réticulation est faible avec respectivement  $E'_{\max} = 64$  mN/m pour les 2,5% et  $E'_{\max} = 55$  mN/m pour les 5% (Figure 3.53). Cependant, la différence de modules entre les deux taux de réticulation est moins marquée que pour les grands microgels. En effet, les microgels de taille intermédiaire à 5% en BIS ont un module élastique plus élevé que leurs homologues de grande taille. Les microgels de taille intermédiaire ayant une distribution radiale en réticulant plus homogène et donc une structure cœur-écorce moins marquée, il est sûrement possible d'avoir une plus grande contribution élastique de l'écorce dans le cas des microgels de taille intermédiaire.



**Figure 3.53** : Evolution du module élastique dilatationnel  $E'$  (à gauche) et du module de compression  $E_G$  (à droite) en fonction de la pression de surface pour des microgels de pNIPAM de taille intermédiaire à différents taux de réticulation (2,5% orange et 5% vert).

En ce qui concerne les microgels de taille intermédiaire, comme précédemment une augmentation du taux de réticulation conduit à une diminution du module maximal mais de façon beaucoup moins marqué que pour les grands microgels. D'autre part, en comparant les modules (Figures 3.44 et 3.53), on peut constater que le module élastique dilatationnel est égal à celui des microgels de grande taille pour les 2,5% en réticulant et supérieur pour les microgels à 5% en réticulant. De plus, le maximum d'élasticité est légèrement décalé vers des plus hautes pressions pour les microgels de plus petite taille (environ 15mN/m). Comme on l'a vu pour les isothermes de compression, les microgels intermédiaires ayant un caractère cœur-écorce moins marqué, on peut imaginer que pour un taux de réticulation de 5%, la particule tout entière peut contribuer à l'élasticité contrairement aux microgels de grande taille où seule l'écorce participe (le cœur étant très rigide, dense et peu déformable). Autrement dit, une plus grande différence de modules existe entre les microgels de grande taille à 2,5% et ceux à 5% en raison d'une écorce qui contribue plus à l'élasticité lorsque le taux de réticulation est faible. De plus, le décalage du maximum d'élasticité à des plus hautes pressions peut s'expliquer par le fait que les microgels de plus petite taille ayant une structure plus homogène, à savoir un cœur et une écorce réticulés de manière plus semblable, ils sont alors capables de résister à des plus fortes compressions et donc de plus fortes pression de surface avant que les chaînes ne commencent à se désorber et à protubérer dans la zone distale.

De la même manière que pour les microgels de grande taille, un module de compression  $E_G$  peut être déterminé à partir des isothermes de compression pour chaque taux de réticulation. L'évolution des modules de compression avec la pression de surface sont reportés sur la Figure 3.53 pour des microgels de taille intermédiaire à 2,5% et 5% en réticulant. Comme le module d'élasticité dilatationnel, le module de compression passe par une valeur maximale  $E_{Gmax}$  avant de re-diminuer. Ce maximum de pression est atteint pour des pressions comprises entre 10 et 12 mN/m et se situe au milieu du domaine II de l'isotherme. On retrouve une nouvelle fois que l'effet

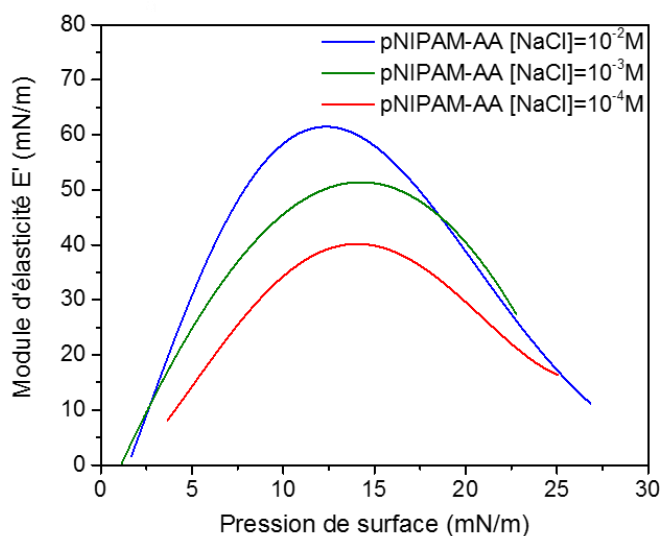
de la réticulation est beaucoup moins marqué que pour les microgels de grande taille, la différence de module entre les deux taux de réticulation étudiés étant faible (environ 5 mN/m). En effet, le module de compression des microgels de taille intermédiaire les plus réticulés (5% en BIS) est similaire à celui obtenu pour des microgels de grande taille réticulés à 2,5%. Ces résultats confirment une nouvelle fois que plus la taille des microgels diminue, plus leur capacité à être comprimé augmente, en raison d'un gradient de réticulation plus faible au sein de la particule. De plus, le maximum de module  $E_{G_{max}}$  est atteint pour des mêmes valeurs de pression que pour les microgels de grande taille, environ 10-11 mN/m soit une distance centre-à-centre d'environ 560 nm pour les microgels réticulés à 2,5% et 510 nm pour ceux réticulés à 5% (Tableau 3.14). Cela correspond à un taux de déformation des microgels  $d_{cc}/d_H^{25^\circ C}$  égal à 2,2, signifiant qu'au maximum d'élasticité de compression, les microgels de taille intermédiaire sont étalés sur une distance égale à environ 2,2 fois leur diamètre hydrodynamique à l'état gonflé et ce quel que soit leur taux de réticulation. Pour les microgels de grande taille, ce maximum de compression est atteint pour des taux de déformation égaux à respectivement 2 et 1,7 pour les microgels réticulés à 2,5% et 5%. On peut ainsi constater que le maximum de module de compression est d'autant plus élevé que les microgels sont déformables. Les isothermes de Langmuir ont par exemple montré que les microgels de taille intermédiaire à 5% en réticulant sont plus compressibles et déformables que ceux de grande taille de même taux de réticulation. Ceci peut ainsi expliquer que le module de compression  $E_{G_{max}}$  soit plus élevé pour les microgels de plus petite taille que pour les grands (à 5% en réticulant). Toutefois, les microgels de plus petite taille étant *a priori* plus compressibles, on aurait pu s'attendre à ce que leur maximum d'élasticité soit décalé vers des plus hautes pressions ce qui n'est pas le cas ici contrairement à ce qui a été observé en rhéologie dilatationnel. Ce résultat souligne une nouvelle fois que des résultats différents peuvent être obtenus selon la manière dont la monocouche de microgels est sollicitée, les interactions mesurées étant différentes [81].

**Tableau 3.14 :** Récapitulatif des valeurs maximales des modules élastiques  $E'_{max}$  et  $E_{G_{max}}$  et des valeurs de pression (en mN/m) et de  $d_{cc}$  correspondantes (en nm) obtenus pour des microgels neutres de pNIPAM de taille intermédiaire à différents taux de réticulation.

	Elasticité dilatationnelle				Langmuir			
	$E'_{max}$	$\pi_{max}$	$d_{cc}$	$d_{cc}/d_H^{25^\circ C}$	$E_{G_{max}}$	$\pi_{max}$	$d_{cc}$	$d_{cc}/d_H^{25^\circ C}$
2,5%	63.5	15.5	545	2,18	75	11	560	2,24
5%	55	15.5	490	2,26	68	10	510	2,35

## ii. Effet des charges

Les isothermes de Langmuir ont permis de mettre en évidence que l'ajout de comonomères chargés d'acide acrylique dans les microgels de pNIPAM n'a pas d'influence sur l'organisation des microgels à l'interface sous compression et cela quels que soient le pH et la force ionique. Cependant, les cinétiques d'adsorption ont montré l'existence d'une barrière électrostatique qui s'oppose à l'adsorption spontanée des microgels chargés et pouvant être écrantée par ajout de sel ou par augmentation de la concentration en microgels. Ainsi, dans ce qui suit, les effets du pH et de l'ajout de sel sur les propriétés viscoélastiques de l'interface seront étudiés par la méthode de la goutte oscillante basée sur une adsorption spontanée des microgels. Pour simplifier la lecture des graphes, seul le module élastique  $E'$  sera représenté, celui-ci étant très supérieur au module de perte  $E''$  pour les microgels chargés quels que soit le pH et la salinité en accord avec ce qui a déjà été reporté dans la littérature [81]. La Figure 3.54 reporte les modules élastiques dilatationnels  $E'$  en fonction de la pression de surface pour des microgels chargés de pNIPAM-AA en présence de différentes concentrations en sel. Comme pour les microgels neutres, la même allure de courbe en cloche passant par un maximum d'élasticité pour des pressions comprises entre 10 et 15 mN/m est observée. Le module élastique est d'autant plus important que la concentration en sel augmente *i.e.* que les charges portées par les groupements carboxyliques sont écrantées. Ceci est en accord avec les cinétiques d'adsorption déterminées précédemment : la présence d'ions externes permet d'écranter la barrière électrostatique s'opposant à l'adsorption, et de diminuer la portée des interactions électrostatiques. On peut alors imaginer que la densité de chaînes capables de s'étendre, de s'interpénétrer à l'interface et de contribuer à l'élasticité de surface est alors plus importante d'où une augmentation des modules.



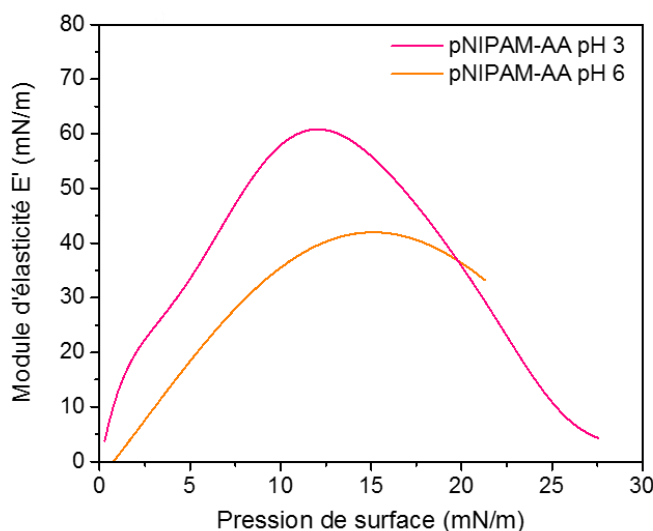
**Figure 3.54 :** Evolution du module élastique dilatationnel  $E'$  en fonction de la pression de surface pour des microgels chargés de pNIPAM-AA à 2,5% en réticulant dans différentes concentrations en NaCl :



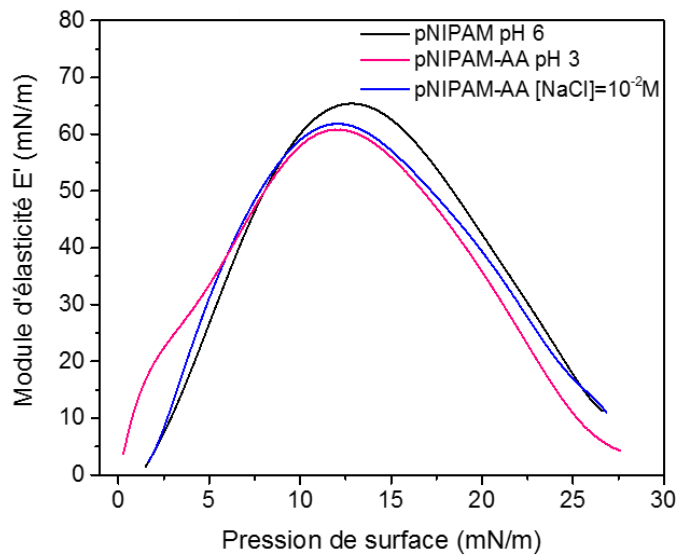
$10^{-4}$  M (rouge,  $C_{particules} = 0,7\%m$ ),  $10^{-3}$  M (vert,  $C_{particules} = 0,1\%m$ ) et  $10^{-2}$  M (bleu,  $C_{particules} = 0,06\%m$ ) dans l'eau.

De même, l'évolution du module élastique en fonction de la pression de surface est étudiée pour différents pH (pH 3 et pH 6). La Figure 3.55 montre que le module élastique est d'autant plus important que le pH est faible. A pH 6, les microgels de pNIPAM-AA sont chargés négativement et s'adsorbent avec des temps d'adsorption très longs, semblables à ceux obtenus dans  $10^{-4}$  M en NaCl. Au bout des 10 000 s, le plateau d'adsorption n'étant toujours pas atteint et les pressions de surface maximales mesurées n'étant que d'environ 21 mN/m, le module d'élasticité ne peut pas être mesuré au-delà d'où l'interruption de la courbe en cloche. A l'inverse, à pH 3, inférieur au pKa de l'acide carboxylique, les groupements carboxyliques sont sous forme protonée favorisant alors l'adsorption des microgels à l'interface.

Enfin, à pH 3 ou pour de fortes concentrations en sel, le module élastique mesuré est comparable à celui obtenu avec des microgels neutres à un même taux de réticulation de 2,5% et environ égal à 60 mN/m (Figure 3.56). Comme observé avec les cinétiques d'adsorption, à pH faible ou à force ionique élevée, les microgels de pNIPAM-AA tendent à se comporter comme des microgels de pNIPAM neutres.



**Figure 3.55 :** Evolution du module élastique de compression en fonction de la pression de surface pour des microgels chargés de pNIPAM-AA à 2,5% en réticulant à différents pH : pH 3 (rose,  $C_{particules} = 0,05\%$ ) et pH 6 (orange,  $C_{particules} = 0,5\%$ )



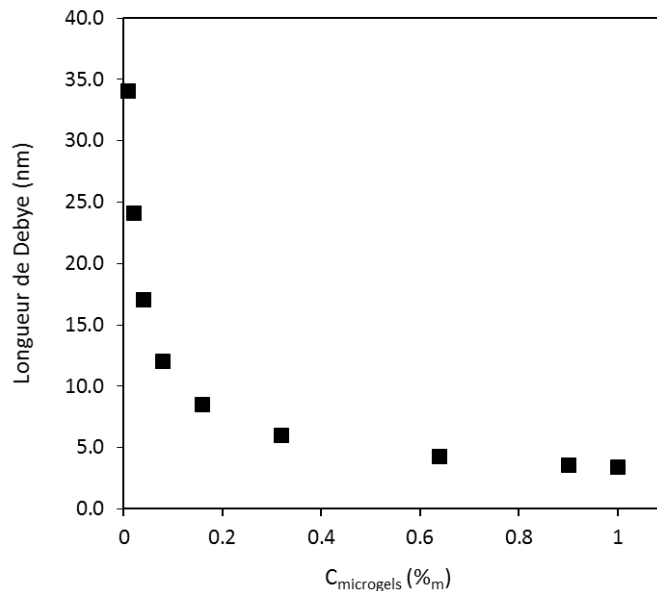
**Figure 3.56 :** Comparaison des modules élastiques des microgels à 2,5% en réticulant de pNIPAM neutres à pH 6 (noir) et des microgels chargés de pNIPAM-AA dans différentes conditions : à pH 3 (rose,  $C_{particules}$ ) et dans  $10^{-2}$  M en NaCl (bleu).

Les modules de compression  $E_G$  sont déterminés à partir de l'équation  $E_G = -d\pi/\ln A$ , c'est-à-dire qu'ils sont directement reliés à la pente des isothermes de Langmuir. Il a été observé précédemment que pour les microgels chargés, toutes les isothermes de compression sont superposables quel que soit le pH ou la salinité de la sous-phase. Ainsi, une valeur unique maximale de module de compression  $E_{Gmax}$  est obtenue quelles que soient les conditions d'ionisation des microgels (pH, salinité). Ces résultats sont en contradiction avec la valeur maximale des modules élastiques dilatationnels  $E'_{max}$  qui elles varient selon l'état de charge des microgels de pNIPAM-AA et qui est d'autant plus faible que les microgels sont dans un état ionisé. Il est alors intéressant de regarder si l'auto-écranage présent lors de la compression du film peut exister lors des mesures d'élasticité dilatationnelle par la méthode de la goutte pendante oscillante. Pour cela, la longueur de Debye de la portée des interactions peut être calculée en fonction de la concentration en particules introduite dans la goutte. Lors de la synthèse, les microgels chargés sont obtenus en ajoutant 10%<sub>mol</sub> d'acide acrylique dans le mélange par rapport à la quantité de monomère. Pour une dispersion à 1%<sub>m</sub> en microgels, cela correspond donc à 8 mM d'acide acrylique en suspension (en supposant une conversion totale). A pH 6 *i.e.* pour un pH supérieur au pKa de l'acide acrylique, les groupements acryliques sont ionisés à 97%, la longueur de Debye pour une concentration massique en microgels  $C_{microgels}$  donnée est telle que :

$$\kappa^{-1} = \frac{0,3}{\sqrt{8 * C_{microgels} * 10^{-3}}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

La Figure 3.57 démontre que la longueur de Debye diminue rapidement avec la concentration en microgels en dispersion et d'autant plus que la concentration est faible et

inférieure à la concentration critique à partir de laquelle une adsorption est observée (0,3%<sub>m</sub>). D'après la Figure 3.57, pour une concentration en particules inférieure à 0,3%<sub>m</sub>, la longueur de Debye est grande (de 35 à 6 nm) et la portée des répulsions électrostatiques s'effectue sur de grandes distances. On peut alors imaginer que la longueur de Debye dans cette gamme de concentration est trop grande pour observer un auto-écranage résultant en un effet de l'addition de sel ou de la protonation des groupes acides sur la valeur du module  $E'$ . A l'inverse, pour  $C > 0,3\%_m$ , la longueur de Debye est faible (6 nm) et varie peu avec la concentration. Un auto-écranage peut alors avoir lieu comme ce qui est observé en compression (isothermes de Langmuir). Or, pour effectuer les mesures d'élasticité dilatationnelle, il est nécessaire de se placer à une concentration suffisamment faible pour avoir une adsorption assez lente pour faire l'acquisition sur plusieurs périodes d'oscillations (au moins 50 s) et suffisamment importante pour observer un plateau à 10 000 s, soit une concentration qui varie selon le pH ou la force ionique, les cinétiques d'adsorption des microgels chargés étant plus ou moins rapides selon la force ionique (Figure 3.11). Plusieurs hypothèses peuvent être considérées pour expliquer l'influence de l'électrostatique sur les mesures d'élasticité dilatationnelle. La concentration étant différente selon le pH ou la concentration en sel, il est possible qu'au cours des mesures en oscillation la concentration locale en particules soit en réalité inférieure à 0,3%<sub>m</sub> ce qui expliquerait les différences de valeurs de module  $E'_{max}$  obtenues selon l'état d'ionisation des microgels (pH, salinité).



**Figure 3.57 :** Evolution de la longueur de Debye en fonction de la concentration en microgels pour des microgels de pNIPAM-AA dans une dispersion à pH 6.

### 3.5.5 Discussion : comparaison de l'organisation des microgels à des interfaces modèles et à l'interface d'émulsions

Un des principaux objectifs de cette étude est de comprendre ce qui limite le phénomène de coalescence limitée dans les émulsions et quel lien existe entre la structure des microgels, leur organisation à des interfaces modèles et les propriétés mécaniques des émulsions résultantes. Pour cela, les isothermes de Langmuir avec dépôt et observation par AFM nous ont permis de déterminer l'organisation des microgels à l'interface air/eau et plus particulièrement de connaître les distances centre-à-centre caractéristiques de chaque domaine de l'isotherme. Parallèlement, les clichés de Cryo-MEB ont permis de visualiser directement la conformation des microgels à la surface des gouttes d'émulsion et de calculer la distance centre-à-centre entre microgels. En accord avec ce qui a été montré par Destribats *et al.* [32], pour une même taille, les microgels sont aplatis et étalés à la surface de la goutte avec une distance caractéristique constante et égale à environ 1100 nm bien supérieure au diamètre hydrodynamique des particules en solution et ce, quel que soit le taux de réticulation. Si l'on reporte cette distance caractéristique sur les isothermes de Langmuir, cette dernière correspond à des pressions de surface et des domaines de l'isothermes différents selon le taux de réticulation des microgels (Tableau 3.15 et Figure 3.58). La pression de surface correspondant à la distance centre-à-centre atteinte dans les émulsions est d'autant plus importante que les microgels sont moins réticulés. Dans tous les cas, la  $d_{cc}$  dans les émulsions étant supérieure au diamètre hydrodynamique des particules à l'état gonflé en solution, la coalescence limitée s'arrête lorsque les microgels sont encore dans une configuration étalée et non comprimée.

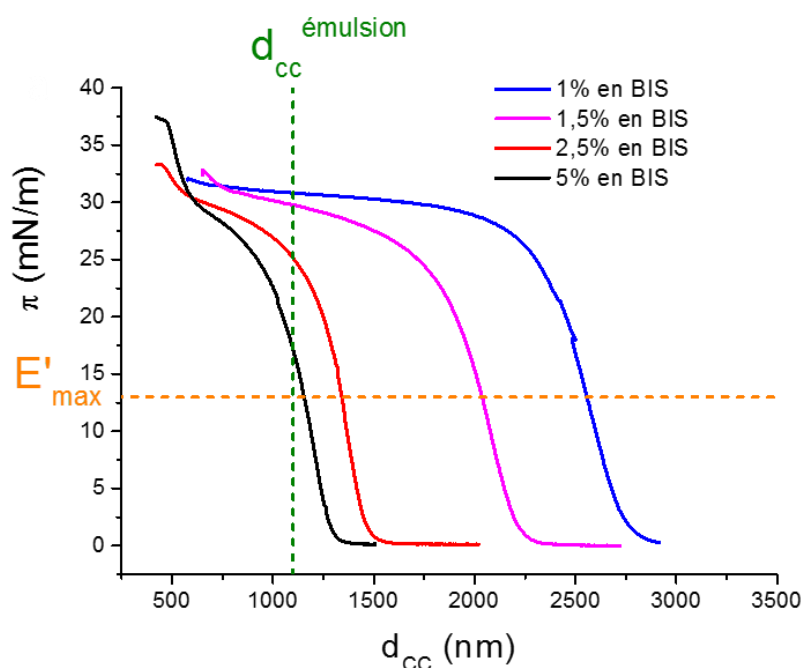
**Tableau 3.15 :** Pression de surface et domaine de l'isotherme correspondant à une distance centre-à-centre déterminée dans les émulsions (1100 nm) selon le taux de réticulation des microgels de pNIPAM neutres de grande taille.

Microgel pNIPAM neutres	$d_{cc}^{\text{émulsion}}$ (nm)	$\pi$ (mN/m)	Domaine de l'isotherme
1%	1100	31	III
1,5%		30	III
2,5%		25	Fin du II début du III
5%		17	Milieu du II

Or les études en adsorption spontanée ont montré que les microgels semblent s'adsorber spontanément dans une conformation non déformée et au contact les uns avec les autres. Une des principales différences entre l'étude des microgels à des interfaces modèles ou à l'interface d'émulsions est liée à la concentration en particules et à l'énergie d'émulsification. Les émulsions étant formulées dans le domaine de coalescence limitée, les microgels sont donc initialement en

défaut par rapport à la quantité d'interface créée lors de l'émulsification. Les gouttes coalescent alors jusqu'à atteindre une quantité d'interface complètement recouverte par les microgels, ce qui peut se produire lorsque les microgels adoptent une conformation étendue à l'interface. On pourrait imaginer que ce procédé est semblable à celui utilisé lors de l'étude en compression (balance de Langmuir) : aux faibles compressions (faibles pressions de surface) la concentration en microgels est localement faible comparée à la surface de la cuve, puis lorsque la compression augmente, cela revient à augmenter localement la concentration en microgels comme dans le cas des émulsions. À l'inverse, lors des études en adsorption spontanée, une quantité suffisante de microgels est introduite pour recouvrir toute la surface de la goutte et des microgels en excès peuvent être présents dans la phase aqueuse. Des études ont montré que ces microgels sont capables de s'adsorber une fois la monocouche déjà adsorbée, modifiant ainsi la conformation aplatie des microgels au profit d'une distance centre-à-centre plus petite et d'un état plus comprimé [15, 30, 34].

Une autre façon d'appréhender le phénomène de coalescence limitée observé dans les émulsions serait de s'intéresser à l'élasticité de surface de l'interface. Il serait possible d'imaginer que la coalescence limitée s'arrête lorsque l'élasticité de surface est suffisante pour stabiliser de manière durable l'émulsion. Or les mesures de rhéologie interfaciale ont montré que le maximum d'élasticité est atteint pour des pressions de surface d'environ 13 mN/m quel que soit le taux de réticulation pour des microgels de même taille. Si l'on transpose cette pression sur les isothermes de Langmuir, cela correspond au milieu de l'isotherme du domaine II et à une distance centre-à-centre différente pour chaque taux de réticulation contrairement à ce qui est observé à la surface des émulsions à savoir une même distance centre-à-centre constante quelle que soit la déformabilité des microgels (Figure 3.58). La distance de 1100 nm observée dans les émulsions correspondrait à une pression de surface supérieure à 13 mN/m et donc à un module d'élasticité plus faible que la valeur maximale atteinte aussi bien en dilatation qu'en compression. Les études sur les microgels de plus petite taille ont montré que ces derniers possèdent un empilement beaucoup plus dense à la surface des gouttes avec une distance centre-à-centre caractéristique, dans les émulsions, presque égale au diamètre hydrodynamique des particules en solution et ce, quel que soit le taux de réticulation. Comme les microgels de grande taille les moins réticulés, cette distance se situe dans le domaine III de l'isotherme. Ceci confirme une nouvelle fois que quelle que soit la taille des microgels, la distance centre-à-centre observée dans les émulsions ne correspond pas au maximum d'élasticité, signe que la coalescence limitée par l'élasticité de surface des gouttes n'est pas comparable à celle des surfaces modèles.



**Figure 3.58 :** Isothermes de Langmuir des microgels neutres de pNIPAM de grande taille à différents taux de réticulation en fonction de la distance centre-à-centre. La ligne en pointillés verts correspond à une même distance centre-à-centre mesurée dans les émulsions quel que soit le taux de réticulation.

Cependant, comme démontré dans les paragraphes précédents, de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales ont montré l'importance de la troisième dimension, en  $z$  c'est-à-dire perpendiculairement à l'interface, en ce qui concerne l'adsorption de microgels à des interfaces liquides. Ces études ont notamment permis de déterminer les conditions optimales dans lesquelles les microgels maximisent leur étalement à l'interface et leur protubérance dans la sous-phase [93]. On peut alors émettre l'hypothèse que la coalescence limitée ne s'arrête pas lorsqu'une élasticité minimale est atteinte mais plutôt lorsqu'une épaisseur de film suffisante est obtenue pour stabiliser l'émulsion, celle-ci pouvant différer selon la déformabilité du microgel. Cela revient ainsi à considérer une densité de chaînes à la surface de l'interface (zone distale) et au niveau de la sous-phase (zone proximale). Bergman *et al.* ont montré qu'afin de décrire correctement cette importance de la troisième dimension, il est essentiel de ne pas seulement considérer le caractère cœur-écorce de la particule mais surtout de considérer le caractère hétérogène de la couronne à savoir la contribution des chaînes pendantes pouvant être affectées par des paramètres tels que le taux de réticulation, la taille des particules ou encore les procédés de synthèse [107]. C'est pourquoi les paramètres de structure des microgels jouent un rôle primordial dans leur adsorption et leur organisation aux interfaces. Si l'on tient ainsi compte, dans notre cas, de l'effet de la réticulation pour des microgels de même taille, on peut imaginer que les microgels les moins réticulés étant les plus déformables et ceux possédant le plus de chaînes pendantes, la densité de chaînes pendantes capables de s'adsorber puis de protubérer dans la sous-phase serait alors plus importante. Pour une même pression donnée ou un même procédé de fabrication, l'épaisseur caractéristique

apportée par l'écorce des microgels les moins réticulés serait plus importante que celle des microgels fortement réticulés. La stabilisation des émulsions résultante est alors plus favorable. Dans le cas des microgels de plus petite taille et pour un même taux de réticulation, l'étude des domaines de coalescence limitée a montré que les microgels de plus petite taille sont capables de s'organiser selon un arrangement plus dense. Leur structure étant plus homogène en raison des conditions de synthèse (gradient de réticulation plus faible), un plus grand nombre de segments est capable de contribuer à l'épaisseur du film et de subir de plus hautes compressions. Ceci entraîne un réarrangement des microgels sur de grandes distances pouvant aller jusqu'à un réseau hexagonal possédant un paramètre de maille proche du diamètre hydrodynamique des particules en solution.

### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, un lien a été établi entre la structure des microgels et leurs propriétés d'adsorption et d'organisation à l'interface. Quelle que soit leur structure, les microgels de pNIPAM sont capables de s'adsorber de manière spontanée et irréversible à des interfaces liquides. Cette adsorption est d'autant plus favorisée que les microgels sont peu réticulés (plus déformables) ou que la concentration en microgels est importante. Le suivi des cinétiques d'adsorption a montré l'existence d'une concentration critique au-dessus de laquelle les microgels s'adsorbent spontanément et de manière à diminuer considérablement la tension de surface. Cette concentration critique est plus importante pour les microgels chargés que pour les neutres, la présence de charges ralentissant les cinétiques d'adsorption des microgels, en raison de l'existence d'une barrière électrostatique qui s'oppose à l'adsorption. Leurs propriétés d'adsorption diffèrent de celles d'autres systèmes tels que les protéines, les polyélectrolytes ou les polymères étoilés, une même valeur de tension ou de façon équivalente de pression de surface étant toujours atteinte quelles que soient les conditions d'adsorption. Ce phénomène est une conséquence de la présence de chaînes pendantes au sein des microgels synthétisés. La diminution de la tension de surface résulterait alors de l'adsorption d'entités hydrophobes présentes au sein de l'écorce des microgels. Les différents résultats obtenus témoignent ainsi du caractère coopératif et irréversible de l'adsorption qui n'est pas gouvernée par la diffusion.

Sous compression, l'arrangement des microgels à l'interface air/eau a pu être directement observé par AFM grâce à un transfert des films de microgels sur un substrat solide en silicium. Les différents résultats confirment que les microgels sont capables de se déformer à une interface liquide en adoptant une conformation très étendue et aplatie aux faibles pressions puis un arrangement plus compact avec une monocouche d'épaisseur qui augmente avec la compression. Ils adoptent une conformation en monocouche selon un arrangement hexagonal dont le paramètre

de maille ( $d_{cc}$ ) diminue quand la compression augmente. En étudiant différentes familles de microgels, l'influence des paramètres structuraux tels que la présence de charges, le taux de réticulation ou encore la taille des microgels a une nouvelle fois été mise en évidence. La présence de co-monomères chargés d'acide acrylique n'a aucune influence sur l'arrangement des microgels à l'interface et ce quel que soit le pH ou la force ionique. A l'inverse, la déformabilité des microgels et donc leur taux de réticulation joue un rôle primordial sur l'organisation des microgels aux interfaces. Aux faibles compressions, les microgels sont d'autant plus étendus qu'ils sont faiblement réticulés. Pour de plus fortes compressions, les microgels les moins réticulés forment une monocouche organisée selon un réseau régulier hexagonal compact quel que soit l'état de compression. Les microgels les plus réticulés (5% en BIS) présentent tout au long du plateau une coexistence de phase entre deux réseaux hexagonaux à deux paramètres de maille différents : un réseau possédant une plus grande  $d_{cc}$  correspondant au contact entre les écorces de microgels voisins dans lequel coexiste un réseau hexagonal plus compact avec un paramètre de maille plus petit et qui correspond cette fois-ci au contact « cœur-cœur » des microgels. Pour les microgels de plus petite taille, le comportement en compression est quelque peu différent. Les microgels plus petits possèdent une structure plus homogène (gradient de réticulation plus faible) et plus compressible et un plus long plateau est observé dans le domaine III signe que ces microgels sont capables de subir de plus grandes compressions sur de plus grandes distances et de se déformer latéralement ou en protubérant dans la sous-phase tout en conservant un arrangement hexagonal régulier. Ainsi, la structure et particulièrement la morphologie des microgels sont des paramètres clés qui affectent considérablement l'arrangement des microgels aux interfaces liquides.

Pour finir, les propriétés mécaniques des interfaces ont été étudiées par différentes techniques de rhéologie interfaciale. Le comportement élastique des microgels adsorbés à l'interface air/eau a été établi en fonction de la pression de surface. Peu importe la méthode utilisée, le module élastique adopte une allure de courbe non monotone passant par un maximum d'élasticité pour des valeurs de pression d'environ 13-15 mN/m avant de diminuer. Ce comportement est une conséquence directe de la structure particulière des microgels à savoir un cœur dense et rigide entouré d'une écorce déformable constituée de chaînes pendantes. La présence d'un maximum d'élasticité s'explique par un changement de conformation des segments hydrophobes de microgels de pNIPAM constituant l'écorce, passant d'une région proximale (surface de la couche de polymères) à une région dite distale. Au début de l'adsorption, les chaînes pendantes s'organisent parallèlement à la surface. Une augmentation de la concentration en particules ou de façon équivalente de la pression de surface provoque une contraction des chaînes dans la région distale de la couche de polymères. Une relaxation des contraintes peut alors exister en raison d'un échange de conformation des segments de polymères, pouvant se désorber de la surface (région proximale) former des boucles dans la région distale. La contribution élastique des boucles étant moins importantes que celle des segments adsorbés à la surface, il en résulte alors



une diminution du module élastique. Il a été montré que le module élastique est d'autant plus faible que le taux en réticulant au sein de la particule augmente résultant du fait que plus les microgels sont réticulés, plus la contribution des chaînes constituant l'écorce est faible, diminuant ainsi la valeur du module élastique. Une nouvelle étude est envisagée afin d'identifier la présence et le rôle des enchevêtrements (chaînes constituant l'écorce et ayant une extrémité libre capable d'interagir avec les chaînes des microgels voisins) sur les propriétés mécaniques de dispersion de microgels à différents taux de réticulation.

En ce qui concerne les microgels de taille intermédiaires, le module élastique est légèrement décalé vers des plus hautes pressions (environ 15mN/m) soit vers des distances égales à plus de deux fois le diamètre hydrodynamique des particules en solution à 25°C. Les microgels de plus petite taille possédant une structure plus homogène que leurs homologues de grande taille en raison des conditions de synthèse, à savoir un gradient de réticulation plus faible, ils sont alors capables de résister à des plus fortes compressions et donc de subir de plus fortes pression de surface avant que les chaînes ne commencent à se désorber et à protubérer dans la zone distale.

Tous ces résultats ont permis de mettre en évidence le rôle primordial de la structure des microgels (charges, réticulation, taille) sur leurs propriétés d'adsorption et d'organisation à l'interface. Les études à des interfaces modèles de type air/eau et huile/eau combinées à des visualisations directes de la surface de gouttes d'émulsions par Cryo-MEB permettent d'émettre une hypothèse sur le phénomène de coalescence limitée observée dans les émulsions. Il semblerait que le paramètre de maille ( $d_{cc}$ ) qui résulte du moment où la coalescence limitée s'arrête, ne soit pas gouverné par la déformabilité des microgels puisque cette distance est la même quel que soit le taux de réticulation mais l'arrangement des microgels aux interfaces correspondant n'est pas exactement le même. En effet, selon la structure des microgels, cette distance ne correspond pas à la même déformation des microgels, ni à la même élasticité de l'interface ni à la même pression de surface. A partir de ces résultats, la question de la contribution de la 3<sup>ème</sup> dimension, à savoir la contribution des chaînes capables de protubérer dans la phase aqueuse se pose. La coalescence serait-elle en réalité limitée par une épaisseur minimale à atteindre pour stabiliser efficacement l'émulsion ? Des mesures de hauteur de film effectuées par AFM en milieu liquide pourraient permettre de vérifier cette hypothèse.

## REFERENCES

1. Binks, B.P., *Particles as surfactants—similarities and differences*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002. **7**(1): p. 21-41.
2. Leal-Calderon, F. and V. Schmitt, *Solid-stabilized emulsions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2008. **13**(4): p. 217-227.
3. Cervantes Martinez, A., E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B.P. Binks, *On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties*. Soft Matter, 2008. **4**(7): p. 1531-1535.
4. Tang, J.S.J., R.S. Bader, E.S.A. Goerlitzer, J.F. Wendisch, G.R. Bourret, M. Rey, and N. Vogel, *Surface Patterning with SiO<sub>2</sub>@PNiPAm Core-Shell Particles*. ACS Omega, 2018. **3**(9): p. 12089-12098.
5. Honold, T., K. Volk, A. Rauh, J.P.S. Fitzgerald, and M. Karg, *Tunable plasmonic surfaces via colloid assembly*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(43): p. 11449-11457.
6. Li, Z., K. Geisel, W. Richtering, and T. Ngai, *Poly(N-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface: adsorption kinetics*. Soft Matter, 2013. **9**(41): p. 9939-9946.
7. Li, Z., W. Richtering, and T. Ngai, *Poly(N-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface: temperature effect*. Soft Matter, 2014. **10**(33): p. 6182-6191.
8. Zhang, J. and R. Pelton, *Poly(N-isopropylacrylamide) at the Air/Water Interface*. Langmuir, 1996. **12**(10): p. 2611-2612.
9. Maldonado-Valderrama, J., T. del Castillo-Santaella, I. Adroher-Benítez, A. Moncho-Jordá, and A. Martín-Molina, *Thermoresponsive microgels at the air-water interface: the impact of the swelling state on interfacial conformation*. Soft Matter, 2017. **13**(1): p. 230-238.
10. Monteux, C., C. Marlière, P. Paris, N. Pantoustier, N. Sanson, and P. Perrin, *Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at the Oil-Water Interface: Interfacial Properties as a Function of Temperature*. Langmuir, 2010. **26**(17): p. 13839-13846.
11. Tsuji, S. and H. Kawaguchi, *Thermosensitive Pickering Emulsion Stabilized by Poly(N-isopropylacrylamide)-Carrying Particles*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3300-3305.
12. Destribats, M., V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: role of particle deformability*. Soft Matter, 2011. **7**(17): p. 7689-7698.
13. Brugger, B., S. Rütten, K.-H. Phan, M. Möller, and W. Richtering, *The Colloidal Suprastructure of Smart Microgels at Oil-Water Interfaces*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(22): p. 3978-3981.
14. Destribats, M., V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Water-Dispersible Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels: Understanding Anti-Finkle Behavior*. Langmuir, 2011. **27**(23): p. 14096-14107.
15. Destribats, M., V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Origin and Control of Adhesion between Emulsion Drops Stabilized by Thermally Sensitive Soft Colloidal Particles*. Langmuir, 2012. **28**(8): p. 3744-3755.
16. Ngai, T., H. Auweter, and S.H. Behrens, *Environmental Responsiveness of Microgel Particles and Particle-Stabilized Emulsions*. Macromolecules, 2006. **39**(23): p. 8171-8177.
17. Rey, M., M.Á. Fernández-Rodríguez, M. Steinacher, L. Scheidegger, K. Geisel, W. Richtering, T.M. Squires, and L. Isa, *Isostructural solid-solid phase transition in monolayers of soft core-shell particles at fluid interfaces: structure and mechanics*. Soft Matter, 2016. **12**(15): p. 3545-3557.
18. Geisel, K., L. Isa, and W. Richtering, *The compressibility of pH-sensitive microgels at the oil-water interface: higher charge leads to less repulsion*. Angew Chem Int Ed Engl, 2014. **53**(19): p. 4905-9.

19. Geisel, K., L. Isa, and W. Richtering, *Unraveling the 3D Localization and Deformation of Responsive Microgels at Oil/Water Interfaces: A Step Forward in Understanding Soft Emulsion Stabilizers*. Langmuir, 2012. **28**(45): p. 15770-15776.
20. Geisel, K., W. Richtering, and L. Isa, *Highly ordered 2D microgel arrays: compression versus self-assembly*. Soft Matter, 2014. **10**(40): p. 7968-7976.
21. Scheidegger, L., M.A. Fernandez-Rodriguez, K. Geisel, M. Zanini, R. Elnathan, W. Richtering, and L. Isa, *Compression and deposition of microgel monolayers from fluid interfaces: particle size effects on interface microstructure and nanolithography*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(13): p. 8671-8680.
22. Pinaud, F., K. Geisel, P. Masse, B. Catargi, L. Isa, W. Richtering, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Adsorption of microgels at an oil-water interface: correlation between packing and 2D elasticity*. Soft Matter, 2014. **10**(36): p. 6963-6974.
23. Deshmukh, O.S., A. Maestro, M.H.G. Duits, D. van den Ende, M.C. Stuart, and F. Mugele, *Equation of state and adsorption dynamics of soft microgel particles at an air-water interface*. Soft Matter, 2014. **10**(36): p. 7045-7050.
24. Huang, S., K. Gawlitza, R. von Klitzing, L. Gilson, J. Nowak, S. Odenbach, W. Steffen, and G.K. Auernhammer, *Microgels at the Water/Oil Interface: In Situ Observation of Structural Aging and Two-Dimensional Magnetic Bead Microrheology*. Langmuir, 2016. **32**(3): p. 712-722.
25. Huang, S., K. Gawlitza, R. von Klitzing, W. Steffen, and G.K. Auernhammer, *Structure and Rheology of Microgel Monolayers at the Water/Oil Interface*. Macromolecules, 2017. **50**(9): p. 3680-3689.
26. Keal, L., V. Lapeyre, V. Ravaine, V. Schmitt, and C. Monteux, *Drainage dynamics of thin liquid foam films containing soft PNiPAM microgels: influence of the cross-linking density and concentration*. Soft Matter, 2017. **13**(1): p. 170-180.
27. Cohin, Y., M. Fisson, K. Jourde, G.G. Fuller, N. Sanson, L. Talini, and C. Monteux, *Tracking the interfacial dynamics of PNiPAM soft microgels particles adsorbed at the air-water interface and in thin liquid films*. Rheologica Acta, 2013. **52**(5): p. 445-454.
28. Zhang, J. and R. Pelton, *The dynamic behavior of poly(N-isopropylacrylamide) at the air/water interface*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **156**(1-3): p. 111-122.
29. Zhang, J. and R. Pelton, *Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at the Air-Water Interface*. Langmuir, 1999. **15**(23): p. 8032-8036.
30. Schmitt, V. and V. Ravaine, *Surface compaction versus stretching in Pickering emulsions stabilised by microgels*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2013. **18**(6): p. 532-541.
31. Kwok, M.-h. and T. Ngai, *Comparing the Relative Interfacial Affinity of Soft Colloids With Different Crosslinking Densities in Pickering Emulsions*. Frontiers in Chemistry, 2018. **6**(148).
32. Destribats, M., *Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux*. 2010, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
33. Destribats, M., M. Eyharts, V. Lapeyre, E. Sellier, I. Varga, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Impact of pNIPAM Microgel Size on Its Ability To Stabilize Pickering Emulsions*. Langmuir, 2014. **30**(7): p. 1768-1777.
34. Destribats, M., M. Wolfs, F. Pinaud, V. Lapeyre, E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties*. Langmuir, 2013. **29**(40): p. 12367-12374.
35. Richtering, W., *Responsive Emulsions Stabilized by Stimuli-Sensitive Microgels: Emulsions with Special Non-Pickering Properties*. Langmuir, 2012. **28**(50): p. 17218-17229.

36. Kwok, M.-h. and T. Ngai, *Emulsions stabilized by pH-responsive PNIPAM-based microgels: Effect of spatial distribution of functional carboxylic groups on the emulsion stability*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018.
37. Hoare, T. and R. Pelton, *Dimensionless plot analysis: a new way to analyze functionalized microgels*. J Colloid Interface Sci, 2006. **303**(1): p. 109-16.
38. Hoare, T. and R. Pelton, *Titrametric Characterization of pH-Induced Phase Transitions in Functionalized Microgels*. Langmuir, 2006. **22**(17): p. 7342-7350.
39. Massé, P., E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Impact of Electrostatics on the Adsorption of Microgels at the Interface of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2014. **30**(49): p. 14745-14756.
40. Lele, A.K., M.M. Hirve, M.V. Badiger, and R.A. Mashelkar, *Predictions of bound water content in poly(N-isopropylacrylamide) gel*. Macromolecules, 1997. **30**(1): p. 157.
41. Stieger, M., W. Richtering, J.S. Pedersen, and P. Lindner, *Small-angle neutron scattering study of structural changes in temperature sensitive microgel colloids*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(13): p. 6197-6206.
42. Varga, I., T. Gilányi, R. Mészáros, G. Filipcsei, and M. Zrínyi, *Effect of Cross-Link Density on the Internal Structure of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(38): p. 9071-9076.
43. Wu, X., R.H. Pelton, A.E. Hamielec, D.R. Woods, and W. McPhee, *The kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex formation*. Colloid and Polymer Science, 1994. **272**(4): p. 467-477.
44. Acciaro, R., T. Gilányi, and I. Varga, *Preparation of Monodisperse Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Particles with Homogenous Cross-Link Density Distribution*. Langmuir, 2011. **27**(12): p. 7917-7925.
45. Wei, J., Y. Li, and T. Ngai, *Tailor-made microgel particles: Synthesis and characterization*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **489**: p. 122-127.
46. Goebel, A. and K. Lunkenheimer, *Interfacial Tension of the Water/n-Alkane Interface*. Langmuir, 1997. **13**(2): p. 369-372.
47. Ohshima, H., *Electrophoretic mobility of soft particles*. ELECTROPHORESIS, 1995. **16**(1): p. 1360-1363.
48. Wu, X.Y., R.H. Pelton, K.C. Tam, D.R. Woods, and A.E. Hamielec, *Poly(N-isopropylacrylamide). I. Interactions with sodium dodecyl sulfate measured by conductivity*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(4): p. 957-962.
49. Andersson, M. and S.L. Maunu, *Structural studies of poly(N-isopropylacrylamide) microgels: Effect of SDS surfactant concentration in the microgel synthesis*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**(23): p. 3305-3314.
50. Reculosa, S., R. Perrier-Cornet, B. Agricole, V. Héroguez, T. Buffeteau, and S. Ravaine, *Langmuir-Blodgett films of micron-sized organic and inorganic colloids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(48): p. 6385-6390.
51. Xia, X.-f., F. Wang, and S.-f. Sui, *Effect of phospholipid on trichosanthin adsorption at the air-water interface*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 2001. **1515**(1): p. 1-11.
52. Beverung, C.J., C.J. Radke, and H.W. Blanch, *Protein adsorption at the oil/water interface: characterization of adsorption kinetics by dynamic interfacial tension measurements*. Biophysical Chemistry, 1999. **81**(1): p. 59-80.
53. Erickson, J.S., S. Sundaram, and K.J. Stebe, *Evidence that the Induction Time in the Surface Pressure Evolution of Lysozyme Solutions Is Caused by a Surface Phase Transition*. Langmuir, 2000. **16**(11): p. 5072-5078.

54. Poirier, A., A. Banc, A. Stocco, M. In, and L. Ramos, *Multistep building of a soft plant protein film at the air-water interface*. J Colloid Interface Sci, 2018. **526**: p. 337-346.
55. Miller, R., V.B. Fainerman, E.V. Aksenenko, M.E. Leser, and M. Michel, *Dynamic Surface Tension and Adsorption Kinetics of  $\beta$ -Casein at the Solution/Air Interface*. Langmuir, 2004. **20**(3): p. 771-777.
56. Santiago, L.G., J. Maldonado-Valderrama, A. Martín-Molina, C. Haro-Pérez, J. García-Martínez, A. Martín-Rodríguez, M.A. Cabrerizo-Vílchez, and M.J. Gálvez-Ruiz, *Adsorption of soy protein isolate at air-water and oil-water interfaces*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **323**(1): p. 155-162.
57. Destribats, M., M. Rouvet, C. Gehin-Delval, C. Schmitt, and B.P. Binks, *Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: towards food-grade Pickering emulsions*. Soft Matter, 2014. **10**(36): p. 6941-6954.
58. Chevallier, M., A. Riaublanc, C. Lopez, P. Hamon, F. Rousseau, J. Thevenot, and T. Croguennec, *Increasing the heat stability of whey protein-rich emulsions by combining the functional role of WPM and caseins*. Food Hydrocolloids, 2018. **76**: p. 164-172.
59. Schmitt, C., C. Bovay, and M. Rouvet, *Bulk self-aggregation drives foam stabilization properties of whey protein microgels*. Food Hydrocolloids, 2014. **42**: p. 139-148.
60. Gonzalez-Jordan, A., T. Nicolai, and L. Benyahia, *Influence of the Protein Particle Morphology and Partitioning on the Behavior of Particle-Stabilized Water-in-Water Emulsions*. Langmuir, 2016. **32**(28): p. 7189-7197.
61. Rutkevičius, M., S. Allred, O.D. Velev, and K.P. Velikov, *Stabilization of oil continuous emulsions with colloidal particles from water-insoluble plant proteins*. Food Hydrocolloids, 2018. **82**: p. 89-95.
62. Silva, N.F.N., A. Saint-Jalmes, A.F. de Carvalho, and F. Gaucheron, *Development of Casein Microgels from Cross-Linking of Casein Micelles by Genipin*. Langmuir, 2014. **30**(34): p. 10167-10175.
63. Huang, Y.-R., M. Lamson, K. Matyjaszewski, and R.D. Tilton, *Enhanced interfacial activity of multi-arm poly(ethylene oxide) star polymers relative to linear poly(ethylene oxide) at fluid interfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(35): p. 23854-23868.
64. Noskov, B.A., A.V. Akentiev, G. Loglio, and R. Miller, *Dynamic Surface Properties of Solutions of Poly(ethylene oxide) and Polyethylene Glycols*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(33): p. 7923-7931.
65. Okubo, T. and K. Kobayashi, *Surface Tension of Biological Polyelectrolyte Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **205**(2): p. 433-442.
66. Théodoly, O., R. Ober, and C.E. Williams, *Adsorption of hydrophobic polyelectrolytes at the air/water interface: Conformational effect and history dependence*. The European Physical Journal E, 2001. **5**(1): p. 51-58.
67. Noskov, B.A., A.Y. Bilibin, A.V. Lezov, G. Loglio, S.K. Filippov, I.M. Zorin, and R. Miller, *Dynamic surface elasticity of polyelectrolyte solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **298**(1): p. 115-122.
68. Noskov, B.A., S.N. Nuzhnov, G. Loglio, and R. Miller, *Dynamic Surface Properties of Sodium Poly(styrenesulfonate) Solutions*. Macromolecules, 2004. **37**(7): p. 2519-2526.
69. Sen, A.K., S. Roy, and V.A. Juvekar, *Effect of structure on solution and interfacial properties of sodium polystyrene sulfonate (NaPSS)*. Polymer International, 2007. **56**(2): p. 167-174.
70. Yim, H., M.S. Kent, A. Matheson, M.J. Stevens, R. Ivkov, S. Satija, J. Majewski, and G.S. Smith, *Adsorption of Sodium Poly(styrenesulfonate) to the Air Surface of Water by Neutron and X-ray Reflectivity and Surface Tension Measurements: Polymer Concentration Dependence*. Macromolecules, 2002. **35**(26): p. 9737-9747.

71. Stuart, M.A.C., C.W. Hoogendam, and A.d. Keizer, *Kinetics of polyelectrolyte adsorption*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997. **9**(37): p. 7767-7783.
72. Murphy, R.W., B.E. Farkas, and O.G. Jones, *Dynamic and viscoelastic interfacial behavior of beta-lactoglobulin microgels of varying sizes at fluid interfaces*. J Colloid Interface Sci, 2016. **466**: p. 12-9.
73. Monteillet, H., M. Workamp, J. Appel, J.M. Kleijn, F.A.M. Leermakers, and J. Sprakel, *Ultrastrong Anchoring Yet Barrier-Free Adsorption of Composite Microgels at Liquid Interfaces*. Advanced Materials Interfaces, 2014. **1**(7): p. 1300121.
74. Yao, X., Z. Liu, M. Ma, Y. Chao, Y. Gao, and T. Kong, *Control of Particle Adsorption for Stability of Pickering Emulsions in Microfluidics*. Small, 2018. **14**(37): p. 1802902.
75. Lapeyre, V., N. Renaudie, J.-F. Dechezelles, H. Saadaoui, S. Ravaine, and V. Ravaine, *Multiresponsive Hybrid Microgels and Hollow Capsules with a Layered Structure*. Langmuir, 2009. **25**(8): p. 4659-4667.
76. Horecha, M., V. Senkovskyy, A. Synytska, M. Stamm, A.I. Chervanyov, and A. Kiriy, *Ordered surface structures from PNIPAM-based loosely packed microgel particles*. Soft Matter, 2010. **6**(23): p. 5980-5992.
77. Rey, M., X. Hou, J.S.J. Tang, and N. Vogel, *Interfacial arrangement and phase transitions of PNIPAm microgels with different crosslinking densities*. Soft Matter, 2017.
78. Rey, M., T. Yu, R. Guenther, K. Bley, and N. Vogel, *A Dirty Story: Improving Colloidal Monolayer Formation by Understanding the Effect of Impurities at the Air/Water Interface*. Langmuir, 2018.
79. Rauh, A., M. Rey, L. Barbera, M. Zanini, M. Karg, and L. Isa, *Compression of hard core-soft shell nanoparticles at liquid-liquid interfaces: influence of the shell thickness*. Soft Matter, 2017. **13**(1): p. 158-169.
80. Noskov, B.A. and A.G. Bykov, *Dilational surface rheology of polymer solutions*. Russian Chemical Reviews, 2015. **84**(6): p. 634-652.
81. Brugger, B., J. Vermant, and W. Richtering, *Interfacial layers of stimuli-responsive poly-(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) (PNIPAM-co-MAA) microgels characterized by interfacial rheology and compression isotherms*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(43): p. 14573-14578.
82. Noskov, B.A. and A.G. Bykov, *Dilational rheology of monolayers of nano- and microparticles at the liquid-fluid interfaces*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2018. **37**: p. 1-12.
83. Arditty, S., V. Schmitt, F. Lequeux, and F. Leal-Calderon, *Interfacial properties in solid-stabilized emulsions*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 2005. **44**(3): p. 381-393.
84. Noskov, B.A., A.V. Akentiev, A.Y. Bilibin, D.O. Grigoriev, G. Loglio, I.M. Zorin, and R. Miller, *Dynamic surface properties of poly(N-isopropylacrylamide) solutions*. Langmuir, 2004. **20**(22): p. 9669-9676.
85. Backes, S. and R. von Klitzing, *Nanomechanics and Nanorheology of Microgels at Interfaces*. Polymers, 2018. **10**(9): p. 978.
86. Aufderhorst-Roberts, A., D. Baker, R.J. Foster, O. Cayre, J. Mattsson, and S.D. Connell, *Nanoscale mechanics of microgel particles*. Nanoscale, 2018. **10**(34): p. 16050-16061.
87. Witte, J., T. Kyrey, J. Lutzki, A.M. Dahl, J. Houston, A. Radulescu, V. Pipich, L. Stingaciu, M. Kühnhammer, M.U. Witt, R. von Klitzing, O. Holderer, and S. Wellert, *A comparison of the network structure and inner dynamics of homogeneously and heterogeneously crosslinked PNIPAM microgels with high crosslinker content*. Soft Matter, 2019. **15**(5): p. 1053-1064.
88. Noskov, B.A., *Dynamic surface elasticity of polymer solutions*. Colloid and Polymer Science, 1995. **273**(3): p. 263-270.

89. Noskov, B.A., A.V. Akentiev, A.Y. Bilibin, I.M. Zorin, and R. Miller, *Dilational surface viscoelasticity of polymer solutions*. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. **104**(1): p. 245-271.
90. Gnan, N., L. Rovigatti, M. Bergman, and E. Zaccarelli, *In Silico Synthesis of Microgel Particles*. Macromolecules, 2017. **50**(21): p. 8777-8786.
91. Moreno, A.J. and F. Lo Verso, *Computational investigation of microgels: synthesis and effect of the microstructure on the deswelling behavior*. Soft Matter, 2018. **14**(34): p. 7083-7096.
92. Rovigatti, L., N. Gnan, L. Tavagnacco, A.J. Moreno, and E. Zaccarelli, *Numerical modelling of non-ionic microgels: an overview*. Soft Matter, 2019. **15**(6): p. 1108-1119.
93. Camerin, F., M.A. Fernandez-Rodriguez, L. Rovigatti, M.-N. Antonopoulou, N. Gnan, A. Ninarello, L. Isa, and E. Zaccarelli, *Microgels Adsorbed at Liquid-Liquid Interfaces: A Joint Numerical/Experimental Study*. ACS Nano, 2019.
94. Ninarello, A., J.J. Crassous, D. Paloli, F. Camerin, N. Gnan, L. Rovigatti, P. Schurtenberger, and E. Zaccarelli *Advanced modelling of microgel structure across the volume phase transition*. arXiv e-prints, 2019.
95. Mendoza, A.J., E. Guzman, F. Martinez-Pedrero, H. Ritacco, R.G. Rubio, F. Ortega, V.M. Starov, and R. Miller, *Particle laden fluid interfaces: dynamics and interfacial rheology*. Adv Colloid Interface Sci, 2014. **206**: p. 303-19.
96. Geisel, K., A.A. Rudov, I.I. Potemkin, and W. Richtering, *Hollow and Core-Shell Microgels at Oil-Water Interfaces: Spreading of Soft Particles Reduces the Compressibility of the Monolayer*. Langmuir, 2015. **31**(48): p. 13145-13154.
97. Zou, Y., Z. Wan, J. Guo, J. Wang, S. Yin, and X. Yang, *Tunable assembly of hydrophobic protein nanoparticle at fluid interfaces with tannic acid*. Food Hydrocolloids, 2017. **63**: p. 364-371.
98. Tcholakova, S., N.D. Denkov, and A. Lips, *Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(12): p. 1608-1627.
99. Hooghten, R.V., V.E. Blair, A. Vananroye, A.B. Schofield, J. Vermant, and J.H.J. Thijssen, *Interfacial Rheology of Sterically Stabilized Colloids at Liquid Interfaces and Its Effect on the Stability of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2017. **33**(17): p. 4107-4118.
100. Pepicelli, M., T. Verwijlen, T.A. Tervoort, and J. Vermant, *Characterization and modelling of Langmuir interfaces with finite elasticity*. Soft Matter, 2017. **13**(35): p. 5977-5990.
101. Thijssen, J.H.J. and J. Vermant, *Interfacial rheology of model particles at liquid interfaces and its relation to (bicontinuous) Pickering emulsions*. J Phys Condens Matter, 2018. **30**(2): p. 023002.
102. Jaensson, N. and J. Vermant, *Tensiometry and rheology of complex interfaces*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2018. **37**: p. 136-150.
103. Carrier, V. and G. Petekidis, *Nonlinear rheology of colloidal glasses of soft thermosensitive microgel particles*. Journal of Rheology, 2009. **53**(2): p. 245-273.
104. Lehmann, M., P. Krause, V. Miruchna, and R. von Klitzing, *Tailoring PNIPAM hydrogels for large temperature-triggered changes in mechanical properties*. Colloid and Polymer Science, 2019. **297**(4): p. 633-640.
105. Mason, T.G. and D.A. Weitz, *Linear Viscoelasticity of Colloidal Hard Sphere Suspensions near the Glass Transition*. Physical Review Letters, 1995. **75**(14): p. 2770-2773.
106. Koumakis, N., A.B. Schofield, and G. Petekidis, *Effects of shear induced crystallization on the rheology and ageing of hard sphere glasses*. Soft Matter, 2008. **4**(10): p. 2008-2018.
107. Bergman, M.J., N. Gnan, M. Obiols-Rabasa, J.-M. Meijer, L. Rovigatti, E. Zaccarelli, and P. Schurtenberger, *A new look at effective interactions between microgel particles*. Nature Communications, 2018. **9**(1): p. 5039.

---

# **ANNEXES**

## **CHAPITRE 3**

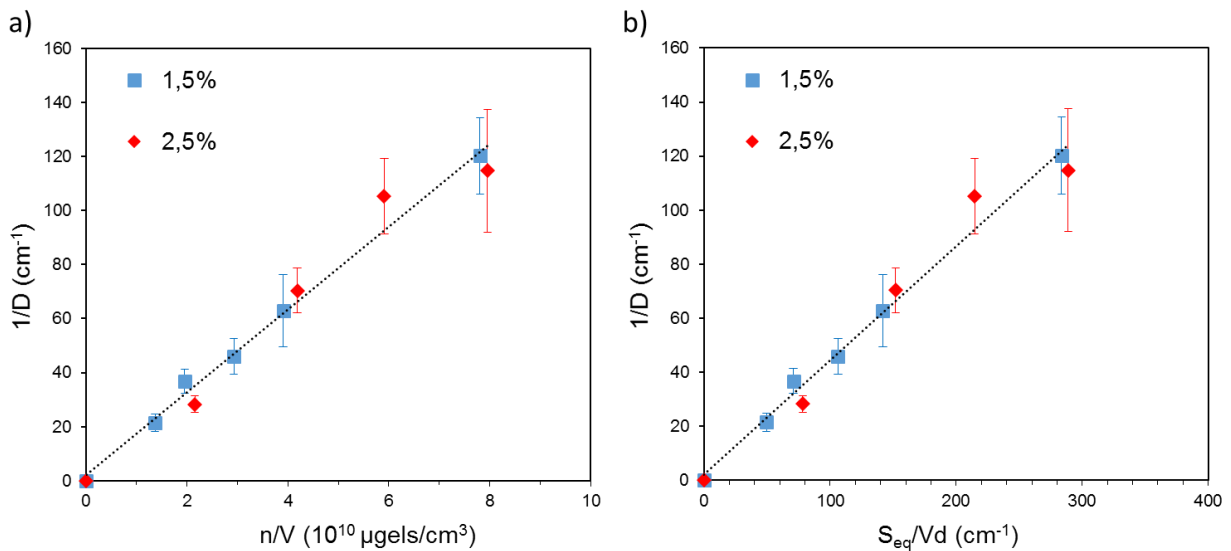
---



## ANNEXE 1

## Diagramme de coalescence limitée des microgels de grande taille

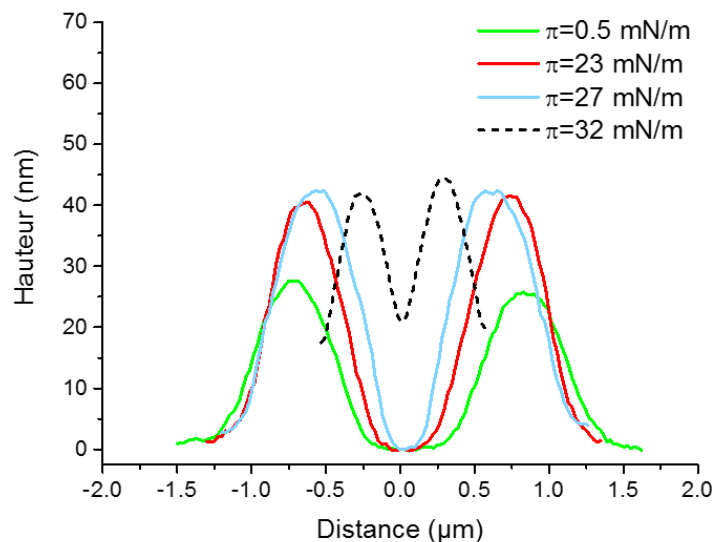
Afin de vérifier que le même phénomène est observé dans le cas présent avec le même type de microgels de grande taille à différents taux de réticulation, des émulsions directes sont formulées avec des quantités variables de microgels dans la phase aqueuse, la quantité de phase dispersée (dodécane) de 30%<sub>m</sub> étant maintenue constante pour toutes les émulsions. Les résultats expérimentaux obtenus sont reportés sur la Figure S1 de l'Annexe 1 comme l'évolution de l'inverse du diamètre moyen en surface des gouttes (déterminé par microscopie optique) en fonction du nombre total de particules  $n$  normalisé par le volume de phase dispersée noté  $V_d$ . En accord avec ce qui a été obtenu par Destribats *et al.*, un taux de couverture de 39% est obtenu et ce, quel que soit le taux de réticulation.



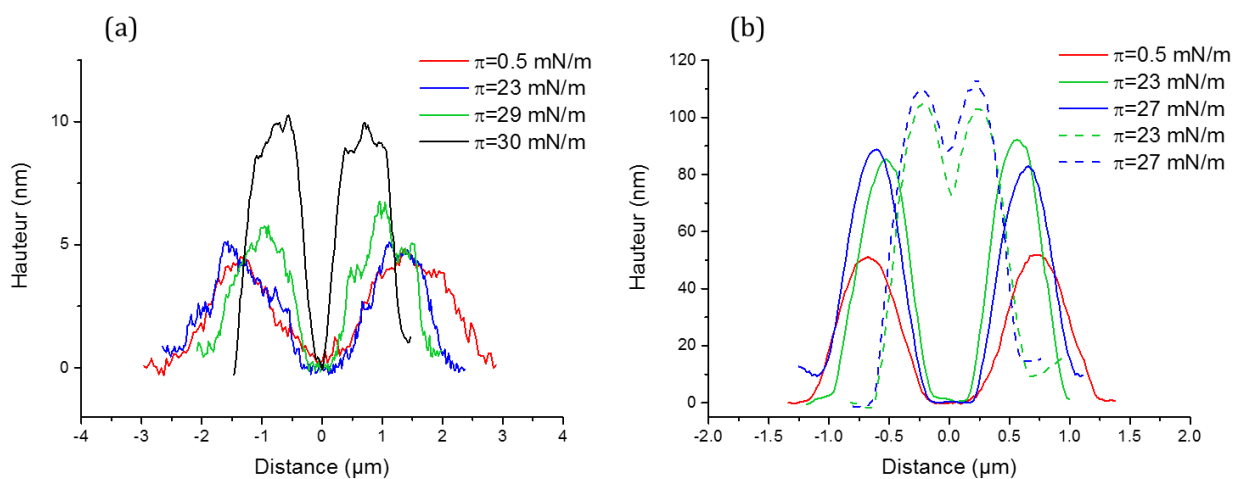
**Figure S1** : Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes d'émulsions de dodécane dans l'eau (30%<sub>m</sub> en huile) en fonction (a) du nombre de microgels contenus dans la phase aqueuse (calculé à partir de l'hypothèse de Lele) et (b) de la surface équatoriale totale des particules normalisés par le volume de phase dispersée pour des microgels de grande taille à 1,5% et 2,5% en réticulant.

## ANNEXE 2

## Profil de hauteur des microgels à l'état sec sur un substrat solide



**Figure S2 :** Profils de hauteur des microgels de pNIPAM de grande taille à 2,5% en réticulant après transfert sur un substrat en silicium pour différentes pressions de surface.



**Figure S3 :** Profils de hauteur des microgels neutres de pNIPAM de grande taille à (a) 1%<sub>mol</sub> et (b) 5%<sub>mol</sub> en réticulant après transfert sur un substrat en silicium pour différentes pressions de surface.

## ANNEXE 3

## Conservation du volume lors du transfert sur un substrat solide

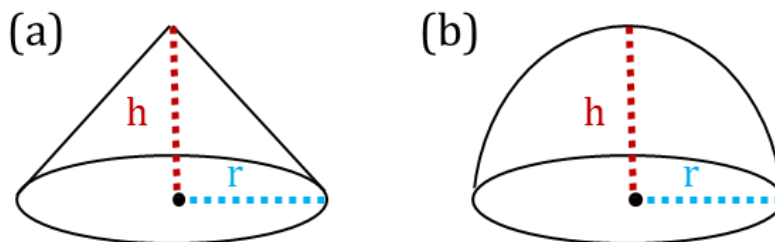
Afin d'examiner l'effet du séchage, les volumes des microgels transférés sur un substrat solide sont comparés à leur volume initial en solution à l'état collapsé *i.e.* à 50°C. Pour cela, trois hypothèses de calcul peuvent être émises pour calculer le volume des microgels secs. Par l'utilisation de la distance centre-à-centre entre microgels comme paramètre, les deux premiers modèles permettent de tenir compte de la structure cœur-écorce des microgels et donc de la contribution du volume de l'écorce.

- 1) La première consiste à considérer que la forme géométrique des microgels transférés est un cône de hauteur  $h$  égale à la hauteur maximale des microgels secs (déterminée par les profils de hauteur en AFM) et de rayon  $r$  égal à la moitié de la distance-à-centre entre deux microgels voisin (Figure S2a), soit un volume défini comme :

$$V_{\text{cône}} = \frac{\pi * r^2 * h}{3} \quad (\text{Eq. S1})$$

- 2) La deuxième considère une forme géométrique de dôme sphérique de hauteur  $h$  définie comme précédemment et que le rayon de la base du dôme noté  $r$  est égal à la moitié de la distance centre-à-centre (Figure S2b), soit un volume :

$$V_{\text{dôme}} = \frac{\pi * h * (3r^2 + h^2)}{6} \quad (\text{Eq. S2})$$



**Figure S4** : Schéma des deux formes géométriques utilisées pour estimer le volume des microgels à l'état sec sur le substrat : (a) en cône ou (b) en dôme sphérique.

## ANNEXES CHAPITRE 3

- 3) La dernière hypothèse consiste à considérer une fonction Gaussienne obtenue à partir de la modélisation des profils de hauteur issus des images AFM. La hauteur  $h$  d'un microgel transféré sur un substrat peut être modélisée par un profil Gaussien tel que :

$$h = h_0 + \frac{A}{w} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{w^2}} \quad (\text{Eq. S3})$$

où  $A$  est l'aire de la Gaussienne,  $w$  la distance à la base,  $h_0$  le décalage avec la ligne de base, et  $x_0$  le centre de la Gaussienne. La hauteur maximale  $h_{max}$  du profil est déduite de cette modélisation. Il est alors possible d'obtenir le volume de la fonction Gaussienne défini comme :

$$V = \frac{\pi}{2} w^2 h_{max} \quad (\text{Eq. S4})$$

Les résultats obtenus pour chaque système à différentes pressions de surface sont regroupés dans le Tableau S1. Pour les deux premières méthodes de calcul et pour chaque système de microgels, le volume reste quasi-constant quelle que soit la pression de surface imposée, signe d'une conservation du volume quels que soient les états de compression. Les mêmes ordres de grandeur sont obtenus par la modélisation par une Gaussienne, avec des valeurs comprises entre celles des deux autres modèles et avec un plus grand écart selon les pressions de surface. On peut alors penser que, contrairement aux deux autres modèles, la modélisation par une Gaussienne ne permet pas de tenir compte de la structure « œuf-au-plat » des microgels, sous-estimant ainsi le volume de l'écorce aux faibles pressions de surface.

Dans le cas des microgels de pNIPAM-AA à pH 6, l'hypothèse d'un dôme sphérique donne un volume moyen d'environ  $0,025 \mu\text{m}^3$  contre  $0,015 \mu\text{m}^3$  pour une approximation en forme de cône. Ces volumes peuvent être comparés aux volumes en solution des microgels : lorsqu'ils sont gonflés d'eau, les microgels chargés ont un volume en solution d'environ  $0,64 \mu\text{m}^3$  soit 30 fois plus grand que leur volume à l'état contracté en solution ( $0,02 \mu\text{m}^3$ ). Sachant qu'à  $50^\circ\text{C}$ , nous considérons ici que les microgels contractés sont constitués à 71% de polymère et à 29% d'eau (hypothèse de Lele), les volumes estimés sont en accord avec le volume des microgels à l'état contracté en solution. Le même comportement est obtenu avec les microgels neutres à différents taux de réticulation, même si les volumes estimés à partir des hauteurs déterminées en AFM sont supérieurs au volume à l'état contracté. Ce décalage provient sûrement du fait qu'il est difficile de déterminer exactement la ligne de base des profils de hauteur ainsi que la forme exacte des microgels sur le substrat.

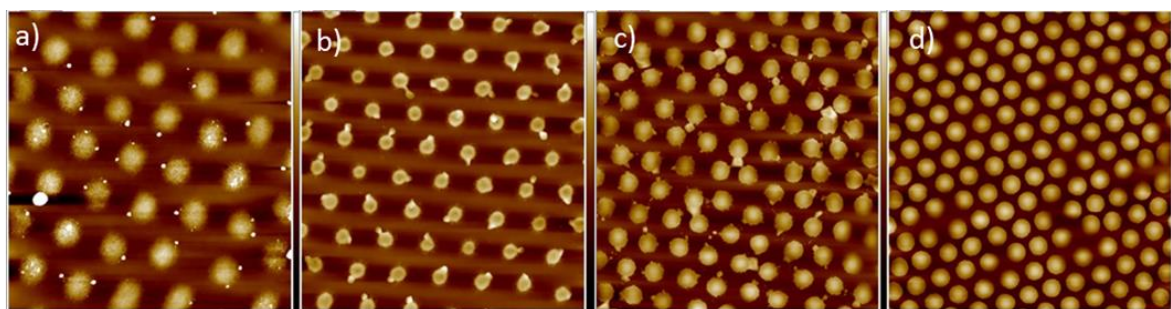
### ANNEXES CHAPITRE 3

**Tableau S1** : Comparaison des volumes à l'état sec obtenus pour différentes approximations avec le volume à l'état contracté de différents microgels.

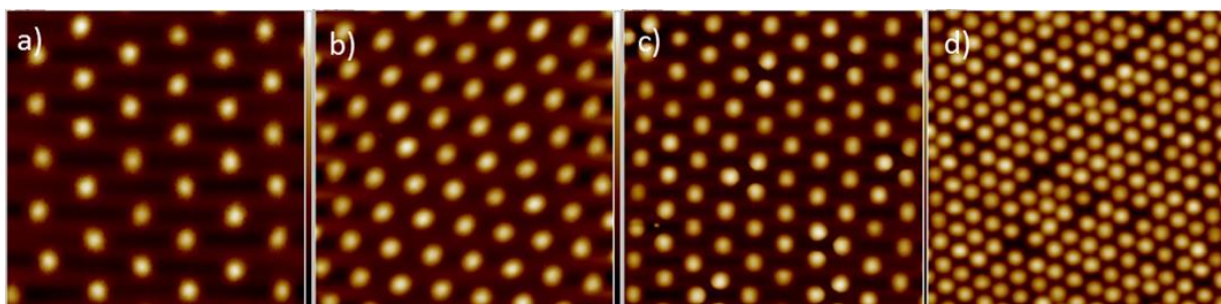
Microgel	Pression de surface (mN/m)	Hauteur maximale (nm)	$d_{cc}$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{\text{c\^one}}$ ( $\mu\text{m}^3$ )	$V_{\text{d\^ome}}$ ( $\mu\text{m}^3$ )	$V_{\text{Gaussienne}}$ ( $\mu\text{m}^3$ )	$V_{50^\circ\text{C}_{\text{collaps\^e}}}$ ( $\mu\text{m}^3$ )
<b>pNIPAM 1% BIS</b>	0.5	4	2.7	0.008	0.011	-	0.009
	23	5	2.5	0.008	0.012	-	
	29	6	2.1	0.007	0.010	-	
	30	10	1.4	0.005	0.008	-	
<b>pNIPAM 2.5% BIS</b>	0.5	26	1.65	0.019	0.028	0.010	0.013
	23	40	1.34	0.019	0.028	0.015	
	27	42	1.19	0.016	0.023	0.023	
<b>pNIPAM 5% BIS</b>	0.5	50	1.39	0.025	0.038	0.019	0.015
	23	87	1.1	0.028	0.042	0.026	
	27	83	1.09	0.026	0.039	0.024	
<b>pNIPAM- AA</b>	0.5	25	1.7	0.019	0.028	0.014	0.02
	23	35	1.39	0.018	0.027	0.027	
	27	40	1.21	0.015	0.023	0.034	
	30	60	0.9	0.013	0.019	0.019	

## ANNEXE 4

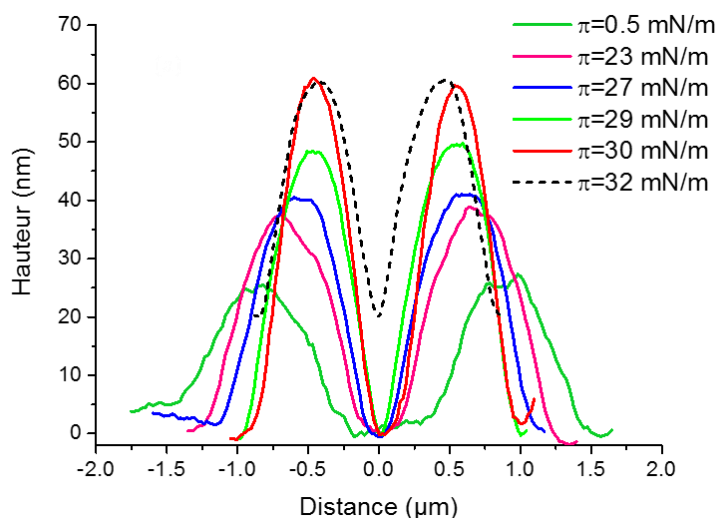
## Organisation des microgels chargés de pNIPAM-AA à l'interface



**Figure S5** : Images AFM des microgels neutres de pNIPAM-AA (2,5% en BIS) après transfert sur substrat en silicium dans  $10^{-2}$  M en NaCl, à différentes pressions de surface : a) 0,5 mN/m, b) 23 mN/m, c) 27 mN/m et d) 30 mN/m. La taille des images est  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

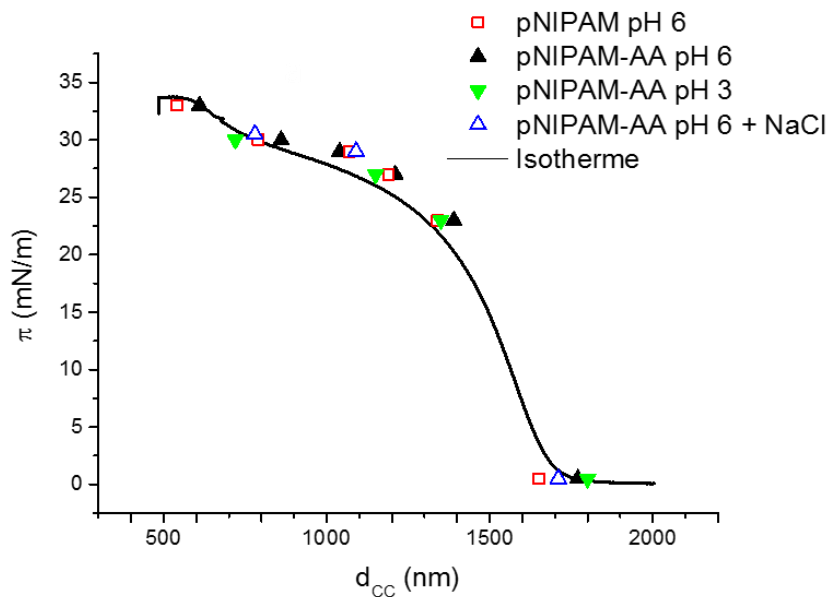


**Figure S6** : Images AFM des microgels neutres de pNIPAM-AA (2,5% en BIS) après transfert sur substrat en silicium dans une phase aqueuse à pH 3, à différentes pressions de surface : a) 0,5 mN/m, b) 23 mN/m, c) 27 mN/m et d) 30 mN/m. La taille des images est  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .



**Figure S7** : Profils de hauteur des microgels de pNIPAM-AA à 2,5% en réticulant dans l'eau pure après transfert sur un substrat en silicium pour différentes pressions de surface.

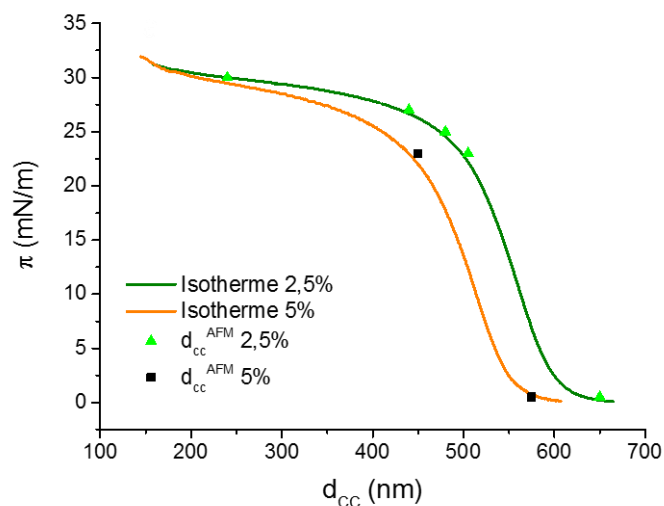
### ANNEXES CHAPITRE 3



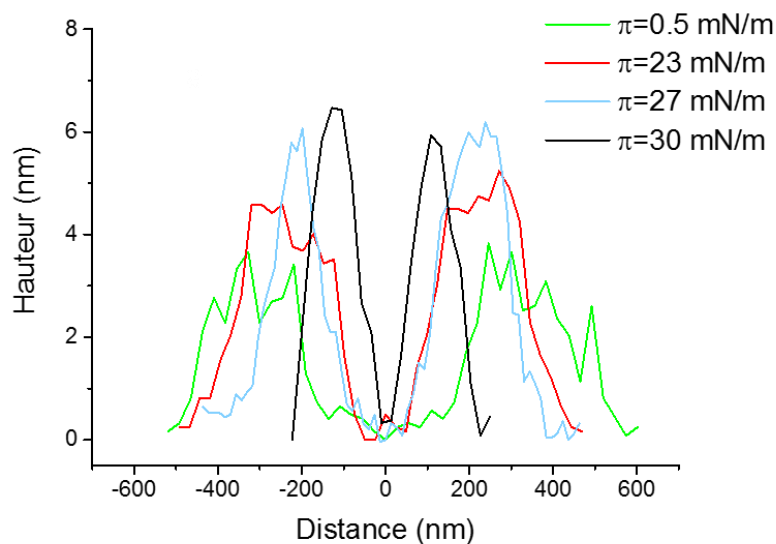
**Figure S8 :** Evolution de la pression de surface en fonction de la distance centre-à-centre mesurée pour différents microgels : la ligne noire continue correspond à l'isotherme obtenue pour les pNIPAM-AA à pH 6. Les symboles représentent les distances centre-à-centre mesurées par AFM après dépôts des films de microgels sur un substrat solide.

## ANNEXE 5

**Organisation à l'interface des microgels neutres de pNIPAM  
de taille intermédiaire**



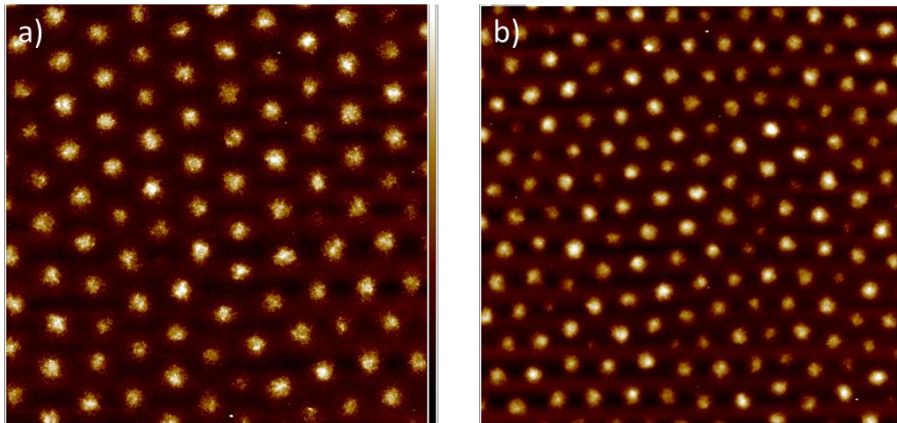
**Figure S9** : Evolution de la pression de surface en fonction de la distance centre-à-centre mesurée pour des microgels de pNIPAM de taille intermédiaire à différents taux de réticulation (2,5% et 5%). Les lignes continues correspondent aux isothermes de compression. Les symboles représentent les distances centre-à-centre mesurées par AFM après dépôts des films de microgels sur un substrat solide.



**Figure S10** : Profils de hauteurs déterminés par AFM des microgels de pNIPAM de taille intermédiaire à 2,5% en réticulant après transfert sur substrat solide.



### ANNEXES CHAPITRE 3

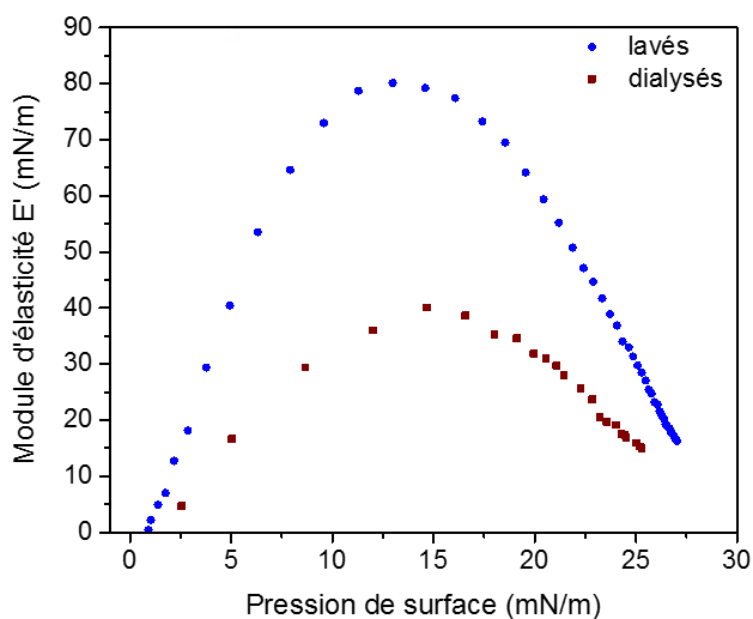


**Figure S11** : Images AFM des microgels neutres de pNIPAM de taille intermédiaire à 5% en BIS après transfert sur substrat en silicium dans l'eau pure, à différentes pressions de surface : a) 0,5 mN/m et b) 23 mN/m. La taille des images est  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

## ANNEXE 6

Influence des impuretés sur le module élastique dilatationnel  $E'$ 

Pour connaître l'effet des impuretés (résidus hydrosolubles de synthèse) sur les propriétés viscoélastiques de l'interface, les modules élastiques de microgels neutres de pNIPAM de grande taille à 1,5% ont été mesurés pour des microgels lavés par cycle de centrifugation-redispersion et pour des microgels uniquement dialysés. La Figure S8 montre que le module élastique de microgels dialysés est plus faible que celui des microgels lavés. Ceci peut s'expliquer par le fait que les résidus de synthèse possédant des propriétés amphiphiles, ils sont capables de s'adsorber à l'interface, souvent plus rapidement que les microgels eux-mêmes. Ainsi, pour des microgels non lavés et pour une même concentration de microgels en dispersion que des microgels lavés, un plus petit nombre de segments de microgels est alors capable de s'adsorber apportant une plus faible contribution à l'élasticité de surface et donc une diminution du module élastique. Cela signifie que les oligomères hydrosolubles s'adsorbent en nombre à l'interface mais ils ne contribuent pas à l'élasticité de surface.



**Figure S12** : Evolution du module élastique en fonction de la pression de surface pour des microgels de pNIPAM neutres à 1,5% en réticulant préalablement lavés par centrifugation-redispersion (rond bleu) ou juste dialysés (carré marron).



---

## **CHAPITRE 4**

# **Propriétés des émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM**

---



## 4.1 Introduction

Après avoir mis en évidence le rôle primordial de la structure des microgels (taux de réticulation, taille, impuretés) sur les propriétés mécaniques des interfaces et sur les propriétés d'adsorption et d'organisation des microgels aux interfaces, un des objectifs principaux de cette thèse est d'établir le lien qui existe entre la structure des microgels, leur organisation aux interfaces et les propriétés des émulsions résultantes. Cependant, le chapitre précédent a permis de montrer que la conformation des microgels à la surface des gouttes issues de la coalescence limitée ne correspondait pas à un état particulier des microgels aux interfaces modèles. Pour autant, les paramètres de structure des microgels de pNIPAM tels que leur taille ou leur déformabilité ainsi que leur organisation à la surface des gouttes ont un impact considérable sur les propriétés mécaniques des émulsions. Même si les paramètres qui limitent ce phénomène de coalescence dans les émulsions ne sont pas totalement compris, il est évident que les paramètres de structure des microgels de pNIPAM tels que leur taille ou leur déformabilité ainsi que leur organisation à la surface des gouttes ont un impact considérable sur les propriétés mécaniques des émulsions [1-6].

Comme nous l'avons montré dans le Chapitre 1 (paragraphe 1.3.4), l'adhésion des gouttes est contrôlée par le taux de réticulation, la taille, ainsi que le procédé de fabrication. On peut ainsi produire des émulsions plus ou moins floculées, pouvant s'écouler ou former un écoulement bouchon. Certains des leviers contrôlant la floculation, tels que le taux de réticulation, jouent également un rôle sur la stabilité mécanique des émulsions. On peut alors se demander à quel point l'état de floculation contribue à la stabilité des émulsions. Nous chercherons ainsi dans une première partie de ce chapitre à élargir la gamme d'écoulement obtenus en étudiant des microgels de tailles variées et à mettre à profit ce qui a été établi dans le Chapitre 3 pour essayer d'améliorer les propriétés des émulsions. Cependant à notre connaissance, aucune étude quantitative n'a été effectuée pour mesurer la réelle stabilité mécanique des émulsions et particulièrement leur comportement rhéologique. Nous étudierons donc les propriétés rhéologiques de ces émulsions à la fois sous écoulement et en oscillations. Le but sera de quantifier leur résistance mécanique, à savoir s'il est possible ou non de déterminer un seuil de rupture.

Selon les concepts établis par Destribats *et al.* [7] en ce qui concerne la température ou l'énergie d'émulsification, nous étudierons également plus en détails comment moduler l'état de floculation des émulsions de Pickering stabilisées par des microgels de pNIPAM.

Enfin, de par leur caractère thermosensible, les microgels de PNIPAM confèrent aux émulsions une sensibilité à la température permettant d'obtenir des émulsions qui se déstabilisent à la demande lorsque la température est élevée au-dessus de la VPTT de 33°C. Bien que ce caractère thermosensible soit de nos jours exploité pour la production de matériaux stimulables [8-10], plusieurs contradictions et incompréhensions persistent en ce qui concerne les mécanismes impliqués dans la déstabilisation des émulsions [1, 11-13]. Plusieurs études ont en effet montré que les microgels de pNIPAM conservent une activité interfaciale sur une large gamme de

température et particulièrement au-dessus de la VPTT [14-19]. La dernière partie de ce chapitre aura ainsi pour but d'étudier la déstabilisation en température des émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM et de regarder l'influence que certains paramètres tels que la taille, le taux de réticulation des microgels ou encore la fraction en phase dispersée peut avoir sur celle-ci. Pour cela, nous nous intéresserons tout particulièrement à la cinétique de déstabilisation des émulsions et à la cyclabilité du phénomène.

## 4.2 Etude de la stabilité des émulsions directes

La stabilité des émulsions de Pickering peut être déterminée de deux manières :

1) la stabilité au repos, appelée stabilité cinétique, qui correspond à la stabilité des émulsions à température ambiante et lorsqu'elles ne sont soumises à aucune perturbation mécanique,

2) la stabilité mécanique qui représente la résistance des émulsions sous une sollicitation mécanique et qui peut être mesurée de manière quantitative par des expériences de rhéologie en volume.

L'état de l'art a montré que cette stabilité semble directement liée à l'état de floculation qui est lui-même lié à la structure et aux propriétés aux interfaces des microgels. Dans cette étude, les stabilités à la fois cinétique et mécanique des émulsions seront étudiées en fonction des paramètres de structure des microgels tels que par exemple leur taille, leur déformabilité (taux de réticulation) ainsi que leur pureté (microgels lavés ou non). Il convient de noter que les aspects taille et réticulation sont parfois couplés, comme nous l'avons vu au Chapitre 3, puisque la distribution du réticulant dépend de la taille. Le Tableau 4.1 résume les propriétés des microgels qui seront utilisés dans cette étude. Pour simplifier la compréhension, des noms leur sont attribués, selon la nomenclature Mx-y où :

- M signifie Microgels,
- x sera l'indicateur de la taille des microgels et égal à : G pour grands, I pour intermédiaires et P pour petits,
- et y représentera le taux de réticulation des microgels.

**Tableau 4. 1:** Propriétés physico-chimiques des microgels utilisés dans ce chapitre.

Noms des microgels	MG-1,5%	MG-2,5%	MG-5%	MI-2,5%	MI-5%	MP-2,5%
Taille	Grands			Intermédiaires		Petits
$d_H^{25^\circ\text{C}}$ (nm)	680	620	633	250	217	77

<b><math>d_H^{50^\circ C}</math> (nm)</b>	295	273	358	103	104	32
<b>Taux de gonflement</b>	12,2	11,7	5,5	14,3	9,1	13,9
<b>Purification</b>	Lavés (6 cycles)			Lavés (6 cycles)		Dialysés à 100 kDa
<b>Caractère cœur-écorce</b>	Prononcé (structure hétérogène) Cœur d'autant plus dense que la réticulation augmente Ecorce d'autant moins présente que la réticulation augmente			Peu prononcé (structure homogène)		/
<b>Taux de couverture (CL)</b>	40%			76%		134%

#### 4.2.1 Lien entre la structure des microgels et l'état de floculation des émulsions

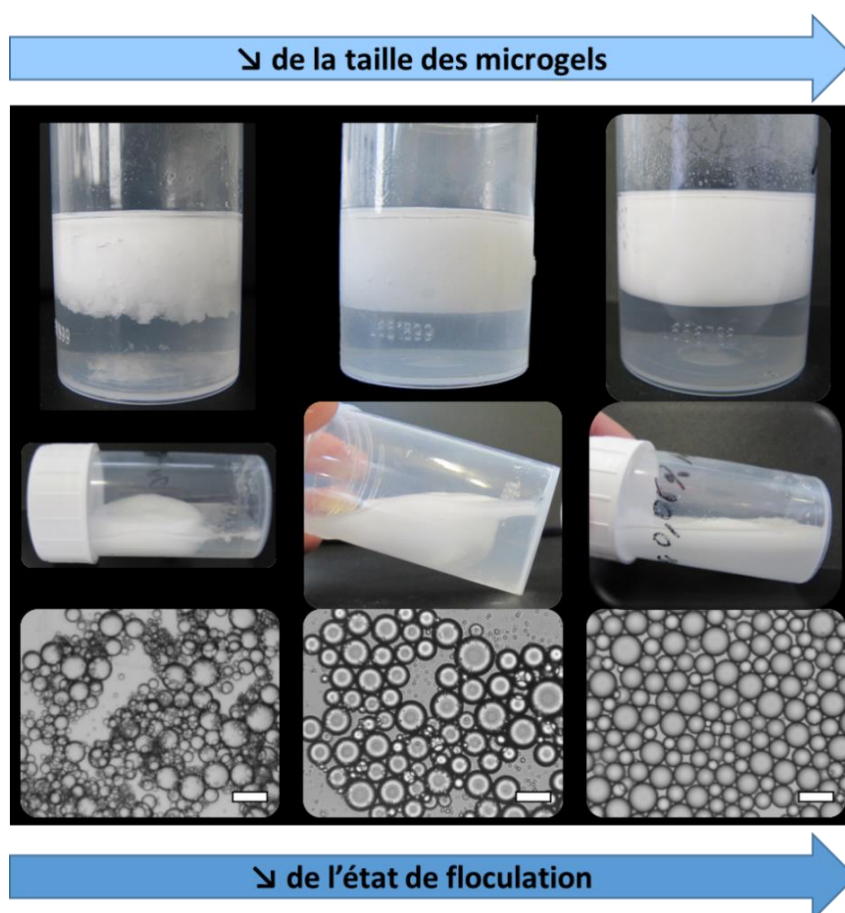
Dans ce chapitre, pour étudier la stabilité des émulsions, il a été choisi qu'une émulsion sera considérée cinétiquement stable et non fragile si elle répond aux critères suivants : pas de déphasage ou libération d'huile observés après plusieurs semaines à température ambiante, pas d'évolution du diamètre moyen en surface  $D_{3;2}$  des gouttes au cours du temps (pas de phénomène de coalescence) et pas de déstabilisation/destruction lorsque l'émulsion est soumise à une faible agitation manuelle, ce dernier critère définissant le terme non-fragile. Dans un premier temps, nous avons cherché à investiguer le lien pouvant exister entre l'état de floculation des émulsions, leur stabilité cinétique et la structure des microgels en faisant varier deux paramètres : la taille et le taux de réticulation.

##### *i. Influence de la taille et du gradient de réticulation des microgels*

Pour investiguer l'effet de la taille des microgels sur l'état de floculation des émulsions, Destribats *et al.* se sont intéressés à des émulsions formulées avec des microgels de grande taille (700 nm) et de taille intermédiaire (255 nm) à 2,5% en BIS [1, 3], l'équivalent respectivement de nos microgels MG-2,5% et MI-2,5%. Pour compléter cette étude, nous avons décidé de réduire davantage la taille des microgels et de formuler aussi des émulsions avec les microgels MP-2,5%. Pour cela, des émulsions ont été fabriquées à l'aide d'un Ultra-Turrax (cf. Chapitre 2) avec 30%v en phase dispersée à différentes concentrations en particules. La Figure 4.1 met en évidence que pour une même concentration en particules et une même fraction en phase dispersée, les émulsions sont d'autant plus floculées que la taille des microgels augmente. Plus particulièrement, les émulsions

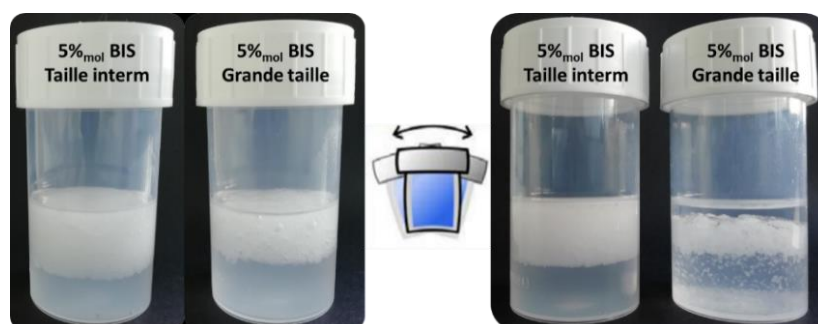


obtenues avec les microgels MP-2,5% de très petite taille ne sont pas du tout floculées et elles s'écoulent très facilement contrairement à celles formulées avec des microgels de grande taille MG-2,5% qui forment un bloc rigide prenant la forme du récipient. Ces résultats sont en accord avec les interprétations établies par Destribats *et al.* sur l'origine de la floculation des émulsions [3, 20]. Nous avons montré dans le Chapitre 3 que les microgels de très petite taille s'organisent de manière très dense et compacte à l'interface, avec un taux de couverture ( $> 100\%$ ) bien supérieur à celui des microgels de grande taille (40%) ou de taille intermédiaire (76%). Dans cette configuration, la probabilité de pontage entre les gouttes est réduite et l'état dispersé des émulsions est favorisé. La taille des microgels semble donc jouer un rôle direct sur l'état de floculation des émulsions. Toutefois, en accord avec ce qui a été mis en évidence dans le Chapitre 3, plusieurs travaux [21, 22] ont montré qu'une diminution de la taille des microgels permet d'obtenir une structure plus homogène, avec un gradient de réticulation plus faible au sein du microgel, permettant aux microgels d'être plus compressibles et d'adopter un arrangement dense et compact à l'interface. A ce stade, il n'est pas possible de déconvoluer l'effet de la taille de celui de la structure interne (gradient de réticulation) des microgels sur l'état de floculation des émulsions.



**Figure 4.1:** Evolution de l'état de floculation des émulsions en fonction de la taille des microgels de pNIPAM réticulés à 2,5% en BIS. Les émulsions sont formulées à 30%v en phase dispersée et avec une concentration en particules de 0,06% m. Barre d'échelle : 50  $\mu\text{m}$ .

Une précédente étude de Destribats *et al.* [1] a mis en évidence que les microgels de grande taille les plus réticulés (5%mol et 10%mol en BIS) sont capables de s'adsorber à l'interface et de stabiliser des émulsions. Cependant, ces dernières sont très fragiles et cassent (séparation de phase) sous l'effet d'une faible agitation manuelle. Plus récemment, Ngai *et al.* ont confirmé cet effet de la réticulation en montrant que la stabilité mécanique des émulsions est d'autant plus faible que les microgels sont réticulés et peu déformables à l'interface [23]. Nous avons donc cherché à vérifier l'influence de la réticulation sur la stabilité et l'état de floculation des émulsions et à savoir si ce phénomène se généralisait à différentes tailles de microgels *i.e.* à différentes distributions en réticulant. Pour cela, des émulsions à 30%*m* en dodécane ont été formulées avec une concentration en particules de 0,05% (estimée de manière à être dans le domaine de coalescence limitée) pour des microgels MG-5% et MI-5%. On constate, d'un point de vue macroscopique, que l'émulsion formulée avec les microgels MI-5% sont moins floculées que celles obtenues avec les microgels MG-5% (ligne plus nette de séparation entre l'émulsion et la sous-phase). Après 24h au repos, chacune de ces émulsions est soumise à une faible agitation manuelle. Une séparation de phase est alors observée pour l'émulsion formulée avec les microgels de grande taille MG-5% alors que l'émulsion obtenue avec les microgels de taille intermédiaire MI-5% reste parfaitement stable d'un point de vue macroscopique (pas de séparation de phase) (Figure 4.2). Ces résultats confirment qu'à la fois la taille et le gradient en réticulant au sein de la particule ont un rôle prédominant sur la stabilité et l'état de floculation des émulsions.

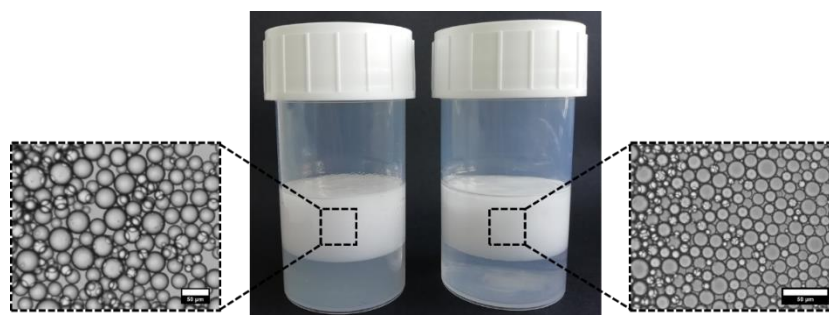


**Figure 4.2 :** Emulsions de dodécane dans l'eau stabilisées par des microgels de pNIPAM réticulés à 5%mol de différentes tailles. Après agitation manuelle, l'émulsion formulée avec des microgels de grande taille se déstabilise (séparation de phase).

Destribats *et al.* ont émis l'hypothèse que la déformabilité des microgels est le paramètre déterminant la stabilité des émulsions et particulièrement l'élasticité que les microgels confèrent à l'interface [1] sans preuve quantitative vérifiant cette hypothèse. Les auteurs partent du principe que les microgels fortement réticulés sont peu déformables ce qui limite leur étalement à l'interface et le recouvrement de leur écorce, d'où une couverture plus faible de la surface et donc une élasticité de surface plus faible et insuffisante pour stabiliser durablement les émulsions. Les mesures de rhéologie dilatationnelle (cf. Chapitre 3) ont mis en évidence que pour un taux de réticulation de 5%mol, les microgels de taille intermédiaire MI-5% ont un module élastique

dilatationnel  $E'$  supérieur à celui de leurs homologues MG-5% de grande taille. Ceci est dû à leur structure plus homogène qui peut contribuer davantage à l'élasticité de surface que les microgels de plus grande taille. Ainsi, sachant que pour des microgels fortement réticulés les émulsions les plus stables et les moins fragiles d'un point de vue mécanique sont obtenues pour les microgels de plus petite taille, cette contribution élastique du microgel selon sa structure interne et donc sa déformabilité serait le paramètre déterminant dans la stabilité des émulsions. Une hypothèse serait que la surface est recouverte d'un film d'épaisseur plus homogène du fait de la moindre déformabilité des microgels.

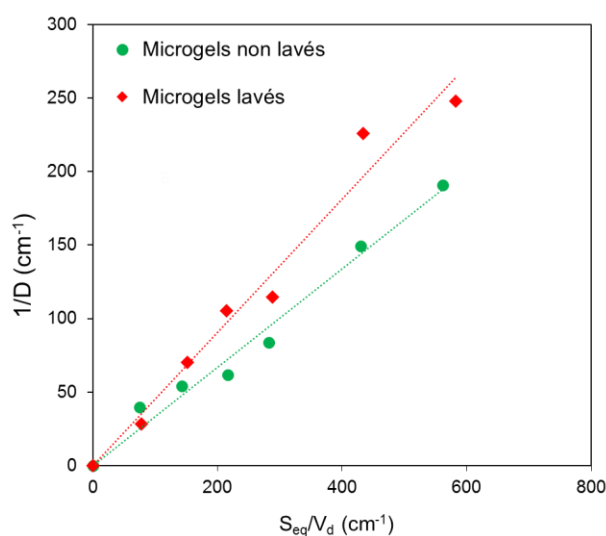
Ainsi, les microgels de petite taille de type MP-2,5% semblent être les meilleurs candidats pour obtenir des émulsions non floclées et stables cinétiquement. Cependant, une limitation peut s'imposer pour ces systèmes à savoir qu'ils ne sont pas lavés (simplement dialysés) et que la dispersion de ce type de microgels contient donc un nombre important d'hydrosolubles capables de s'adsorber à l'interface eau/huile (Chapitre 3). Il a alors été montré qu'au moins 5 cycles de lavages par centrifugation/redispersion sont nécessaires pour s'affranchir de l'effet de ces impuretés sur les propriétés aux interfaces des microgels. Afin de vérifier les propriétés stabilisantes de ces impuretés, deux émulsions ont été formulées à température ambiante et à une fraction massique en phase dispersée (dodécane) de 30%v. La première émulsion est formulée avec une phase aqueuse constituée d'une dispersion de microgels lavés MI-2,5% à une concentration en microgels de 0,2%*m*. La deuxième émulsion a été obtenue en utilisant le surnageant S1 (contenant les résidus de synthèse) obtenu après un premier cycle de centrifugation-redispersion (cf. Chapitre 2) de manière à ce que la concentration en hydrosolubles dans la phase aqueuse soit aussi égale à 0,2%*m*. Les deux émulsions obtenues sont caractérisées macroscopiquement et par microscopie optique. La Figure 4.3 met en évidence que les résidus hydrosolubles présents dans les premiers surnageants sont capables à eux-seuls de stabiliser des émulsions de dodécane dans l'eau pendant plusieurs mois, en accord avec ce qui a déjà été observé par Destribats *et al.* [1].



**Figure 4.3 :** Emulsions de dodécane dans l'eau (30%*m* en huile) stabilisées par des microgels de pNIPAM à 0,2%*m* (à gauche) et par le premier surnageant S1 (à droite). Barre d'échelle : 50  $\mu\text{m}$ .

Afin de mieux investiguer le rôle des résidus de synthèse sur la stabilité des émulsions et d'éventuellement faire le lien avec l'organisation des microgels à la surface des gouttes, des

émulsions ont été formulées avec des microgels de grande taille non lavés pour différentes concentrations en particules. Une courbe de coalescence limitée (Figure 4.4) a ainsi pu être obtenue dans le but de comparer la pente obtenue pour ce système non lavé avec celle obtenue pour des microgels de même taille mais lavés par 6 cycles de centrifugation-redispersion qui a permis de déterminer un taux de couverture de 40%. La pente reliant l'inverse du diamètre des gouttes et le nombre de particules (via le taux de solide) pour les microgels non lavés est inférieure à celle des microgels lavés en raison de la contribution des hydrosolubles. En effet, une pente plus faible signifie une couverture plus dense de l'interface. Deux hypothèses sont alors possibles : soit les hydrosolubles s'adsorbent mais leur contribution à la couverture de l'interface est faible et le taux de couverture mesuré correspond à des microgels moins déformés qui recouvrent plus densément l'interface, soit les hydrosolubles sont eux aussi capables de contribuer à la couverture de la surface des gouttes, empêchant les microgels de s'étaler. Ces hypothèses pourraient être confirmées ou non par la visualisation directe par Cryo-MEB de la surface des gouttes d'émulsions formulées avec des microgels non lavés qui nous permettrait de déterminer le réel taux de couverture des microgels seuls. Bien évidemment, cette contribution des hydrosolubles va dépendre du taux de résidus obtenus dans la dispersion non lavée et donc du type de synthèse des microgels.

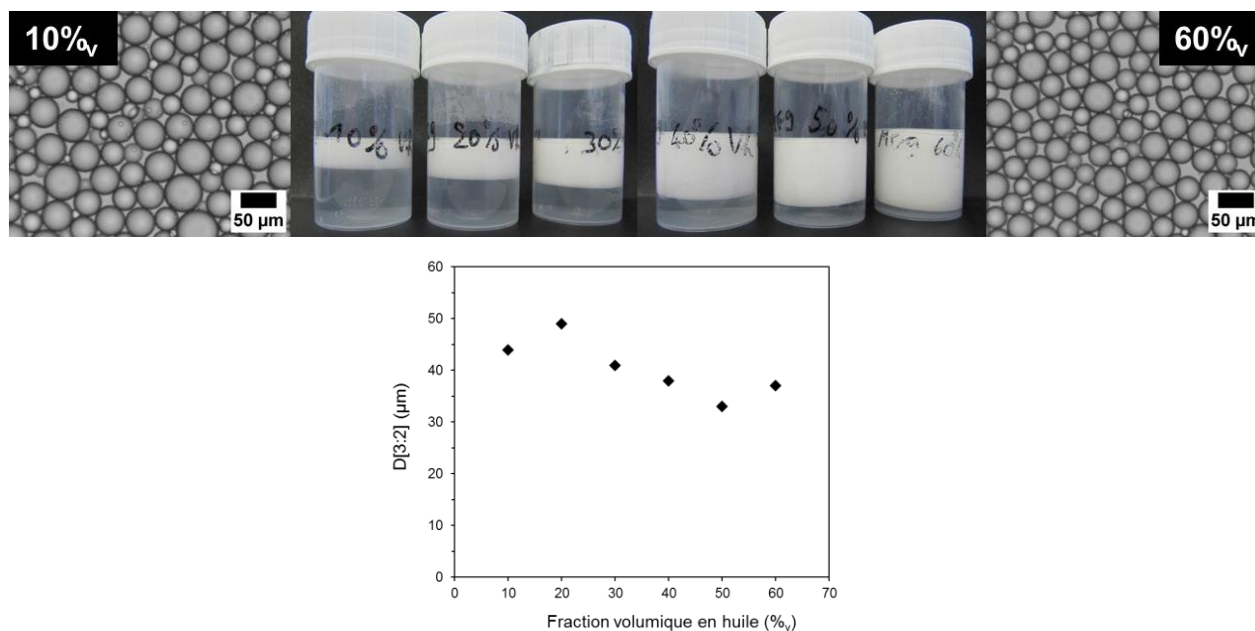


**Figure 4.4** : Effet de la présence de résidus de synthèse sur les courbes de coalescence limitée de microgels de pNIPAM de grande taille à 2,5% en réticulant : microgels lavés (losanges rouges) et non lavés (ronds verts).

## ii. Vers la formulation d'émulsions concentrées

Dans le but d'étudier par la suite la stabilité mécanique des émulsions d'un point de vue rhéologique pour aller plus loin dans les applications auxquelles ces systèmes peuvent conduire, un paramètre intéressant est de savoir s'il est possible de formuler des émulsions concentrées avec ce type de microgels. Les microgels de petite taille permettant d'obtenir des émulsions non floculées qui s'écoulent, les tests d'émulsification en régime concentré ont été réalisés sur les

microgels de petite taille MP-2,5%. Pour cela, deux protocoles ont été utilisés : 1) toute la fraction volumique en huile souhaitée (de 10 à 60%v) est directement introduite dans le flacon contenant la phase aqueuse et les microgels puis émulsifiée en une seule fois à l'aide d'un Ultra-Turrax (9500 rpm pendant 30 s), 2) une émulsion de départ constituée à 30%v en phase huileuse est formulée, puis la fraction d'huile est augmentée en incorporant par palier un volume d'huile supplémentaire de manière à passer de 30% à 40% puis à 50% et ainsi de suite. Pour cette deuxième méthode, après chaque nouvel ajout d'huile, l'émulsion est ré émulsifiée à l'Ultra-Turrax puis suivie d'une trempe dans un bain d'eau froide pendant 10 min avant un nouvel ajout d'huile et une nouvelle émulsification. Pour chacun des protocoles et pour chaque fraction volumique visée, un ratio final ( $C_{particules}/\%_{huile}$ ) est conservé constant et égal à 0,166 (ce qui correspond pour une émulsion à 30%v à une concentration en particules de 0,05%<sub>m</sub>), de manière à essayer de garder un même diamètre de gouttes quelle que soit la fraction en phase dispersée (principe de coalescence limitée). Le premier protocole visant à incorporer directement toute la fraction volumique en huile n'a permis de monter qu'à une fraction volumique de 50%. Au-delà, l'émulsion se déstabilise et une séparation de phase est observée. A l'inverse, le protocole visant à introduire l'huile par palier a permis d'obtenir des émulsions concentrées à 60%v. Les émulsions obtenues ainsi que le diamètre des gouttes sont présentés dans la Figure 4.5. Toutes les émulsions sont assez monodisperses, non floculées et il est possible d'obtenir un même diamètre moyen d'environ 40 μm quelle que soit la fraction volumique en huile dans l'émulsion.



**Figure 4.5 :** Images macroscopiques et de microscopie optique et diamètre moyen de gouttes d'émulsions formulées avec des microgels MP-2,5% de très petite taille à différentes fractions volumiques en huile et avec un ratio ( $C_{particules}/\%_{huile}$ ) constant égal à 0,166.

A partir de ce deuxième protocole, les mêmes essais d'émulsification en régime concentré ont été effectués sur des microgels MG-2,5% et MI-2,5%. Dans le cas des microgels MI-2,5% de taille

intermédiaire, il est possible d'augmenter la fraction volumique en huile jusqu'à 60%. Toutefois, une augmentation de la polydispersité des gouttes est observée lorsque la fraction en phase dispersée augmente. Dans le cas des microgels MG-2,5% de grande taille, les émulsions concentrées à plus de 50% ne sont pas stables et déphasent immédiatement. De plus, les émulsions formulées avec ces microgels de grande taille sont très flocculées quelle que soit la fraction en phase dispersée.

Ainsi, de manière à avoir un aspect quantitatif de la stabilité des émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM et de regarder l'influence des paramètres de structure, le choix a été fait de n'étudier pour la suite que la résistance mécanique (seuil de rupture) des émulsions ayant des propriétés d'écoulement intéressantes (faible état de floculation) à savoir celles stabilisées par des microgels de petite taille et de taille intermédiaire réticulés à 2,5% (MI-2,5% et MP-2,5%). Toutefois, afin de mettre en évidence l'effet de la floculation sur la stabilité mécanique des émulsions, nous tenterons d'examiner les propriétés d'écoulement pour toutes les tailles de microgels.

#### 4.2.2 Propriétés rhéologiques des émulsions

Après avoir montré de manière qualitative et visuelle l'influence de la structure des microgels sur la stabilité des émulsions de Pickering, l'objectif est maintenant de déterminer quantitativement la résistance mécanique de ces émulsions lorsqu'elles sont soumises à des contraintes mécaniques. Plus particulièrement, nous essaierons de déterminer cette résistance mécanique de deux manières différentes.

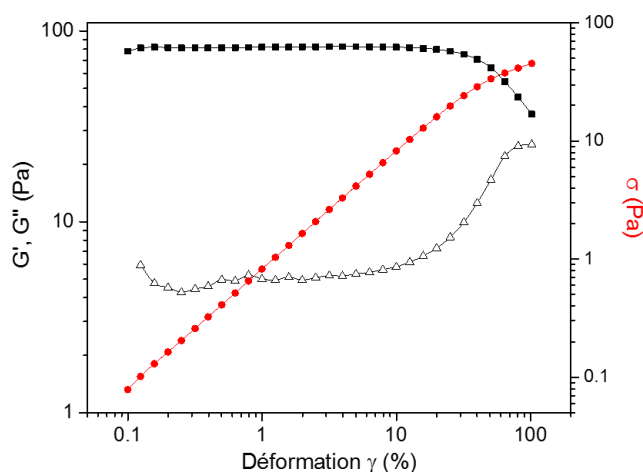
1) En mesurant la contrainte seuil  $\sigma_0$  nécessaire pour que l'échantillon s'écoule par des mesures en écoulement et à l'aide du modèle de Herschel-Buckley :  $\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$  où  $\sigma$ ,  $K$ ,  $\dot{\gamma}$  et  $n$  représentent respectivement la contrainte de cisaillement, une constante, la vitesse de déformation et l'indice d'écoulement avec  $n < 1$  pour un comportement liquide rhéo-fluidifiant et  $n > 1$  pour un liquide rhéo-épaississant ;

2) En soumettant l'échantillon à des paliers de cisaillement successifs : pour chaque cisaillement, l'évolution de la contrainte et de la viscosité est suivie en fonction du temps. Un seuil de rupture est alors déterminé de manière arbitraire par des observations macroscopiques et microscopiques. En effet, dès qu'une libération d'huile importante est observée dans l'échantillon ou si le diamètre des gouttes évolue, l'émulsion sera considérée comme « cassée » et un seuil de rupture en contrainte pourra alors être déterminé.

##### *iii. Mesures en écoulement et domaine linéaire*

Dans un premier temps, afin d'avoir une idée des propriétés viscoélastiques de ces émulsions, un balayage en déformation de 0,1% à 100% à une fréquence de 1 Hz a été effectué sur une émulsion formulée avec les microgels MG-2,5% (Figure 4.6). L'émulsion est composée à 60%v en phase dispersée (dodécane) et d'une phase aqueuse contenant des microgels à une

concentration de 0,1%. Un domaine linéaire a pu être établi jusqu'à une déformation supérieure à 10% ce qui montre que cette émulsion est, certes, fragile mais suffisamment manipulable. De plus, l'émulsion possède un comportement de type solide élastique avec un module  $G' > G''$  et égal à environ 80 Pa sur une large gamme de déformation. Ce caractère élastique est typique des émulsions concentrées et a déjà été observé auparavant par Ngai *et al.* sur des émulsions concentrées ( $65\% < \phi < 80\%$ ) stabilisées par des microgels de pNIPAM-AA en présence d'un excès de microgels [24]. Les auteurs associent ces propriétés élastiques à la formation d'un réseau élastique tridimensionnel entre les microgels interconnectés et les gouttes d'émulsions. Dans notre cas, ce module élastique  $G'$  chute pour une déformation d'environ 20% ce qui correspondrait à une contrainte seuil d'écoulement d'environ 16 Pa. Une mesure supplémentaire a été effectuée pour regarder si l'échantillon « casse ». Après être sorti du domaine linéaire (déformation supérieure à 20%), l'échantillon est soumis à une déformation de 5% et l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  est suivie en fonction du temps. On constate que la valeur de  $G'$  obtenue (environ 40 Pa) est inférieure à celle déterminée précédemment lors du balayage en déformation (environ 80 Pa). Ceci confirme que l'échantillon a été forcé de s'écouler et a cassé. Nous pensons que ce phénomène est directement lié à l'état très floculé de l'émulsion.

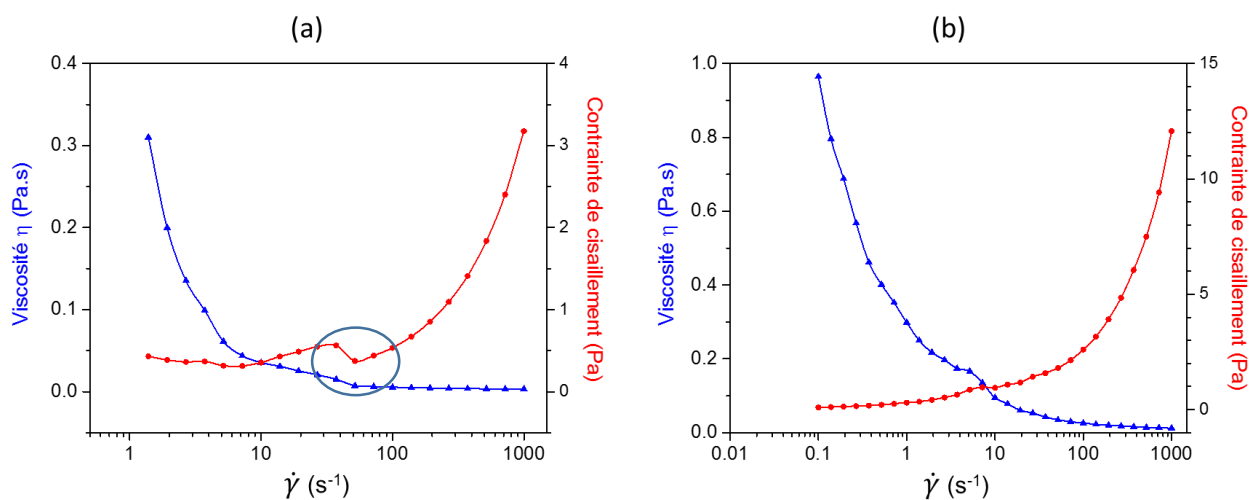


**Figure 4.6 :** Dépendance en déformation des modules élastique  $G'$  (carrés noirs pleins) et visqueux  $G''$  (triangles noirs vides) et de la contrainte  $\sigma$  (ronds rouges pleins) pour une émulsion à 60%v en dodécane stabilisée par des microgels de grande taille MG-2,5%.

Afin de regarder l'effet de la floculation et de la réticulation sur les propriétés rhéologiques des émulsions, des tests supplémentaires en écoulement ont été réalisés sur une émulsion formulée avec des microgels MG-1,5%, à savoir les microgels de grande taille les moins réticulés permettant d'avoir le plus faible état de floculation comparés aux microgels plus réticulés de grande taille. Malheureusement, ces systèmes étant encore trop floculés et fragiles, aucune courbe d'écoulement n'a pu être obtenue.

Il a été vu dans le paragraphe précédent qu'à la fois la pureté des microgels et leur structure peuvent influencer la stabilité des émulsions. Pour connaître l'effet de ces paramètres sur les

propriétés d'écoulement des émulsions, trois émulsions ont été formulées avec trois types de microgels différents : des microgels de grande taille MG-2,5% lavés et non lavés et des microgels de plus petite taille MP-2,5% juste dialysés. Comme précédemment, chaque émulsion est composée à 60%v en dodécane et d'une phase aqueuse contenant des microgels à une concentration de 0,1%*m*. Les mesures en écoulement s'effectuent à l'aide d'une géométrie plan-plan (cf. Chapitre 2), et les échantillons sont soumis à un balayage en cisaillement de 0,1 à 1000 s<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus pour chacun des systèmes sont reportés dans les Figures 4.7 et 4.8. Les émulsions formulées avec les microgels MG-2,5% et leurs homologues non lavés (Figure 4.7) présentent un décrochage en contrainte à partir d'une certaine vitesse de déformation signe d'une instabilité dans l'échantillon est observé. De plus, la contrainte seuil d'écoulement mesurée (inférieure à 0,5 Pa) est bien plus faible que celle de 16 Pa déterminée à l'aide du domaine linéaire. Nous avons pu observer que ces émulsions (en raison de leur état très floculé dû à la taille des microgels [4, 20]) crèment très rapidement dans la cellule au cours de la mesure. De plus, ces dernières semblent casser dès qu'un faible cisaillement est appliqué. Pour vérifier cela, chacun de ces deux échantillons a été soumis à un cisaillement de 1 s<sup>-1</sup> pendant 600 s. Après avoir remonté la géométrie, une libération d'huile importante combinée à une fragmentation des gouttes ont été observés signe que ces émulsions sont très fragiles et ne résistent pas sous l'effet d'un cisaillement même faible.

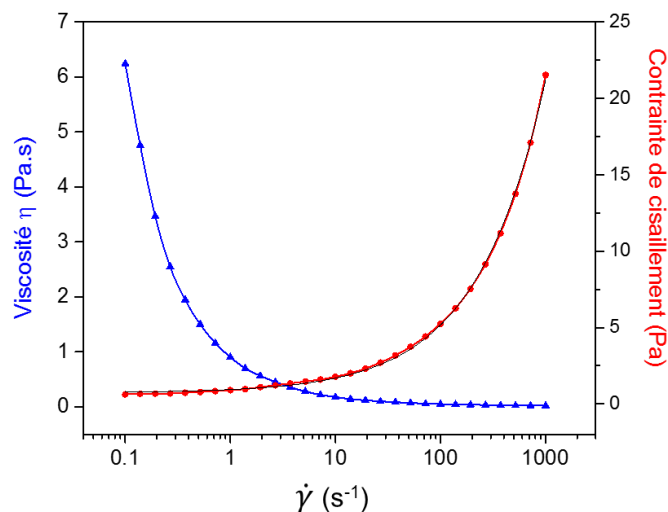


**Figure 4.7 :** Courbes d'écoulement représentant l'évolution de la viscosité (triangles bleus) et de la contrainte de cisaillement (ronds rouges) en fonction de la vitesse de déformation pour des émulsions à 60%v en dodécane formulées avec des microgels de grande taille MG-2,5% lavés (a) et non lavés (b).

Des mêmes mesures en écoulement ont donc été effectuées sur une émulsion stabilisée par les microgels de petite taille MP-2,5% (Figure 4.8). Une diminution de la viscosité et une augmentation de la contrainte de cisaillement avec la vitesse de déformation sont observées. Cela suggère un comportement de type rhéo-fluidifiant de l'émulsion, induit par une destruction des jonctions entre microgels, classiquement observée dans le cas de suspensions de microgels [25]. A l'aide du modèle de Herschel-Buckley, la valeur de la contrainte seuil  $\sigma_0$  au-delà de laquelle l'émulsion s'écoule est estimée à environ 0,73 Pa. Ce comportement a également été observé dans



la littérature par Ching *et al.* pour des émulsions concentrées stabilisées par des microgels à base d'alginate de différentes déformabilités [26]. Pour chacun des systèmes, les auteurs observent une diminution de la viscosité avec la vitesse de déformation, en accord avec un comportement de type rhéo-fluidifiant. De plus, pour des émulsions formulées à une même fraction en phase dispersée et avec une même concentration en particules, il a été mis en évidence que les émulsions stabilisées par les microgels les plus élastiques (les plus déformables) possèdent une viscosité plus élevée que celles formulées avec des microgels moins déformables et ayant un comportement de type sphères dures.

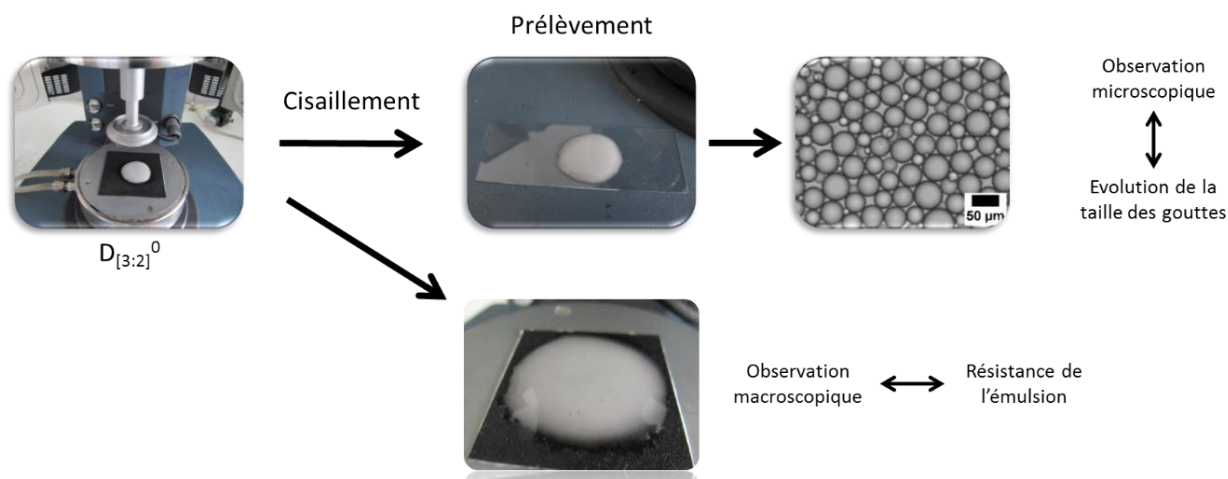


**Figure 4.8 :** Courbes d'écoulement représentant l'évolution de la viscosité (triangles bleus) et de la contrainte de cisaillement (ronds rouges) en fonction de la vitesse de déformation pour des émulsions à 60%v en dodécane formulées avec des microgels MP-2,5% de très petite taille dialysés. Les lignes noires représentent la modélisation par le modèle d'Herschel-Buckley.

Ainsi, ces résultats quantitatifs sont en accord avec les observations macroscopiques réalisés précédemment, à savoir que les émulsions les plus floculées sont également les plus fragiles. Le comportement rhéologique de ces systèmes floculés étant très difficile à mesurer expérimentalement, nous avons donc décidé de focaliser la suite de cette étude rhéologique sur des émulsions stabilisées par des microgels MP-2,5% de très petite taille, ces dernières n'étant pas floculées.

#### iv. Détermination des seuils de rupture

Afin de déterminer de manière quantitative une contrainte limite permettant de définir un seuil de rupture, des émulsions sont soumises à des paliers de cisaillement allant de 0,1  $s^{-1}$  à 1000  $s^{-1}$  pendant 3 min. On suit alors l'évolution de la viscosité et de la contrainte en fonction du temps pour chaque valeur de cisaillement. A chaque fin de palier de cisaillement, l'émulsion est observée macroscopiquement et une goutte d'émulsion est prélevée et visualisée au microscope optique afin de déterminer le diamètre des gouttes, selon le protocole schématisé dans la Figure 4.9.



**Figure 4.9 :** Récapitulatif de la méthode employée pour déterminer le seuil de rupture d'une émulsion.

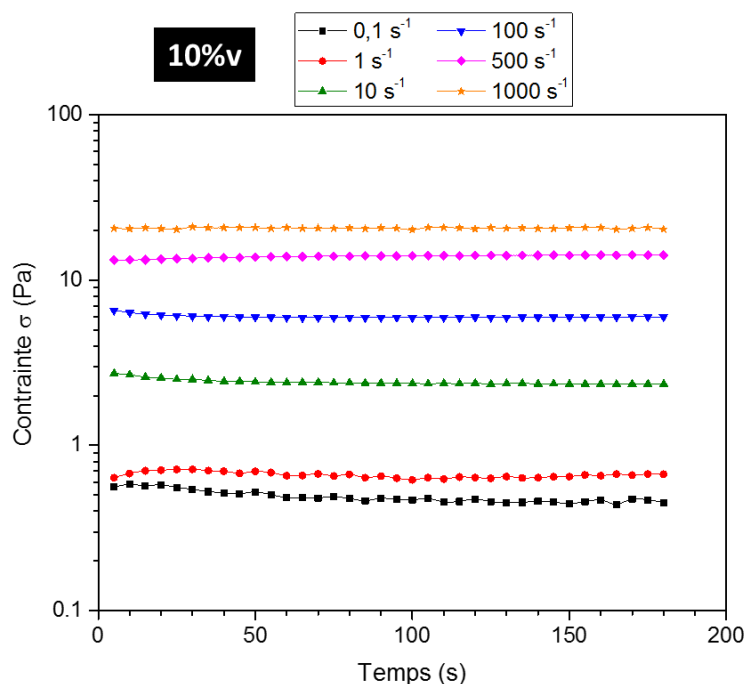
L'influence de plusieurs paramètres à la fois de structure et de formulation sera étudiée. Dans un premier temps, l'influence de la fraction volumique en huile sur les propriétés viscoélastiques des émulsions sera étudiée pour les émulsions formulées précédemment avec les microgels MP-2,5% et ayant une fraction volumique en phase dispersée comprise entre 10% et 60%. Dans un deuxième temps, des expériences en oscillations seront également effectuées mais pour des systèmes stabilisés par des microgels MI-2,5% de taille intermédiaire et pour différentes concentrations en particules. Ces différentes expériences nous permettront ainsi de déterminer :

- pour un système donné, l'influence de la fraction volumique en phase dispersée et de la concentration en particules sur les propriétés viscoélastiques des émulsions,
- pour des microgels différents, l'influence de la taille de ces derniers sur la résistance mécanique des émulsions résultantes.

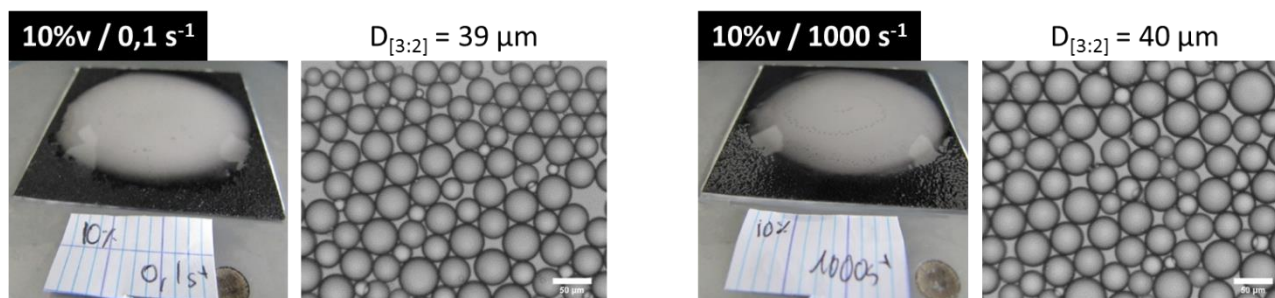
➤ **Influence de la fraction volumique en huile** (cas des microgels MP-2,5%)

Pour cette étude, les émulsions formulées dans le paragraphe 4.2.1.ii (Figure 4.5) ont été utilisées. Elles possèdent des fractions volumiques en huile respectivement de 10%, 20%, 30%, 40%, 50% et 60%, et un ratio ( $C_{\text{particules}}/\%_{\text{huile}}$ ) constant et égal à 0,166, permettant d'obtenir des gouttes de taille constante égale à environ 40  $\mu\text{m}$ . Pour simplifier les interprétations et sachant que le même comportement est observé quelle que soit la fraction volumique en huile, seuls les résultats obtenus sur les émulsions à 10%v seront présentés ici. Nous sommes conscients que les émulsions formulées crément, ce qui peut provoquer un effet de glissement lors de la mesure. Pour vérifier cela, des mesures ont été réalisées en faisant varier la hauteur du gap. Aucune libération d'huile, ni aucune différence sur les valeurs de contrainte et de viscosité n'ont été observées. Pour chaque valeur de cisaillement et quelle que soit la fraction volumique en huile, la viscosité et la contrainte de cisaillement restent constantes au cours du temps comme illustré dans la Figure 4.10. On constate que la viscosité de l'émulsion est d'autant plus faible et la contrainte de cisaillement d'autant plus élevée que la vitesse de déformation augmente. De plus, pour des cisaillements allant

jusqu'à  $1\,000\text{ s}^{-1}$ , les émulsions ne cassent pas quelle que soit la fraction volumique en huile : aucune libération d'huile n'est observée à la surface du dépôt, le diamètre moyen des gouttes après chaque cisaillement ne varie pas et reste égal au diamètre initial (Figure 4.11) et les gouttes sont toujours monodisperses (pas de phénomène de coalescence apparent).



**Figure 4.10 :** Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour différentes valeurs de cisaillement (de  $0,1\text{ s}^{-1}$  à  $1000\text{ s}^{-1}$ ) sur une émulsion contenant 10%v en phase dispersée stabilisée par des microgels MP-2,5% de très petite taille. Ratio ( $C_{particules}/\%_{huile}$ ) = 0.166.



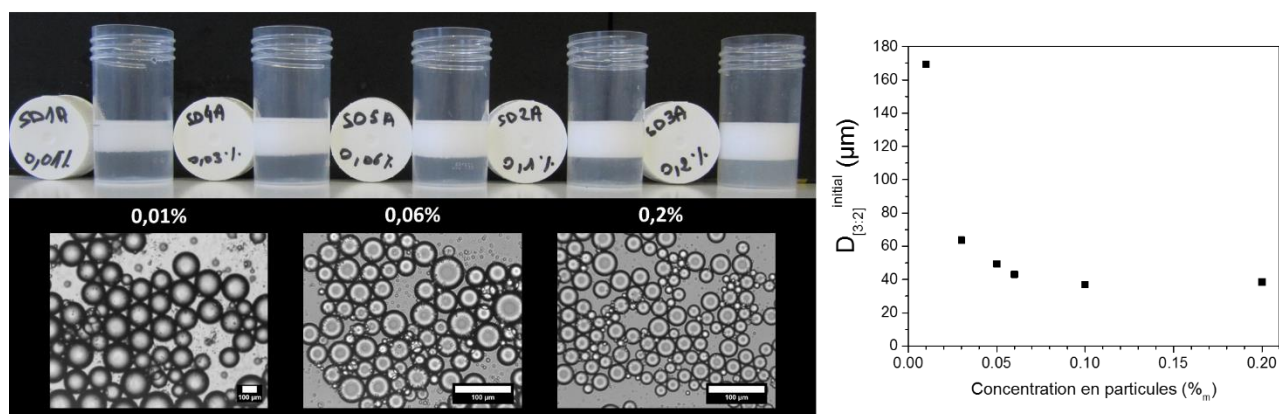
**Figure 4.11 :** Images macroscopiques et de microscopie optique d'émulsions à 10%v en dodécane stabilisées par des microgels MP-2,5% ayant été soumises à un cisaillement de  $0,1\text{ s}^{-1}$  (à gauche) et  $1000\text{ s}^{-1}$  (à droite). Le diamètre moyen des gouttes reste inchangé.

Ainsi, au vu de ces différents résultats, il semblerait que les émulsions formulées avec des microgels de très petite taille soient très résistantes et stables d'un point de vue mécanique, ces dernières pouvant subir des cisaillements de  $1\,000\text{ s}^{-1}$  sans être détruites et ce, quelle que soit la fraction volumique en phase dispersée. Ceci est sûrement dû aux propriétés stabilisantes et élastiques des microgels de très petite taille qui grâce à leur structure plus homogène sont capables de recouvrir très densément la surface des gouttes, limitant ainsi le pontage entre gouttes et

favorisant l'état dispersé et non floculé des émulsions. Afin d'établir plus clairement le lien entre la stabilité/résistance mécanique des émulsions et la structure interne des microgels, de nouvelles études rhéologiques sont cette fois-ci effectuées sur des émulsions stabilisées par des microgels toujours réticulés à 2,5% en BIS mais de taille intermédiaire (MI-2,5%), en faisant varier cette fois-ci non pas la fraction volumique en phase dispersée mais la concentration en particules de manière à modifier le diamètre moyen des gouttes.

➤ **Influence de la taille des gouttes** (cas des microgels MI-2,5%)

Plusieurs émulsions ont été formulées avec une fraction en phase dispersée de 30%v et des concentrations en particules allant de 0,01%<sub>m</sub> à 0,2%<sub>m</sub>. Faire varier la concentration en particules pour une même quantité de phase dispersée permet de faire varier le diamètre des gouttes. En effet, dans le domaine de coalescence limitée : plus la concentration en particules augmente, plus le diamètre des gouttes diminue (Figure 4.12).

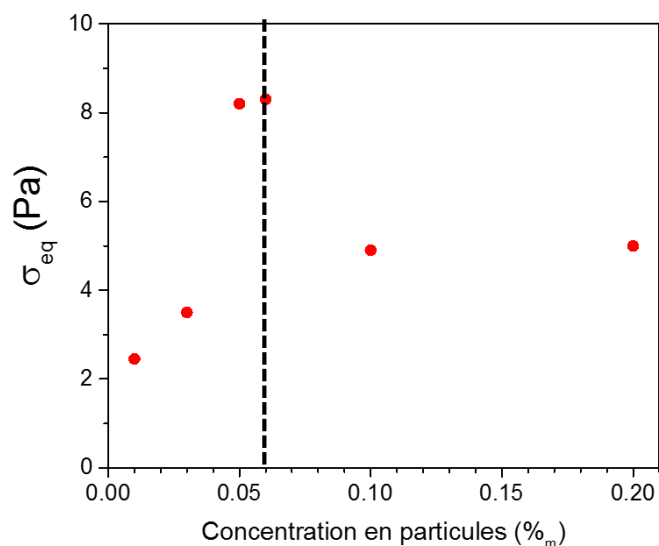


**Figure 4.12** : Images macroscopiques et de microscopie optique d'émulsions à 30%v en dodécane stabilisées par des microgels de taille intermédiaires MI-2,5% pour différentes concentrations en particules (de 0,01%<sub>m</sub> à 0,2%<sub>m</sub>) et évolution du diamètre moyen des gouttes avec la concentration en particules. Barre d'échelle : 100 μm.

Les émulsions formulées avec des microgels de taille intermédiaire étant plus floculées que celles obtenues avec des microgels de très petite taille, nous avons constaté que les émulsions cassent dès qu'un cisaillement de plus de 100 s<sup>-1</sup> est appliqué. Un nouveau protocole a alors été mis au point de manière à déterminer quantitativement la réponse mécanique et viscoélastique de ces émulsions en fonction de la concentration en particules *i.e.* du diamètre des gouttes.

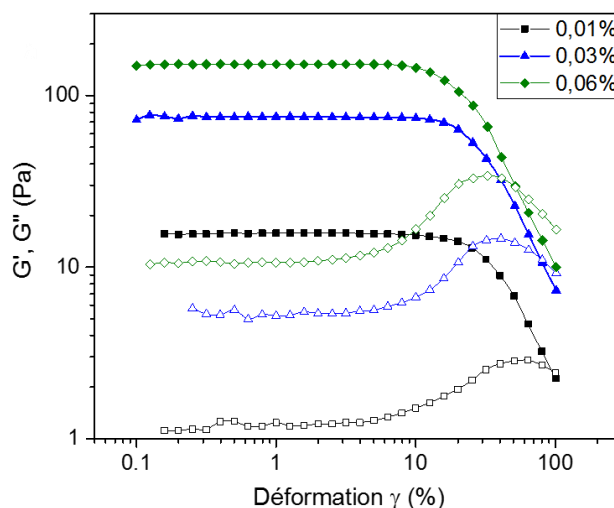
Dans un premier temps, un balayage en déformation de 0,1% à 100% à une fréquence de 1 Hz a été effectué sur chacune des émulsions afin de déterminer le domaine linéaire. Une fois ce domaine déterminé, chaque échantillon est soumis à cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> pendant 10 min. On suit alors l'évolution de la contrainte  $\sigma$  en fonction du temps pour ensuite déterminer la contrainte à l'équilibre. Après cela, un *time sweep* est effectué pour chaque émulsion à une déformation se situant dans le domaine linéaire. L'évolution des modules élastique et visqueux est alors suivie en

fonction du temps. Ceci nous permettra de comparer les modules mesurés avant et après cisaillement pour déterminer si l'émulsion a cassé ou non. Comme précédemment après chaque mesure, le diamètre des gouttes est mesuré par microscopie optique. La Figure 4.13 représente l'évolution de la contrainte obtenue à l'équilibre *i.e.* la valeur pour laquelle la contrainte reste constante et n'évolue plus au cours du temps, en fonction de la concentration en particules. On constate ici que la contrainte mesurée lorsque l'émulsion est soumise à un cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  augmente lorsque la concentration en particules augmente (et respectivement lorsque le diamètre des gouttes diminue) puis chute brutalement pour  $C_{\text{particules}} > 0,06\%_m$ . Il a été vu dans le Chapitre 3 que le domaine de coalescence limitée de cette émulsion existe jusqu'à une concentration en particules de  $0,06\%_m$ . On peut alors imaginer que cette chute de la contrainte est liée à la sortie du domaine de coalescence limitée, les émulsions devenant beaucoup plus polydisperses, mais à la seule condition que l'émulsion ne casse pas sous cisaillement.



**Figure 4.13** : Evolution de la contrainte à l'équilibre en fonction de la concentration en particules pour des émulsions soumises à un cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

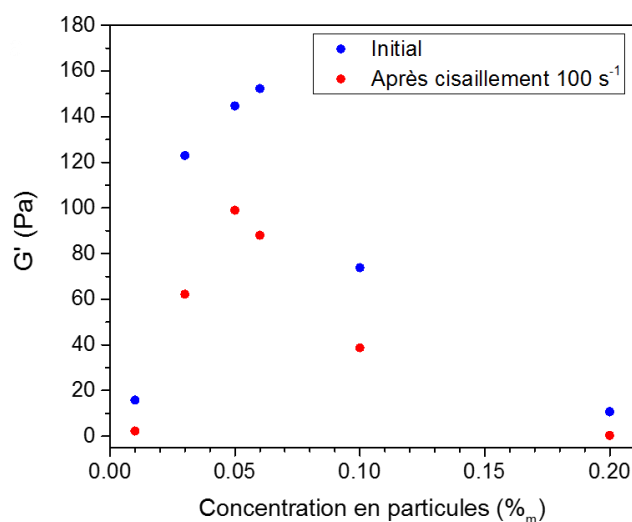
Afin de vérifier cette hypothèse, les propriétés viscoélastiques de chaque émulsion ont été étudiées avant et après cisaillement. Pour cela, avant cisaillement, chaque émulsion est soumise à un balayage en déformation à une fréquence de  $1 \text{ Hz}$  de manière à déterminer la valeur des modules  $G'$  et  $G''$  dans le domaine viscoélastique linéaire (Figure 4.14). Quelle que soit la concentration en particules, toutes les émulsions ont un comportement de type solide élastique avec  $G' > G''$  sur une large gamme de déformation.



**Figure 4.14 :** Evolution des modules élastique  $G'$  (symboles pleins) et visqueux  $G''$  (symboles vides) avant cisaillement en fonction de la déformation pour des émulsions à 30%v en huile formulées à différentes concentrations en microgels MI-2,5% : 0,01% (carrés noirs), 0,03% (triangles bleus) et 0,06% (losanges verts).

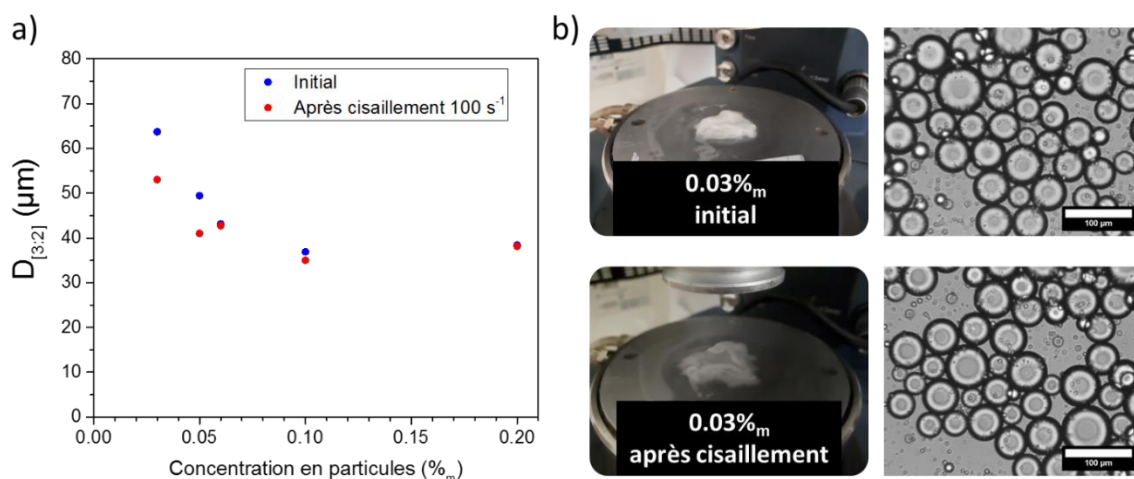
Après avoir appliqué un cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$ , l'échantillon est soumis à un balayage en temps de 120 s à une déformation imposée de 1% (se situant dans le domaine linéaire) et toujours à une fréquence de 1 Hz. La Figure 4.15 représente l'évolution du module élastique  $G'$  avant cisaillement et après cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  en fonction de la concentration en particules. Trois phénomènes ressortent de cette figure. Tout d'abord, avant et après cisaillement, on constate une augmentation du module élastique  $G'$  lorsque la concentration en particules augmente *i.e.* lorsque le diamètre des gouttes diminue, jusqu'à une  $C_{\text{particules}}$  limite égale à 0,06%*m*. Ce premier comportement est en accord avec les prédictions de Princen [27, 28] et Mason [29, 30] sur des émulsions respectivement polydisperses et monodisperses qui stipulent que le module élastique d'une émulsion est relié à la fraction en phase dispersée et inversement proportionnel au diamètre moyen des gouttes selon la relation suivante :  $G' \propto \frac{\gamma}{R} \phi^{1/3} (\phi - \phi^*)$  où  $\phi^*$  représente la fraction en phase dispersée correspondant au régime concentré et  $R$  le rayon moyen des gouttes. Le deuxième phénomène observé est la présence d'une chute du module élastique (avant et après cisaillement) pour des  $C_{\text{particules}}$  supérieures à 0,06%*m*. Comme évoqué précédemment, cette concentration correspond à une sortie du domaine de coalescence limitée et à une polydispersité importante des émulsions. Cette chute de  $G'$  pourrait alors s'expliquer par le fait qu'à même fraction en phase dispersée et même taille moyenne de gouttes, une émulsion polydisperse est moins élastique qu'une émulsion monodisperse en raison de l'empilement moins compact des gouttes, celles de petite taille pouvant s'insérer dans les interstices des grandes. Pour finir, nous pouvons remarquer que le module élastique mesuré après cisaillement est toujours inférieur au module initial et suit la même tendance à savoir une augmentation puis une chute pour  $C_{\text{particules}} > 0,06\% \text{m}$ . A partir de toutes nos interprétations précédentes, différentes hypothèses peuvent alors être émises pour

expliquer le comportement mécanique de ces émulsions : 1) soit le module après cisaillement diminue car la fraction en phase dispersée diminue en raison de la présence d'un phénomène de coalescence avec apparition d'une couche d'huile dans l'échantillon, 2) soit le module diminue car la taille des gouttes d'émulsions augmente dans l'échantillon, tout en restant macroscopiquement homogène ou 3) la combinaison de ces deux phénomènes, c'est-à-dire à la fois une augmentation de la taille moyenne des gouttes et une diminution de la fraction volumique de phase dispersée et apparition d'une couche macroscopique d'huile.



**Figure 4.15** : Evolution du module élastique  $G'$  avant (ronds bleus) et après cisaillement (ronds rouges) en fonction de la concentration en microgels MI-2,5% pour des émulsions à 30%v en huile.

Pour répondre à ces interrogations, le diamètre des gouttes et l'aspect macroscopique des émulsions (libération d'huile ou non) ont été observés avant et après cisaillement. La Figure 4.16a met en évidence qu'il n'y a pas d'évolution du diamètre moyen des gouttes avant et après cisaillement pour toutes les concentrations en particules étudiées. Nous pouvons donc en conclure que la diminution du module élastique après cisaillement est probablement due à une coexistence entre une émulsion dont la taille des gouttes n'a pas varié et la formation d'une couche d'huile sur le dessus (Figure 4.16b), résultat d'une coalescence par apparition d'un front. Ainsi, les émulsions formulées avec des microgels de taille intermédiaire ne cassent pas entièrement sous l'effet de fortes sollicitations mécaniques, mais ne restent pas non plus totalement stables en raison de la présence d'une forte libération d'huile.



**Figure 4.16 :** (a) Evolution du diamètre moyen des gouttes d'émulsions avant et après cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>. (b) Photos macroscopiques et images de microscopie optique d'une émulsion stabilisée par des microgels à 0,03%<sub>m</sub> avant et après cisaillement.

#### v. Bilan

Les essais d'émulsification couplés aux mesures de rhéologie des émulsions ont permis de mettre en évidence l'effet des paramètres de structure des microgels et de formulation sur la stabilité cinétique et mécanique de ces émulsions. En accord avec les résultats antérieurs de Destribats *et al.* sur des microgels de grande taille [1], l'influence de la réticulation sur la stabilisation des émulsions a été confirmée : pour une même taille de microgels, les émulsions formulées avec des microgels plus réticulés (5%mol) sont fragiles et se déstabilisent sous la moindre agitation manuelle. Pour approfondir ce résultat, des essais de formulation supplémentaires ont été effectués sur des microgels très réticulés (5% en BIS) mais de plus petite taille afin de sonder le rôle de la structure interne du microgel. Il a été constaté qu'à l'inverse des microgels de grande taille, des microgels de plus petite taille (255 nm) même fortement réticulés sont capables de stabiliser durablement des émulsions ce qui peut s'expliquer par une structure plus homogène du microgel. Tout le microgel est ainsi capable de se déformer et de recouvrir de manière plus dense l'interface (cf. taux de couverture). De plus, les mesures d'élasticité des interfaces ont montré que pour un taux de réticulation de 5%, les microgels de taille intermédiaire possèdent un module élastique plus élevé que les microgels de grande taille. On peut alors imaginer que des microgels plus déformables, plus homogènes et organisés de manière plus dense à l'interface confère une meilleure élasticité à l'interface ce qui assure une meilleure stabilisation des émulsions.

De manière à quantifier la stabilité des émulsions et plus particulièrement leur résistance mécanique (seuil de rupture), nous avons sondé de deux manières différentes ces émulsions : par des mesures de rhéologie en écoulement et en oscillations pour étudier leurs propriétés viscoélastiques. Ces tests ont été effectués sur différents systèmes en faisant varier soit les



paramètres de structure des microgels (taille, réticulation) soit les paramètres de formulation des émulsions (fraction en phase dispersée, concentration en particules).

Quelle que soit la fraction volumique en huile (de 30%v à 60%v), les émulsions formulées avec des microgels de très petite taille (70 nm) présentent une forte stabilité mécanique. Aucune contrainte de rupture n'a pu être déterminée pour des cisaillements allant jusqu'à  $1000 \text{ s}^{-1}$  ( $\sigma \approx 20 \text{ Pa}$ ). Ces émulsions restent stables, monodisperses et non floculées quelle que soit la vitesse de déformation imposée. A l'inverse, des émulsions formulées avec des microgels de taille intermédiaire (255 nm) présentent une plus faible résistance mécanique : une sollicitation en cisaillement provoque la coexistence entre une émulsion stable dont la taille des gouttes n'a pas varié et la formation d'une couche d'huile signe qu'une partie de l'émulsion a cassé. Au vu de ces résultats, il semblerait ainsi que la taille des microgels ait un impact sur la stabilité mécanique des émulsions. Toutefois, en raison de leur impureté, les modules élastiques des microgels de très petite taille aux interfaces modèles n'ont pu être déterminés, de même que leur comportement en compression. Seules des images par Cryo-MEB ont permis de mettre en évidence leur empilement très dense et compact à la surface des gouttes. Il peut alors être envisagé qu'un lien direct existe entre l'arrangement des microgels à la surface des gouttes et la stabilité des émulsions : les microgels de plus petite taille étant plus densément organisés à la surface des gouttes, la question de la contribution de la 3<sup>ème</sup> dimension se pose. En effet, on pourrait imaginer que les microgels étant moins déformés latéralement à la surface, leur contribution dans la phase distale s'avère être d'autant plus importante en relatif. Si l'on repart du principe présenté dans le Chapitre 3 dans lequel la contribution des microgels à l'élasticité de l'interface se fait essentiellement par les boucles ou segments présents dans la phase distale, alors l'élasticité de surface est d'autant plus importante que les microgels sont capables de protuberer selon la 3<sup>ème</sup> dimension et non pas latéralement *i.e.* d'autant plus que les gouttes sont couvertes de façon homogène. Ainsi, la stabilité des émulsions serait liée à la conformation des microgels à la surface des gouttes (étalés ou comprimés) et serait d'autant plus importante que l'élasticité que les microgels confèrent à l'interface est grande.

### **4.2.3 Contrôle des propriétés d'écoulement grâce au procédé d'émulsification**

Un autre moyen de contrôler l'organisation des microgels à la surface des gouttes (comprimés ou déformés) et donc l'état d'agrégation des gouttes est de jouer sur les procédés de formulation et plus particulièrement sur l'énergie d'agitation. Nous avons donc choisi dans cette étude de nous intéresser à deux voies d'émulsification possédant des énergies d'agitation différentes. Une émulsification *a priori* « faible et douce » et une émulsification dite à haute pression et forts cisaillements. Pour cela, le choix a été fait d'utiliser des microgels de grande taille réticulés

à 2,5%mol afin de voir s'il est possible d'obtenir des émulsions moins floculées que celles classiquement formulées à l'aide de l'Ultra-Turrax.

**i. Emulsification à faible énergie**

Des premiers tests d'émulsification ont été effectués en mettant au point un dispositif d'émulsification manuelle à faible énergie. Le dispositif utilisé est le suivant : deux seringues de 5 mL sont connectées entre elles par un canal de diamètre fixé (Figure 4.17). La phase aqueuse contenant les microgels et la phase dispersée (dodécane) sont introduites chacune dans une des seringues. Par un jeu d'aller-retour entre les deux pistons, les deux phases sont peu à peu émulsifiées. Contrairement à ce que l'on aurait pensé obtenir, les émulsions résultantes sont très polydisperses et surtout très floculées (Figure 4.18). Il est très difficile de parvenir à émulsifier la totalité de l'émulsion en raison de la formation d'un « bouchon » dans le canal au cours de l'émulsification. Il a été conclu qu'avec ce genre d'agitation manuelle, les microgels s'adsorbent dans une conformation aplatie, favorisant les pontages et la création d'une émulsion floculée. De plus, un excès de microgels est observé dans la sous-phase signe que tous les microgels n'ont pas pu s'adsorber à l'interface. Nous avons alors tenté de modifier plusieurs paramètres tels que le diamètre du canal ou la concentration en particules introduites, mais à chaque fois le problème de formation d'un bouchon dans le canal empêchait l'émulsification. Ce procédé n'est ainsi pas adapté à la formulation d'émulsions par des microgels de pNIPAM de grande taille. Ce procédé engendre essentiellement des écoulements élongationnels généralement plus efficaces à la fragmentation que les écoulements de type cisaillements. Cette méthode est probablement moins douce que supposée initialement.



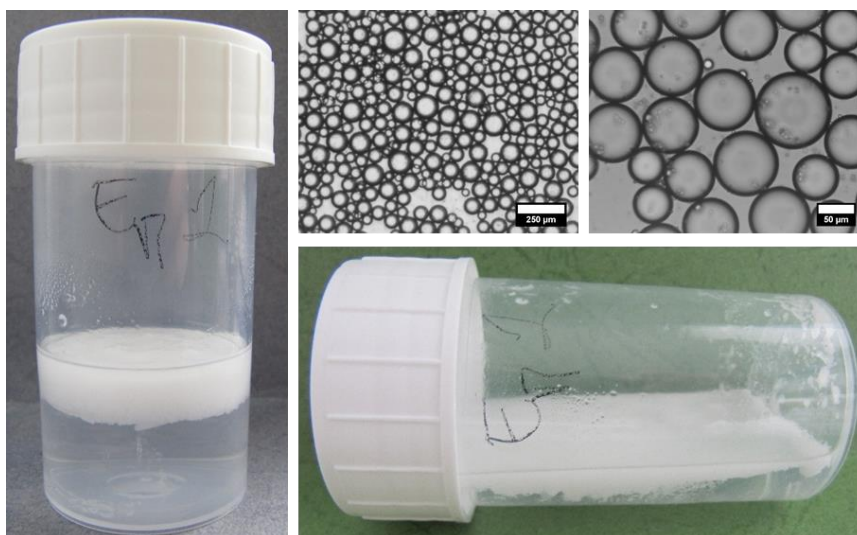
**Figure 4.17 :** Montage d'émulsification manuelle a priori à faible énergie.



**Figure 4.18 :** Emulsion formulée avec des microgels de grande taille réticulés à 2,5% à une concentration de 0,06% m à l'aide d'un dispositif de doubles seringues. Barre d'échelle : 20  $\mu\text{m}$ .

**ii. Emulsification par homogénéisation à haute pression**

Le choix a alors été fait de tester cette fois-ci une émulsification à très haute énergie à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression. Pour ce faire, le Microfluidizer LM20 de Microfluidics équipé d'une cellule en Y a été utilisé (cf. Chapitre 2). Cette technologie utilise une chambre d'interaction, composée d'un microréacteur relié à des micro-canaux, dans laquelle le produit est soumis à une pression d'environ 2 000 bar correspondant à des forces d'impacts combinées à des forces de cisaillement très élevées pouvant aller jusqu'à  $10\,000\text{ s}^{-1}$ . En raison des très grandes vitesses atteintes dans la chambre, les fournisseurs précisent que ce type d'émulsification est en réalité un mélange d'écoulements turbulent et laminaire. Des gouttes de taille submicronique et de granulométrie uniforme peuvent alors être obtenues. L'échantillon contenant la phase continue (eau + microgels à une concentration en particules de 0,07%<sub>m</sub>) et la phase dispersée (30%<sub>v</sub>) est introduit à l'entrée du réservoir pour ensuite subir une aspiration puis une compression. Pendant la course d'aspiration, une partie de l'échantillon est aspiré dans le processeur dans un sens unique grâce à une soupape. La course de compression se poursuit et pousse cette portion de l'échantillon à travers la chambre d'interaction puis à travers le serpentin de refroidissement pour être refroidi. 10 passages successifs dans la chambre d'interaction sont effectués avant que l'échantillon soit recueilli puis analysé par microscopie optique. L'émulsion obtenue n'est pas floclée comparée à une émulsion formulée avec des microgels de grande taille à l'aide d'un Ultra-Turrax et s'écoule (Figure 4.19). Les gouttes sont non agrégées, avec une distribution en taille plus homogène. De plus, aucun excès de microgels n'est observé dans la sous-phase indiquant une adsorption quasi-totale des particules. Cette émulsification à haute pression favorise l'état dispersé des émulsions et donc un arrangement compact et dense des microgels à l'interface. Il serait intéressant d'établir une courbe de coalescence limitée pour ces émulsions formulées à l'aide du Microfluidizer ou observer par Cryo-MEB la surface des gouttes de ces émulsions, afin de déterminer l'organisation et le taux de couverture des microgels dans ces émulsions. Cependant, pour une concentration en particules identique et une même fraction en phase dispersée, un état moins floclé laisse penser que les microgels étant moins déformés à l'interface, ils ne sont capables de couvrir qu'une plus faible quantité d'interface favorisant alors l'obtention de gouttes de plus grande taille, ce qui n'est pas le cas ici. Ce phénomène contradictoire sera discuté dans le paragraphe qui suit.



**Figure 4.19 :** Photos macroscopiques et images de microscopie optique d'une émulsion formulée avec des microgels de grande taille à 2,5% en réticulant ( $C_{particules} = 0.05\%m$ ) à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression ( $D_{3:2} = 60 \mu m$ ,  $PDI = 0,15$ ). Barre d'échelle : 250  $\mu m$  et 50  $\mu m$ .

### iii. Discussion : contrôle de l'état de floculation des émulsions

En accord avec les travaux antérieurs de Destribats *et al.* [1, 3, 7, 20], nous avons confirmé qu'à la fois la taille des microgels et la voie d'émulsification utilisée ont un impact sur l'état de floculation des émulsions. L'état plus ou moins agrégé des gouttes entre elles étant directement relié à l'organisation des microgels à la surface des gouttes, il est possible de moduler la manière dont les microgels s'adsorbent et se déforment à l'interface.

Il a ainsi été montré dans cette étude qu'une diminution du diamètre des microgels entraîne une diminution de l'état de floculation des émulsions, au profit d'un état dispersé pour lequel les émulsions s'écoulent. Sachant que les émulsions sont d'autant moins floculées que les microgels forment une monocouche dense et compacte à l'interface, ces résultats sont en parfaite adéquation avec les résultats obtenus dans le Chapitre 3. En effet, diminuer la taille des microgels entraîne une augmentation du taux de couverture déterminé par coalescence limitée, signe que les petits microgels s'organisent de manière beaucoup plus dense à l'interface, défavorisant ainsi la probabilité de pontage entre les gouttes. Cette organisation compacte a également été vérifiée par des observations par Cryo-MEB. De même, pour des systèmes fortement réticulés (5% en BIS) mais de taille différente, les émulsions obtenues avec les microgels de plus grande taille sont très floculées et fragiles contrairement à celles formulées avec des microgels de taille intermédiaire, soulignant le rôle de la structure interne des microgels (réticulation homogène ou non au sein du microgel) sur cet état de floculation. Dans cette optique, il pourrait être intéressant de regarder l'évolution de l'état de floculation d'émulsions formulées avec des microgels de très petite taille mais de taux de réticulation différents (> à 2,5%mol en BIS).

De plus, en faisant varier l'énergie d'émulsification, il est possible de modifier l'état de floculation des émulsions. Dans le cas de forts cisaillements et sous écoulement turbulent (cas de l'Ultra-Turrax), les émulsions obtenues sont très floculées en raison de l'importante déformabilité des microgels à la surface des gouttes responsable des pontages [20]. Pour ces mêmes microgels et pour une même composition de l'émulsion (fraction volumique et concentration en particules identiques), il a été illustré ici que l'utilisation d'un procédé à haute énergie tel que l'homogénéisation à haute pression (écoulement turbulent et laminaire) permet d'obtenir des émulsions non floculées, qui s'écoulent et avec une taille de goutte identique à celle obtenue pour une même émulsion formulée à l'Ultra-Turrax. Destribats *et al.* [7] ont montré que pour une même concentration en particules, des émulsions moins floculées peuvent être obtenues lorsque l'énergie d'agitation est abaissée et que les microgels peuvent s'adsorber de manière compacte et non déformée à la surface, provoquant alors une augmentation de la taille des gouttes. Or, dans notre cas, pour deux énergies d'émulsification différentes et à quantité de particules égale, aucune augmentation de la taille des gouttes n'est observée. On peut alors se demander quelles sont les espèces qui stabilisent réellement les gouttes lors de ce genre d'émulsification. Les microgels soumis à de fortes pressions peuvent-ils être dégradés et libérer des segments de polymères qui seraient eux-aussi capables de s'adsorber ? Pour répondre à ces questions, des analyses complémentaires pourraient être effectuées : une visualisation directe de la surface des gouttes par Cryo-MEB ou une étude en coalescence limitée (formulation d'émulsions avec des concentrations en particules différentes) permettraient de déterminer l'arrangement réel des microgels à l'interface et d'ainsi mesurer un taux de couverture. Une autre vérification serait de soumettre directement la dispersion de microgels seule à la même émulsification et de regarder si les microgels ont été dégradés ou non.

### 4.3 Etude de la déstabilisation par la température

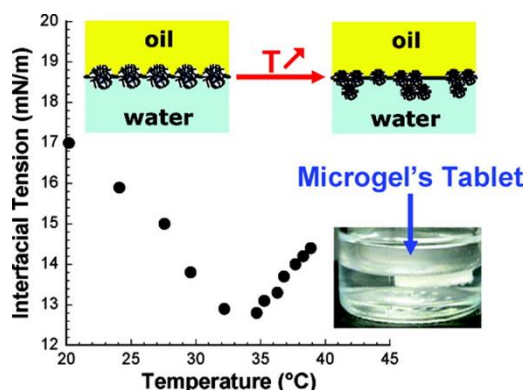
De par leur caractère thermosensible, les microgels de pNIPAM ont la particularité de se contracter lorsque la température est élevée au-dessus de leur VPTT soit environ 33°C. De ce fait, les microgels sont capables de stabiliser une émulsion de Pickering dans leur état gonflé, émulsion qui peut ensuite être déstabilisée sur demande par une élévation de température. Cependant, les mécanismes régissant cette déstabilisation restent encore mal appréhendés et de nombreuses contradictions existent dans la littérature. Ainsi, après avoir introduit les différents mécanismes de déstabilisation évoqués dans la littérature, nous étudierons la déstabilisation en température d'émulsions de Pickering stabilisées par des microgels de pNIPAM ainsi que la cyclabilité du phénomène. Pour cela, nous nous intéresserons à l'influence des paramètres de structure des microgels tels que leur taille et leur taux de réticulation mais également à l'effet de la température de déstabilisation (proche ou bien supérieure à la VPTT).

**i. Etat de l'art : mécanismes de déstabilisation des émulsions**

Plusieurs phénomènes ont été évoqués dans la littérature pour expliquer cette instabilité des émulsions induites par la température. Le facteur le plus souvent abordé est une possible désorption des microgels de l'interface. Ngai *et al.* ont étudié la déstabilisation par la température, le pH et la salinité d'émulsions stabilisées par des microgels chargés de pNIPAM-AA [31, 32]. Les auteurs attribuent la déstabilisation des émulsions à l'hydrophobie des particules : les microgels, lorsqu'ils sont contractés, deviennent hydrophobes et se dispersent préférentiellement dans l'huile, laissant les gouttes non protégées ce qui entraîne alors une séparation de phase. Contrairement à ces interprétations-là, Brugger *et al.* ont montré qu'aucun transfert de microgels, ni vers l'huile, ni vers l'eau, n'est observé lors de la déstabilisation, les microgels restant à l'interface [12]. La destruction de l'émulsion ne serait donc pas due à la désorption des microgels mais à une modification des propriétés mécaniques de l'interface. Par des mesures de rhéologie interfaciale (méthode de la goutte oscillante), les auteurs ont mis en évidence une diminution du module élastique de l'interface lorsque la température augmente, avec un minimum pour une température égale à la VPTT des microgels. Ces résultats sont en accord avec une observation de la déstabilisation des émulsions dès que la température est supérieure à la VPTT. En contradiction avec ces nouvelles interprétations, Tsuji *et al.* affirment que la séparation de phase est provoquée par une diminution de la couverture de l'interface et par la désorption partielle des microgels qui se contractent et se retrouvent immergés dans la phase aqueuse [13].

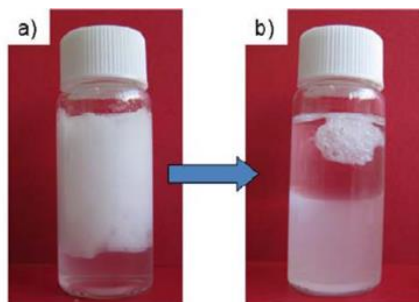
Les mécanismes de déstabilisation par la désorption des microgels n'étant jusqu'à présent basés que sur des observations expérimentales, Monteux *et al.* ont par la suite réalisé des mesures de tension interfaciale à l'interface huile/eau sur des dispersions de microgels de pNIPAM en fonction de la température [16]. Ils ont ainsi mis en évidence que les microgels de pNIPAM conservent une activité interfaciale sur toute la gamme de température étudiée (20-40°C) avec des valeurs de tensions de surface allant de 12 à 17 mN/m (Figure 4.20). L'évolution de la tension de surface avec la température présente deux régimes distincts de part et d'autre d'un minimum d'environ 12 mN/m atteinte pour une température d'environ 33-34°C. Le premier régime se traduit par une diminution de la tension de surface avec une augmentation de la température. Les auteurs attribuent ce comportement à la formation d'une couche adsorbée de plus en plus compacte ou à une augmentation du nombre de microgels adsorbés. Le deuxième régime, associé à une ré-augmentation de la tension de surface dès que  $T > 33^{\circ}\text{C}$ , est assimilé un réarrangement des particules à l'interface. Les microgels contractés sous l'augmentation de température s'organiseraient en agrégats causant alors une couverture non homogène de l'interface avec des zones de contacts entre l'eau et l'huile non protégées (trous). Un phénomène de coalescence des gouttes pourrait alors se produire, provoquant par la suite une déstabilisation de l'émulsion. Les auteurs émettent aussi l'hypothèse que la rupture du film interfacial pourrait résulter d'un effet de démouillage des microgels attribué à la présence d'agrégats de particules devenues hydrophobes

sous l'effet de la température. Ainsi, par ces mesures expérimentales, Monteux *et al.* ont confirmé l'hypothèse que la déstabilisation des émulsions n'est pas due à une désorption des microgels mais à un arrangement subtil des microgels à l'interface.



**Figure 4.20 :** Evolution de la tension de surface de microgels de pNIPAM adsorbés à une interface dodécane/eau en fonction de la température et organisation des microgels à l'interface sous l'effet d'une augmentation de température. Extrait de [16].

Plus récemment, Destribats *et al.* ont étudié la déstabilisation en température d'émulsions directes stabilisées par des microgels de pNIPAM [1, 4]. Après une élévation de température, ils ont observé l'apparition d'une séparation de phase entre la phase aqueuse et la phase huileuse avec la formation d'un amas compact appelé « chunk » et visible à l'œil nu qui se place à l'interface et protubère dans la phase huile. Le reste des microgels se désorbent de l'interface pour se disperser dans la phase aqueuse, cette dernière devenant très turbide (Figure 4.21). Plusieurs hypothèses ont alors été émises pour expliquer ce phénomène. Pour  $T > VPTT$ , les microgels se contractent et deviennent majoritairement hydrophobes entraînant leur désorption de l'interface et leur passage dans la phase huileuse. Cette déshydratation des microgels provoque une diminution de leur taille et donc de la surface des gouttes couvertes, ce qui déclenche le phénomène de coalescence provoquant la destruction de l'émulsion. A cela s'ajoute le fait que les microgels contractés diminuent leur capacité à s'enchevêtrer et l'élasticité conférée à l'interface est alors plus faible.



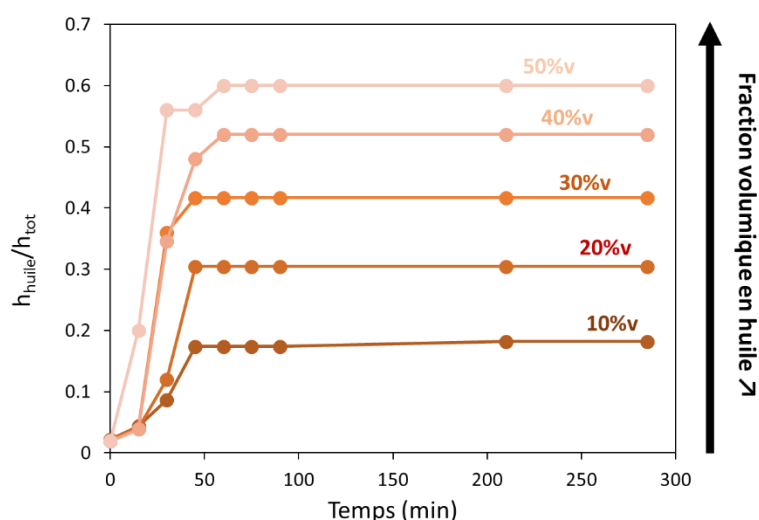
**Figure 4.21 :** Exemple d'une émulsion d'héxadécane/eau stabilisée par des microgels de pNIPAM réticulés à 2,5% en BIS : (a) émulsion initiale, (b) séparation de phase + chunk après passage à l'étuve pendant 1h à 50°C. Extrait de [1].

Ainsi, afin de mettre en évidence le rôle des paramètres de structure des microgels sur la déstabilisation des émulsions, à la fois l'influence de la taille et du taux de réticulation seront étudiées. La tension de surface des microgels passant par un minimum pour une température proche de la VPTT, nous étudierons l'influence de la température sur les cinétiques de déstabilisation des émulsions en se plaçant une température proche de la VPTT (35°C) et supérieure à la VPTT (55°C). Enfin, la cyclabilité du phénomène de déstabilisation à chaud/ ré-émulsification à froid sera investiguée.

## *ii. Cinétiques de déstabilisation en température*

Dans un premier temps, les cinétiques de déstabilisation en température ont été étudiées pour des microgels de grande taille MG-2,5% et de taille intermédiaire MI-2,5% et MI-5%. Pour chaque lot de microgel, des émulsions directes sont formulées à l'Ultra-Turrax à différentes fractions volumiques en dodécane (de 10%v à 50%v) pour un ratio ( $C_{\text{particules}}/ \%_{\text{huile}}$ ) constant et égal à 0,166. Ce ratio a été fixé de manière à ce que les émulsions soient formulées dans le domaine de coalescence limitée. Pour chaque système (émulsion à x%v et tel lot de microgel), deux échantillons sont préparés : l'un qui permettra de mesurer la hauteur totale de l'émulsion (phase aqueuse + phase huile) puis de prélever un morceau du chunk pour l'analyser au microscope optique et l'autre pour mesurer la hauteur du déphasage (qui est supposé apparaître progressivement au cours du temps) sans altérer l'échantillon. Une fois formulées, les émulsions sont laissées 24 h à température ambiante puis placées dans une étuve à 55°C, soit une température bien supérieure à la VPTT des microgels. Toutes les 15 min, la hauteur totale de l'échantillon  $h_{\text{tot}}$  et la hauteur du déphasage  $h_{\text{huile}}$  (phase huileuse transparente) sont mesurées. Il s'agit donc de l'évolution temporelle du front de coalescence. La Figure 4.22 reporte l'évolution du rapport  $h_{\text{huile}}/h_{\text{tot}}$  en fonction du temps pour des émulsions formulées à différentes concentrations en huile et avec des microgels de taille intermédiaires réticulés à 2,5%mol. Le temps noté 0 est celui de la mise à l'étuve.

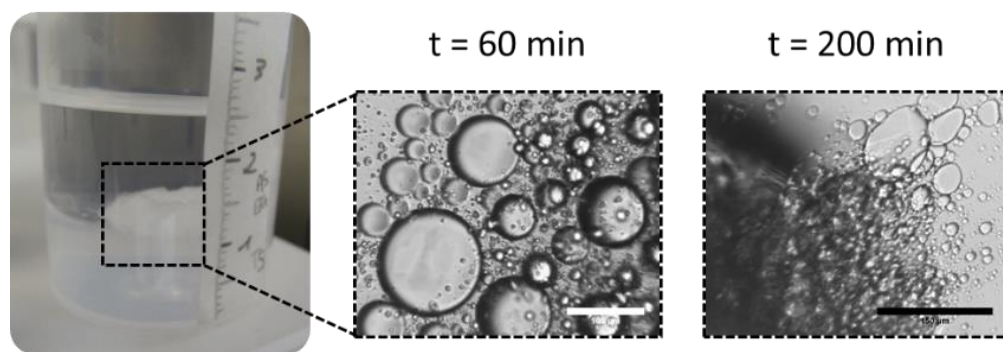




**Figure 4.22 :** Evolution du ratio  $h_{\text{huile}}/h_{\text{tot}}$  en fonction du temps de passage à l'étuve (55°C) pour une émulsion stabilisée par des microgels de taille intermédiaire MI-2,5% en réticulant à différentes fractions volumiques en huile (de 10%v à 50%v).

On constate dans un premier temps que le ratio  $h_{\text{huile}}/h_{\text{tot}}$  est toujours supérieur au pourcentage d'huile réellement introduit dans l'émulsion en raison de l'erreur liée au volume du chunk dans la phase huile supérieure. D'après la Figure 4.22, il peut être conclu que chaque émulsion est complètement déstabilisée à partir d'un temps  $t_{\text{max}}$  défini comme le temps à partir duquel la hauteur maximale d'huile atteinte dans l'échantillon ne varie plus. A partir de ce temps  $t_{\text{max}}$ , l'émulsion est considérée comme totalement « détruite ». Ce temps évolue légèrement avec la fraction en phase dispersée, il est d'autant plus court que la fraction en phase dispersée est faible, signifiant que les émulsions les moins concentrées se déstabilisent plus rapidement que les émulsions plus concentrées. De plus, afin de vérifier que la hauteur d'huile n'évolue plus après 300 min, les émulsions ont été laissées une nuit entière à l'étuve à 50°C. La hauteur  $h_{\text{huile}}$  est alors mesurée pour  $t = 24\text{h}$  et dans chaque cas celle-ci est identique à celle mesurée à environ 300 min.

L'évolution du chunk en fonction de la température a également été suivie en prélevant une goutte de ce résidu à chaque temps de déstabilisation (Figure 4.23). Ce chunk étant très floclé et difficile à prélever et les émulsions se déstabilisant assez rapidement, il n'est pas facile de déterminer réellement sa composition par microscopie optique. Au vu des images, il semblerait que celui-ci soit constitué de quelques gouttes d'émulsions de taille bien plus petite que l'émulsion initiale, de gouttes d'huile et également de bulles d'air.

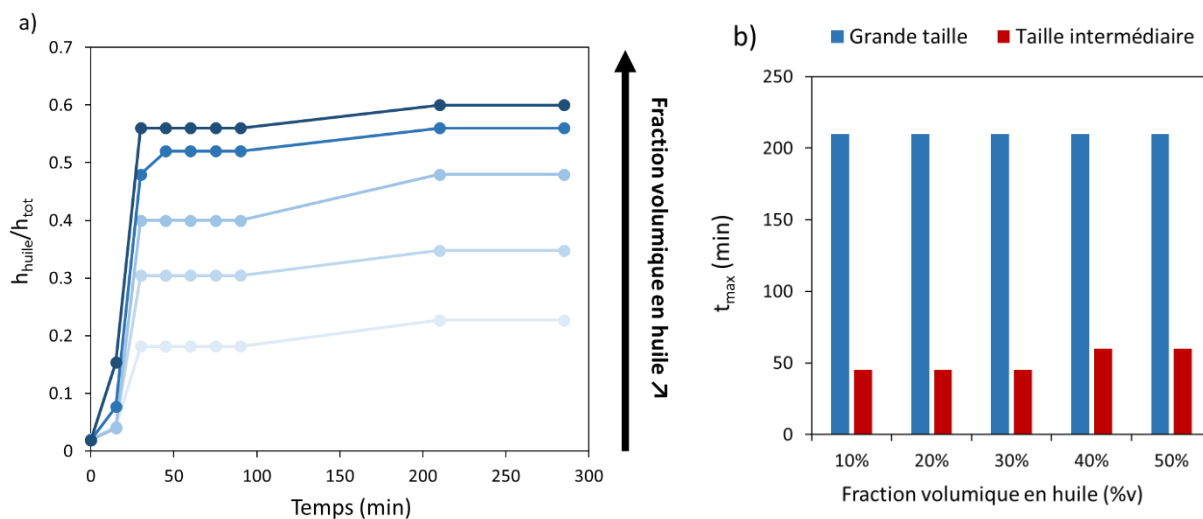


**Figure 4.23 :** Evolution du chunk en fonction du temps de passage à l'étuve. Barre d'échelle : 150  $\mu\text{m}$ .

Ces mêmes expériences ont été effectuées sur des émulsions stabilisées par des microgels de grande taille MG-2,5% et des microgels de taille intermédiaire MI-5%. Nous allons ainsi pouvoir déterminer l'influence des paramètres de structure (taille et gradient de réticulation) sur les cinétiques de déstabilisation en étudiant l'évolution du paramètre  $t_{\text{max}}$  selon la taille et le taux de réticulation des microgels.

➤ **Influence de la taille des microgels**

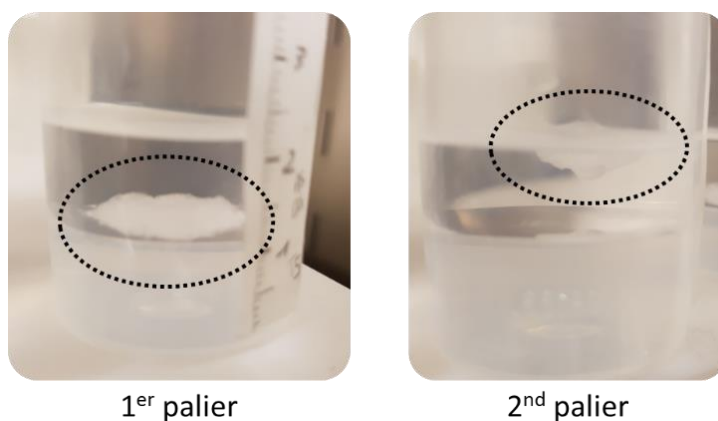
La Figure 4.24 présente l'évolution du ratio  $h_{\text{huile}}/h_{\text{tot}}$  pour des émulsions stabilisées avec des microgels de grande taille MG-2,5% et la comparaison des temps  $t_{\text{max}}$  mesurés pour différentes fractions volumiques en huile pour des microgels de grande taille MG-2,5% et de taille intermédiaire MI-2,5% réticulés de la même façon.



**Figure 4.24 :** (a) Evolution du ratio  $h_{\text{huile}}/h_{\text{tot}}$  en fonction du temps pour des émulsions obtenues à partir de microgels MG-2,5% de grande taille et (b) comparaison des temps caractéristiques  $t_{\text{max}}$  en fonction de la fraction volumique en huile et de la taille des microgels.

On constate que la cinétique de déstabilisation pour des microgels de grande taille s'effectue en deux temps : un premier plateau est atteint au bout de 45 min quelle que soit la fraction volumique en huile puis pour les émulsions à 10%, 30% et 50% un nouveau palier est

atteint à 200 min. Plusieurs hypothèses peuvent alors être faites : soit il s'agit d'un artéfact de mesure en raison de la présence importante du chunk dans la phase huileuse qui empêche de déterminer avec précision la valeur de la hauteur, soit la déstabilisation s'effectue bien en deux temps. Dans le cas de la deuxième hypothèse, on peut imaginer que les microgels de grande taille ayant une structure cœur-écorce très marquée, le premier palier correspond à une désorption partielle des microgels au profit d'un transfert dans la phase aqueuse en raison de quelques enchevêtrements pouvant encore exister entre microgels, et le second palier pourrait être dû à une désorption complète des microgels de l'interface. L'analyse du chunk au cours du temps a permis de montrer qu'au premier palier, le chunk se situe à l'interface entre la phase aqueuse et la phase huileuse, en protubérant essentiellement dans la phase supérieure, alors qu'au deuxième palier ce dernier ne se situe plus à l'interface, mais flotte au-dessus de la phase huile, comme si la nature hydrophile du chunk avait changé (Figure 4.25).

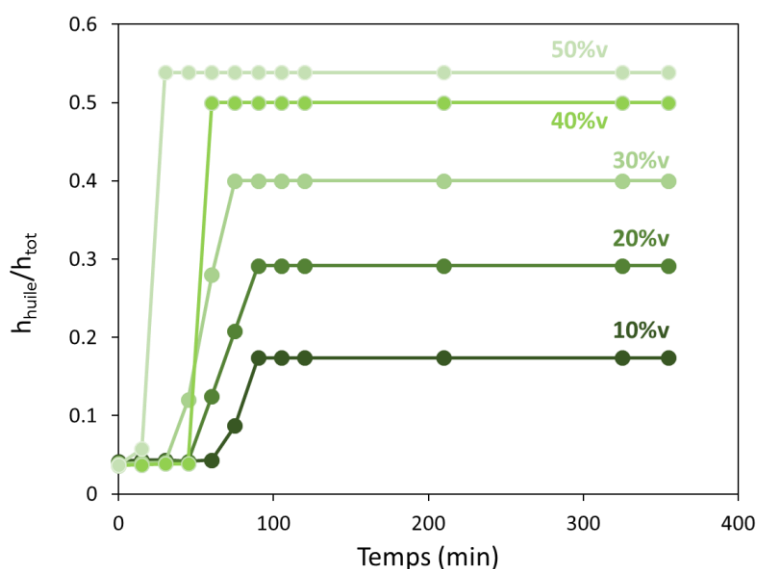


**Figure 4.25 :** Evolution de la position du chunk à l'interface en fonction de la cinétique d'adsorption pour des émulsions stabilisées par des microgels MG-2,5% de grande taille.

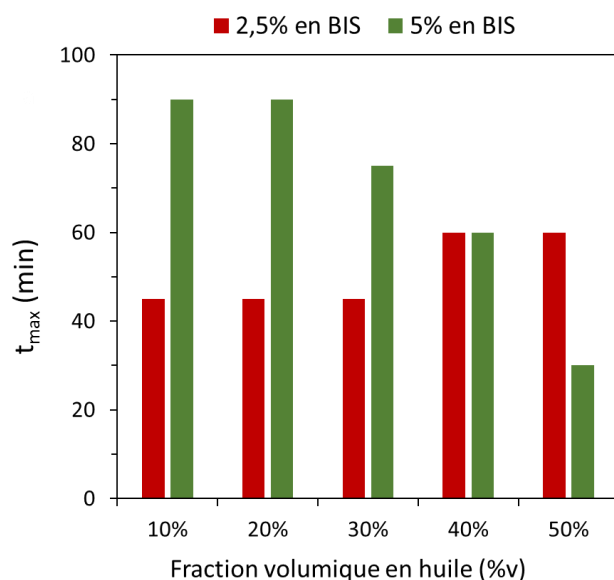
Si l'on considère que la déstabilisation est totale pour un  $t_{\max}$  de 200 min, on constate que les émulsions stabilisées avec les microgels de grande taille mettent plus de temps à se déstabiliser que celles obtenues avec des microgels de taille intermédiaire. Ceci laisse supposer que les émulsions les plus stables en température sont celles formulées à partir des microgels de grande taille. Il a été montré dans les chapitres précédents que les microgels de plus grande taille s'adsorbent de manière déformée et étalée à l'interface favorisant les pontages entre gouttes alors que ceux de plus petite taille forment une monocouche plus dense et plus compacte. On peut alors imaginer qu'il est plus difficile de déstabiliser des émulsions pour lesquelles les microgels sont interpénétrés grâce à leur écorce, que de désorber des microgels seulement au contact les uns avec les autres. Pour vérifier cela, une étude similaire à celle effectuée par Brugger *et al.* [12] pourrait être envisagée afin d'étudier l'évolution des modules élastiques de l'interface suivant la taille des microgels et la température.

### ➤ Influence du taux de réticulation

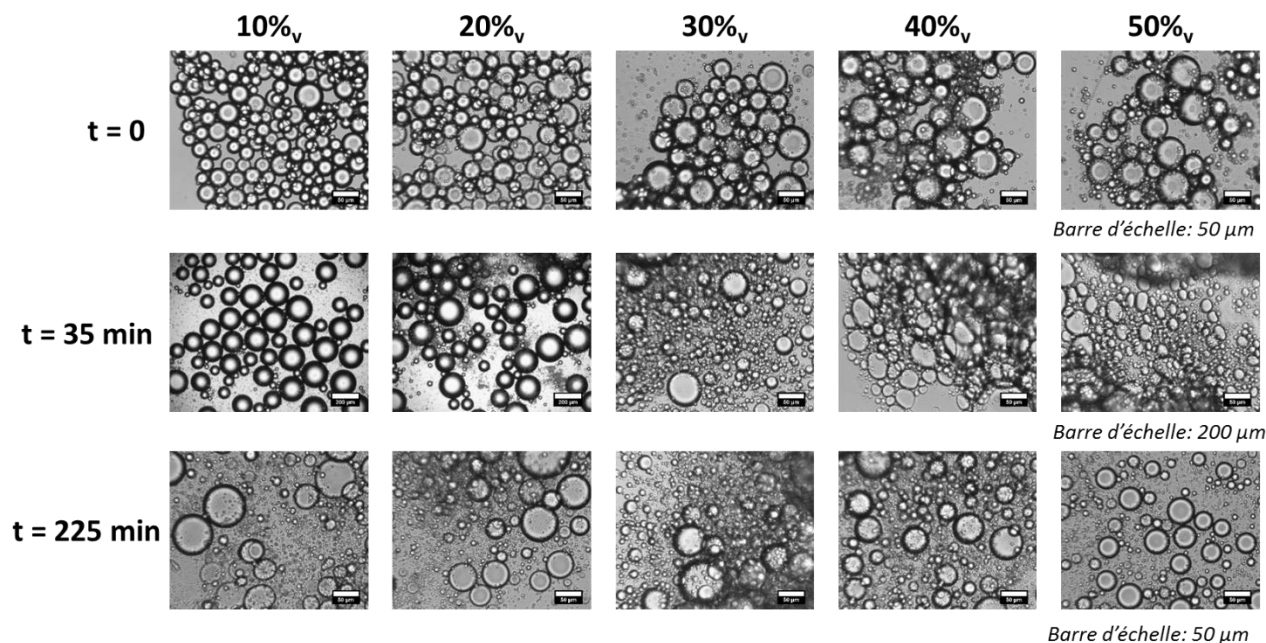
Il a été vu dans les parties précédentes que le taux de réticulation des microgels a un réel impact sur la stabilité des émulsions. Nous avons donc cherché à connaître l'influence de ce paramètre sur la cinétique de déstabilisation en température des émulsions. Pour cela, des émulsions ont été formulées avec des microgels de taille intermédiaire MI-2,5% et MI-5%. Comme précédemment, l'évolution du ratio  $h_{\text{huile}}/h_{\text{tot}}$  est étudiée en fonction du temps à température supérieure à la VPTT (Figure 4.22 et 4.26) pour ensuite définir le temps  $t_{\text{max}}$  correspondant au temps pour lequel l'émulsion est considérée comme totalement déstabilisée. La Figure 4.27 compare les temps mesurés en fonction du taux de réticulation des microgels et de la fraction volumique en huile. Pour les microgels réticulés à 5% et contrairement à ceux réticulés à 2,5%, le temps caractéristique  $t_{\text{max}}$  est d'autant plus long que la fraction en phase dispersée est faible. De plus, le graphe indique que pour une même fraction en phase dispersée, les émulsions obtenues avec les particules les moins réticulées sont celles qui se déstabilisent le plus rapidement. Ce phénomène peut s'expliquer en raison de l'état de floculation des émulsions selon le taux de réticulation des microgels. En effet, les émulsions stabilisées par les microgels les plus réticulés sont les plus floculées et ce, d'autant plus que la fraction en phase dispersée augmente. Il semblerait ainsi que la déstabilisation soit d'autant plus rapide que les émulsions sont moins floculées. Enfin, si l'on suit l'évolution du chunk au cours du temps par microscopie optique (pour un même volume déposé) pour les émulsions avec les microgels MI-5%, on constate que plus la fraction en phase dispersée est grande, plus la coalescence des gouttes se produit rapidement d'où un  $t_{\text{max}}$  plus faible lorsque le pourcentage d'huile augmente (Figure 4.28).



**Figure 4.26 :** Evolution du ratio  $h_{\text{huile}}/h_{\text{tot}}$  en fonction du temps de passage à l'étuve (55°C) pour une émulsion stabilisée par des microgels de taille intermédiaire MI-5% en réticulant à différentes fractions volumiques en huile (de 10%v à 50%v).



**Figure 4.27 :** Evolution du temps caractéristique  $t_{max}$  en fonction de la fraction volumique en huile et du taux de réticulation de microgels de taille intermédiaire (MI-2,5% et MI-5%).

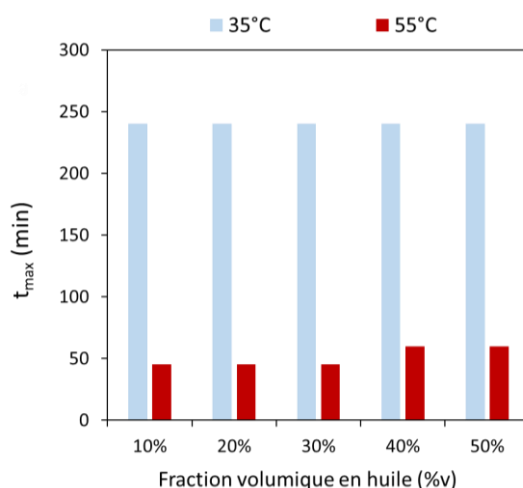


**Figure 4.28 :** Images de microscopie optique montrant l'évolution du chunk au cours du temps pour différentes fractions en phase dispersée pour des émulsions stabilisées par des microgels MI-5% de taille intermédiaire.

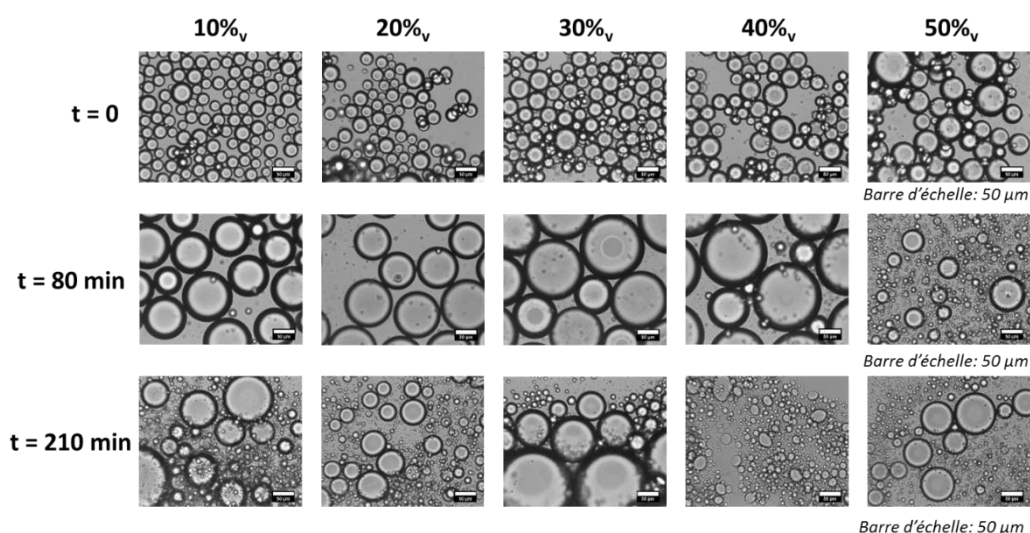
### ➤ Influence de la température

Le dernier paramètre que nous avons tenté de faire varier est la température de déstabilisation. Monteux *et al.* [16] ont montré que les microgels de pNIPAM gardent une activité interfaciale sur une large gamme de température avec un minimum aux environs de la VPTT. Il est alors intéressant de savoir s'il est possible de déstabiliser les émulsions pour une température très proche de la VPTT, et qui est fixée à 35°C ici. Des tests de déstabilisation ont été effectués sur les

trois lots de microgels présentés précédemment. Pour des raisons de clarté, seuls les résultats obtenus sur les microgels intermédiaires MI-2,5% seront présentés. La Figure 4.29 compare les temps  $t_{max}$  obtenus aux deux températures. Même si la déstabilisation est beaucoup plus lente que pour une température supérieure à la VPTT, il est possible de déstabiliser les émulsions à une température très proche de la VPTT. De plus l'évolution du chunk au cours du temps s'effectuant plus lentement, il est possible de visualiser par microscopie optique, l'étape de coalescence des gouttes responsables de la destruction de l'émulsion (Figure 4.30). Notons que le même comportement en température est obtenu pour des microgels plus réticulés ou de plus grande taille : la déstabilisation s'effectuant toujours plus rapidement à 55°C qu'à 35°C.



**Figure 4.29 :** Evolution du temps caractéristique  $t_{max}$  en fonction de la fraction volumique en huile et de la température d'émulsification pour des émulsions obtenues avec des microgels de taille intermédiaire à 2,5% en réticulant.



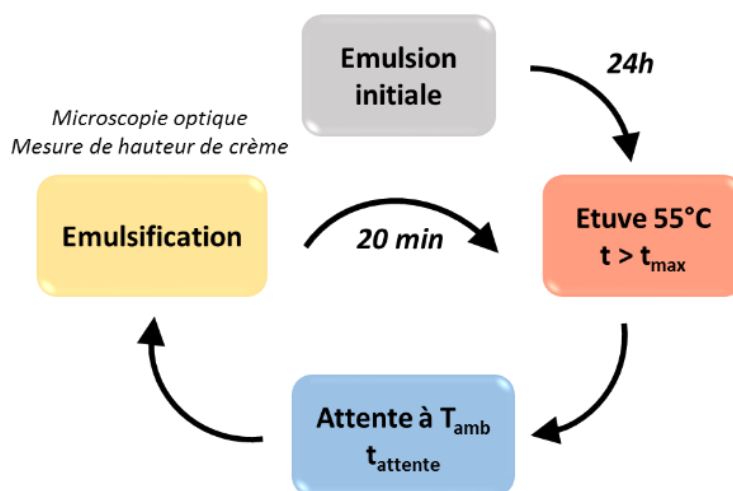
**Figure 4.30 :** Images de microscopie optique montrant l'évolution du chunk au cours du temps pour différentes fractions en phase dispersée pour des émulsions stabilisées par des microgels de taille intermédiaire réticulés à 2,5% en BIS.

L'étude de la cinétique de déstabilisation des émulsions a permis de mettre en évidence qu'à la fois les paramètres de structure (taille et taux de réticulation des microgels) et de formulation (température de stockage, fraction volumique en phase dispersée) ont une influence sur la déstabilisation en température des émulsions. Cette destruction des émulsions est d'autant plus rapide que les microgels sont de petite taille ou moins réticulés. L'état de floculation des émulsions lié à la morphologie des microgels semble être un des facteurs prédominant la déstabilisation des émulsions : les émulsions les plus floculées étant celles qui mettent le plus de temps à être complètement déstabilisées. De plus, nous avons réussi à montrer qu'il n'est pas nécessaire de monter à des températures très supérieures à la VPTT pour provoquer la déstabilisation des émulsions. Des émulsions peuvent être ainsi déstabilisées pour une température proche de la VPTT de 33°C même si les cinétiques de déstabilisation sont plus lentes qu'à 55°C. En plus de donner des informations sur les cinétiques de déstabilisation, la détermination du temps caractéristique  $t_{\max}$  pour lequel les émulsions sont totalement déstabilisées va nous permettre de mettre au point les conditions expérimentales permettant d'étudier la cyclabilité du phénomène de déstabilisation à chaud / réémulsification à froid des émulsions.

### **iii. Cyclabilité du phénomène**

La cyclabilité du phénomène de déstabilisation/réémulsification des émulsions est étudiée en vue de répondre aux questions suivantes : combien de cycles de réémulsification peuvent-être effectués après avoir complètement déstabilisé l'émulsion ? Cela a-t-il un impact sur l'état macroscopique des émulsions (stabilité, floculation) ? Cela change-t-il le diamètre moyen des gouttes ? L'approche choisie pour répondre à ces interrogations sera d'analyser avant toute déstabilisation et après chaque réémulsification à la fois l'aspect macroscopique et microscopique des émulsions.

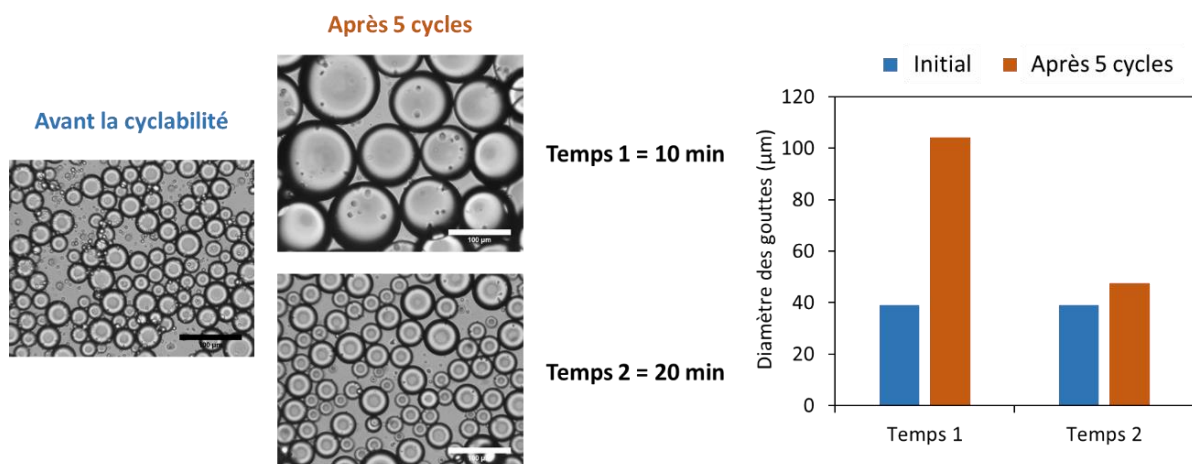
Le phénomène de cyclabilité sera étudié selon le protocole schématisé dans la Figure 4.31. Notons que pour chaque cycle et chaque système, deux échantillons identiques sont formulés : un dit de prélèvement servant à analyser l'émulsion obtenue (par prélèvement d'une goutte pour analyse par microscopie optique) et un dit témoin qui servira de référence pour mesurer la hauteur d'huile après déstabilisation et la hauteur de crème après ré-émulsification et dans lequel on ne prélèvera pas. Après avoir formulé l'émulsion à étudier, celle-ci est laissée au repos pendant 24h à température ambiante. Elle est ensuite placée dans une étuve à 55°C pendant un temps  $t_{\text{étuve}}$  choisi de manière à être supérieur au temps  $t_{\max}$  déterminé dans les parties précédentes. Une fois le temps  $t_{\text{étuve}}$  écoulé, l'émulsion est réémulsionnée, analysée macroscopiquement et par microscopie optique puis remise à l'étuve après un temps arbitraire de 20 min pour laisser le système relaxer, et ainsi de suite pour chaque cycle de déstabilisation. Le premier paramètre à fixer a été le temps d'attente  $t_{\text{attente}}$  entre la sortie de l'étuve de l'émulsion et sa réémulsification.



**Figure 4.31 :** Schéma du protocole de déstabilisation à chaud / réémulsification à froid.

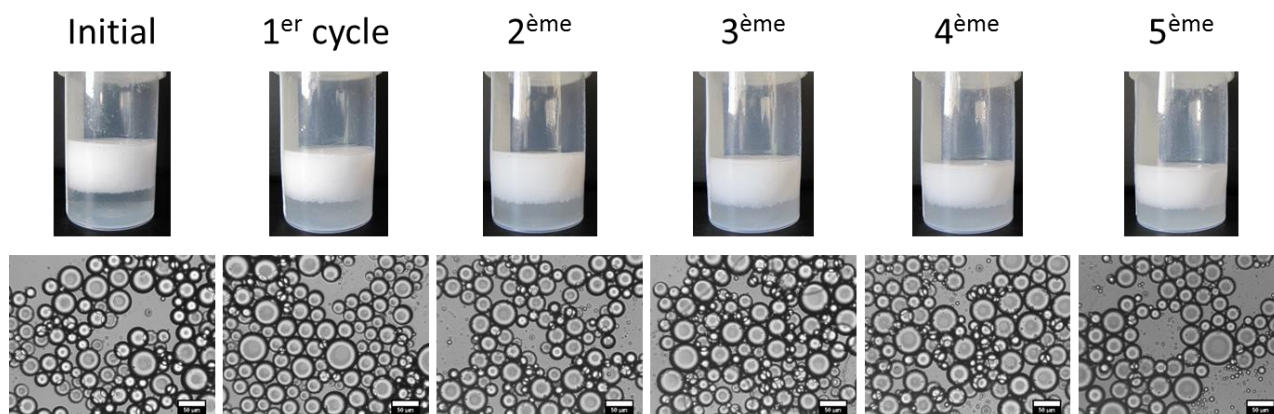
Pour cela, deux temps arbitraires ont été testés : un temps de 10 min pour lequel l'émulsion n'a pas le temps de revenir à température ambiante et un temps de 20 min pour laquelle l'échantillon est revenu à température ambiante (25°C). 5 cycles de déstabilisation à chaud/ réémulsification à froid sont effectués pour chaque temps. Pour chacune de ces émulsions, la hauteur finale de crème après ré-émulsification est mesurée et comparée à la hauteur initiale. De même, les tailles de gouttes avant et après ré-émulsification sont comparées et déterminées par microscopie optique (Figure 4.32). Les résultats obtenus sont relativement parlants : le deuxième temps de 20 min permet au système de revenir à température ambiante avant d'être ré-émulsionné et d'obtenir, pour au moins 5 cycles, des émulsions stables et avec une même granulométrie. A l'inverse, pour un  $t_{attente}$  de 10 min, les gouttes possèdent un diamètre beaucoup plus grand qu'initialement. Ceci s'explique par le fait que pour ce temps-là, le système n'ayant pas eu le temps de revenir à température ambiante, l'émulsification s'est faite dans un état où les microgels étaient encore contractés, d'où une couverture plus faible de l'interface et donc une augmentation du diamètre des gouttes par coalescence, en accord avec ce qui a été observé par Destribats *et al.* lors d'une émulsification à chaud [7]. Ainsi, un temps d'attente supérieur à 20 min sera choisi avant toute réémulsification après sortie de l'étuve afin de s'assurer que les émulsions reviennent dans un état stable et identique à l'état initial d'avant déstabilisation.



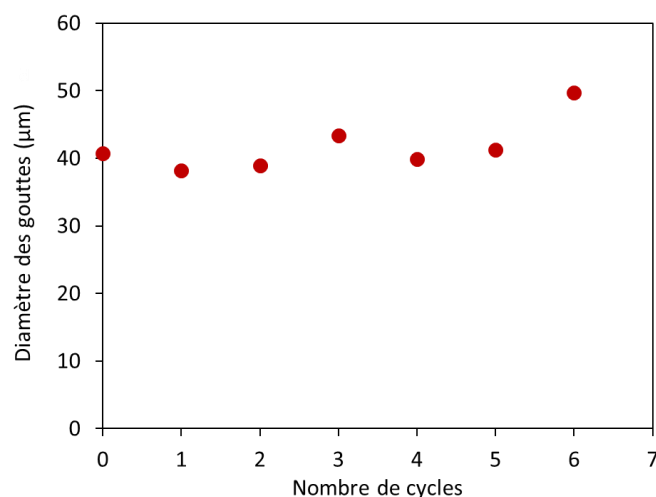


**Figure 4.32 :** Evolution du diamètre des gouttes après 5 cycles de déstabilisation/ réémulsification pour deux temps d'attente après passage à l'étuve et avant émulsification différents.

Le choix a été fait d'étudier dans un premier temps la cyclabilité d'une émulsion formulée à 30%v en dodécane avec une concentration en particules de 0,05%<sub>m</sub> stabilisée par des microgels de taille intermédiaire MI-2,5%. Pour cela, le temps de passage à l'étuve est fixé à 1h de manière à être au-dessus du temps  $t_{max}$  déterminé pour ce système (45 min). De même, au vu des expériences précédentes, le temps d'attente après sortie de l'étuve et avant émulsification est fixé aussi à 1h. Le but ici est de déterminer le nombre de cycles pour lesquels les microgels sont capables de stabiliser les émulsions. Les résultats obtenus pour ce système sont regroupés dans les Figures 4.33 et 4.34. Il est possible dans ces conditions de formuler des émulsions stables après 6 cycles et avec une taille de goutte qui ne varie quasiment pas. De même, l'état de floculation de l'émulsion reste inchangé après les 6 cycles. Cependant, on constate que la sous-phase devient de plus en plus turbide au fur et à mesure des émulsifications. Destribats *et al.* [1] ont observé cette sous-phase par microscopie optique et ont montré qu'elle était composée de microgels qui se seraient désorbés de l'interface et qui seraient sous forme agrégés en solution.



**Figure 4.33 :** Photos macroscopiques et images de microscopie optique de l'émulsion après chaque cycle de déstabilisation / réémulsification.



**Figure 4.34 :** Evolution du diamètre moyen des gouttes en fonction du nombre de cyclabilité.

Après le 6<sup>ème</sup> cycle de déstabilisation/ réémulsification, l'émulsion a été laissée à l'étuve pendant une nuit puis la cyclabilité a de nouveau été testée. Il a été observé qu'il est possible de restabiliser durablement les émulsions jusqu'à au moins 11 cycles (6 cycles + 5 cycles après une nuit à l'étuve). Le diamètre des gouttes commence à augmenter à partir du 7<sup>ème</sup> cycle, signe qu'un phénomène de coalescence commence à se produire, sûrement dû au fait que de plus en plus de microgels se retrouvent dans la sous-phase et ne contribuent plus à la stabilisation des émulsions lors des réémulsifications.

Ces mêmes essais de cyclabilité ont également été testés sur des microgels de grande taille MG-2,5% et sur des microgels de taille intermédiaire mais plus réticules (MI-5%). Dans chacun des cas, il est possible de réémulsionner les émulsions sans modifier le diamètre des gouttes jusqu'à au moins 5 cycles, contrairement à ce qui avait été observé par Destribats *et al.* à savoir que des émulsions stabilisées par des microgels de grande taille à 2,5% en BIS ne pouvaient pas subir plus de deux cycles de déstabilisation/réémulsification [1]. Ainsi, les paramètres de structure des microgels tels que leur taille ou leur taux de réticulation ne semblent pas affecter la cyclabilité du phénomène de déstabilisation à chaud/ réémulsification à froid.

## 4.4 Conclusion

Dans cette étude, l'influence des paramètres de structure et de formulation ont été étudiés à la fois sur la stabilité cinétique et mécanique des émulsions ainsi que sur leur déstabilisation en température. Pour des microgels de grande taille (700 nm), les émulsions stabilisées par des microgels de pNIPAM sont d'autant plus stables que le taux de réticulation des microgels est faible, les émulsions formulées à partir de microgels à 5% en BIS se déstabilisant sous la moindre agitation manuelle. Des études en rhéologie des émulsions ont permis de quantifier la résistance mécanique des émulsions sous cisaillement en déterminant des seuils de rupture. Nous avons montré qu'il est

possible d'obtenir des émulsions très résistantes en diminuant la taille des microgels. En effet, les émulsions obtenues avec des microgels de très petite taille (70 nm) sont capables de résister à des cisaillements de plus de  $1000 \text{ s}^{-1}$  sans qu'aucune déstabilisation ne soit observée (pas de relargage d'huile, pas de changement du diamètre moyen des gouttes). L'influence de l'état de floculation a aussi pu être mis en évidence : les émulsions sont d'autant plus fragiles mécaniquement qu'elles sont floculées. Cet état de floculation résulte de l'état d'agrégation des gouttes entre elles (présence de pontage) dû à l'arrangement des microgels à l'interface. Il a de nouveau été montré que plus les microgels s'adsorbent de manière dense et compacte à l'interface, plus l'état de floculation est défavorisé. Un lien évident existe donc entre la structure des microgels, leur arrangement à l'interface et la stabilité des émulsions résultantes. Pour certains systèmes trop floculés, la résistance mécanique n'a pas pu être déterminée de manière quantitative. Il serait alors intéressant d'essayer de faire une étude en compression permettant d'obtenir un lien direct entre la pression « osmotique » et la fraction volumique en phase dispersée, afin de remonter aux propriétés élastiques des émulsions comme cela a été effectué par Arditty *et al.* dans le passé [33] (cf. Chapitre 1).

En raison du caractère thermosensible des microgels de pNIPAM, les émulsions résultantes peuvent être déstabilisées sur demande par une élévation de la température au-dessus de la VPTT. Cette déstabilisation se traduit par l'apparition d'une séparation de phase et de la formation d'un chunk à l'interface, assimilé à un résidu, mêlant gouttes d'émulsions, d'huile et bulles d'air. Par une étude des cinétiques de déstabilisation, l'influence de la taille et de la réticulation des microgels a été mise en évidence. Plus les microgels sont petits ou peu réticulés, plus les émulsions se déstabilisent rapidement lorsque la température est élevée à  $55^\circ\text{C}$ . Nous avons également montré qu'il n'était pas nécessaire de se placer à des très hautes températures pour obtenir une déstabilisation des émulsions. En effet, les émulsions peuvent être déstabilisées à une température de  $35^\circ\text{C}$  proche de la VPTT des microgels. Enfin, des études de cyclabilité ont pu être réalisées. Quels que soient le taux de réticulation ou la taille des microgels, les émulsions peuvent subir au moins 5 cycles de déstabilisation à chaud / réémulsification à froid sans que leurs propriétés macroscopiques (état de floculation, stabilité) et microscopique (diamètre des gouttes) ne soient affectées. Ce caractère cyclable peut se révéler intéressant d'un point de vue applicatif, les systèmes pouvant être réutilisés sans qu'ils ne soient dégradés.

## REFERENCES

1. Destribats, M., *Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux*. 2010, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
2. Pinaud, F., *Study of interfacial and luminescent properties of stimuli-sensitive microgels*. 2015, Université de Bordeaux.
3. Destribats, M., M. Eyharts, V. Lapeyre, E. Sellier, I. Varga, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Impact of pNIPAM Microgel Size on Its Ability To Stabilize Pickering Emulsions*. *Langmuir*, 2014. **30**(7): p. 1768-1777.
4. Destribats, M., V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: role of particle deformability*. *Soft Matter*, 2011. **7**(17): p. 7689-7698.
5. Li, Z., D. Harbottle, E. Pensini, T. Ngai, W. Richtering, and Z. Xu, *Fundamental Study of Emulsions Stabilized by Soft and Rigid Particles*. *Langmuir*, 2015. **31**(23): p. 6282-6288.
6. Schmitt, V. and V. Ravaine, *Surface compaction versus stretching in Pickering emulsions stabilised by microgels*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2013. **18**(6): p. 532-541.
7. Destribats, M., M. Wolfs, F. Pinaud, V. Lapeyre, E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties*. *Langmuir*, 2013. **29**(40): p. 12367-12374.
8. Agrawal, G. and R. Agrawal, *Stimuli-Responsive Microgels and Microgel-Based Systems: Advances in the Exploitation of Microgel Colloidal Properties and Their Interfacial Activity*. *Polymers*, 2018. **10**(4): p. 418.
9. Tang, J., P.J. Quinlan, and K.C. Tam, *Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications*. *Soft Matter*, 2015. **11**(18): p. 3512-3529.
10. Wiese, S., Y. Tsvetkova, N.J.E. Daleiden, A.C. Spieß, and W. Richtering, *Microgel stabilized emulsions: Breaking on demand*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016. **495**: p. 193-199.
11. Brugger, B. and W. Richtering, *Emulsions Stabilized by Stimuli-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-co-Methacrylic Acid Polymers: Microgels versus Low Molecular Weight Polymers*. *Langmuir*, 2008. **24**(15): p. 7769-7777.
12. Brugger, B., B.A. Rosen, and W. Richtering, *Microgels as Stimuli-Responsive Stabilizers for Emulsions*. *Langmuir*, 2008. **24**(21): p. 12202-12208.
13. Tsuji, S. and H. Kawaguchi, *Thermosensitive Pickering Emulsion Stabilized by Poly(N-isopropylacrylamide)-Carrying Particles*. *Langmuir*, 2008. **24**(7): p. 3300-3305.
14. Zhang, J. and R. Pelton, *Poly(N-isopropylacrylamide) at the Air/Water Interface*. *Langmuir*, 1996. **12**(10): p. 2611-2612.
15. Zhang, J. and R. Pelton, *The dynamic behavior of poly(N-isopropylacrylamide) at the air/water interface*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999. **156**(1-3): p. 111-122.
16. Monteux, C., C. Marlière, P. Paris, N. Pantoustier, N. Sanson, and P. Perrin, *Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at the Oil-Water Interface: Interfacial Properties as a Function of Temperature*. *Langmuir*, 2010. **26**(17): p. 13839-13846.
17. Li, Z., W. Richtering, and T. Ngai, *Poly(N-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface: temperature effect*. *Soft Matter*, 2014. **10**(33): p. 6182-6191.
18. Maldonado-Valderrama, J., T. del Castillo-Santaella, I. Adroher-Benítez, A. Moncho-Jordá, and A. Martín-Molina, *Thermoresponsive microgels at the air-water interface: the impact of the swelling state on interfacial conformation*. *Soft Matter*, 2017. **13**(1): p. 230-238.

19. Harrer, J., M. Rey, S. Ciarella, H. Löwen, L.M.C. Janssen, and N. Vogel, *Stimuli-Responsive Behavior of PNIPAm Microgels under Interfacial Confinement*. Langmuir, 2019. **35**(32): p. 10512-10521.
20. Destribats, M., V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Origin and Control of Adhesion between Emulsion Drops Stabilized by Thermally Sensitive Soft Colloidal Particles*. Langmuir, 2012. **28**(8): p. 3744-3755.
21. Arleth, L., X. Xia, R.P. Hjelm, J. Wu, and Z. Hu, *Volume transition and internal structures of small poly(N-isopropylacrylamide) microgels*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(7): p. 849-860.
22. Andersson, M. and S.L. Maunu, *Structural studies of poly(N-isopropylacrylamide) microgels: Effect of SDS surfactant concentration in the microgel synthesis*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**(23): p. 3305-3314.
23. Kwok, M.-h. and T. Ngai, *Comparing the Relative Interfacial Affinity of Soft Colloids With Different Crosslinking Densities in Pickering Emulsions*. Frontiers in Chemistry, 2018. **6**(148).
24. Li, Z. and T. Ngai, *Stimuli-responsive gel emulsions stabilized by microgel particles*. Colloid and Polymer Science, 2011. **289**(5): p. 489-496.
25. Stokes, J.R., *Rheology of Industrially Relevant Microgels*, in *Microgel Suspensions*. 2011. p. 327-353.
26. Ching, S.H., N. Bansal, and B. Bhandari, *Rheology of emulsion-filled alginate microgel suspensions*. Food Research International, 2016. **80**: p. 50-60.
27. Princen, H.M., *Rheology of foams and highly concentrated emulsions: I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983. **91**(1): p. 160-175.
28. Princen, H.M. and A.D. Kiss, *Rheology of foams and highly concentrated emulsions: III. Static shear modulus*. Journal of Colloid and Interface Science, 1986. **112**(2): p. 427-437.
29. Mason, T.G., J. Bibette, and D.A. Weitz, *Elasticity of Compressed Emulsions*. Physical Review Letters, 1995. **75**(10): p. 2051-2054.
30. Mason, T.G., M.-D. Lacasse, G.S. Grest, D. Levine, J. Bibette, and D.A. Weitz, *Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions*. Physical Review E, 1997. **56**(3): p. 3150-3166.
31. Ngai, T., S.H. Behrens, and H. Auweter, *Novel emulsions stabilized by pH and temperature sensitive microgels*. Chemical Communications, 2005(3): p. 331-333.
32. Ngai, T., H. Auweter, and S.H. Behrens, *Environmental Responsiveness of Microgel Particles and Particle-Stabilized Emulsions*. Macromolecules, 2006. **39**(23): p. 8171-8177.
33. Arditty, S., V. Schmitt, F. Lequeux, and F. Leal-Calderon, *Interfacial properties in solid-stabilized emulsions*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 2005. **44**(3): p. 381-393.

---

## **CHAPITRE 5**

# **Vers le développement de matériaux innovants**

---

## 5.1 Introduction

Depuis plusieurs années, un grand intérêt est accordé aux polymères répondant à des stimuli extérieurs. Leur changement de comportement avec la température, le pH, la lumière ou bien d'autres facteurs en font des candidats de choix pour produire des matériaux intelligents capables de modifier leurs propriétés sur demande [1]. Plus particulièrement, les polymères thermosensibles et présentant une LCST dans l'eau sont les plus étudiés en raison de leurs applications dans les domaines des nanotechnologies et le domaine biomédical [2, 3]. Jusqu'à présent, les microgels thermosensibles les plus étudiés d'un point de vue de leur structure, leurs propriétés et les applications potentielles sont les microgels de pNIPAM en raison de leur température de transition de phase de 32°C, proche de la température du corps humain et souvent insensible aux facteurs environnementaux (pH, concentration, sel etc.) [4].

Encore aujourd'hui, les applications tirant profit de la capacité des microgels à stabiliser des émulsions sont essentiellement agroalimentaires avec l'utilisation de protéines de microgels [5] répondant à des stimuli assez limités à savoir la température et le pH, même si plus récemment, Zhang *et al.* ont développé des microgels sensibles au dioxyde de carbone pour la production d'hydrogène [6]. Le premier objectif de ce chapitre sera ainsi d'élargir les voies d'application de ces microgels en développant de nouveaux microgels de pNIPAM fonctionnalisés et sensibles à un nouveau stimulus : le sucre. Plus précisément, l'effet de l'ajout d'un groupement fonctionnel au sein de la structure du microgel sera étudié en s'intéressant à la fois aux propriétés intrinsèques du microgel et à sa capacité à stabiliser des émulsions de Pickering.

Toutefois, l'utilisation de microgels d'acrylamides est de plus en plus controversée en raison de leur faible biocompatibilité et de la toxicité avérée des monomères de type acrylamides [7] limitant alors leur domaine d'application. La deuxième partie de ce chapitre portera donc sur le développement et l'étude de nouveaux microgels thermosensibles et biocompatibles. Les propriétés physico-chimiques de ces microgels seront étudiées aussi bien à des interfaces modèles de type air/eau qu'à l'interface huile/eau afin de vérifier leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering de type huile-dans-eau.

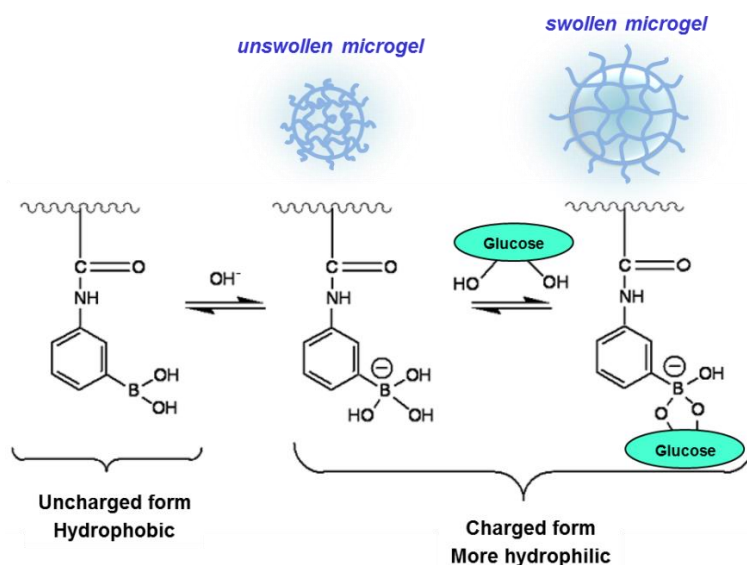
## 5.2 Développement d'émulsions de Pickering sensibles au sucre

### 5.2.1 Introduction

Afin de savoir si les concepts établis précédemment pour les microgels de pNIPAM peuvent être appliqués à différentes chimies de particules et de manière à varier le champ des applications possibles, des microgels fonctionnalisés, sensibles à d'autres stimuli que la température, ont été synthétisés. Pour cela, une des stratégies adoptées est de diversifier les fonctions portées par le squelette de pNIPAM. Les microgels les plus connus et les plus étudiés répondant à un autre

stimulus que la température sont les microgels sensibles au pH fonctionnalisés par des groupements acides carboxyliques, c'est-à-dire par ajout de fonctions hydrophiles sensibles au pH et à la force ionique afin d'apporter des contributions électrostatiques [8-10]. La question de l'effet de l'ajout de groupements fonctionnels à l'intérieur du microgel sur leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering a alors été posée. Massé *et al.* ont montré que le nombre de charges ou la portée des interactions électrostatiques n'affecte pas la stabilité des émulsions de Pickering mais qu'un changement de pH mène à des émulsions non stables, conséquence d'une modification de la déformabilité des microgels due aux liaisons hydrogènes issues de la protonation des groupements carboxyles [10].

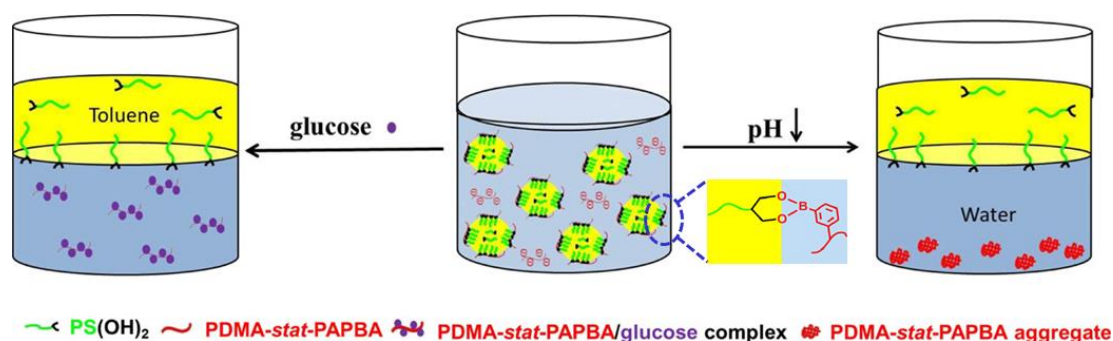
Cependant, jusqu'à présent, une faible variété de stimuli a été utilisée pour obtenir des émulsions stimulables, les principaux étant la température et le pH. Ainsi, dans cette étude, l'objectif est d'ouvrir le champ des applications en développant de nouveaux microgels sensibles à un stimulus particulier. Plus spécifiquement, le but est d'étudier l'influence de l'ajout d'un groupement fonctionnel hydrophobe au sein du microgel sur sa capacité à stabiliser des émulsions de Pickering. Nos recherches se sont portées sur l'utilisation de microgels sensibles au sucre capables de stabiliser des émulsions de Pickering et qui seront synthétisés par l'ajout de groupements acides phénylboroniques (PBA) au sein de leur structure. Les groupements PBA sont connus pour réagir avec les diols des saccharides et former des esters cycliques, en créant une liaison réversible qualifiée de liaison dynamique covalente (Figure 5.1) [11, 12]. Ces esters cycliques possèdent un caractère hydrophobe qui peut être transformé en un comportement plus hydrophile par ajout de sucre. Ce comportement a été maintes fois exploité pour construire des architectures de type hydrogels sensibles au glucose [13-17]. Toutefois, ces architectures ont été peu exploitées pour formuler des émulsions stimulables, seuls quelques dérivés de PBA ont été utilisés dans les émulsions comme agents sensibles au glucose [18-20].



**Figure 5.1** : Schéma illustrant les différents états de gonflement des microgels en présence ou non de glucose en fonction des états de charge des groupements acides boroniques. Adapté de [12].



Sumerlin *et al.* ont tiré profit de la transition de phase d'homopolymères linéaires d'acides poly(vinylphénylboroniques) (PVPBA) en fonction de la présence de sucre ou non pour produire des émulsions stables sensibles au pH et au sucre et qui peuvent également servir de gabarit pour fabriquer des matériaux de PVPBA macroporeux et des capsules multicouches [18] en vue d'applications dans les domaines de la catalyse ou de la délivrance d'actifs. Plus récemment, Gao *et al.* se sont intéressés à la complexation entre des copolymères d'acide poly(N,N-diméthylacrylamide)-stat-(3-acrylamidophénylboronique) (PDMA-stat-PAPBA) et des diols de polymères polystyrène (PS(OH)<sub>2</sub>) pour produire des émulsions de toluène dans l'eau, chaque polymère étant respectivement soluble dans une des deux phases de l'émulsion. Durant l'homogénéisation des deux phases, une liaison B-O se forme *in-situ* entre les groupements latéraux PBA du copolymère PDMA-stat-PAPBA et les groupements terminaux diols du PS(OH)<sub>2</sub>, formant ainsi un complexe capable de stabiliser l'émulsion. Cette liaison étant réversible, lors de l'ajout de monosaccharide ou par diminution du pH, les auteurs ont montré que le complexe interfacial est détruit ce qui conduit à une déstabilisation complète de l'émulsion (Figure 5.2). Enfin, selon la même approche, Li *et al.* ont utilisé cette liaison covalente réversible PBA-diol pour montrer que l'auto-assemblage de micelles réticulés permettait d'obtenir des nanoparticules capables de stabiliser des émulsions de Pickering et de les déstabiliser sur demande par ajout de sucre [20].



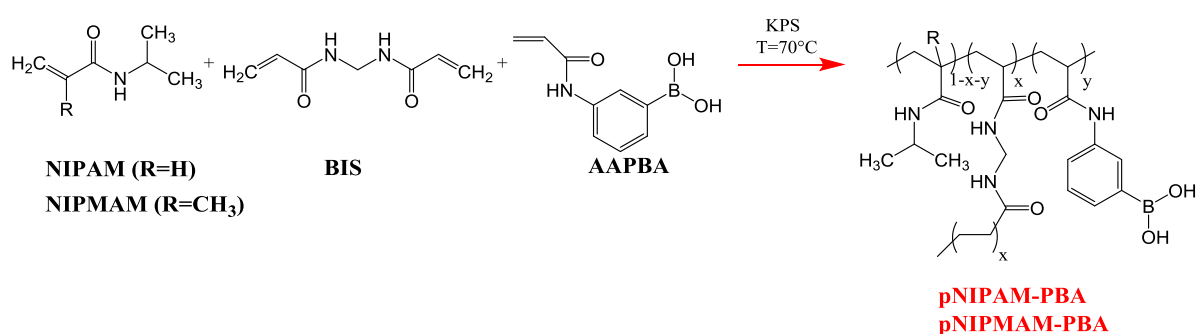
**Figure 5.2** : Formation et déstabilisation d'émulsion de toluène-dans-l'eau stabilisée par des copolymères greffés amphiphiles de PDMA-stat-PAPBA-g-PS formés *in-situ* à l'interface huile-eau. Extrait de [19].

Dans l'étude qui suit, le lien existant entre les propriétés de gonflement de microgels fonctionnalisés par des groupements boronates en solution aqueuse, leur adsorption à des interfaces liquides modèles et leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering sera présenté. Un intérêt particulier sera porté à l'effet de l'ajout de sucre sur les propriétés interfaciales des microgels et sur la stabilité des émulsions résultantes. En modulant les interactions hydrophobes à l'intérieur du microgel et en modifiant ainsi leur déformabilité, l'objectif de cette étude est de développer de nouvelles émulsions sensibles au sucre.

## 5.2.2 Etude des microgels stimulables

### i. Voies de synthèse

Les microgels de pNIPAM et pNIPMAM fonctionnalisés par des acides phénylboroniques (PBA) sont synthétisés par une méthode similaire à celle habituellement utilisée pour la synthèse de microgels thermosensibles à savoir une polymérisation radicalaire en dispersion en milieu aqueux [21]. La synthèse à partir du monomère NIPAM est la même que celle précédemment indiquée dans la littérature [11]. L'incorporation du ligand PBA s'effectue par une copolymérisation du monomère portant le motif PBA, l'acide 3-acrylamidophénylboronique (AAPBA), avec les monomères NIPAM ou NIPMAM et avec le BIS utilisé comme réticulant (Figure 5.3). La polymérisation s'effectue dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, d'un thermomètre, d'une entrée d'azote et surmonté d'une colonne à reflux. La concentration totale en monomère est maintenue constante et égale à 70 mM. Le ratio (87,5 : 2,5 : 10) en comonomères NIPAM ou NIPMAM : BIS : AAPBA varie en fonction de la concentration en récepteur souhaité. Le NIPAM ou respectivement NIPMAM et le BIS sont introduits dans 47,5 mL d'eau. Le ligand AAPBA est dissous dans 0,5 mL de méthanol et additionné au mélange de monomères. La solution est chauffée à 70°C sous bullage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est ensuite initiée par ajout de l'amorceur KPS à une concentration de 1,5 mM dans 2 mL d'eau et dégazé sous azote pendant 5 min. La solution initialement transparente devient alors turbide, signe que la polymérisation et le processus de précipitation ont bien été initiés. La polymérisation se poursuit ainsi à 70°C pendant 6 heures sous agitation et bullage d'azote. Une fois la synthèse terminée, les microgels sont purifiés par des cycles de centrifugation-redispersion (16000 tr/min pendant 1h à 24°C) dans l'eau ou dans un tampon de phosphate à un pH de 8,5 contenant 20 mM de fructose. La purification des microgels s'effectue jusqu'à ce que la tension de surface du surnageant atteigne celle de l'eau (environ 72 mN/m) : environ 5 cycles sont nécessaires pour éliminer l'effet des impuretés hydrosolubles. Les microgels synthétisés seront nommés pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA dans la suite de ce chapitre. Comme pour les microgels de pNIPAM classiques, la masse de microgels présents dans la dispersion est mesurée par la méthode de l'extrait sec à 50°C et exprimée en %massique.



**Figure 5.3** : Schéma de synthèse des microgels de pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA.

L'objectif ici est d'étudier deux architectures modèles différentes de microgels possédant des amplitudes de réponse différentes à l'ajout de saccharide pour une température donnée. En effet, le choix du monomère NIPAM ou NIPMAM permet de contrôler la VPTT du microgel obtenu, leur température de transition de phase étant respectivement de 32°C et 42°C. Des études ont montré que l'incorporation de fonctions PBA dans une structure thermosensible entraîne généralement une diminution de la VPTT en raison du caractère hydrophobe des entités PBA [11, 22]. Cette évolution de la VPTT dépend de la quantité de PBA introduit, de son état d'ionisation et de sa répartition à l'intérieur de la structure de la particule [12, 23], paramètres qui sont intrinsèquement liés au taux de copolymérisation entre le monomère NIPAM ou NIPMAM et le réticulant BIS. A partir d'études antérieures [12], il a été choisi d'introduire le monomère AAPBA à une concentration de 10%mol par rapport à la concentration en monomère NIPAM ou NIPMAM. Des analyses élémentaires du bore ont été effectuées par spectroscopie d'émission atomique sur des suspensions diluées de microgels. Le pourcentage molaire d'unités PBA réellement incorporées est calculé à partir de la masse sèche de polymère en solution. Il est de 14,4%mol pour les microgels pNIPAM-PBA et de 12,6%mol pour les pNIPMAM-PBA. Les différences d'incorporation sont sûrement dues à une différence de réactivité entre le NIPAM et NIPMAM avec le monomère AAPBA.

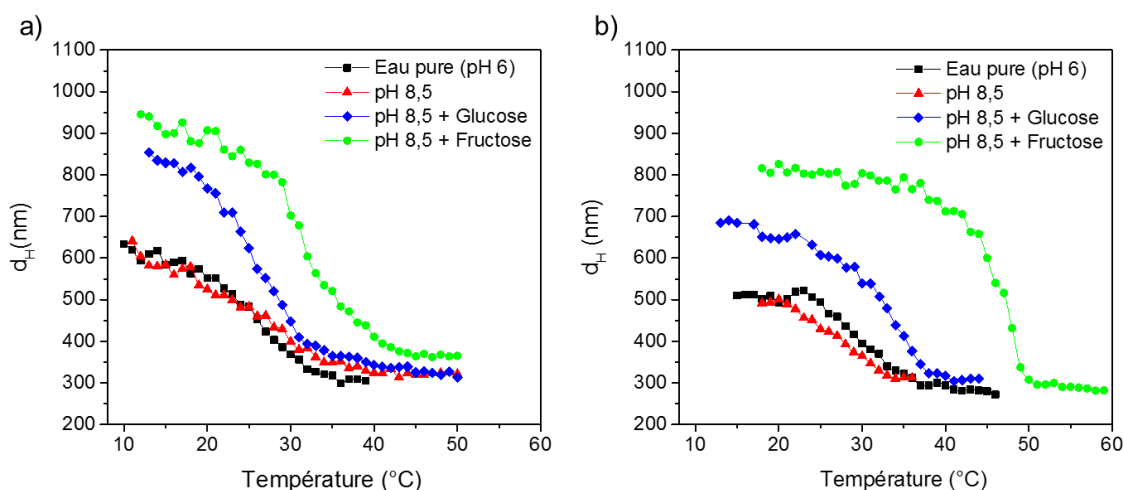
## ***ii. Caractérisations des microgels en solution***

Les microgels ont été caractérisés par différentes méthodes pour obtenir des informations sur leur structure et leur comportement en solution. Dans un premier temps, l'état hydraté des microgels est étudié par DLS et par des mesures de potentiel zêta en présence ou non de saccharide (Figures 5.4 et 5.5).

Les acides phénylboroniques sont connus pour former des liaisons esters cycliques réversibles en 1,2- et 1,3- avec les diols de nombreux saccharides [15] (Figure 5.1) et particulièrement avec le glucose [16, 17, 24]. L'addition de saccharide provoque la formation d'un ester boronate avec une constante d'association qui dépend de la conformation du saccharide considéré. La complexation de la forme acide trigonale des groupements PBA avec les diols est une configuration instable car très susceptible de subir une hydrolyse [15]. De plus, pour des pH proches du pKa de l'acide phénylboroniques (8,2 pour l'AAPBA [25]), l'ajout de saccharide entraîne un décalage de l'équilibre d'ionisation vers des hautes concentrations en espèces chargées. La transition de gonflement est une conséquence du passage de la forme trigonale et hydrophobe non chargée de l'acide à une forme tétraédrique plus hydrophile et chargée due à la présence d'un ester diol-boronate (liaison B-O). Le changement de gonflement des microgels est donc une conséquence à la fois d'un effet de solvant (augmentation de l'hydrophilie du polymère qui favorise les interactions polymère-solvant) et un effet de pression Donnan, c'est-à-dire une augmentation de la densité de charge qui accroît la concentration locale en contre-ions et donc augmente la pression osmotique au sein du microgel [26].

En se basant sur ces résultats, le gonflement des microgels en présence de saccharide a été étudié à un pH de 8,5, proche du pKa de l'AAPBA. Deux monosaccharides ont été étudiés : le glucose (D-(+)-glucose >99.5%, Sigma-Aldrich) pour son intérêt dans le domaine médical et le fructose (D-(-)-fructose >99%, Fluka BioChemika) comme modèle, la constante d'association du fructose avec le PBA étant plus élevée ( $K_{\text{ass}} = 160 \text{ M}^{-1}$ ) que celle du glucose ( $K_{\text{ass}} = 46 \text{ M}^{-1}$ ) [14].

La thermosensibilité de ces microgels *i.e.* l'effet de la température sur leur diamètre hydrodynamique en solution a été étudiée dans différentes conditions : dans l'eau pure (pH 6), dans un tampon phosphate (I=4 mM, pH 8,5), et dans un tampon phosphate contenant soit du glucose (100 mM) soit du fructose (20 mM). Il a été montré dans une étude antérieure que ces concentrations permettaient d'obtenir les plus grandes amplitudes de gonflement [27]. Les résultats obtenus par DLS pour les microgels de pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA sont représentés respectivement dans la Figure 5.4a et 5.4b.

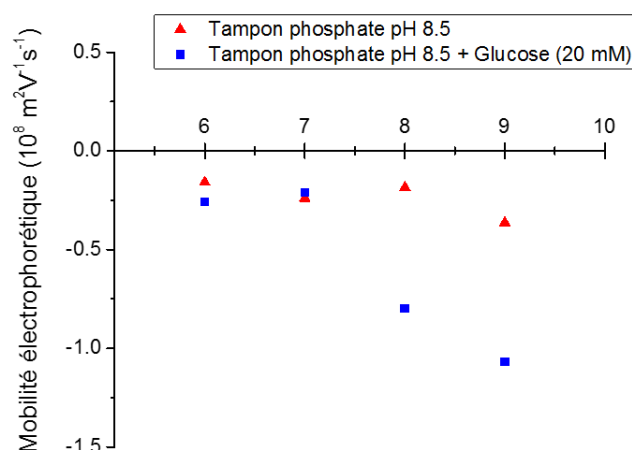


**Figure 5.4 :** Evolution du diamètre hydrodynamique en fonction de la température pour des microgels de (a) pNIPAM-PBA et (b) pNIPMAM-PBA dans différentes conditions : eau pure (carrés noirs), à pH 8,5 (triangles rouges), à pH 8,5 + glucose (losanges bleus) et à pH 8,5 + fructose (ronds verts).

#### ➤ Microgels en suspension dans l'eau pure (en absence de sucre)

Les deux types de microgels sont monodisperses avec de faibles indices de polydispersité (PDI) comme indiqué par les données DLS reportées dans le Tableau 5.1. Les mesures de potentiel zêta indiquent qu'en absence de glucose et pour un pH légèrement supérieur au pKa (égal à 8,9 [28]), les groupements PBA sont essentiellement sous leur forme neutre (Figure 5.5). Les microgels sont d'autant plus contractés que la température augmente jusqu'à atteindre un état collapsé pour des températures d'environ 31°C pour les pNIPAM-PBA et 36°C pour les pNIPMAM-PBA. Comme prévu théoriquement, la présence de groupements PBA provoque une diminution de la VPTT même si l'étendue en température de la transition reflète une structure inhomogène des microgels. En effet, des transitions de phase similaires ont été constatées pour des microgels greffés de PBA dans lesquels les greffons se situent dans l'écorce externe de la structure [23], ou encore dans le cas de

microgels de type cœur-écorce donc l'écorce est constituée de groupement PBA [29]. A l'inverse, des hydrogels synthétisés avec une distribution aléatoire des entités PBA possèdent une transition de phase très abrupte [22]. On peut alors émettre l'hypothèse que nos microgels sont constitués d'une écorce plus hydrophobe que le cœur, avec une densité importante d'unités PBA dans l'écorce. Enfin, à l'état collapsé dans l'eau pure (à 50°C), les microgels de pNIPAM-PBA sont de plus petite taille que les microgels pNIPAM-PBA.



**Figure 5.5 :** Mobilité électrophorétique des microgels de pNIPAM-PBA en fonction du pH et de la concentration en glucose.

**Tableau 5.1 :** Caractéristiques des microgels de pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA en solution.

Microgels	$d_H$ (nm) T=20°C (PDI)	$d_H^{\text{fructose}}$ (nm) T=20°C (PDI)	Gonflement fructose <sup>1</sup> (20°C)	$d_H$ collapsé (nm) (PDI)	$d_H^{\text{fructose}}$ collapsé (nm) (PDI)
<b>pNIPAM-PBA</b>	525 (0.12)	907 (0.18)	5.1	395 (0.16)	n.d.
<b>pNIPMAM-PBA</b>	492 (0.035)	935 (0.036)	6.8	294 (0.151)	290 (0.182)

<sup>1</sup> Le gonflement en présence de fructose est défini comme le ratio du volume du microgel en présence de fructose à 20°C au volume du microgel en absence de fructose à 20°C.

➤ **Microgels en suspension dans une solution contenant un monosaccharide**

A pH 8,5, alors que les groupements PBA sont ionisés, le diamètre hydrodynamique des microgels en solution est proche de celui déterminé dans l'eau pure pour des températures inférieures à la température de transition (Figure 5.4). Cependant, une fois l'état collapsé atteint, les microgels s'agrègent (le PDI augmente et devient > à 1) en raison de la présence d'électrolytes dans la solution tampon (I=4 mM) qui provoquent une diminution de la longueur de Debye (environ 4 nm) et donc un écrantage des répulsions électrostatiques. Lors de l'ajout de sucre, *i.e.* en

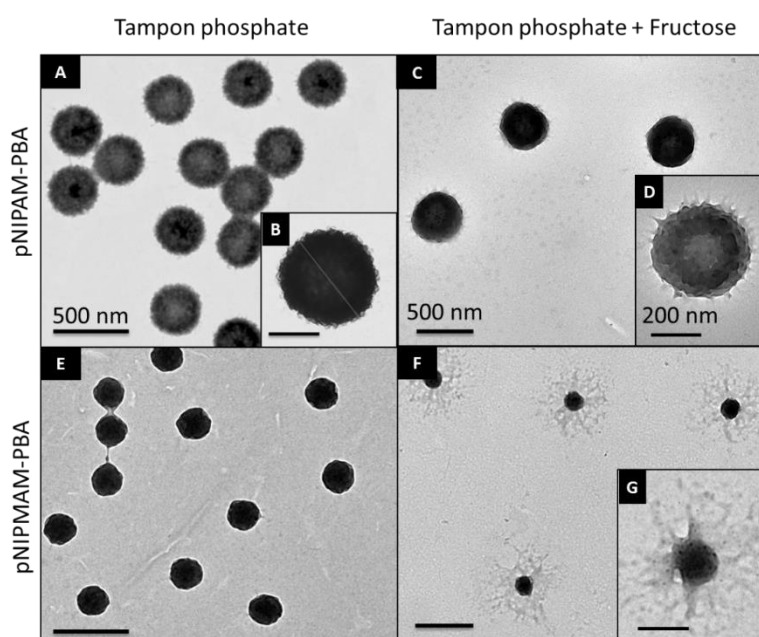
présence de glucose ou de fructose, un gonflement est observé pour chaque type de microgel pour des températures inférieures à la VPTT ainsi qu'un décalage de la VPTT vers des plus hautes températures. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de l'affinité des chaînes de polymère avec le solvant en présence de saccharide associée à une augmentation de la pression osmotique au sein des microgels due à la présence des contre-ions. On constate également que le phénomène est plus marqué en présence de fructose que de glucose, en accord avec les constantes d'association indiquées précédemment. De plus, les microgels de pNIPMAM-PBA ont un gonflement spécifique en présence de fructose (comparé à l'état sans fructose) plus important que les microgels de pNIPAM-PBA (Tableau 5.1). Pour simplifier le raisonnement, notre étude se focalisera sur le rôle du fructose sur la stabilisation des émulsions de Pickering et les propriétés interfaciales des microgels, sachant que le glucose joue un rôle équivalent mais avec un effet moindre.

### *iii. Morphologie des microgels à l'état sec*

Pour connaître au mieux leur morphologie, les microgels ont été caractérisés à l'état sec par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 5.6) et par microscopie à force atomique (AFM) (Figure 5.7), par dépôt sur un substrat solide en silicium (cf. Chapitre 2). Les images de MET et d'AFM confirment la monodispersité des microgels même si les clichés d'AFM révèlent parfois la présence de quelques doublets (Figure 5.7 a et c). Ces observations ayant été faites à l'état sec, il est possible que les diamètres mesurés soient différents de ceux déterminés par DLS, selon la déformation du microgel sur le substrat. De plus, les images de MET semblent montrer que les microgels de pNIPAM-PBA préalablement en solution dans le tampon pH 8,5 présentent une structure granuleuse (Figure 5.6a).

Les observations en AFM quant à elles révèlent une structure compacte des particules. Les profils (Figure 5.7b) montrent que les hauteurs obtenues sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour des microgels de pNIPAM non fonctionnalisés de même diamètre hydrodynamique (environ 100 nm), ces microgels étant très déformés et étendus sur la surface du substrat. Afin de quantifier la déformation des microgels fonctionnalisés par des groupements PBA, la hauteur maximale  $H_{\max}$  mesurée par AFM est comparée à la largeur du profil de hauteur mesurée pour une hauteur égale à  $H_{\max}/2$  et notée FWHM pour « full width at half maximum » appelée largeur à mi-hauteur en français (Tableau 5.2). Ce ratio  $H_{\max}/FWHM$  est d'autant plus important que les microgels ne sont pas déformés (égal à 1 pour des particules sphériques non déformées). Pour les microgels pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA, ce ratio est compris entre 0,7 et à 0,8 soit sept fois plus important que pour des microgels pNIPAM non fonctionnalisés de même taux de réticulation. Ces résultats montrent ainsi que les microgels fonctionnalisés par les groupements PBA sont peu déformés sur la surface du substrat solide. Cela est également confirmé par le fait que le diamètre à la base est très proche du FWHM pour chacun des microgels fonctionnalisés.

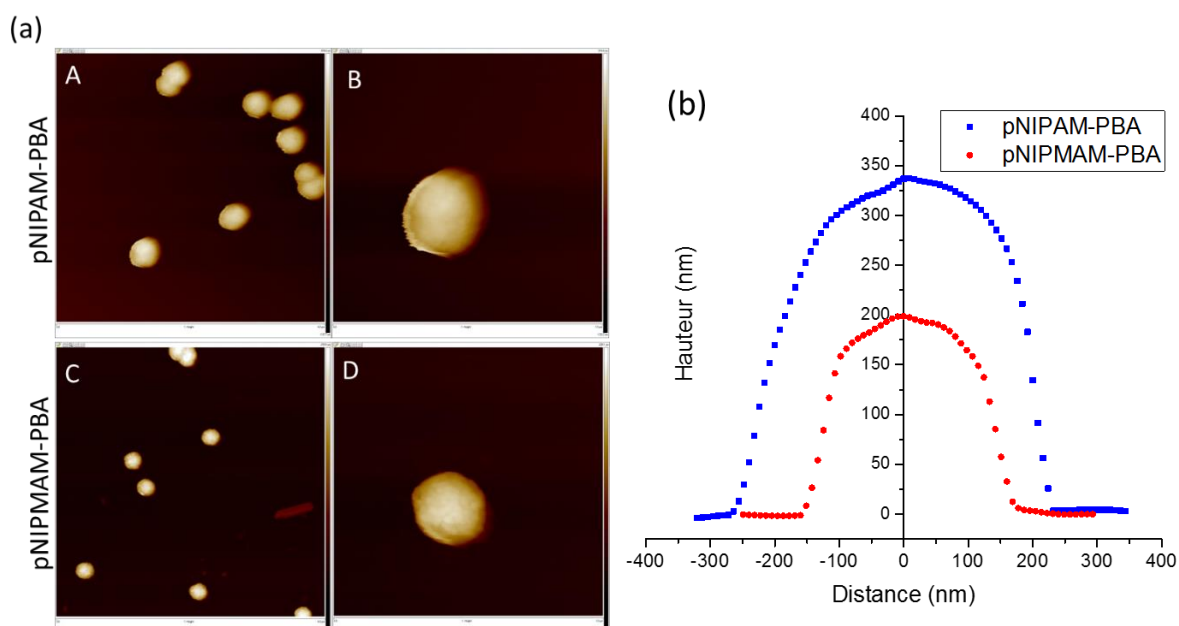
La Figure 5.6 donne une comparaison des morphologies à l'état sec des microgels mis préalablement en présence ou non de fructose dans la dispersion. En accord avec les observations effectuées en DLS, la taille des particules semble augmenter en présence de fructose et leur morphologie a changé. Avec l'ajout de fructose, les microgels semblent être constitués d'une écorce formée par des chaînes périphériques. Ce comportement est beaucoup plus prononcé pour les microgels de pNIPAM-PBA, pour lesquels l'aire occupée par les chaînes périphériques est beaucoup plus importante que celle du cœur (Figure 5.6 f et g). Pour ces microgels en présence de fructose, la dimension du cœur des particules semble être plus petite que la dimension des particules en l'absence de sucre (Figure 5.6 e et f), les chaînes étant beaucoup plus étendues. L'hypothèse peut alors être émise que les microgels sont constitués d'un cœur non sensible au sucre et d'une écorce composée de chaînes pendantes stimulables par l'ajout de sucre.



**Figure 5.6 :** Images de MET de microgels de pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA initialement immergés dans une solution tampon de pH 8,5 (A et B pour pNIPAM-PBA et E pour pNIPMAM-PBA) et dans la solution tampon contenant du fructose (C et D pour pNIPAM-PBA et F et G pour pNIPMAM-PBA. La barre d'échelle est de 500 nm pour les images A, C, E et F et 200 nm pour les images B, D et G.

**Tableau 5.2 :** Résumé des caractéristiques des microgels obtenues par AFM après dépôt sur un substrat solide en silicium.

Microgels	$H_{\max}$ (nm)	FWHM (nm)	Diamètre à la base (nm)	Ratio $H_{\max}/FWHM$
pNIPAM-PBA	330	410	480	0.8
pNIPMAM-PBA	200	286	310	0.7
pNIPAM	50	493	870	0.1



**Figure 5.7 :** (a) Images topographiques AFM de pNIPAM-PBA (A et B) et pNIPMAM-PBA (C et D) à l'état sec, après dépôt sur un substrat solide en silicium à partir d'une dispersion dans l'eau et (b) profils de hauteur correspondants pour des pNIPAM-PBA (carrés bleus) et pNIPMAM-PBA (ronds rouges). La taille des images est  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  pour A et C et  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$  pour B et D.

### 5.2.3 Comportement des microgels aux interfaces

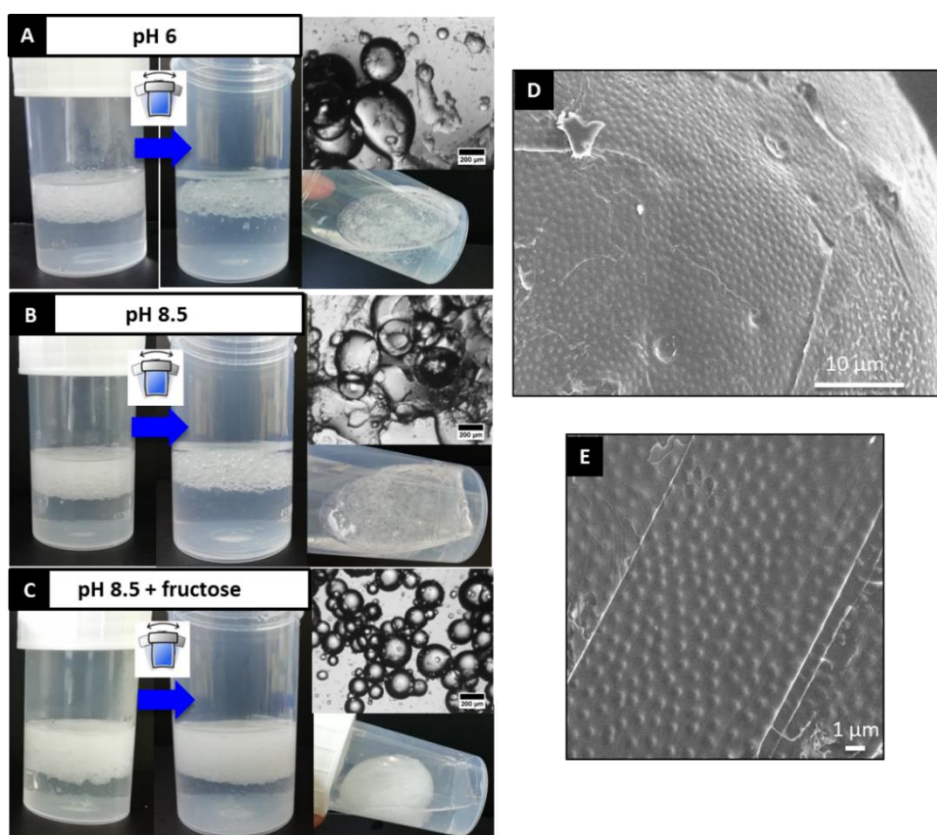
#### i. Capacité à stabiliser des émulsions de Pickering

Les microgels ainsi synthétisés ont ensuite été testés comme stabilisants d'émulsions de Pickering de type huile-dans-eau. Pour cela, les émulsions préparées sont composées de 14 g de phase aqueuse contenant la dispersion de microgels à un pourcentage massique en microgels  $C_p$  compris entre 0,01 et 0,05% (afin de se placer dans le domaine de coalescence limitée) et de 6 g de dodécane afin d'obtenir une émulsion à 30% en phase dispersée. Avant mélange, les deux phases sont refroidies à  $4^\circ\text{C}$  afin de maximiser le taux de gonflement des microgels. Le tout est ensuite émulsionné à  $4^\circ\text{C}$  à l'aide d'un Ultra-Turrax à une vitesse de 9500 rpm pendant 30 min. Les émulsions ont ensuite été caractérisées macroscopiquement et microscopiquement après 24h à  $25^\circ\text{C}$ . La stabilité des émulsions est évaluée à l'œil, en observant ou non une déstabilisation et un relargage d'huile. Pour étudier l'effet du fructose sur la stabilité des émulsions, la phase aqueuse sera composée soit d'eau pure soit d'une solution de tampon à pH 8,5 en présence et en absence de fructose.

Pour chaque microgel fonctionnalisé (pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA), les émulsions ont pu être formulées dans chacune des conditions indiquées ci-dessus (Figure 5.8 et 5.9). Les gouttes sont de taille assez grande (environ  $200 \mu\text{m}$ ) et l'émulsion crème rapidement en raison de la faible masse volumique de l'huile comparée à celle de l'eau. Cependant, contrairement aux émulsions formulées avec les microgels de pNIPAM non fonctionnalisés dans le domaine de coalescence



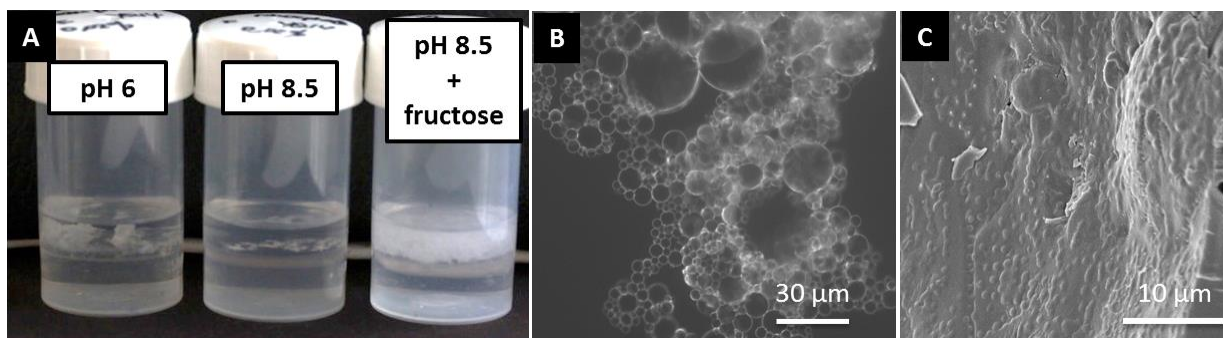
limitée, les émulsions obtenues ici ne sont pas monodisperses, et ce, quelles que soient les concentrations en microgels testées. Leur stabilité au repos a été étudiée à 4°C et à température ambiante (20°C). Au repos, pour les microgels de pNIPAM-PBA, les émulsions formulées dans l'eau pure ou dans le tampon phosphate en présence ou non de fructose présentent le même comportement en stabilité, *i.e.* elles sont toutes les deux cinétiquement stables. Toutefois, dès que les émulsions sont soumises à une faible agitation manuelle, les émulsions formulées sans fructose se déstabilisent immédiatement et un phénomène de coalescence est observée à l'œil nu par l'apparition d'une séparation de phase macroscopique (Figure 5.8 A et B). Cette instabilité mécanique est également observée au microscope, les gouttes coalesçant immédiatement entre elles lors du dépôt sur la lame de microscope et aucune relaxation de forme n'est observée. Dans le cas des microgels de pNIPAM-PBA, aucune émulsion n'a pu être formulée en l'absence de fructose, une séparation de phase étant immédiatement observée (Figure 5.9 A). Ainsi, seules les émulsions formulées en présence de fructose (pNIPAM-PBA ou pNIPAM-PBA) présentent une stabilité au repos et sous agitation manuelle, même si aucun domaine de coalescence limitée n'est observé ici non plus. Les émulsions sont très flocculées et ne s'écoulent pas en raison de pontages existant entre gouttes voisines. Ce phénomène a déjà été observé auparavant avec les microgels de pNIPAM non fonctionnalisés de même taille [30] et est d'autant plus important que les microgels sont réticulés ou de grande taille en raison de leur adsorption lente [31].



**Figure 5.8** : Stabilité des émulsions formulées avec des microgels de pNIPAM-PBA à une concentration en microgels de 0,01% dans différentes conditions: A) pH 6, B) pH 8,5 et C) pH 8,5 + fructose. La barre d'échelle des images de microscopie optique est de 200 μm. D) et E) Clichés de Cryo-

MEB de l'organisation des microgels PNIPMAM-PBA à la surface d'une goutte d'émulsion formulée en présence de fructose. La barre d'échelle est 10  $\mu\text{m}$  pour D et 1  $\mu\text{m}$  pour E.

Pour aller plus loin, l'organisation des microgels à la surface des gouttes a été étudiée par microscopie électronique à balayage à froid (Cryo-MEB), selon le protocole détaillé dans le Chapitre 2. Les clichés de Cryo-MEB (Figure 5.8 D et E et Figure 5.9C) montrent, qu'en présence de fructose, les microgels sont organisés selon un arrangement hexagonal avec un paramètre de maille (distance centre-à-centre) d'environ 1210 nm pour les microgels de pNIPMAM-PBA et 1160 nm pour les microgels de pNIPAM-PBA, soit une distance supérieure à leur diamètre hydrodynamique en solution. Cela signifie que les microgels fonctionnalisés sont bien capables de s'étaler à la surface des gouttes en accord avec ce qui a déjà été observé dans les autres chapitres sur les microgels de pNIPAM. On peut également remarquer que les microgels sont beaucoup plus aplatis à la surface des gouttes que sur la surface du substrat solide en silicium après dépôt examiné en AFM, ce qui veut dire que l'organisation des microgels sur un substrat plat solide, qui est dépendante du séchage, ne reflète pas forcément le comportement des microgels à la surface des gouttes d'émulsions qui, lui, est dépendant du procédé d'émulsification.

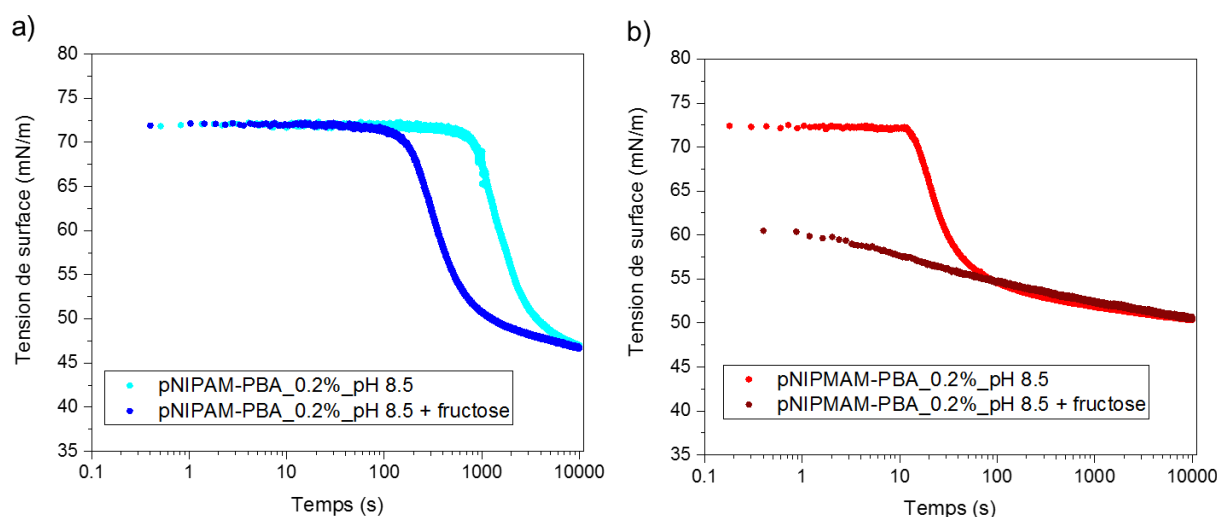


**Figure 5.9 :** (A) Stabilité au repos des émulsions formulées avec des microgels de pNIPAM-PBA à une concentration en microgels de 0,01% dans différentes conditions. (B) Cliché de microscopie optique de l'émulsion formulée en présence de fructose (Barre d'échelle : 30  $\mu\text{m}$ ). (C) Cliché de Cryo-MEB de l'organisation des microgels PNIPAM-PBA à la surface d'une goutte d'émulsion formulée en présence de fructose (Barre d'échelle : 10  $\mu\text{m}$ ).

## ii. Cinétiques d'adsorption spontanée

Selon le même raisonnement que pour les microgels de pNIPAM non fonctionnalisés, le comportement des microgels fonctionnalisés par l'AAPBA à des interfaces liquides modèles de type air/eau a été étudié afin de comprendre l'impact de la structure des microgels sur la stabilité des émulsions. Pour des raisons pratiques, les études ont été réalisées à l'interface air/eau sachant qu'il a été montré dans les chapitres précédents que le comportement est le même à l'interface huile/eau, la seule différence résidant dans les valeurs de tensions atteintes.

Dans un premier temps, les cinétiques d'adsorption de chacun des microgels ont été étudiées par la méthode de la goutte pendante. A partir des résultats obtenus sur les microgels de pNIPAM (Chapitre 3), la concentration en microgels a été fixée délibérément à 0,2%*m*, *i.e.* à une concentration à partir de laquelle l'état final d'adsorption à 10 000 s correspond à un quasi-plateau qui est le même quelle que soit la concentration en particules. L'effet de l'ajout de fructose sur les cinétiques d'adsorption a été étudié et les résultats sont reportés dans la Figure 5.10. Pour chacun des microgels, la tension de surface décroît jusqu'à atteindre à 10 000 s une valeur de tension  $\gamma_f$  qui est indépendante de la concentration en fructose : environ 45 mN/m pour les pNIPAM-PBA et 50 mN/m pour les pNIPMAM-PBA. A partir de cela, les valeurs de pression de surface atteintes peuvent être calculées comme  $\pi(t)=\gamma_0-\gamma(t)$ . A 10 000 s, tout comme la tension de surface, la pression de surface atteint un état final dont la valeur  $\pi_f$  est de 25,9 mN/m et 22,4 mN/m pour les microgels de pNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA respectivement. La différence de valeur (environ 3 mN/m) existant entre les deux systèmes est attribuée à la différence existant entre les deux monomères. En effet, théoriquement, le pNIPMAM possède une valeur de pression de surface avec l'air plus faible de 3 mN/m que celle du pNIPAM [32] sûrement due à sa plus faible hydrophobie. Dans les deux cas, comme illustré sur les Figures 5.10 a et b, les cinétiques d'adsorption sont accélérées en présence de fructose. Un temps caractéristique d'adsorption noté  $t_{1/2}$  est défini comme le temps nécessaire pour que la tension de surface ait chuté de la moitié de la valeur finale de tension  $\gamma_f$  atteinte à 10 000 s. Pour chacun des microgels, ce temps est diminué d'un ordre de grandeur environ en présence de fructose (Tableau 5.3).



**Figure 5.10 :** Influence du fructose sur les cinétiques d'adsorption à l'interface air/eau de pNIPAM-PBA (a) et pNIPMAM-PBA (b). La concentration en microgels est fixée à 0.2%*m* à pH 8.5, avec ou sans fructose (20 mM).

**Tableau 5.3** : Résumé des paramètres d'adsorption des microgels de PNIPAM-PBA et pNIPMAM-PBA.

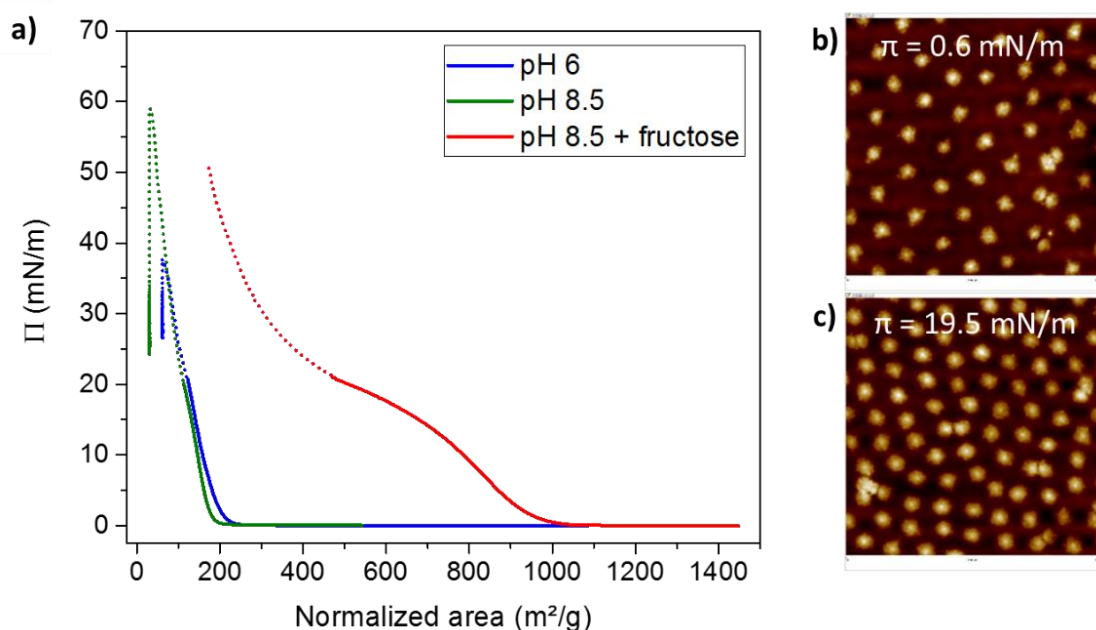
	pNIPAM-PBA		pNIPMAM-PBA		pNIPAM 10 <sup>-2</sup> M NaCl
	pH 8.5	pH 8.5 with fructose	pH 8.5	pH 8.5 with fructose	
$\gamma_f$ (mN/m)	46.9	46.9	50.4	50.4	43
$\pi_f$ (mN/m)	25.9	25.9	22.4	22.4	29.8
$t_{1/2}$ (s)	1630	365	27.4	<1	<50

### iii. Etude en compression : isothermes de Langmuir

Pour terminer cette étude, des isothermes de compression ont été effectuées en utilisant une balance de Langmuir sur des microgels de pNIPMAM-PBA. Le dépôt des microgels à l'interface air/eau a été fait en présence d'isopropanol (15%v comparée à la phase aqueuse) qui agit comme co-non-solvant pour permettre aux microgels de s'adsorber à l'interface. Les microgels sont ainsi préalablement dispersés dans un tampon phosphate, avec ou sans fructose, et isopropanol, puis déposés à la surface d'une cuve remplie soit d'eau pure soit d'une solution de tampon phosphate avec ou sans fructose. Après évaporation de l'isopropanol, les barrières sont activées en mode compression et les isothermes sont enregistrés (Figure 5.11a). En absence de fructose, une augmentation rapide et brutale de la pression de surface est observée, ressemblant à celle qui peut être observée pour des sphères dures [33], en accord avec les morphologies obtenues en MET et AFM. Lors de l'ajout de fructose, le film est comprimé tout en restant stable sur une large gamme d'aire comme c'est le cas pour des microgels peu réticulés [34, 35], en accord, une nouvelle fois, avec les observations morphologiques pour lesquels les microgels semblent très déformables en présence de fructose. On constate que la compression s'effectue cette fois-ci sur des aires normalisées cinq fois plus grandes qu'en absence de fructose signe de l'importante déformabilité de ces microgels. Toutefois, au-delà de 20 mN/m et sous compression des barrières, la pression de surface continue d'augmenter de manière considérable jusqu'à plus de 50 mN/m. Lors de cette montée, l'isotherme présente un changement de pente ressemblant à une transition de phase. Cependant, en présence ou non de fructose, le film est en réalité instable au-dessus de 20 mN/m, ce qui est mis en évidence par une chute de la pression de surface si l'on stoppe les barrières et que l'aire est maintenue constante.

Afin d'avoir une meilleure idée de l'organisation des microgels pour chaque pression de surface et particulièrement en dessous de la pression de surface limite de 20 mN/m, le film obtenu à pH 8,5 en présence de fructose est transféré sur un substrat solide en silicium et observé par AFM après séchage. Les Figures 5.11 b et c regroupent les images d'AFM obtenues pour deux valeurs de pressions de surface. Comme pour les microgels de pNIPAM non fonctionnalisés, les microgels de

pNIPMAM-PBA s'organisent selon un arrangement hexagonal régulier avec un paramètre de maille qui diminue lorsque la pression de surface augmente. Certains défauts dans l'organisation sont observés, sûrement dus à la présence de quelques doublets de microgels dans la dispersion. La distance centre-à-centre des microgels est de 1600 nm à 0,6 mN/m et 1150 nm à 19,5 mN/m.



**Figure 5.11 :** a) Isothermes de Langmuir de microgels de pNIPMAM-PBA dont la dispersion et la sous-phase (cuve) contiennent de l'eau pure (ligne bleue), du tampon phosphate 4mM pH 8,5 (ligne verte) et du tampon phosphate en présence de fructose (ligne rouge). B) et c) Images AFM du film obtenu en présence de fructose après transfert sur un substrat solide pour des pressions de b) 0.6 mN/m et c) 20 mN/m. La taille des images est  $10 \times 10 \mu m^2$ . Les lignes en pointillé représentent la compression des films instables.

#### 5.2.4 Discussion

Le but de cette étude est de développer une méthode générale pour synthétiser des microgels capables de stabiliser des émulsions de Pickering pouvant être déstabilisées sur demande grâce à la reconnaissance de molécules en solution. Pour cela, la fonctionnalisation des microgels par un ligand est requise. La reconnaissance de la molécule cible n'induit pas seulement un changement de gonflement des particules en solution mais également un changement de la conformation des microgels à des interfaces liquides. Le cas des microgels fonctionnalisés par des groupements PBA illustre parfaitement comment ces changements sont possibles par une modification de l'hydrophobie de la particule. Afin de mieux comprendre le rôle de l'ajout du ligand PBA, nous avons choisi d'étudier d'abord le rôle de la fonctionnalisation par un groupement hydrophobe et de comparer le comportement des microgels fonctionnalisés à celui des pNIPAM non fonctionnalisés.

➤ **Effet de la fonctionnalisation des microgels par des groupements PBA en absence de fructose**

L'ensemble des résultats présentés précédemment illustre de manière concordante le comportement plus compact des microgels de pNIPAM-PBA comparé aux microgels de pNIPAM. L'ajout d'un groupement PBA entraîne un décalage de la VPTT à des plus faibles températures, résultat d'une augmentation de l'hydrophobie de la structure du polymère. En référence à ce qui a été observé dans la littérature, l'évolution douce de la transition de phase en température semble indiquer l'existence d'une structure de type cœur-écorce avec un cœur moins gonflé que l'écorce. Cela signifie ainsi que les groupements PBA sont essentiellement présents dans l'écorce du microgel et que la distribution de ces derniers au sein du réseau n'est pas homogène.

Les images d'AFM et de MET confirment une structure plus compacte de ces microgels. Les profils de hauteur obtenus après dépôt et séchage sur un substrat solide montrent que les microgels fonctionnalisés se déforment moins que leurs analogues pNIPAM non fonctionnalisés. De plus, la microscopie électronique à transmission permet de visualiser la morphologie des microgels plus finement : un aspect granuleux est observé à la surface des particules avec des domaines sphériques beaucoup plus contrastés. Ces domaines peuvent être attribués à la présence de *clusters* hydrophobes formés par les groupements PBA. L'hypothèse peut alors être émise que les fonctions PBA sont à l'origine d'interactions attractives intramoléculaires pouvant agir comme des réticulations physiques au sein du microgel. Cette hypothèse est consolidée par le comportement des microgels obtenu aux interfaces liquides. Si l'on compare les microgels fonctionnalisés avec des microgels de pNIPAM non fonctionnalisés mais ayant le même taux en réticulant (2,5%mol), on constate que les études en compression présentent deux comportements distincts. Aux faibles pressions de surface, les microgels de pNIPAM forment un arrangement hexagonal régulier de particules compressibles alors qu'aux plus fortes pressions, ces derniers atteignent un état incompressible et une deuxième transition de phase est alors observée correspondant à une transition de type sphères dures. Une augmentation de la pression de surface au-delà entraîne alors le collapse du film. Dans le premier régime, quand la densité du réseau de particules augmente, le paramètre de maille diminue en même temps mais de manière non homogène, avec une pente plus importante de l'isotherme de compression aux grandes aires (diminution rapide de la  $d_c$ ) et une pente plus faible aux petites aires. Ceci est dû à une distribution de réticulation non-homogène au sein des microgels : le cœur étant plus réticulé que l'écorce, il est plus facile de comprimer d'abord l'écorce (pente de l'isotherme importante) puis plus difficile de comprimer les cœurs moins déformables (pente de l'isotherme plus faible). Il a également été constaté que la compressibilité des microgels est d'autant plus importante que les microgels sont peu réticulés (Chapitre 3). En ce qui concerne les microgels fonctionnalisés par les groupements PBA, en présence de fructose, les résultats obtenus aux interfaces sont assez similaires à ceux des pNIPAM. A l'inverse, en absence de fructose, la pression de surface augmente de manière abrupte et ressemble à un comportement

de type sphères dures [33]. Ce résultat peut être attendu lorsque la densité en réticulant augmente au sein du microgel, signe d'une évolution continue d'une particule de type molle et déformable à une particule plus rigide et moins déformable. En effet, la forme des isothermes de compression en absence de fructose révèle la faible compressibilité des microgels en accord avec les observations morphologiques en AFM et en MET effectuées sur substrat solide.

En ce qui concerne la stabilité des émulsions de Pickering, les émulsions stabilisées par ces microgels fonctionnalisés sont stables cinétiquement au repos et mécaniquement instables c'est-à-dire se cassent sous l'effet d'une perturbation mécanique, comme cela a été observé précédemment pour des microgels de pNIPAM de même taille et plus réticulés (5%mol en BIS) [30]. Cela signifie que les microgels de pNIPAM-PBA à 2,5%mol en réticulant en absence de fructose confèrent une stabilité équivalente aux émulsions que les microgels de pNIPAM à 5%mol en BIS. Ce taux de réticulation effectif est en accord avec la quantité d'entités PBA présentes au sein du microgel. En effet, si l'on considère que chaque jonction met en jeu au minimum deux groupements PBA, la densité de réticulation physique serait alors d'environ 6%mol en plus des 2,5%mol apportés par le BIS en faisant l'hypothèse que tous les monomères ont été convertis lors de la polymérisation. De plus, l'aspect floculé des émulsions obtenues est lié au taux de réticulation des microgels [30]. Le pontage entre gouttes voisines dû au partage de microgels entre deux gouttes est observé pour les microgels de pNIPAM les plus réticulés. De la même manière, un lien a pu être établi entre l'étendu du domaine de coalescence limitée et la densité de réticulation des microgels de pNIPAM : plus les microgels sont réticulés, moins le domaine de coalescence limitée est étendu en terme de concentration en microgels. Dans le cas des microgels fonctionnalisés par le PBA, en l'absence de fructose, le même phénomène est observé, le domaine de coalescence limitée ne pouvant pas être déterminé même pour les plus faibles concentrations en microgels.

Enfin, les cinétiques d'adsorption des microgels fonctionnalisés sont beaucoup plus lentes que celles de leurs homologues non fonctionnalisés. Par exemple, dans un tampon phosphate ayant la même force ionique (4 mM), les temps caractéristiques d'adsorption des microgels de pNIPAM sont d'environ 50 s pour une même concentration en microgels ce qui est un ordre de grandeur plus faible que celui des pNIPAM-PBA. Il a été vu que la cinétique d'adsorption est également affectée par le taux de réticulation. Si l'on regarde les états finaux d'adsorption obtenus, il semblerait qu'une modification de la structure par ajout de 12%mol en monomère PBA ne change pas l'activité interfaciale des microgels. En effet, la pression de surface finale est très proche de celle obtenue pour des microgels non fonctionnalisés, même si elle est quelque peu plus faible ce qui est en contradiction avec le fait d'augmenter l'hydrophobie de la particule. Cela peut vouloir dire que les groupements hydrophobes de PBA ne sont pas directement responsables de l'adsorption du polymère aux interfaces mais contribuent plutôt à une rigidification de la structure.

Ainsi, à partir de tous ces résultats, les microgels fonctionnalisés par le PBA en l'absence de fructose semblent se comporter comme des particules peu déformables, confirmant l'hypothèse de microgels possédant une plus grande densité interne effective en réticulant.

➤ **Effet du fructose sur les microgels fonctionnalisés**

En référence à tout ce qui a été abordé précédemment, la présence de fructose semble apporter de la souplesse et de la déformabilité aux microgels fonctionnalisés, tout en conférant plus d'hydrophilie à la structure et une meilleure affinité entre les chaînes de polymère et le solvant. En particulier, les images de MET mettent en évidence la présence d'une écorce plus poreuse et plus étendue qui entoure le cœur de la particule, comparée à l'état initial des particules en absence de fructose *i.e.* lorsque que l'écorce est collapsée. Le comportement des microgels à l'interface indique clairement que les microgels se comportent en présence de fructose comme des microgels moins réticulés. 1) Même si les émulsions sont toujours floculées et polydisperses, elles sont stables au repos et sous l'effet d'une perturbation mécanique. Les gouttes sont stabilisées par des microgels déformés comme illustré par les images de Cryo-MEB. 2) Les microgels s'adsorbent spontanément plus rapidement à l'interface air/eau même si leur taille est plus importante. Ceci confirme que l'adsorption n'est pas gouvernée par la diffusion, comme ce qui a déjà été observé pour les microgels de pNIPAM. 3) Une compressibilité du film de Langmuir est observé sur une large gamme d'aire (les pressions sont constantes lorsque l'aire est maintenue fixe), avec un comportement de type microgels déformables et ayant une faible densité de réticulation.

Ainsi, le fructose agit sur le gonflement des microgels en apportant de l'hydrophilie à la particule et en conférant des charges de surface aux groupements PBA *via* la formation d'esters de boronates. Aux interfaces et en présence de fructose, les particules se comportent comme des microgels moins réticulés qu'en absence de fructose, en ayant un caractère plus déformable avec plus de chaînes pendantes. Même si cela n'a pas été clairement mis en évidence chimiquement, ces résultats semblent indiquer que des réticulations internes sont accessibles lors de l'ajout de fructose. Il est également intéressant de noter que la présence de fructose n'affecte pas la valeur de la pression de surface atteinte à l'équilibre, démontrant une nouvelle fois l'absence de corrélation entre la stabilité des émulsions et la tension interfaciale.

### 5.2.5 Conclusion

Les émulsions stabilisées par des microgels représentent de manière générale une voie innovante et prometteuse pour produire des émulsions de Pickering stimulables. Pour aboutir à des applications biomédicales ou environnementales, il est nécessaire de développer des systèmes capables de réagir sélectivement par reconnaissance moléculaire en solution par l'incorporation de ligand au sein même de la structure du microgel. La sensibilité au glucose peut représenter un intérêt particulier en soi, mais étudier l'effet de l'ajout d'un groupement hydrophobe permet



également de fournir des réponses et des indications sur le développement de systèmes sensibles à d'autres stimuli.

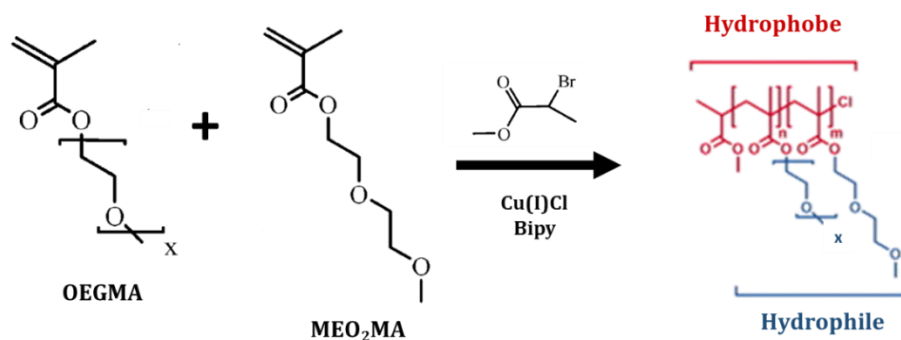
Dans cette étude, il a été montré que la fonctionnalisation de microgels thermosensibles par des groupements aromatiques acides phénylboroniques apporte de l'hydrophobie à la structure du polymère qui se transforme en hydrophilie par ajout de sucre. Les microgels hydrophobiquement modifiés en absence de sucre se comportent comme des microgels plus réticulés aux interfaces liquides, comparés à leurs analogues non fonctionnalisés. Ce comportement est vraisemblablement dû à la formation de nouveaux liens de réticulation dans la structure du microgel, ce qui renforce la rigidité de la particule. L'ajout de sucre est un moyen de moduler l'hydrophobie du microgel, en rendant la particule plus hydrophile et de contrôler la déformabilité du microgel. Cette étude souligne une nouvelle fois l'importance de la structure du microgel et particulièrement de sa déformabilité sur son comportement aux interfaces. La présence de groupements fonctionnels hydrophobes tels que les PBA apporte une réticulation physique suite à quoi les microgels semblent être plus compacts. Ils s'adsorbent alors plus lentement aux interfaces que leurs analogues non fonctionnalisés et leurs isothermes de Langmuir ressemblent à celles de particules indéformables. Les émulsions résultantes sont fragiles et floclées en raison du pontage entre gouttes. Enfin, quand le sucre est incorporé, ces liens physiques de réticulation sont libérés, l'adsorption devient plus rapide, les isothermes de Langmuir sont similaires à celles obtenues pour des particules déformables et les émulsions sont moins floclées, stables au repos et mécaniquement. Ainsi, la modulation de la déformabilité des microgels, en modifiant leur caractère hydrophobe, apparaît comme une voie générique pour développer de nouvelles émulsions sensibles sur demande.

## 5.3 Synthèses et caractérisation de microgels biocompatibles

### 5.3.1 Etat de l'art

En raison de la potentielle toxicité des microgels de pNIPAM, de nouvelles études ont pour but de développer des alternatives à partir de polymères thermosensibles biocompatibles. Dans un premier temps, des microgels biocompatibles et thermosensibles de poly-(N-Vinylcaprolactam) (PVCL) ont été synthétisés et se sont avérés être une bonne alternative pour des applications biomédicales [36-38]. Pour aller plus loin, Imaz *et al.* [39] puis Wang *et al.* [40] se sont intéressés à la fonctionnalisation de ces microgels de PVCL par des groupements acides. Les auteurs ont notamment montré qu'une hydrolyse du monomère N-vinylcaprolactam en conditions acides permet d'obtenir des matériaux sensibles au pH [41]. Une autre alternative plus évidente est l'utilisation de polymères thermosensibles composés de segments à base d'éthylène glycol. En effet, le poly-(éthylène glycol) (PEG) est l'un des polymères les plus utilisés dans le domaine biomédical

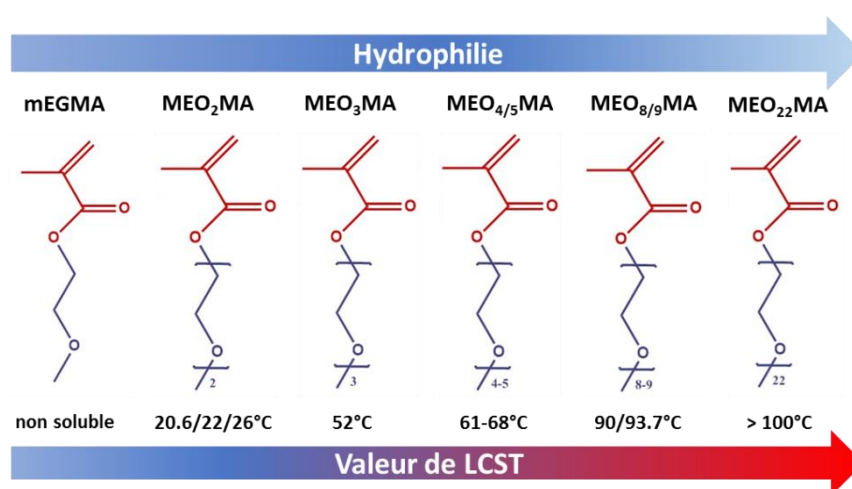
en raison de son faible coût, de ses propriétés biocompatibles, non toxiques et de sa solubilité dans l'eau [42]. Même s'il existe différentes méthodes de synthèse de polymères thermosensibles à base de PEG [43], les copolymères « pegylés » thermosensibles et biocompatibles les plus prometteurs ont été obtenus par Lutz *et al.* à partir de macromonomères d'oligo(éthylène glycol) méthacrylates (OEGMA) et synthétisés par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [44] (Figure 5.12).



**Figure 5.12** : Schéma de synthèse par ATRP de copolymères de P(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA) à partir de macromonomères de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthyle méthacrylate (MEO<sub>2</sub>MA) et d'oligo(éthylène glycol) méthacrylate (OEGMA). Extrait de [44].

Les propriétés en solution de ces copolymères de PEG sont liées à leur structure moléculaire et plus particulièrement à l'équilibre entre les entités hydrophiles et hydrophobes constituant leur structure. En effet, dans le cas des oligo(éthylène glycol) méthacrylates, les fonctions éthers du PEG forment des liaisons hydrogènes avec le solvant (l'eau) [45, 46] alors que le squelette carboné favorise des interactions compétitives de type hydrophobes tout comme le groupement terminal -O-CH<sub>3</sub> qui est également hydrophobe à l'instar de la fonction isopropyle dans le pNIPAM [47, 48] (Figure 5.12). Ainsi, le caractère amphiphile des segments de polymères régit le caractère soluble et thermosensible de ces molécules : les polymères possédant de courtes chaînes PEG ne sont pas solubles dans l'eau (ou peu solubles) alors que ceux avec dix unités d'oxyde d'éthylène (EO) ou plus sont solubles dans l'eau même à des hautes températures. De plus, des études ont montré que les analogues non linéaires de PEG ayant une longueur de chaînes latérales intermédiaire (entre 2 et 10 unités EO) possèdent une LCST en solution qui varie avec le caractère hydrophile du polymère [43, 49] (Figure 5.13) : plus la longueur des chaînes pegylées augmente *i.e.* plus l'hydrophilie du polymère augmente, plus sa LCST est élevée. Tout comme les microgels de pNIPAM [4], les propriétés thermosensibles des poly(oligo éthylène glycol) méthacrylates (appelés pOEMA par la suite) résultent de leur caractère amphiphile. A température ambiante ou à des températures inférieures à la LCST, les interactions hydrophiles polymère-eau sont suffisamment favorables comparées aux interactions de type hydrophobes pour permettre la solubilisation du polymère dans l'eau. Au-dessus de la LCST, les interactions polymère-polymère sont thermodynamiquement favorisées au détriment des interactions polymère-eau [49]. Cependant, Lutz *et al.* ont montré que la transition de phase des polymères pegylés est réversible

(superposition des comportement lors du chauffage et lors du refroidissement) alors que celle des pNIPAM présente une hystérèse [50]. Comme expliqué par Wu *et al.* [51], au-dessus de la LCST, les chaînes de pNIPAM se comportent comme des globules partiellement déshydratés : à l'état collapsé, la présence des groupements amides entraîne la formation de liaisons hydrogènes de type intra et intermoléculaire. Dans leur cas, lors du refroidissement après chauffage, la réhydratation des chaînes de pNIPAM est gênée par la présence de ces interactions non présentes initialement à température ambiante, provoquant ainsi l'apparition d'une hystérèse. A l'inverse, pour les pOEMA, il n'existe pas dans leur structure moléculaire de fort donneur d'hydrogène ce qui permet d'empêcher la formation de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaire dans l'état collapsé, ce qui conduit donc à une déshydratation réversible des segments pegylés et à une absence d'hystérèse [50].



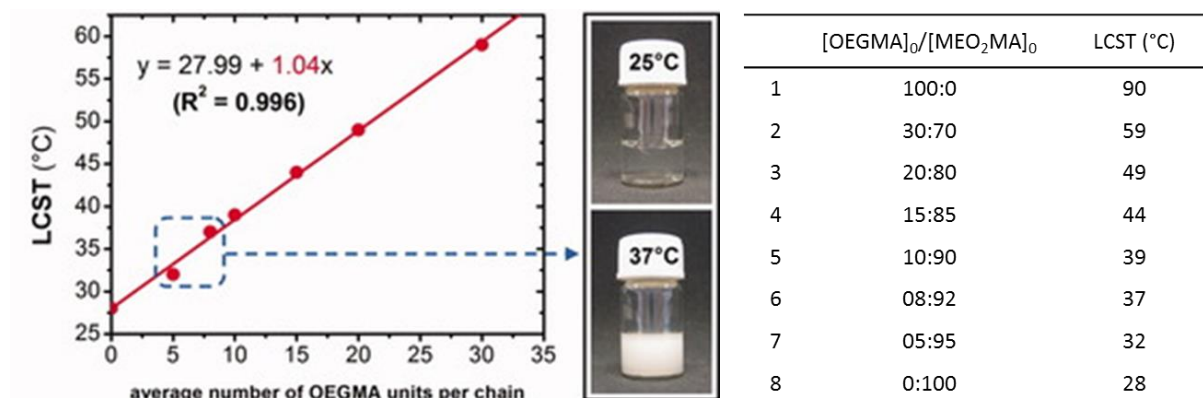
**Figure 5.13** : Structures moléculaires et évolution de la LCST et de l'hydrophilie de polymères d'oligo(éthylène glycol) méthacrylate ayant différentes longueurs de chaînes. Les valeurs de LCST regroupent les différentes valeurs ayant été déterminées dans la littérature pour chaque système [43, 49].

Lutz *et al.* se sont particulièrement intéressés aux propriétés des copolymères de p(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA) [43, 44, 49, 50, 52]. Ils ont notamment montré que le comportement thermosensible de ces composés peut être modulé par les paramètres de synthèse : pour les copolymères de MEO<sub>2</sub>MA et OEGMA<sub>475</sub> (8/9 unités EO), les valeurs de LCST peuvent être comprises entre 26 et 90°C en variant la composition en comonomères lors de la synthèse [44]. Lutz *et al.* ont démontré une évolution linéaire de la LCST en fonction du nombre moyen d'unités OEGMA par chaîne, en d'autres termes, la LCST varie linéairement en fonction du ratio entre la concentration molaire des deux monomères OEGMA et MEO<sub>2</sub>MA (Figure 5.14). La LCST de copolymères p(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA) peut alors être prédite par l'équation définie ci-dessous par Lutz [44] :

$$LCST = 28 + 1.04 * DP_{OEGMA} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

où  $DP_{OEGMA}$  est défini comme le nombre moyen théorique d'unités OEGMA par chaîne.

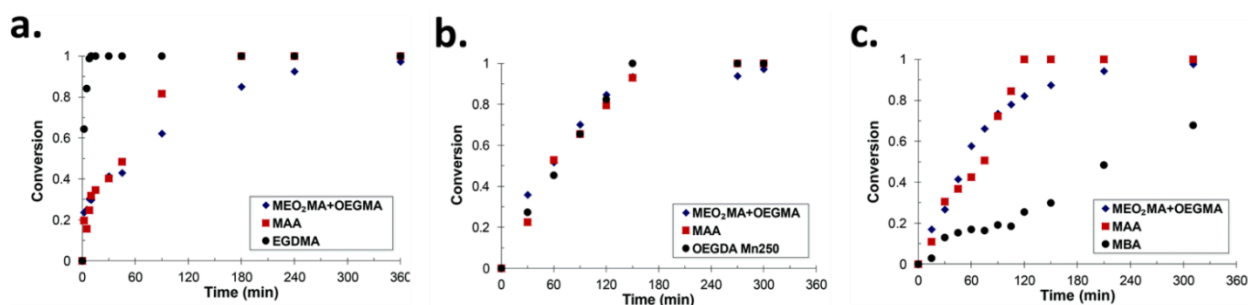
Il est ainsi possible d'obtenir une LCST de 32°C comparable à celle du pNIPAM ou encore une LCST de 38°C proche de la température du corps humain pour des copolymères synthétisés avec respectivement 5% et 10% d'unités OEGMA par chaîne (Figure 5.14).



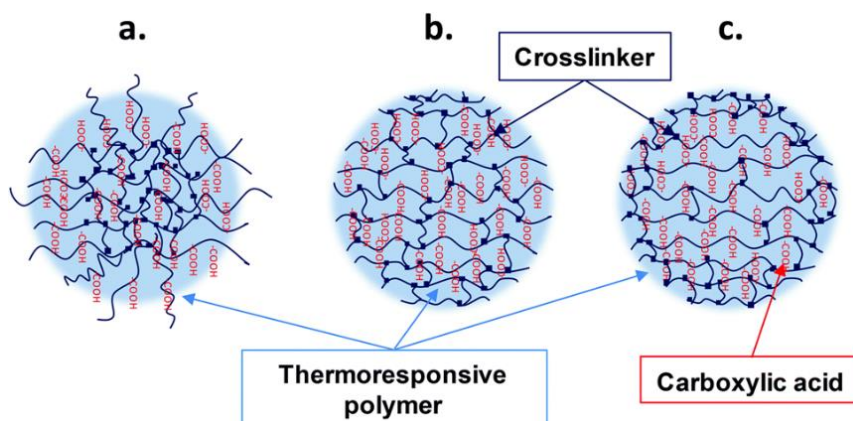
**Figure 5.14 :** Evolution de la LCST en fonction de la proportion d'entités OEGMA par chaîne pour des copolymères  $p(MEO_2MA-co-OEGMA)$ . Adapté de [44, 49].

L'équipe de Hu *et al.* a été la première à synthétiser par polymérisation radicalaire en dispersion des microgels monodisperses biocompatibles et thermosensibles à base d'OEGMA [53]. Les mêmes auteurs ont ensuite développé des microgels à base d'OEGMA fonctionnalisés par des groupements acides afin d'obtenir une structure de type cœur-écorce. Ces microgels sont ainsi capables de répondre à plusieurs stimuli à savoir la température et le pH et s'auto-assemblent en cristaux colloïdaux [54] permettant leur utilisation pour des applications de type photonique ou encore pour la délivrance de principes actifs grâce à leur structure cœur-écorce stimulable [55, 56]. Plus récemment, Boularas *et al.* ont cherché à décrire le lien existant entre la structure interne de ce type de microgels et leurs transitions de phase sous l'effet de stimuli tels que la température et le pH [57]. Pour cela, les auteurs ont synthétisé une série de microgels fonctionnalisés de  $p(MEO_2MA-co-OEGMA-MAA)$  obtenus par une polymérisation radicalaire en dispersion. Différents réticulants ont été utilisés afin de contrôler la distribution du réticulant à l'intérieur du microgel pour pouvoir ensuite étudier le rôle de la réticulation sur la morphologie du microgel et sur ses propriétés physico-chimiques. Trois réticulants, de nature chimique différente et donc de réactivité différente, ont été étudiés : l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), l'oligo(éthylène glycol) diacrylate (OEGDA) et le *N-N*-méthylènebisacrylamide (MBA). En suivant la consommation au cours du temps (taux de conversion) de chacun des monomères et de chacun des réticulants grâce à une analyse par RMN du proton, les auteurs ont montré que l'EGDMA a une réactivité beaucoup plus importante que les monomères  $MEO_2MA$ , OEGMA et MAA alors que le MBA réagit beaucoup plus lentement que les monomères. L'OEGDA, quant à lui, possède une réactivité similaire à celle des différents monomères (Figure 5.15). Il en résulte alors des différences de morphologie des microgels en fonction du réticulant utilisé. Les microgels synthétisés avec l'EGDMA possèdent une structure hétérogène avec un cœur plus densément réticulé que l'écorce (Figure 5.16a) et

inversement les microgels synthétisés à partir de MBA sont densément réticulés à l'extérieur (dans l'écorce) et faiblement au cœur (Figure 5.16c). Enfin, les microgels obtenus à partir d'OEGDA présente une structure avec une répartition homogène du réticulant dans la particule (Figure 5.16b).



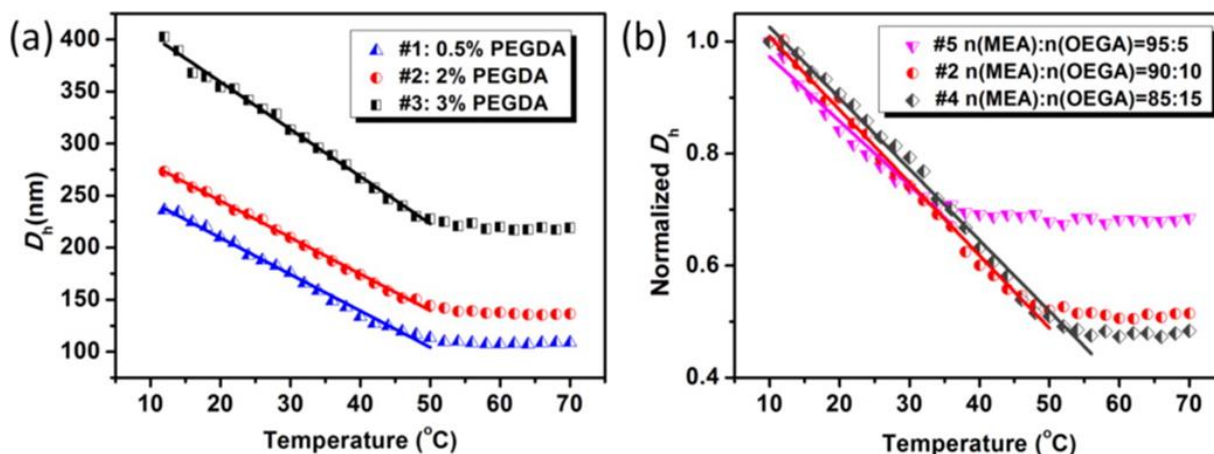
**Figure 5.15 :** Conversion des groupements vinyliques en fonction du temps pour les monomères MEO<sub>2</sub>MA et OEGMA (losange bleu), MAA (carré rouge) et les différents réticulants (rond noir) : (a) EGDMA, (b) OEGDA et (c) MBA. Adapté de [57].



**Figure 5.16 :** Représentation schématique des structures internes des microgels de p(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA-co-MAA) synthétisés avec différents réticulants : (a) EGDMA, (b) OEGDA et (c) MBA. Extrait de [57].

De par leur caractère biocompatible, non toxique et thermosensible, les microgels à base de PEG se révèlent être de bons candidats pour des applications biomédicales [43, 52, 58] pouvant ainsi remplacer les microgels de pNIPAM [50]. Cependant, quelques différences semblent exister entre les microgels de pNIPAM et ceux à base de dérivés pégylés. Récemment, Hou *et al.* ont étudié l'évolution du diamètre hydrodynamique de microgels de p(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA), appelés dans leur étude p(MEA-co-OEGA), en fonction de la température [59]. Les auteurs ont montré que la transition de phase de l'état gonflé à l'état contracté évolue linéairement avec la température avant d'atteindre un plateau (Figure 5.17), contrairement aux microgels de pNIPAM qui possède une transition abrupte. Cette linéarité de transition peut être modulée en variant la concentration en monomères MEO<sub>2</sub>MA et OEGMA (Figure 5.17b) mais reste inchangée lorsque le taux en réticulant poly(éthylène glycol)diacrylate (PEGDA) varie (Figure 5.17a). Les auteurs attribuent ce

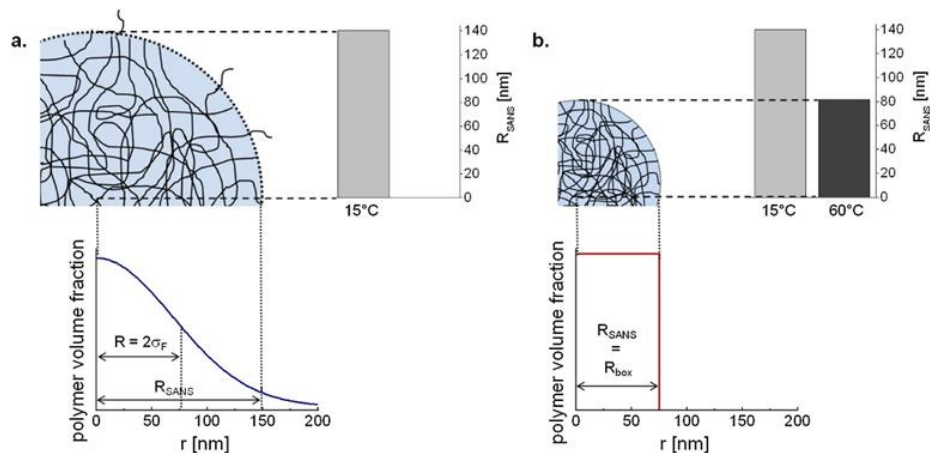
comportement linéaire à la structure interne du microgel *i.e.* à la densité du réseau à l'intérieur duquel les chaînes de polymères se retrouvent confinées lors de la transition de phase [59].



**Figure 5.17 :** Evolution du diamètre hydrodynamique de microgels de  $p(\text{MEA-co-OEGA})$  en fonction de la température pour (a) différentes concentrations en réticulant et (b) différents ratios molaires en monomères. Extrait de [59].

Des études complémentaires de Gawlitza *et al.* [60, 61] par diffusion dynamique de la lumière et diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) sur des microgels de  $p(\text{MEOE}_2\text{MA-co-OEGMA})$  réticulés à partir de l'EGDMA et synthétisés par polymérisation radicalaire par précipitation ont permis de suivre l'évolution de la taille, de la structure interne de ces microgels et de leur VPTT en fonction de la composition des microgels en OEGMA. Les auteurs ont montré que la VPTT de ces microgels est d'autant plus élevée et le taux de gonflement d'autant plus faible que la concentration en OEGMA au sein du microgel augmente. Par des mesures de SANS, l'évolution de la structure interne des microgels en fonction de la température a été étudiée : l'existence de deux longueurs de corrélation notées  $\xi_1$  et  $\xi_2$  a été mise en évidence, signe d'une structure inhomogène des particules. Ces longueurs témoignent de la présence de deux régimes de fluctuation :  $\xi_1$  correspond à une contribution de la partie externe de la particule à savoir de la présence d'une écorce duveteuse et  $\xi_2$  représente la contribution du cœur dense de la particule. Pour des températures inférieures à la VPTT, la structure des microgels correspond à un cœur dense entourée d'une écorce de chaînes. Au-dessus de la VPTT, l'écorce est totalement collapsée et seule la longueur caractéristique  $\xi_1$  du cœur est visible (Figure 5.18). De plus, les auteurs ont montré que la taille du cœur dense est d'autant plus importante que la concentration en OEGMA augmente. Une autre particularité de ces systèmes a été mise en évidence, à savoir l'existence de nanodomains sphériques lors du collapse des microgels. Ce phénomène est dû à une différence de LCST des deux monomères  $\text{MEO}_2\text{MA}$  et OEGMA. En effet, à 15  $^{\circ}\text{C}$ , les deux monomères sont en conditions de bon solvant et totalement gonflés. Lorsque la température commence à augmenter, les chaînes polymères du monomère  $\text{MEO}_2\text{MA}$  commencent à collapsé alors que celles du monomère OEGMA (ayant une LCST supérieure) restent en condition de bon solvant. Ceci mène à

une séparation de phase au sein du microgel avec une phase contenant une importante concentration de monomère MEO<sub>2</sub>MA dans l'état collapsé et une seconde phase avec une faible densité en polymère essentiellement constituée de monomère OEGMA à l'état gonflé. Enfin, la taille de ces nanodomains est d'autant plus grande que la concentration en monomère OEGMA augmente.



**Figure 5.18 :** Représentation schématique pour différentes températures (15°C et 60°C) du profil de densité volumique en polymère et de la taille des microgels de p(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA) contenant 5% en OEGMA. La barre grise foncée correspond au rayon du cœur dense et la barre grise claire représente la largeur de l'écorce. Extrait de [60].

Les différentes études menées jusqu'à présent sur les microgels à base de dérivés pégylés s'intéressent essentiellement à la synthèse de nouveaux polymères analogues ou à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques [62] et particulièrement à l'étude de leur transition de phase [63]. A l'heure actuelle, aucune étude à notre connaissance n'a cherché à établir un lien entre les propriétés de ces microgels et leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering comme cela a été fait sur les microgels de pNIPAM. Le but de notre étude sera ainsi d'explorer le comportement aux interfaces de microgels à base d'OEGMA et leur capacité à stabiliser des émulsions de type huile-dans-eau. Dans un premier temps, plusieurs lots de microgels ont été synthétisés en modulant les paramètres de synthèse tels que la température, le temps de réaction ou encore la composition en monomères afin de faire varier l'hydrophilie et donc la LCST des polymères. Ces microgels ont ensuite été caractérisés afin de déterminer leur comportement en solution et aux interfaces en fonction de leur morphologie. Enfin, le comportement des microgels d'OEGMA a été comparé à celui des pNIPAM étudiés dans les autres chapitres afin d'essayer d'établir un lien entre les propriétés intrinsèques du microgel (morphologie, déformabilité, hydrophilie) et sa capacité à stabiliser ou non des émulsions de Pickering.

### 5.3.2 Propriétés des microgels étudiés

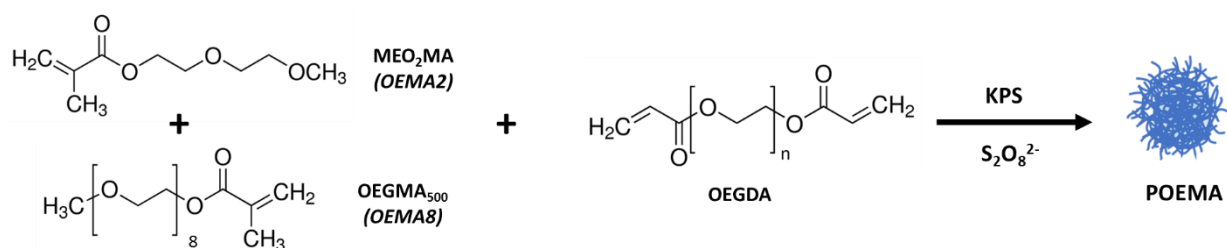
#### i. Synthèse des microgels

##### ➤ Microgels de référence synthétisés à partir d'un mélange de deux monomères OEMA

Le premier objectif de cette étude est de parvenir à synthétiser des microgels à base d'oligo(éthylène glycol) méthacrylate (OEGMA) par polymérisation radicalaire par précipitation en milieu aqueux à partir d'une synthèse précédemment établie par Boularas *et al.* [57]. Afin d'obtenir des microgels avec une gamme de LCST variable, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un mélange de deux monomères possédant des longueurs de chaînes d'oxyde d'éthylène (EO) différentes : le di(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MEO<sub>2</sub>MA, 95% Sigma-Aldrich, M<sub>n</sub>=188 g/mol) possédant deux unités EO et l'oligo(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (OEGMA<sub>500</sub>, Sigma-Aldrich, M<sub>n</sub>=500 g/mol) comportant 8-9 unités EO. Pour simplifier la nomenclature, les monomères pegylés utilisés seront dorénavant notés OEMA<sub>n</sub> avec n représentant le nombre d'unités EO, soit OEMA<sub>2</sub> pour le MEO<sub>2</sub>MA et OEMA<sub>8</sub> pour le OEGMA<sub>500</sub>. Afin d'obtenir des microgels à partir du mélange de comonomères, l'oligo(éthylène glycol) diacrylate (OEGDA, Sigma-Aldrich, M<sub>n</sub>=250 g/mol) est utilisé comme réticulant car sa réactivité est similaire à celle des deux monomères OEMA utilisés [57].

Les microgels de p(OEMA<sub>2</sub>-co-OEMA<sub>8</sub>) sont synthétisés par polymérisation radicalaire en dispersion en milieu aqueux dont le schéma de synthèse est décrit sur la Figure 5.19. Cette polymérisation s'effectue dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, d'un thermomètre, d'une entrée d'azote et surmonté d'une colonne à reflux. Les deux monomères, le OEMA<sub>2</sub> et le OEMA<sub>8</sub> ainsi que l'OEGDA jouant le rôle de réticulant, sont préalablement dissous dans 48 mL d'eau de manière à ce que la concentration totale en monomères OEMA soit toujours égale à 95 mM et maintenue constante pour toutes les synthèses quel que soit le ratio C<sub>OEMA<sub>2</sub></sub>/C<sub>OEMA<sub>8</sub></sub> choisi. La concentration molaire en réticulant sera fixée à 2%mol comparée à la quantité de monomères OEMA dans le mélange. Le mélange est chauffé à 90°C, sous bullage d'azote, pendant trente minutes, afin d'être à une température suffisamment élevée comparée à la LCST des monomères. La réaction est ensuite amorcée par l'ajout d'une solution aqueuse contenant du persulfate de potassium (KPS) à 2,5 mM dissous dans 2 mL d'eau et dégazé à froid pendant 10 min sous azote. La solution initialement transparente devient alors turbide, signe que la polymérisation et le processus de précipitation ont bien été initiés. La polymérisation se poursuit ainsi à 90°C pendant 4 heures sous agitation et bullage d'azote.





**Figure 5.19 :** Schéma de synthèse des microgels de pOEMA à partir d'un mélange de deux monomères OEMA de longueurs de chaînes EO différentes.

Comme montré précédemment, en variant la quantité d'OEMA8 réagissant avec le OEMA2, il est possible de moduler la LCST du polymère [44, 49]. Plusieurs lots de microgels ont donc été synthétisés en faisant varier le ratio  $C_{\text{OEMA2}}/C_{\text{OEMA8}}$  où C représente la concentration molaire de chacune des espèces. Comme indiqué dans le Tableau 5.4, le ratio OEMA8/OEMA2 varie entre 95/5 et 75/25. Des ratios plus faibles de type 70/30 ont été testés au cours de l'étude mais il n'a jamais été possible d'obtenir par précipitation des microgels avec de telles compositions et dans ces conditions de synthèse. La quantité en réticulant a été délibérément fixée à 2%mol selon les études qui ont été réalisées sur les microgels de pNIPAM. Cependant, afin d'étudier l'influence de la composition en monomère et particulièrement celle du taux de réticulation sur la morphologie des microgels et leurs propriétés aux interfaces, un autre lot de microgels, ayant un ratio OEMA2/OEMA8 de 90/10 avec seulement 1%mol en réticulant, a été synthétisé et sera comparé à un lot de référence correspondant à un ratio 90/10 avec 2%mol en réticulant et 2,5 mM en amorceur.

**Tableau 5.4 :** Composition en monomères OEMA, en réticulant et en amorceur des différents lots de microgels de P(OEMA2-co-OEMA8) synthétisés par polymérisation radicalaire par précipitation.

Nom OEMA %OEMA2/%OEMA8	Composition			
	Monomères (mM)		Réticulant (%mol)	Amorceur (mM)
	OEMA 2	OEMA 8	OEGDA	KPS
OEMA 95/5	90,25	4,75	2	2,5
OEMA 90/10	85,5	9,5	2	2,5
OEMA 90/10_1% ret	85,5	9,5	1	2,5
OEMA 85/15	80,75	14,25	2	2,5
OEMA 80/20	76	19	2	2,5
OEMA 75/25	71,25	23,75	2	2,5

➤ **Microgels synthétisés à partir uniquement de monomères OEMA**

Une autre stratégie est de synthétiser des microgels de pOEMA à partir d'un monomère OEMAn seul réagissant avec le réticulant OEGDA et l'amorceur. En utilisant différents monomères possédant un nombre n d'entités d'oxyde d'éthylène différent, il est possible d'obtenir des microgels avec des hydrophilies et donc des VPTT différentes. Pour ce faire, deux monomères OEMA commercialisés ont été utilisés : le di(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MEO<sub>2</sub>MA, 95% Sigma-Aldrich, M<sub>n</sub>=188 g/mol) noté OEMA2, le tri(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MEO<sub>3</sub>MA, 93% Sigma-Aldrich, M<sub>n</sub>=232 g/mol) et l'oligo(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate OEGMA<sub>300</sub> noté OEMA4 (MEO<sub>4</sub>MA, Sigma-Aldrich, M<sub>n</sub>=300 g/mol). Ces microgels sont eux-aussi synthétisés par polymérisation radicalaire en dispersion en milieu aqueux dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, d'un thermomètre, d'une entrée d'az et surmonté d'une colonne à reflux. La concentration molaire en monomère OEMAn est choisie égale à 95 mM et celle du réticulant est fixée à 2%mol comparée à la quantité de monomère OEMAn. Le monomère OEMAn ainsi que le réticulant OEGDA sont ensuite dissous dans 48 mL d'eau et le mélange est introduit dans le ballon puis chauffé à 90°C, sous bullage d'azote, pendant trente minutes. La réaction est amorcée par l'ajout d'une solution aqueuse de KPS à une concentration de 0,5 mM, dissous dans 2 mL d'eau et dégazé à froid pendant 10 min sous azote. La solution initialement transparente devient alors turbide, signe que la polymérisation et le processus de précipitation ont bien été initiés. La polymérisation se poursuit ainsi à 90°C pendant 4 heures sous agitation et bullage d'azote. Le Tableau 5.5 récapitule la composition des différents lots de microgels synthétisés par cette méthode.

**Tableau 5.5** : Composition des microgels de pOEMAn synthétisés par polymérisation radicalaire par précipitation à partir d'un seul monomère OEMAn avec n=2, 3 ou 4.

Nom pOEMAn	Composition		
	Monomère (mM) OEMAn	Réticulant (%mol) OEGDA	Amorceur (mM) KPS
pOEMA 2	95	2	0,5
pOEMA 3	95	2	0,5
pOEMA 4	95	2	0,5

➤ **Purification des microgels et taux en hydrosolubles**

Pour tous les lots de microgels, après refroidissement du mélange réactionnel pendant une nuit à température ambiante, la solution est chauffée puis filtrée sur papier filtre. Afin d'éliminer d'éventuels résidus de synthèse, tels que les polymères linéaires hydrosolubles, les microgels sont lavés par des cycles de centrifugation-redispersion dans l'eau pure (16 000 tr/min soit 29 000 g pendant une heure à 24°C). Après chaque centrifugation, une séparation de phase est observée entre un dépôt homogène plus ou moins blanc, dans le fond du tube, contenant les microgels, et une phase liquide transparente appelée surnageant au-dessus. Les surnageants successifs sont récupérés et remplacés par de l'eau pure. La tension de surface de chaque surnageant est ensuite mesurée par la méthode de la goutte pendante. Les cycles de redispersion-centrifugation sont alors répétés jusqu'à ce que la tension du surnageant soit égale à celle de l'eau pure soit au moins 6 cycles. Comme pour les microgels de pNIPAM, la concentration massique en microgels (en %<sub>m</sub>) présents dans la dispersion purifiée est déterminée par la méthode de l'extrait sec (cf. Chapitre 2).

Afin de quantifier le pourcentage de résidus hydrosolubles présents dans la dispersion directement après synthèse (*i.e.* avant toute étape de purification), une masse  $m_{\text{dispersion}}$  de la solution obtenue après synthèse est déposée dans une coupelle en aluminium puis placée dans une étuve à 50°C pendant 24h permettant d'obtenir un extrait sec appelé « extrait sec d'après synthèse » et noté  $ES_{\text{synthèse}}$ . En parallèle, après le premier cycle de centrifugation-redispersion, une masse  $m_{S1}$  du premier surnageant récupéré est pesée et déposée dans une coupelle en aluminium puis placée elle aussi pendant 24h dans une étuve à 50°C. La masse de polymères restante est ensuite déterminée selon la méthode décrite dans le Chapitre 2 afin de déterminer l'extrait sec de ce 1<sup>er</sup> surnageant noté  $ES_{S1}$ . Un taux d'hydrosolubles, exprimé en %<sub>m</sub>, peut être alors défini comme le rapport  $(ES_{S1} / ES_{\text{synthèse}}) * 100$ . Le Tableau 5.6 récapitule les différents extraits secs et le taux d'hydrosolubles obtenus pour chaque lot de microgels.

**Tableau 5.6 :** Extraits sec après synthèse et après le premier cycle de centrifugation-redispersion et taux en hydrosolubles des différents lots de microgels synthétisés.

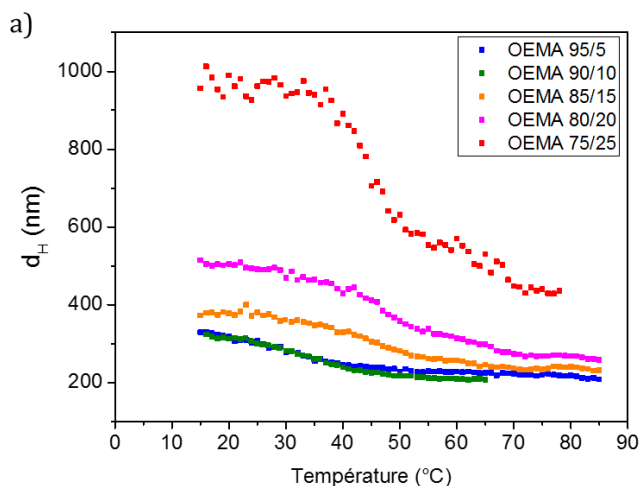
Microgels	$ES_{\text{synthèse}}$ (% <sub>m</sub> )	$ES_{S1}$ (% <sub>m</sub> )	Taux en hydrosolubles (% <sub>m</sub> )
OEMA 95/5	2,18	0,86	39
OEMA 90/10	n.d	n.d	n.d
OEMA 90/10_1% ret	2,88	1,66	58
OEMA 85/15	2,51	1,34	53
OEMA 80/20	2,62	1,42	54
OEMA 75/25	2,64	1,80	68
pOEMA 2	1,9	0,39	21
pOEMA 3	2,26	1,67	50
pOEMA 4	2,87	1,91	67

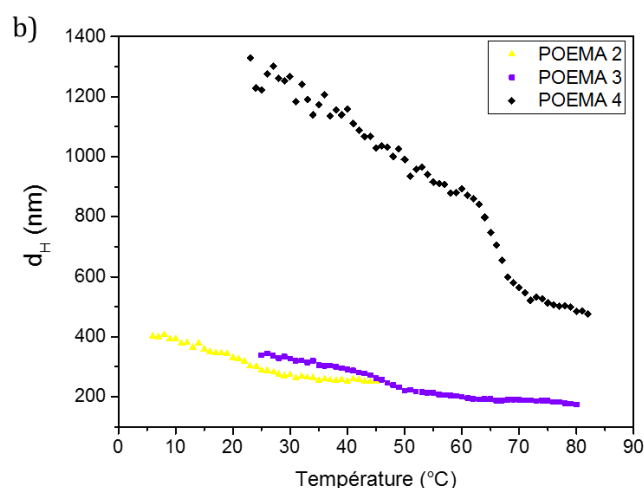
## ii. Comportement en solution et thermosensibilité

### ➤ Influence de la teneur en hydrophile sur le diamètre hydrodynamique

Plusieurs études ont montré que les microgels synthétisés à partir de monomères OEMA possèdent des propriétés thermosensibles avec l'existence d'une LCST qui varie selon l'hydrophilie du monomère [43, 44, 47, 49, 50, 52, 57, 59, 63]. L'évolution du diamètre hydrodynamique des microgels en solution (dans l'eau pure) en fonction de la température a été obtenue par DLS pour chaque lot de microgels. La Figure 5.20 représente l'évolution du diamètre hydrodynamique des microgels constitués d'un mélange d'OEMA2 et d'OEMA8 avec différents ratios et des microgels pOEMAn. Contrairement aux copolymères linéaires de p(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA) synthétisés par RAFT par Liu *et al.* qui possèdent une transition de phase en température très abrupte [64], la transition de l'état gonflé à l'état contracté des microgels composés d'un mélange OEMA2/OEMA8 est plus progressive et moins bien définie en accord avec ce qui a été observé par Gawlitza *et al.* [60]. Le diamètre varie linéairement avec la température sur une gamme de température plus ou moins large, avant d'atteindre, à l'état contracté, un plateau dont la longueur varie en fonction de la quantité d'OEMA8 introduite dans le microgel en accord avec ce qui a déjà été observé par Hou *et al.* [59]. En effet, plus la proportion en OEMA8 augmente, plus le plateau à l'état contracté est court et plus la température de début de plateau augmente, en accord avec l'augmentation attendue d'hydrophilie.

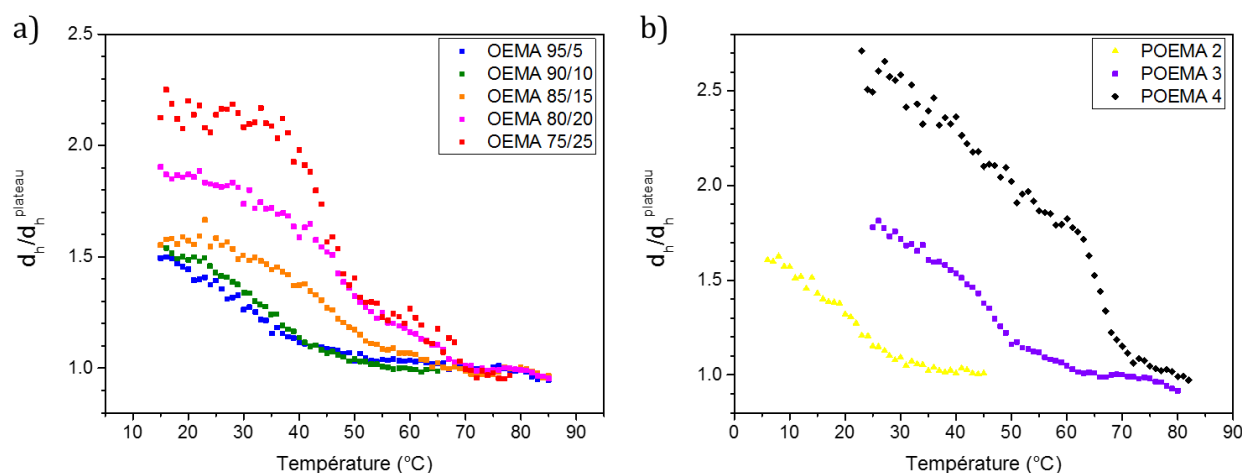
De plus, la Figure 5.20a indique que la taille des microgels aussi bien à l'état gonflé qu'à l'état contracté augmente avec la proportion en OEMA8, en accord une nouvelle fois avec ce qui a déjà été observé par Gawlitza *et al.* [60]. Lors d'une synthèse par polymérisation radicalaire en dispersion, la taille des particules finales est liée au processus de nucléation en début de synthèse qui est lui-même dépendant de la nature chimique des monomères. L'hypothèse peut alors être émise que lors de la polymérisation, la réactivité du mélange de monomères OEMA2/OEMA8 varie selon la proportion d'OEMA8 introduite, modifiant ainsi l'étape de nucléation et de grossissement des particules et permettant ainsi d'aboutir à des tailles de particules plus ou moins grandes.





**Figure 5.20 :** Evolution du diamètre hydrodynamique des microgels (a) de P(OEMA2-co-OEMA8) pour différents ratios OEMA2/OEMA8 et (b) de pOEMAn en solution dans l'eau pure ( $C=0,01\%m$ ) en fonction de la température.

La thermosensibilité des microgels issus d'un mélange d'OEMA8 et d'OEMA2 peut être comparée à celle des microgels pOEMA 2, pOEMA 3 et pOEMA 4 obtenus en faisant réagir un seul monomère OEMA avec le réticulant. La Figure 5.21 compare l'évolution des diamètres hydrodynamiques normalisés par le diamètre hydrodynamique à l'état contracté en fonction de la température pour les microgels p(OEMA2-co-OEMA8) et les microgels pOEMAn issus d'un seul monomère. Comme les microgels p(OEMA2-co-OEMA8), les microgels de pOEMAn présentent une transition progressive puis abrupte en température au passage de la VPTT. De plus, on constate que la température de début de plateau correspondant à l'état contracté augmente lorsque le nombre d'entités EO augmente, *i.e.* lorsque le caractère hydrophile de la particule s'accroît. Enfin, la Figure 5.21 met en évidence que le taux de gonflement des microgels, défini comme  $(d_H^{20^\circ C}/d_H^{\text{plateau}})^3$  augmente lorsque que l'hydrophilie des microgels augmente. Les microgels de pOEMA 4 semblent être les microgels de plus grande taille et possédant le plus grand taux de gonflement. Ces taux de gonflement compris entre 3 et 11 selon la composition en OEMA8 (Tableau 5.7) sont bien plus importants que ceux obtenus par Wellert *et al.* [65] sur des microgels de P(MEO2MA-co-OEGMA) contenant 5, 17 ou 26%mol d'OEGMA comparé à la quantité de MEO<sub>2</sub>MA qui ont des taux de gonflement qui oscillent autour de 3,5-4 quelle que soit la concentration en OEGMA. L'hypothèse peut être émise que nos microgels possèdent des taux de gonflement beaucoup plus importants et qui augmentent avec la quantité de OEMA8 en raison du réticulant utilisé. En effet, Wellert *et al.* ont utilisé le EGDMA comme réticulant, qui réagit beaucoup plus vite que les monomères OEMA8 et OEMA2 utilisés ici pour une composition donnée [57] favorisant un cœur plus réticulé que l'écorce et donc un taux de gonflement plus faible de l'ensemble de la particule.



**Figure 5.21** : Comparaison de l'évolution du diamètre hydrodynamique normalisé par le diamètre contracté en solution des microgels (a) de  $p(\text{OEMA}2\text{-co-OEMA}8)$  et (b) de  $p\text{OEMAn}$  ( $C=0,01\%$ ) en fonction de la température.

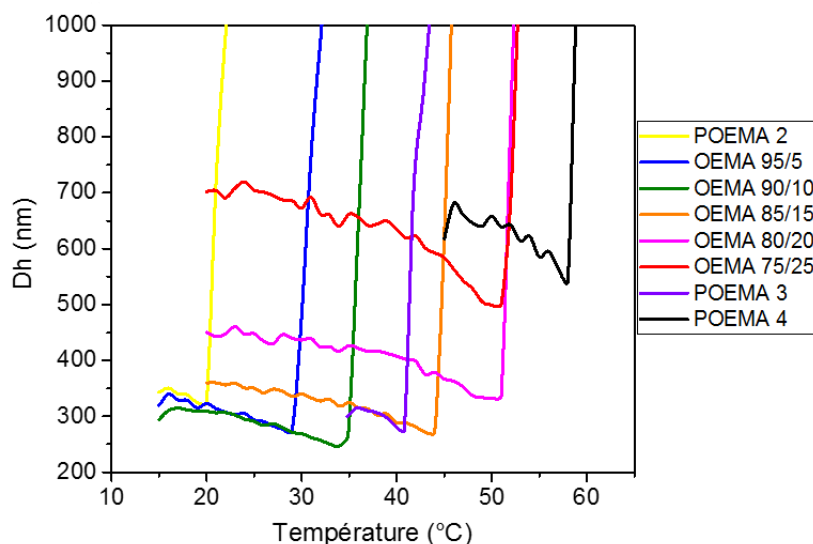
Cependant, la transition en température n'étant pas bien définie, le comportement en solution de chacun des types de microgels peut s'avérer difficile à discerner. Afin de différencier leurs comportements en solution, il peut alors être judicieux de s'intéresser à un autre paramètre à savoir leur température d'agrégation en solution.

#### ➤ Influence de la teneur en hydrophile sur la stabilité colloïdale en milieu électrolyte

De par leur nature chimique et leur capacité de gonflement en bon solvant, les microgels sont aussi capables de se contracter et de s'agréger dans certaines conditions de mauvais solvant *i.e.* lorsque leur affinité avec l'eau est diminuée. A basse température et en bon solvant, les microgels sont gonflés de solvant et entourés d'une couronne de polymères favorisant les répulsions stériques entre microgels en solution. Quelle que soit la concentration en sel, aucune agrégation ne produit du fait 1) de la répulsion stérique, 2) des faibles interactions de Van der Waals. Pour des températures plus élevées et supérieures à la  $V_{PTT}$ , les microgels sont déshydratés et dans un état contracté avec, s'ils sont chargés, une densité de charge importante autour des particules collapsées. Dans ces conditions, ils restent dispersés si la force ionique est faible, du fait d'interactions électrostatiques répulsives. En présence d'une force ionique importante, la stabilité colloïdale des microgels n'est plus garantie : la présence de sel favorise l'écrantage des répulsions électrostatiques et donc l'agrégation des particules entre elles [66]. Snowden *et al.* ont illustré ce phénomène en montrant qu'en présence d'électrolytes de type NaCl (et jusqu'à une concentration de 0,1 M), une dispersion de particules de pNIPAM s'avère être stable à 25°C alors qu'à 40°C, soit au-dessus de la LCST du polymère, les particules s'agrégent pour une concentration en sel supérieure à 0,04 M [67].

Concernant les copolymères à base d'OEGMA, il a été montré par Lutz *et al.* que les conditions extérieures telles que la concentration en sel affecte peu la LCST de ce type de particules

pour des concentrations en NaCl allant jusqu'à 0,2 M [50]. Ainsi, en présence d'une concentration en sel n'affectant pas la solubilité des chaînes mais écrantant suffisamment les interactions électrostatiques, il est théoriquement possible de provoquer l'agrégation en température dès lors que l'état contracté est atteint. Nous allons donc caractériser l'état d'agrégation des microgels dans des solutions aqueuses contenant 0,1 M de NaCl. Cette expérience nous permet ainsi de déterminer la température d'agrégation des microgels tout en sondant le gonflement interne et la composition de surface des microgels. Les résultats obtenus sont reportés dans la Figure 5.22.



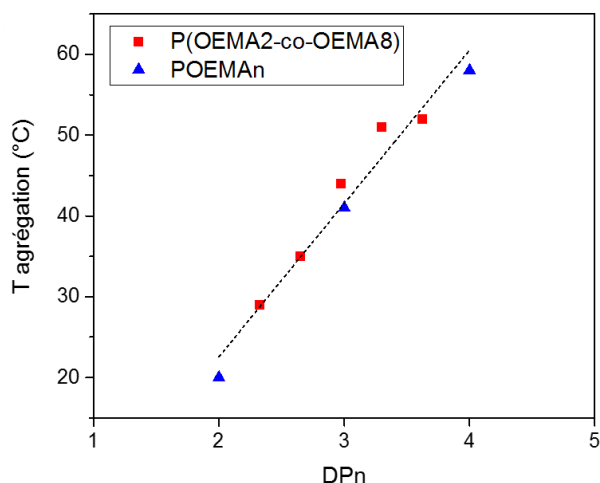
**Figure 5.22** : Evolution du diamètre hydrodynamique des microgels de *p(OEMA2-co-OEMA8)* et *pOEMAn* en fonction de la température dans une solution aqueuse contenant du NaCl à 0,1 M.

Quelle que soit la composition du microgel, toutes les courbes du diamètre hydrodynamique possèdent un décrochage à une certaine température, signe que la taille des objets diffusants diverge, du fait de l'agrégation des particules. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation du PDI avec des valeurs proches ou supérieures à 1. Comme attendu, la température d'agrégation est fonction de la teneur en OEMA8 pour les microgels de composition mixte, ou de la longueur de la chaîne de OEMA (Tableau 5.7). L'ordre des températures d'agrégation semble donc bien fidèle au degré d'hydrophilie des microgels. Les températures d'agrégation obtenues peuvent être comparées au degré de polymérisation moyen  $DP_n$  des chaînes latérales oligo(éthylène glycol). Pour les microgels mixtes *P(OEMA2-co-OEMA8)*, il est défini comme :

$$DP_n = (1 - x) * 2 + (x * 8)$$

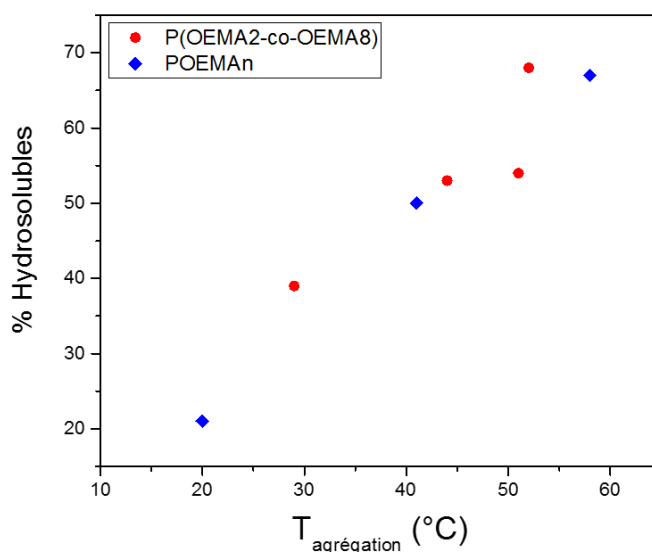
où  $x$  représente le pourcentage d'OEMA8 introduit (5%, 10%, 15%, 20% ou 25%).

La Figure 5.23 montre que les températures d'agrégation augmentent linéairement avec la longueur moyenne en entités OE, *i.e.* avec l'hydrophilie du microgel, selon une même tendance pour les compositions mixtes que pour les microgels d'homopolymère. Pour la suite de l'étude, les différents lots de microgels seront définis par une VPTT expérimentale qui correspond à la température d'agrégation déterminée ci-dessus.



**Figure 5.23 :** Comparaison des températures d'agrégation de dispersions de microgels de *p*(OEMA2-co-OEMA8) (ronds rouges) et de *p*OEMAn (triangles bleus) déterminées expérimentalement par DLS dans des solutions à 0,1 M en NaCl en fonction de la longueur moyenne d'entités d'oxydes d'éthylène.

Ainsi, à partir de maintenant, la température d'agrégation déterminée expérimentalement pour chaque système (Figure 5.22) sera considérée comme le paramètre discriminant permettant de comparer l'influence de l'hydrophilie des microgels (à composition variable en OEMA 8 ou en monomères purs) sur leurs propriétés physico-chimiques telles que par exemple leurs diamètres hydrodynamiques en solution, leurs taux en hydrosolubles post-synthèse (Figure 5.24) ou encore leur déformabilité. En ce qui concerne le taux d'hydrosolubles, on constate qu'il existe un lien fort entre l'incorporation des chaînes dans les microgels et l'hydrophilie des polymères. Plus les microgels sont hydrophiles et plus le taux de polymères linéaires augmente, ce qui signifie que le réticulant réagit moins avec les chaînes formées, probablement pour des questions de cinétique (le réticulant serait consommé plus vite que le monomère principal).



**Figure 5.24 :** Evolution du pourcentage d'hydrosolubles déterminé après synthèse en fonction de la température d'agrégation de microgels de *p*(OEMA2-co-OEMA8) et de *p*OEMAn.

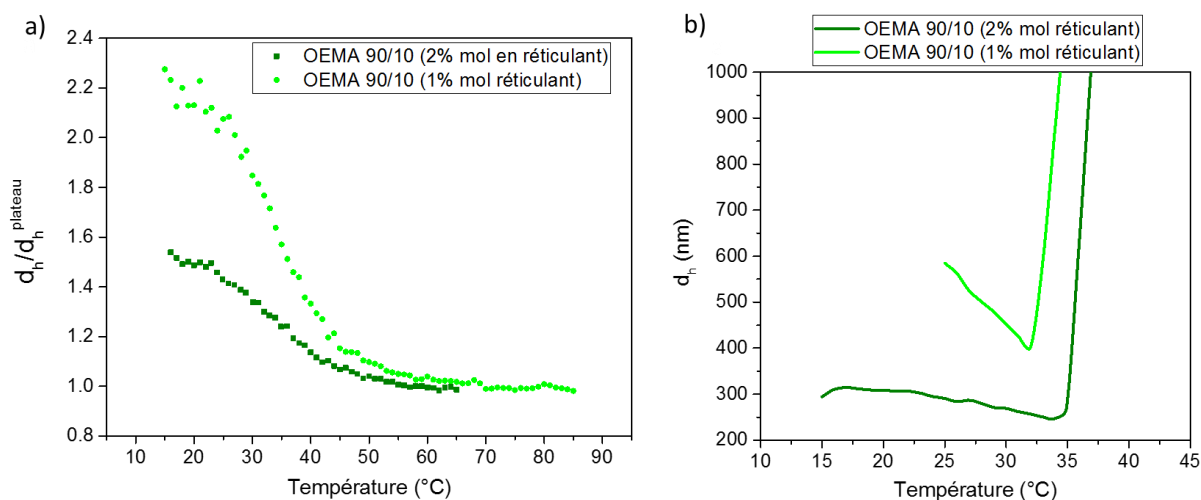


**Tableau 5.7** : Récapitulatif des paramètres en solutions des microgels à base d'OEGMA.

Microgels	$d_h^{20^\circ\text{C}}$ (nm) <i>PDI</i>	$d_h^{\text{plateau}}$ (nm)	Taux de gonflement	$T_{\text{agrégation}}$ (°C)	LCST <sub>théorique</sub> (°C)
OEMA 95/5	318 0,03	220	3,0	29	33
OEMA 90/10	315 0,02	210	3,4	35	39
OEMA 85/15	377 0,01	240	3,9	44	44
OEMA 80/20	505 0,04	270	6,5	51	49
OEMA 75/25	990 0,02	450	10,7	52	54
pOEMA 2	330 0,07	250	2,3	20	22
pOEMA 3	340 0,10	190	5,7	41	52
pOEMA 4	1250 0,06	490	16,6	58	61

#### ➤ Influence du taux de réticulation

A partir d'un système modèle constitué d'un mélange d'OEMA2 et d'OEMA8 à un ratio 90/10 avec 2%mol en réticulant OEGDA et 2,5 mM en amorceur KPS, il a été possible de faire varier les paramètres de synthèse tels que le taux de réticulation pour synthétiser de nouveaux microgels avec seulement 1%mol en réticulant (noté OEMA90/10\_1%ret) (cf. Tableau 5.4 pour la composition). La composition en monomères OEMA2 et OEMA8 initialement introduits lors de la synthèse restant identique pour les deux synthèses, la température de transition attendue pour ces deux types de microgels est alors la même et égale à 38°C selon les prédictions de Lutz. A partir de la même démarche que précédemment, le comportement en solution et la thermosensibilité de ce nouveau lot de microgels moins réticulés ont été étudiés en mesurant l'évolution du diamètre hydrodynamique en solution de ces particules en fonction de la température, d'abord dans l'eau pure puis dans une solution contenant 0,1 M en sel afin de déterminer leur température d'agrégation (Figure 5.24). Pour ces deux taux de réticulation différents, la Figure 5.25 montre que la température de début de plateau ou respectivement la température d'agrégation des microgels n'est que très légèrement affectée par la variation du taux de réticulation (respectivement 35°C pour 1%mol en OEGDA et 32°C pour 2%mol en réticulant), en accord avec ce qui a été précédemment observé par Hou *et al.* sur ce même type de microgels [59]. Cette faible différence de température d'agrégation pourrait s'expliquer par une composition un peu différente de la structure des microgels en raison des paramètres de synthèse (taux d'hydrosolubles par exemple).



**Figure 5.25 :** Evolution du diamètre hydrodynamique en solution (a) dans l'eau pure et (b) dans une solution de NaCl à 0,1 M en fonction de la température pour des microgels OEMA90/10 synthétisés avec différents taux de réticulation : 2%mol (carrés vert foncé), 1%mol (ronds vert clair).

De plus, les microgels OEMA90/10 les moins réticulés (1%mol en réticulant) possèdent une capacité de gonflement plus importante que leurs analogues synthétisés avec 2%mol en OEGDA. Ces résultats sont en adéquation avec ce qui a été observé sur les microgels de pNIPAM dans les chapitres précédents. Le Tableau 5.8 résume les paramètres en solution obtenus pour ces microgels OEMA90/10 synthétisés en faisant varier le taux de réticulation.

**Tableau 5.8 :** Récapitulatif des paramètres en solutions des microgels OEMA90/10 obtenus pour différentes conditions de synthèse ayant une LCST théorique de 39°C.

Microgels	$Dh^{20^\circ C}$ (nm) <i>PDI</i>	$Dh^{plateau}$ (nm)	Taux de gonflement	$T_{agrégation}$ (°C)
OEMA 90/10 (2%mol en réticulant)	315 0,02	210	3,4	35
OEMA 90/10 (1%mol en réticulant)	390 0,04	180	10,2	32

### iii. Morphologie des microgels (MET/AFM)

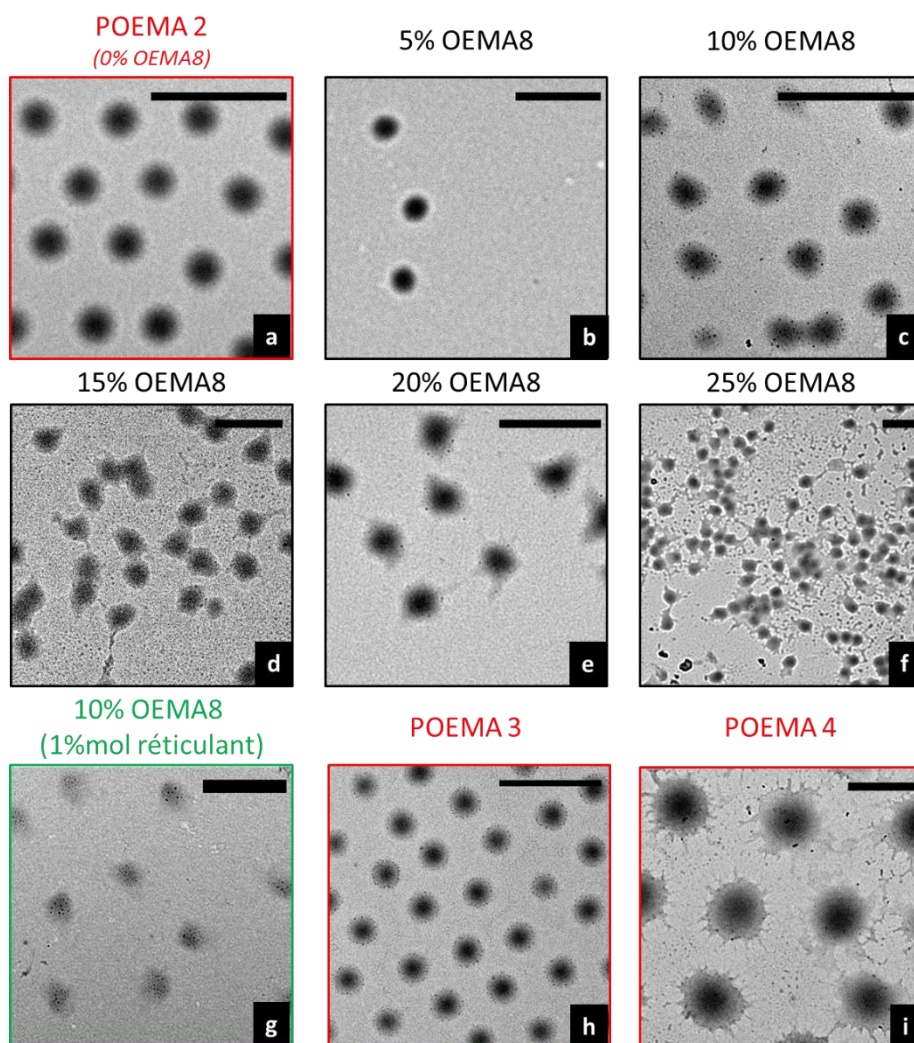
Les chapitres précédents portant sur l'étude des microgels de pNIPAM ont montré que la morphologie et la structure des microgels influent considérablement sur leurs propriétés en solution ou aux interfaces. Afin de mieux comprendre le comportement en solution des microgels à base d'OEGMA synthétisés précédemment, leurs différentes morphologies ont été étudiées par imagerie en MET et en AFM à l'état sec. Les protocoles de dépôt utilisés sont les mêmes que ceux détaillés dans le Chapitre 2 : la solution de microgels diluée à analyser est déposée sur un substrat

plan en silicium préalablement traitée par UV-ozone puis laissée sécher une nuit à température ambiante pour permettre aux microgels de s'étaler progressivement sur la surface.

➤ **Microscopie électronique à transmission (MET)**

Les observations par MET nous permettent d'obtenir des informations 2D sur la taille et l'aspect des microgels à l'état sec *i.e.* à l'état contracté. Dans un premier temps, les images obtenues pour des microgels p(OEMA2-co-OEMA8) de différentes compositions en OEMA8 et celles obtenues pour les microgels pOEMAn synthétisés à partir d'un seul monomère OEMA sont rassemblées dans la Figure 5.26. Les microgels synthétisés sont monodisperses. Cependant, les microgels issus d'un mélange OEMA2/OEMA8 sont de différentes tailles et possèdent des formes différentes. Une augmentation de la proportion en OEMA8 introduite dans le microgel entraîne une perte de l'aspect sphérique des microgels au profit d'une structure plus déformée marquée par un contour moins marqué et par la présence de digitations, et ce, particulièrement pour les microgels à 25% en OEMA8 et les microgels de pOEMA 4 (soit ceux possédant la plus haute  $T_{agrégation}$ ).

Enfin, en accord avec ce qui a été déjà observé sur des microgels de pNIPAM plus ou moins réticulés, les microgels ne contenant que 1%mol en réticulant OEGDA (Figure 5.26g) sont plus déformés et moins bien définis que ceux obtenus avec 2%mol en réticulant (Figure 5.26c).

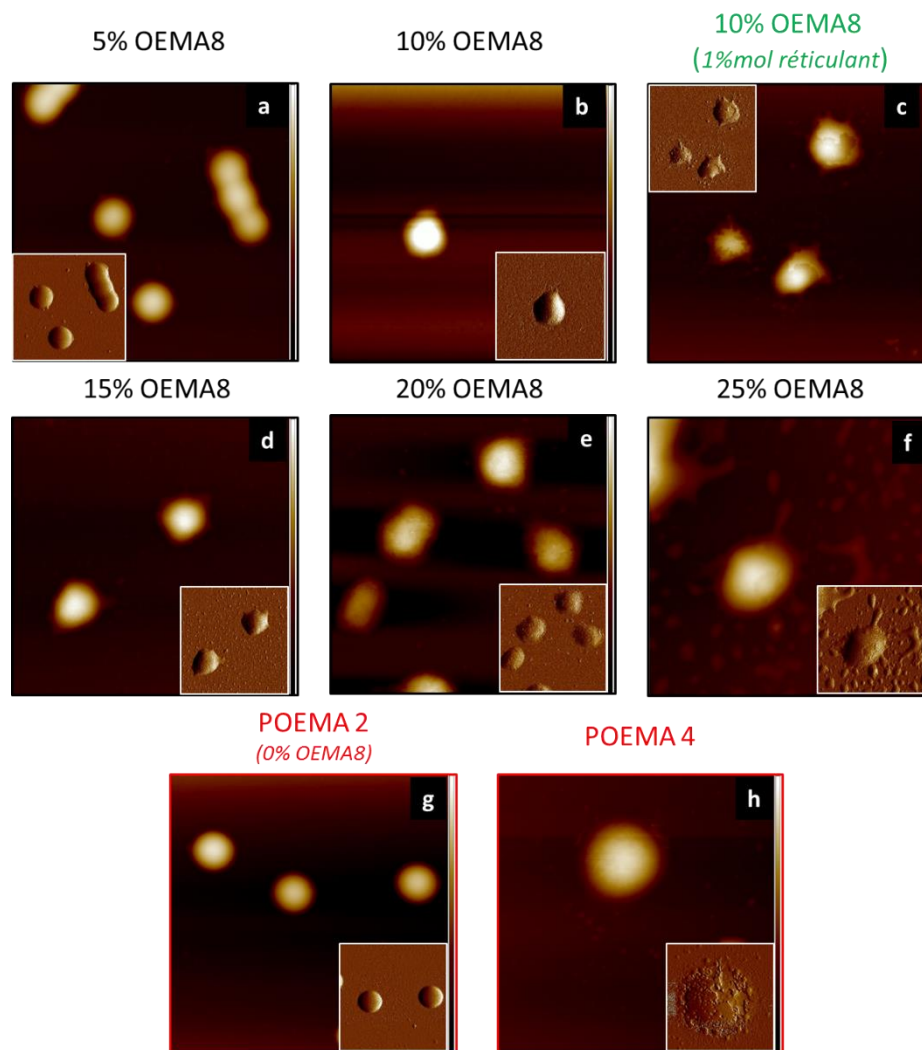


**Figure 5.26** : Clichés de microscopie électronique à transmission de microgels à base d'OEGMA déposés et séchés sur un substrat en silicium, pour différentes conditions de synthèse (2%mol en réticulant/2,5mM en KPS (b, c, d, e et f), 1%mol en réticulant/2,5mM en KPS (g) et 2%mol en réticulant/0,5mM en KPS (a, h et i). Barre d'échelle : 1  $\mu$ m.

➤ **Microscopie à force atomique (AFM)**

Comme précédemment, la microscopie à force atomique permet de topographier les microgels lorsqu'ils s'étalent sur une surface en donnant une information supplémentaire par rapport au MET, à savoir la déformabilité liée au rapport entre la hauteur maximale et la largeur à mi-hauteur  $H_{\max}/FWHM$ . Plus ce ratio est petit, plus la déformabilité du microgel augmente (ratio égal à 1 pour des sphères non déformables).

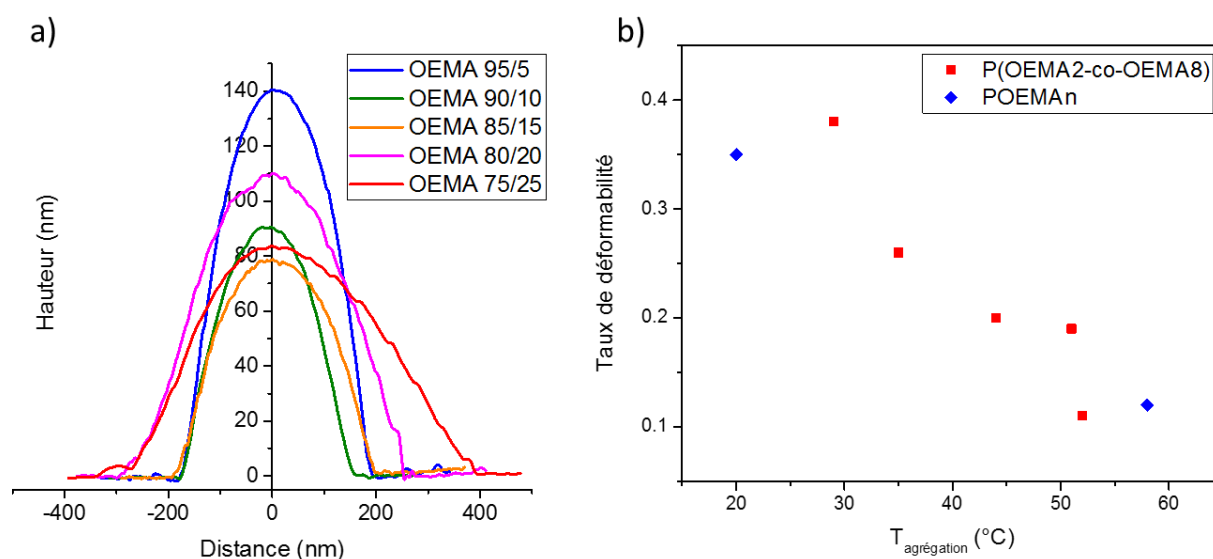
Les images topographiques et les images de phases correspondantes obtenues après dépôt de chaque suspension de microgels sur un substrat solide en silicium sont reportées dans la Figure 5.27. En accord avec ce qui a été observé par MET, l'AFM montre que la taille et la forme des microgels varie selon leur composition, avec une structure très sphérique pour les microgels ne contenant que peu d'OEMA8 (5% et 10%). Il apparaît ici plus clairement que plus les microgels possèdent une proportion élevée en OEMA8, *i.e.* plus ils sont hydrophiles, plus leur LCST est élevée et plus ils semblent être déformés avec un contour peu défini. Les profils de hauteur correspondant aux dépôts de microgels synthétisés à partir d'un mélange OEMA2/OEMA8 sont représentés dans la Figure 5.28a. Ces profils ont été étudiés pour tous les lots de microgels afin de pouvoir déterminer le taux de déformabilité des microgels. Le Tableau 5.9 récapitule les différents paramètres mesurés à partir des profils de hauteur en AFM.



**Figure 5.27** : Images topographiques de microscopie à force atomique et images de phase correspondante de microgels à base d'OEGMA déposés et séchés sur un substrat en silicium, pour différentes conditions de synthèse (2%mol en réticulant/2,5mM en KPS (a, b, d, e et f), 1%mol en réticulant/2,5mM en KPS (c) et 2%mol en réticulant/0,5mM en KPS (g et h). Taille des images :  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

La Figure 5.28b révèle que pour des mêmes conditions de synthèse (microgels mixtes p(OEMA2-co-OEMA8) ou pOEMA<sub>n</sub>), les microgels sont d'autant plus déformables que leur température d'agrégation augmente. En d'autres termes, pour les microgels mixtes plus la proportion en OEMA8 et pour les pOEMA<sub>n</sub> plus le nombre d'entités OE augmentent, plus le caractère hydrophile est important et plus le microgel est déformé et étalé sur la surface du substrat. Leur déformabilité augmente avec la VPTT. Une déformabilité plus importante peut être également obtenue en diminuant le taux en réticulant, en accord avec ce qui a été observé auparavant sur les microgels de pNIPAM. Les résultats obtenus par Wellert *et al.* [65] pour un autre type de réticulant l'EGDMA, avec des ratios ( $H_{\text{max}}/\text{FWHM}$ ) d'environ 0,35 et ce quelle que soit la concentration en OEGMA. La déformabilité est donc moindre par rapport à celle des microgels

développés dans ce travail. Une nouvelle fois, le réticulant utilisé joue un rôle sur la structure finale du microgel et sur sa déformabilité.



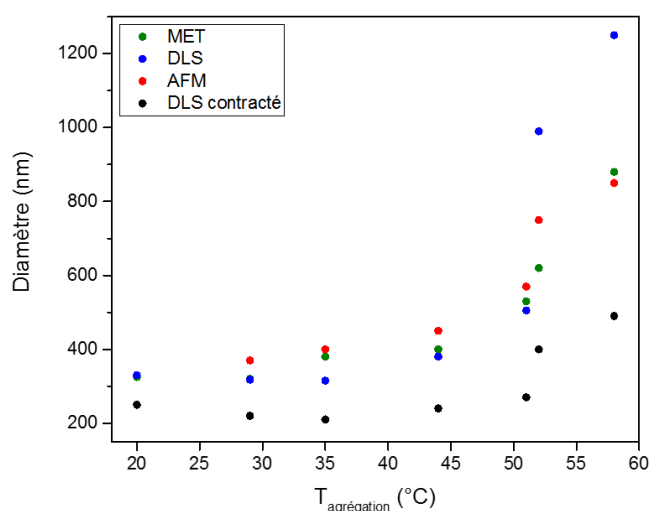
**Figure 5.28 :** (a) Profil de hauteur déterminé par AFM par dépôt sur substrat solide de solutions de microgels de  $p(\text{OEMA2-co-OEMA8})$  à différents ratios et (b) évolution du taux de déformabilité des microgels de  $p(\text{OEMA2-co-OEMA8})$  et  $p\text{OEMAn}$  en fonction de leur température d'agrégation expérimentale.

**Tableau 5.9 :** Résumé des différents paramètres obtenus à partir des profils de hauteur déterminés par AFM de dépôt de solutions de microgels d'OEGMA séchés sur un substrat solide en silicium.

Microgel	FWHM (nm)	H <sub>max</sub> (nm)	Ratio : H <sub>max</sub> /FWHM
OEMA95/5	370	140	0,38
OEMA90/10	350	90	0,26
OEMA90/10 (1%mol en réticulant)	420	45	0,11
OEMA85/15	400	80	0,2
OEMA80/20	570	110	0,19
OEMA75/25	750	83	0,11
pOEMA 2	370	130	0,35
pOEMA 4	850	105	0,12

#### iv. Bilan

Nous avons donc synthétisé par polymérisation radicalaire en dispersion une nouvelle gamme de microgels issus d'un mélange de monomères OEMA2 et OEMA8 ou d'un seul monomère de type pOEMAn avec un nombre d'entités d'oxyde d'éthylène variable afin d'obtenir une gamme de microgels avec des températures de transition variables, déterminée par la méthode de la température d'agrégation. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées (DLS, AFM et MET) ont permis d'établir que la déformabilité augmente lorsque la température d'agrégation augmente. Les différents résultats sont résumés sur la Figure 5.29 qui montre une très bonne cohérence des données.



**Figure 5.29** : Evolution du diamètre déterminé par différentes méthodes de caractérisation en fonction de la température d'agrégation des microgels de *p(OEMA2-co-OEMA8)* et de *pOEMAn*. En vert : les valeurs des diamètres mesurés par MET, en rouge : diamètres mesurés par AFM, en bleu : diamètre hydrodynamique en solution dans l'eau pure à 25°C et en noir : diamètre hydrodynamique à l'état contracté (au plateau à 50°C).

### 5.3.3 Comportement des microgels aux interfaces

Dans la même systématique que pour les microgels de pNIPAM, il est intéressant d'étudier le lien existant entre la morphologie/structure des microgels à base d'OEGMA, leur comportement aux interfaces et leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering. Après avoir caractérisé la morphologie des différents lots de microgels en fonction des conditions de synthèse, leur comportement à des interfaces liquides modèles de type air/eau et huile/eau sera étudié.

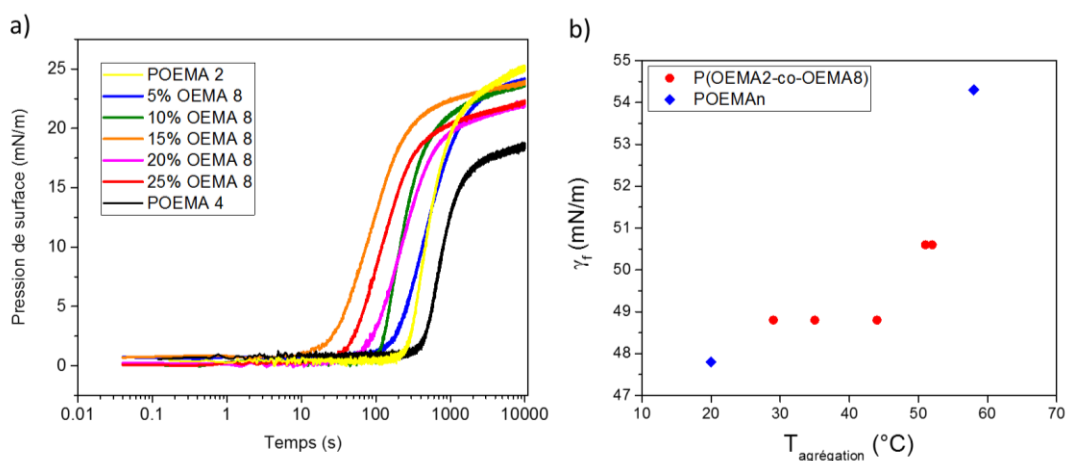
#### i. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption spontanée des microgels à base d'OEGMA ont été étudiées par la méthode de la goutte pendante à une interface modèle de type air/eau, selon le même protocole que celui utilisé pour les microgels de pNIPAM dans le Chapitre 3, et pour une concentration en

microgels en dispersion fixée à 0,05%*m*. Du sel a été ajouté en faible quantité à la phase aqueuse (0,01 M) afin de minimiser l'impact de la contribution électrostatique. Comme énoncé précédemment, cette concentration n'affecte pas l'état de gonflement des microgels.

➤ **Influence de l'hydrophilie du microgel**

Dans un premier temps, l'effet de la composition des microgels sur l'évolution de la tension de surface et respectivement de la pression de surface en fonction du temps est étudié. Les cinétiques d'adsorption obtenues sont reportées dans la Figure 5.30a. Quelle que soit la composition, une diminution de la tension de surface (ou respectivement une augmentation de la pression de surface) est observée signe que tous les microgels synthétisés ont une activité interfaciale et sont capables de s'adsorber à l'interface. Pour les microgels P(OEMA2-co-OEMA8), la tension de surface est d'autant plus abaissée que la composition en OEMA8 est faible *i.e.* d'autant plus que les microgels sont hydrophobes et que leur température d'agrégation est faible (Figure 5.30b). En ce qui concerne les microgels de p(OEMA2-co-OEMA8) étudiés ici, deux valeurs de pression de surface différentes semblent être atteintes selon la composition en OEMA8. Les microgels possédant les plus faibles proportions en OEMA8 (5%, 10% et 15%) *i.e.* les plus hydrophobes atteignent une pression de surface d'environ 24 mN/m contre 22 mN/m pour les microgels les plus hydrophiles et synthétisés avec de plus grandes quantités en OEMA8 (20% et 25%). De même, les microgels de pOEMA2 et pOEMA4 n'atteignent pas les mêmes valeurs finales de pression de surface, la tension étant d'autant plus abaissée que le caractère hydrophobe du microgel augmente (nombre d'entités OE du monomère plus petit) (Figure 5.29b). Il semblerait ainsi que l'état final d'adsorption dépend de la composition chimique du microgel et notamment de la longueur moyenne des chaînes oligo(éthylène glycol). De manière plus générale, la Figure 5.30b met ainsi en évidence que la tension de surface à l'équilibre (à 10 000 s) est d'autant plus basse que la température d'agrégation du microgel augmente *i.e.* d'autant plus que le microgel est hydrophobe.

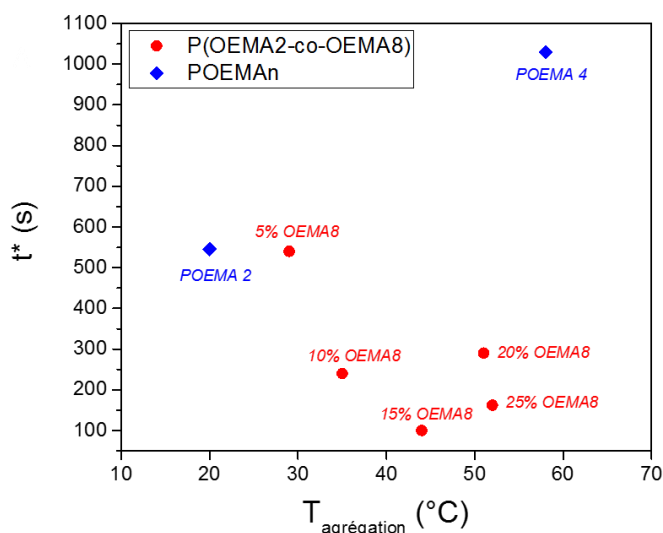


**Figure 5.30 :** (a) Evolution de la pression de surface en fonction du temps pour des microgels à base d'OEGMA de différentes compositions chimiques et (b) évolution de la tension de surface finale atteinte



à 10 000 s en fonction de la température d'agrégation des microgels de *p(OEMA2-co-OEMA8)* (ronds rouges) et de *pOEMAn* (losanges bleus).

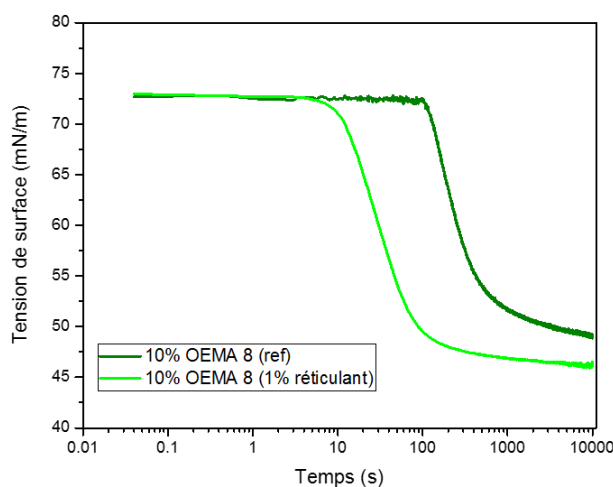
Un paramètre important permettant de caractériser les cinétiques d'adsorption des microgels est le temps de demi-adsorption  $t^*$  défini ici, pour des raisons de clarté, comme le temps pour lequel la tension de surface est égale à 60 mN/m (Figure 5.31). L'étude des cinétiques d'adsorption des microgels de pNIPAM a montré que les microgels s'adsorbent d'autant plus vite qu'ils sont moins réticulés et plus déformables. Si l'on compare les microgels ayant les mêmes valeurs finales de tension ou de pression de surface, les microgels contenant 15% en OEMA8 s'adsorbent plus rapidement que ceux avec 10% en OEMA8 qui s'adsorbent eux-mêmes plus vite que ceux possédant 5% d'OEMA8. Ces résultats sont en accord avec les résultats morphologiques obtenus précédemment à savoir que les microgels à 15% en OEMA8 sont plus déformables que ceux à 10% et 5%. De façon similaire, la même tendance est observée si l'on compare les microgels ayant les plus grandes proportions en OEMA8 (20% et 25%), les microgels à 25% en OEMA8 étant les plus déformables. Ainsi, pour des systèmes atteignant une même valeur finale de pression, la cinétique d'adsorption est en accord avec la déformabilité du microgel à savoir une cinétique d'autant plus rapide que le microgel est déformable. Cependant, malgré ce que l'on aurait pu penser, les microgels possédant 25% en OEMA8 ne s'adsorbent pas plus rapidement que ceux ne possédant que 15% d'OEMA8 par exemple alors que les analyses en AFM ont montré que la déformabilité de ces microgels augmente avec la quantité en OEMA8 *i.e.* avec l'hydrophilie. Ceci peut s'expliquer par les différences de taille existant entre ces deux microgels, les microgels les plus hydrophiles ayant aussi le plus grand diamètre hydrodynamique. L'adsorption spontanée de particules en solution fait normalement intervenir une première étape de diffusion du volume à l'interface qui dépend de la taille de l'objet. Bien que ce critère ait été écarté pour les microgels de pNIPAM, nous ne pouvons pas affirmer qu'il n'intervient pas dans le cas de pOEMA. Il serait alors difficile de comparer les cinétiques d'adsorption des microgels entre eux puisqu'on ne peut déconvoluer les paramètres de taille de ceux de structure et de composition chimique.



**Figure 5.31 :** Evolution du temps caractéristique  $t^*$  en fonction de la température d'agrégation des microgels de  $p(OEMA2-co-OEMA8)$  (ronds rouges) et de  $pOEMAn$  (losanges bleus).

➤ **Influence du taux de réticulation**

Les études de cinétique sur des microgels de pNIPAM de même taille mais de taux de réticulation différents ont montré que l'adsorption est d'autant plus rapide que les microgels sont peu réticulés. Dans le cas des microgels à base d'OEGMA, les cinétiques d'adsorption de microgels de même composition en monomères (ratio 90/10) mais possédant des réticulations différentes, soit 2%mol (référence) ou 1%mol en réticulant (10% OEMA8\_1%ret) sont comparées (Figure 5.32). Comme attendu, les microgels possédant le moins de réticulant (1%mol), donc les plus déformables, s'adsorbent plus rapidement que leurs analogues plus réticulés (2%mol). Cependant, les deux microgels ayant des compositions en monomères OEMA2 et OEMA8 identiques mais des taux de réticulation différents ne semblent pas atteindre les mêmes valeurs de tension de surface à l'équilibre, possiblement du fait de leur légère différence de composition en hydrophiles (températures d'agrégation différentes).

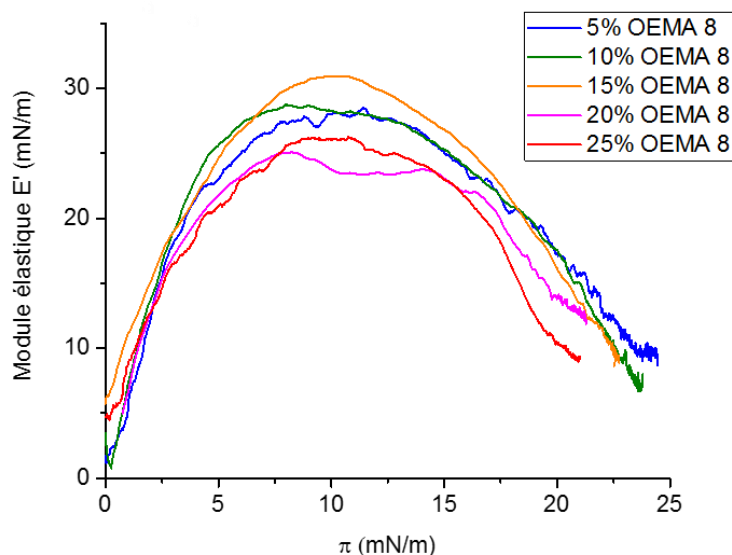


**Figure 5.32 :** Cinétiques d'adsorption de microgels de  $p(OEMA2-co-OEMA8)$  à 10% en OEMA8 synthétisés avec différents taux de réticulation : 1%mol (vert clair) et 2%mol (vert foncé).

## ii. Rhéologie dilatationnelle

Les propriétés viscoélastiques de l'interface air/eau couverte par les microgels à base d'OEGMA ont été étudiées par la méthode de la goutte oscillante (rhéologie dilatationnelle). Comme précédemment (Chapitre 3), la période des oscillations est fixée à 10 s et une variation de 5% de la surface de la goutte est imposée sur une durée de 10 000 s. Il a été préalablement vérifié que la déformation imposée se situe bien dans le domaine de réponse linéaire. Pour chaque mesure d'élasticité, la concentration en microgels est fixée à 0,05% afin d'avoir un temps de demi-adsorption assez long (supérieur à 50 s) comparé à la durée des oscillations.

Dans un premier temps, l'effet de la composition du microgel sur l'élasticité de surface est étudiée sur des microgels de P(OEMA2-co-OEMA8) en fonction de la proportion en OEMA8 introduite (Figure 5.33). L'évolution du module élastique en fonction de la pression de surface adopte une allure de courbe en cloche qui passe par un maximum (entre 8 et 11 mN/m) avant de diminuer. Ce comportement est similaire à celui observé pour les microgels de pNIPAM et est associé à la présence de chaînes de polymères présentes à la surface (écorce) du microgel. En effet, l'évolution de l'élasticité de surface mesurée a été attribuée à la capacité des chaînes constituant l'écorce à s'interpénétrer et se réorganiser sous l'effet de la compression avec la présence d'un maximum d'élasticité pouvant s'expliquer par un changement de conformation des segments hydrophobes de microgels de pNIPAM constituant l'écorce, passant d'une région proximale (surface de la couche de polymères) à une région dite distale. Ainsi, les microgels à base d'OEGMA présentent eux-aussi une structure leur permettant de s'adsorber et de se réorganiser à l'interface tout en subissant une compression. Cependant, les valeurs maximales des modules élastiques notés  $E_{\max}$  (entre 20 et 30 mN/m) sont nettement plus faibles que celles obtenues avec les microgels de pNIPAM (entre 55 et 80 mN/m) signifiant que les microgels OEGMA confèrent une élasticité de surface bien moindre que les pNIPAM lorsqu'ils s'adsorbent aux interfaces, mais supérieure aux valeurs déterminées par Noskov *et al.* dans la littérature sur des polymères linéaires PEO dont l'élasticité maximale est d'environ 15 mN/m [68].



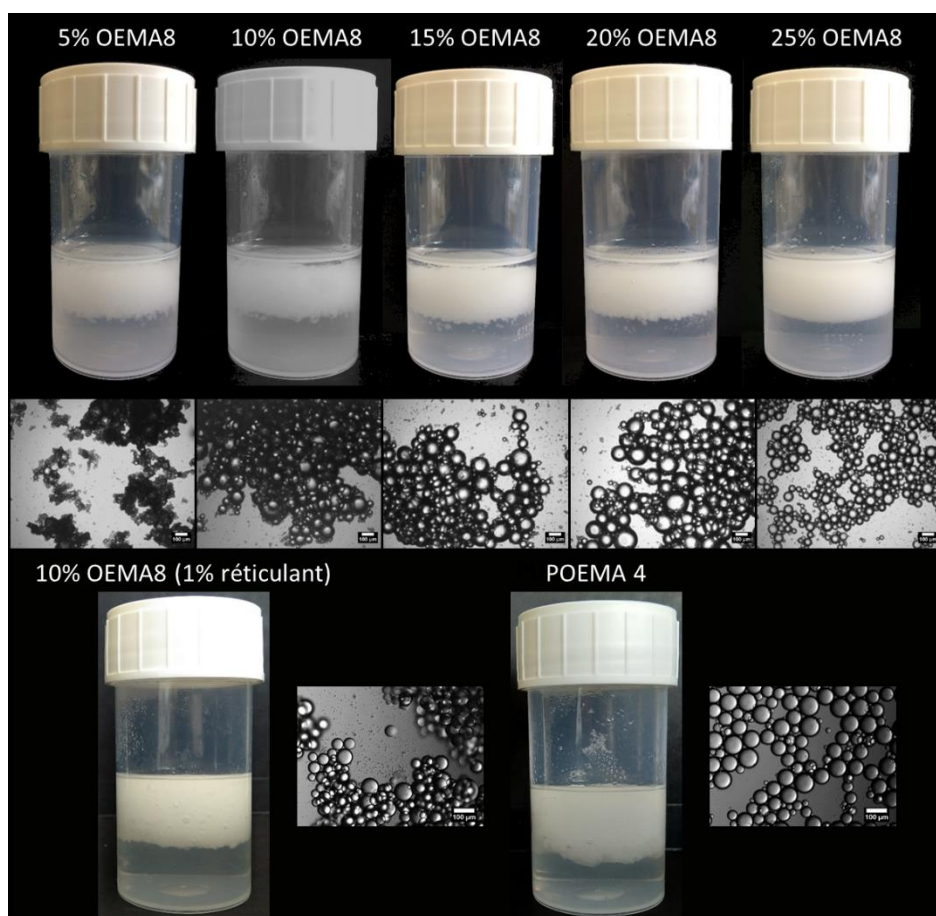
**Figure 5.33 :** Evolution du module élastique dilatationnel  $E'$  en fonction de la pression de surface pour des microgels à base d'OEMA2 et d'OEMA8 de différentes compositions.

Les chapitres précédents ont montré que dans le cas des pNIPAM, un lien existe entre la déformabilité des microgels, leur élasticité de surface et leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering. Les microgels les moins réticulés et donc les plus déformables sont ceux qui possèdent le module élastique le plus élevé et qui stabilisent le mieux les émulsions. Dans le cas des p(OEMA2-co-OEMA8), la Figure 5.33 montre que les différences de composition en OEMA8 et donc de morphologie et de déformabilité des microgels n'ont pas beaucoup d'influence sur l'élasticité de surface, les valeurs maximales des modules élastiques étant assez proches quelle que soit la composition chimique des particules. Aucune évolution claire du module élastique avec la composition en OEMA8 ou la déformabilité du microgel ne peut être établie sur ce type de microgels.

### **iii. Stabilité des émulsions résultantes**

Après avoir étudié l'influence de la déformabilité sur les propriétés en solution et aux interfaces des microgels à base d'OEGMA, il est intéressant maintenant d'étudier leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering. Pour cela, pour chaque type de microgels, des émulsions directes de dodécane-dans-eau (30%*m* en dodécane) ont été formulées à partir d'une phase aqueuse contenant les microgels à une concentration de 0,05% en masse. Les deux phases sont émulsionnées à froid à 4°C à l'aide d'un Ultra-Turrax à une vitesse de 9500 rpm pendant 30 secondes. Les émulsions sont ensuite caractérisées par microscopie optique après 24h à température ambiante. Les images macroscopiques et microscopiques des émulsions obtenues sont regroupées dans la Figure 5.34. Toutes les émulsions formulées sont stables au repos à température ambiante exceptée celle formulée avec les microgels pOEMA2 qui se déstabilise immédiatement en raison de la température de transition du microgel (20°C) qui est trop proche

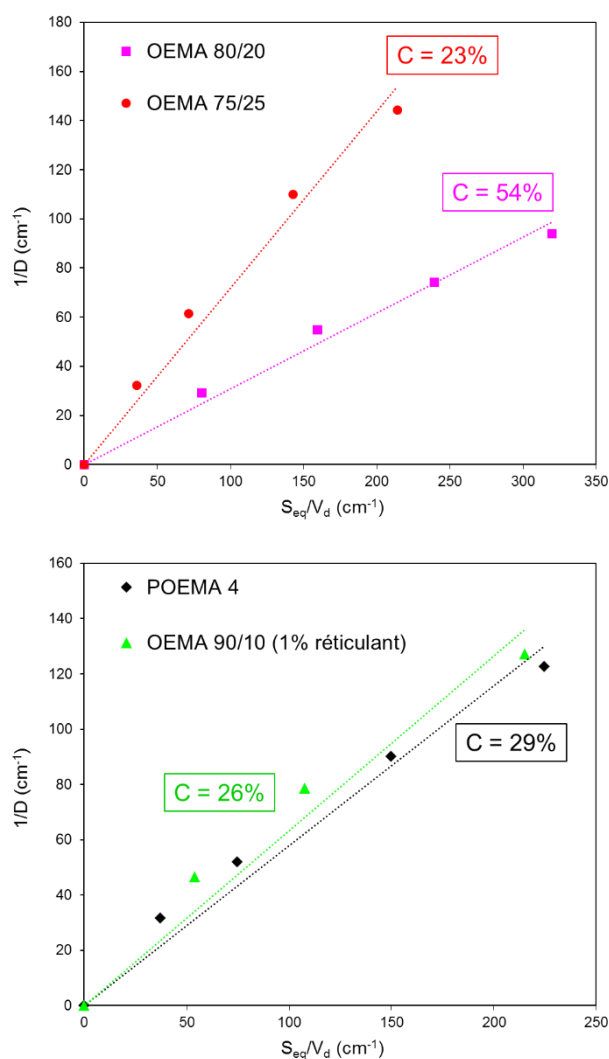
de la température ambiante. En ce qui concerne la stabilité mécanique *i.e.* après une légère agitation, les émulsions démixent d'autant plus que les microgels utilisés possèdent une faible proportion en OEMA8. Plus particulièrement, les émulsions obtenues avec les microgels à 5% en OEMA8 se déstabilisent immédiatement après une légère agitation. De plus, on constate que les émulsions sont de moins en moins floculées et plus monodisperses lorsque la température d'agrégation des microgels augmente. Cette évolution va de pair avec la déformabilité des microgels qu'il s'agisse de microgels mixtes ou d'homopolymères (pOEMA4). De même, les émulsions formulées avec les microgels OEMA90/10 mais avec seulement 1%mol en réticulant ne sont que peu floculées, les microgels étant très déformables. Ainsi, comme pour les microgels de pNIPAM, la stabilité des émulsions formulées avec des microgels à base d'OEGMA est intrinsèquement liée à la déformabilité des microgels elle-même liée à la nature du copolymère utilisé. La température de transition des microgels, quant à elle, ne semble n'avoir que peu d'influence sur la stabilité des émulsions à température ambiante (à condition que la VPTT ne soit pas trop proche), les émulsions étant toutes stables au repos (exceptée celle formulée avec les microgels pOEMA2). Par ailleurs, malgré le plus faible module d'élasticité, les émulsions stabilisées par les microgels OEGMA semblent aussi stables que celles stabilisées par les microgels de pNIPAM.



**Figure 5.34** : Photographies numériques et images de microscopie optique d'émulsions dodécane dans l'eau stabilisées par des microgels de  $p(\text{OEMA}2\text{-co-OEMA}8)$  contenant différentes proportions d'OEMA8 ( $C_{\text{microgels}}=0,05\%m$ ). Barre d'échelle : 100  $\mu\text{m}$ .

➤ Domaines de coalescence limitée

Pour les émulsions les moins flocculées (soit celles formulées avec les microgels d'OEGMA à 20% et 25% en OEMA, les microgels OEMA90/10 à 1% en réticulant et les pOEMA 4), les domaines de coalescence limitée ont été étudiés afin d'estimer le taux de couverture (cf. Chapitre 3 Eq. 3.3) c'est-à-dire la proportion de surface occupée par les microgels. Ce taux de couverture apparent permet d'avoir une information sur l'organisation et la déformation des microgels à la surface des gouttes. Pour les microgels les plus déformables, plusieurs émulsions directes de dodécane-dans-eau (30%<sub>m</sub> en dodécane) ont été formulées pour des concentrations en microgels dans la phase aqueuse allant de 0,01%<sub>m</sub> à 0,1%<sub>m</sub>. Les courbes de coalescence limitée obtenues sont reportées dans la Figure 5.35.



**Figure 5.35 :** Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes d'émulsions de dodécane dans l'eau en fonction de la section équatoriale de microgels contenus dans la phase aqueuse normalisé par le volume de phase dispersée pour des microgels à base d'OEGMA les plus déformables.

Comme pour les microgels de pNIPAM les moins réticulés, aux faibles concentrations en particules, l'inverse du diamètre des gouttes d'émulsions formulées avec les microgels d'OEGMA

les plus déformables est directement proportionnel à la quantité de microgels introduite. De plus, dans chaque cas, les taux de couverture correspondants sont compris entre 23% et 54% soit des valeurs bien inférieures à la valeur de 90% qui serait obtenue pour une monocouche hexagonale compacte de sphères monodisperses indéformables. Cela signifie très probablement que comme les microgels de pNIPAM, les microgels à base d'OEGMA considérés sont capables de se déformer et de couvrir une quantité plus importante d'interface que celle calculée à partir de leur diamètre hydrodynamique en solution à 25°C. On constate également que le taux de couverture est d'autant plus faible que les microgels sont déformables (les microgels OEMA80/20 étant ceux qui possèdent le plus petit taux de déformabilité en comparaison entre les trois autres types de microgels).

➤ **Morphologie des microgels à la surface des gouttes (Cryo-MEB)**

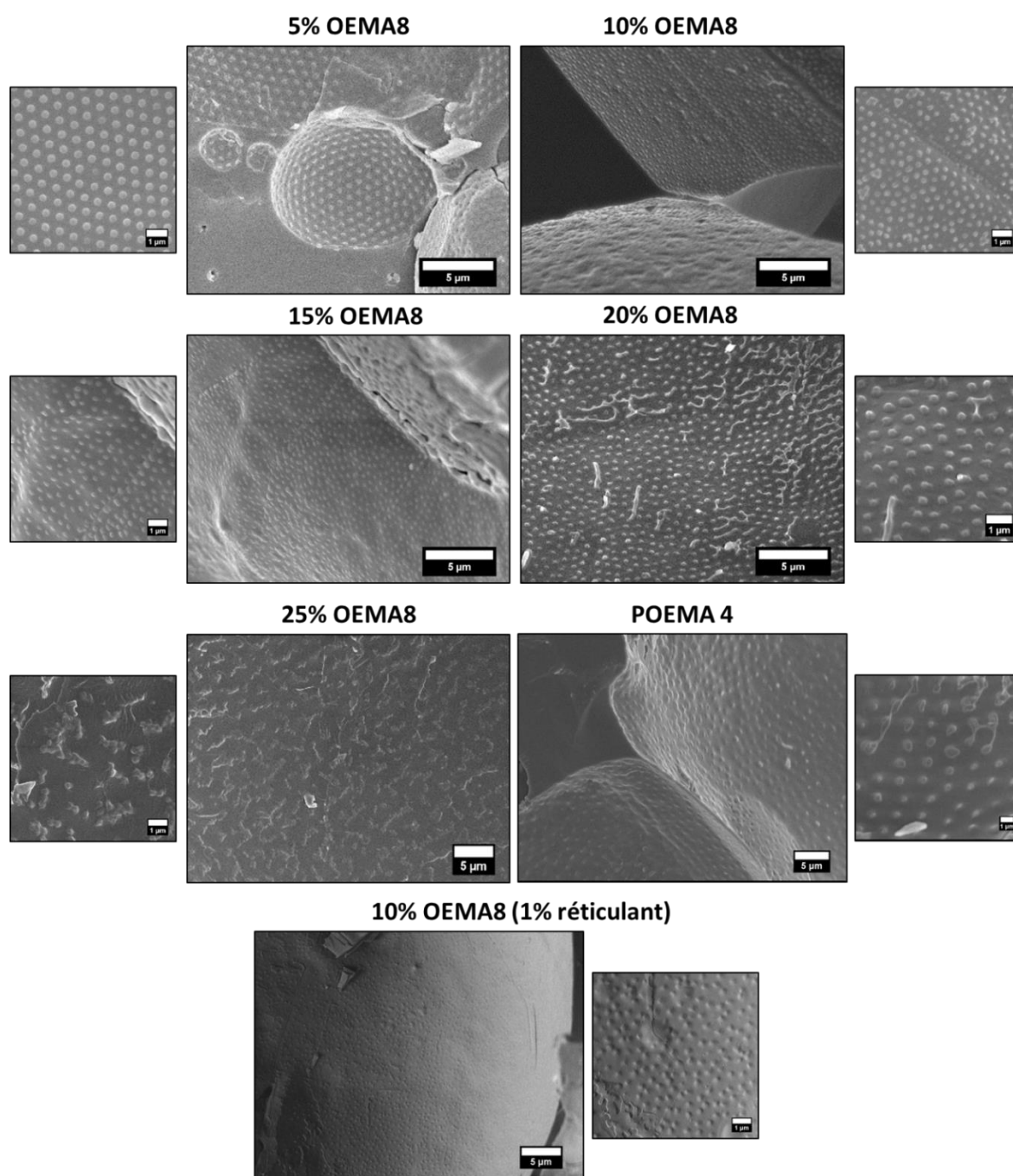
Afin de connaître l'organisation réelle des microgels et de confirmer les taux de couverture obtenus à partir des domaines de coalescence limitée, une visualisation directe de la surface des gouttes d'émulsions peut être faite par observation par microscopie électronique à balayage à froid (Cryo-MEB). Les observations en Cryo-MEB sont effectuées sur des émulsions de dodécane-dans-eau stabilisées par les microgels à base d'OEGMA à différentes compositions (mélange OEMA2/OEMA8, pOEMA 4 et OEMA90/10 à 1% en réticulant). Pour chaque émulsion, la quantité de microgels contenue dans la phase aqueuse notée  $C_{particules}$  correspond à une concentration se situant dans le domaine de coalescence limitée déterminé précédemment. Les images obtenues sont reportées dans la Figure 5.36 et traduisent des organisations très différentes selon les microgels utilisés. Pour les émulsions stabilisées par les microgels contenant 5% d'OEMA8, les microgels s'organisent de manière très régulière à la surface des gouttes selon un réseau hexagonal similaire à l'organisation observée pour des microgels de pNIPAM peu réticulés. Quant aux autres microgels, ils semblent avoir une organisation ambivalente : ces microgels s'organisent soit selon un arrangement hexagonal régulier soit sous forme d'amas de particules au contact. Enfin, les microgels OEMA75/25 contenant la plus grande proportion en OEMA8 ne présentent pas d'organisation bien définie. Ces microgels forment de gros amas et semblent être peu protubérants et plutôt très déformés et aplatis à la surface des gouttes. Des taux de couverture ont pu être déterminés à partir des distances centre-à-centre mesurées sur les images de Cryo-MEB. Pour certains microgels, l'arrangement à la surface des gouttes n'étant pas régulier, deux distances caractéristiques sont alors mesurées et correspondent à deux taux de couverture différents. Le Tableau 5.10 regroupe les taux de couverture obtenus par coalescence limitée et à partir des images de Cryo-MEB. On constate que les deux méthodes permettent d'obtenir des taux de couverture à peu près similaires. Lorsque deux taux de couverture sont déterminés pour un même système en Cryo-MEB, une des deux valeurs est proche de celle mesurée en coalescence limitée.

**Tableau 5.10** : Récapitulatif des taux de couverture déterminés par coalescence limitée ou à partir des distances centre-à-centre mesurées à partir des images de Cryo-MEB. Deux valeurs de  $d_{cc}$  représentent une coexistence de deux distances caractéristiques.

Microgel	$d_{cc}^{\text{Cryo-MEB}}$ (nm)	$C_{\text{Cryo-MEB}}$ (%)	$C_{\text{CL}}$ (%)
OEMA95/5	715	20%	/
OEMA90/10	580 450	27% 44%	/
OEMA90/10 (1%mol en réticulant)	660	28%	26%
OEMA85/15	530	45%	/
OEMA80/20	600 700	64% 47%	54%
OEMA75/25	/	/	23%
pOEMA 4	1800 2000	43% 35%	29%

Ainsi, contrairement aux microgels de pNIPAM, la stabilisation des émulsions par des microgels à base d'OEGMA est bien plus complexe et paradoxale. Comme ce qui a été observé pour les microgels de pNIPAM, les émulsions les plus stables sont obtenues avec les microgels les plus déformables, *i.e.* ceux qui possèdent les plus grandes proportions en OEMA8 ou le moins de réticulant ou qui sont synthétisés à partir d'un monomère ayant une LCST élevée. Cependant, ces mêmes microgels sont ceux qui s'organisent de manière non régulière à la surface des gouttes alors que les microgels les plus rigides adoptent une configuration hexagonale régulière et confirment l'étalement des microgels avec des taux de couverture aussi bas que 20%. Il semblerait ainsi que la déformabilité de ces microgels ne soit pas le seul paramètre influençant leur arrangement à la surface des gouttes.





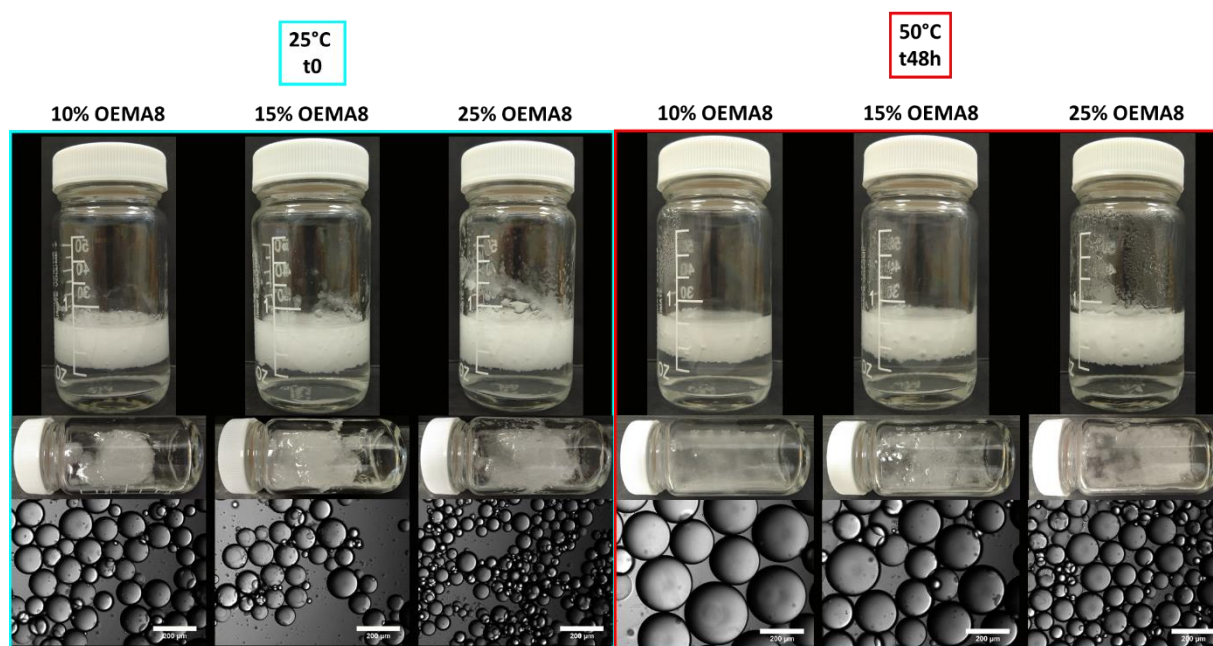
**Figure 5.36** : Clichés de Cryo-MEB de gouttes d'émulsions stabilisées par des microgels à base d'OEGMA de différentes compositions. Barres d'échelle : 5 μm et 1 μm.

### ➤ Déstabilisation en température

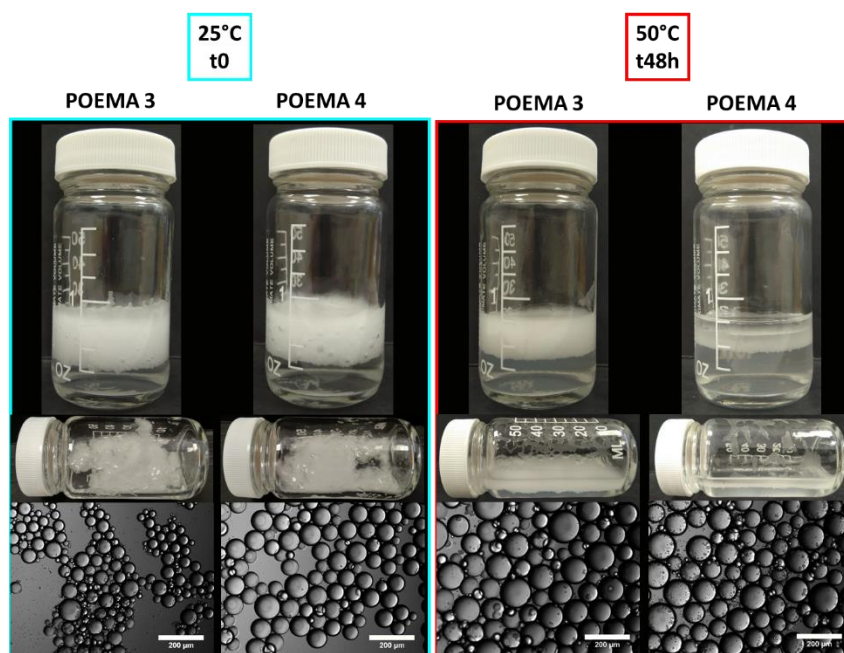
Le dernier paramètre étudié est le caractère stimuable ou non des émulsions stabilisées par les microgels à base d'OEGMA. En effet, les résultats précédents montrent qu'il est possible de synthétiser des microgels à base d'un seul ou d'un mélange de monomères OEGMA de différentes longueurs de chaînes afin d'obtenir des microgels avec des températures de transition variables selon leur composition. On pourrait donc s'attendre à ce que les émulsions stabilisées par les microgels possédant les plus faibles VPTT se déstabilisent plus facilement en température que ceux possédant des VPTT plus élevées, et bien éloignées de la température ambiante. Pour ce faire, pour

chaque lot de microgel, deux émulsions directes de type dodécane-dans-eau (30%*m* en dodécane) ont été formulées avec une concentration en microgels de 0,05%*m* puis placées dans une étuve à 50°C pendant plusieurs semaines. L'une des deux émulsions servira de témoin de référence, et l'autre servira d'émulsion test pour étudier la stabilité sous agitation et effectuer des prélèvements en vue des observations en microscopie optiques. La Figure 5.37 et 5.38 regroupe les images macroscopiques et de microscopie optique des émulsions avant passage à l'étuve soit à température ambiante (instant  $t_0$ ) et après 4 mois (25°C mois) puis après être restées 48h dans une étuve à 50°C (instant  $t_{48h}$ ). D'un point de vue macroscopique, les émulsions formulées à partir des microgels p(OEMA2-co-OEMA8) ne sont pas macroscopiquement déstabilisées après leur passage à l'étuve, même si un léger relargage d'huile est observé à la surface de l'émulsion. Les émulsions paraissent désormais moins flocculées d'un point de vue macroscopique, et sont capables de s'écouler (plus de présence de « flocc »). Elles présentent également un aspect filmogène avec une certaine adhérence sur les parois du récipient. Wellert *et al.* ont étudié le dépôt par « spin-coating » de films de microgels de p(MEO2MA-co-OEGMA) sur des substrats solides en silicium [65]. Les auteurs ont montré que lorsque le film est stocké dans l'eau pendant 7 jours, aucune désorption des microgels pegylés n'est observée, ces derniers restent adsorbés durablement sur le substrat contrairement aux microgels de pNIPAM. Ce phénomène est attribué à l'existence d'une attraction adhésive provenant de la liaison hydrogène portée par les chaînes pendantes des microgels pouvant interagir avec le substrat en silicium. Ceci pourrait ainsi expliquer l'aspect filmogène que les microgels de p(OEMA2-co-OEMA8) confèrent à l'émulsion.

Toutefois, les images de microscopie optique montrent que les émulsions ont vieilli : le diamètre des gouttes est beaucoup plus grand que le diamètre initial et les gouttes semblent plus monodisperses, les petites ayant disparu au profit de plus grandes gouttes, signe de la présence d'un phénomène de coalescence. Ce phénomène de déstabilisation est d'autant plus important que la proportion en OEMA8 au sein du microgel est faible. Cependant, contrairement à ce qui était attendu, l'émulsion stabilisée avec les microgels de pOEMA4 qui possèdent la plus grande déformabilité et surtout la plus haute VPTT (58°C) est partiellement déstabilisée après passage à l'étuve, un déphasage important d'huile étant observé macroscopiquement au-dessus de la couche d'émulsion restante, malgré une faible évolution du diamètre des gouttes résiduelles. Toutes ces émulsions ont également été formulées en présence de 0,1 M en NaCl et les mêmes résultats sont obtenus, l'ajout de sel ne changeant en rien le comportement en température de ces systèmes alors que les microgels sont agrégés à température supérieure à la VPTT (Figure 5.39).



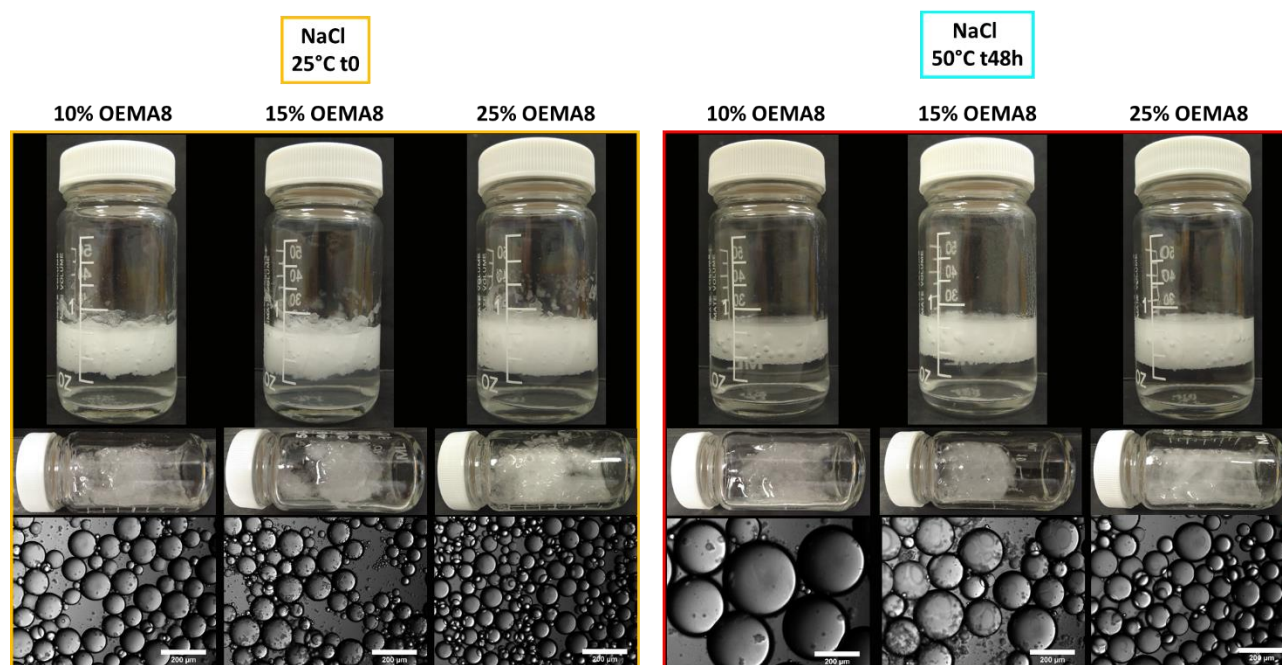
**Figure 5.37** : Images macroscopiques et clichés de microscopie optique (barre d'échelle : 200  $\mu\text{m}$ ) d'émulsions de dodécane dans l'eau stabilisées par des microgels de p(OEMA2-co-OEMA8) de différentes compositions prises à température ambiante à  $t_0$  et après 48h dans une étuve à 50°C (50°C  $t_{48h}$ ).



**Figure 5.38** : Images macroscopiques et clichés de microscopie optique (barre d'échelle : 200  $\mu\text{m}$ ) d'émulsions de dodécane dans l'eau stabilisées par des microgels de pOEMA de différentes compositions prises à température ambiante à  $t_0$  et après 48h dans une étuve à 50°C (50°C  $t_{48h}$ ).

Ainsi, le comportement en température des émulsions stabilisées par des microgels à base d'OEGMA semble contre-intuitif : les émulsions stabilisées avec les microgels issus d'un mélange de OEMA2 et OEMA8 qui possèdent des VPTT inférieures à la température choisie pour la déstabilisation (50°C) ne sont pas déstabilisées macroscopiquement même si le diamètre des

gouttes a bel et bien augmenté, alors que les émulsions formulées avec les microgels à base d'un seul monomère POEMA 4 ayant la plus haute VPTT démixent. On peut alors émettre l'hypothèse que la déstabilisation en température des émulsions est intrinsèquement liée à la nature et à la composition des microgels qui les stabilisent. En effet, on peut finalement imaginer que les émulsions stabilisées par des microgels à base d'OEMA2 et d'OEMA8 ne se déstabilisent pas en raison de la contribution au sein du microgel du polymère OEMA8 qui possède une LCST très élevée (92°C). Les émulsions stabilisées par des microgels issus d'un mélange d'OEMA8 et d'OEMA2 seraient donc plus résistantes en température que celles stabilisées par des microgels synthétisés à partir d'un seul monomère, et ce quelle que soit la déformabilité du microgel. Ces résultats posent ainsi de nouvelles questions sur la structure interne réelle de ces microgels, la répartition des chaînes pendantes selon leur composition et le lien pouvant exister entre ces paramètres et la stabilité des émulsions résultantes.



**Figure 5.39 :** Images macroscopiques et clichés de microscopie optique (barre d'échelle : 200 µm) d'émulsions de dodécane dans l'eau stabilisées par des microgels de  $p(\text{OEMA2-co-OEMA8})$  de différentes compositions prises en présence de NaCl à 0,1 M à température ambiante à  $t_0$  et après 48h dans une étuve à 50°C.

### 5.3.4 Discussion et conclusion

Cette étude a montré qu'il est possible de synthétiser par polymérisation radicalaire en dispersion des microgels thermosensibles biocompatibles présentant une large gamme de température de transition de phase à partir de monomères d'oligo-éthylène glycol. Plusieurs essais de synthèse ont permis de mettre au point les conditions opératoires (température, composition) nécessaires à l'obtention de ce type de microgels. Dans la même systématique que pour les

microgels de pNIPAM, les microgels à base d'OEGMA ont été caractérisés en détails par diverses méthodes afin de déterminer le lien existant entre leur morphologie, leurs propriétés en solution et aux interfaces et leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering. Dans la discussion qui suit, les propriétés de ces microgels seront comparées à celles des microgels de pNIPAM dans le but de vérifier ou non si les conclusions établies pour les microgels de pNIPAM s'appliquent aussi pour une nouvelle chimie de microgels.

Tout d'abord, la chimie des microgels et particulièrement leur composition, qu'ils s'agissent de microgels issus d'un mélange de deux monomères de longueur de chaîne pégylée différente ou issus d'un seul monomère OEMAn, influe fortement sur la déformabilité et l'hydrophilie des microgels et donc sur leurs propriétés en solution. Les mesures en DLS dans l'eau pure ont révélé l'existence d'une transition en température beaucoup plus douce et moins prononcée que pour les microgels de pNIPAM. Une température d'agrégation a toutefois pu être déterminée par ajout de sel dans la dispersion de microgels et a été utilisée pour définir la température de transition de phase (VPTT) de ces microgels. De plus, les mesures de taux de gonflement par DLS couplées aux observations par AFM et MET révèlent que les microgels possèdent une température de transition d'autant plus élevée et sont d'autant plus déformables que la composition en OEMA8 au sein du microgel augmente, soit en d'autres termes d'autant plus déformables que leur caractère hydrophile augmente. Les microgels comportant le moins d'OEMA8 présentent une structure sphérique et compacte qui laisse place à une morphologie beaucoup plus déformée avec un contour peu défini et parfois la présence de digitations lorsque que la proportion en OEMA8 augmente au sein du microgel. Pour une même composition en monomère, des microgels ont été synthétisés en diminuant le taux de réticulation de 2%mol à 1%mol. Il a été ainsi vérifié que tout comme pour les microgels de pNIPAM, le taux en réticulant influe sur la déformabilité, les microgels étant d'autant plus déformables que le taux de réticulation diminue. Toutefois, la structure fine des microgels à base d'OEGMA synthétisés ici reste encore à être déterminée précisément. Celle-ci est sûrement liée à la réactivité et à la répartition de chacun des monomères au sein du microgel ainsi qu'aux conditions de synthèse. Suivre le taux de conversion de chacun des réactifs lors de la polymérisation par RMN ou effectuer des analyses de diffusion des neutrons pourraient permettre d'en savoir plus sur la structure interne de ces microgels.

Concernant leurs propriétés aux interfaces, tout comme les microgels de pNIPAM, les microgels à base d'OEGMA sont capables de s'adsorber et de se déformer à des interfaces de type air/eau et huile/eau et sur des substrats solides de type silicium. Les cinétiques d'adsorption ont permis de mettre en évidence que selon la composition et la chimie du microgel, les valeurs seuils de tension et respectivement de pression atteintes ne sont pas les mêmes, ce qui pose une nouvelle fois la question de la structure fine du microgel. Même si, en accord avec ce qui a été observé pour les microgels de pNIPAM, la déformabilité influe sur les cinétiques d'adsorption, il a été montré que cette dernière ne semble pas être le seul paramètre responsable des différences de comportement

en adsorption. Le caractère hydrophile du microgel lié à sa composition ainsi que sa taille semblent également avoir un impact. D'autre part, les mesures d'élasticité dilatationnelle ont montré que la valeur maximale du module élastique atteinte est indépendante de la morphologie des microgels et de leurs compositions alors que ces paramètres s'avèrent avoir une influence sur la stabilité des émulsions. Ce résultat diffère de celui obtenu pour les microgels de pNIPAM pour lesquels une diminution du taux de réticulation et donc une augmentation de la déformabilité du microgel entraîne une augmentation de la valeur du module élastique. De plus, pour les microgels de pNIPAM, un même taux de couverture de 40% était obtenu quel que soit la déformabilité des microgels mais avec des élasticités dilatationnelles différentes selon le taux de réticulation. Ceci n'est pas le cas pour les microgels à base d'OEGMA pour lesquels des valeurs similaires d'élasticité dilatationnelle sont mesurées pour tous les types de microgels alors que les taux de couverture diffèrent selon la structure des microgels. Il semblerait ainsi que pour les microgels à base d'OEGMA l'élasticité dilatationnelle ne permettent pas non plus de sonder le lien existant avec la stabilité des émulsions.

De façon intéressante, les essais d'émulsification ont pour autant démontré que les microgels d'OEGMA sont capables de stabiliser des émulsions de Pickering de type huile-dans-eau sur de longues durées (au moins 4 mois). Les émulsions résultantes sont d'autant moins floculées que le caractère déformable du microgel augmente en accord avec ce qui a été observé précédemment dans les cas des microgels de pNIPAM. De plus, les émulsions sont d'autant plus stables cinétiquement à température ambiante que les microgels sont déformables. Cependant, l'étude de l'organisation des microgels à la surface de gouttes d'émulsions par Cryo-MEB ne permet pas de faire un lien direct entre la stabilité des émulsions et l'organisation des microgels. En effet, les émulsions les moins stables sont stabilisées par les microgels les moins déformables mais ces mêmes microgels sont pourtant ceux qui possèdent un arrangement hexagonal régulier à la surface des gouttes. Concernant le caractère stimuable des émulsions résultantes, des études de déstabilisation en température ont montré que les émulsions sont d'autant plus stimulables que la proportion en OEGMA au sein du microgel diminue (augmentation du diamètre des gouttes de l'émulsion). Néanmoins, à chaud, les émulsions stabilisées par les microgels ayant une VPTT inférieure à la température de déstabilisation (50°C) ne se déstabilisent pas macroscopiquement et présentent un effet filmogène sur la paroi, contrairement à celles stabilisées par le microgel pOEMA 4 dont les émulsions démixent alors que la VPTT du microgel est supérieure à 50°C. Cette nouvelle observation témoigne une nouvelle fois de l'influence de la composition, à savoir de la répartition des monomères ayant des LCST différentes au sein du microgel et la structure fine des microgels qui en résulte sur la stabilité des émulsions.

Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible de synthétiser des microgels thermosensibles de natures chimiques différentes, avec différentes températures de transition qui soient capables de stabiliser des émulsions de Pickering. Cependant,

en raison de la chimie choisie, ces microgels à base d'OEGMA forment des systèmes bien plus complexes qu'il n'y paraît et le lien entre leur structure et la stabilité des émulsions n'a pas encore été clairement établi. Toutefois, les microgels à base d'OEGMA sont des systèmes prometteurs qui offrent des alternatives aux microgels de pNIPAM de par leur température de transition de phase modulable et leur caractère biocompatible. Il pourrait être envisagé par exemple de développer une nouvelle synthèse en incorporant cette fois-ci un réticulant dégradable qui rendrait les microgels d'OEGMA thermosensibles, biocompatibles et biodégradables, ce qui s'avérerait intéressant pour des applications biomédicales par exemple.

## REFERENCES

1. Gil, E. and S. Hudson, *Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(12): p. 1173-1222.
2. Galaev, I.Y. and B. Mattiasson, *Smart polymers and what they could do in biotechnology and medicine*. Trends in Biotechnology, 1999. **17**(8): p. 335-340.
3. Hoffman, A.S. and P.S. Stayton, *Bioconjugates of smart polymers and proteins: synthesis and applications*. Macromolecular Symposia, 2004. **207**(1): p. 139-152.
4. Schild, H.G., *Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application*. Progress in Polymer Science, 1992. **17**(2): p. 163-249.
5. Dickinson, E., *Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams*. Food Hydrocolloids, 2017. **68**: p. 219-231.
6. Zhang, Y., H. Zhang, P. Liu, H. Sun, B.-G. Li, and W.-J. Wang, *Programming Hydrogen Production via Controllable Emulsification/Demulsification in a Switchable Oil–Water System*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(8): p. 7768-7776.
7. Vihola, H., A. Laukkanen, L. Valtola, H. Tenhu, and J. Hirvonen, *Cytotoxicity of thermosensitive polymers poly(N-isopropylacrylamide), poly(N-vinylcaprolactam) and amphiphilically modified poly(N-vinylcaprolactam)*. Biomaterials, 2005. **26**(16): p. 3055-64.
8. Kwok, M.H., J. Ambreen, and T. Ngai, *Correlating the effect of co-monomer content with responsiveness and interfacial activity of soft particles with stability of corresponding smart emulsions*. J Colloid Interface Sci, 2019. **546**: p. 293-302.
9. Brugger, B. and W. Richtering, *Emulsions Stabilized by Stimuli-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-co-Methacrylic Acid Polymers: Microgels versus Low Molecular Weight Polymers*. Langmuir, 2008. **24**(15): p. 7769-7777.
10. Massé, P., E. Sellier, V. Schmitt, and V. Ravaine, *Impact of Electrostatics on the Adsorption of Microgels at the Interface of Pickering Emulsions*. Langmuir, 2014. **30**(49): p. 14745-14756.
11. Lapeyre, V., I. Gosse, S. Chevreux, and V. Ravaine, *Monodispersed Glucose-Responsive Microgels Operating at Physiological Salinity*. Biomacromolecules, 2006. **7**(12): p. 3356-3363.
12. Ancla, C., V. Lapeyre, I. Gosse, B. Catargi, and V. Ravaine, *Designed Glucose-Responsive Microgels with Selective Shrinking Behavior*. Langmuir, 2011. **27**(20): p. 12693-12701.
13. Bull, S.D., M.G. Davidson, J.M.H. van den Elsen, J.S. Fossey, A.T.A. Jenkins, Y.-B. Jiang, Y. Kubo, F. Marken, K. Sakurai, J. Zhao, and T.D. James, *Exploiting the Reversible Covalent Bonding of Boronic Acids: Recognition, Sensing, and Assembly*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(2): p. 312-326.
14. Springsteen, G. and B. Wang, *A detailed examination of boronic acid–diol complexation*. Tetrahedron, 2002. **58**(26): p. 5291-5300.
15. Lorand, J.P. and J.O. Edwards, *Polyol Complexes and Structure of the Benzeneboronate Ion*. The Journal of Organic Chemistry, 1959. **24**(6): p. 769-774.
16. Ma, R. and L. Shi, *Phenylboronic acid-based glucose-responsive polymeric nanoparticles: synthesis and applications in drug delivery*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(5): p. 1503-1518.
17. Wu, Q., L. Wang, H. Yu, J. Wang, and Z. Chen, *Organization of Glucose-Responsive Systems and Their Properties*. Chemical Reviews, 2011. **111**(12): p. 7855-7875.
18. Chen, Q., M.R. Hill, W.L.A. Brooks, A. Zhu, B.S. Sumerlin, and Z. An, *Boronic Acid Linear Homopolymers as Effective Emulsifiers and Gelators*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(39): p. 21668-21672.
19. Guo, H., P. Liu, H. Li, C. Cheng, and Y. Gao, *Responsive Emulsions Stabilized by Amphiphilic Supramolecular Graft Copolymers Formed in Situ at the Oil–Water Interface*. Langmuir, 2018.



20. Guo, H., D. Yang, M. Yang, Y. Gao, Y. Liu, and H. Li, *Dual responsive Pickering emulsions stabilized by constructed core crosslinked polymer nanoparticles via reversible covalent bonds*. *Soft Matter*, 2016. **12**(48): p. 9683-9691.
21. Pelton, R.H. and P. Chibante, *Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide*. *Colloids and Surfaces*, 1986. **20**(3): p. 247-256.
22. Kataoka, K., H. Miyazaki, M. Bunya, T. Okano, and Y. Sakurai, *Totally Synthetic Polymer Gels Responding to External Glucose Concentration: Their Preparation and Application to On-Off Regulation of Insulin Release*. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(48): p. 12694-12695.
23. Hoare, T. and R. Pelton, *Engineering Glucose Swelling Responses in Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Microgels*. *Macromolecules*, 2007. **40**(3): p. 670-678.
24. Elshaarani, T., H. Yu, L. Wang, A. Zain ul, R.S. Ullah, M. Haroon, R.U. Khan, S. Fahad, A. Khan, A. Nazir, M. Usman, and K.-u.-R. Naveed, *Synthesis of hydrogel-bearing phenylboronic acid moieties and their applications in glucose sensing and insulin delivery*. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018. **6**(23): p. 3831-3854.
25. Matsumoto, A., S. Ikeda, A. Harada, and K. Kataoka, *Glucose-Responsive Polymer Bearing a Novel Phenylborate Derivative as a Glucose-Sensing Moiety Operating at Physiological pH Conditions*. *Biomacromolecules*, 2003. **4**(5): p. 1410-1416.
26. Ricka, J. and T. Tanaka, *Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory*. *Macromolecules*, 1984. **17**(12): p. 2916-2921.
27. Denisov, S.A., F. Pinaud, M. Chambaud, V. Lapeyre, B. Catargi, N. Sojic, N.D. McClenaghan, and V. Ravaine, *Saccharide-induced modulation of photoluminescence lifetime in microgels*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. **18**(25): p. 16812-16821.
28. Hall, D.G., *Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications*, in *Boronic Acids*. p. 1-99.
29. Lapeyre, V., C. Ancla, B. Catargi, and V. Ravaine, *Glucose-responsive microgels with a core-shell structure*. *J Colloid Interface Sci*, 2008. **327**(2): p. 316-23.
30. Destribats, M., V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Origin and Control of Adhesion between Emulsion Drops Stabilized by Thermally Sensitive Soft Colloidal Particles*. *Langmuir*, 2012. **28**(8): p. 3744-3755.
31. Destribats, M., M. Eyharts, V. Lapeyre, E. Sellier, I. Varga, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Impact of pNIPAM Microgel Size on Its Ability To Stabilize Pickering Emulsions*. *Langmuir*, 2014. **30**(7): p. 1768-1777.
32. Wu, Y., S. Wiese, A. Balaceanu, W. Richtering, and A. Pich, *Behavior of Temperature-Responsive Copolymer Microgels at the Oil/Water Interface*. *Langmuir*, 2014. **30**(26): p. 7660-7669.
33. Reculosa, S., R. Perrier-Cornet, B. Agricole, V. Héroguez, T. Buffeteau, and S. Ravaine, *Langmuir-Blodgett films of micron-sized organic and inorganic colloids*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(48): p. 6385-6390.
34. Pinaud, F., K. Geisel, P. Masse, B. Catargi, L. Isa, W. Richtering, V. Ravaine, and V. Schmitt, *Adsorption of microgels at an oil-water interface: correlation between packing and 2D elasticity*. *Soft Matter*, 2014. **10**(36): p. 6963-6974.
35. Rey, M., M.Á. Fernández-Rodríguez, M. Steinacher, L. Scheidegger, K. Geisel, W. Richtering, T.M. Squires, and L. Isa, *Isostructural solid-solid phase transition in monolayers of soft core-shell particles at fluid interfaces: structure and mechanics*. *Soft Matter*, 2016. **12**(15): p. 3545-3557.
36. Imaz, A. and J. Forcada, *N-vinylcaprolactam-based microgels for biomedical applications*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010. **48**(5): p. 1173-1181.

37. Ramos, J., A. Imaz, and J. Forcada, *Temperature-sensitive nanogels: poly(N-vinylcaprolactam) versus poly(N-isopropylacrylamide)*. *Polymer Chemistry*, 2012. **3**(4): p. 852-856.
38. Vihola, H., A. Laukkanen, J. Hirvonen, and H. Tenhu, *Binding and release of drugs into and from thermosensitive poly(N-vinyl caprolactam) nanoparticles*. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2002. **16**(1): p. 69-74.
39. Imaz, A. and J. Forcada, *Synthesis strategies to incorporate acrylic acid into N-vinylcaprolactam-based microgels*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011. **49**(14): p. 3218-3227.
40. Wang, Y., J. Nie, B. Chang, Y. Sun, and W. Yang, *Poly(vinylcaprolactam)-Based Biodegradable Multiresponsive Microgels for Drug Delivery*. *Biomacromolecules*, 2013. **14**(9): p. 3034-3046.
41. Imaz, A., J.I. Miranda, J. Ramos, and J. Forcada, *Evidences of a hydrolysis process in the synthesis of N-vinylcaprolactam-based microgels*. *European Polymer Journal*, 2008. **44**(12): p. 4002-4011.
42. Duncan, R., *The dawning era of polymer therapeutics*. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2003. **2**(5): p. 347-360.
43. Badi, N., *Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems*. *Progress in Polymer Science*, 2017. **66**: p. 54-79.
44. Lutz, J.-F. and A. Hoth, *Preparation of Ideal PEG Analogues with a Tunable Thermosensitivity by Controlled Radical Copolymerization of 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl Methacrylate and Oligo(ethylene glycol) Methacrylate*. *Macromolecules*, 2006. **39**(2): p. 893-896.
45. Tasaki, K., *Poly(oxyethylene)-Water Interactions: A Molecular Dynamics Study*. *Journal of the American Chemical Society*, 1996. **118**(35): p. 8459-8469.
46. Israelachvili, J., *The different faces of poly(ethylene glycol)*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1997. **94**(16): p. 8378-8379.
47. Lutz, J.-F., K. Weichenhan, Ö. Akdemir, and A. Hoth, *About the Phase Transitions in Aqueous Solutions of Thermoresponsive Copolymers and Hydrogels Based on 2-(2-methoxyethoxy)ethyl Methacrylate and Oligo(ethylene glycol) Methacrylate*. *Macromolecules*, 2007. **40**(7): p. 2503-2508.
48. Maeda, Y., T. Kubota, H. Yamauchi, T. Nakaji, and H. Kitano, *Hydration Changes of Poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl Methacrylate) during Thermosensitive Phase Separation in Water*. *Langmuir*, 2007. **23**(22): p. 11259-11265.
49. Lutz, J.F., *Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008. **46**(11): p. 3459-3470.
50. Lutz, J.-F., Ö. Akdemir, and A. Hoth, *Point by Point Comparison of Two Thermosensitive Polymers Exhibiting a Similar LCST: Is the Age of Poly(NIPAM) Over?* *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(40): p. 13046-13047.
51. Wang, X., X. Qiu, and C. Wu, *Comparison of the Coil-to-Globule and the Globule-to-Coil Transitions of a Single Poly(N-isopropylacrylamide) Homopolymer Chain in Water*. *Macromolecules*, 1998. **31**(9): p. 2972-2976.
52. Lutz, J.-F., *Thermo-Switchable Materials Prepared Using the OEGMA-Platform*. *Advanced Materials*, 2011. **23**(19): p. 2237-2243.
53. Cai, T., M. Marquez, and Z. Hu, *Monodisperse Thermoresponsive Microgels of Poly(ethylene glycol) Analogue-Based Biopolymers*. *Langmuir*, 2007. **23**(17): p. 8663-8666.
54. Chi, C., T. Cai, and Z. Hu, *Oligo(ethylene glycol)-Based Thermoresponsive Core-Shell Microgels*. *Langmuir*, 2009. **25**(6): p. 3814-3819.

55. Cai, T., P.D. Hu, M. Sun, J. Zhou, Y.T. Tsai, D. Baker, and L. Tang, *Novel thermogelling dispersions of polymer nanoparticles for controlled protein release*. *Nanomedicine*, 2012. **8**(8): p. 1301-8.
56. Zhou, T., W. Wu, and S. Zhou, *Engineering oligo(ethylene glycol)-based thermosensitive microgels for drug delivery applications*. *Polymer*, 2010. **51**(17): p. 3926-3933.
57. Boularas, M., E. Deniau-Lejeune, V. Alard, J.-F. Tranchant, L. Billon, and M. Save, *Dual stimuli-responsive oligo(ethylene glycol)-based microgels: insight into the role of internal structure in volume phase transitions and loading of magnetic nanoparticles to design stable thermoresponsive hybrid microgels*. *Polymer Chemistry*, 2016. **7**(2): p. 350-363.
58. Aguirre, G., E. Deniau, A. Brulet, K. Chougrani, V. Alard, and L. Billon, *Versatile oligo(ethylene glycol)-based biocompatible microgels for loading/release of active bio(macro)molecules*. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2019. **175**: p. 445-453.
59. Hou, L. and P. Wu, *Microgels with Linear Thermosensitivity in a Wide Temperature Range*. *Macromolecules*, 2016. **49**(16): p. 6095-6100.
60. Gawlitza, K., A. Radulescu, R. von Klitzing, and S. Wellert, *On the structure of biocompatible, thermoresponsive poly(ethylene glycol) microgels*. *Polymer*, 2014. **55**(26): p. 6717-6724.
61. Wellert, S., A. Radulescu, A. Carl, R.v. Klitzing, and K. Gawlitza, *Evolution of Size and Structure during the Polymerization Process: A SANS Study on EG-Based Microgels*. *Macromolecules*, 2015. **48**(14): p. 4901-4909.
62. Orakdogan, N. and B. Sanay, *Tailoring the physico-chemical properties and elasticity of poly(hydroxy-functional methacrylate)-based cationically charged gel beads: Combined hydrophobicity and mechanical durability through frozen droplets*. *European Polymer Journal*, 2017. **96**: p. 134-144.
63. Ma, L., H. Tang, and P. Wu, *Volume Phase Transition Mechanism of Poly[di(ethylene glycol)ethyl ether acrylate]-Based Microgels Involving a Thermosensitive Poly(ionic liquid)*. *Langmuir*, 2017. **33**(43): p. 12326-12335.
64. Liu, G., Q. Qiu, and Z. An, *Development of thermosensitive copolymers of poly(2-methoxyethyl acrylate-co-poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate) and their nanogels synthesized by RAFT dispersion polymerization in water*. *Polymer Chemistry*, 2012. **3**(2): p. 504-513.
65. Wellert, S., D. Kesal, S. Schön, R. von Klitzing, and K. Gawlitza, *Ethylene Glycol-Based Microgels at Solid Surfaces: Swelling Behavior and Control of Particle Number Density*. *Langmuir*, 2015. **31**(7): p. 2202-2210.
66. Daly, E. and B.R. Saunders, *A Study of the Effect of Electrolyte on the Swelling and Stability of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions*. *Langmuir*, 2000. **16**(13): p. 5546-5552.
67. Snowden, M.J. and B. Vincent, *The temperature-controlled flocculation of crosslinked latex particles*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992(16): p. 1103-1105.
68. Noskov, B.A., A.V. Akentiev, A.Y. Bilibin, I.M. Zorin, and R. Miller, *Dilational surface viscoelasticity of polymer solutions*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003. **104**(1-3): p. 245-271.

---

**CONCLUSION**

**GENERALE**

---

Dans ce manuscrit, nous avons pu mettre en évidence le rôle majeur de la structure des microgels de pNIPAM (taille, réticulation, charge) sur leur adsorption, leur organisation à des interfaces modèles, sur les propriétés mécaniques des interfaces et les propriétés des émulsions résultantes en termes de stabilité cinétique et mécanique et de propriétés d'écoulement. Pour cela, de nombreuses techniques de caractérisation des interfaces ont été utilisées permettant de comparer le comportement spontané et sous compression des microgels à des interfaces modèles dans le but de le relier à ce qui est observé dans les émulsions de Pickering et de mieux comprendre le mécanisme qui régit leur stabilité.

En accord avec des études antérieures, il a été mis en évidence que quelle que soit leur structure, les microgels de pNIPAM sont capables de s'adsorber de manière spontanée et irréversible à des interfaces liquides. Cette adsorption est d'autant plus favorisée que les microgels sont peu réticulés (plus déformables) ou que la concentration en microgels est importante. Les cinétiques d'adsorption révèlent l'existence d'une concentration critique au-dessus de laquelle les microgels s'adsorbent spontanément. De manière générale, nous avons montré que les propriétés d'adsorption des microgels de pNIPAM (quelle que soit leur structure) diffèrent de celles d'autres systèmes tels que les protéines, les polyélectrolytes ou les polymères en étoiles. Une même valeur de tension ou de façon équivalente de pression de surface est atteinte quelles que soient les conditions d'adsorption. Ce phénomène est une conséquence de la présence de groupements adsorbables dans les microgels synthétisés. La diminution de la tension de surface résulte de l'adsorption d'entités hydrophobes présentes au sein des microgels. Cette adsorption est coopérative et irréversible, elle n'est pas gouvernée par la diffusion. De plus, elle est favorisée par la présence d'une écorce plus importante.

Des mesures en compression (isothermes de Langmuir) couplées à une visualisation AFM des dépôts de films de microgels transférés sur un substrat solide en silicium ont permis de connaître l'organisation exacte des microgels pour une pression de surface donnée. Les microgels sont capables de se déformer à l'interface air/eau en adoptant une conformation en monocouche selon un arrangement hexagonal compact dont le paramètre de maille ( $d_{cc}$ ) diminue quand la compression augmente. Aux faibles pressions, la conformation des microgels est très étendue et aplatie, puis à des pressions supérieures, l'arrangement devient plus compact avec une monocouche d'épaisseur qui augmente avec la compression. La déformabilité a un rôle important. Aux faibles compressions, les microgels sont d'autant plus étendus qu'ils sont faiblement réticulés. Pour de plus fortes compressions, les microgels les moins réticulés forment une monocouche organisée selon un réseau régulier hexagonal compact quel que soit l'état de compression. Les microgels les plus réticulés présentent tout au long du plateau une coexistence de phase entre deux réseaux hexagonaux à deux paramètres de maille différents. De même, la compressibilité des microgels peut être modulée selon leur taille. Pour un même taux de réticulation, les microgels plus petits possèdent une structure plus homogène (gradient de réticulation plus faible) et sont

capables de subir des compressions sur de plus grandes distances (comparées à leur diamètre hydrodynamique en solution), tout en conservant un arrangement hexagonal régulier. Ainsi, la structure et particulièrement la morphologie des microgels sont des paramètres clés qui affectent considérablement l'arrangement des microgels aux interfaces liquides.

De manière à quantifier l'élasticité de surface que les microgels confèrent à l'interface, les propriétés mécaniques d'interfaces modèles ont été étudiées par différentes techniques de rhéologie interfaciale. Le comportement élastique des microgels adsorbés à l'interface air/eau a été établi en fonction de la pression de surface et donc de la conformation des microgels. Peu importe la méthode utilisée, le module élastique adopte une allure de courbe non monotone passant par un maximum d'élasticité avant de diminuer. Ce comportement est une conséquence directe de la structure particulière des microgels à savoir un cœur dense et rigide entouré d'une écorce déformable constituée de chaînes pendantes. La présence d'un maximum d'élasticité s'explique par un changement de conformation des segments hydrophobes de microgels de pNIPAM constituant l'écorce, passant d'une région proximale (surface de la couche de polymères) à une région dite distale. Il a été montré que le module élastique est d'autant plus faible que le taux en réticulant au sein de la particule augmente. Ceci s'explique par le fait que plus les microgels sont réticulés, plus la contribution élastique des chaînes constituant l'écorce est faible, diminuant ainsi la valeur du module élastique. Des études complémentaires de rhéologie en volume de type *start up flow*, dans le régime de *jamming* [1, 2], sont envisagées afin d'identifier la présence et le rôle des enchevêtrements (chaînes constituant l'écorce et capables d'interagir avec les chaînes des microgels voisins) sur les propriétés mécaniques de dispersion concentrées de microgels à différents taux de réticulation.

En plus du rôle de la déformabilité, l'effet de la contribution électrostatique sur le comportement des microgels chargés de pNIPAM-AA aux interfaces a pu être étudié. Concernant leur adsorption spontanée, la concentration critique à laquelle les microgels chargés s'adsorbent est plus importante que pour les neutres, la présence de charges ralentissant les cinétiques d'adsorption des microgels, en raison de l'existence d'une barrière électrostatique qui s'oppose à l'adsorption. En compression, la présence de co-monomères chargés d'acide acrylique n'a aucune influence sur l'arrangement des microgels à l'interface ce qui mène à une même valeur maximale d'élasticité de compression et ce quel que soit le pH ou la force ionique. Ces résultats sont en contradiction apparente avec ce qui est observé à l'aide de la gouttes pendante subissant des oscillations : les modules élastiques dilatationnels obtenus sont d'autant plus grands que les microgels ne sont pas protonés (à pH 3 ou  $10^{-2}$  M en NaCl) mais nous souhaitons rester prudents car les mesures en rhéologie dilatationnelle sont effectuées en régime non stationnaire. En estimant grossièrement la portée des interactions électrostatiques à travers la longueur de Debye et en la comparant avec la distance centre-à-centre entre microgels, nous proposons que l'absence d'effet de l'électrostatique sur les isothermes de compression des microgels chargés pourrait provenir

d'un auto-écranage des particules, comme ce qui a été observé sur les cinétiques d'adsorption. Cependant, les phénomènes qui régissent le comportement des microgels chargés aux interfaces modèles et la stabilité des émulsions résultantes ne sont pas encore totalement établis. Une précédente étude de Massé *et al.* a montré que quels que soit le pH ou la force ionique, les microgels pNIPAM-AA s'organisent de la même manière à la surface des gouttes avec une même  $d_{cc}$  égale à celle obtenue pour des microgels de pNIPAM neutres. Or, alors que les émulsions formulées à pH 6 et à  $10^{-2}$  M en NaCl avec des microgels chargés sont stables, les émulsions fabriquées à pH 3 ne le sont pas. Il semblerait ainsi que le pH et le sel ne jouent pas un rôle équivalent sur la stabilité des émulsions ce qui complique l'étude de ces microgels chargés. Il serait intéressant de poursuivre les études de rhéologie de cisaillement à pression fixée en étudiant l'effet des interactions électrostatiques (pH, force ionique) sur les propriétés mécaniques des interfaces recouvertes de microgels de pNIPAM-AA.

Connaissant le rôle de la déformabilité des microgels sur leur arrangement aux interfaces, une étude en stabilité, à la fois cinétique et mécanique, a permis de mettre en évidence le lien existant entre conformation et propriétés macroscopiques des émulsions. Les émulsions sont d'autant plus stables et résistantes mécaniquement qu'elles sont peu floculées *i.e.* que les microgels sont faiblement réticulés ou de plus petite taille. Diminuer la taille des microgels permet d'obtenir une conformation dense et compacte des microgels à la surface des gouttes, ce qui défavorise le pontage entre gouttes voisines et permet aux émulsions de s'écouler. A l'effet de la structure des microgels s'ajoute le rôle des procédés de formulation. L'état de flocculation des émulsions, et donc leur résistance mécanique, peut être modulé selon les voies d'émulsification utilisées. Nous avons montré qu'une homogénéisation à haute pression améliore l'état de dispersion des gouttes. Des études complémentaires en Cryo-MEB ou en coalescence limitée mériteraient d'être effectuées afin de connaître le réel arrangement des microgels à la surface des gouttes lorsque cette technique d'émulsification est employée.

Toutes ces études aux interfaces modèles (air/eau et huile/eau) combinées à des visualisations directes de la surface de gouttes d'émulsions par Cryo-MEB permettent d'émettre une hypothèse sur le phénomène de coalescence limitée observée dans les émulsions. Il semblerait que le paramètre de maille ( $d_{cc}$ ) qui résulte du moment où la coalescence limitée s'arrête, ne soit pas gouverné par la déformabilité des microgels puisque cette distance est la même quel que soit le taux de réticulation mais l'arrangement des microgels aux interfaces n'est pas exactement le même puisque selon les microgels cette distance ne correspond pas à la même déformation des microgels, ni à la même élasticité de l'interface ni à la même pression. En effet, les valeurs maximales d'élasticité de surface déterminées en rhéologie interfaciale ne correspondent pas aux distances observées dans les émulsions, ce qui laisse penser que la coalescence n'est pas non plus limitée par une élasticité de compression minimale à atteindre pour stabiliser durablement l'émulsion. Fort de ces résultats, la question de la contribution de la 3<sup>ème</sup> dimension, à savoir la

contribution des chaînes capables de protubérer dans la phase aqueuse (sous-phase dans les expériences de Langmuir ou phase continue dans les émulsions), se pose. La coalescence serait-elle en réalité limitée par une épaisseur minimale à atteindre pour stabiliser efficacement l'émulsion ? Des mesures de hauteur de film effectuées par AFM en milieu liquide pourraient permettre de vérifier cette hypothèse. Il pourrait être également intéressant de déterminer l'élasticité de surface des émulsions en effectuant par exemple des études de résistance des émulsions à des compressions par centrifugation croissantes.

Enfin, grâce au développement de nouveaux microgels, une généralisation des concepts établis avec les microgels de pNIPAM a pu être établie en vue de diversifier le champ des applications. Dans un premier temps, le rôle de la fonctionnalisation et particulièrement de l'ajout d'un groupement hydrophobe aromatique a été étudié. La fonctionnalisation de microgels thermosensibles par des groupements acides phénylboroniques apporte de l'hydrophobie à la structure du polymère qui devient plus hydrophile par ajout de sucre. Ceci permet à ces microgels de se comporter comme des microgels plus réticulés aux interfaces liquides en absence de sucre, comparés à leurs analogues non fonctionnalisés. Il en résulte une adsorption plus lente aux interfaces et les isothermes de compression sont similaires à ceux observés pour des sphères dures. Une nouvelle fois, le lien entre la rigidité des particules et les propriétés macroscopiques des émulsions a été mis en évidence : en absence de sucre, les émulsions sont fragiles, floculées et se déstabilisent sous la moindre agitation mécanique. A l'inverse, l'ajout de sucre est un moyen de moduler l'équilibre hydrophile/l'hydrophobe du microgel, en rendant la particule plus hydrophile et plus déformable ce qui conduit à des émulsions stables d'un point de vue cinétique et qui s'écoulent. En parallèle de cette étude, des microgels biocompatibles à base de dérivés pégylés, avec des natures chimiques et des températures de transition différentes, capables de stabiliser des émulsions de Pickering ont été synthétisés. Cependant, en raison de la chimie choisie, ces microgels à base d'OEGMA forment des systèmes bien plus complexes qu'il n'y paraît et le lien entre leur structure et la stabilité des émulsions n'a pas encore été clairement établi. L'étude de ces systèmes a notamment permis de mettre en évidence que la stabilité mécanique et la stabilité thermique des émulsions ne semblent pas être régies par les mêmes paramètres. Pour conclure, ces nouveaux systèmes biocompatibles ou sensibles à un autre stimulus que la température, ouvrent la voie vers des alternatives aux microgels de pNIPAM et vers le développement de nouvelles émulsions sensibles à un stimulus et pouvant donc être déstabilisés à la demande.

Afin d'approfondir les concepts établis avec les microgels de pNIPAM, l'étude de la chimie des microgels peut être un levier intéressant. Jusqu'à présent, les microgels de pNIPAM étudiés sont synthétisés par une polymérisation en dispersion en batch ce qui conduit à leur structure de type « cœur-écorce ». En modifiant le procédé de synthèse, par exemple par une synthèse en semi-batch ou en alimentant au fur et à mesure (régime affamé), il serait possible d'obtenir des microgels beaucoup plus homogènes, comme c'est le cas avec des microgels de petite taille. L'étude des



cinétiques d'adsorption, des propriétés mécaniques des interfaces combinée à une étude des propriétés des émulsions résultantes (stabilité, floculation) nous permettrait peut-être d'accroître les propriétés de nos systèmes. De même, l'étude de nouvelles particules tels que les microgels de POEMA à base de dérivés pégylés pose de réelles questions au sujet de la stabilité des émulsions aussi bien mécanique que thermique. Une meilleure connaissance de la structure de ces microgels, par un suivi de la conversion des monomères lors de la synthèse par RMN ou à l'aide de mesures de potentiel zêta en température ou encore par une analyse de diffusion du rayonnement (RX, neutrons), nous permettrait de différencier les microgels conduisant à une déstabilisation des émulsions de ceux qui ne la déclenchent pas. Une compréhension fine de tous ces systèmes ouvrirait la voie vers le développement d'émulsions aux propriétés modulables selon le type de microgel ou le procédé d'émulsification utilisés. Le caractère stabilisation/déstabilisation à la demande des émulsions pourrait par exemple être mis à profit pour l'encapsulation et la délivrance d'espèces cosmétiques, pharmaceutiques ou encore de parfumerie.

## REFERENCES

1. Khabaz, F., T. Liu, M. Cloitre, and R.T. Bonnecaze, *Shear-induced ordering and crystallization of jammed suspensions of soft particles glasses*. *Physical Review Fluids*, 2017. **2**(9): p. 093301.
2. Khabaz, F., M. Cloitre, and R.T. Bonnecaze, *Structural state diagram of concentrated suspensions of jammed soft particles in oscillatory shear flow*. *Physical Review Fluids*, 2018. **3**(3): p. 033301.

## Résumé

Les microgels sont des particules colloïdales polymères faiblement réticulées, capables de se gonfler d'un solvant, de se déformer et de s'adsorber à des interfaces liquides. Parmi eux, les microgels de poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM) sont thermosensibles et présentent une contraction en volume lorsque la température est supérieure à la température de transition de phase volumique, notée VPTT. De précédents travaux ont montré leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering : les émulsions peuvent être stables à des températures inférieures à la VPTT et être déstabilisées sur demande au-dessus de celle-ci. Afin d'approfondir la compréhension du mécanisme de stabilisation des émulsions, nous discutons le rôle de la structure des microgels sur leur adsorption, leur organisation à des interfaces modèles, les propriétés mécaniques des interfaces et les propriétés des émulsions résultantes en terme de stabilité (cinétique, mécanique) et de propriétés d'écoulement. Le rôle de la réticulation, de la présence de charges et de la taille est étudié pour le modèle du pNIPAM. Nous démontrons le lien existant entre conformation et propriétés macroscopiques des émulsions. En prenant en considération à la fois la structure des microgels et les procédés de formulation (voies d'émulsification), des émulsions avec des propriétés rhéologiques et des états de floculation variés peuvent être obtenues. Fort de ces connaissances, les concepts établis à l'aide des microgels de pNIPAM seront généralisés à d'autres familles de microgels, d'une part des systèmes biocompatibles avec des dérivés comportant des chaînes pendantes oligo(éthylène oxyde), d'autre part des microgels sensibles à des stimuli biologiques tels que la reconnaissance de sucre.

**Mots clés :** Emulsions de Pickering, Microgels, Interfaces, Stimulus, Stabilisation/Déstabilisation

---

## Abstract

Microgels are soft and deformable colloidal particles that are swollen by a solvent and display the ability to deform and adsorb at liquid interfaces. The poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM) microgels are thermo-sensitive and exhibit a volume contraction when the temperature is raised above the volume phase transition temperature (VPTT). These particles have shown high potential as Pickering emulsions stabilizers: emulsions could be stable at ambient temperature, below the VPTT and destabilize on-demand above it. To get insight into understanding of the emulsion stabilization mechanism, we systematically discuss the relation between the microgel structure, their adsorption, their organization at model interfaces, the viscoelastic behavior of the interface and the resulting emulsions properties in terms of stability and flow behavior. In the present work, using pNIPAM as model microgels, we investigate the effect of their cross-linking density, their size and their charge density. Varying the microgels structures and the formulation conditions (emulsification process), we could control the emulsions flocculation state and rheological behavior. Based on this knowledge, we propose to synthesize new biocompatible microgels as emulsion stabilizers. Using ligand-modified microgels sucrose-sensitive emulsions may be obtained, enlarging the possible application domains.

**Keywords :** Pickering emulsions, Microgels, Interfaces, Deformable particles, Stabilisation