



HAL
open science

Structure et propriétés d'hydrogels à base de polyélectrolytes cationiques de type ionène et de nano-plaquettes d'argile

Claire Hotton

► **To cite this version:**

Claire Hotton. Structure et propriétés d'hydrogels à base de polyélectrolytes cationiques de type ionène et de nano-plaquettes d'argile. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS050 . tel-03665791

HAL Id: tel-03665791

<https://theses.hal.science/tel-03665791>

Submitted on 12 May 2022

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

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



Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de

Docteur de Sorbonne Université

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Structure et propriétés d'hydrogels à base de polyélectrolytes cationiques de type ionène et de nano-plaquettes d'argile

Claire HOTTON

Directrice de thèse : Dr. Natalie Malikova

Thèse soutenue le 29 mars 2022

Devant un jury composé de :

Pr. Christophe Chassenieux

Rapporteur

Pr. Regine von Klitzing

Rapportrice

Dr. Erwan Paineau

Examineur

Pr. Dominique Hourdet

Examineur

Dr. Guylaine Ducouret

Membre invité

Dr. Juliette Sirieix-Plénet

Co-encadrante

Dr. Natalie Malikova

Directrice de thèse

Remerciements

Par ces quelques mots je souhaite tout d'abord remercier les personnes ayant participé à ce projet de thèse, celles avec qui j'ai travaillé et collaboré et enfin celles avec qui j'ai partagé mon quotidien durant ces années de thèse.

Je tiens à remercier Dominique Hourdet pour avoir accepté de présider ce jury de thèse et pour avoir examiné ce travail de thèse. Je tiens également à remercier Christophe Chassenieux et Regine von Klitzing d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour leurs remarques constructives. Je remercie également Erwan Paineau d'avoir accepté d'examiner cette thèse et pour l'intérêt qu'il a montré pour ce travail.

Un grand merci au laboratoire PHENIX ainsi qu'à l'équipe MEM de m'avoir accueillie pour effectuer ces années de thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement ma directrice de thèse Natalie Malikova pour m'avoir fait confiance pour ce travail, pour ton précieux soutien et tous tes conseils. Merci à Juliette Sirieix-Plénet pour avoir co-encadré ce travail et plus particulièrement pour ton aide précieuse lors des synthèses organiques. Je remercie également Laurent Michot pour avoir participé à ce travail de thèse et pour tous ces précieux conseils et remarques. Plus particulièrement, tous les trois vous m'avez fait découvrir les expériences sur grands instruments pour lesquelles j'ai développé une véritable passion et je vous remercie pour ça. Un grand merci à Guylaine Ducouret pour m'avoir initié à la rhéologie au laboratoire SIMM, pour ta grande aide et pour ta participation active dans ce projet de thèse. Je tiens également à remercier Anne-Laure Rollet pour son aide précieuse sur les expériences de relaxométrie et pour l'enthousiasme qu'elle a mis à m'enseigner cette technique.

Merci à Pierre Levitz pour son aide au cours des expériences sur grands instruments et pour ces précieux conseils. Je remercie Thomas Bizien pour sa présence et son aide lors des nombreuses expériences de diffusion de rayons X aux petits angles que j'ai effectué pendant cette thèse au Synchrotron Soleil. Merci à Alexis Chennevière et à Lionel Porcar pour leur aide et leur participation au cours des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles respectivement au LLB et à l'ILL.

Merci à Clément Guibert pour son aide sur le run de Rhéo-SAXS, les discussions scientifiques et les pauses thés. Merci à Guillaume Mériguet et à Emmanuelle Dubois pour ces discussions scientifiques enrichissantes.

Je souhaite également remercier Aude Michel Tourgis, Delphine Talbot et Amandine Anfry pour leur aide sur des manip ou à la recherche de matériel.

Merci aux différentes stagiaires Sarah, Sarah, Laura et Claire que j'ai pu encadrer et qui ont su s'intéresser et travailler sur des projets reliés à cette thèse.

Je souhaite remercier Marie Jardat pour sa bonne humeur contagieuse au sein du couloir, les permanents ayant participé à la bonne ambiance lors des déjeuners dans la cuisine ainsi que ceux avec qui j'ai pu discuter entre deux manip. Je remercie également les non permanents avec qui j'ai passé ces années de thèse entre discussions scientifiques et discussions au bar : Jesse, Sébastien, Mesut, Roxanne, Anthony, Alexandros, Dominika, Thiago Jeanne, Camille, Loic, Minh-thé, Sirine, Alice, Sivagen, Enzo, Mathilde, Stella, Jean-Baptiste, Imane, Etienne, Simone, Agathe, Antonio, Giovanni, Sarrah, Cynara, Ali, Tzu-Yao, Ousmane, Pierre. Un merci tout particulier à mes deux italiennes préférées Laura et Alessandra sans qui cette thèse n'aurait pas pu être la même.

Enfin un grand merci à ma famille, mes amis et Enzo pour m'avoir soutenue durant ces années de thèse.

Sommaire

Introduction	9
Références	12
Chapitre 1 : Généralités.....	16
Sommaire	16
Liste des figures	17
Liste des tableaux	18
I. Les hydrogels physiques de polymères.....	19
I.1. Définition	19
I.2. Les différents types d'interactions physiques	19
I.3. La transition sol-gel	24
I.4. Structure des hydrogels physiques de polymères	25
I.5. Les hydrogels hybrides	29
II. Les polyélectrolytes.....	35
II.1. Définition.....	35
II.2. Solvatation et conformation de la chaîne de polyélectrolyte.....	35
II.3. Condensation des contre-ions sur la chaîne.....	36
II.4. Longueur de Debye et longueur de persistance.....	38
II.5. Régimes en concentration.....	39
II.6. Le cas des polyélectrolytes hydrophobes	43
II.7. Le cas des polyélectrolytes associatifs	45
II.8. Les ionènes	46
II.9. Effet spécifique des contre-ions	49
III. Les argiles	50
III.1. Structure des argiles	50
III.2. Les smectites T-O-T dioctaédriques	53
III.3. Smectites T-O-T dioctaédriques en suspension dans l'eau.....	55
Références	62
Chapitre 2 : Matériaux et techniques de caractérisation	71
Sommaire	71
Liste des figures	72
Liste des tableaux	72
I. Matériaux	73
I.1. Hydrogel de ionènes modifiés	73
I.2. Les argiles	79
II. Techniques de caractérisation.....	83
II.1. Diffusion aux petits angles	83
II.2. Rhéologie.....	95
Références	99
Chapitre 3 : Structure et propriétés rhéologiques des gels de ionènes modifiés : effet spécifique des contre-ions	102
Liste des figures	102
Liste des tableaux	104
I. Conditions expérimentales.....	105
I.1. Échange de contre-ions	105

I.2. Mesures UV-visible	105
I.3. Mesures rhéologiques et de viscosité.....	106
I.4. Mesures de SAXS et de SANS	106
II. Caractéristiques du 6-Cl ionène modifié	107
II.1. Comportement en régime dilué et semi-dilué.....	107
II.2. Mécanismes de gélification	110
III. Structure et propriétés rhéologiques des hydrogels de ionènes modifiés : effet spécifique des contre-ions.....	112
III.1. Comportement rhéologique en fonction des contre-ions	112
III.2. Etude de la structure en fonction des contre-ions	118
III.3. Effet de l'ajout de sel	131
Conclusion.....	134
Références	136
Chapitre 4 : Structure de plaquettes d'argile au sein de gels de ionènes modifiés	140
Liste des figures	140
Liste des tableaux	141
I. Caractérisation de la structure des plaquettes d'argile au sein du gel.....	142
I.1. Conditions expérimentales.....	143
I.2. Organisation des plaquettes d'argile au sein du gel.....	143
I.3. Effet de la concentration en 6-Cl ionène modifié et de la fraction volumique en argile	144
I.4. Effet du rapport c^+/c^- sur le degré d'organisation	148
I.5. Influence de la nature de l'argile dans le degré d'organisation	152
I.6. Influence du contre-ion	154
II. Etude de la structure du réseau du gel en présence de plaquettes d'argile.....	155
II.1. Conditions expérimentales	156
II.2. Etude de la structure du gel	156
II.3. Transition sol-gel : effet en température.....	159
III. Propriétés rhéologiques	161
Conclusion.....	165
Annexes	166
Références	172
Chapitre 5 : Orientation sous cisaillement des plaquettes d'argile au sein de gels de ionènes modifiés	175
Liste des figures	175
Liste des tableaux.....	176
I. Conditions expérimentales.....	177
I.1. Mesures de rhéologie	177
I.2. Mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles in-situ : dispositif rhéo-SAXS	178
II. Comportement rhéologique	183
III. Orientation des plaquettes d'argile au sein du gel.....	186
Conclusion.....	193
Références	194
Annexes	195
Chapitre 6 : Dynamique de l'eau au sein des gels suivie par relaxométrie RMN du ^1H	198

Liste des figures	198
Liste des tableaux	199
I. Conditions expérimentales.....	200
II. Etude de la relaxation des protons au sein du gel de ionènes modifiés et des différentes suspensions d'argile	202
II.1. Etude de la relaxation des protons au sein du gel de ionènes modifiés.....	203
II.2. Dynamique de l'eau au sein des différentes suspensions d'argile.....	204
III. Etude de la relaxation des protons au sein des gels de ionènes modifiés en présence d'argile	207
III.1. Influence de la nature de l'argile.....	207
III.2. Influence de la fraction volumique en argile et de la concentration en 6-Cl ionène modifié	209
III.3. Transition sol-gel : effet en température	211
Conclusion.....	212
Références	213
Conclusion générale	216

Liste des abréviations

PE : polyélectrolyte

NPA : nanoparticule d'argile

SAXS : diffusion de rayons X aux petits angles (« small angle X-rays scattering »)

SANS : diffusion de neutrons aux petits angles (« small angle neutron scattering »)

RMN : résonance magnétique nucléaire

PVA : alcool polyvinylique

PEG : poly(éthylène glycol)

IU : imidazolidinyl urée

DFA : dimère d'acide gras (« dimer fatty acid »)

HA : acide hyaluronique

CS : chitosan

CGC : concentration critique de gélification

PAA : acide polyacrylique

LCST : température de solution critique inférieure (« lower critical solution temperature »)

UCST : température de solution critique supérieure (« upper critical solution temperature »)

PNIPAAm : poly(N-isopropylacrylamide)

PAAm : polyacrylamide

R_G : rayon de giration

PAMPS : poly(2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique)

MBA : N,N'-méthylène-bis-acrylamide

PEO : polyéthylène oxyde

T : couche tétraédrique

O : couche octaédrique

CEC : capacité d'échange cationique

6-Cl : 6-Cl ionène modifié

6-F : 6-F ionène modifié

6-SO₄ : 6-SO₄ ionène modifié

OZ : Ornstein Zernike

FWHM : largeur à mi-hauteur (« full width half maximum »)

Introduction

Introduction

Les hydrogels sont des matériaux macromoléculaires constitués de chaînes de polymères reliées entre elles pour former un réseau tridimensionnel. Ces gels gonflés en eau sont au cœur de l'attention scientifique dans de nombreux domaines en particulier celui du biomédical, des biotechnologies, de l'industrie pharmaceutique, ou encore de l'agroalimentaire. Ils permettent notamment de développer des tissus artificiels biomimétiques, des biocapteurs, de nouveaux pansements ou encore des matériaux super-absorbants [1]–[5].

Selon les interactions mises en jeu, les hydrogels sont traditionnellement séparés en deux classes : les hydrogels chimiques et les hydrogels physiques ou supramoléculaires. Contrairement aux hydrogels chimiques où les chaînes de polymères sont reliées par des liaisons covalentes, les hydrogels supramoléculaires présentent uniquement des interactions physiques. L'intérêt marqué pour ces hydrogels supramoléculaires réside dans la réversibilité de leurs liaisons : celle-ci permet d'autres applications comme la libération contrôlée de substances actives [6]–[8], en passant simultanément de la solution à la phase gel et inversement.

Cependant, la plupart des hydrogels physiques possèdent des propriétés mécaniques inférieures aux hydrogels chimiques. Afin de pouvoir allier réversibilité et résistance du matériau, l'addition de nanoparticules dans ces hydrogels a fait l'objet d'un grand nombre d'études scientifiques ces dernières années [9], [10]. De plus, ces nanoparticules peuvent donner à l'hydrogel des propriétés supplémentaires tels que des propriétés magnétiques [11] ou de conduction électrique [12]. La formation de ces hydrogels nanocomposites peut se faire à partir de nanotubes de carbone [13], de nanoparticules de silice [14], [15] ou d'or [16], de nanofibres [17] ou encore de nanocristaux de cellulose [18]. Plus particulièrement, les nanoparticules d'argile se sont révélées être des matériaux très prometteurs [19], [20]. En effet, en plus d'améliorer les propriétés mécaniques du gel, les argiles permettent d'améliorer les propriétés de gonflement et d'adsorption de l'hydrogel [19].

L'objectif principal de ce projet de thèse vise à caractériser des hydrogels physiques formés à partir de polyélectrolytes cationiques (PEs) et de nanoparticules d'argile (NPAs). Dans la littérature, l'utilisation de particules d'argile en tant qu'additifs se fait essentiellement dans des hydrogels formés à partir de polymères neutres [19]. Pour notre système, nous nous sommes intéressés à des polyélectrolytes de type ionène. Les ionènes sont des polyélectrolytes

cationiques possédant une densité de charge régulière et modulable par synthèse, ce qui est remarquable dans la mesure où la majorité des polyélectrolytes étudiés possèdent une répartition de charge aléatoire le long de la chaîne. Dans notre cas, nous utilisons un ionène modifié par l'introduction de groupements hydrophobes le long de la chaîne afin de permettre la gélification. L'utilisation d'un polymère chargé nous permet d'introduire des interactions électrostatiques dans le système et ainsi de décrire l'effet spécifique des ions sur la structure du gel et sur ses propriétés rhéologiques. Nous nous sommes ensuite intéressés à la modification de la structure et des propriétés mécaniques de ces hydrogels en présence de nano-plaquettes d'argile, et à la possibilité d'ajuster ces propriétés en changeant la nature et les contre-ions de l'argile. En effet, les plaquettes d'argile sont des particules naturelles et abondantes avec des caractéristiques colloïdales différentes selon leur nature minéralogique et la nature du cation compensateur. De plus, l'anisotropie des particules d'argile nous a permis d'étudier la possibilité d'orienter ces plaquettes au sein de la matrice du gel.

Ce manuscrit se présente de la manière suivante :

- Le chapitre I est consacré à l'état de l'art sur les hydrogels physiques de polymères et nanocomposites. Nous avons ensuite rappelé les propriétés physico-chimiques des deux composants constituant notre système : les polyélectrolytes et les nano-plaquettes d'argile.
- Le chapitre II décrit les protocoles expérimentaux de la synthèse des ionènes modifiés et de la préparation des hydrogels avec et sans argile. Nous y définissons également les caractéristiques des argiles utilisées dans ce travail de thèse. Enfin, nous rappelons le principe théorique des techniques principales utilisées dans cette thèse. Il s'agit de la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et de la rhéologie.
- Le chapitre III présente l'étude portant sur la structure et le comportement rhéologique des hydrogels de ionènes modifiés. Nous avons plus particulièrement étudié l'effet spécifique des contre-ions des ionènes modifiés sur ces propriétés.
- Le chapitre IV présente la structure des nano-plaquettes d'argile au sein du gel de ionènes modifiés en fonction de plusieurs paramètres. Ces paramètres sont la concentration en ionène modifié, la fraction volumique en argile, la localisation et la densité de charge des plaquettes ainsi que la nature de leur contre-ion. Afin d'avoir

une vision globale de la structure du système, nous avons également caractérisé la structure du réseau du gel de ionènes modifiés en présence d'argile. De plus, nous introduisons l'impact de l'ajout d'argile sur les propriétés mécaniques du système.

- Le chapitre V illustre les propriétés d'orientation des plaquettes d'argile au sein du gel de ionènes modifiés sous cisaillement. Pour ce faire un dispositif de rhéo-SAXS a été utilisé. Nous décrivons l'influence de la nature de l'argile ainsi que des concentrations de chaque composant sur l'orientation des plaquettes.
- Le chapitre VI présente une première approche consistant à étudier la dynamique de l'eau par relaxométrie RMN ^1H au sein des hydrogels de ionènes modifiés contenant les nano-plaquettes d'argile.

Références

- [1] A. S. Hoffman, « Hydrogels for biomedical applications », *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, p. 18-23, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>.
- [2] J.-Y. Sun *et al.*, « Highly stretchable and tough hydrogels », *Nature*, vol. 489, n° 7414, p. 133-136, sept. 2012, doi: [10.1038/nature11409](https://doi.org/10.1038/nature11409).
- [3] K. Y. Lee et D. J. Mooney, « Hydrogels for Tissue Engineering », *Chem. Rev.*, vol. 101, n° 7, p. 1869-1880, juill. 2001, doi: [10.1021/cr000108x](https://doi.org/10.1021/cr000108x).
- [4] Q. Chai, Y. Jiao, et X. Yu, « Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them », *Gels*, vol. 3, n° 1, p. 6, janv. 2017, doi: [10.3390/gels3010006](https://doi.org/10.3390/gels3010006).
- [5] Y. Liu et S. Hsu, « Synthesis and Biomedical Applications of Self-healing Hydrogels », *Front. Chem.*, vol. 6, p. 449, oct. 2018, doi: [10.3389/fchem.2018.00449](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00449).
- [6] M. I. Khan, X. An, L. Dai, H. Li, A. Khan, et Y. Ni, « Chitosan-based Polymer Matrix for Pharmaceutical Excipients and Drug Delivery », vol. 6, n° 14, p. 2502-2513, 2019, doi: [10.2174/0929867325666180927100817](https://doi.org/10.2174/0929867325666180927100817).
- [7] D. Suhag *et al.*, « Physically cross-linked pH-responsive hydrogels with tunable formulations for controlled drug delivery », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 66, p. 53963-53972, 2015, doi: [10.1039/C5RA07424J](https://doi.org/10.1039/C5RA07424J).
- [8] S. Sethi, B. S. Kaith, M. Kaur, N. Sharma, et S. Khullar, « Study of a cross-linked hydrogel of Karaya gum and Starch as a controlled drug delivery system », *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 30, n° 18, p. 1687-1708, déc. 2019, doi: [10.1080/09205063.2019.1659710](https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1659710).
- [9] D. F. Argenta, T. C. dos Santos, A. M. Campos, et T. Caon, « Hydrogel Nanocomposite Systems », in *Nanocarriers for Drug Delivery*, Elsevier, 2019, p. 81-131. doi: [10.1016/B978-0-12-814033-8.00003-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814033-8.00003-5).
- [10] N. S. Satarkar, D. Biswal, et J. Z. Hilt, « Hydrogel nanocomposites: a review of applications as remote controlled biomaterials », *Soft Matter*, vol. 6, n° 11, p. 2364, 2010, doi: [10.1039/b925218p](https://doi.org/10.1039/b925218p).
- [11] C. Galindo-Gonzalez, S. Gantz, L. Ourry, F. Mammeri, S. Ammar-Merah, et A. Ponton, « Elaboration and Rheological Investigation of Magnetic Sensitive Nanocomposite Biopolymer Networks », *Macromolecules*, vol. 47, n° 9, p. 3136-3144, mai 2014, doi: [10.1021/ma402655g](https://doi.org/10.1021/ma402655g).
- [12] S. Talebian *et al.*, « Electrically Conducting Hydrogel Graphene Nanocomposite Biofibers for Biomedical Applications », *Front. Chem.*, vol. 8, p. 88, févr. 2020, doi: [10.3389/fchem.2020.00088](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00088).
- [13] G. Cirillo, S. Hampel, U. G. Spizzirri, O. I. Parisi, N. Picci, et F. Iemma, « Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogels in Drug Delivery: A Perspective Review », *BioMed Res. Int.*, vol. 2014, p. 825017, janv. 2014, doi: [10.1155/2014/825017](https://doi.org/10.1155/2014/825017).
- [14] J. Yang, F.-K. Shi, C. Gong, et X.-M. Xie, « Dual cross-linked networks hydrogels with unique swelling behavior and high mechanical strength: Based on silica nanoparticle and hydrophobic association », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 381, n° 1, p. 107-115, sept. 2012, doi: [10.1016/j.jcis.2012.05.046](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.046).
- [15] L. Carlsson, S. Rose, D. Hourdet, et A. Marcellan, « Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. », *Soft Matter*, vol. 6, n° 15, p. 3619, 2010.
- [16] A. Shiotani, T. Mori, T. Niidome, Y. Niidome, et Y. Katayama, « Stable Incorporation of Gold Nanorods into N -Isopropylacrylamide Hydrogels and Their Rapid Shrinkage Induced by Near-Infrared Laser Irradiation », *Langmuir*, vol. 23, n° 7, p. 4012-4018, mars 2007, doi: [10.1021/la0627967](https://doi.org/10.1021/la0627967).

- [17] C. Chen, D. Li, Q. Hu, et R. Wang, « Properties of polymethyl methacrylate-based nanocomposites: Reinforced with ultra-long chitin nanofiber extracted from crab shells », *Mater. Des. 1980-2015*, vol. 56, p. 1049-1056, avr. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.11.057.
- [18] K. J. De France, K. J. W. Chan, E. D. Cranston, et T. Hoare, « Enhanced Mechanical Properties in Cellulose Nanocrystal–Poly(oligoethylene glycol methacrylate) Injectable Nanocomposite Hydrogels through Control of Physical and Chemical Cross-Linking », *Biomacromolecules*, vol. 17, n° 2, p. 649-660, févr. 2016, doi: 10.1021/acs.biomac.5b01598.
- [19] L. Z. Zhao, C. H. Zhou, J. Wang, D. S. Tong, W. H. Yu, et H. Wang, « Recent advances in clay mineral-containing nanocomposite hydrogels », *Soft Matter*, vol. 11, n° 48, p. 9229-9246, 2015, doi: 10.1039/C5SM01277E.
- [20] K. Haraguchi et H.-J. Li, « Mechanical Properties and Structure of Polymer-Clay Nanocomposite Gels with High Clay Content », *Macromolecules*, vol. 39, n° 5, p. 1898-1905, mars 2006, doi: 10.1021/ma052468y.

Chapitre I

Généralités

Chapitre 1 : Généralités

Sommaire

Liste des figures	17
Liste des tableaux	18
I. Les hydrogels physiques de polymères.....	19
I.1. Définition	19
I.2. Les différents types d'interactions physiques	19
I.2.1. Interactions de van der Waals et liaisons hydrogène	19
I.2.2. Interactions hydrophobes et interactions d'empilement π - π	21
I.2.3. Interactions ioniques/électrostatiques	22
I.3. La transition sol-gel	24
I.3.1 Influence de la concentration	24
I.3.2. Influence de paramètres physiques : température et pH	24
I.4. Structure des hydrogels physiques de polymères	25
I.5. Les hydrogels hybrides	29
I.5.1. Stratégie d'élaboration d'hydrogels hybrides	29
I.5.1.1. Les hydrogels à doubles réseaux	29
I.5.1.2. Les hydrogels nanocomposites.....	30
I.5.2. Hydrogels nanocomposites : le cas particulier des nanoparticules d'argile	31
I.5.2.1. Méthodes d'incorporation des nanoparticules d'argile dans le réseau polymère	31
I.5.2.2. Propriétés des hydrogels formés à partir de nanoparticules d'argile	33
I.5.2.3. Structure des hydrogels formés à partir de nanoparticules d'argile	33
II. Les polyélectrolytes.....	35
II.1. Définition.....	35
II.2. Solvatation et conformation de la chaîne de polyélectrolyte.....	35
II.3. Condensation des contre-ions sur la chaîne.....	36
II.4. Longueur de Debye et longueur de persistance.....	38
II.5. Régimes en concentration.....	39
II.6. Le cas des polyélectrolytes hydrophobes	43
II.7. Le cas des polyélectrolytes associatifs	45
II.8. Les ionènes	46
II.8.1. Ionènes linéaires	46
II.8.2. Ionènes modifiés.....	47

II.9. Effet spécifique des contre-ions	49
III. Les argiles	50
III.1. Structure des argiles	50
III.1.1. Structure générale des argiles.....	50
III.1.2. Classification selon la structure des argiles.....	52
III.2. Les smectites T-O-T dioctaédriques	53
III.2.1. Formules générales.....	53
III.2.2. Capacité d'échange cationique (CEC) et charge de bords	54
III.3. Smectites T-O-T dioctaédriques en suspension dans l'eau.....	55
III.3.1. Hydratation et gonflement.....	55
III.3.1.1. Gonflement cristallin	55
III.3.1.2. Gonflement osmotique	55
III.3.2. Stabilité colloïdale.....	56
III.3.2.1. La double couche diffuse électrique	56
III.3.2.2. Le modèle DLVO	58
III.3.3. Modes d'associations des smectites	59
III.3.3.1. Influence de la nature du cation et de la localisation de la charge	59
III.3.3.2. Influence de la concentration et de la force ionique	60
Références	62

Liste des figures

Figure I-1 : Hydrogels supramoléculaires formés à partir de liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes [3] : (A) Synthèse du polymère et (B) Mise en évidence des liaisons hydrogène au sein du gel.....	21
Figure I-2 : Réseau de l'hydrogel physique réticulé par auto-assemblage des groupements hydrophobes DFA en rouge. Les groupements hydrophiles PEG sont en noir [5].....	22
Figure I-3 : Conformation des polyélectrolytes et caractéristiques des gels en fonction du pH [7].	23
Figure I-4 : Compression (A) de l'hydrogel PAMPS en réseau simple (B) de l'hydrogel PAMPS/PAAm en double réseau [31].	29
Figure I-5 : Formation d'hydrogels à partir de nanoparticules d'argiles par (A) polymérisation in-situ, (B) simple mélange d'une suspension d'argile et d'une solution aqueuse de polymère et (C) cycles succesifs de congélation/décongélation à -20°C [38].	32
Figure I-6 : Evolution de la charge effective en fonction de la charge chimique avec la représentation du seuil de Manning.	37
Figure I-7 : Conformation étendue de blob électrostatique de taille D d'une chaîne de PE faiblement chargée de longueur L en régime dilué [67].	40

Figure I-8 : Réseau de chaînes de PE interpénétrées en régime semi-dilué où ξ représente la longueur de corrélation.....	40
Figure I-9 : Régimes de concentration de polyélectrolytes en solution [69].	41
Figure I-10 : Conformation en collier de perles pour un PE hydrophobe fortement chargé [75].	44
Figure I-11 : Régime de la corde et régime de la perle pour une solution semi-diluée de PEs hydrophobes fortement chargés [75].	45
Figure I-12 : Schéma de synthèse et structure des ionènes linéaires avec des contre-ions bromure constitué de n monomères où x et y représentent le nombre de méthylène entre les groupements chargés.	46
Figure I-13 : Structures du (A) m-Cl ionène modifié et du (B) DABCO-Cl ionène modifié.	47
Figure I-14 : Structures de l'ortho-, meta- et para-DABCO-Cl ionène modifié.....	48
Figure I-15 : Série de Hofmeister classant la capacité des ions à solubiliser les protéines. ...	49
Figure I-16 : Structure de la couche tétraédrique : en rouge le cation central et en bleu les oxygènes basaux qui relie chaque tétraèdre et les oxygènes apicaux restant libres [89].	51
Figure I-17 : Structure de la couche octaédrique : en vert le cation central, en jaune les anions O^{2-} et HO^- [89].	51
Figure I-18 : Schéma de la double couche électrique pour une interface smectite/eau et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à une surface chargée en suspension [101].	57
Figure I-19 : Evolution de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de la distance interparticulaire. Courbe A : Dispersion. Courbe B : Particules agrégées réversiblement, Courbe C : Particules floculées irréversiblement [103].	59
Figure I-20 : Modes d'association d'une suspension de montmorillonite (A) dispersion, (B) agrégation face-à-face, (C) association bord-face, (D) association bord-bord [109].	61

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Dépendance de la viscosité en fonction de la concentration pour des polymères neutres en bon solvant et des polyélectrolytes [69], [70].	42
Tableau I-2 : Classification des phyllosilicates selon la structure des feuillets [87], [90].	53
Tableau I-3 : Formules générales de la montmorillonite et de la beidellite [90].	54

Ce chapitre a pour but de rappeler quelques généralités sur les hydrogels physiques de polymères et nanocomposites puis sur les deux composants des hydrogels étudiés au cours de cette thèse : les polyélectrolytes et les argiles.

I. Les hydrogels physiques de polymères

I.1. Définition

Un gel polymère est un réseau tridimensionnel de chaînes de polymères reliées entre elles par des points de réticulation. Selon la nature de ces points de réticulation, ils sont séparés en deux classes : les gels chimiques et les gels physiques ou supramoléculaires. Contrairement aux gels chimiques où les chaînes de polymères sont reliées par des liaisons covalentes, les gels supramoléculaires, présentent uniquement des interactions physiques.

Un hydrogel est un gel gonflé en eau, jusqu'à plus de 90% en masse. Dans cette thèse, nous nous intéressons particulièrement aux hydrogels physiques. Les interactions physiques qui se forment entre les chaînes dans ce type d'hydrogel sont non permanentes. La formation de l'hydrogel est donc réversible en modifiant les conditions physiques dont dépendent ces interactions telles que la température ou le pH. Ces interactions peuvent être des liaisons hydrogènes, des interactions de type van der Waals, des interactions hydrophobes, des interactions d'empilement π - π ou des interactions ioniques/électrostatiques. La plupart des mécanismes de gélification ne se font pas par un seul type d'interaction mais par une combinaison de plusieurs de ces interactions.

I.2. Les différents types d'interactions physiques

I.2.1. Interactions de van der Waals et liaisons hydrogène

Les interactions de van der Waals sont des interactions faibles entre dipôles permanents ou induits. Par exemple, une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) qui a subi plusieurs cycles de congélations et décongélations successifs peut former des hydrogels dont les points de réticulation sont des régions cristallines de PVA. Ces régions sont composées de couches

successives de chaînes de PVA repliées sur elles-mêmes par l'intermédiaire de forces de van der Waals mais également par liaisons hydrogène [1].

Les liaisons hydrogène se créent lorsqu'un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome fortement électronégatif va interagir avec un doublet non-liant d'un autre atome électronégatif. Il s'agit d'une des liaisons les plus courantes dans la formation d'hydrogels physiques ou supramoléculaires [2]. Le design d'hydrogels supramoléculaires par ce type de liaisons est possible grâce à l'utilisation de fonctions chimiques telles que les amides, les urées ou les uréthanes. Les propriétés mécaniques des gels peuvent être modifiées en faisant varier le type et le nombre de motifs permettant la formation de liaisons hydrogène. Il est également possible que ces groupements gélifiants forment des liaisons hydrogène avec l'eau, atténuant ainsi la force des interactions entre groupement gélifiant et donc les propriétés mécaniques de l'hydrogel. L'introduction d'autres liaisons supramoléculaires comme des interactions hydrophobes permet de compenser en partie ce phénomène. Grâce à la formation de domaines hydrophobes, l'exclusion des molécules d'eau de ces sites maximise la formation de liaisons hydrogène directement entre les chaînes de polymères. Les deux interactions interviennent donc souvent synergiquement. Par exemple, Yu et al. [3] ont développé un hydrogel à partir de poly(éthylène glycol) (PEG), trois types d'isocyanates différents et de l'imidazolidinyl urée (IU) (**Figure I-1 (A)**). L'utilisation d'IU permet la réticulation grâce à la formation de liaisons hydrogène entre ces fonctions (**Figure I-1 (B)**). L'augmentation de la quantité d'IU dans la chaîne du polymère ainsi que l'utilisation du groupement isocyanate le plus hydrophobe permet au gel d'avoir une température de transition gel-sol plus élevée en raison de l'augmentation de la densité de liaison hydrogène. De plus, le gel contenant le groupement isocyanate le plus hydrophobe possède le module élastique le plus élevé.

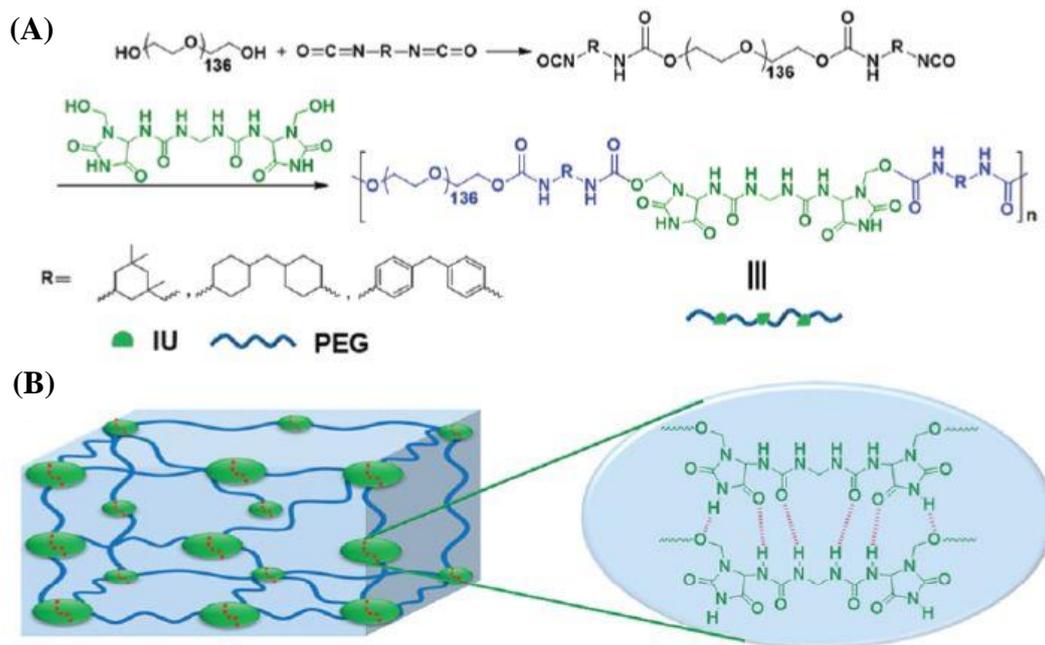


Figure I-1 : Hydrogels supramoléculaires formés à partir de liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes [3] : (A) Synthèse du polymère et (B) Mise en évidence des liaisons hydrogène au sein du gel.

I.2.2. Interactions hydrophobes et interactions d'empilement π - π

Les interactions hydrophobes caractérisent la tendance des macromolécules apolaires à s'associer en milieu aqueux. Les macromolécules réduisent ainsi leur surface de contact avec les molécules d'eau et minimisent l'énergie libre de mélange. Dans ce contexte, les interactions hydrophobes sont le plus couramment observées pour des polymères possédant alternativement des groupements hydrophiles et hydrophobes tels que des groupements alkyles, des cycles aromatiques ou des polymères greffés dans lesquels des greffons latéraux hydrophobes sont introduits le long du squelette hydrophile [4]. Mihajlovic et al. [5] ont développé un hydrogel à partir d'un copolymère multiblocs comportant un bloc hydrophobe constitué d'un dimère d'acide gras (DFA) et un bloc hydrophile constitué de PEG. Le réseau se forme par auto-assemblage des groupements hydrophobes DFA conduisant à une structure sous forme de micelles (**Figure I-2**). L'hydrogel ainsi formé présente alors d'excellentes propriétés mécaniques incluant une résistance importante à la traction jusqu'à 0,51 MPa, une capacité d'allongement de 10 fois sa longueur initiale, et une réversibilité complète après une déformation allant jusqu'à 10% en contrainte.

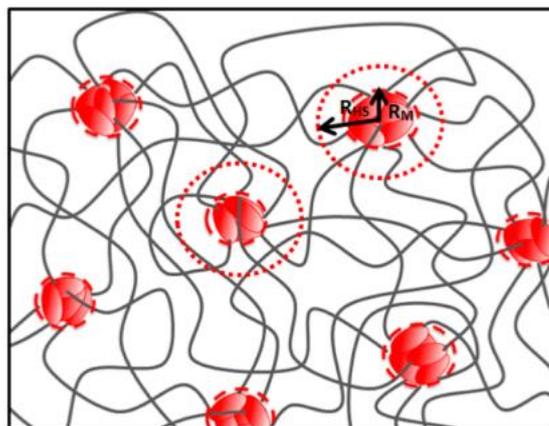


Figure I-2 : Réseau de l'hydrogel physique réticulé par auto-assemblage des groupements hydrophobes DFA en rouge. Les groupements hydrophiles PEG sont en noir [5].

Dans le cas où les chaînes de polymères contiennent des cycles aromatiques, des interactions d'empilement π - π peuvent se former entre les groupements aromatiques et ainsi participer à la réticulation du gel [6]. Ces interactions sont également très régulièrement couplées à des liaisons hydrogène pour permettre la solubilisation dans l'eau et ainsi la formation de l'hydrogel.

I.2.3. Interactions ioniques/électrostatiques

La formation d'hydrogels physiques à partir d'interactions ioniques est rendue possible grâce à la présence de polyélectrolytes dans le système. La réticulation peut s'effectuer grâce à la formation de points de jonction entre des polyélectrolytes de charges opposées. Dans ce type de système, des agrégats complexes, appelés coacervats, se forment entre un polyélectrolyte cationique et un polyélectrolyte anionique et permettent ainsi la réticulation du gel. Lalevée et al. [7] ont montré qu'il est possible de former des hydrogels à partir d'un polyanion faible, l'acide hyaluronique (HA) et d'un polycation de chitosan (CS). Ils ont montré que les propriétés d'étirement du gel dépendent fortement du pH, du ratio de charge et de la force ionique (**Figure I-3**). En effet, ils influent directement sur la densité de charges, sur les conformations des polyélectrolytes et donc sur la formation des coacervats. Dans ce type d'interaction, il est possible de casser le gel par ajout de sels dans le milieu. En effet, le sel écranter les charges et donc les interactions ioniques.

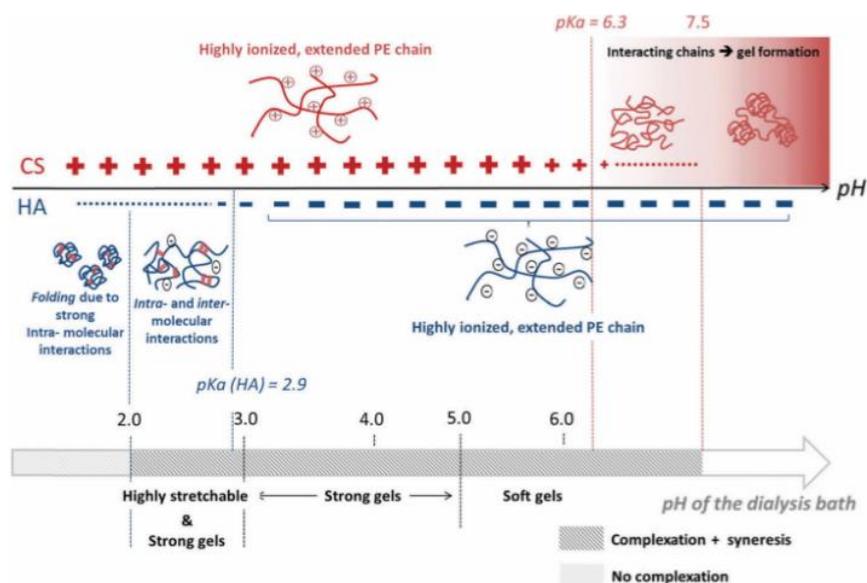


Figure I-3 : Conformation des polyélectrolytes et caractéristiques des gels en fonction du pH [7].

D'autres mécanismes de gélification par interactions ioniques sont également possibles, par exemple à partir d'interactions entre un polyélectrolyte et un contre-ion multivalent. C'est le cas du mécanisme « boîte à œufs » que l'on retrouve pour des gels de polysaccharides tels que l'alginate [8], [9]. Le gel se forme par pontage de deux segments hélicoïdaux d'acides guluroniques des chaînes d'alginate par des ions calcium. La stabilité des gels dépend de la longueur des blocs carboxylates, de la distribution de ces blocs le long des chaînes polymères, et de la nature des cations. De la même manière, il est possible de casser le gel en remplaçant les ions bivalents par des ions monovalents lors de l'ajout d'un excès de sel.

De plus, dans le cas des hydrogels de polyélectrolytes, la présence de groupements chargés le long de la chaîne implique la présence de contre-ions assurant l'électroneutralité du système. Il est possible de moduler les interactions au sein de ces hydrogels de polyélectrolytes en changeant la nature et la valence des contre-ions. Les ions ont un effet spécifique sur les interactions électrostatiques, mais également sur les interactions qui forment l'hydrogel supramoléculaire comme les liaisons hydrogènes. En effet, les liaisons hydrogènes entre chaînes de PEs peuvent se faire en partie par l'intermédiaire des molécules d'eau et des contre-ions. Ainsi, plus le contre-ion est petit et mieux il est solvato par l'eau. Les petits contre-ions augmentent alors le gonflement. En revanche, plus l'énergie d'hydratation du contre-ion est élevée et plus la liaison hydrogène entre un atome électronégatif de la chaîne de PE et une molécule d'eau peut être déstabilisée [10]. Le comportement des ions peut être déterminé par la série de Hofmeister que nous décrivons dans la suite de ce chapitre [11].

I.3. La transition sol-gel

I.3.1 Influence de la concentration

La transition sol-gel caractérise le passage de la solution vers une phase gel. Cette transition peut se faire à partir d'une certaine concentration en polymère appelée concentration critique de gélification (CGC). A cette concentration, le nombre de nœuds physiques entre les chaînes de polymères est assez important pour permettre la formation du gel.

Pour définir la CGC, des mesures de rhéologie oscillatoire sont couramment effectuées. Lorsque le module élastique G' est du même ordre de grandeur ou inférieur au module visqueux G'' et que G' et G'' dépendent de la fréquence au cours d'un balayage en fréquence, le matériau se comporte alors comme une solution de polymères visqueuse. À la concentration où G' devient supérieur à G'' avec une décade d'écart entre les deux et que les deux modules sont indépendants de la fréquence, la CGC est atteinte et le gel est formé.

I.3.2. Influence de paramètres physiques : température et pH

Puisque les interactions au sein d'un hydrogel physique ne sont pas covalentes, des modulations de paramètres physiques tels que la température et le pH peuvent ainsi initier la formation du gel. La transition sol-gel peut ainsi être caractérisée par une température critique de gélification. En effet les liaisons hydrogènes, les interactions hydrophobes et d'empilement π - π sont sensibles à la température. Beaucoup de polymères naturels tels que les polysaccharides ou synthétiques comme l'acide polyacrylique (PAA) sont des polymères thermosensibles et possèdent des processus de gélification dépendant de la température [12]. Le passage de la solution au gel est alors rendu possible grâce à une modification de leur solubilité lors du traitement thermique. La formation du gel peut se faire soit au-dessus d'une température critique (LCST) ou en-dessous de cette température (UCST). Par exemple, le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) possède une LCST [13] : au-dessus de cette température, le gel se forme. En-dessous de cette température, les liaisons physiques se cassent et le gel redevient liquide. Les LCST et UCST peuvent être modifiées selon la masse molaire des polymères et le ratio entre groupements hydrophiles et hydrophobes contenus le long de la chaîne du polymère [14].

Pour des gels contenant des polyélectrolytes dont les fonctions chargées sont protonables, le pH a un impact sur les densités de charge du système et donc sur les interactions ioniques/électrostatiques qui régissent la formation de l'hydrogel [7].

I.4. Structure des hydrogels physiques de polymères

Une méthode de choix pour l'étude structurale des systèmes polymères est la diffusion de neutrons aux petits angles [15]. En effet les neutrons interagissent avec le noyau des atomes et possèdent une forte sensibilité pour les éléments légers tels que le carbone et l'hydrogène. L'interaction neutron-matière varie de plus en fonction des isotopes de chaque élément. Notamment, la diffusion des neutrons par l'hydrogène est très différente de celle du deutérium. Il est alors facile d'introduire du contraste pour l'étude de systèmes polymères en utilisant comme solvant l'eau deutérée. Il est également possible d'étudier la structure de systèmes polymères par diffusion de rayons X aux petits angles lorsque ces systèmes possèdent des atomes lourds [16]. En effet, les rayons X interagissent quant à eux avec le nuage électronique des atomes. La présence d'atomes lourds introduit alors un contraste suffisant avec l'eau pour l'étude de ces systèmes. Le principe théorique de la diffusion aux petits angles sera décrit plus en détails dans le **Chapitre II** de cette thèse.

De manière générale, l'intensité diffusée provenant de gels de polymères est toujours plus importante que celle provenant d'une solution à la même concentration [17]. L'excès d'intensité est relié à la présence d'hétérogénéités spatiales au sein du gel. En effet, la formation des nœuds de réticulation donne lieu à l'apparition d'hétérogénéités : aux environs de ces nœuds, la concentration locale en polymère est supérieure à celle au sein du gel tandis que dans les régions gonflées en eau, la concentration en polymère y est inférieure. Ces caractéristiques sont particulièrement marquées pour des gels chimiques dans lesquels les fluctuations de concentrations sont figées dues à la formation de nœuds de réticulation par liaisons covalentes. Dans le cas des gels physiques, les points de réticulations et donc les hétérogénéités ne sont pas statiques.

Pour une solution de polymères en régime semi-dilué, les fluctuations de densité de longueur de diffusion sont causées par les fluctuations thermiques des chaînes de polymères. Pour un gel de polymère, les fluctuations de densité de longueur de diffusion sont dues également aux fluctuations thermiques des chaînes de polymère auxquelles s'ajoutent les fluctuations de concentration engendrées par la présence des points de réticulation. Dans cette

description, l'intensité diffusée totale I_{tot} en fonction du vecteur de diffusion q est ainsi décrite comme la somme de deux contributions respectivement statique I_s et dynamique I_d [17]–[19] :

$$I_{tot} = I_s + I_d \quad (\text{I-1})$$

La contribution statique provient donc des fluctuations au niveau des réticulations du gel et la contribution dynamique provient des fluctuations thermiques.

La contribution dynamique de l'intensité diffusée I_d est traditionnellement décrite pour une solution de polymères en régime semi-dilué par la fonction d'Ornstein-Zernike [20]:

$$I_d(q) = \frac{I_0}{1 + (q\xi)^2} \quad (\text{I-2})$$

Où ξ est la longueur de corrélation entre les chaînes de polymère et le terme I_0 est directement relié à la pression osmotique M_{os} du système, au contraste $\Delta\rho^2$, à la fraction volumique en polymère ϕ et à l'énergie thermique $k_B T$ tel que : $I_0 = \Delta\rho^2 k_B T \frac{\phi^2}{M_{os}}$. Cette contribution dynamique intervient pour des valeurs de q intermédiaires correspondant à des distances inter-chaînes. Pour $q \gg \frac{1}{\xi}$, la chaîne de polymère se comporte comme dans le régime dilué.

La fonction d'Ornstein-Zernike peut être ré-écrite en fonction de l'exposant de Flory ν [21] qui tient compte de la qualité du solvant tel que :

$$I_d(q) = \frac{I_0}{1 + (q\xi)^{\frac{1}{\nu}}} \quad (\text{I-3})$$

Dans le cas d'un polymère en bon solvant, l'intensité diffusée est proportionnelle à $q^{-1,7}$ et pour un solvant θ , la dépendance classique de la fonction d'Ornstein-Zernike en q^{-2} est retrouvée.

Pour des solutions de polyélectrolytes dans le régime semi-dilué, ce terme est décrit avec une fonction de Lorentz selon le « Broad Peak Model » [22], [23] tel que :

$$I_d(q) = \frac{I_0}{1 + (|q - q^*|L)^n} \quad (\text{I-4})$$

Avec q^* le pic polyélectrolyte, c'est-à-dire la valeur de q correspondant à l'inverse de la longueur de corrélation due aux répulsions électrostatiques entre les chaînes telle que $\xi = \frac{2\pi}{q^*}$. L est la longueur d'écrantage électrostatique. De la même manière qu'énoncé précédemment, l'exposant n dépend de la qualité du solvant et donc de l'exposant de Flory tel que $n = \frac{1}{\nu}$.

Dans la littérature, différents modèles ont été développés afin d'exprimer la contribution statique de l'intensité diffusée I_s . La majorité des études porte sur des gels chimiques. Par exemple, Horkay et al. [19], [24] ont défini cette contribution pour des hydrogels chimiques de PVA et de polyacrylamide (PAAm) par une fonction de Debye-Bueche [25] tel que :

$$I_s = \frac{I_0}{(1 + (q\xi)^2)^2} \quad (I-5)$$

Où ξ désigne la longueur de corrélation caractéristique liées aux points de réticulation du gel. Le terme I_0 est directement relié aux fluctuations de concentration statique $\langle \delta\phi^2 \rangle$, au contraste $\Delta\rho^2$ et à ξ tel que : $I_0 = 8\pi\Delta\rho^2\langle\delta\phi^2\rangle\xi^3$.

Evmenenko et al. [26] décrivent ces zones d'hétérogénéités comme des domaines solides ayant un rayon de giration R_G pour des hydrogels chimiques de PAA réticulé par de l'allyldextran. L'intensité diffusée statique I_s par ces domaines peut alors être décrite par une équation de Guinier :

$$I_s = I_0 \exp\left(\frac{-q^2 R_G^2}{3}\right) \quad (I-6)$$

La détermination de R_G permet de caractériser la variation de la taille des domaines denses autour des points de réticulation du gel lors du gonflement. Le rayon de giration est donc lié à la distance entre les points de réticulation ξ tel que $R_G = \sqrt{3} \xi$.

Enfin, il est possible de décrire cette contribution par une autre fonction de type Ornstein-Zernike :

$$I_s(q) = \frac{I_0}{1 + (q\xi)^2} \quad (I-7)$$

Dans la considération où I_{tot} est la somme des contributions I_s et I_d , les contraintes élastiques permanentes dans le gel ne sont pas complètement écrantées par les effets

osmotiques, les longueurs de corrélations ξ et Ξ sont différentes : Ξ est plus grande que ξ et intervient donc pour des valeurs de vecteurs de diffusion q plus petite. Pour des gels chimiques, la longueur de corrélation ξ est dépendante du taux de gonflement dans le gel. Lorsque le gel se gonfle en eau, ξ augmente et inversement. En revanche, la longueur de corrélation Ξ est quasiment indépendante du taux de gonflement.

Une autre contribution peut également être prise en compte dans le domaine des faibles valeurs de vecteurs de diffusion q , résultant de la diffusion de l'interface entre l'eau et le gel dans le cas où le gel présente une structure macroporeuse. Cette contribution permet de décrire la structure à grande échelle du gel. L'intensité diffusée par l'interface $I_{s'}$, varie selon une loi de puissance avec un exposant n caractérisant la dimension fractale du gel :

$$I_{s'} = I_0 q^{-n} \quad (\text{I-8})$$

Lorsque $n = 4$, on retrouve la fonction de Porod [27].

Jusqu'à présent, la plupart des travaux de la littérature traitant de la structure d'hydrogels par diffusion de rayonnements aux petits angles se sont consacrés à l'étude d'hydrogels chimiques. Il existe moins d'études portant sur des hydrogels physiques. Citons quelques exemples. Frieberg et al. [28] ont décrit l'intensité diffusée par un hydrogel physique de gélatine à partir de la somme d'une loi de puissance pour la contribution statistique I_s et d'une fonction d'Ornstein Zernike pour la contribution dynamique I_d . Tsitsilianis et al. [29] ont développé un hydrogel à partir d'un copolymère triblocs comportant un bloc hydrophile et deux blocs hydrophobes aux extrémités de la chaîne. Les extrémités hydrophobes de la chaîne constituent les points de réticulation et permettent la gélification du système par percolation du copolymère en micelles dites « flowerlike ». Le bloc hydrophile est partiellement ionisé et possède donc un caractère de polyélectrolyte. Cela confère à la chaîne une conformation étirée facilitant ainsi les associations entre les extrémités hydrophobes. La contribution I_d y est également décrite par une loi de puissance. La contribution I_s est également décrite par une fonction d'Ornstein Zernike. De plus, un terme supplémentaire apparaît dans l'intensité diffusée correspondant au facteur de structure de sphères dures décrit par une fonction de Percus-Yevick [30] afin de décrire les interactions inter-micelles.

Ainsi, il est clair qu'il existe une manière globale de décrire l'intensité diffusée par des hydrogels, mais qu'il est nécessaire de l'ajuster selon les systèmes étudiés.

I.5. Les hydrogels hybrides

I.5.1. Stratégie d'élaboration d'hydrogels hybrides

A la différence des gels chimiques où les liaisons formées entre chaînes sont irréversibles et permanentes, la réversibilité de leurs liaisons rend souvent les gels physiques plus mous et fragiles. Cependant, pour nombre d'applications et en particulier dans le domaine du biomédical, il est intéressant de pouvoir allier à la fois réversibilité et résistance pour un gel. De nombreux groupes de recherches ont ainsi travaillé sur la conception d'hydrogels hybrides présentant un module élastique bien plus important que ceux des hydrogels physiques de polymère classiques [31]–[33]. De plus, ces hydrogels hybrides peuvent permettre au matériau d'avoir de nombreuses propriétés améliorées ou supplémentaires. Ceci comprend la possibilité d'en faire des matériaux rhéofluidifiants, auto-régénérants, sensibles à des stimuli extérieurs, magnétiques, conducteurs etc [34]–[36].

I.5.1.1. Les hydrogels à doubles réseaux

Pour concevoir ces hydrogels hybrides, plusieurs stratégies ont été développées. Tout d'abord, il est possible de concevoir un gel possédant un double réseau polymère. Gong et al. [31] ont ainsi mis au point un hydrogel formé d'un réseau d'acide poly(2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique) (PAMPS) et d'un second réseau de PAAm. La formation de ce double réseau permet au matériau de posséder une contrainte de rupture 20 fois supérieure comparé au gel de PAAm et au gel de PAMPS avec un seul réseau (**Figure I-4**).

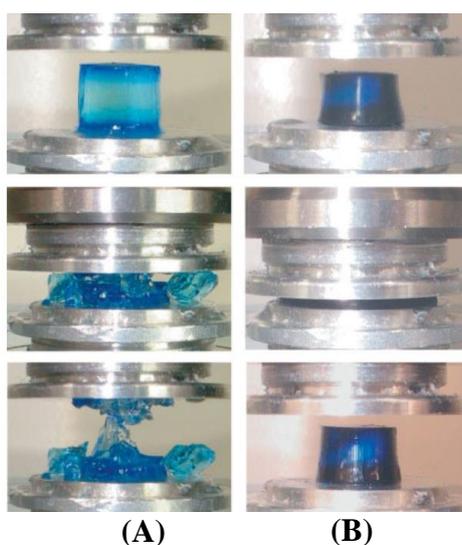


Figure I-4 : Compression (A) de l'hydrogel PAMPS en réseau simple (B) de l'hydrogel PAMPS/PAAm en double réseau [31].

En effet, la fracture du gel en simple réseau de PAMPS se fait à 0,4 MPa tandis que celle du gel PAMPS/PAAm se fait à 17,2 MPa [31].

I.5.1.2. Les hydrogels nanocomposites

Une autre stratégie, et de loin celle la plus investiguée dans la littérature [37], est l'incorporation de matériaux nanocomposites dans l'hydrogel. Diverses formes de NPs, dont les nanoparticules de silice [36], d'argile [38], d'or [39], d'oxyde de graphène [40] ou encore de nano-feuillets de titane [41], ont été utilisées pour fabriquer des hydrogels nanocomposites. Par exemple, l'ajout de nanoparticules sphériques de silice à un hydrogel physiques de PAA et d'octylphénol polyoxyéthylène permet la formation d'un hydrogel nanocomposite en double réseau réticulé par les nanoparticules de silice et des micro-domaines d'association hydrophobes. Cet hydrogel nanocomposite possède une contrainte de rupture avant fracture du gel cinq fois plus grande que celle du gel sans nanoparticule, aux mêmes concentrations en polymère. D'autres particules non sphériques, comme des nanocristaux de cellulose permettent d'augmenter de plus de 35 fois le module élastique du gel initialement formé de poly(oligo-éthylène glycol méthacrylate) [42]. De plus, des gels hybrides constitués de gélatine et de nanotubes de carbones permettent quant à eux, le développement de biocapteurs dans le domaine des électrodes grâce aux propriétés de conduction électrique de ces nanotubes [30].

Deux méthodes d'incorporation des nanoparticules dans les hydrogels physiques sont possibles : les NPs peuvent être ajoutées soit au gel de polymère pré-formé soit à la solution de polymère, la formation du gel se faisant alors après le mélange des deux constituants [43]. Les interactions physiques à l'origine de la formation des hydrogels nanocomposites sont les mêmes que celles précédemment décrites dans le cas d'hydrogels physiques de polymères. Nous avons vu précédemment que ces interactions sont sensibles à différents paramètres physiques tels que la température, le pH, la lumière ou les ultrasons. Ainsi, au sein de ces deux méthodes, la formation des hydrogels nanocomposites se fait en modifiant un ou plusieurs de ces paramètres. Par exemple, Jones et al. [44] ajoutent des nanoparticules d'or à un microgel de poly(N-isopropylacrylamide) déjà pré-formé. La première étape consiste à la centrifugation des particules de microgel avec les NPs, suivie de l'élimination du surnageant et de la re-dispersion des NPs d'or à travers le réseau des particules de microgel par des cycles de chauffage, d'agitation et de sonication. Les ultrasons sont couramment utilisés pour dissoudre ou disperser des particules dans un solvant. De la même manière, ils constituent une méthode pour préparer des hydrogels nanocomposites car ils sont capables de rompre les interactions faibles entre les

points de réticulation du gel, pour y incorporer les nanoparticules et ainsi former des structures ordonnées et stables. Zhu et al. [45] ont quant à eux préparé un hydrogel nanocomposite en mélangeant une solution de chitosan et de PVA avec des nanoparticules d'oxyde de fer sous agitation mécanique vigoureuse à 30°C, puis en introduisant ce mélange à l'aide d'une aiguille dans un bain d'hydroxyde de sodium. Les billes d'hydrogel se forment alors instantanément.

I.5.2. Hydrogels nanocomposites : le cas particulier des nanoparticules d'argile

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons particulièrement aux hydrogels modifiés par l'ajout de nanoparticules d'argile dans le réseau de polymères. Les argiles sont des nanoparticules sous forme de plaquettes et chargées négativement. La formation d'hydrogels nanocomposites contenant des nanoparticules d'argile a suscité une attention toute particulière au cours de ces dernières années due aux effets singuliers qu'elles peuvent avoir sur les propriétés de ces systèmes [38].

I.5.2.1. Méthodes d'incorporation des nanoparticules d'argile dans le réseau polymère

Différentes stratégies ont été mises au point afin de former des gels avec des nanoparticules d'argile. La première méthode et la plus couramment utilisée est la polymérisation in-situ [38]. Une suspension d'argile est ajoutée à une solution aqueuse de monomères et la réaction de polymérisation est ensuite amorcée par traitement thermique, photochimie ou encore par catalyse chimique. Haraguchi et al. [46], [47] sont dans les premiers à mettre au point des hydrogels avec argile par polymérisation in-situ de dérivés N-acrylamide en utilisant des particules d'argile de laponite comme réticulant physique à la place du traditionnel réticulant chimique N,N'-méthylène-bis-acrylamide (MBA).

Autre exemple, Okay et al. [48] ont utilisé de l'ammonium persulfate en tant qu'amorceur de la réaction de polymérisation de l'acrylamide en présence et en absence de réticulant chimique MBA et de laponite afin de synthétiser un hydrogel nanocomposite constitué de PAAm et de laponite. En présence de MBA, un hydrogel chimique est formé. En plus des liaisons covalentes formées entre les chaînes de polymères, l'argile forme également des interactions avec les chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être non-covalentes incluant des liaisons hydrogènes, électrostatiques ou hydrophobes [49], [50]. En absence de MBA, le mécanisme d'association est encore imparfaitement compris, mais semble reposer sur

la formation de liaisons hydrogènes entre les chaînes de polymère et les groupements hydroxyle présent à la surface des argiles, ainsi que des interactions électrostatiques. Le polymère semble être adsorbé sur la surface des particules d'argile.

Une deuxième méthode consiste à réaliser des cycles successifs de congélation/décongélation à -20°C comme c'est le cas avec l'hydrogel nanocomposite formé à partir de PVA et de montmorillonite [51].

Enfin, il est également possible de former des hydrogels supramoléculaires à partir d'un simple mélange de nanoparticules d'argile et de polymère. Wang et al. [32] ont réussi à former un hydrogel supramoléculaire nanocomposite obtenu en mélangeant un polymère dendritique avec de la laponite et du polyacrylate de sodium comme agent dispersant. Les groupements $-\text{OH}$ et $-\text{O}^-$ en surface des argiles forment des liaisons hydrogènes et électrostatiques avec les groupements $-\text{NH}_2$ et $=\text{NH}_2^+$ du polymère dendritique. En mélangeant directement une suspension d'argile avec une solution aqueuse de polyacrylate de sodium, Takeno et al., [52] ont également obtenu des hydrogels physiques avec des propriétés mécaniques remarquables. Il est intéressant de souligner que la formation du gel ne se fait uniquement que lorsque les deux constituants sont présents. En effet, le polyacrylate de sodium ne forme pas de gel physique sans l'ajout de nanoparticules d'argile. Dans ce type d'hydrogel, la quantité d'argile est la plupart du temps supérieure à celle en polymère. Les trois principales méthodes sont résumées

Figure I-5.

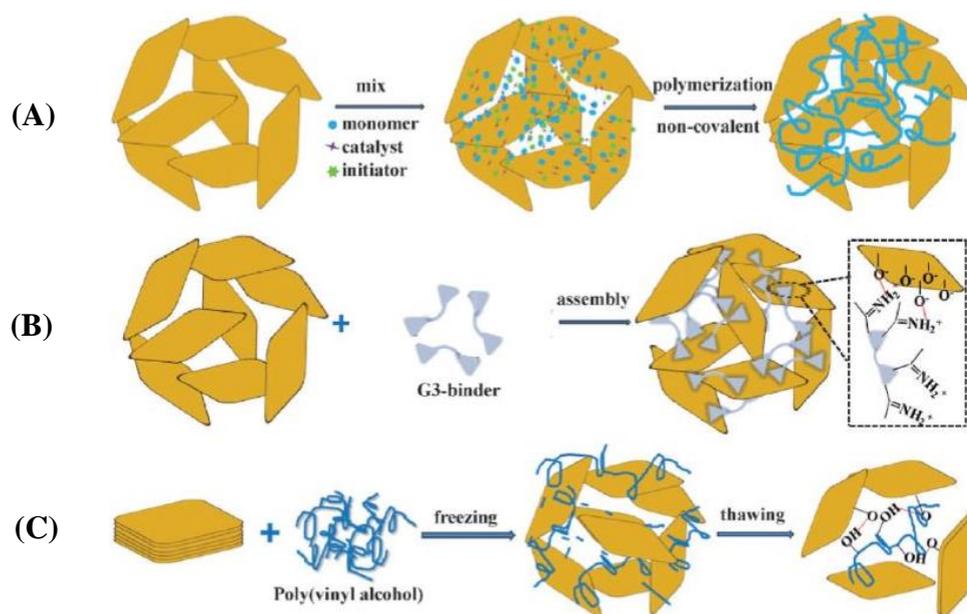


Figure I-5 : Formation d'hydrogels à partir de nanoparticules d'argiles par (A) polymérisation in-situ, (B) simple mélange d'une suspension d'argile et d'une solution aqueuse de polymère et (C) cycles succesifs de congélation/décongélation à -20°C [38].

La montmorillonite et la laponite, respectivement une argile naturelle et une argile synthétique, sont les plus couramment utilisées dans la littérature [38].

I.5.2.2. Propriétés des hydrogels formés à partir de nanoparticules d'argile

Les propriétés optiques, mécaniques, d'adsorption, de gonflement et de réponse à des stimuli extérieurs des gels sont largement améliorées grâce à la formation d'hydrogel nanocomposites à partir de particules d'argile. Ces propriétés sont dépendantes de la taille des particules d'argile, de leur type, de leur concentration dans le réseau, de leur degré de dispersion, du poids moléculaire du polymère et des interactions physiques ou chimiques entre les particules d'argile et le réseau de polymères [38]. Chang et al. [53] ont préparé un hydrogel nanocomposite poly(éthylèneglycol) diacrylate/laponite avec des meilleurs propriétés mécaniques que le gel sans argile (contrainte de rupture de 3729 kPa contre 143 kPa). Takeno et al. [54] ont montré que les hydrogels avec argiles peuvent présenter des propriétés mécaniques grandement améliorées à condition que le poids moléculaire du polymère soit assez grand. De plus, plus la taille des particules d'argile est petite, plus les propriétés mécaniques du gel sont améliorées [55] et plus le gel est transparent. Plus les particules d'argile sont correctement dispersées dans le gel et plus il sera transparent également [64].

Les particules d'argile possédant une charge négative globale, il existe de ce fait des cations échangeables Na^+ dans l'espace interfoliaire assurant l'électroneutralité. Ces caractéristiques font des argiles, des matériaux avec de fortes propriétés d'adsorption et de gonflement. Les propriétés de gonflement des gels nanocomposites dépendent en partie de la concentration en argile. Darvishi et al. [56] ont montré qu'en augmentant la quantité en argile de bentonite dans leurs gels nanocomposites jusqu'à 10% en poids, le gonflement était alors maximal. De plus, il est également possible d'adsorber des cations métalliques lourds (Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Cd^{2+}) sur les plaquettes d'argile au sein des hydrogels grâce aux fortes interactions électrostatiques entre les argiles et les ions métalliques [57].

I.5.2.3. Structure des hydrogels formés à partir de nanoparticules d'argile

En diffusion de rayons X aux petits angles, nous avons vu précédemment que l'intensité diffusée dépend de la densité électronique des matériaux analysés. Dans le cas des hydrogels hybrides avec argile, l'intensité diffusée sera donc dominée par le signal provenant des argiles qui contiennent des éléments lourds tels que le fer et le silicium, au contraire des polymères qui

sont formés d'éléments légers. Ces expériences permettent donc d'analyser principalement l'organisation des plaquettes d'argile au sein des gels. Par exemple, Takeno et al. [55] ont réalisé des études de diffusion de rayons X aux petits angles sur le gel de PAA avec deux différentes argiles, de la laponite et de la saponite, afin d'étudier leur organisation au sein du gel. Dans le cas de la laponite, ils mettent en évidence la présence de plaquettes d'argile dispersées dans le gel par la dépendance de la courbe de diffusion en q^{-2} , caractéristique de la forme bidimensionnelle des plaquettes, pour des valeurs intermédiaires de vecteurs de diffusion q . Dans le cas de la saponite, ils mettent en évidence une modulation périodique de l'intensité diffusée. Ceci caractérise une structure périodique des plaquettes d'argile au sein du gel avec une distance inter-plaquettes de 6,3 nm.

D'autre part, la diffusion de neutrons aux petits angles peut être utilisée afin d'analyser la structure de la matrice polymère des hydrogels en présence de nanoparticules d'argile, en éteignant le signal des particules d'argile par un mélange approprié de solvant H_2O/D_2O . En effet, il suffit de trouver le mélange pour lequel la densité de longueur de diffusion du solvant est identique à celle des particules d'argile afin que l'intensité diffusée cohérente ne provienne que du réseau polymère. Nelson et al. [50] ont utilisé cette technique afin d'étudier l'adsorption du polyéthylène oxyde (PEO) sur la laponite dans un hydrogel PEO/laponite. En comparant l'intensité diffusée cohérente du système sans éteindre et en éteignant le signal des plaquettes, ils ont pu montrer que le PEO s'adsorbe à la surface des plaquettes d'argile mais également sur les bords des plaquettes. De plus, ils ont pu mettre en évidence, en variant le poids moléculaire du PEO, que l'épaisseur de la couche de polymère sur les bords de la plaquette d'argile augmente avec l'augmentation du poids moléculaire du PEO tandis que l'épaisseur de la couche de polymère sur les faces de la plaquette reste constante.

II. Les polyélectrolytes

II.1. Définition

Le terme « polyélectrolyte » (PE) est employé pour tous systèmes polymères constitués de macromolécules ionisables et de contre-ions assurant l'électroneutralité [58]. Les polyélectrolytes se dissocient dans des solvants polaires tels que l'eau et présentent alors des chaînes polymères chargées, et pour chaque groupement chargé, un contre-ion plus ou moins libre en solution [59]. Il est possible de classer les polyélectrolytes selon le signe de la charge portée par la chaîne de polymère. Un polyélectrolyte peut donc être cationique ou anionique selon que les groupements ionisables soit chargés positivement ou négativement. D'autres paramètres sont également à prendre en compte afin de différencier certaines classes de PE [59]:

- La densité de charge qui est définie par le nombre de groupements chargés par rapport au nombre total de monomères. Lorsque le PE possède une forte densité de charge, le PE est alors fortement chargé et inversement.
- La nature chimique de la charge le long de la chaîne. Lorsque celle-ci fluctue en fonction de paramètres physico-chimique tel que le pH, on parle alors de PE faible. Lorsque la distribution de charges est statique c'est-à-dire fixée lors de la synthèse chimique, on parle de PE fort.
- L'hydrophilie ou l'hydrophobie des monomères de la chaîne de PE. En effet, les charges présentes sur la chaîne du PE induisent des interactions électrostatiques. Lorsque ce sont ces interactions qui prédominent dans le système, les PEs sont alors de nature hydrophile. Dans le cas contraire, les PEs sont hydrophobes.

II.2. Solvatation et conformation de la chaîne de polyélectrolyte

La théorie de Flory-Huggins est à la base de la thermodynamique des solutions de polymères. La dissolution d'un polymère dans un solvant mais également la conformation des chaînes de polymère une fois solubilisées dépendent essentiellement de trois paramètres : la température, la qualité du solvant et la nature chimique des chaînes de polymères. Les réactions de dissolution possèdent une énergie libre de mélange liée à la solvatation des chaînes de PE par les molécules d'eau. Cette énergie libre de mélange est associée à deux contributions : une d'origine entropique et une autre qui caractérise la variation d'énergie lorsque les molécules d'eau et les chaînes de PE sont mises en contact qui est l'enthalpie libre de mélange. Les

interactions entre chaînes et solvant peuvent être décrites par un paramètre appelé paramètre de Flory χ [60]:

$$\chi = \frac{Z}{k_B T} \left(\epsilon_{MS} - \frac{1}{2} (\epsilon_{MM} + \epsilon_{SS}) \right) \quad (\text{I-9})$$

Où Z décrit le nombre de premiers voisins des monomères ou des molécules de solvant, k_B la constante de Boltzmann, T la température, ϵ_{MS} l'énergie d'interaction entre monomère et solvant, ϵ_{MM} l'énergie d'interaction entre monomères, ϵ_{SS} l'énergie d'interaction entre molécules de solvant. En fonction de ce paramètre, il est alors possible de décrire le comportement de la chaîne.

Lorsque $\chi < \frac{1}{2}$, l'interaction entre la chaîne et les molécules de solvant est attractive. La chaîne s'étend plus largement dans l'espace et le nombre de monomère en interaction avec le solvant augmente. On est alors en condition de bon solvant.

Lorsque $\chi = \frac{1}{2}$, nous sommes alors en solvant thêta. Dans ce solvant, les chaînes de polymères agissent comme des chaînes idéales c'est-à-dire qu'il n'y a pas de contraintes spécifiques sur les chaînes liés à leur environnement. Leurs conformations sont régies uniquement par le processus de marche aléatoire.

Lorsque $\chi > \frac{1}{2}$, l'interaction entre la chaîne et les molécules de solvant est répulsive. La chaîne va préférentiellement interagir avec elle-même et ainsi se replier sur elle-même afin de diminuer au maximum les interactions avec le solvant. On est alors en condition de mauvais solvant.

Ainsi, le PE hydrophile est en bon solvant dans l'eau tandis que le PE hydrophobe est en mauvais solvant dans l'eau.

II.3. Condensation des contre-ions sur la chaîne

Dans le cas de PEs fortement chargés, le potentiel électrostatique au niveau des chaînes de PE devient important. La répulsion électrostatique intra-chaînes devenant trop forte, une partie des contre-ions se retrouve alors piégé dans l'environnement proche des charges du PE. Certains contre-ions vont alors se condenser sur certaines charges de la chaîne du PE. Ce phénomène de condensation a été décrit par Manning-Oosawa [61], [62]. Afin de mieux

comprendre ce phénomène, il est nécessaire de décrire la longueur de Bjerrum, l_B , représentant la distance à partir de laquelle l'énergie électrostatique d'interaction entre deux charges élémentaires est similaire à l'énergie thermique :

$$l_B = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (\text{I-10})$$

Où e_0 décrit la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la constante diélectrique, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Cette distance caractérise donc la distance minimale qui existe entre chaque charge le long de la chaîne de sorte que le système reste thermodynamiquement stable, c'est-à-dire que l'interaction électrostatique entre deux charges soit inférieure à l'énergie thermique $k_B T$. Certains contre-ions se condensent alors le long de la chaîne pour écranter les charges afin de ne garder qu'une seule charge tous les l_B . Les autres contre-ions restent libres. A 25°C dans l'eau pure, l_B est égale à 7,14 Å. La distance minimale entre deux charges pour un PE dans l'eau est alors de 7,14 Å.

Ainsi, on peut distinguer une différence entre la densité de charge chimique et la densité de charge effective [59]. Soit b la taille du monomère et l la distance moyenne entre charges le long de la chaîne, la densité de charge chimique f est définie comme le rapport $f = \frac{b}{l}$ ou encore comme le nombre de monomères chargés sur le nombre total de monomères. La densité de charge effective f_{eff} est alors décrite par le rapport $f_{eff} = \frac{b}{l_B}$. Lorsque que f_{eff} devient égale à f , on atteint le seuil de condensation de Manning-Oosawa (**Figure I-6**).

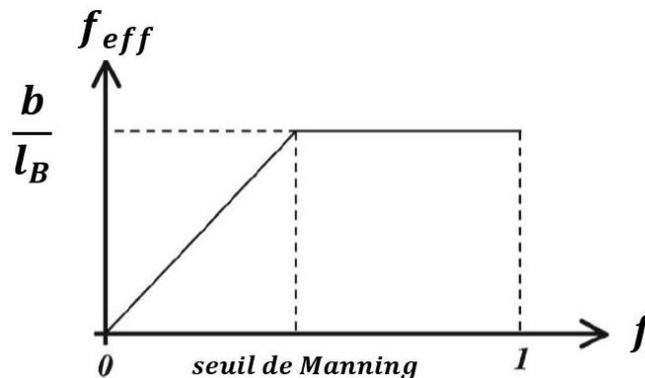


Figure I-6 : Evolution de la charge effective en fonction de la charge chimique avec la représentation du seuil de Manning.

Une fois ce seuil atteint, les PEs fortement chargés subissent une renormalisation de la charge : si l'on augmente la charge chimique, la charge effective restera la même due à la condensation des contre-ions sur la chaîne de PE. En dessous de ce seuil, la charge effective est égale à la charge chimique.

II.4. Longueur de Debye et longueur de persistance

Les PEs étant chargés, les interactions électrostatiques ont un impact majeur sur le comportement et ainsi sur la conformation qu'adoptent les chaînes de polyélectrolytes. L'approximation de Debye-Hückel permet de décrire la portée des interactions électrostatiques dans les conditions de faibles forces ioniques et lorsque l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ est largement supérieure au potentiel électrostatique. Dans cette approximation, les interactions électrostatiques ont pour longueur caractéristique la longueur de Debye-Hückel κ^{-1} . Cette longueur donne une estimation de la portée des interactions électrostatiques dans l'eau c'est-à-dire de l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. La longueur de Debye s'écrit telle que :

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_B I)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I-11})$$

Où l_B désigne la longueur de Bjerrum précédemment décrite, I désigne la force ionique définie par la relation $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$ où c_i est la concentration en mol/L du $i^{\text{ème}}$ électrolyte de valence z_i présent dans la solution. La longueur de Debye dans l'eau théorique pure à 25°C est de 970 nm. Les interactions électrostatiques sont ainsi à très longue portée dans l'eau pure mais deviennent rapidement écrantées en augmentant la force ionique par ajout de sel. En effet, la longueur d'écran de Debye diminue à 10 nm pour 10^{-3} mol/L en sel monovalent.

En fonction de la longueur de Debye-Hückel et donc en fonction de la force ionique, le PE adopte différentes conformations dans l'eau. De nombreuses théories ont été développées afin de décrire ces phénomènes. L'approche de Odijk, Skolnick et Fixman [63], [64] qui établit le modèle OSF, montre que les interactions électrostatiques dans l'approximation de Debye-Hückel tendent à étirer la chaîne et à modifier ainsi la longueur de persistance totale de la chaîne. La longueur de persistance est définie comme la longueur maximale pour laquelle la chaîne de PE est considérée comme rigide. Dans le cas de polyélectrolytes, la longueur de persistance L_p comprend deux termes distincts :

$$L_p = L_i + L_e \quad (\text{I-12})$$

L_i la longueur de persistance intrinsèque de la chaîne et L_e la longueur de persistance électrostatique qui prend en compte la rigidité de la chaîne dues aux interactions électrostatiques. L_e est défini selon le modèle OSF comme :

$$L_e = \frac{f_{eff}^2 \kappa^{-2}}{4l_B} \quad (\text{I-13})$$

La longueur de persistance L_e dépend ainsi de la force ionique. Pour une force ionique faible L_e est largement supérieur à L_i . Barrat et al. [65] ont ainsi montré que lorsque la chaîne est rigide, L_p est proportionnelle à κ^{-2} . L'approche de Kuhn, Kunzle et Katchalsky [66] suggère quant à elle que la longueur de persistance L_p est proportionnelle à κ^{-1} . Cette dépendance correspond à une chaîne flexible ou semi-flexible dans laquelle des corrections électrostatiques sont prises en compte.

II.5. Régimes en concentration

La présence d'interactions électrostatiques modifie le comportement des chaînes de PE par rapport à celui des polymères neutres en fonction de la concentration. Il existe différents régimes de concentration pour des systèmes polymères dans lesquels nous pouvons distinguer le régime dilué, le régime semi-dilué et le régime concentré. Dans le régime dilué, les chaînes sont isolées les unes des autres. Pour un PE fortement chargé, les chaînes adoptent des conformations étendues du fait de la rigidité de la chaîne due aux répulsions électrostatiques intra-chaînes. Dans le cas d'un PE plus faiblement chargé, les chaînes se présentent sous la forme d'une conformation étendue de blobs électrostatiques de taille D à l'intérieur desquelles les interactions électrostatiques sont négligeables et l'énergie d'agitation thermique domine [67]. Au sein d'un blob électrostatique de taille D , la chaîne se comporte alors comme un polymère neutre. A plus grande échelle, les interactions électrostatiques ne sont plus négligeables et impliquent un alignement des blobs électrostatiques de longueur totale L , L étant proportionnelle au degré de polymérisation. L'alignement des blobs électrostatiques est représenté **Figure I-7**. En fonction des interactions polymère/solvant et polymère/polymère, et donc de la qualité du solvant, la taille des blobs électrostatiques peut varier.

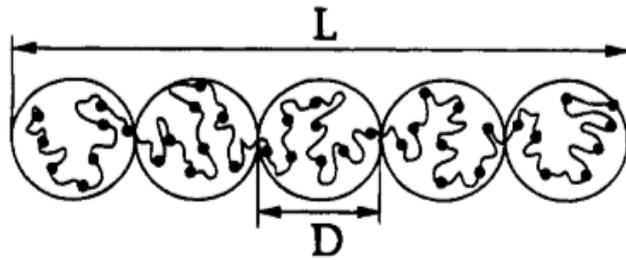


Figure I-7 : Conformation étendue de blob électrostatique de taille D d'une chaîne de PE faiblement chargée de longueur L en régime dilué [67].

Le passage du régime dilué à semi-dilué se fait à partir d'une concentration critique de recouvrement c^* . La différence notable entre PE et polymère neutre est que cette concentration c^* est beaucoup plus faible pour une solution de PE en raison de la rigidité de la chaîne de PE en régime dilué qui induit l'augmentation de la longueur effective de celle-ci. En régime semi-dilué, à partir de la concentration c^* , les chaînes de PE ne sont plus isolées et commencent à s'interpénétrer : elles forment un réseau. La grandeur caractéristique du régime semi-dilué est alors la longueur de corrélation ξ qui représente la taille de la maille du réseau formé par l'interpénétration des chaînes (**Figure I-8**). En régime semi-dilué, les chaînes de PE se trouvent donc sous la forme d'un empilement compact de blobs de corrélation. Plus la concentration en PE augmente et plus la longueur de corrélation ξ diminue.

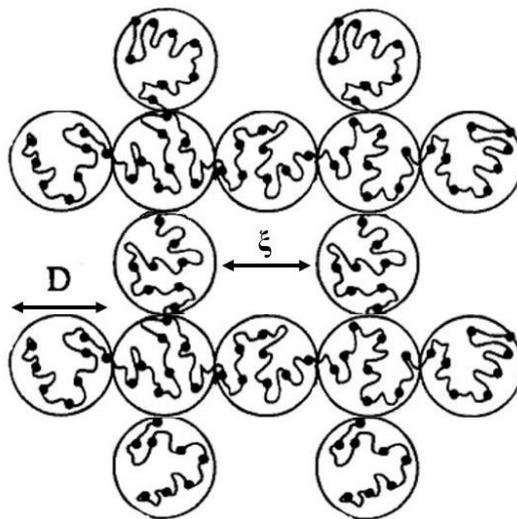


Figure I-8 : Réseau de chaînes de PE interpénétrées en régime semi-dilué où ξ représente la longueur de corrélation.

Selon De Gennes [68], cette longueur de corrélation varie tel que :

$$\xi \sim c_p^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I-14})$$

Où c_p désigne la concentration en polymère. Pour une échelle plus grande que ξ , la chaîne adopte une conformation Gaussienne.

Dans le régime semi-dilué, on peut distinguer deux sous-régimes. Le régime semi-dilué non-enchevêtré et le régime semi-dilué enchevêtré dont la transition se fait à partir de la concentration critique d'enchevêtrement c_e . Un récapitulatif de ces régimes en concentration est présenté **Figure I-9**.

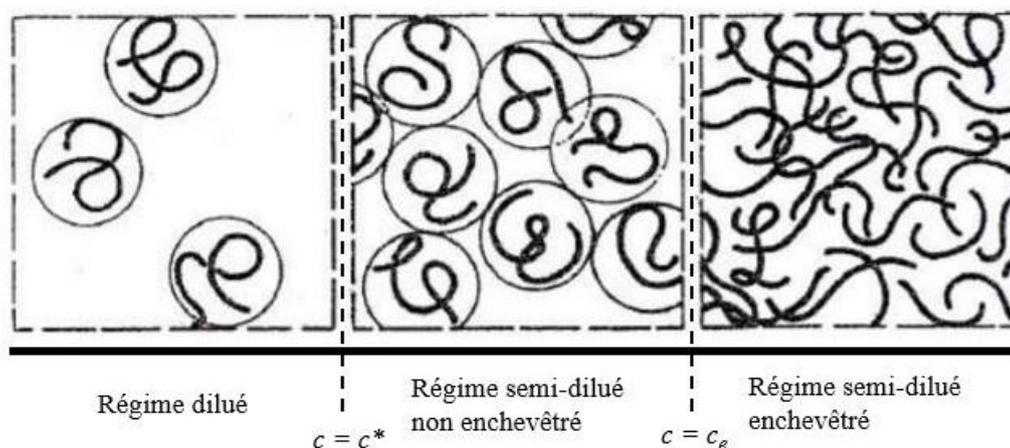


Figure I-9 : Régimes de concentration de polyélectrolytes en solution [69].

Lorsque l'on augmente encore la concentration, on passe en régime concentré. Dans ce régime, toutes les chaînes de PE sont en contact les unes avec les autres et la dimension de la chaîne devient indépendante de la concentration. Toutes les interactions électrostatiques sont donc écrantées et la chaîne de polyélectrolyte se comporte alors comme une chaîne de polymère neutre.

Il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer le passage d'un régime à un autre. Tout d'abord, la viscosité du polymère dépend du régime de concentration dans lequel il se situe. La viscosité η dépend alors de la concentration en polymère c_p telle que :

$$\eta \sim c_p^\alpha \quad (\text{I-15})$$

Les lois d'échelles de la dépendance de la viscosité en fonction de la concentration pour des polymères neutres et des polyélectrolytes ont été précédemment établies par De Gennes [69] et Doi et al. [70]. Elles sont répertoriées dans le **Tableau I-1**.

	Régime dilué	Régime semi-dilué non-enchevêtré	Régime semi-dilué enchevêtré
Polymère neutre	$\eta \sim c^1$	$\eta \sim c^{1,25}$	$\eta \sim c^{3,75}$
Polyélectrolytes (sans sel)	$\eta \sim c^1$	$\eta \sim c^{0,5}$	$\eta \sim c^{1,5}$

Tableau I-1 : Dépendance de la viscosité en fonction de la concentration pour des polymères neutres en bon solvant et des polyélectrolytes [69], [70].

Dans le régime dilué, $\alpha = 1$ comme dans le cas de polymères neutres. En revanche, la concentration critique de recouvrement c^* est plus faible dans le cas de polyélectrolytes. En effet, la répulsion électrostatique entre les charges d'une même chaîne tend à étirer la chaîne de polyélectrolyte, lui conférant une longueur effective plus grande que celle d'un polymère neutre. Dans le régime semi-dilué non-enchevêtré, $\alpha = 0,5$. Contrairement aux polymères neutres, le régime semi-dilué dans le cas des PEs s'étend sur une très large gamme de concentrations. Dans ce régime, un polymère neutre possède un $\alpha = 1,25$. Cette différence entre polymères neutres et chargés s'explique par l'existence de répulsions électrostatiques qui s'opposent à l'enchevêtrement des PEs à l'origine de l'augmentation de la viscosité dans le régime semi-dilué [68]. Enfin, dans le régime semi-dilué enchevêtré, $\alpha = 1,5$ pour un PE. Si on ajoute du sel dans le système, alors la valeur de α augmente jusqu'à la valeur $\alpha = 3,75$ correspondant à celle de polymères neutres dans le cas où toutes les charges sont écrantées.

Une autre manière de déterminer la concentration critique de recouvrement, est d'utiliser la diffusion aux petits angles [71], [72]. En effet, pour des solutions de polyélectrolytes et en l'absence de sel ajouté, la présence d'un maximum d'intensité diffusée à une position q^* , que l'on appelle pic polyélectrolyte, est couramment observé. Ce pic polyélectrolyte est dû aux phénomènes de répulsions électrostatiques. Quel que soit le régime de concentration, q^* est inversement proportionnel à la longueur de corrélation ξ tel que :

$$q^* = \frac{2\pi}{\xi} \quad (\text{I-16})$$

En régime dilué, il traduit l'existence d'un ordre liquide entre les centres de masse des molécules [68]. En régime semi-dilué, il dépend de la taille de la maille du réseau. L'évolution de la position q^* de ce pic suit une loi de puissance en concentration en polymère c_p tel que :

$$q^* \sim c_p^\beta \quad (\text{I-17})$$

En régime dilué, $\beta = \frac{1}{3}$ et en régime semi-dilué, $\beta = \frac{1}{2}$. La transition entre ces deux régimes permet donc de déterminer la concentration critique de recouvrement.

II.6. Le cas des polyélectrolytes hydrophobes

Un polyélectrolyte hydrophobe est un polyélectrolyte soluble dans l'eau grâce à la présence des charges, mais dont la présence de groupements hydrophobes le long de la chaîne le place en situation de mauvais solvant. Les polyélectrolytes hydrophobes peuvent être faiblement ou fortement chargés. Les premiers sont obtenus lorsqu'un très faible ajout de charges à un polymère hydrophobe suffit à le rendre soluble. Un polyélectrolyte hydrophobe fortement chargé est soit un polymère hydrophobe ayant suffisamment de groupements chargés ou ionisables pour être soluble dans l'eau, soit un copolymère statistique portant à la fois des groupements neutres hydrophobes et des groupements chargés ou ionisables. Les interactions qui régissent ces systèmes résultent alors de la balance entre les répulsions électrostatiques qui tendent à étirer les chaînes de PE et les interactions hydrophobes qui conduisent à leur effondrement.

Dans notre cas, nous nous intéressons plus particulièrement aux polyélectrolytes hydrophobes fortement chargés. Ces polyélectrolytes présentent des conformations différentes de celles des polyélectrolytes hydrophiles vus précédemment. Deux modèles ont été envisagés : le modèle de Khokhlov [73] et le modèle du collier de perles [74]. Dans le modèle de Khokhlov, le polyélectrolyte a la conformation d'un cylindre allongé semblable à un cigare. Les dimensions du cigare dépendent alors de l'énergie interfaciale qui tend à minimiser la longueur du cylindre et l'énergie électrostatique qui tend à l'allonger. Le modèle du collier de perles est celui pour lequel la plupart des théories et expériences s'accordent [75]. Dans le modèle du collier de perles, de petits globules denses de diamètre D_p sont séparés par une longue corde de longueur L_{corde} . Chacun des deux éléments sont eux-mêmes constitués de blobs thermiques de

diamètre ξ_T à l'intérieur desquels la chaîne de PE est indépendante des interactions entre monomères et suit une marche aléatoire (**Figure I-10**).

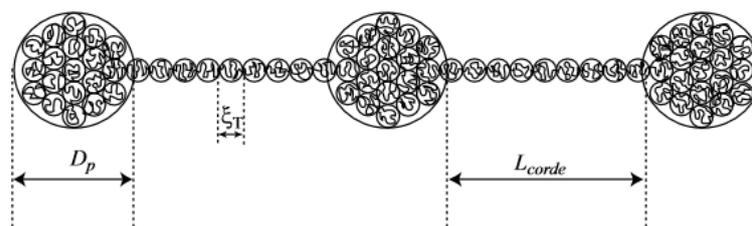


Figure I-10 : Conformation en collier de perles pour un PE hydrophobe fortement chargé [75].

En effet, dans le cas d'un polymère en mauvais solvant dans l'eau, les interactions polymère/polymère sont favorisées et la chaîne adopte une conformation globulaire. Dans le cas de polyélectrolytes hydrophobes fortement chargés, l'énergie de répulsion électrostatique est prépondérante et force le globule à se scinder successivement en globules de plus petites tailles que l'on nomme donc perles. De plus, il existe une condensation anormale des contre-ions dans le cas des PEs hydrophobes [76]. En effet, les contre-ions peuvent se retrouver piégés au sein des perles hydrophobes.

En régime dilué, les PEs hydrophobes se présentent sous la forme d'une solution de colliers de perles qui n'interagissent pas entre eux. Lorsque la distance entre les colliers devient similaire à leurs longueurs, on passe alors en régime semi-dilué. La concentration de recouvrement critique reste toujours faible par rapport aux polymères neutres mais néanmoins plus élevée que pour des PEs hydrophiles dû aux attractions intramoléculaires entre groupements hydrophobes. La chaîne est en fait moins étirée que dans le cas des PEs hydrophiles. Dans le régime semi-dilué, on peut considérer une longueur de corrélation ξ_c à l'intérieur de laquelle la chaîne a la conformation d'un collier de perles. A une échelle plus grande que ξ_c , la chaîne de PE hydrophobe suit une marche aléatoire. Il existe deux régimes dans le régime semi-dilué (**Figure I-11**). Le premier est appelé régime de la corde et se situe à des concentrations où la longueur de corrélation ξ_c reste grande devant la distance entre perles L_{corde} . Lorsqu'on augmente la concentration, la longueur de corrélation devient plus petite que la distance entre perles. Il y a alors en moyenne une perle par blob de corrélation. On se situe alors en régime de la perle.

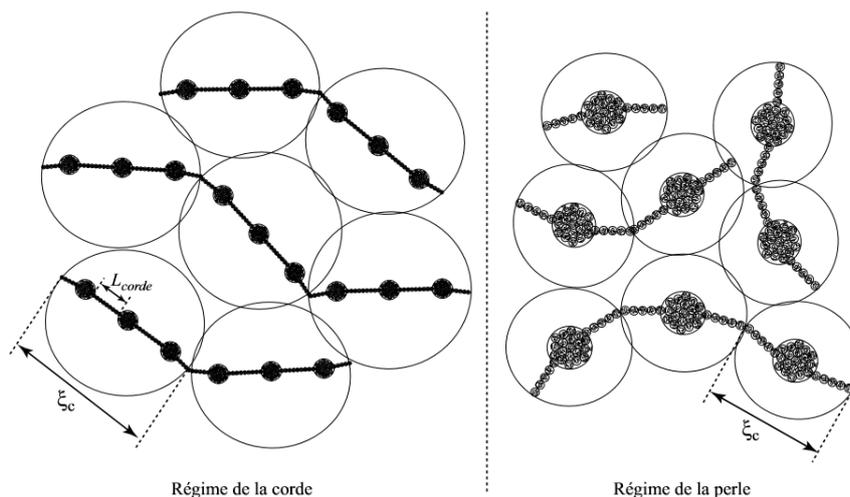


Figure I-11 : Régime de la corde et régime de la perle pour une solution semi-diluée de PEs hydrophobes fortement chargés [75].

En diffusion aux petits angles, lorsque la chaîne de PE présente un caractère hydrophobe, la dépendance de q^* avec la concentration dans le régime semi-dilué est différente de celle pour un PE hydrophile. En effet, il a été observé une dépendance $q^* \sim c_p^{\frac{1}{3}}$ en régime semi-dilué, soit avec un exposant β inférieur à celui des PEs hydrophiles ($q^* \sim c_p^{\frac{1}{2}}$ dans le cas de PEs hydrophiles) [74].

II.7. Le cas des polyélectrolytes associatifs

Une autre catégorie de polyélectrolytes non hydrophiles sont les polyélectrolytes associatifs. Comme pour les polyélectrolytes hydrophobes, ils possèdent des groupements chargés hydrophiles et des groupements hydrophobes, à la différence que ces groupements hydrophobes sont capables de s'auto-associer à partir d'une certaine concentration en polymère et de former des assemblages supramoléculaires tel que des gels, des phases lamellaires ou encore des micelles. Ceci modifie considérablement les propriétés viscoélastique de ces PEs. Magny et al. [77], [78] ont montré que pour des polyélectrolytes tel que des dérivés hydrophobes de polyacrylate de sodium, la viscosité était différente de celle du polyacrylate de sodium non modifié. En régime dilué, ils remarquent que la valeur de la viscosité peut être inférieure à celle du polyélectrolyte non modifié due à la formation de liaisons intra-chaînes. En régime semi-dilué, la viscosité augmente en fonction de la concentration de manière plus importante que pour un polyélectrolyte classique grâce à la formation de liaisons inter-chaînes par interactions hydrophobes.

II.8. Les ionènes

Dans ce travail de thèse, les hydrogels étudiés sont formés à partir de polyélectrolytes cationiques de type ionène.

II.8.1. Ionènes linéaires

De manière générale, les ionènes sont des polyélectrolytes linéaires constitués d'ammoniums quaternaires séparés par des groupements méthylène [79], [80]. La charge est donc indépendante du pH, faisant des ionènes des PEs forts.

Les ionènes sont obtenus par une réaction entre un dibromoalcane avec une alcane diamine tertiaire selon la réaction de Menshutkin [79]. Le schéma de synthèse est représenté **Figure I-12**. L'utilisation de dibromoalcane conduit à l'obtention de ionènes linéaires possédant des contre-ions bromure. La nomenclature des ionènes est x,y-Br ionène où x et y désignent le nombre de méthylène compris entre chaque ammonium quaternaire. Le nombre de groupements méthylène entre chaque ammonium quaternaire peut être ajusté par synthèse en modifiant la longueur des chaînes carbonées du dibromoalcane et de l'alcane diamine, permettant ainsi de moduler la densité de charge du PE. Ceci fait du ionène un PE modèle puisque sa charge est régulière, contrairement à la majorité des polyélectrolytes dont la répartition de charge n'est pas contrôlée et se fait de manière aléatoire le long de la chaîne.

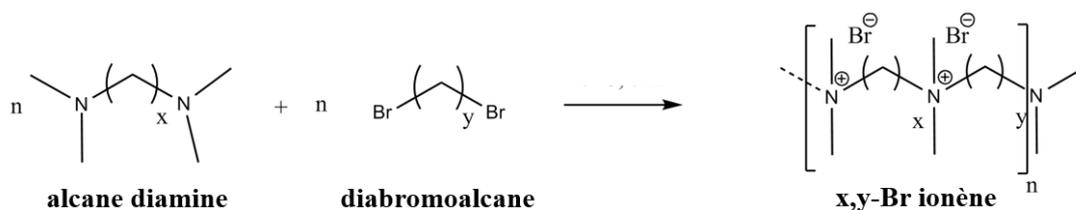


Figure I-12 : Schéma de synthèse et structure des ionènes linéaires avec des contre-ions bromure constitué de n monomères où x et y représentent le nombre de méthylène entre les groupements chargés.

En fonction de sa densité de charge, le ionène linéaire peut avoir un comportement de polyélectrolyte hydrophile ou hydrophobe. En effet, pour des chaînes contenant 3, 6 ou 9 carbones entre chaque charge, le ionène linéaire présente un comportement de PE hydrophile. Pour des chaînes contenant 12 carbones entre chaque charge, il a été montré que le ionène linéaire possède un comportement de polyélectrolyte hydrophobe [81].

En revanche, les ionènes linéaires ne peuvent pas réticuler pour former un gel.

II.8.2. Ionènes modifiés

Dans la littérature, les ionènes formant des hydrogels sont des ionènes modifiés par l'introduction au sein de la chaîne de groupements hydrophobes [82]–[84]. Les ionènes modifiés sont alors constitués d'ammoniums quaternaires séparés par des groupements hydrophobes contenant des noyaux aromatiques en alternance avec une chaîne carbonée (**Figure I-13**). De la même manière que pour les ionènes linéaires, en faisant varier la longueur de la chaîne carbonée de l'alcane diamine, il est possible de modifier la densité de charge des ionènes modifiés. Des ionènes modifiés avec différentes densités de charges ($m = 2, 3, 4$ et 6) (**Figure I-13 (A)**) ainsi qu'un ionène modifié avec un ammonium quaternaire cyclique diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) (**Figure I-13 (B)**) ont été premièrement synthétisés par Misawa et al. [82]. La nomenclature du ionène modifié est le m -Cl ionène modifié dans le premier cas, m correspondant au nombre de méthylène entre les deux ammoniums quaternaires de chaque unité monomérique, et le DABCO-Cl ionène modifié dans le deuxième cas. Les contre-ions obtenus par synthèse dans le cas des ionènes modifiés sont des contre-ions chlorure. La synthèse des ionènes modifiés sera détaillée dans le **Chapitre II**.

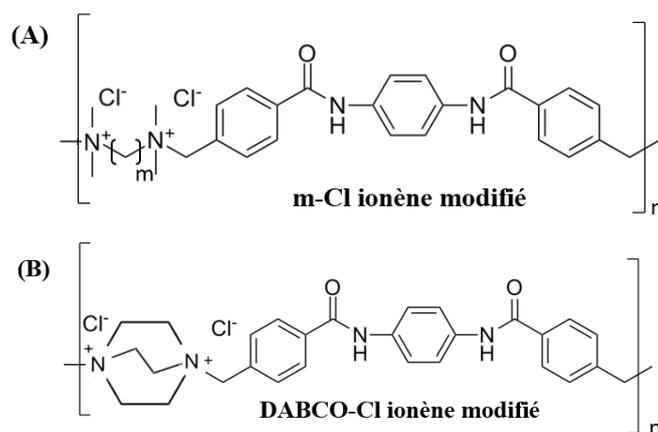


Figure I-13 : Structures du (A) m -Cl ionène modifié et du (B) DABCO-Cl ionène modifié.

Les ionènes modifiés forment un hydrogel à partir d'une certaine concentration correspondant à la CGC et après un traitement thermique à haute température ($70-80^{\circ}\text{C}$) permettant la solubilisation du système. Lors du chauffage, les régions hydrophobes se déplient permettant aux chaînes de ionènes modifiés d'interagir entre elles. Après retour à température ambiante, le gel se forme. Il a été supposé que les chaînes s'associent par des liaisons

hydrogène, des interactions d'empilement π - π et par des interactions cations- π avec les sites chargés N^+ des chaînes de ionènes modifiés et anions- π avec les contre-ions [82], [83]. La transition sol-gel est réversible en température : au-dessus de 70-80°C le système est en solution et en-dessous le système forme un gel.

Il a été déterminé par Misawa et al. [82] que l'hydrogel formé de ionènes modifiés possédant la CGC la plus faible était celui avec le 6-Cl ionène modifié ($m = 6$). En effet la CGC du 6-Cl ionène modifié est de 10 g/L tandis qu'elle est comprise entre 30 g/L et 50 g/L pour les autres ionènes modifiés.

De plus, des travaux réalisés par Bachl et al. [84] ont permis de mettre en évidence l'influence de la position ortho-, meta- et para- des liaisons du benzène central avec les autres noyaux aromatiques sur la gélification du DABCO-Cl ionène modifié (**Figure I-14**). Ainsi il s'avère que la position ortho- est celle pour laquelle le gel de DABCO-Cl ionène modifié possède la CGC la plus faible.

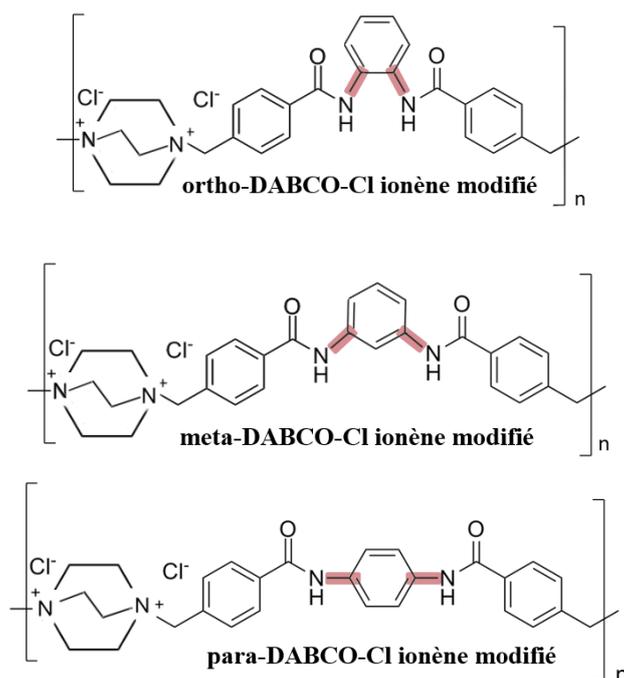


Figure I-14 : Structures de l'ortho-, meta- et para-DABCO-Cl ionène modifié.

Le choix du ionène modifié utilisé pour ce travail de thèse sera explicité dans le **Chapitre II**.

II.9. Effet spécifique des contre-ions

Les précédentes considérations traitent les charges et les contre-ions d'un point de vue purement électrostatique. Cependant, la nature chimique du contre-ion joue également un rôle sur les propriétés des polyélectrolytes. Ainsi, il existe un effet spécifique des contre-ions prenant en considération la charge, la valence, l'énergie d'hydratation ou encore la polarisabilité des contre-ions.

Dans le domaine de la biologie, les effets spécifiques des ions sont connus depuis plus d'un siècle mais restent encore mal compris. La série de Hofmeister [11] décrite en 1888 a notamment permis de classer de manière empirique les ions en fonction de leur capacité à solubiliser les protéines (**Figure I-15**). Ce phénomène ne dépend pas uniquement de la force ionique mais également de la nature de l'ion.

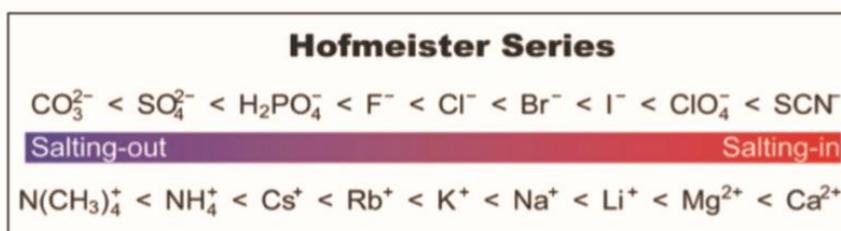


Figure I-15 : Série de Hofmeister classant la capacité des ions à solubiliser les protéines.

Cette tendance à augmenter ou non la solubilité est liée à l'énergie d'hydratation d'un ion c'est-à-dire à sa capacité à céder ou non sa couche d'hydratation. De la gauche vers la droite de la série de Hofmeister, les ions ont de plus en plus tendance à céder leur couche d'hydratation lorsqu'ils sont en interaction avec des protéines. Ainsi, lors de l'ajout de sels dans une solution de protéines, lorsqu'un ion possède un effet « salting-out », il a tendance à faire précipiter les protéines. A l'inverse, les ions possédant un effet « salting-in » favorisent la solubilisation des protéines. Les ions ayant tendance à céder plus facilement leur couche d'hydratation lorsqu'ils sont en interaction avec des protéines sont dit chaotropes. Le phénomène inverse se produit pour des ions cosmotropes. Plus l'énergie d'hydratation d'un ion est négative et plus l'ion est hydraté.

Dans le cas des polyélectrolytes, l'effet spécifique des contre-ions a déjà été souligné par différentes études. Concernant les ionènes, polyélectrolytes d'intérêt pour ce travail, Malikova et al. [81], [85] ont pu mettre en évidence par diffusion de neutrons aux petits angles que le changement de contre-ions pour les ionènes exerce une influence sur le pic polyélectrolyte

en fonction de la concentration. Avec le contre-ion Br^- , le pic polyélectrolyte disparaît à partir d'une concentration autour de 0,5 M en ionène. Ceci est surprenant puisque ce type de phénomène n'est observé habituellement que lors de l'ajout de sels dans le système, lorsque les charges sont donc écrantées. En changeant le contre-ion Br^- du ionène, pour le contre-ion F^- , le pic de corrélation est de nouveau présent sur toute la gamme de concentration étudiée (0,01 M à 1,5 M en ionène). Sakhawoth et al. [86] ont également montré une disparition progressive du pic polyélectrolyte avec l'augmentation de la concentration pour les contre-ions I^- et Cl^- pour un ionène avec une densité de charge plus importante. Cette étude a permis d'établir que le comportement des contre-ions des ionènes, à une densité de charge donnée, suit la série de Hofmeister puisque la disparition du pic est de plus en plus marquée lorsque l'on suit par ordre croissant la capacité des ions à céder leur couche d'hydratation : $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. En effet, plus le contre-ion est capable de céder sa couche d'hydratation et plus il sera proche de la chaîne de PE, induisant ainsi un écrantage des répulsions électrostatiques entre les chaînes de PE.

III. Les argiles

Les argiles sont des minéraux naturellement présent dans la plupart des sols. Ce sont des matériaux abondants, peu chers et présentant de nombreuses propriétés. Les argiles gonflantes telles que les smectites sont couramment utilisées pour leurs propriétés de gonflement et d'hydratation. Ainsi, elles sont présentes dans la composition de nombreux matériaux tel que les plastiques, les peintures ou les céramiques et dans de nombreux domaines industriels comme pour le traitement des déchets radioactifs, le forage, la cosmétique ou encore l'industrie alimentaire [87]. De plus, il est également possible d'incorporer de l'argile dans des matériaux polymères afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques, de résistance à la traction, de résistance thermique ou encore de vieillissement [38].

III.1. Structure des argiles

III.1.1. Structure générale des argiles

De manière générale, les argiles appartiennent à une sous-famille des phyllosilicates. Ces derniers décrivent des matériaux constitués de feuillets de silicates dont l'unité

cristallographique de base est le tétraèdre SiO_4 . Ces feuillets sont constitués d'un empilement de couches tétraédriques (T) et de couches octaédriques (O) [88].

La couche tétraédrique (**Figure I-16**) est formée d'un arrangement de tétraèdres dont chaque tétraèdre TO_4 possède un atome central T. Ils sont reliés entre eux par les trois oxygènes O^{2-} basaux et forme ainsi une figure plane hexagonale. L'association de six tétraèdres engendre une lacune hexagonale. Le quatrième oxygène reste libre et est appelé oxygène apical. L'atome central T est un cation de type Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} .

La couche octaédrique (**Figure I-17**) est formée d'octaèdres dont les sommets sont susceptibles d'être des oxygènes ou des hydroxyles. Contrairement à la couche tétraédrique, les octaèdres sont liés entre eux par tous les sommets. Un cation est situé au centre de chaque octaèdre de type Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} , mais d'autres cations, tels que Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} et Cr^{3+} sont également identifiés. Lorsque le cation central est divalent, les anions O^{2-} et HO^- sont liés à trois cations et la couche est alors trioctaédrique. Lorsqu'il est trivalent, les anions sont liés à deux cations et la couche est alors dioctaédrique.

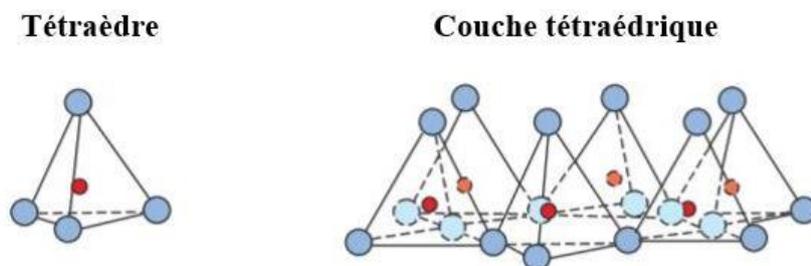


Figure I-16 : Structure de la couche tétraédrique : en rouge le cation central et en bleu les oxygènes basaux qui relient chaque tétraèdre et les oxygènes apicaux restant libres [89].

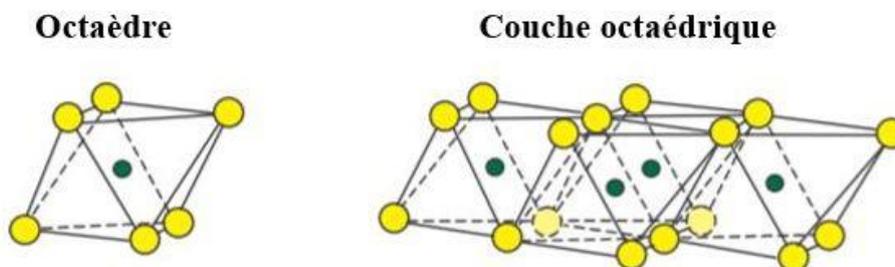


Figure I-17 : Structure de la couche octaédrique : en vert le cation central, en jaune les anions O^{2-} et HO^- [89].

Les feuillets sont ainsi composés de l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques. L'espace entre les feuillets est appelé l'espace interfoliaire ou interlamellaire. L'unité structurale est ainsi constituée du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire. L'épaisseur de l'unité structurale est appelée distance interfoliaire ou distance basale et peut être déterminée par diffraction de rayons X.

III.1.2. Classification selon la structure des argiles

Il est possible de différencier les argiles selon leurs compositions chimiques, leurs structures et leurs propriétés. Concernant leurs structures, les argiles se divisent en trois groupes selon l'empilement des couches tétraédriques et octaédriques que possède un feuillet [88] :

- La structure 1 :1 est constituée de l'empilement d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O) : T-O. Dans ce type de structure, il n'y a pas de substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques. C'est-à-dire que tous les tétraèdres de la couche tétraédrique sont occupés par les cations Si^{4+} et que la couche octaédrique contient soit deux cations trivalents dans deux sites octaédriques et une lacune dans un troisième, soit trois cations divalents dans trois sites octaédriques. La charge du feuillet est donc quasiment nulle. L'espace interfoliaire est vide et la cohésion entre feuillets est assurée par des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène.
- La structure 2 :1 est constituée de l'empilement de deux couches tétraédriques entre lesquelles se situe une couche octaédrique : T-O-T. Dans ce type de structure, il peut y avoir des substitutions isomorphiques de cations Si^{4+} par des cations de valence inférieure tel que Al^{3+} ou Fe^{3+} dans les sites tétraédriques et des substitutions de cations Al^{3+} par des cations Mg^{2+} ou Mg^{2+} par des cations Li^+ dans la couche octaédrique. L'introduction de cations possédant des degrés d'oxydation inférieurs dans le feuillet entraîne un excès de charge négative dans celui-ci. Ainsi, les argiles de structure 2 :1 possèdent une charge négative localisée au centre du feuillet lorsque les substitutions se font dans la couche octaédrique ou à la surface du feuillet lorsque les substitutions se font dans la couche tétraédrique. Cette charge est donc indépendante du pH. Celle-ci est compensée par des cations alcalins ou alcalino-terreux présent dans l'espace interfoliaire.

- La structure 2 : 1 : 1 est constitué de l'empilement d'une couche T-O-T et d'une couche octaédrique contenue dans l'espace interfoliaire : T-O-T-O. Les argiles cristallisant dans cette structure sont les chlorites.

Dans le **Tableau I-2** ci-dessous, on peut répertorier des argiles des trois différentes structures couramment citées dans la littérature [87], [90].

Structure des feuillets	Charge par feuillet	Diocatédrrique	Trioctatédrrique
1 : 1	0	Kaolinite	Amésite
2 : 1	0	Pyrophyllite	Talc
	Smectites		
	0,2 – 0,6	Montmorillonite Beidellite Nontronite	Hectorite Saponite
	Vermiculites		
	0,6 – 0,9	Vermiculite	Vermiculite
	Micas		
	0,6 – 1,0	Muscovite	Phlogopite
	1,8 – 2,0	Margarite	Clintonite
2 : 1 : 1	Chlorites		
	Charge variable	Donbassite	Chamossite

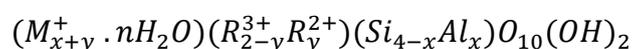
Tableau I-2 : Classification des phyllosilicates selon la structure des feuillets [87], [90].

Dans la suite de cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux argiles possédant une structure 2 : 1 soit T-O-T, et plus particulièrement aux smectites dioctatédrriques.

III.2. Les smectites T-O-T dioctatédrriques

III.2.1. Formules générales

Les smectites sont définies par Bailey et al. [88] comme étant des argiles possédant une structure T-O-T avec une charge par maille comprise entre 0,2 et 0,6. Dans cette partie, nous nous intéressons aux smectites dioctatédrriques, c'est-à-dire aux smectites possédant un cation trivalent dans la couche octaédrique. La formule générale des smectites dioctatédrriques est la suivante [90] :



Où M^+ est le cation interfoliaire, x et y désigne les taux de substitutions dans les sites tétraédriques et octaédriques respectivement, R^{2+} et R^{3+} désignent les cations divalent et trivalent des couches octaédriques.

Pour les smectites dioctaédriques auxquelles nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse, les formules générales sont les suivantes (**Tableau I-3**) :

Montmorillonite	$(M_y^+ \cdot nH_2O)(Al_{2-y}^{3+}Mg_y^{2+})(Si_4^{4+})O_{10}(OH)_2$
Beidellite	$(M_x^+ \cdot nH_2O)(Al_2^{3+})(Si_{4-x}^{4+}Al_x^{3+})O_{10}(OH)_2$

Tableau I-3 : Formules générales de la montmorillonite et de la beidellite [90].

III.2.2. Capacité d'échange cationique (CEC) et charge de bords

La charge négative présente dans les feuillets est ainsi due aux substitutions qui ont lieu majoritairement dans la couche octaédrique pour la montmorillonite et dans la couche tétraédrique pour la beidellite. Afin d'assurer l'électroneutralité de ces matériaux argileux, la charge négative est compensée par les cations M^+ présent dans l'espace interfoliaire. Le nombre de cations qu'il est possible de substituer aux cations échangeables pour compenser l'ensemble des charges négatives de 100g d'argile est défini comme étant la capacité d'échange cationique (CEC). L'unité traditionnellement utilisée est le nombre de charges en milliéquivalents pour 100g d'argile (meq/100g d'argile). La CEC est aussi exprimée en centimoles de charges positives par kilogramme d'argile. Il existe différentes méthodes pour mesurer la CEC. Une des plus courantes consiste à saturer l'argile par des cations cobaltihexamine $Co(NH_3)_6^{3+}$. Les ions $Co(NH_3)_6^{3+}$ en excès présent dans le surnageant sont dosés par spectrométrie UV-visible. Ainsi, on peut remonter à la quantité de cations $Co(NH_3)_6^{3+}$ absorbés et donc aux nombres de site d'échange, assimilable à la CEC [91].

Les charges négatives précédemment évoquées sont des charges permanentes, donc indépendantes du pH. Il existe également des charges non permanentes aux bordures des feuillets. Aux bordures des feuillets, les valences du silicium et de l'oxygène dans la couche tétraédrique, et les valences de l'aluminium et l'oxygène dans la couche octaédrique ne sont pas saturées. Ainsi, pour compenser ces valences, les molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire peuvent s'hydrolyser et on a alors l'apparition de groupements silanols (Si-OH) et

aluminols (Al-OH). Ainsi suivant les conditions acides ou basiques du milieu, les bords des feuillets peuvent avoir une charge positive, négative ou nulle. Stadler et al. [92] ont montré que pour la montmorillonite, à $\text{pH} < 7$, les groupements aluminols sont cationique ou neutre tandis que à $\text{pH} > 7$ ils sont anioniques. Les groupements silanols sont anioniques pour des $\text{pH} > 5$. Thomas et al. [93] montrent quant à eux que les charges de bordures sont toujours négatives au-delà de $\text{pH} 3$.

III.3. Smectites T-O-T dioctaédriques en suspension dans l'eau

III.3.1. Hydratation et gonflement

A l'état sec, la cohésion des feuillets d'argile résulte des forces de van der Waals et des forces électrostatiques entre les feuillets et les cations interfoliaire. En présence d'eau, les smectites sont des argiles ayant la capacité de gonfler [94] : les molécules d'eau rentrent dans l'espace interfoliaire et écartent ainsi les feuillets entre eux. Il est possible d'avoir plusieurs couches d'eau entre chaque feuillet, augmentant alors la distance interfoliaire à 12 Å pour une couche d'eau, 15 Å pour deux couches d'eau et 18 Å pour trois couches d'eau, comparé à des distances de l'ordre de 9,4 à 10 Å pour des feuillets déshydratés. Ce phénomène d'hydratation est possible grâce à la présence de charges : il dépend essentiellement de la nature des cations et de l'interaction entre la surface de l'argile, les molécules d'eau et les cations compensateurs [95]. Deux types de gonflements ont pu être mis en évidence : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

III.3.1.1. Gonflement cristallin

Le gonflement cristallin [96] correspond à l'entrée des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire conduisant ainsi à l'hydratation des cations interfoliaires. Il peut y avoir la formation de différents états d'hydratation. En effet, il est possible d'avoir jusqu'à quatre couches d'eau entre les feuillets. L'écartement des feuillets dépend alors de l'énergie d'hydratation du cation, de sa taille et de sa valence ainsi que de la localisation et de la densité de charge des feuillets.

III.3.1.2. Gonflement osmotique

Le gonflement osmotique apparaît pour des teneurs en eau plus importantes. Lorsqu'on augmente la teneur en eau, il apparaît une différence de concentration en ions entre l'espace

interfoliaire et l'eau de volume entraînant un gradient de pression osmotique entre les deux [97]. Au-delà de quatre couches d'eau entre les feuillets, la cohésion entre les feuillets est diminuée. De plus, les cations présent dans l'espace interfoliaire sont hydratés et donc mobiles. Ainsi, les molécules d'eau peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire pour venir combler cette différence de pression osmotique. La distance interfoliaire augmente alors jusqu'à la dispersion des feuillets dans le cas de suspensions diluées. Le gonflement osmotique n'est possible que dans le cas des contre-ions monovalents.

III.3.2. Stabilité colloïdale

Pour comprendre le comportement des smectites en solution aqueuse, il est nécessaire d'étudier les interactions entre particules argileuses ainsi que les différents paramètres influençant la stabilité colloïdale d'une suspension de smectite dioctaédrique. Cette stabilité dépend des forces répulsives entre les feuillets des smectites mais également de la nature du cation compensateur. Elle n'est possible que dans le cas de cations monovalents. Celle-ci repose alors sur le modèle de la double couche diffuse électrique et sur la combinaison entre les forces d'attraction et de répulsion reposant sur le modèle DLVO (Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek) [98].

III.3.2.1. La double couche diffuse électrique

Les feuillets de smectites sont chargés négativement et sont ainsi en interaction avec les cations compensateurs de l'espace interfoliaire. La couche de liquide constituée de cations et de molécules d'eau entourant le feuillet peut être modélisée en deux couches distinctes (**Figure I-18**). La première couche correspond à la couche de Stern [99]. Il s'agit de la couche la plus proche de la surface du feuillet contenant des cations fortement liés à celle-ci et non mobiles. La seconde couche est la couche diffuse [100]. Dans celle-ci, les cations sont plus mobiles bien qu'ils restent au voisinage de la surface et présentent une distribution déterminée par les forces électriques et par les mouvements thermiques aléatoires. La séparation entre la couche de Stern et la couche diffuse est le plan de Helmholtz. Le plan qui suit est le plan de cisaillement ou plan de glissement. L'ensemble de la couche de Stern et de la couche diffuse constitue la double couche diffuse électrique [100].

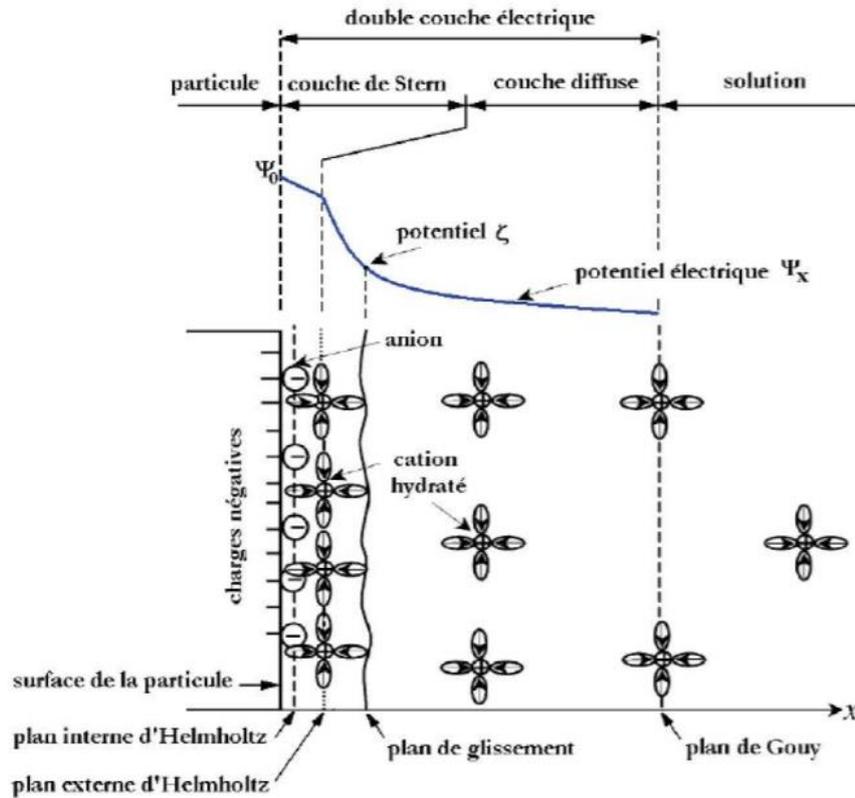


Figure I-18 : Schéma de la double couche électrique pour une interface smectite/eau et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à une surface chargée en suspension [101].

La concentration en cations est donc importante au voisinage de la surface du feuillet et décroît lorsqu'on s'en éloigne. Cette différence de concentrations en ions entraîne la création d'un potentiel électrique ψ_x dont la valeur décroît jusqu'au plan de glissement. Le potentiel électrique au niveau du plan de glissement correspond au potentiel zêta ζ . Ensuite, le potentiel électrique décroît exponentiellement jusqu'à être nul lorsque l'électroneutralité est à nouveau respectée.

Ainsi l'épaisseur de la double couche électrique dépend de la concentration en électrolyte dans la solution et de la valence des cations présents. Si cette concentration est trop importante, la double couche sera plus petite et cela pourra conduire à des phénomènes d'agréments. Dans le cas contraire, les interactions répulsives dominent et le système sera stable. La portée des interactions électrostatiques peut être décrite par la longueur de Debye-Hückel.

III.3.2.2. Le modèle DLVO

Le modèle DLVO [98], [102] permet de prévoir la nature répulsive ou attractive des interactions entre particules en fonction de la distance qui les sépare. Cette théorie permet donc d'expliquer la stabilité des suspensions d'argile en prenant en compte les forces de répulsions électrostatique dues à la double couche diffuse électrique ainsi que les forces attractives de van der Waals entre feuillets. L'énergie répulsive de la double couche électrique est définie comme telle :

$$W_r = \frac{64ck_B T}{\kappa} \left(\tanh \frac{ze\psi_s}{4k_B T} \right)^2 e^{-\kappa H} \quad (\text{I-18})$$

Où c est la concentration en contre-ion, k_B la constante de Boltzmann, T la température, κ l'inverse de la longueur de Debye, e la charge de l'électron, ψ_s le potentiel de la couche de Stern et H la distance entre les plaquettes. L'énergie électrostatique de la double couche électrique varie en fonction de la force ionique. Plus la force ionique est faible et plus l'énergie répulsive est importante. Au contraire, plus la force ionique est forte et plus la double couche électrique est contractée. Dans ce cas, l'énergie répulsive diminue alors de façon exponentielle pouvant entraîner l'agrégation des particules.

L'énergie attractive de van der Waals W_{vdW} est définie comme telle :

$$W_{vdW} = -\frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2t)^2} - \frac{1}{(H+t)^2} \right) \quad (\text{I-19})$$

Où A est la constante de Hamaker, H la distance entre les plaquettes et t l'épaisseur d'une plaquette d'argile. Contrairement à l'énergie répulsive, celle-ci est indépendante de la force ionique. Elle dépend uniquement de la distance entre feuillets. Plus la distance entre feuillets augmente et plus l'énergie d'attraction diminue de façon hyperbolique.

L'énergie totale d'interaction du système est la somme de ces deux contributions. Dans la **Figure I-19**, on distingue trois cas différents suivant la force ionique. Lorsque la force ionique est faible et pour un potentiel de surface élevé, l'énergie répulsive est supérieure à l'énergie attractive. Les particules d'argile se repoussent mutuellement et la suspension d'argile est dans un état de dispersion stable (courbe **A Figure I-19**). Plus le maximum primaire est élevé et plus la suspension est stable. Pour des forces ioniques modérées, la courbe **B (Figure I-19)** présente deux extrémums. Le premier maximum correspond aux répulsions

électrostatiques pour des petites distances entre plaquettes. Lorsque les particules argileuses se situent dans le minimum secondaire, elles sont en équilibre et floculées. La floculation est réversible si le minimum secondaire n'est pas trop profond. Pour des forces ioniques élevées, la courbe C (**Figure I-19**) ne présente plus de maximum, les interactions attractives dominent et les plaquettes floculent de façon irréversible.

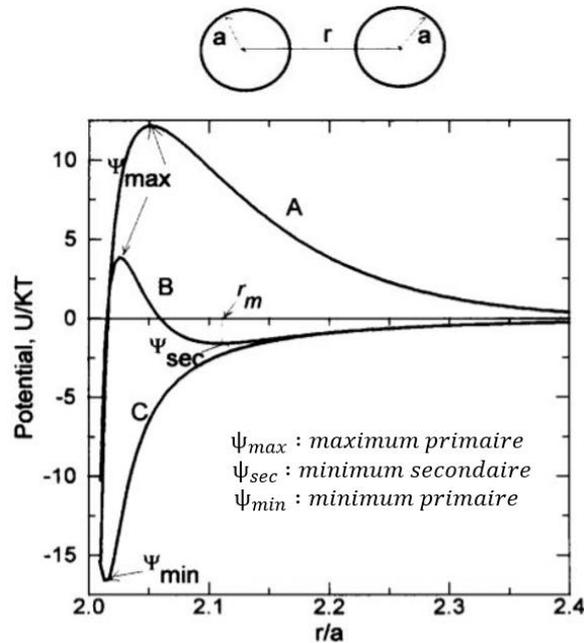


Figure I-19 : Evolution de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de la distance interparticulaire. Courbe A : Dispersion. Courbe B : Particules agrégées réversiblement, Courbe C : Particules floculées irréversiblement [103].

Le modèle DLVO se limite néanmoins à la description des interactions au sein de suspensions d'argile en présence de cations monovalents. En effet, il ne prend pas en compte les interactions attractives supplémentaires en présence de cations divalents.

III.3.3. Modes d'associations des smectites

III.3.3.1. Influence de la nature du cation et de la localisation de la charge

En fonction de la nature du cation, les cations interfoliaire s'hydratent plus ou moins et de fait la suspension de particules argileuses est plus ou moins stable. En effet, plus l'énergie d'hydratation des cations est négative et plus la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, et donc le gonflement, se fera facilement. Norrish et al. [104] ont ainsi classé les cations monovalents selon la valeur absolue de leur énergie d'hydratation :

$$\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$$

Pour les cations Li^+ et Na^+ , le gonflement se fait facilement et la dispersion est stable. En revanche, le gonflement des argiles avec le contre-ion K^+ se fait difficilement. En effet, lors de l'ajout d'eau dans le système, le cation K^+ étant petit, il est capable de se loger dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques et reste ainsi lié à la surface de la particule d'argile, retardant ainsi le gonflement [105] et conduisant à la formation d'un empilement des feuillets. Le cation Cs^+ possède une hydratation plus faible limitant le gonflement à quelques couches d'eau.

L'état de dispersion ou d'agrégation du système dépend également de la valence du cation. En effet, l'épaisseur de la double couche peut s'exprimer par la longueur de Debye κ^{-1} exprimée dans l'équation (I-11). Elle est inversement proportionnelle à la valence du cation [106]. Si on augmente la valence, on diminue la double couche et on écrante une partie des répulsions électrostatiques entre les plaquettes d'argile. La dispersion est donc bien moins stable lorsque l'on augmente la valence des cations.

La localisation de la charge pourrait également exercer une influence. Le gonflement cristallin semble plus important si la charge est octaédrique, la charge étant alors localisée au centre du feuillet, que si elle est tétraédrique, la charge étant alors localisée à la surface du feuillet. La montmorillonite étant octaédrique, elle présente un gonflement cristallin un peu plus important que la beidellite étant quant à elle tétraédrique. Ces différences ne sont pas complètement comprises. Il est supposé que plus la distance entre charges est grande et plus les forces électriques de type coulombien sont faibles. Ainsi, les interactions existant entre les cations interfoliaires et les charges dues aux substitutions serait donc plus fortes quand les substitutions se trouvent en position tétraédrique que octaédrique.

III.3.3.2. Influence de la concentration et de la force ionique

L'état de dispersion des smectites dans l'eau dépend fortement de la force ionique et de la concentration. Sans l'ajout de sel dans la système, les smectites de type montmorillonite et beidellite sont des suspensions stables dans l'eau avec un cation sodique. Lorsque l'on augmente la concentration, les smectites présentent une transition sol-gel [107], [108]. Les mécanismes responsables de la gélification reposent sur la formation d'un réseau orienté stabilisé par les répulsions électrostatiques entre les doubles couches électriques.

Lorsque l'on augmente la force ionique par l'ajout de sel, l'épaisseur de la double couche diminue et écrante les interactions répulsives. Différents modes d'associations pour les particules ont été définis (**Figure I-20**) [109]:

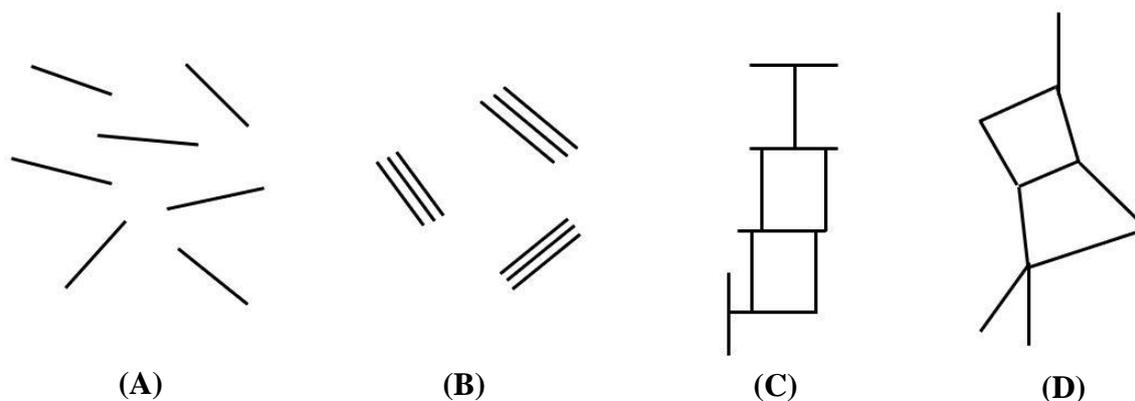


Figure I-20 : Modes d'association d'une suspension de montmorillonite (**A**) dispersion, (**B**) agrégation face-à-face, (**C**) association bord-face, (**D**) association bord-bord [109].

À faible force ionique et lorsque les bords sont chargés positivement, on observe une attraction électrostatique avec les faces chargées négativement, on va avoir une association bord-face ((**C**)). Lorsque les bords ne sont pas chargés, on aura une interaction attractive par forces de van der Waals entre les bords. Au vu des forces répulsives entre les faces des particules, l'association bord-bord se fera (**Figure I-20 (D)**). Lorsque les bords sont chargés négativement, les particules sont dispersées en suspension dans l'eau (**Figure I-20 (A)**) [110].

À forte force ionique, la double couche est complètement écrantée et les répulsions électrostatiques sont négligeables. Les interactions qui prédominent entre les feuillettes sont les interactions attractives de van der Waals. Ainsi l'association se fera face-à-face (**Figure I-20 (B)**), entraînant ainsi la formation d'agrégats appelés « tactoïdes ». Les associations se font ici indépendamment du pH car l'aire de contact entre deux faces est bien plus grande qu'entre un bord et une face.

On peut également augmenter la force ionique en ajoutant un polyélectrolyte. Dans le cas d'un polyélectrolyte cationique, le polyélectrolyte vient s'adsorber à la surface des argiles due à l'attraction électrostatique [111]. Dans ce cas, l'association sera face-à-face, et entre chaque particule, on aura une ou plusieurs chaînes de polyélectrolytes pouvant adopter différentes conformations. La floculation dépendra alors de la densité de charge du polyélectrolyte ainsi que de la masse molaire du polyélectrolyte et de sa concentration.

Références

- [1] C. Chang et J. Y. Chang, Éd., *Biopolymers, PVA hydrogels, anionic polymerisation, nanocomposites*. Berlin Heidelberg: Springer, 2000.
- [2] E. Ye *et al.*, « Supramolecular Soft Biomaterials for Biomedical Applications », in *In-Situ Gelling Polymers: For Biomedical Applications*, X. J. Loh, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2015, p. 107-125. doi: 10.1007/978-981-287-152-7_5.
- [3] Q. Yu, D. Li, M. Cai, F. Zhou, et W. Liu, « Supramolecular Gel Lubricants Based on Amino Acid Derivative Gelators », *Tribol. Lett.*, vol. 61, n° 2, févr. 2016, doi: 10.1007/s11249-015-0634-y.
- [4] K. Podhajecka, K. Prochazka, et D. Hourdet, « Synthesis and viscoelastic behavior of water-soluble polymers modified with strong hydrophobic side chains », *Polymer*, vol. 48, n° 6, p. 1586-1595, mars 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.01.013.
- [5] M. Mihajlovic, M. Staropoli, M.-S. Appavou, H. M. Wyss, W. Pyckhout-Hintzen, et R. P. Sijbesma, « Tough Supramolecular Hydrogel Based on Strong Hydrophobic Interactions in a Multiblock Segmented Copolymer », *Macromolecules*, vol. 50, n° 8, p. 3333-3346, avr. 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b00319.
- [6] F. Li *et al.*, « Smart Hydrogels Co-switched by Hydrogen Bonds and π - π Stacking for Continuously Regulated Controlled-Release System », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, n° 4, p. 669-676, févr. 2010, doi: 10.1002/adfm.200901245.
- [7] G. Lalevée *et al.*, « Highly stretchable hydrogels from complex coacervation of natural polyelectrolytes », *Soft Matter*, vol. 13, n° 37, p. 6594-6605, 2017, doi: 10.1039/C7SM01215B.
- [8] E. R. Morris, D. A. Powell, M. J. Gidley, et D. A. Rees, « Conformations and interactions of pectins: I. Polymorphism between gel and solid states of calcium polygalacturonate », *J. Mol. Biol.*, vol. 155, n° 4, p. 507-516, mars 1982, doi: 10.1016/0022-2836(82)90484-3.
- [9] D. A. Powell, E. R. Morris, M. J. Gidley, et D. A. Rees, « Conformations and interactions of pectins: II. Influence of residue sequence on chain association in calcium pectate gels », *J. Mol. Biol.*, vol. 155, n° 4, p. 517-531, mars 1982, doi: 10.1016/0022-2836(82)90485-5.
- [10] N. Yasumoto, N. Kasahara, A. Sakaki, et M. Satoh, « Ion-specific swelling behaviors of partially quaternized poly(4-vinyl pyridine) gel », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, n° 8, p. 900-908, mai 2006, doi: 10.1007/s00396-006-1461-3.
- [11] P. C. Hiemenz et R. Rajagopalan, « Principles of colloid and surface chemistry. », Taylor&Francis Group., 1977.
- [12] Y. S. Zhang et A. Khademhosseini, « Advances in engineering hydrogels », *Science*, vol. 356, n° 6337, 2017, doi: 10.1126/science.aaf3627.
- [13] J.-F. Lutz, Ö. Akdemir, et A. Hoth, « Point by Point Comparison of Two Thermosensitive Polymers Exhibiting a Similar LCST: Is the Age of Poly(NIPAM) Over? », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 40, p. 13046-13047, oct. 2006, doi: 10.1021/ja065324n.
- [14] A. Laschewsky, E. D. Rekaï, et E. Wischerhoff, « Tailoring of Stimuli-Responsive Water Soluble Acrylamide and Methacrylamide Polymers », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, n° 2, p. 276-286, janv. 2001, doi: 10.1002/1521-3935(20010101)202:2<276::AID-MACP276>3.0.CO;2-1.
- [15] F. Nallet, « Introduction à la diffusion aux petits angles », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, p. 17-42, 2010, doi: 10.1051/sfn/201011003.
- [16] D. S. Sivia, « Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users. », Oxford University Press., 2011.

- [17] M. Shibayama, « Small Angle Neutron Scattering on Gels », n° 14, p. 784-832, 2008.
- [18] E. Geissler, F. Horkay, et A.-M. Hecht, « Structure and thermodynamics of flexible polymer gels », *J. Chem. Phys.*, vol. 100, n° 11, p. 8418-8424, juin 1994, doi: 10.1063/1.466789.
- [19] F. Horkay, A.-M. Hecht, M. Zrínyi, et E. Geissler, « Effect of cross-links on the structure of polymer gels », *Polym. Gels Netw.*, vol. 4, n° 5-6, p. 451-465, janv. 1996, doi: 10.1016/S0966-7822(96)00041-X.
- [20] M. Shibayama, H. Kurokawa, S. Nomura, M. Muthukumar, R. S. Stein, et S. Roy, « Small-angle neutron scattering from poly(vinyl alcohol)-borate gels », *Polymer*, vol. 33, n° 14, p. 2883-2890, janv. 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)90072-5.
- [21] M. Shibayama, Y. Shirotani, et Y. Shiwa, « Static inhomogeneities and dynamics of swollen and reactor-batch polymer gels », *J. Chem. Phys.*, vol. 112, n° 1, p. 442-449, janv. 2000, doi: 10.1063/1.480631.
- [22] F. Horkay et P. J. Basser, « Ionic and pH effects on the osmotic properties and structure of polyelectrolyte gels », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, n° 24, p. 2803-2810, déc. 2008, doi: 10.1002/polb.21590.
- [23] R. J. Murphy *et al.*, « Scattering Studies on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Polystyrenesulfonate in the Presence of Ionic Liquids », *Macromolecules*, vol. 48, n° 24, p. 8989-8997, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b02320.
- [24] F. Horkay, P. J. Basser, A.-M. Hecht, et E. Geissler, « Structural investigations of a neutralized polyelectrolyte gel and an associating neutral hydrogel », *Polymer*, vol. 46, n° 12, p. 4242-4247, mai 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.02.054.
- [25] P. Debye et A. M. Bueche, « Scattering by an Inhomogeneous Solid », *J. Appl. Phys.*, vol. 20, n° 6, p. 518-525, juin 1949, doi: 10.1063/1.1698419.
- [26] G. A. Evmenenko, T. Budtova, A. Buyanov, et S. Frenkel, « Structure of polyelectrolyte hydrogels studied by SANS », *Polymer*, vol. 37, n° 24, p. 5499-5502, nov. 1996, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00354-0.
- [27] G. Porod, « Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dicht gepackten kolloiden Systemen », *Colloid Polym Sci*, vol. 124, p. 83–114, 1951.
- [28] B. R. Frieberg *et al.*, « Viscoplastic fracture transition of a biopolymer gel », *Soft Matter*, vol. 14, n° 23, p. 4696-4701, 2018, doi: 10.1039/C8SM00722E.
- [29] C. Tsitsilianis *et al.*, « Thermoresponsive Hydrogels Based on Telechelic Polyelectrolytes: From Dynamic to “Frozen” Networks », *Macromolecules*, vol. 51, n° 6, p. 2169-2179, mars 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b00193.
- [30] J. K. Percus et G. J. Yevick, « Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates », *Phys. Rev.*, vol. 110, n° 1, p. 1-13, avr. 1958, doi: 10.1103/PhysRev.110.1.
- [31] J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, et Y. Osada, « Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength », *Adv. Mater.*, vol. 15, n° 14, p. 1155-1158, juill. 2003, doi: 10.1002/adma.200304907.
- [32] Q. Wang *et al.*, « High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder », *Nature*, vol. 463, n° 7279, p. 339-343, janv. 2010, doi: 10.1038/nature08693.
- [33] X. Ding, J. Gao, H. Awada, et Y. Wang, « Dual physical dynamic bond-based injectable and biodegradable hydrogel for tissue regeneration », *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, n° 6, p. 1175-1185, 2016, doi: 10.1039/C5TB02254A.
- [34] S. Talebian *et al.*, « Electrically Conducting Hydrogel Graphene Nanocomposite Biofibers for Biomedical Applications », *Front. Chem.*, vol. 8, p. 88, févr. 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00088.

- [35] G. Cirillo, S. Hampel, U. G. Spizzirri, O. I. Parisi, N. Picci, et F. Iemma, « Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogels in Drug Delivery: A Perspective Review », *BioMed Res. Int.*, vol. 2014, p. 825017, janv. 2014, doi: 10.1155/2014/825017.
- [36] J. Yang, F.-K. Shi, C. Gong, et X.-M. Xie, « Dual cross-linked networks hydrogels with unique swelling behavior and high mechanical strength: Based on silica nanoparticle and hydrophobic association », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 381, n° 1, p. 107-115, sept. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.05.046.
- [37] N. S. Satarkar, D. Biswal, et J. Z. Hilt, « Hydrogel nanocomposites: a review of applications as remote controlled biomaterials », *Soft Matter*, vol. 6, n° 11, p. 2364, 2010, doi: 10.1039/b925218p.
- [38] L. Z. Zhao, C. H. Zhou, J. Wang, D. S. Tong, W. H. Yu, et H. Wang, « Recent advances in clay mineral-containing nanocomposite hydrogels », *Soft Matter*, vol. 11, n° 48, p. 9229-9246, 2015, doi: 10.1039/C5SM01277E.
- [39] A. Shiotani, T. Mori, T. Niidome, Y. Niidome, et Y. Katayama, « Stable Incorporation of Gold Nanorods into *N*-Isopropylacrylamide Hydrogels and Their Rapid Shrinkage Induced by Near-Infrared Laser Irradiation », *Langmuir*, vol. 23, n° 7, p. 4012-4018, mars 2007, doi: 10.1021/la0627967.
- [40] G. Du *et al.*, « Tough and Biocompatible Hydrogels Based on in Situ Interpenetrating Networks of Dithiol-Connected Graphene Oxide and Poly(vinyl alcohol) », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 5, p. 3003-3008, févr. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00184.
- [41] M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, et T. Aida, « Photolatently modulable hydrogels using unilamellar titania nanosheets as photocatalytic crosslinkers », *Nat. Commun.*, vol. 4, n° 1, p. 2029, oct. 2013, doi: 10.1038/ncomms3029.
- [42] K. J. De France, K. J. W. Chan, E. D. Cranston, et T. Hoare, « Enhanced Mechanical Properties in Cellulose Nanocrystal–Poly(oligoethylene glycol methacrylate) Injectable Nanocomposite Hydrogels through Control of Physical and Chemical Cross-Linking », *Biomacromolecules*, vol. 17, n° 2, p. 649-660, févr. 2016, doi: 10.1021/acs.biomac.5b01598.
- [43] C. Dannert, B. T. Stokke, et R. S. Dias, « Nanoparticle-Hydrogel Composites: From Molecular Interactions to Macroscopic Behavior », *Polymers*, vol. 11, n° 2, p. 275, févr. 2019, doi: 10.3390/polym11020275.
- [44] C. D. Jones et L. A. Lyon, « Photothermal Patterning of Microgel/Gold Nanoparticle Composite Colloidal Crystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 2, p. 460-465, janv. 2003, doi: 10.1021/ja027431x.
- [45] H.-Y. Zhu, Y.-Q. Fu, R. Jiang, J. Yao, L. Xiao, et G.-M. Zeng, « Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution », *Bioresour. Technol.*, vol. 105, p. 24-30, févr. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.057.
- [46] K. Haraguchi et H.-J. Li, « Mechanical Properties and Structure of Polymer-Clay Nanocomposite Gels with High Clay Content », *Macromolecules*, vol. 39, n° 5, p. 1898-1905, mars 2006, doi: 10.1021/ma052468y.
- [47] K. Haraguchi, H.-J. Li, K. Matsuda, T. Takehisa, et E. Elliott, « Mechanism of Forming Organic/Inorganic Network Structures during In-situ Free-Radical Polymerization in PNIPA-Clay Nanocomposite Hydrogels », *Macromolecules*, vol. 38, n° 8, p. 3482-3490, avr. 2005, doi: 10.1021/ma047431c.
- [48] O. Okay et W. Oppermann, « Polyacrylamide-Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization », *Macromolecules*, vol. 40, n° 9, p. 3378-3387, mai 2007, doi: 10.1021/ma062929v.

- [49] E. Loizou, P. Butler, L. Porcar, et G. Schmidt, « Dynamic Responses in Nanocomposite Hydrogels », *Macromolecules*, vol. 39, n° 4, p. 1614-1619, févr. 2006, doi: 10.1021/ma0517547.
- [50] A. Nelson et T. Cosgrove, « A Small-Angle Neutron Scattering Study of Adsorbed Poly(ethylene oxide) on Laponite », *Langmuir*, vol. 20, n° 6, p. 2298-2304, mars 2004, doi: 10.1021/la035268t.
- [51] M. Kokabi, M. Sirousazar, et Z. M. Hassan, « PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing », *Eur. Polym. J.*, vol. 43, n° 3, p. 773-781, mars 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.11.030.
- [52] H. Takeno et S. Nagai, « Mechanical Properties and Structures of Clay-Polyelectrolyte Blend Hydrogels », *Gels*, vol. 4, n° 3, p. 71, août 2018, doi: 10.3390/gels4030071.
- [53] C.-W. Chang, A. van Spreeuwel, C. Zhang, et S. Varghese, « PEG/clay nanocomposite hydrogel: a mechanically robust tissue engineering scaffold », *Soft Matter*, vol. 6, n° 20, p. 5157-5164, 2010, doi: 10.1039/C0SM00067A.
- [54] H. Takeno et Y. Kimura, « Molecularweight effects on tensile properties of blend hydrogels composed of clay and polymers », *Polymer*, vol. 85, p. 47-54, févr. 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.01.008.
- [55] H. Takeno et S. Nagai, « Mechanical Properties and Structures of Clay-Polyelectrolyte Blend Hydrogels », *Gels*, vol. 4, n° 3, p. 71, août 2018, doi: 10.3390/gels4030071.
- [56] Z. Darvishi, K. Kabiri, M. J. Zohuriaan-Mehr, et A. Morsali, « Nanocomposite super-swelling hydrogels with nanorod bentonite », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, n° 6, p. 3453-3459, juin 2011, doi: 10.1002/app.33417.
- [57] H. Kaşgöz, A. Durmuş, et A. Kaşgöz, « Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal », *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, n° 3, p. 213-220, mars 2008, doi: 10.1002/pat.999.
- [58] S. Förster et M. Schmidt, « Polyelectrolytes in solution », in *Physical Properties of Polymers*, vol. 120, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995, p. 51-133. doi: 10.1007/3-540-58704-7_2.
- [59] J. Combet, « Structure des solutions de polyélectrolytes : apport de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, p. 153-176, 2010, doi: 10.1051/sfn/201011010.
- [60] P. J. Flory, « Principles of polymer chemistry », Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1953.
- [61] G. S. Manning, « Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties », *J. Chem. Phys.*, vol. 51, n° 3, p. 924-933, août 1969, doi: 10.1063/1.1672157.
- [62] F. Oosawa, « Polyelectrolytes », MARCEL DEKKER,., NEW YORK, 1971.
- [63] T. Odijk, « Polyelectrolytes near the rod limit », *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 15, n° 3, p. 477-483, mars 1977, doi: 10.1002/pol.1977.180150307.
- [64] J. Skolnick et M. Fixman, « Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte », *Macromolecules*, vol. 10, n° 5, p. 944-948, sept. 1977, doi: 10.1021/ma60059a011.
- [65] J.-L. Barrat, J.-F. Joanny, et P. Pincus, « On the scattering properties of polyelectrolyte gels », *J. Phys. II*, vol. 2, n° 8, p. 1531-1544, août 1992, doi: 10.1051/jp2:1992219.
- [66] A. Katchalsky, O. Künzle, et W. Kuhn, « Behavior of polyvalent polymeric ions in solution », *J. Polym. Sci.*, vol. 5, n° 3, p. 283-300, juin 1950, doi: 10.1002/pol.1950.120050302.
- [67] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, et M. Rubinstein, « Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions », *Macromolecules*, vol. 28, n° 6, p. 1859-1871, mars 1995, doi: 10.1021/ma00110a021.

- [68] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, et F. Brochard, « Remarks on polyelectrolyte conformation », *J. Phys.*, vol. 37, n° 12, p. 1461-1473, 1976, doi: 10.1051/jphys:0197600370120146100.
- [69] P. G. De Gennes, « Scaling concepts in polymer physics », Cornell University Press., Ithaca, 1979.
- [70] M. Doi et S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, The Clarendon Press, Oxford University Press., vol. 391 pp. New York, 1986. Consulté le: 1 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1989.140270706>
- [71] J.-P. Cotton et M. Moan, « Inter-polyionic orientation in polyelectrolyte solution, observed by small angle neutron scattering », *J. Phys. Lett.*, vol. 37, n° 4, p. 75-77, 1976, doi: 10.1051/jphyslet:0197600370407500.
- [72] M. Nierlich *et al.*, « Small angle neutron scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte », *J. Phys.*, vol. 40, n° 7, p. 701-704, 1979, doi: 10.1051/jphys:01979004007070100.
- [73] A. R. Khokhlov, « On the collapse of weakly charged polyelectrolytes », *J. Phys. Math. Gen.*, vol. 13, n° 3, p. 979-987, mars 1980, doi: 10.1088/0305-4470/13/3/030.
- [74] A. V. Dobrynin et M. Rubinstein, « Hydrophobic Polyelectrolytes », *Macromolecules*, vol. 32, n° 3, p. 915-922, févr. 1999, doi: 10.1021/ma981412j.
- [75] D. Baigl, « Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.
- [76] W. Essafi, F. Lafuma, D. Baigl, et C. E. Williams, « Anomalous counterion condensation in salt-free hydrophobic polyelectrolyte solutions: Osmotic pressure measurements », *Europhys. Lett. EPL*, vol. 71, n° 6, p. 938-944, sept. 2005, doi: 10.1209/epl/i2005-10175-2.
- [77] B. Magny, « Polyélectrolytes associatifs: méthode de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué », Université Pierre et Marie Curie - Paris, 1992.
- [78] B. Magny, I. Iliopoulos, R. Audebert, L. Piculell, et B. Lindman, « Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants », in *Trends in Colloid and Interface Science VI*, vol. 89, C. Helm, M. Lösche, et H. Möhwald, Éd. Darmstadt: Steinkopff, 1992, p. 118-121. doi: 10.1007/BFb0116292.
- [79] R. Noguchi, « Reactions of N,N,N',N'-Tetramethyl-diaminoalkanes with Dihaloalkanes », *Macromolecules*, vol. 5, n° 3, p. 253-260, 1972.
- [80] A. Rembaum et H. Noguchi, « Reactions of N,N,N',N'-Tetramethyl-a,w-diaminoalkanes with a,w-Dihaloalkanes », vol. 5, n° 3, 1972.
- [81] N. Malikova, A.-L. Rollet, S. Čebašek, M. Tomšič, et V. Vlachy, « On the crossroads of current polyelectrolyte theory and counterion-specific effects », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 8, p. 5650-5658, 2015, doi: 10.1039/C4CP05469E.
- [82] Y. Misawa, N. Koumura, H. Matsumoto, N. Tamaoki, et M. Yoshida, « Hydrogels Based on Surfactant-Free Ionene Polymers with N,N'-(p-Phenylene)dibenzamide Linkages », *Macromolecules*, vol. 41, n° 22, p. 8841-8846, nov. 2008, doi: 10.1021/ma801350k.
- [83] M. Yoshida, « Ionic gelators: oligomeric and polymeric electrolytes as novel gel forming materials », *Chem. Rec.*, vol. 10, n° 4, p. 230-242, août 2010, doi: 10.1002/tcr.201000007.
- [84] J. Bachl *et al.*, « Ionene Hydrogels: Synergistic Computational-Experimental Approach to Improve Ionene Polymer-Based Functional Hydrogels (Adv. Funct. Mater. 31/2014) », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 31, p. 4870-4870, août 2014, doi: 10.1002/adfm.201470205.
- [85] N. Malikova, S. Čebašek, V. Glenisson, D. Bhowmik, G. Carrot, et V. Vlachy, « Aqueous solutions of ionenes: interactions and counterion specific effects as seen by

- neutron scattering », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 37, p. 12898-12904, 2012, doi: 10.1039/c2cp41859b.
- [86] Y. Sakhawoth, « Flocculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux », Université Pierre et Marie Curie, 185, 2017.
- [87] F. Bergaya et G. Lagaly, « Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science », in *Developments in Clay Science*, vol. 1, Elsevier, 2006, p. 1-18. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- [88] S. W. Bailey, « Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals », *Am. Mineral.*, vol. 65, p. 1-7, 1980.
- [89] O. Cuisinier, « Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés. », I.N.P.L, 2002.
- [90] F. Bergaya et G. Lagaly, « Chapter 2 Structure and Mineralogy of Clay Minerals », in *Developments in Clay Science*, vol. 1, Elsevier, 2006, p. 21-82. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- [91] L. Orsini, J. C. Remy, et P. Henon, « Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. », *Bull. AFES Sci. Sol*, vol. 4, p. 269-275, 1976.
- [92] M. Stadler, « Modeling of H⁺ and Cu²⁺ Adsorption on Calcium-Montmorillonite », *Clays Clay Miner.*, vol. 41, n° 3, p. 288-296, 1993, doi: 10.1346/CCMN.1993.0410303.
- [93] F. Thomas *et al.*, « Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. », *Coll Surf Physicochem Engin Asp.*, vol. 159, p. 351-358, 1999.
- [94] W. F. Bradley, R. E. Grim, et G. F. Clark, « The behavior of montmorillonite upon wetting. », *Z Krist. Krist.*, vol. 97, p. 216-222., 1937.
- [95] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot, et V. A. Drits, « Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location », *Am. Mineral.*, vol. 92, n° 10, p. 1731-1743, oct. 2007, doi: 10.2138/am.2007.2273.
- [96] I. Bihannic, « Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. », Université d'Orléans, 1998.
- [97] T. A. Egloffstein, « Ion exchange in geosynthetic clay liners. », *Geotech. Fabr. Rep.*, vol. 15, n° 5, 1997.
- [98] B. Derjaguin et L. D. Landau, « Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. », *Acta Physicochim. URSS*, vol. 14, p. 633-662, 1941.
- [99] O. Stern, « Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. », *Berichte Bunsenges Für Phys Chem*, vol. 30, n° 21-22, p. 508-516, 1924.
- [100] D. C. Grahame, « The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. », *Chem. Rev.*, vol. 41, n° 3, p. 441-501, déc. 1947, doi: 10.1021/cr60130a002.
- [101] H. Li, S. Wei, C. Qing, et J. Yang, « Discussion on the position of the shear plane », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 258, n° 1, p. 40-44, févr. 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(02)00077-2.
- [102] E. J. W. Verwey et J. Th. G. Overbeek, « Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer. », *Elsevier Amst.*, 1948.
- [103] M. Yang, C. M. Neubauer, et H. M. Jennings, « Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions », *Elsevier Sci. Ltd*, vol. 5, p. 1-7, 1997.
- [104] K. Norrish, « The swelling of montmorillonite », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 18, p. 120, 1954, doi: 10.1039/df9541800120.
- [105] E. S. Boek, P. V. Coveney, et N. T. Skipper, « Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the Role of Potassium as a Clay

- Swelling Inhibitor », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 50, p. 12608-12617, déc. 1995, doi: 10.1021/ja00155a025.
- [106] P. F. Luckham et S. Rossi, « The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 82, n° 1-3, p. 43-92, oct. 1999, doi: 10.1016/S0001-8686(99)00005-6.
- [107] L. J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, C. Baravian, P. Levitz, et P. Davidson, « Sol/Gel and Isotropic/Nematic Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Nontronite Clay. Influence of Particle Anisotropy. 1. Features of the I/N Transition », *Langmuir*, vol. 24, n° 7, p. 3127-3139, avr. 2008, doi: 10.1021/la703506z.
- [108] L. J. Michot *et al.*, « Sol-Gel and Isotropic/Nematic Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Nontronite Clay. Influence of Particle Anisotropy. 2. Gel Structure and Mechanical Properties », *Langmuir*, vol. 25, n° 1, p. 127-139, janv. 2009, doi: 10.1021/la801894a.
- [109] H. van Olphen, « Internal mutual flocculation in clay suspensions », *J. Colloid Sci.*, vol. 19, n° 4, p. 313-322, avr. 1964, doi: 10.1016/0095-8522(64)90033-9.
- [110] G. Lagaly et S. Ziesmer, « Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100-102, p. 105-128, févr. 2003, doi: 10.1016/S0001-8686(02)00064-7.
- [111] Y. Sakhawoth *et al.*, « Aggregation of Plate-like Colloids Induced by Charged Polymer Chains: Organization at the Nanometer Scale Tuned by Polymer Charge Density », *Langmuir*, vol. 35, n° 33, p. 10937-10946, août 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00939.

Chapitre II

Matériaux et techniques de caractérisation

Chapitre 2 : Matériaux et techniques de caractérisation

Sommaire

Liste des figures	72
Liste des tableaux	72
I. Matériaux	73
I.1. Hydrogel de ionènes modifiés	73
I.1.1. Synthèse de ionènes modifiés	74
I.1.1.1. Protocole de la synthèse du 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène. .	75
I.1.1.2. Protocole de la synthèse du 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène ..	75
I.1.1.3. Protocole de la synthèse du <i>para</i> -6-Cl ionène modifié et du <i>para</i> -9-Cl ionène modifié.....	76
I.1.1.4. Protocole de la synthèse de l' <i>ortho</i> -m-Cl ionène modifié (m=3, 6 et 9).....	77
I.1.2. Formation de l'hydrogel de ionènes modifiés	77
I.1.3. Choix du ionène modifié pour le système d'étude.....	78
I.2. Les argiles	79
I.2.1. Protocole de purification et de tri en tailles	80
I.2.2. Caractérisation minéralogique	81
I.2.2.1. Formule structurale	81
I.2.2.2. CEC	82
I.2.2.3. Densité de charge σ	82
I.2.3 Formation de l'hydrogel de 6-Cl ionène modifié avec argile	83
II. Techniques de caractérisation.....	83
II.1. Diffusion aux petits angles	83
II.1.1. Principe général de la diffusion aux petits angles	84
II.1.2. La diffusion de rayons X aux petits angles.....	86
II.1.3. La diffusion de neutrons aux petits angles	87
II.1.3.1. Le neutron	87
II.1.3.2. Diffusion par un atome	88
II.1.3.3. Diffusion de n atomes	89
II.1.3.4. Diffusion cohérente et incohérente	90
II.1.3.5. Notion de contraste	91
II.1.4. Facteur de forme et facteur de structure	92

II.1.5. Traitements des données.....	93
II.1.5.1. Diffusion de rayons X aux petits angles	93
II.1.5.2. Diffusion de neutrons.....	94
II.2. Rhéologie.....	95
II.2.1. Viscosité	95
II.2.2. Propriétés viscoélastiques.....	96
II.2.3. Instrument de mesure : rhéomètre et géométrie	97
Références	99

Liste des figures

Figure II-1 : Structure du (A) <i>para</i> -m-Cl ionène modifié (m = 6 et 9) et de (B) l' <i>ortho</i> -m-Cl ionène modifié (m = 3, 6, 9).....	74
Figure II-2 : Schéma de synthèse du (A) 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène et du (B) 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène.....	74
Figure II-3 : Schéma de synthèse du (A) <i>para</i> -m-Cl ionène modifié et de (B) l' <i>ortho</i> -m-Cl ionène modifié.....	75
Figure II-4 : (A) Schéma globale de la chaîne de 6-Cl-ionène modifié. (B) Zoom sur une unité de répétition du 6-Cl ionène modifié constitué de deux parties. (C) Conformation de la chaîne de 6-Cl ionène modifié (logiciel Avogadro®).	79
Figure II-5 : Schéma de principe de la diffusion aux petits angles.	84
Figure II-6 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents comportements rhéologiques sous écoulement.	96
Figure II-7 : Mesure en régime dynamique de la contrainte en fonction du temps lorsqu'on applique une déformation dans le temps au matériau.	97
Figure II-8 : Schéma de la géométrie cône-plan.....	98

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Observations après les essais de gélifications à différentes concentrations avec les différents ionènes modifiés synthétisés.	78
Tableau II-2 : Provenance et abréviation des trois différentes smectites étudiées [3], [4]... ..	80
Tableau II-3 : Diamètre moyen et polydispersité en diamètre pour les tailles des différentes argiles étudiées [7].	81
Tableau II-4 : Formule structurale des montmorillonites SAz1 et SWy2 et la beidellite BId [3], [8].	82
Tableau II-5 : Valeurs des CEC (meq/100g) pour les argiles étudiées [7].	82
Tableau II-6 : Densité de charge σ (C.m ⁻²) pour les montmorillonites SAz1-T3 et SWy2-T3 et la beidellite BId-T3 calculée à partir de la composition chimique (σ_{cation}) et de la CEC (σ_{CEC}).	83

Dans ce chapitre, nous présentons les protocoles expérimentaux de la synthèse des ionènes modifiés et la méthode de préparation des hydrogels avec et sans argile. Nous y définissons ensuite les caractéristiques des argiles utilisées dans ce travail de thèse. Enfin, nous rappelons le principe théorique des techniques principales utilisées dans cette thèse. Il s'agit de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), de la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et de la rhéologie.

I. Matériaux

I.1. Hydrogel de ionènes modifiés

Dans le **Chapitre I**, nous avons présenté les différents ionènes modifiés de la littérature synthétisés par Misawa et al. [1] et par Bachl et al [2]. Rappelons qu'il a été déterminé par Misawa et al. [1] que l'hydrogel formé de *m*-Cl ionène modifié possédant la CGC la plus faible était celui avec le 6-Cl ionène modifié ($m = 6$) (voir **Chapitre I Figure I-13**). En effet la CGC du 6-Cl ionène modifié est de 10 g/L tandis qu'elle est comprise entre 30 g/L et 50 g/L pour les autres ionènes modifiés.

De plus, rappelons que des travaux réalisés par Bachl et al. [2] ont permis de mettre en évidence l'influence de la position *ortho*-, *meta*- et *para*- des liaisons du benzène central avec les autres noyaux aromatiques sur la gélification du DABCO-Cl ionène modifié (voir **Chapitre I Figure I-14**). Ainsi il s'avère que la position *ortho*- est celle pour laquelle le gel de DABCO-Cl ionène modifié possède la CGC la plus faible. Les ionènes modifiés synthétisés par Misawa et al. [1] sont des *para*-*m*-Cl ionène modifié, ainsi la synthèse d'*ortho*-*m*-Cl ionène modifié n'a jamais été reportée dans la littérature.

Dans ce travail de thèse, nous avons donc tout d'abord tenté de formuler des hydrogels à partir d'*ortho*-*m*-Cl ionène modifié afin de voir s'il était possible d'abaisser la CGC du gel par rapport au gel de *para*-*m*-Cl ionène modifié, de la même manière que Bachl et al. [2] avec le DABCO-Cl ionène modifié. Nous avons choisi des densités de charge telles que $m = 3, 6$ et 9 . Nous avons synthétisé le *para*-6-Cl ionène modifié et nous avons également synthétisé le *para*-9-Cl ionène modifié, soit un ionène modifié avec une densité de charge encore plus faible que ceux synthétisés par Misawa et al. [1] afin de voir s'il était possible d'abaisser encore plus

la valeur de la CGC du gel de ionène modifié. Les structures des ionènes modifiés synthétisés dans ce travail de thèse sont indiqués **Figure II-1**.

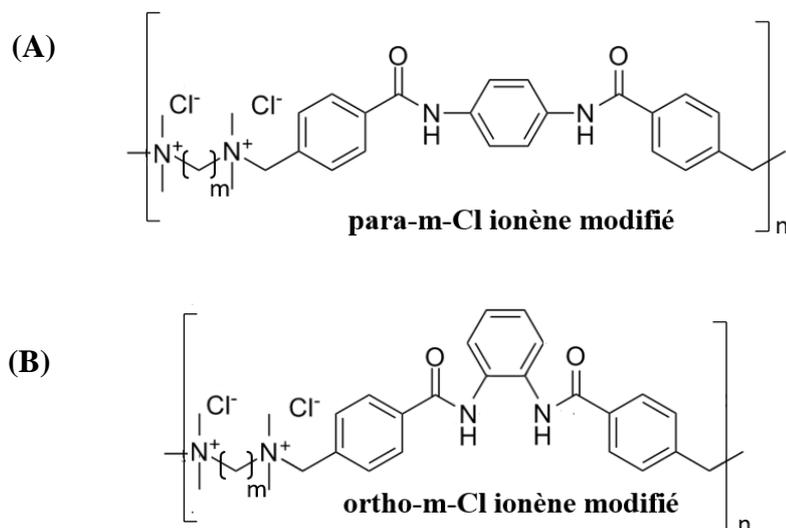


Figure II-1 : Structure du (A) *para*-m-Cl ionène modifié ($m = 6$ et 9) et de (B) l'*ortho*-m-Cl ionène modifié ($m = 3, 6, 9$).

I.1.1. Synthèse de ionènes modifiés

Les ionènes modifiés sont synthétisés selon une réaction en deux étapes dont le protocole est adapté d'après ceux précédemment décrit dans la littérature [1], [2]. La première étape consiste à synthétiser le groupement gélifiant, le 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido] benzène ou le 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène (**Figure II-2**).

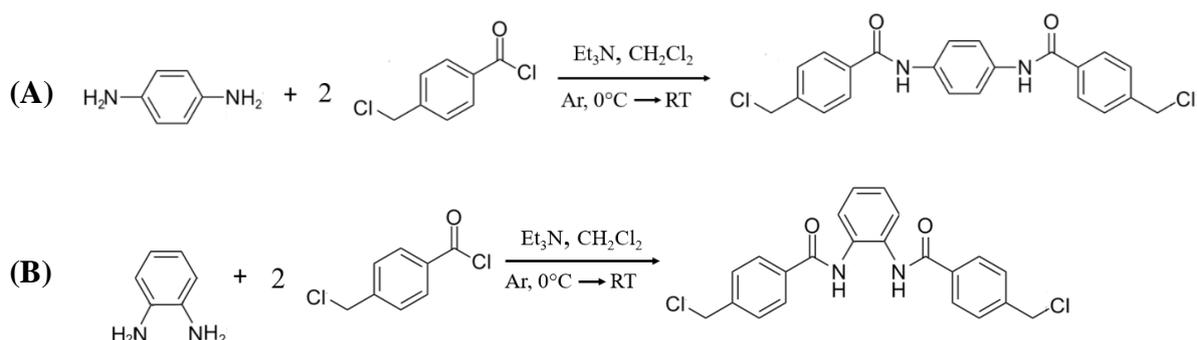


Figure II-2 : Schéma de synthèse du (A) 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène et du (B) 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène.

Lors de la deuxième étape, le *para*-m-Cl ionène modifié et l'*ortho*-m-Cl ionène modifié sont synthétisés par une substitution nucléophile de type 2 d'une alcane diamine sur le groupement

-CH₂Cl du 1,4-Bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène et du 1,2-Bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène respectivement (**Figure II-3**).

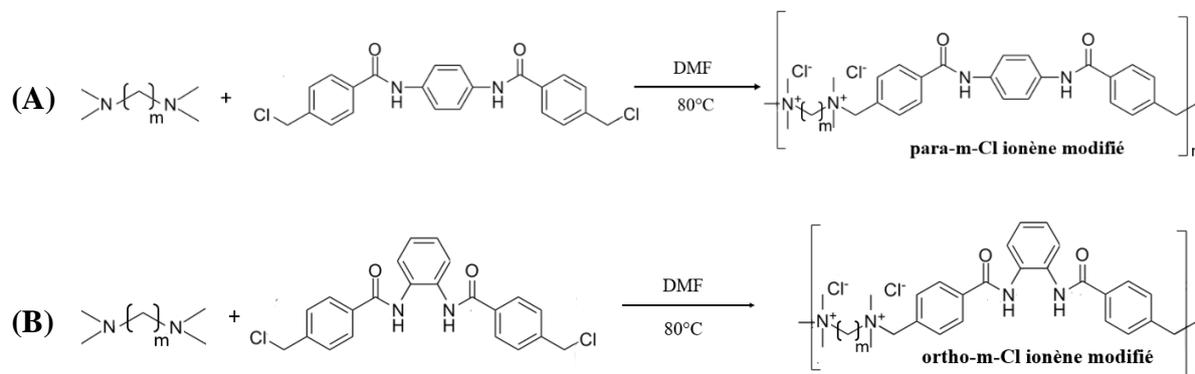


Figure II-3 : Schéma de synthèse du (A) *para*-m-Cl ionène modifié et de (B) l'*ortho*-m-Cl ionène modifié.

I.1.1.1. Protocole de la synthèse du 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène.

La verrerie est placée à l'étuve à 80°C la veille de la synthèse. Environ 180 mL de dichlorométhane sont distillés au préalable.

La p-phénylènediamine (1 équivalent, 1,08 g, 10 mmol) dissous dans du dichlorométhane anhydre (100 mL) est ajouté dans un montage à reflux anhydre composé d'un ballon tricol et d'un réfrigérant. Le système est placé sous argon. La triéthylamine (2,5 équivalents, 3,5 mL, 25 mmol) est ensuite ajouté dans le ballon. Un bain de glace est disposé sous le ballon pour que le système soit à 0°C. Le 4-(chlorométhyl)benzoyl chloride (2 équivalents, 3,78 g, 20 mmol) dissous dans du dichlorométhane anhydre distillé (70 mL) est additionné à 0°C goutte à goutte dans le milieu à l'aide d'une ampoule isobare. Après l'addition, le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 18h. Le précipité blanc obtenu est filtré sur Büchner. Le solide est récupéré et lavé deux fois à l'eau distillée suivant ce protocole : le mélange est laissé sous agitation pendant 1h puis filtré sur Büchner. Le solide est ensuite séché sous pression réduite à 90°C pendant 24h. Le produit se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le rendement est de l'ordre de 85%. Le produit est contrôlé par RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz).

I.1.1.2. Protocole de la synthèse du 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène

Le 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène est synthétisé de la même manière que le 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène à partir de l'*o*-phénylènediamine à la place de

la p-phénylènediamine. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (éluant : Cyclohexane : Acétate d'éthyle 50 : 50 ; révélation : UV 255 nm). Au bout de 17h la réaction est finie. En revanche, il n'y a pas l'apparition d'un précipité. Le mélange réactionnel est donc évaporé à l'évaporateur rotatif. Le solide récupéré est lavé deux fois de suite à l'eau distillée suivant ce protocole : le mélange est laissé sous agitation pendant 1h puis filtré sur Büchner. Le solide est ensuite séché sous pression réduite à 90°C pendant 24h. Le solide se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le rendement est de l'ordre de 85%. Le produit est contrôlé par RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz).

I.1.1.3. Protocole de la synthèse du *para*-6-Cl ionène modifié et du *para*-9-Cl ionène modifié

Synthèse du *para*-6-Cl ionène modifié

Dans un montage à reflux composé d'un ballon tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits le 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène (2,06 g, 5 mmol) et du diméthylformamide (200 mL). Le mélange est ensuite chauffé à 80°C sous agitation magnétique. Après solubilisation du 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène dans le diméthylformamide, le N,N,N',N'-1,6-diaminohexane (1,07 mL, 5 mmol) est ajouté dans le mélange réactionnel. Après 48h, le milieu réactionnel est filtré sur Büchner. Le solide récupéré est lavé avec successivement 100 mL de diméthylformamide, 100 mL d'acétonitrile et 100 mL de dichlorométhane. A chaque lavage, le mélange est laissé sous agitation pendant 1h puis filtré sur Büchner. Le solide est ensuite séché sous pression réduite à 50°C pendant 48h. Le produit se présente sous la forme d'une poudre jaune pâle. Le rendement est de l'ordre de 75%. Le produit est contrôlé par RMN ¹H (D₂O, 300 MHz).

Synthèse du *para*-9-Cl ionène modifié

A la différence du *para*-6-Cl-ionène modifié pour lequel la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-diaminohexane est achetée dans le commerce, pour synthétiser le *para*-9-Cl-ionène modifié, il est nécessaire de synthétiser la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,9-diaminononane.

La N,N,N',N'-tétraméthyl-1,9-diaminononane est synthétisée au laboratoire comme suit. Le chlorhydrate de diméthylamine (86 g, 1,05 mol) est introduit dans un ballon tricol de 500 mL. Puis l'ajout d'une solution de soude à (50 mL, 23M) est effectué goutte à goutte par une ampoule isobare en maintenant le milieu sous agitation magnétique à 10°C. A la fin de

l'addition, le surnageant contenant la diméthylamine en milieu aqueux est récupéré pour la suite de la synthèse. Dans un autre ballon bicol de 500 mL sont introduit du tétrahydrofurane (70 mL) et le 1,9-dibromononane (5,08 mL, 25 mmol). Le milieu est agité et amené à une température de -78°C à l'aide d'un bain d'acétone/ N_2 liquide. La solution de diméthylamine précédemment préparée est introduite goutte à goutte au milieu réactionnel en maintenant la température à -78°C . La solution de diméthylamine précédemment préparée est introduit dans le ballon monocol. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h à -78°C puis il est réchauffé à température ambiante. Après l'addition de la solution de diméthylamine, le milieu est maintenu sous agitation à -78°C pendant une heure puis à température ambiante pendant 48h. Le milieu est ensuite concentré sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif puis dissous dans une solution aqueuse de NaOH à 2M (200 mL). La solution aqueuse est ensuite extraite trois fois avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques étherées sont rassemblées puis concentrées à l'aide d'un évaporateur rotatif pour obtenir une huile jaune. Celle-ci est purifiée par distillation sous pression réduite en présence une pointe de spatule de CaH_2 pour obtenir un liquide incolore de température d'ébullition égale à 100°C , à une pression de 1 mbar. La N,N,N',N'-tétraméthyl-1,9-diaminononane est contrôlée par RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz).

La synthèse du *para*-9-Cl ionène modifié est ensuite identique à celle du *para*-6-Cl ionène modifié.

I.1.1.4. Protocole de la synthèse de l'*ortho*-m-Cl ionène modifié (m=3, 6 et 9)

L'*ortho*-3-Cl ionène modifié et l'*ortho*-6-Cl ionène modifié sont synthétisés à partir du même protocole que celui du *para*-6-Cl ionène modifié à partir du 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène à la place du 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène. L'*ortho*-9-Cl ionène modifié est synthétisé à partir du même protocole que celui du *para*-9-Cl ionène modifié à partir du 1,2-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène à la place du 1,4-bis[4-(chlorométhyl)benzamido]benzène. Les produits se présentent également sous la forme d'une poudre jaune pâle. Le rendement est de l'ordre de 75%. Le produit est contrôlé par RMN ^1H (D_2O , 300 MHz).

I.1.2. Formation de l'hydrogel de ionènes modifiés

Le ionène modifié est pesé dans un flacon et dissout dans de l'eau ultrapure. La solubilisation complète du ionène modifié dans l'eau se fait par un traitement thermique à 70°C pendant 10 minutes. Pour des concentrations en ionène modifié supérieures à 30 g/L on chauffe à 80°C pendant 10 minutes. L'hydrogel est formé après retour à température ambiante. La

transition sol-gel est ensuite réversible en température : au-dessus de 70-80°C le système est en solution et en-dessous le système forme un gel.

I.1.3. Choix du ionène modifié pour le système d'étude

Des essais de gélifications à différentes concentrations avec les différents ionènes modifiés synthétisés ont été réalisés à partir du protocole de formation de l'hydrogel décrit précédemment. Les observations à la suite de ces essais de gélification sont répertoriées dans le **Tableau II-1**.

	Solution	Gel	Précipité
<i>para</i>-6-Cl ionène modifié	1 g/L - 10 g/L	10 g/L - 50 g/L	/
<i>para</i>-9-Cl ionène modifié	1 g/L - 40 g/L	/	40 g/L - 50 g/L
<i>ortho</i>-m-Cl ionène modifié (m = 3, 6, 9)	1 g/L - 50 g/L	/	/

Tableau II-1 : Observations après les essais de gélifications à différentes concentrations avec les différents ionènes modifiés synthétisés.

Dans le cas de l'*ortho*-m-Cl ionène modifié, quelle que soit la densité de charge (m = 3, 6, 9), les ionènes modifiés restent en solution et aucune gélification n'est observée pour des concentrations allant jusqu'à 50 g/L. Ainsi, contrairement au DABCO-Cl ionène modifié [2], la position *para*- est nécessaire à la gélification pour le m-Cl ionène modifié.

De plus, le *para*-9-Cl ionène modifié reste également en solution et ne gélifie pas pour des concentrations allant jusqu'à 40 g/L. Au-dessus de 40 g/L, le *para*-9-Cl ionène modifié précipite. Ainsi, la gélification est optimale pour une densité de charge intermédiaire (m = 6) dans le cas du *para*-m-Cl ionène modifié. Lorsque celle-ci est trop importante, le gel possède une CGC plus élevée [1], tandis qu'une densité de charge trop faible ne permet pas la gélification.

Dans le cas du *para*-6-Cl ionène modifié, l'hydrogel est formé après retour à température ambiante. Cela peut prendre jusqu'à trois heures pour des concentrations proches de la CGC (10 g/L) ou seulement quelques minutes à hautes concentrations. C'est donc ce

ionène modifié que l'on a choisi d'utiliser pour ce travail de thèse. Pour des raisons de simplification il sera noté 6-Cl ionène modifié (6-Cl) dans la suite de cette thèse.

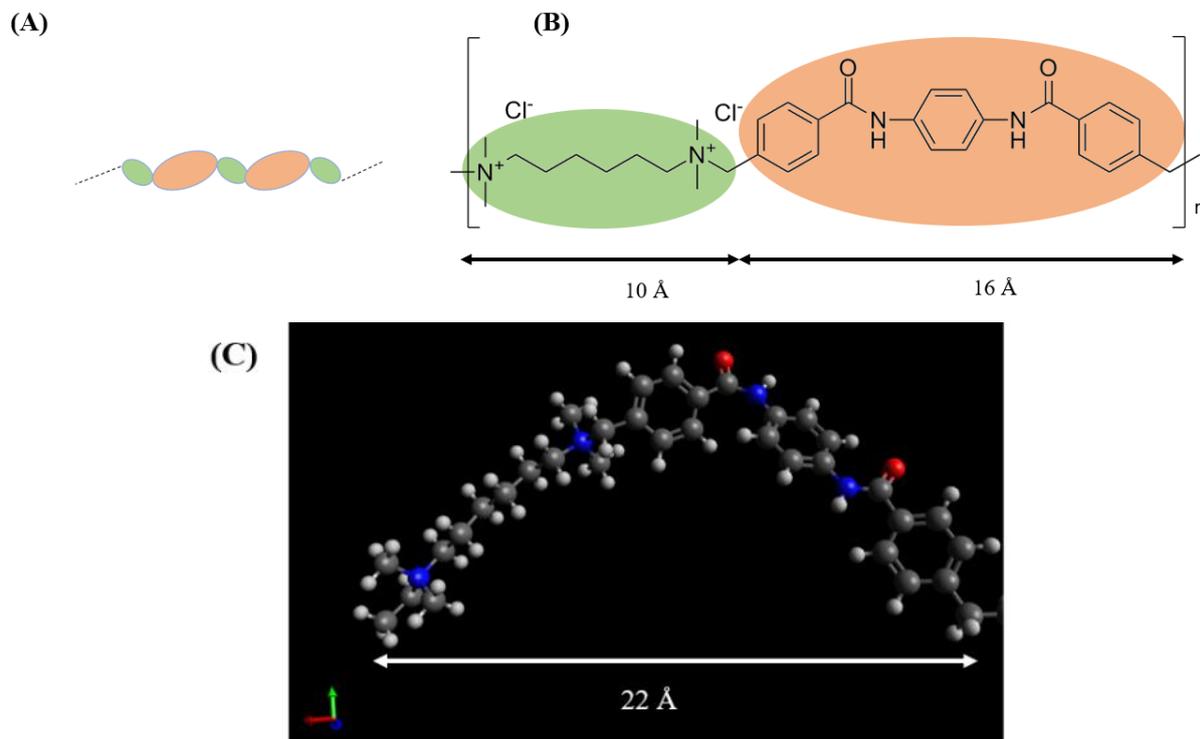


Figure II-4 : (A) Schéma globale de la chaîne de 6-Cl-ionène modifié. (B) Zoom sur une unité de répétition du 6-Cl ionène modifié constitué de deux parties. (C) Conformation de la chaîne de 6-Cl ionène modifié (logiciel Avogadro®).

La conformation de la chaîne de 6-Cl ionène modifié est représentée **Figure II-4**. Les dimensions sont tirées du logiciel Avogadro®. La masse molaire en poids du 6-Cl ionène modifié a été estimée à 78,4 kDa et la masse molaire en nombre à 17,4 kDa donnant ainsi un indice de polydispersité de 4,5 [1]. A partir de ces deux masses molaires, la taille d'une chaîne de 6-Cl ionène modifié peut être estimée à 300 nm et 70 nm respectivement. Pour la suite de la thèse, étant donné la polydispersité du système, nous considérons l'ordre de grandeur de la taille des chaînes de 6-Cl ionène modifié autour de 100 nm.

I.2. Les argiles

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à trois smectites dioctaédriques différentes : deux montmorillonites et une beidellite. Ces argiles proviennent de gisements situés dans différentes régions des Etats-Unis. Leurs provenances ainsi que leurs différentes abréviations sont répertoriées **Tableau II-2** : [3], [4].

	Abréviation	Provenance
Montmorillonite	SAz1	Arizona
	SWy2	Wyoming
Beidellite	BId	Idaho

Tableau II-2 : Provenance et abréviation des trois différentes smectites étudiées [3], [4].

I.2.1. Protocole de purification et de tri en tailles

Ces argiles sont considérées comme étant des smectites de référence grâce à leur abondance au sein du gisement et à leur pureté minéralogique. Elles ont toutes été obtenues auprès de la Clay Minerals Society à l'Université de Purdue dans l'Indiana aux Etats-Unis. Le protocole de purification a été décrit précédemment dans la littérature [5]–[7]. Les argiles sont réceptionnées sous forme de poudre et dispersées à 40 g/L dans une solution de NaCl à 1 M pendant 24h. Les suspensions sont ensuite centrifugées. Le surnageant est jeté et le culot de centrifugation est récupéré. L'échange contre NaCl 1 M est répété trois fois afin d'éliminer les cations interfoliaire autres que le sodium. Après dispersion dans de l'eau distillée, les suspensions sont placées dans des tubes de dialyse et dialysées contre de l'eau ultrapure jusqu'à l'obtention d'une conductivité inférieure à 20 $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Les suspensions sont ensuite placées dans des cônes d'Imhoff durant 24h afin d'éliminer les différents minéraux accessoires présents. Finalement, un tri en tailles est effectué par centrifugation successives et redispersions dans l'eau ultrapure sous trois champs gravitationnels différents (7000 g, 13 000 g et 35 000 g). On en extrait ainsi les fractions de tailles T1, T2 et T3 dans l'ordre décroissant. La plus petite taille T4 est obtenue en concentrant le surnageant restant après la dernière centrifugation. En revanche, il n'existe pas de taille T4 pour la beidellite, le surnageant après la troisième centrifugation étant trop pauvre en argile.

Les diamètres moyens et les polydispersités en diamètre de la taille T3 des argiles d'intérêts pour ce travail sont répertoriés **Tableau II-3** [7]. Les plaquettes des deux montmorillonites et de la beidellite étudiées se présentent sous le forme de disques aux contours irréguliers dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 nm quelle que soit la fraction de tailles.

	SAz1	SWy2	BId
Taille	T3	T3	T3
Diamètre moyen (nm)	95	100	209
Polydispersité en diamètre (%)	19	25	38

Tableau II-3 : Diamètre moyen et polydispersité en diamètre pour les tailles des différentes argiles étudiées [7].

Une fois la purification et le tri en tailles effectué, les plaquettes d'argile se retrouvent en suspension autour de 10 g/L. Pour modifier la concentration, la suspension est diluée par de l'eau ultrapure ou concentrée par stress osmotique contre une solution de PEG 20 kDa. La fraction volumique ϕ de ces suspensions d'argile est alors calculée telle que :

$$\phi = \frac{C_m}{\rho} \quad (\text{II-1})$$

Avec C_m la concentration massique de l'argile déterminée par perte de poids après séchage à l'étuve à 70°C et ρ la masse volumique de l'argile ($\rho = 2.62 \text{ g/cm}^3$ pour la BId et $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ pour la SAz1 et la SWy2).

I.2.2. Caractérisation minéralogique

I.2.2.1. Formule structurale

Dans le **Chapitre I**, nous avons introduit les formules structurale générales de montmorillonites et de beidellites. Les formules structurales sous leur forme sodique des deux montmorillonites SAz1 et SWy2 et de la beidellite BId [3], [8] étudiées dans cette thèse sont explicitées dans le **Tableau II-4**.

Argile	Formule structurale
SAz1	$(\text{Si}_{7.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Al}_{2.75}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Mg}_{1.07})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.11}$
SWy2	$(\text{Si}_{7.74}\text{Al}_{0.26})(\text{Al}_{3.06}\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mg}_{0.48})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.77}$
BId	$(\text{Si}_{7.27}\text{Al}_{0.73})(\text{Al}_{3.77}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{0.21})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.67}$

Tableau II-4 : Formule structurale des montmorillonites SAz1 et SWy2 et la beidellite BId [3], [8].

I.2.2.2. CEC

Dans le **Chapitre I**, nous avons également défini la CEC comme le nombre de sites portant une charge négative accessible aux cations, et nous avons défini la manière dont elle était mesurée. Pour chaque argile d'intérêt pour ce travail, les valeurs des CEC sont reportées dans le **Tableau II-5**.

	SAz1-T3	SWy2-T3	BId-T3
CEC (meq/100g)	122,5	96,4	94,3

Tableau II-5 : Valeurs des CEC (meq/100g) pour les argiles étudiées [7].

I.2.2.3. Densité de charge σ

D'après le **Chapitre I**, nous savons que les smectites dioctaédriques possèdent des charges négatives permanentes dues aux substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques pour la BId et dans la couche octaédrique pour la SAz1 et la SWy2. La densité de charge σ est alors définie comme le nombre de charges négatives permanentes par unité de surface. L'unité de surface basale est déterminée d'après les paramètres de maille a et b de l'argile. Elle peut être déterminée à partir de la capacité d'échange cationique (CEC) ou à partir de la quantité de cations compensateurs [5] telle que :

$$\sigma_{\text{cation}} = e \frac{\text{charge interfoliaire}}{2ab} \quad (\text{II-2})$$

$$\sigma_{\text{CEC}} = e \frac{\text{CEC}}{2ab} \quad (\text{II-3})$$

Avec e la charge électrique élémentaire. La *charge interfoliaire* est le nombre x issue de la formule structurale telle que Na_x (**Tableau II-4**). Les densités de charge des trois argiles étudiées sont répertoriées dans le **Tableau II-6**.

	SAz1-T3	SWy2-T3	BId-T3
σ_{cation}	-0.198	-0.137	-0.119
σ_{CEC}	-0.218	-0.172	-0.168

Tableau II-6 : Densité de charge σ ($C.m^{-2}$) pour les montmorillonites SAz1-T3 et SWy2-T3 et la beidellite BId-T3 calculée à partir de la composition chimique (σ_{cation}) et de la CEC (σ_{CEC}).

I.2.3 Formation de l'hydrogel de 6-Cl ionène modifié avec argile

Le 6-Cl ionène modifié est ajouté à une suspension d'argile et dispersé par sonication avec un bain à ultrasons Fischer Scientific FB 15051 pendant 15 min. Ensuite le mélange est chauffé de la même manière à 70°C pendant 10 min ou à 80°C pendant 10 min pour les concentrations en ionène modifié supérieures à 30 g/L. La sonication ainsi que l'ordre des étapes se sont révélées essentielles pour la préparation d'hydrogel visuellement homogène et transparent. La valeur de la CGC n'est pas modifiée par l'ajout d'argile et reste à 10 g/L.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Diffusion aux petits angles

La diffusion est une technique expérimentale permettant d'étudier la structure de la matière à différentes échelles spatiales comprises entre l'angström et une centaine de nanomètres. Lorsque les systèmes sont formés d'objets de grandes dimensions telles que les macromolécules, la diffusion aux petits angles est utilisée. Elle est à distinguer de la diffraction de Bragg. Cette dernière est utilisée lorsque les matériaux étudiés possèdent une structure périodique dans au moins une direction de l'espace, comme les solides cristallins ou les cristaux liquides [9]. La diffusion aux petits angles est quant à elle utilisée pour des systèmes possédant

des hétérogénéités, périodiques ou non, et potentiellement fluctuantes dues à l'agitation thermique [9].

Le principe d'une expérience de diffusion est d'envoyer un rayonnement incident sur un échantillon et d'analyser l'intensité diffusée. Le rayonnement incident peut être électromagnétique (rayons X) ou peut être un faisceau de particules (neutrons). La longueur d'onde est également variable et influe directement sur l'échelle spatiale sondée. Le principe général de diffusion aux petits angles pour les rayons X et les neutrons est le même, en revanche, ces deux techniques possèdent des interactions rayonnement-matière différentes. En fonction du système étudié, ces deux techniques peuvent alors être complémentaires.

II.1.1. Principe général de la diffusion aux petits angles

Le schéma de principe de la diffusion aux petits angles est donné par la **Figure II-5**. Dans ce type d'expérience, un faisceau incident de longueur d'onde λ_i , de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E_i traverse un échantillon. Une partie de ce rayonnement est absorbée, une partie transmise et une partie diffusée par les éléments diffuseurs de l'échantillon. Le faisceau diffusé est de longueur d'onde λ_d , de vecteur d'onde \vec{k}_d et d'énergie E_d .

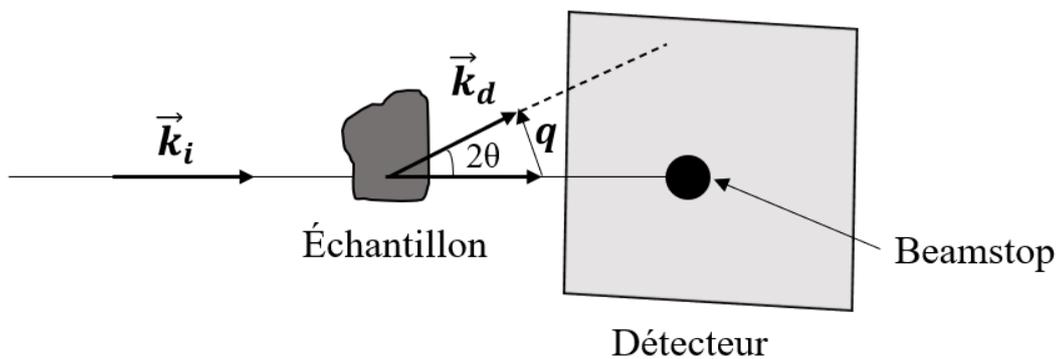


Figure II-5 : Schéma de principe de la diffusion aux petits angles.

Le détecteur sert à compter le nombre de photons dans le cas de la diffusion de rayons X ou le nombre de neutrons pour la diffusion de neutrons dans un angle solide Ω . Un beamstop est placé devant le détecteur afin d'absorber le faisceau transmis et d'éviter ainsi la saturation des capteurs présents dans le détecteur à ce niveau. De plus, les conduits transportant les neutrons ou les photons avant et après l'échantillon sont sous vide afin d'éviter des phénomènes d'absorption et la diffusion du faisceau par l'air.

Le vecteur de diffusion \vec{q} est défini tel que :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{II-4})$$

Les modules des vecteurs d'ondes \vec{k}_d et \vec{k}_i sont définis tels que :

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (\text{II-5}) \quad k_d = \frac{2\pi}{\lambda_d} \quad (\text{II-6})$$

La diffusion peut être soit élastique, c'est-à-dire sans échange d'énergie ($E_i = E_d$), soit inélastique c'est-à-dire avec un échange d'énergie entre le rayonnement et l'échantillon. La diffusion aux petits angles de neutrons ou de rayons X est élastique [10], ainsi, la longueur d'onde incidente λ_i est égale à la longueur d'onde diffusée λ_d . Ainsi les modules des vecteurs d'ondes incidente k_i et diffusée k_d sont égaux. Le module du vecteur de diffusion q s'exprime donc de la manière suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (\text{II-7})$$

L'échelle caractéristique à laquelle l'échantillon est sondé est reliée au module du vecteur de diffusion q . En effet, la distance d sondée au sein de l'échantillon est inversement proportionnelle au vecteur de diffusion et vaut typiquement :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{II-8})$$

Les valeurs de vecteur de diffusion q atteignables, et donc l'échelle que l'on peut sonder, dépendent de la distance entre l'échantillon et le détecteur ainsi que de la longueur d'onde incidente. En diffusion aux petits angles, la distance échantillon-détecteur est de l'ordre de quelques mètres.

La diffusion aux petits angles permet ainsi de mesurer l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion dans l'espace de Fourier ou l'espace réciproque. À titre de comparaison, les techniques de microscopie permettant également de sonder la matière, donnent à l'inverse une image dans l'espace réel. En revanche, cette image est donnée pour un point localisé de l'échantillon et cela n'est donc pas toujours représentatif. Une statistique équivalente à celle de la diffusion aux petits angles obligerait à traiter un nombre conséquent d'images, faisant ainsi de la diffusion aux petits angles une technique très puissante.

II.1.2. La diffusion de rayons X aux petits angles

Comme énoncé dans la partie précédente, la diffusion de rayons X aux petits angles est une méthode de choix pour l'analyse structurale de macromolécules. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont le champ électrique et le champ magnétique sont décrits par les équations de Maxwell. Ainsi, le faisceau incident de rayons X peut être décrit par l'expression d'une onde plane lorsque le milieu est homogène et en l'absence de toute absorption :

$$\psi_i(x, t) = \psi_0 e^{-i(\omega t - kx)} \quad (\text{II-9})$$

Où ψ_0 est l'amplitude de l'onde, ω est la pulsation de l'onde et k le vecteur d'onde précédemment défini. Lorsque l'onde plane émise par la source de rayonnement rencontre une hétérogénéité dans le milieu, elle est alors diffusée sous la forme d'une onde sphérique [9] :

$$\psi_s(x, t) = \frac{\psi_0}{R} e^{-i(\omega t - kR)} \quad (\text{II-10})$$

Avec R la distance entre l'hétérogénéité dans le milieu et le point d'observation localisé en x et ψ_0 l'amplitude de l'onde sphérique et de vecteur d'onde k . La totalité des hétérogénéités de l'échantillon entraîne une superposition d'ondes sphériques cohérentes qui constitue le rayonnement diffusé. Selon l'approximation de Born, ou de diffusion simple, on suppose que les hétérogénéités au sein de l'échantillon sont petites. Ainsi, si on considère un volume irradié V_{irr} , le rayonnement diffusé à grande distance R de l'échantillon est tel que :

$$\psi_d(\vec{q}, t) = \frac{\psi_0}{R} e^{-i(\omega t - kR)} \int_{V_{irr}} e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{x})} h(\vec{x}, t) d^3x \quad (\text{II-11})$$

$h(\vec{x}, t)$ est une fonction relative à la distribution des hétérogénéités au sein de l'échantillon. L'équation précédente (II-11) montre que l'onde diffusée par l'échantillon est la transformée de Fourier spatiale de cette même fonction.

Les photons du faisceau de rayons X incident interagissent avec les électrons de l'échantillon. Ainsi, l'interaction rayonnement-matière est alors produite par les hétérogénéités électroniques qui s'expriment tel que :

$$h(\vec{x}, t) = r_e \rho_e(\vec{x}, t) \quad (\text{II-12})$$

Où $r_e \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ avec e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, m la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière dans le vide. $\rho_e(\vec{x}, t)$ caractérise la densité électronique, soit le nombre d'électrons par unité de volume telle que :

$$\rho_e(\vec{x}, t) = \frac{\sum_i^N Z_i}{v} \quad (\text{II-13})$$

Avec Z_i le numéro atomique d'un atome et v désigne le volume molaire de la macromolécule.

L'intensité diffusée $I(q)$ est définie comme étant proportionnelle au produit de l'onde diffusée avec son complexe conjugué, ce qui correspond à la densité de probabilité de présence :

$$I(q) \sim \psi_d \psi_d^* \sim V \int_{V_{irr}} \int_{V_{irr}} \rho_e(\vec{x}') \rho_e(\vec{x}' - \vec{x}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{x})} dx dx' \quad (\text{II-14})$$

Debye et Bueche [11] définissent une fonction d'autocorrélation spatiale tel que :

$$\gamma(\vec{x}) = \int_{V_{irr}} \rho_e(\vec{x}') \rho_e(\vec{x}' - \vec{x}) dx' \quad (\text{II-15})$$

Il est donc possible de réécrire l'intensité diffusée par unité de volume telle que :

$$I(q) = \int_{V_{irr}} \gamma(\vec{x}) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{x})} dx \quad (\text{II-16})$$

Avec lorsque $x = 0$, $\gamma(0) = V_p \Delta\rho_e^2$. Ainsi, l'intensité diffusée est donc proportionnelle au carré de la fluctuation de densité électronique $\Delta\rho_e^2$, appelé contraste.

II.1.3. La diffusion de neutrons aux petits angles

Le principe général de diffusion de neutrons aux petits angles est globalement le même que celui de la diffusion de rayons X aux petits angles. Cependant l'interaction rayonnement-matière est différente. En effet, les neutrons interagissent avec le noyau des atomes. L'interaction neutron-matière est ainsi sensible à la substitution isotopique.

II.1.3.1. Le neutron

Le neutron est une particule neutre qui n'interagit donc pas avec les champs électriques comme celui dus aux électrons, au contraire des rayons X. De ce fait, les neutrons peuvent

pénétrer facilement dans la matière et interagir avec les noyaux des atomes. Le neutron peut être considéré à la fois comme une particule et comme une onde. La relation de de Broglie permet de relier le moment mv d'une particule au moment k d'une onde plane et à une longueur d'onde λ :

$$mv = \frac{hk}{2\pi} = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{II-17})$$

Où m désigne la masse, v la vitesse et h la constante de Planck. L'énergie cinétique d'un neutron peut alors être définie à partir de l'équation (II-17) tel que :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \left(\frac{h^2}{2m}\right)\frac{1}{\lambda^2} = k_B T \quad (\text{II-18})$$

Où k_B désigne la constante de Boltzmann, T la température, m la masse du neutron, v la vitesse des neutrons et λ la longueur d'onde des neutrons.

Les expériences de diffusion de neutrons utilisent des neutrons « thermiques », c'est-à-dire dont la vitesse a été au préalable diminuée par interaction inélastique avec un milieu thermalisé [12]. Les neutrons « froids » sont thermalisés à 20 K, les neutrons « thermiques » à 300 K et les neutrons « chauds » à 1500 K. Pour les neutrons « thermiques », la gamme de longueur d'onde λ s'étend entre 0,5 à 20 Å, des valeurs comparables aux distance interatomiques. La gamme d'énergie est typiquement de l'ordre du meV. Les faibles énergies mises en jeu font que le rayonnement neutronique est non destructif pour l'échantillon contrairement aux rayons X.

L'intensité des sources pour la diffusion de neutrons est plus faible que celle pour la diffusion de rayons X. De plus, il est plus difficile de focaliser le faisceau et les flux moyens de neutrons sont plusieurs ordres de grandeur inférieurs à ceux des rayonnements synchrotron.

II.1.3.2. Diffusion par un atome

De la même manière qu'en diffusion de rayons X aux petits angles, la diffusion de neutrons aux petits angles consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau incident monochromatique de neutrons de longueur d'onde λ considéré comme une onde plane définie dans l'équation (II-9). Un atome de l'échantillon va alors diffuser l'onde incidente sous la forme d'une d'onde sphérique (équation (II-10)). Le nombre de neutrons diffusés par

l'échantillon par unité de temps I_s est défini comme étant le produit du flux de neutrons incidents J et de la section de diffusion σ :

$$I_s = 4\pi J\sigma \quad (\text{II-19})$$

La section de diffusion σ est proportionnelle à la longueur de diffusion b d'un atome telle que $\sigma = 4\pi b^2$. Pour un échantillon irradié par un faisceau incident de flux de neutrons J , une partie de ce flux est diffusé dans un angle solide $\Delta\Omega$ sur une surface S du détecteur situé à une distance r tel que $\Delta\Omega = S/r^2$. L'intensité diffusée recueillie par le détecteur est alors :

$$I = J \frac{v_d}{v_i} b^2 \Delta\Omega \quad (\text{II-20})$$

Avec v_i et v_d la vitesses des neutrons incidents et diffusés respectivement et b la longueur de diffusion. Pour la diffusion aux petits angles, il convient de définir la section efficace de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ qui représente le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide $\Delta\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I}{J\Delta\Omega} \quad (\text{II-21})$$

II.1.3.3. Diffusion de n atomes

Un échantillon est constitué de n atomes différents. L'onde diffusée totale est définie comme la somme des ondes diffusées par chaque atome. Le rayonnement diffusé est donc défini comme une superposition d'ondes sphériques cohérentes, de la même manière que dans l'équation (II-11). Cependant, la fonction relative à la distribution des hétérogénéités au sein de l'échantillon est différente dans le cas des neutrons et est définie telle que :

$$h(\vec{x}, t) = \rho_n(\vec{x}, t) \quad (\text{II-22})$$

Avec $\rho_n(\vec{x}, t)$ la densité de longueur de diffusion neutronique. Elle est reliée à la longueur de diffusion b de n atomes par la relation suivante :

$$\rho_n(\vec{x}, t) = \frac{\sum_i^n b_i}{v} \quad (\text{II-23})$$

Dans le cadre d'une diffusion élastique, on peut obtenir l'expression de la section efficace de diffusion telle que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_i b_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{x}_i - \vec{x}_j)} \quad (\text{II-24})$$

La section efficace de diffusion s'exprime en cm^2 et correspond à la probabilité de trouver un élément de longueur de diffusion b_i à une distance $\vec{x}_i - \vec{x}_j$ d'un autre élément de longueur de diffusion b_j au sein d'une particule de n atomes.

II.1.3.4. Diffusion cohérente et incohérente

La notion de diffusion cohérente et incohérente est propre à la diffusion de neutrons et est due aux phénomènes d'incohérence de spin et d'incohérence isotopique. L'incohérence isotopique est due au fait que chaque isotope possède sa propre longueur de diffusion. L'incohérence de spin est due au fait que le neutron étant une particule neutre, l'interaction de son spin de valeur $\frac{1}{2}$ avec le spin I d'un noyau atomique engendre deux longueurs de diffusion distinctes, selon que l'état de spin correspondant est $I + \frac{1}{2}$ ou $I - \frac{1}{2}$. Ces deux états ont la même probabilité d'existence. Il faut remarquer que ceci est vrai si l'échantillon et le faisceau incident ne sont pas polarisés. Il est donc possible de définir la longueur de diffusion cohérente de spin b_{coh} comme la moyenne des longueurs de diffusion sur la totalité des états de spin :

$$b_{coh} = \bar{b} \quad (\text{II-25})$$

La longueur de diffusion incohérente de spin b_{incoh} représente les fluctuations de la longueur de diffusion autour de sa valeur moyenne :

$$b_{incoh} = \sqrt{\overline{b^2} - \bar{b}^2} \quad (\text{II-26})$$

Ainsi il est possible de réécrire l'équation (II-24) de la section efficace de diffusion en fonction des diffusions cohérentes et incohérentes. De plus, l'échantillon ne peut être limité à n atomes. Il comprend en réalité N molécules de n atomes. Ainsi, la section efficace de diffusion correspond à la probabilité de trouver un élément de longueur de diffusion b_i à une distance $\vec{x}_i - \vec{x}_j$ d'un autre élément de longueur de diffusion b_j d'une même particule ou d'une particule voisine. Il est donc nécessaire d'introduire également dans l'équation les indices k et l . Dans le cas où k est égal à l , les interactions entre les éléments diffuseurs i et j sont intramoléculaires. Autrement, les interactions sont entre les éléments diffuseurs i et j intermoléculaires :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b_{coh}^2 \sum_{k,l}^N \sum_{i \neq j}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{x}_i^k - \vec{x}_j^l)} + N b_{incoh}^2 = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{incoh} \quad (\text{II-27})$$

Si $i \neq j$, alors le terme de diffusion est cohérent, dans le cas où $i = j$, il apparaît un terme de diffusion incohérent. La section cohérente apporte des informations sur la structure de l'échantillon étudié et dépend du vecteur de diffusion alors que la section incohérente est indépendante de la structure.

L'intensité diffusée $I(q)$ est alors définie par la section efficace de diffusion par unité de volume appelée section efficace de diffusion différentielle telle que :

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\Sigma}{d\Omega} = I(q) \quad (\text{II-28})$$

Elle est ainsi homogène à l'inverse d'une longueur et s'exprime en cm^{-1} . En diffusion de neutrons, l'intensité diffusée est donc la somme des deux termes cohérent et incohérent. La diffusion cohérente renseigne sur la forme des objets présents dans le système et sur la structure du système. La diffusion incohérente ne renseigne pas sur la structure mais dans d'autres expériences tels que la diffusion quasi-élastique des neutrons, elle peut renseigner sur l'autodiffusion des atomes. Afin d'accéder à la diffusion cohérente $I_{coh}(q) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{coh}$, il est donc nécessaire de soustraire la diffusion incohérente à l'intensité diffusée. Le niveau d'incohérence est assimilable à un bruit de fond dans une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles. Pour limiter considérablement ce bruit de fond, il est d'usage de deutérer le solvant. Dans le cas de l'hydrogène, l'isotope ^1H possède une contribution incohérente jusqu'à 40 fois plus importante que celle du deutérium (D), l'isotope ^2H de l'hydrogène. Ainsi, les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles dont le solvant est l'eau sont souvent réalisées dans de l'eau lourde D_2O afin de limiter cette contribution incohérente dans le système étudié.

II.1.3.5. Notion de contraste

Cette dernière remarque nous amène à définir la notion de contraste. Nous avons précédemment défini la densité de longueur de diffusion ρ dans l'équation (II-23). En neutrons, et contrairement aux rayons X, les densités de longueur de diffusion peuvent être positives ou négatives. Ainsi, dans le cas d'un système biphasique comprenant un solvant de longueur de diffusion ρ_s et un soluté de longueur de diffusion ρ_p . On peut alors réécrire l'intensité diffusée cohérente tel que :

$$I_{coh}(q) = \frac{1}{V} (\rho_s - \rho_p)^2 v^2 \sum_{k,l}^N \sum_{i \neq j}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{x}_i^k - \vec{x}_j^l)} \quad (\text{II-29})$$

Où V représente le volume de l'échantillon et $(\rho_s - \rho_p)^2 = \Delta\rho^2$ désigne le terme de contraste. Le contraste se définit donc comme le carré de la différence de densité de longueur de diffusion entre le solvant et le soluté considéré, ces dernières dépendant de la longueur de diffusion des atomes des objets présents dans le système. Il s'exprime en cm^{-4} . Comme vu précédemment, la longueur de diffusion est différente selon les isotopes et la longueur de diffusion de l'hydrogène est différente de celle du deutérium. La densité de longueur de diffusion est donc également différente entre l'eau légère H_2O ($-0,56 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$) et l'eau lourde D_2O ($6,33 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$). Les conditions de contraste peuvent donc bien être améliorées et modifiées par substitutions isotopiques. C'est pour cela que la diffusion de neutrons aux petits angles est une méthode de choix pour l'étude de composé fortement hydrogénés comme les polyélectrolytes. En effet, il est intéressant d'étudier un composé hydrogéné dans un solvant avec une densité de longueur de diffusion très différente, comme le D_2O . Ceci permet de maximiser le contraste et l'intensité diffusée qui est proportionnelle au carré du contraste. De plus, la présence de ce terme de contraste permet la réalisation d'expériences de variation de contraste. En effet, dans un système aqueux constitué de deux objets différents et de longueurs de diffusion différentes, il est possible de jouer sur le rapport $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ afin que la longueur de diffusion du solvant devienne égale à celle d'un des deux objets. Ce dernier sera par conséquent masqué. Ainsi l'intensité diffusée sera celle provenant du contraste entre l'objet non masqué et le solvant avec l'objet masqué. Cette méthode que l'on appelle également « contrast matching » est utile dans notre étude puisqu'elle permettra d'observer la structure du gel de polyélectrolytes en présence de plaquettes d'argile en masquant le signal de celles-ci.

II.1.4. Facteur de forme et facteur de structure

Dans le cas d'un système dilué, il n'y a pas de corrélations entre particules et les seules interactions présentes dans le système sont les interactions intramoléculaires. Ainsi, l'intensité diffusée contenant N particules identiques dans un volume V est tel que :

$$I(q) = \frac{N}{V} \Delta\rho^2 v^2 n^2 P(q) \quad (\text{II-30})$$

$P(q)$ désigne le facteur de forme de la particule et s'exprime tel que [13] :

$$P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_i^n \sum_j^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{x}_i - \vec{x}_j)} \quad (\text{II-31})$$

Il permet d'avoir d'accéder à la taille et à la géométrie de la particule.

Dans le cas où la concentration en particule est suffisamment grande pour qu'il y ait des interactions interparticulaires, l'intensité diffusée s'exprime selon ces termes :

$$I(q) = \frac{N}{V} \Delta\rho^2 v^2 n^2 P(q) S(q) \quad (\text{II-32})$$

$S(q)$ désigne le facteur de structure et décrit les interactions interparticulaires. Il est tel que [13]:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_k^N \sum_l^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{x}_i^k - \vec{x}_j^l)} \quad (\text{II-33})$$

Le facteur de forme $P(q)$ et le facteur de structure $S(q)$ dépendent ainsi de la concentration en particules et de la gamme du vecteur de diffusion q que l'on étudie. En effet, en milieu dilué, $S(q)$ tend vers 1 car il n'y a pas d'interaction interparticulaire. Pour des grandes valeurs de vecteurs de diffusion q , $S(q)$ tend également vers 1 car on considère qu'à cette échelle on se situe au niveau de la taille d'une particule. Ceci est vrai quelle que soit la concentration. De la même manière, pour des petites valeurs de q , on observe essentiellement les interactions entre particules et $P(q)$ tend vers 1.

II.1.5. Traitements des données

L'intensité diffusée est collectée sur le détecteur sous la forme d'une image 2D. Afin de convertir l'image 2D en une courbe 1D, une intégration radiale est effectuée pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion q . Ainsi on obtient la courbe de diffusion représentant l'intensité diffusée en fonction de q .

II.1.5.1. Diffusion de rayons X aux petits angles

Dans le cas de la diffusion de rayons X aux petits angles, nous réalisons les mesures en plaçant l'échantillon dans un capillaire. L'intensité diffusée est normalisée en divisant celle-ci par l'épaisseur du capillaire contenant l'échantillon et par la transmission de l'échantillon. L'intensité diffusée est corrigée en soustrayant l'intensité diffusée par le capillaire et en soustrayant la contribution de l'eau par une constante correspondant à la compressibilité de l'eau :

$$I_{abs} = \frac{I_{ech}}{e_{ech} T_{ech}} - \frac{I_{capillaire}}{e_{capillaire} T_{capillaire}} - cste \quad (\text{II-34})$$

II.1.5.2. Diffusion de neutrons

Au cours des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles réalisées dans ce travail de thèse, l'échantillon analysé est placé dans une cuve en quartz. Dans le cas de la diffusion de neutrons [14], afin d'accéder à la section efficace de diffusion il est nécessaire de diviser l'intensité I reçue par le détecteur par le flux de neutrons incident J , la section efficace du détecteur $\Delta\Omega$ et par le volume de l'échantillon $V = eA$ où A représente la section du faisceau de neutrons et e l'épaisseur de la cuve utilisée. De plus, une partie du faisceau incident sera en fait absorbée par l'échantillon. Il faut donc également diviser l'intensité reçue par le détecteur par la transmission T . Enfin, le détecteur possède une erreur interne qui correspond à son efficacité ϵ dont il faut également tenir compte :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I}{J\Delta\Omega eAT\epsilon} \quad (\text{II-35})$$

La cuve diffuse également une partie des neutrons incidents. Cette contribution n'est pas négligeable et doit être soustraite. De plus, chaque signal enregistré est en réalité la somme du signal de l'échantillon et du signal provenant de l'environnement appelé bruit de fond électronique. Il faut donc soustraire l'intensité due à la cuve et l'intensité due à ce bruit de fond au signal recueilli par le détecteur. Le carbure de bore (B_4C) est un matériau qui absorbe la totalité du faisceau de neutrons. Il est ainsi utilisé pour soustraire le bruit de fond. Afin de normaliser l'intensité diffusée par l'efficacité, il faut diviser le signal par l'intensité diffusée de H_2O . Pour avoir une intensité absolue homogène à des cm^{-1} , il est alors nécessaire de multiplier la section efficace par la section efficace de l'eau :

$$I_{abs} = \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O} \left(\frac{\frac{I_{ech} - I_{B_4C}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{cuve} - I_{B_4C}}{e_{cuve}T_{cuve}}}{\frac{I_{H_2O} - I_{B_4C}}{e_{H_2O}T_{H_2O}} - \frac{I_{cuve} - I_{B_4C}}{e_{cuve}T_{cuve}}} \right) \quad (\text{II-36})$$

Enfin, pour accéder à l'intensité absolue cohérente il reste à soustraire le bruit de fond inhérent à l'échantillon. Dans notre cas, celui-ci est dû à la présence d'hydrogènes dans les chaînes du polyélectrolyte étudié. Il est assimilé à une constante qui peut être calculée en connaissant la composition chimique de l'échantillon. Lors d'expérience de « contrast matching », il faut également soustraire le bruit de fond inhérent apporté par le mélange de solvant H_2O/D_2O . De la même manière qu'en diffusion de rayons X, on soustrait également la compressibilité de l'eau mais celle-ci est négligeable par rapport à l'incohérent.

II.2. Rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et des déformations de matériaux sous l'effet de contraintes [15], [16]. Elle permet ainsi de mettre en évidence les propriétés viscoélastiques et la viscosité de ces matériaux.

II.2.1. Viscosité

Afin d'étudier l'écoulement d'un matériau, celui-ci est soumis à des forces qui le contraignent à se déformer. Dans l'hypothèse d'un écoulement laminaire, le matériau peut alors être assimilé à un empilement de couches minces glissant les unes par rapport aux autres sans transfert de matière. La force F appliquée par unité de surface S du matériau est alors définie comme la contrainte de cisaillement σ tel que :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{II-37})$$

La réponse à cette contrainte est un gradient de déplacement correspondant à la déformation notée γ du matériau. Le gradient de vitesse autrement appelée vitesse de cisaillement ou taux de cisaillement est la dérivée par rapport au temps de la déformation et est notée $\dot{\gamma}$. Ainsi, il est possible de définir la viscosité dynamique η du système qui caractérise sa résistance à l'écoulement comme le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II-38})$$

La viscosité η est exprimée en Pa.s, la contrainte σ en Pa et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ en s^{-1} . Lorsque la viscosité est indépendante de la contrainte appliquée, le fluide est alors dit Newtonien. Les fluides Newtoniens sont ainsi uniquement visqueux et l'application d'une contrainte permet uniquement de mesurer la dissipation. Lorsque la viscosité dépend de la contrainte, les fluides sont non Newtoniens et peuvent avoir un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Dans le cas d'un matériau rhéofluidifiant, la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Dans le cas d'un matériau rhéoépaississant, la viscosité augmente lorsque le taux de cisaillement augmente. Dans le cas de matériaux à seuil d'écoulement, il est possible de mesurer une contrainte d'écoulement critique σ_c ou seuil

d'écoulement à partir de laquelle le matériau s'écoule. Ces différents comportements sont représentés **Figure II-6**.

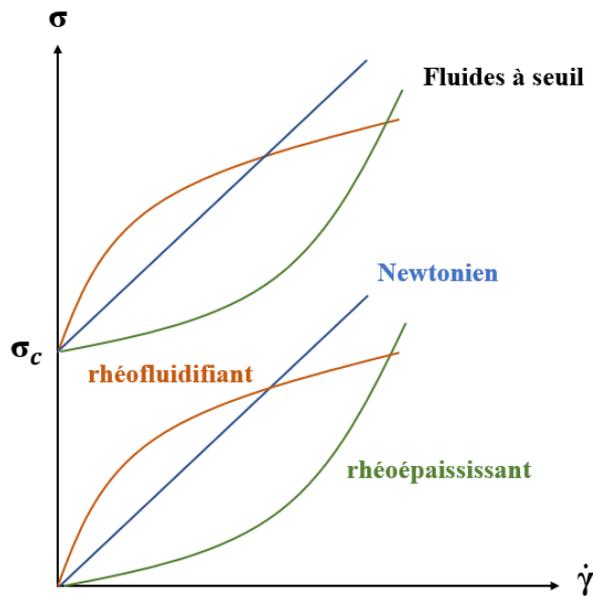


Figure II-6 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents comportements rhéologiques sous écoulement.

II.2.2. Propriétés viscoélastiques

Le régime dynamique nous permet d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau. Pour cela, on applique au matériau une déformation sinusoïdale de pulsation ω et dépendante du temps telle que :

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II-39})$$

Avec γ_0 l'amplitude maximale de la déformation. On mesure alors la contrainte résultante $\sigma(t)$ avec un déphasage δ (**Figure II-7**) :

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{II-40})$$

Avec σ_0 l'amplitude maximale de la contrainte et δ représente le déphasage entre la déformation et la contrainte.

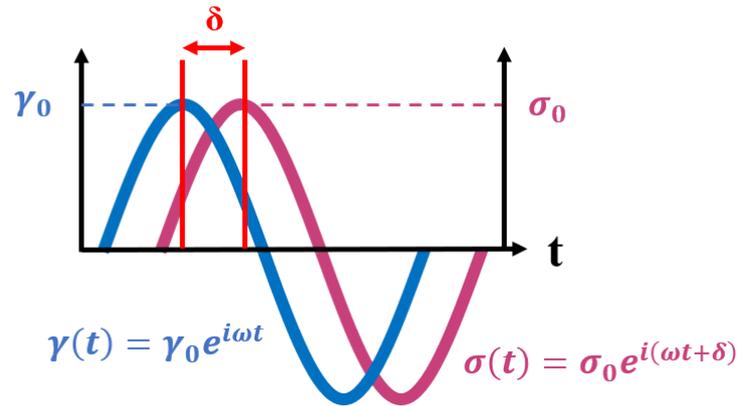


Figure II-7 : Mesure en régime dynamique de la contrainte en fonction du temps lorsqu'on applique une déformation dans le temps au matériau.

Ainsi, il est possible de définir le module de rigidité complexe $G^*(\omega)$ tel que :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' + iG'' \quad (\text{II-41})$$

Le module de rigidité complexe dépend ainsi du module élastique G' et du module visqueux G'' . Le module élastique G' est également appelé module de conservation car il représente l'énergie emmagasinée par le système lors de la sollicitation. Il caractérise la réponse en phase avec le matériau ($\delta = 0$) et s'écrit tel que : $G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$. Le module visqueux G'' est aussi appelé module de perte car il représente l'énergie dissipée par le matériau lors de la sollicitation. Il est en déphasage avec la sollicitation ($\delta = \frac{\pi}{2}$) et s'écrit tel que $G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$.

Les mesures des deux modules sont faites dans le domaine linéaire c'est-à-dire dans la gamme de déformation pour laquelle G' et G'' sont indépendants de la déformation. En effet, il existe une déformation critique γ_c à partir de laquelle la réponse à la déformation n'est plus linéaire.

II.2.3. Instrument de mesure : rhéomètre et géométrie

Les mesures de rhéologie ont été effectuées à 25°C avec un rhéomètre ARES TA instruments (LS1) à déformation imposée, équipé d'une géométrie cône-plan de 20 mm de diamètre $2R$, un angle de cône α de 0,04 rad et un gap e de 0,043 mm. Les échantillons sont introduits dans la géométrie entre le plateau du rhéomètre et le cône de révolution tronqué représentés **Figure II-8**.

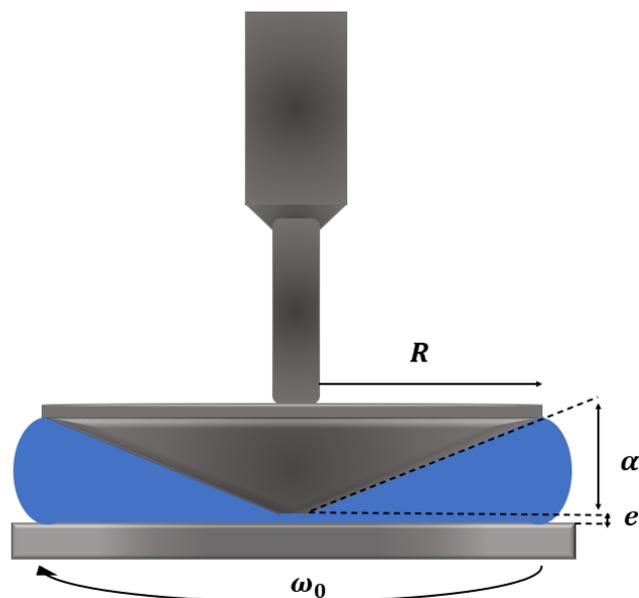


Figure II-8 : Schéma de la géométrie cône-plan.

Au cours de la mesure, un mouvement de cisaillement (continu ou oscillatoire) est transmis à l'échantillon par le plateau motorisé à une vitesse angulaire ω_0 . Le capteur de déplacement du rhéomètre mesure le couple exercé par l'échantillon sur le cône qui reste fixe. Dans les conditions de petits angles de cône dans lesquelles on se situe, la contrainte et la vitesse de cisaillement sont constants dans l'espace occupé par l'échantillon au sein de la géométrie. Ainsi ils s'expriment tels que :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\alpha} \quad (\text{II-42})$$

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (\text{II-43})$$

Avec M le couple de rotation (N/m), ω_0 la vitesse angulaire (rad/s) et R le rayon du cône (m).

Lors de la mise au point du protocole expérimental, il est apparu que les mesures rhéologiques des hydrogels de ionènes modifiés avec et sans argile dépendent de l'âge de l'échantillon. Ainsi l'échantillon est systématiquement mesuré au même âge, soit un jour après la formation du gel. Nous avons vérifié que le temps de mesure est bien inférieur au temps de séchage des gels. Lorsque la mesure est plus longue, la géométrie est protégée par un couvercle humidifié afin d'éviter le séchage de l'échantillon. Toutes les mesures de rhéologie ont été réalisées au laboratoire SIMM à l'ESPCI.

Références

- [1] Y. Misawa, N. Koumura, H. Matsumoto, N. Tamaoki, et M. Yoshida, « Hydrogels Based on Surfactant-Free Ionene Polymers with N,N'-(p-Phenylene)dibenzamide Linkages », *Macromolecules*, vol. 41, n° 22, p. 8841-8846, nov. 2008, doi: 10.1021/ma801350k.
- [2] J. Bachl *et al.*, « Ionene Hydrogels: Synergistic Computational-Experimental Approach to Improve Ionene Polymer-Based Functional Hydrogels (Adv. Funct. Mater. 31/2014) », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 31, p. 4870-4870, août 2014, doi: 10.1002/adfm.201470205.
- [3] J. L. Post, B. L. Cupp, et F. T. Madsen, « Beidellite and associated clays from the DeLamar mine and Florida Mountain area, Idaho. », *Clays Clay Min*, vol. 45, p. 240-250, 1997.
- [4] W. F. Jr. Moll, « Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Geological origin. », *Clays Clay Min*, vol. 49, p. 374-380, 2001.
- [5] E. Paineau *et al.*, « Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions », *Langmuir*, vol. 27, n° 9, p. 5562-5573, mai 2011, doi: 10.1021/la2001255.
- [6] L. J. Michot *et al.*, « Phase Diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of Particle Anisotropy », *Langmuir*, vol. 20, n° 25, p. 10829-10837, déc. 2004, doi: 10.1021/la0489108.
- [7] E. Paineau, « Transitions de phases dans les argiles. Influence de la minéralogie et de la morphologie. Comportement sous écoulement et sous champs. », Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [8] D. Vantelon, M. Pelletier, L. J. Michot, O. Barres, et F. Thomas, « Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study of the OH-bending region. », *Clay Min*, vol. 36, p. 369-379, 2001.
- [9] F. Nallet, « Introduction à la diffusion aux petits angles », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, p. 17-42, 2010, doi: 10.1051/sfn/201011003.
- [10] D. S. Sivia, « Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users. », Oxford University Press., 2011.
- [11] P. Debye et A. M. Bueche, « Scattering by an Inhomogeneous Solid », *J. Appl. Phys.*, vol. 20, n° 6, p. 518-525, juin 1949, doi: 10.1063/1.1698419.
- [12] G. L. Squires, « Introduction to the theory of thermal neutron scattering. », Cambridge University press., 2012.
- [13] J. Teixeira, « Remarques sur la notion de cohérence en diffusion de neutrons aux petits angles. », in *Neutrons et Matière Molle.*, vol. 11, 2010, p. 7-15.
- [14] D. Lairez, « Bonnes pratiques de la diffusion de neutrons aux petits angles. », in *Neutrons et Matière Molle*, EDP Sciences., vol. 11, 2010, p. 43-69.
- [15] H. A. Barnes, J. F. Hutton, et K. Walters, « An introduction to rheology. », Elsevier Science Publishers., Amsterdam, 1989.
- [16] G. Couarraze, J.-L. Grossiord, et N. Huang, « Initiation à la rhéologie: bases théoriques et applications expérimentales. », Lavoisier., 2014.

Chapitre III

Structure et propriétés rhéologiques des gels de ionènes modifiés : effet spécifique des contre-ions

Chapitre 3 : Structure et propriétés rhéologiques des gels de ionènes modifiés : effet spécifique des contre-ions

Liste des figures	102
Liste des tableaux	104
I. Conditions expérimentales	105
I.1. Échange de contre-ions	105
I.2. Mesures UV-visible	105
I.3. Mesures rhéologiques et de viscosité.....	106
I.4. Mesures de SAXS et de SANS	106
II. Caractéristiques du 6-Cl ionène modifié	107
II.1. Comportement en régime dilué et semi-dilué.....	107
II.2. Mécanismes de gélification	110
III. Structure et propriétés rhéologiques des hydrogels de ionènes modifiés : effet spécifique des contre-ions.....	112
III.1. Comportement rhéologique en fonction des contre-ions	112
III.1.1. Comportement viscoélastique	113
III.1.2. Effet en concentration	116
III.2. Etude de la structure en fonction des contre-ions	118
III.2.1. Structure générale des hydrogels de ionènes modifiés.....	119
III.2.2. Comparaison des courbes SANS et SAXS	121
III.2.2. Effet spécifique des contre-ions halogénures F ⁻ et Cl ⁻	123
III.2.3. Effet spécifique d'un contre-ion divalent SO ₄ ²⁻	127
III.2.4. Effet en concentration dans la phase gel	128
III.3. Effet de l'ajout de sel	131
Conclusion.....	134
Références	136

Liste des figures

Figure III-1 : Dépendance de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié.....	108
Figure III-2 : Principales interactions physiques permettant la formation du gel de 6-Cl ionène modifié.	110
Figure III-3 : Spectres d'absorption du 6-Cl ionène modifié dans l'eau à différentes concentrations. L'insert représente l'évolution de la longueur d'onde du troisième maximum d'absorption λ_{max} en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié.	111

Figure III-4 : Evolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' en fonction de la fréquence pour des gels de 6-X ionène modifié à des concentrations proches.	113
Figure III-5 : (A) Évolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' et (B) évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M.	114
Figure III-6 : (A) Évolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' et (B) évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des gels de 6-X ionène modifié à des concentrations proches.	115
Figure III-7 : Évolution du module élastique G' en fonction (A) de la concentration en 6-X ionène modifié (B) de la concentration en 6-X ionène modifié divisé par la concentration de gélification critique (C_{6-X} / CGC_{6-X}).	117
Figure III-8 : Évolution de la contrainte seuil σ_{seuil} en fonction du rapport C_{6-X} / CGC_{6-X}	118
Figure III-9 : (A) Courbes de diffusion et (B) facteurs de structure de la solution et du gel de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M respectivement à 70°C et à température ambiante (T_{amb}). Les pointillés en noir représentent l'ajustement des données avec l'équation d'Ornstein-Zernike et les traits pleins représentent l'ajustement des données avec la fonction de Lorentz. Les longueurs de corrélations Ξ et ξ sont indiquées par un trait vertical.	120
Figure III-10 : Courbes de diffusion (A) et facteurs de structure (B) et (C) du gel de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M obtenus par SANS et par SAXS.	121
Figure III-11 : (A) Courbes de diffusion et (B) facteurs de structure de la solution et du gel de 6-F ionène modifié à 0,054 M respectivement à 80°C et à température ambiante (T_{amb}). Le pic autour de $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ marqué par une étoile (*) est un pic parasite dû au kapton présent sur le passeur d'échantillon.	123
Figure III-12 : Facteurs de structure (A) et (B) du gel de 6-F ionène modifié à 0,054 M obtenus par SAXS et par SANS.	124
Figure III-13 : Courbes de diffusion SANS à température ambiante des solutions à des concentrations inférieures à la CGC (A) du 6-F ionène modifié et (B) du 6-Cl ionène modifié. Courbes de diffusion SAXS à 80°C des solutions à des concentrations supérieures à la CGC (C) du 6-F ionène modifié et (D) du 6-Cl ionène modifié. (E) Évolution du pic polyélectrolyte q^* en fonction de la concentration en 6-X ionène modifié.	125
Figure III-14 : Facteurs de structure du gel de 6-SO ₄ ionène modifié à 0,01 M obtenus par (A) SANS et par (B) SAXS.	127
Figure III-15 : Courbes de diffusion (A) et facteurs de structure (B) des gels de 6-Cl ionène modifié à différentes concentrations en ionène obtenus par SAXS. Courbes de diffusion (C) et facteurs de structure (D) des gels de 6-F ionène modifié à différentes concentrations en ionène obtenus par SAXS. Courbe de diffusion (E) et facteur de structure (F) des gels de 6-SO ₄ ionène modifié à différentes concentrations en ionène obtenus par SANS. Sur les graphiques (B), (D) et (F) les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité.	129
Figure III-16 : (A) Evolution de la maille du gel Ξ et (B) de la distance inter-chaînes ξ en fonction de la concentration en ionène modifié.	130
Figure III-17 : Facteurs de structure (A) des gels de 6-Cl ionène modifié à 0,068 M avec l'ajout de NaCl à différentes concentrations en sel. Facteurs de structure (B) des gels de 6-F ionène modifié à 0,09 M avec l'ajout de NaF à différentes concentrations en sel. Sur les graphiques (A) et (B) les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité. (C) Évolution de Ξ en fonction de la concentration en NaCl pour les gels de 6-Cl. (D) Évolution de Ξ_2 en fonction de la concentration en NaF pour les gels de 6-F.	131
Figure III-18 : Évolution du module élastique G' (A) en fonction de la concentration en NaCl pour les gels de 6-Cl ionène modifié à 0,068 M et (B) en fonction de la concentration en NaF pour les gels de 6-F ionène modifié à 0,09 M.	133

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Dépendance de la viscosité spécifique en fonction de la concentration pour des polymères neutres en bon solvant et des polyélectrolytes [1], [2].	108
Tableau III-2 : Valeurs des contrastes $(\Delta\rho)^2$ (cm^{-4}) pour le monomère 6-ionène modifié et pour les différents contre-ions ainsi que des valeurs $\Delta\rho_{\text{Cl}}$ avec H_2O et D_2O respectivement en SAXS et en SANS.	122
Tableau III-3 : Proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale en SAXS et en SANS pour le gel de 6-Cl ionène modifié.	122
Tableau III-4 : Proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale en SAXS et en SANS pour le gel de 6-F ionène modifié.	124
Tableau III-5 : Proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale en SAXS et en SANS pour le gel de 6-SO ₄ ionène modifié.	128

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structure et au comportement rhéologique d'hydrogels de polyélectrolytes de type ionène. Plus particulièrement, nous mettons en avant l'effet spécifique des contre-ions sur ces propriétés. Cette étude permet de progresser sur la compréhension des mécanismes complexes qui régissent la gélification des hydrogels de ionènes modifiés.

I. Conditions expérimentales

I.1. Échange de contre-ions

Les systèmes étudiés sont des hydrogels de 6-X ionène modifié avec différents contre-ions ($X : \text{Cl}^-$, F^- , I^- et SO_4^{2-}). L'échange des contre-ions issus de la synthèse (Cl^-) par d'autres contre-ions se fait dans des cassettes de dialyse avec un seuil d'exclusion de 10 kDa. Une solution de 6-Cl ionène modifié à une concentration de 0,01 M, inférieure à la CGC (10g/L, 0,017 M), est introduite après traitement thermique et retour à température ambiante, dans la cassette de dialyse. Les dialyses se font contre des solutions de NaX à 0,05 M pendant 3 fois 24h, puis l'excès de sel est enlevé par 5 bains d'eau ultrapure successifs. On vérifie qu'on a bien enlevé tout l'excès de sel en suivant la conductivité du bain : au bout du 5^{ème} bain, sa conductivité est égale à celle de l'eau ultrapure. Le contenu de la cassette de dialyse est ensuite récupéré et lyophilisé afin d'éliminer l'eau.

I.2. Mesures UV-visible

Les mesures de spectroscopie UV-visible ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV UVIKON XL Secoman. Les échantillons sont soumis à un rayonnement de photons dont la gamme de longueurs d'ondes est comprise entre 180 nm et 900 nm. Les échantillons sont placés entre deux plaques de quartz séparées de 0,1 mm. L'absorbance représentée sur les spectres n'est pas une absorbance absolue due à la difficulté d'obtenir une épaisseur constante entre les plaques de quartz.

I.3. Mesures rhéologiques et de viscosité

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéomètre ARES TA instruments (LS1) à déformation imposée, équipé d'une géométrie cône-plan de 20 mm de diamètre, un angle de 0,04 rad et un gap de 0,043 mm. Les mesures sont effectuées à 25°C. Tout d'abord, l'échantillon est soumis à un court balayage en déformation afin d'identifier le plateau viscoélastique linéaire. Ensuite, un balayage en fréquence est effectué dans le domaine linéaire à une déformation de 1% entre 100 rad/s et 0,1 rad/s. Il est suivi d'un balayage en déformation aller (0,1% à 100%) et retour (100% à 0,1%) à une fréquence de 1 Hz. Les échantillons sont préparés systématiquement 24h avant la mesure. La durée de la mesure est inférieure au temps de séchage de l'échantillon. Lorsque la mesure est plus longue, la géométrie est protégée par un couvercle humidifié afin d'éviter le séchage de l'échantillon. Les mesures ont d'abord été répétées deux fois avec deux prélèvements dans un même échantillon afin de s'assurer de l'homogénéité du système. Pour un même échantillon la mesure est très reproductible (moins de 2% d'écart). Ensuite la mesure a été répétée deux fois pour chaque échantillon. Dans ce cas, la mesure est aussi reproductible (entre 5% et 10% d'écart).

Les mesures de viscosité dynamiques des solutions de 6-Cl ionène modifié sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre à chute de billes Anton Paar AMVn. Les solutions sont soumises à un traitement thermique à 70°C de la même manière que pour la préparation des gels afin de permettre la solubilisation complète du système. Les mesures sont ensuite effectuées à 25°C après le retour à température ambiante des solutions. Les mesures de densités nécessaires au calcul de la viscosité des solutions ont été déterminées au préalable avec un densimètre Anton Paar DSA 5000M. Les mesures sont toutes répétées deux fois afin de s'assurer de leurs reproductibilités.

I.4. Mesures de SAXS et de SANS

Les expériences de diffusions de SAXS ont été menées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière SWING. Les échantillons sont préparés plusieurs jours avant l'expérience. Lors du traitement thermique, on prélève l'échantillon à l'aide d'une seringue et d'une aiguille de 0,8 mm de diamètre. L'échantillon est introduit à chaud dans des capillaires cylindriques en borosilicate de 1 mm d'épaisseur. Ils sont ensuite scellés au chalumeau. Le gel se forme alors à l'intérieur du capillaire après retour à température ambiante. Le niveau du gel dans le capillaire est marqué d'un trait afin de s'assurer que le capillaire est correctement scellé et que

l'échantillon n'a pas séché avant la mesure. Les mesures sont effectuées à une énergie de 12 keV. L'intensité diffusée est collectée par un détecteur Eiger 4 M. Pour chaque échantillon, 5 à 10 images sont enregistrées et moyennées afin d'avoir une bonne statistique. Afin de convertir l'image 2D du détecteur en une courbe 1D, une intégration radiale est effectuée pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion q . Les spectres 1D nous donne ainsi l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q . La gamme de vecteurs de diffusion q que nous avons sélectionnée est comprise entre $2.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $7.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Afin d'obtenir cette gamme de vecteur d'ondes, deux distances échantillon-détecteur de 0,5 m et 6 m ont été utilisées. Nous ne travaillons pas en unités absolue à cause de l'incertitude sur le diamètre du capillaire. Nous considérons donc l'intensité diffusée en SAXS en unités arbitraires (u.a).

Les mesures de SAXS en température à 80°C sont réalisées à l'aide d'un porte-échantillon fermé et équipé d'un système de refroidissement. Le faisceau incident traverse l'échantillon à travers deux fenêtres de kapton placées de chaque côté du porte-échantillon. Pour les expériences en température, il est donc important de soustraire également le signal du kapton à l'intensité diffusée.

Les expériences de diffusions de neutrons (SANS) ont été effectuées en partie au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) sur la ligne PAXY et en partie à l'Institut Laue-Langevin (ILL) sur le spectromètre D22. Dans le cas des expériences de SANS, les échantillons sont préparés dans du D_2O afin de limiter la contribution incohérente de l'hydrogène. Les échantillons sont introduits cette fois dans des cellules en quartz de 2 mm d'épaisseur, également à chaud. En SANS, l'intensité diffusée est obtenue en unité absolue (cm^{-1}).

II. Caractéristiques du 6-Cl ionène modifié

II.1. Comportement en régime dilué et semi-dilué

Nous nous intéressons dans un premier temps au comportement en solution du 6-Cl ionène modifié. Dans ce chapitre, les concentrations en ionène modifié seront en nombre de moles de monomères par litre. On mesure ainsi la viscosité du 6-Cl ionène modifié pour des concentrations comprises entre 0,0015 M et 0,014 M, soit en-dessous de la CGC à 0,017 M (10

g/L). A partir des mesures de viscosité dynamique η , on trace la viscosité spécifique η_{spe} telle que $\eta_{spe} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ (η_0 la viscosité de l'eau) en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié dans la **Figure III-1**, afin de mettre en évidence différents régimes de concentrations.

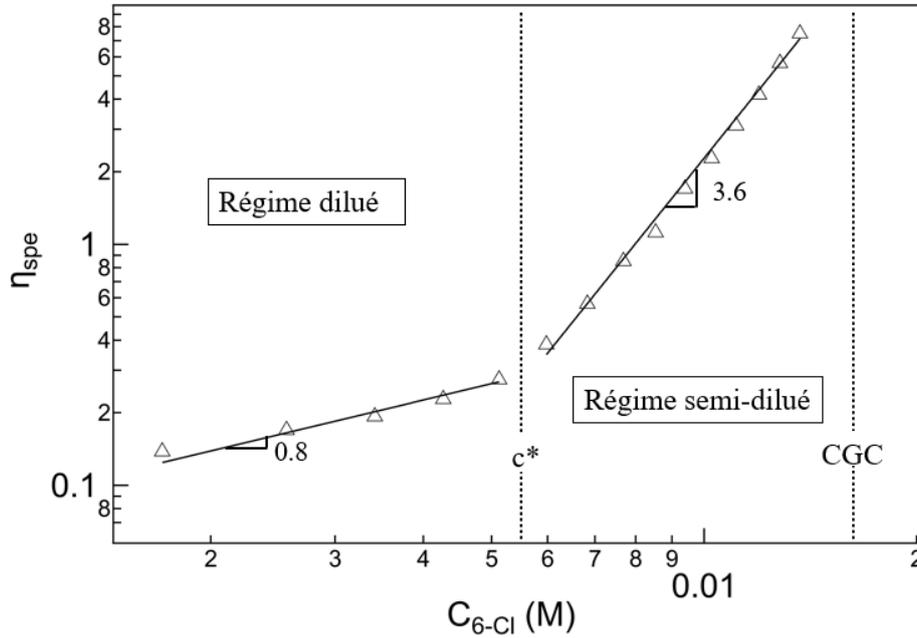


Figure III-1 : Dépendance de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié

On remarque deux domaines distincts de concentrations. Dans le premier, la viscosité spécifique évolue tel que $\eta_{spe} \sim c^{0,8}$ et dans le deuxième domaine tel que $\eta_{spe} \sim c^{3,6}$. Les lois d'échelles de la dépendance de la viscosité spécifique en fonction de la concentration pour des polymères neutres et des polyélectrolytes ont été précédemment établie par De Gennes [1] et Doi et al. [2]. Elles sont rappelées dans le **Tableau III-1** :

	Régime dilué	Régime semi-dilué non-enchevêtré	Régime semi-dilué enchevêtré
Polymère neutre	$\eta \sim c^1$	$\eta \sim c^{1,25}$	$\eta \sim c^{3,75}$
Polyélectrolytes (sans sel)	$\eta \sim c^1$	$\eta \sim c^{0,5}$	$\eta \sim c^{1,5}$

Tableau III-1 : Dépendance de la viscosité spécifique en fonction de la concentration pour des polymères neutres en bon solvant et des polyélectrolytes [1], [2].

En régime dilué, les lois de puissance sont identiques pour les polyélectrolytes et pour les polymères neutres. En revanche, la concentration de recouvrement critique est plus faible dans le cas de polyélectrolytes. En effet, la répulsion électrostatique entre les charges d'une même chaîne tend à étirer la chaîne de polyélectrolyte, lui conférant une longueur effective plus grande que celle d'un polymère neutre. La différence entre polymères neutres et polyélectrolytes dans le régime semi-dilué s'explique par l'existence de répulsions électrostatiques entre les chaînes de polyélectrolytes qui s'opposent à leur enchevêtrement. Or c'est cet enchevêtrement qui est à l'origine de l'augmentation de la viscosité dans le régime semi-dilué [3].

Ainsi, le premier domaine semble correspondre au régime dilué du 6-Cl ionène modifié. L'exposant de la loi de puissance obtenue (0,8) est légèrement inférieur au modèle théorique (1), ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'interactions attractives intramoléculaires au sein du système [4]–[6]. Cependant, dues aux répulsions électrostatiques, la chaîne de polyélectrolyte peut être relativement rigide, ce qui limite l'hypothèse de la présence d'interactions intramoléculaires.

Au changement de pente, on peut relever la valeur de la concentration de recouvrement critique $c^* = 0,0055$ M. La transition entre régime dilué et régime semi-dilué dans le cas du 6,9 ionène linéaire a été déterminée dans de précédents travaux de Malikova et al. [7] en considérant l'évolution de la position du pic polyélectrolyte avec la concentration dans des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. La valeur de c^* est dans ce cas de l'ordre de 0,0025 M. La valeur de c^* dans le cas du 6,9 ionène linéaire est deux fois plus petite que celle du 6-Cl ionène modifié alors que leurs densités de charge sont similaires. Ceci souligne le caractère moins étiré des chaînes de 6-Cl ionène modifié par rapport à celles des ionènes linéaires, certainement due à la présence des groupements benzéniques hydrophobes.

Pour des solutions de polyélectrolytes, la théorie prévoit une dépendance de la viscosité spécifique en $c^{0,5}$ pour le régime semi-dilué [1]. Dans notre cas, en régime semi-dilué, la viscosité augmente en fonction de la concentration de manière plus importante que pour un polyélectrolyte classique. En effet la viscosité spécifique est telle que : $\eta_{spe} \sim c^{3,6}$. Ceci peut s'expliquer par la formation de liaisons inter-chaînes [4]–[6]. Le comportement du 6-Cl ionène modifié dévie donc d'un comportement de polyélectrolyte classique dû à la formation d'interactions attractives entre ses chaînes. Le système possède alors un comportement proche de celui d'un polymère neutre en régime semi-dilué enchevêtré signifiant qu'une grande partie

des charges sont soit écrantées, soit participant aux interactions inter-chaînes et donc aux mécanismes de gélification à de plus grandes concentrations.

II.2. Mécanismes de gélification

Les mécanismes de gélification des gels de ionènes modifiés sont des processus multiples et complexes dont il est difficile de déterminer l'importance relative de chaque interaction. Ils ont été en partie décrits dans la littérature par Misawa et al. [8], Yoshida et al. [9] et Bachl et al. [10]. Les principaux mécanismes proposés sont des liaisons hydrogène entre les groupements amides, des interactions d'empilement π - π , des interactions cations (N^+)- π ainsi que des interactions électrostatiques. En fait, il est possible que les liaisons hydrogènes entre les fonctions amides se forment de manière indirecte à partir des interactions avec les contre-ions chlorure et les molécules d'eau. Les contre-ions pourraient ainsi jouer un rôle prédominant dans le mécanisme de gélification. Ces interactions sont représentées sur la **Figure III-2**.

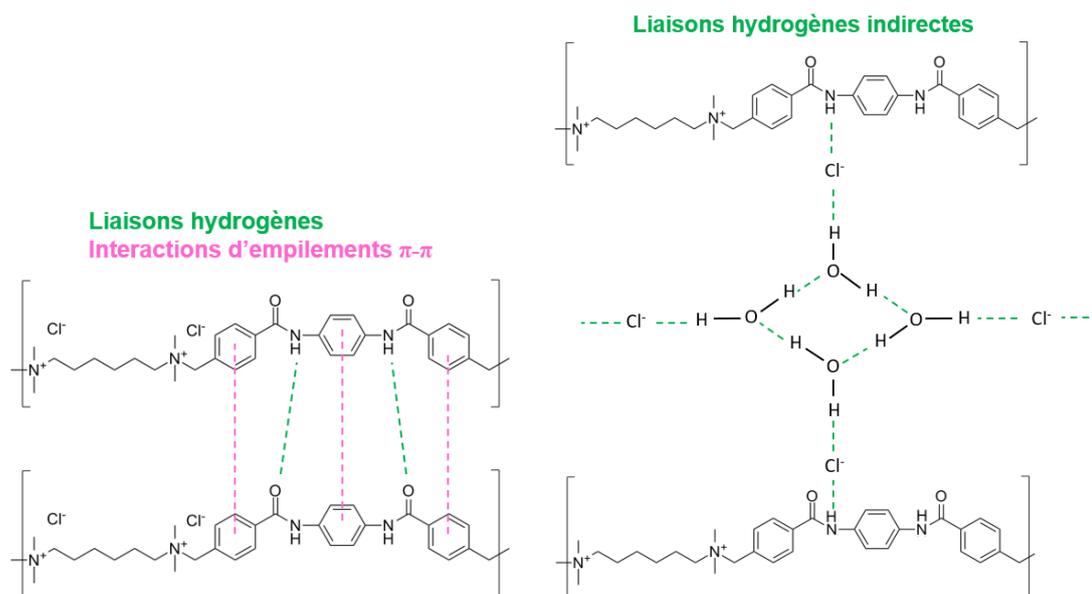


Figure III-2 : Principales interactions physiques permettant la formation du gel de 6-Cl ionène modifié.

La présence de liaisons hydrogène a été confirmée par des mesures de spectroscopie infrarouge avec la présence d'un pic d'absorption large et intense à 1645 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la fonction carbonyle [8].

Grâce à la spectroscopie UV-visible, nous avons voulu mettre en évidence la présence d'interactions d'empilement π - π entre les groupements aromatiques du 6-Cl ionène modifié.

Des mesures d'absorption UV-visible sont réalisées à différentes concentrations en 6-Cl ionène modifié avant et après la concentration critique de gélification.

On remarque sur la **Figure III-3**, la présence de trois maximums d'absorption λ_{max} . On observe deux maximums d'absorptions à 199 nm et à 233 nm quelle que soit la concentration en 6-Cl ionène modifié et un troisième pic d'absorption entre 299 nm et 318 nm.

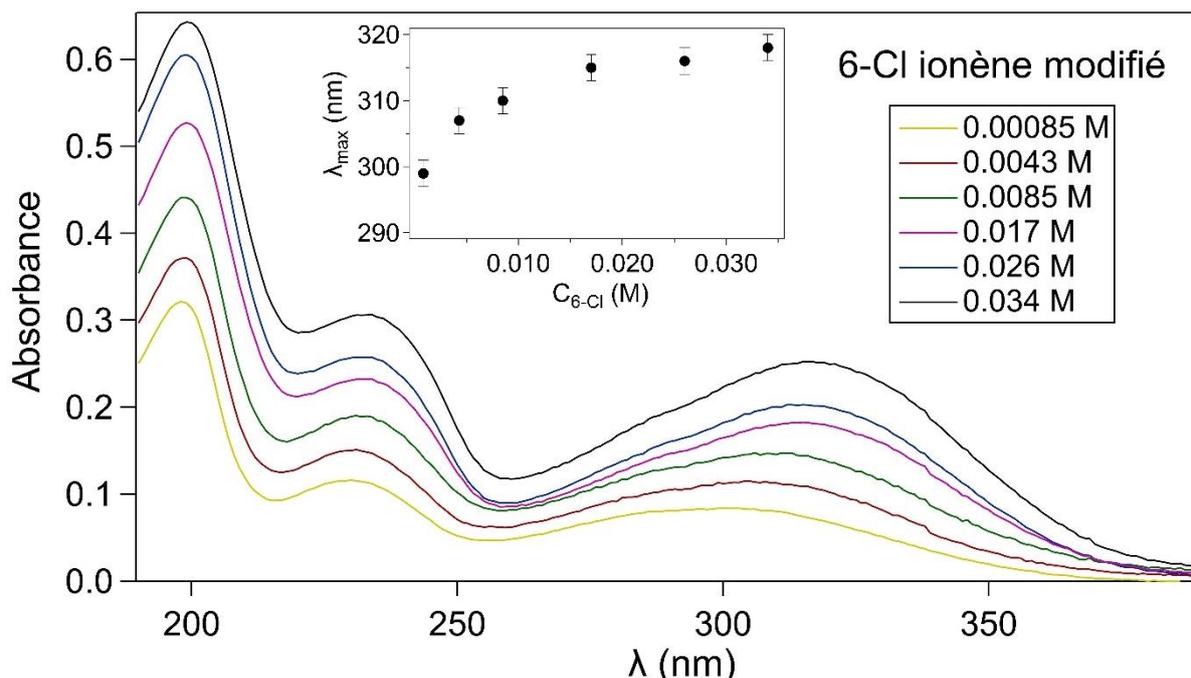


Figure III-3 : Spectres d'absorption du 6-Cl ionène modifié dans l'eau à différentes concentrations. L'insert représente l'évolution de la longueur d'onde du troisième maximum d'absorption λ_{max} en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié.

D'après la littérature, nous savons que le benzène possède trois bandes d'absorption caractéristique autour de 184 nm, 204 nm et 256 nm [11]. La première est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la deuxième est un épaulement de la précédente et ces deux bandes d'absorption sont des bandes K (ou C) de conjugaison de forte absorption. La dernière est une bande B (benzénoïde) de faible intensité car elle est interdite par les règles de sélection relative aux transitions. Elle n'est visible que grâce au couplage vibrationnel entre les liaisons des atomes [11]. Quand des groupements chromophores sont substitués dans un noyau benzénique, on distingue généralement trois bandes d'absorption [12] :

- Une bande d'absorption E (éthylénique) de forte intensité autour de 200 nm
- Une bande d'absorption B de faible intensité autour de 300 nm

- Une bande d'absorption K (ou C) de forte intensité due à la conjugaison phényl-chromophore substitué qui peut être située entre la bande E et la bande B, recouvrir la bande B ou être située après la bande B.

On peut ainsi attribuer les deux premiers maximums à 199 nm et à 233 nm respectivement aux bandes E et K. Le troisième maximum d'absorption se situe entre 299 nm et 318 nm et est attribué à la bande B. Pour des concentrations inférieures à la CGC, plus on augmente la concentration en 6-Cl ionène modifié et plus le troisième pic d'absorption se décale vers de grandes valeurs de longueur d'ondes. On observe donc un effet bathochrome. En effet, lorsque des interactions d'empilement π - π interviennent dans le système, l'énergie de transition de l'orbitale π la plus haute occupée à l'orbitale π^* la plus basse non occupée diminue due aux recouvrements des orbitales moléculaires π - π des groupements aromatiques [13]. Une diminution de l'énergie de transition entraîne un décalage du λ_{max} de la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes. Pour des concentrations supérieures à la CGC, la valeur de λ_{max} du troisième pic d'absorption reste constante. Ceci suggère donc bien la présence d'empilements π - π dans le mécanisme de gélification.

Afin d'aller plus loin dans l'étude de ces mécanismes et de leurs synergies, nous étudions par la suite la structure de ces gels en fonction de différents contre-ions. En effet, l'énergie d'hydratation d'un contre-ion est différente selon sa nature. Ainsi en changeant le contre-ion, on s'attend à pouvoir modifier l'importance relative des différentes interactions au sein du gel.

III. Structure et propriétés rhéologiques des hydrogels de ionènes modifiés : effet spécifique des contre-ions

III.1. Comportement rhéologique en fonction des contre-ions

Avant d'étudier la structure, nous caractérisons dans un premier temps l'effet spécifique des contre-ions sur le comportement macroscopique des gels. Pour chaque contre-ion, le gel se forme de la même manière que décrit au **Chapitre II** : la solubilisation complète du ionène modifié dans l'eau se fait par un traitement thermique à haute température puis le gel est formé

après retour à température ambiante. La transition sol-gel est également réversible en température avec chaque contre-ion : au-dessus de 70-80°C le système est en solution et en-dessous le système est un gel. Nous avons ainsi étudié les propriétés viscoélastiques des hydrogels de 6-X ionène modifié (6-X) en fonction de différents contre-ions (X : F⁻, Cl⁻, et SO₄²⁻). Nous avons également essayé de former le gel avec le contre-ion iodeure mais le 6-I ionène modifié est insoluble dans l'eau, même après un traitement thermique jusqu'à 90°C.

III.1.1. Comportement viscoélastique

Nous commençons par caractériser le comportement rhéologique des gels de 6-X ionène modifié dans le domaine linéaire. Pour déterminer ce domaine, les gels sont soumis à un court balayage en déformation oscillatoire à une fréquence de 1 Hz afin de déterminer le plateau viscoélastique linéaire. Un balayage en fréquence à 1% en déformation est ensuite appliqué aux gels de ionènes modifiés. Pour tous les gels étudiés on observe que les modules élastiques et visqueux, respectivement G' et G'' sont indépendants de la fréquence et qu'il y a une décade d'écart entre G' et G'' . Ceci est caractéristique du comportement rhéologique d'un gel. Un exemple de ce comportement est présenté **Figure III-4** pour des gels de 6-X ionène modifié pour différents contre-ions à des concentrations proches.

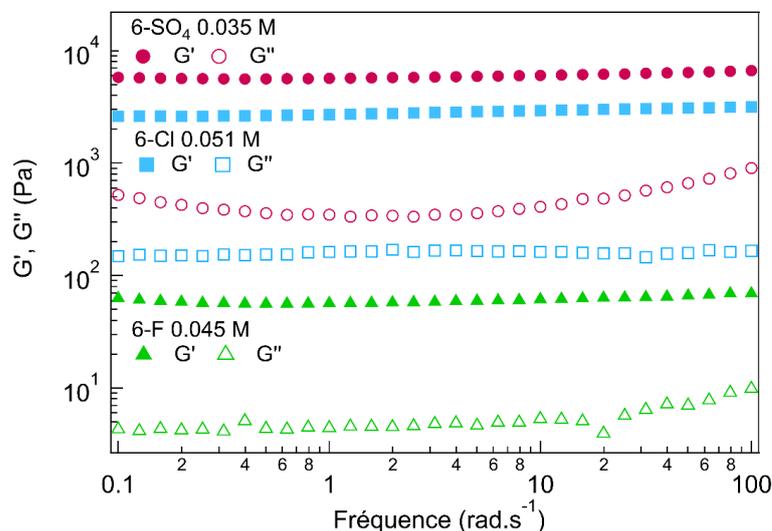


Figure III-4 : Evolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' en fonction de la fréquence pour des gels de 6-X ionène modifié à des concentrations proches.

Un balayage en déformation aller (0,1% à 100%) et un balayage en déformation retour (100% à 0,1%) à une fréquence de 1 Hz sont ensuite réalisés. Les balayages en déformation aller et retour sont superposables excepté dans la zone de 1% à 7% en déformation. Un exemple

de ce comportement est présenté sur la **Figure III-5 (A)** pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M. La **Figure III-5 (B)** présente l'évolution de la contrainte mesurée en fonction de la déformation appliquée pour ce même gel.

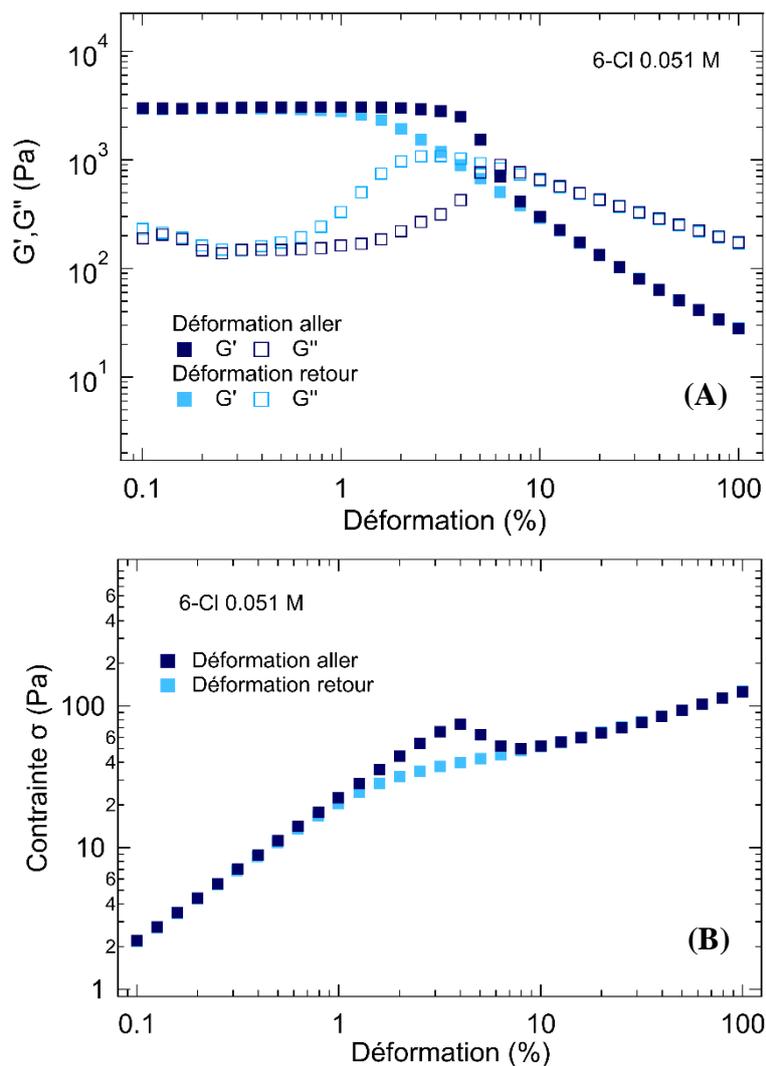


Figure III-5 : (A) Évolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' et (B) évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M.

Lors de la déformation aller, on observe une évolution de la contrainte en fonction de la déformation avec une pente de 1 caractéristique du domaine linéaire. A la fin du domaine linéaire, on observe une légère chute de la contrainte puis une remontée de celle-ci avec un changement de pente de 0,4. On observe ainsi un adoucissement du gel (phénomène de « strain softening ») puis un durcissement du gel (phénomène de « strain hardening »). Curieusement, ce comportement n'est jamais observable lorsque l'échantillon est soumis au balayage retour. Ce comportement est observé quelle que soit la géométrie utilisée. Précisons qu'au cours de

l'expérience, l'échantillon est bien maintenu dans l'entrefer de la géométrie. De ce fait, les valeurs de contraintes seuils sont extraites du balayage en déformation retour.

La **Figure III-6 (A)** représente les balayages en déformations retour des gels de 6-X ionène modifié pour différents contre-ions à des concentrations proches.

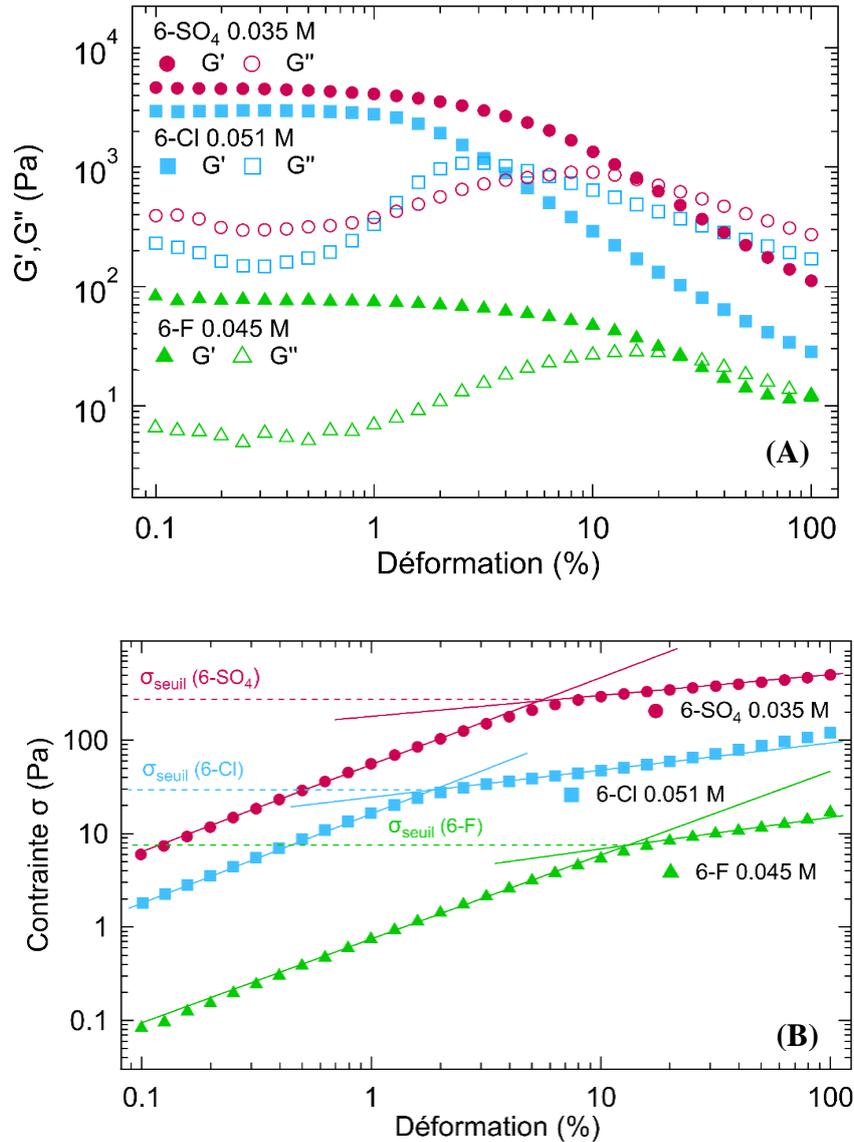


Figure III-6 : (A) Évolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' et (B) évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des gels de 6-X ionène modifié à des concentrations proches.

Dans le domaine linéaire, pour de faibles déformations, le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'' et les deux modules sont indépendants de la déformation. Ainsi ce domaine de déformation représente le plateau viscoélastique linéaire pour lequel les gels de ionènes modifiés ont un comportement élastique. Au-delà d'une contrainte seuil σ_{seuil} ,

le module G' diminue fortement avec la déformation et devient inférieur au module G'' . Le gel est déstructuré et s'écoule. La valeur de σ_{seuil} est extraite à partir de la courbe de la contrainte en fonction de la déformation représentée **Figure III-6 (B)** : elle est déterminée au croisement entre le domaine linéaire et le domaine où le matériau s'écoule.

Ainsi, quelle que soit la nature du contre-ion, les gels de 6-X ionène modifié possèdent tous des comportements viscoélastiques.

III.1.2. Effet en concentration

Nous étudions à présent l'évolution du module élastique G' en fonction de la concentration en 6-X ionène modifié représentée **Figure III-7 (A)** dans le domaine linéaire. Pour le 6-Cl, les mesures de rhéologie ont été effectuées sur le ionène non-dialysé et dialysé afin de s'assurer que la dialyse n'a pas d'influence sur les propriétés rhéologiques du système. Les valeurs de G' se superposent bien pour les deux systèmes.

La première différence notable entre les contre-ions étudiés est leur concentration critique de gélification (CGC). On remarque que la CGC est différente pour chaque contre-ion et évolue telle que : $CGC(6-F) = 0,035 \text{ M (20 g/L)} > CGC(6-Cl) = 0,017 \text{ M (10 g/L)} > CGC(6-SO_4) = 0,007 \text{ M (5 g/L)}$. Les valeurs de G' sont très supérieures pour le 6-SO₄ par rapport au 6-Cl et au 6-F. En effet, à 0,035 M par exemple, G' est de l'ordre de 5379 Pa pour le 6-SO₄, 393 Pa pour le 6-Cl et seulement 2 Pa pour le 6-F. En revanche, à partir de 0,04 M, le 6-SO₄ ne forme plus de gel et précipite, conséquence de trop fortes interactions attractives.

Pour les trois contre-ions, l'évolution de G' en fonction de la concentration en 6-X est décrite par une loi de puissance. La deuxième différence notable entre les différents contre-ions est alors la valeur des exposants de cette loi de puissance. En effet, $G' \sim c^4$ pour le 6-Cl et $G' \sim c^3$ pour le 6-SO₄ tandis que pour le 6-F, l'évolution de G' suit une loi de puissance d'exposant 11 entre 0,035 M et 0,07 M, soit presque un exposant trois fois supérieur à celui pour le 6-Cl et le 6-SO₄. À 0,07 M en 6-F, une rupture de pente apparaît. Au-delà de ce point critique, l'évolution du G' en fonction de la concentration devient similaire à celle observée pour les deux autres contre-ions avec $G' \sim c^{4,5}$ entre 0,07 M et 0,1 M. Si l'on normalise les courbes précédentes par leur CGC sur la **Figure III-7 (B)**, on met en exergue ces différences : chaque système possède ainsi une dépendance propre avec le G' .

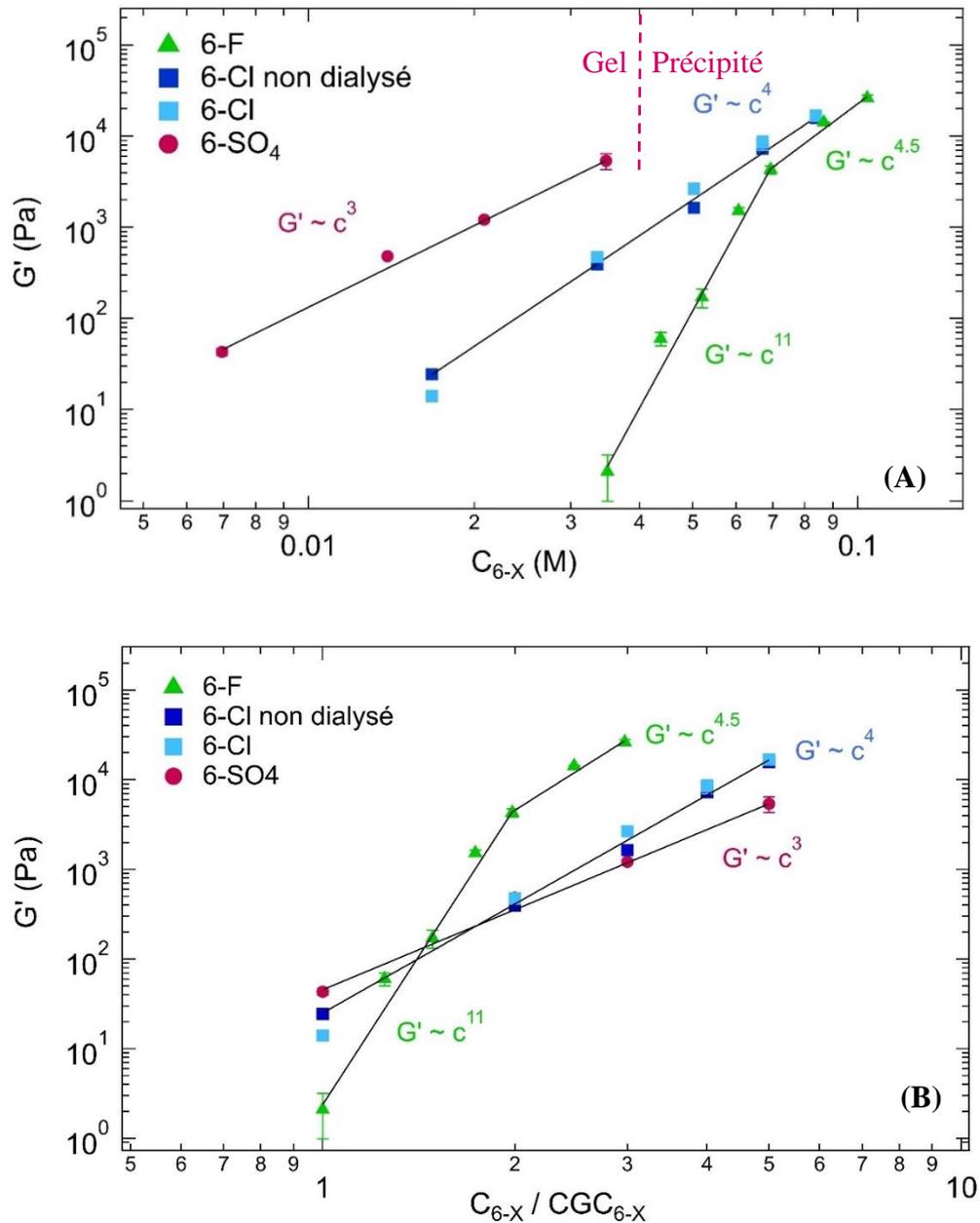


Figure III-7 : Évolution du module élastique G' en fonction (A) de la concentration en 6-X ionène modifié (B) de la concentration en 6-X ionène modifié divisé par la concentration de gélification critique (C_{6-X} / CGC_{6-X}).

La **Figure III-8** présente l'évolution de la contrainte seuil σ_{seuil} en fonction du rapport C_{6-X} / CGC_{6-X} . On remarque que σ_{seuil} augmente lorsqu'on concentre les gels. Le réseau devenant de plus en plus dense, les forces nécessaires à appliquer aux gels pour le déformer deviennent ainsi plus élevées. Ce qui est remarquable c'est que pour chacun des contre-ions, σ_{seuil} en fonction du rapport C_{6-X} / CGC_{6-X} suit la même évolution que celle du G' , bien que les exposants des lois de puissance obtenues soit légèrement inférieurs.

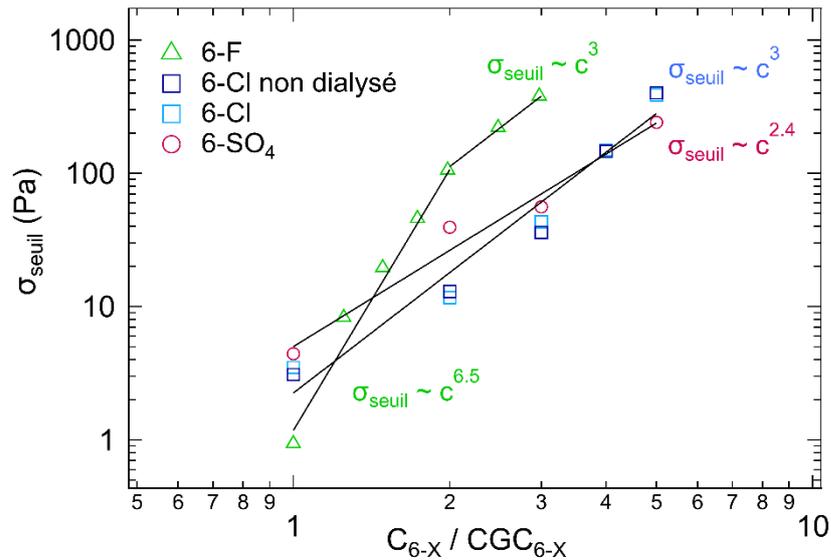


Figure III-8 : Évolution de la contrainte seuil σ_{seuil} en fonction du rapport C_{6-X} / CGC_{6-X} .

Ainsi, il apparaît que le comportement macroscopique du gel est bien dépendant de la nature du contre-ion.

III.2. Etude de la structure en fonction des contre-ions

Différentes études ont déjà permis de mettre en avant l'effet spécifique des contre-ions sur le comportement des chaînes de ionènes linéaires en solution. Par exemple, Čebašek et al. [14] ont montré que les enthalpies de mélange entre des ionènes linéaires et des sels peuvent être positive ou négative selon la nature du contre-ion. Dans le cas du contre-ion fluorure, les réactions sont endothermiques tandis qu'elles sont exothermiques avec le bromure. Plus particulièrement, Malikova et al [7], [15] ainsi que la thèse de Sakhawoth [16] ont étudié cette effet sur la structure des ionènes linéaires en solution dans le régime semi-dilué. L'étude par diffusion de neutrons aux petits angles montre la présence d'un pic de corrélation, dit pic polyélectrolyte, caractéristique de la présence de répulsions électrostatiques dans le système. La présence de contre-ions Br^- , SO_4^{2-} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ conduisent à la disparition progressive du pic de corrélation sur les courbes de diffusion lorsqu'on augmente la concentration. Seul le ionène linéaire avec le contre-ion F^- garde un pic polyélectrolyte défini sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi la disparition de ce pic n'est pas due à un changement de régime mais bien à un effet spécifique des contre-ions. Dans le cas du contre-ion monovalent Br^- , l'absence de pic peut provenir du fait que les contre-ions induisent un écrantage des charges entre les chaînes, le ionène adoptant alors le comportement d'un polymère neutre. Pour les contre-ions divalents

SO_4^{2-} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, cette absence de pic pourrait être due à un effet de pontage du contre-ion entre les chaînes de ionènes [17].

III.2.1. Structure générale des hydrogels de ionènes modifiés

La structure des gels de ionènes modifiés est différente de celle des ionènes linéaires en solution précédemment décrites dans la littérature [7], [15], [16]. En effet, la présence de points de réticulation entre les chaînes modifie l'intensité diffusée. Dans le **Chapitre I**, nous avons pu voir que l'intensité diffusée de gels était décrite dans la littérature comme la somme de deux contributions [18], l'une provenant de corrélations entre les chaînes déjà présentes en solution et l'autre provenant de corrélations dues aux nœuds de réticulations.

Dans la **Figure III-9** sont représentées les courbes de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et les facteurs de structure de la solution de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M (30 g/L) à haute température à 70°C avant gélification, et du gel de 6-Cl ionène modifié à la même concentration après retour à température ambiante. En solution, on observe la présence d'un épaulement autour de $0,11 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic de corrélation ne ressemble pas aux pics polyélectrolytes étroits observés classiquement dans les solutions de polyélectrolytes [19]. En revanche, l'intensité diffusée ne peut pas non plus être décrite par l'équation d'Ornstein-Zernike (OZ) caractérisant le comportement de polymères neutres en solution [18]. La longueur de corrélation inter-chaînes ξ est déterminée à partir de la représentation de Kratky $q^2 I(q)$ de la **Figure III-9 (B)** en prenant la valeur de q du maximum d'intensité q_{max} de cet épaulement telle que $\xi = 2\pi/q_{\text{max}} = 6 \text{ nm}$. Une fois le gel formé, après retour à température ambiante, deux pics de corrélations sont observés à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,11 \text{ \AA}^{-1}$. Le premier pic de corrélation est ainsi attribué à la longueur de corrélation Ξ entre les nœuds de réticulation physiques du gel, autrement appelée la maille du gel, estimée à $2\pi/q_{\text{max}} = 21 \text{ nm}$. De la même manière, ce pic est trop large pour être assimilé à un pic polyélectrolyte mais ne peut pas non plus être décrit selon l'équation d'OZ. Le deuxième pic de corrélation est assimilé à la longueur de corrélation inter-chaînes ξ , initialement présente dans la solution, et qui reste présente dans la phase gel. Dans la zone des moyens vecteurs de diffusion q (domaine 2 **Figure III-9 (A)**), l'intensité diffusée décroît selon une loi de puissance en $I \sim q^{-2}$ comme c'est le cas classiquement pour les solutions et les gels de polyélectrolytes selon la fonction de Lorentz [20], [21] décrite **Chapitre I**. Les pics de corrélations pourraient être décrits par cette fonction comme cela a déjà pu être le cas pour des gels de polyélectrolytes [22] mais, dans notre cas, on ne peut pas maîtriser la largeur du pic à cause de la remontée de l'intensité diffusée pour des faibles valeurs de q (domaine 1 **Figure**

III-9 (A). En effet dans le domaine des faibles valeurs de q , une remontée de l'intensité diffusée est observée à la fois dans la solution et dans le gel. En solution, cette remontée a déjà été observée dans des solutions de polyélectrolytes et bien que son origine ne soit pas entièrement comprise, elle est synonyme d'un certain état d'agrégation des chaînes de ionène modifié ou d'hétérogénéités à grandes échelles dans le système [23]. Dans la phase gel, elle est attribuée de la même manière à la présence d'hétérogénéités à grande échelle due cette fois aux interactions attractives au niveau des nœuds de réticulations [18].

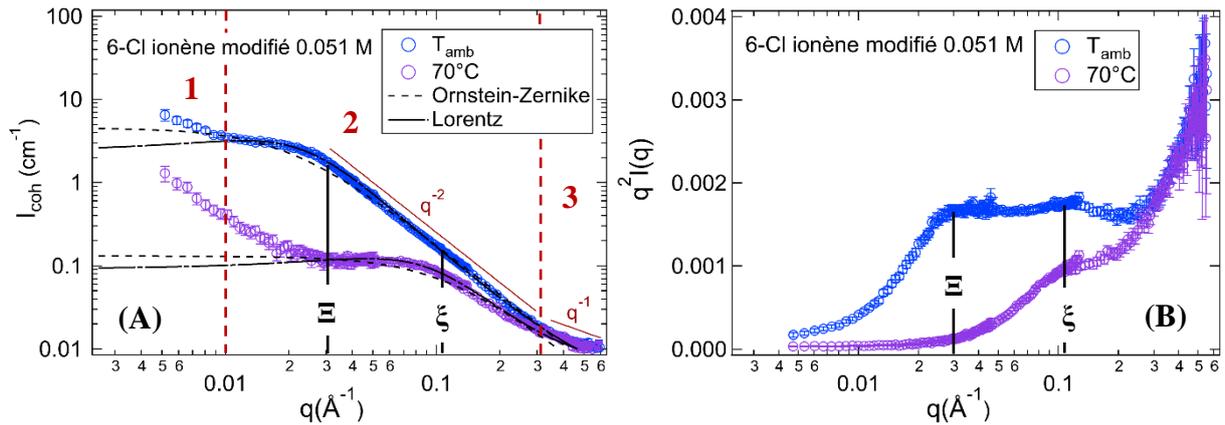


Figure III-9 : (A) Courbes de diffusion et (B) facteurs de structure de la solution et du gel de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M respectivement à 70°C et à température ambiante (T_{amb}). Les pointillés en noir représentent l'ajustement des données avec l'équation d'Ornstein-Zernike et les traits pleins représentent l'ajustement des données avec la fonction de Lorentz. Les longueurs de corrélations Ξ et ξ sont indiquées par un trait vertical.

Dans le domaine des grands vecteurs de diffusion q (domaine 3 **Figure III-9 (A)**), l'intensité diffusée décroît selon une loi de puissance en $I \sim q^{-1}$ caractéristique d'un facteur de forme de type bâton. Ceci est lié aux répulsions entre les charges le long de la chaîne du ionène modifié qui rigidifie celle-ci à de courtes distances.

Ces premières considérations sur la structure des gels de 6-Cl ionène modifié nous montre qu'elle résulte d'un comportement intermédiaire entre celui d'un polyélectrolyte et celui d'un polymère neutre. Il y a un certain équilibre entre les répulsions électrostatiques et les interactions attractives entre les centres gélifiants (liaisons hydrogène, interactions d'empilement π - π etc). En changeant la nature du contre-ion, on peut s'attendre à modifier cet équilibre et ainsi à mettre en avant les contributions de chacune.

III.2.2. Comparaison des courbes SANS et SAXS

Afin d'étudier la structure des gels de ionènes modifiés en fonction du contre-ion, nous avons combiné des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). Les courbes de diffusion provenant de SANS et de SAXS représentées **Figure III-10 (A)** pour un gel de 6-Cl ionène modifié présentent des profils similaires, bien que leurs intensités soient différentes. La dépendance de l'intensité diffusée en q^{-1} dans le domaine des grands vecteurs de diffusion est mieux visible sur la courbe obtenue par SANS car il est plus difficile en SAXS de soustraire correctement la contribution de l'eau dû au faible signal dans cette zone. Lorsqu'on trace les facteurs de structure $q^2I(q)$ des courbes SANS et SAXS (**Figure III-10 (B)** et **Figure III-10 (C)**), on s'aperçoit que les deux pics de corrélations se situent à des valeurs de q similaires mais avec des intensités relatives différentes. En effet, le premier pic de corrélation correspondant à la longueur de corrélation Ξ est beaucoup plus intense en SAXS alors que le deuxième pic de corrélation est mieux visible en SANS.

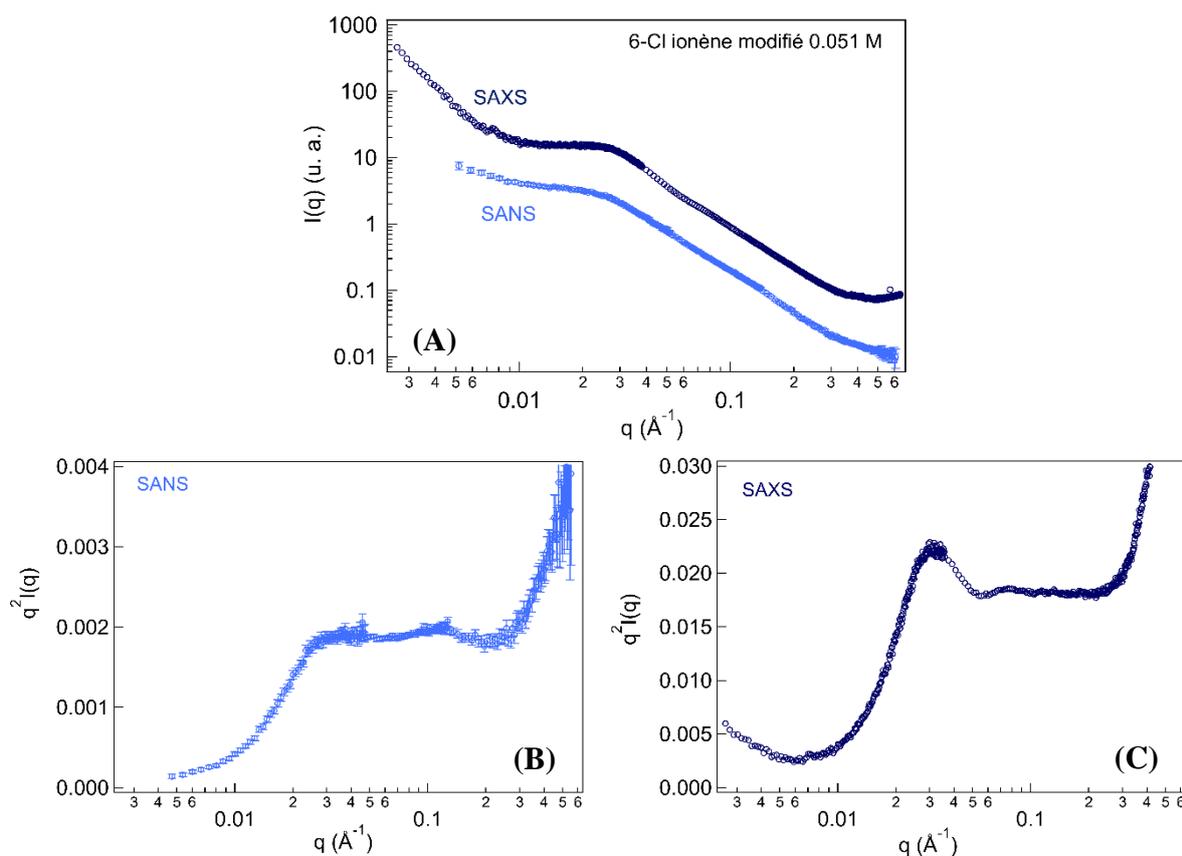


Figure III-10 : Courbes de diffusion (A) et facteurs de structure (B) et (C) du gel de 6-Cl ionène modifié à 0,051 M obtenus par SANS et par SAXS.

En diffusion aux petits angles, l'intensité diffusée I par des polyélectrolytes est composée à la fois du signal de la chaîne et à la fois du signal des contre-ions telle que :

$$I = (\Delta\rho)_m^2 S_{mm}(q) + (\Delta\rho)_c^2 S_{cc}(q) + 2(\Delta\rho)_m(\Delta\rho)_c S_{cm}(q) \quad (\text{III-1})$$

Où $S_{mm}(q)$, $S_{cc}(q)$ et $S_{cm}(q)$ sont les facteurs de structures partielles monomère/monomère, contre-ion/contre-ion et contre-ion/monomère respectivement [19]. Dans le **Tableau III-2** sont répertoriées les valeurs des contrastes du monomère du 6 ionène modifié $(\Delta\rho)_{6im}^2$, les valeurs $(\Delta\rho)_X(\Delta\rho)_{6im}$ et les valeurs des contrastes des différents contre-ions $(\Delta\rho)_X^2$ avec l'eau lourde en SANS et avec l'eau légère en SAXS.

	$(\Delta\rho)_{6im}^2$	$(\Delta\rho)_{Cl^-}^2$	$(\Delta\rho)_{F^-}^2$	$(\Delta\rho)_{SO_4^{2-}}^2$	$(\Delta\rho)_{6im}(\Delta\rho)_{Cl^-}$	$(\Delta\rho)_{6im}(\Delta\rho)_{F^-}$	$(\Delta\rho)_{6im}(\Delta\rho)_{SO_4^{2-}}$
Avec H₂O (SAXS)	3,8.10 ¹⁹	1,45.10 ²¹	7,45.10 ²⁰	7,2.10 ¹⁹	2,3.10 ²⁰	1,7.10 ²⁰	5,2.10 ¹⁹
Avec D₂O (SANS)	2,5.10 ²¹	1,4.10 ²¹	1,3.10 ²¹	2,2.10 ²¹	1,9.10 ²¹	1,8.10 ²¹	2,35.10 ²¹

Tableau III-2 : Valeurs des contrastes $(\Delta\rho)^2$ (cm⁻⁴) pour le monomère 6-ionène modifié et pour les différents contre-ions ainsi que des valeurs $(\Delta\rho)_{6im}(\Delta\rho)_{Cl^-}$ avec H₂O et D₂O respectivement en SAXS et en SANS.

Les contributions respectives des différentes fonctions de structure partielles sont pondérées par les contrastes des monomères et des contre-ions. Ainsi à partir de la valeur des contrastes, il est possible d'estimer la contribution de chaque fonction. Les proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale pour le gel de 6-Cl sont données **Tableau III-3**.

	$\%((\Delta\rho)_{6im}^2)$	$\%((\Delta\rho)_{Cl^-}^2)$	$\%(2(\Delta\rho)_{6im}(\Delta\rho)_{Cl^-})$
Avec H₂O (SAXS)	2%	75%	23%
Avec D₂O (SANS)	33%	18%	49%

Tableau III-3 : Proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale en SAXS et en SANS pour le gel de 6-Cl ionène modifié.

L'intensité diffusée en SAXS provient ainsi essentiellement du contraste des contre ions chlorure avec l'eau (à 75%) tandis qu'en SANS l'intensité diffusée provient principalement des corrélations monomères/monomères et monomères/contre-ions. En SAXS, le pic correspondant à la taille de la maille du gel Ξ est beaucoup plus intense que celui correspondant à la distance inter-chaînes ξ . Ainsi, les contre-ions chlorures sont impliqués dans la formation du réseau du gel. La longueur de corrélation ξ implique principalement des corrélations monomères/monomères et monomères/contre-ions.

III.2.2. Effet spécifique des contre-ions halogénures F^- et Cl^-

Les courbes de l'intensité diffusée en SAXS et les facteurs de structure de la solution de 6-F ionène modifié à 0,054 M à haute température à 80°C avant gélification et du gel de 6-F ionène modifié à la même concentration après retour à température ambiante sont présentés **Figure III-11**. On observe cette fois-ci trois différents pics de corrélation : un premier autour de $0,027 \text{ \AA}^{-1}$, un deuxième autour de $0,058 \text{ \AA}^{-1}$ et un troisième autour de $0,11 \text{ \AA}^{-1}$. En comparant les courbes de diffusion en solution et en gel, on peut supposer que le troisième pic de corrélation observé dans le gel correspond à la longueur de corrélation inter-chaîne ξ , estimée autour de 6 nm. Ainsi les deux premiers pics de corrélation pourraient correspondre à deux longueurs de corrélations Ξ_1 et Ξ_2 liées à la maille du gel de 23 nm et 11 nm respectivement.

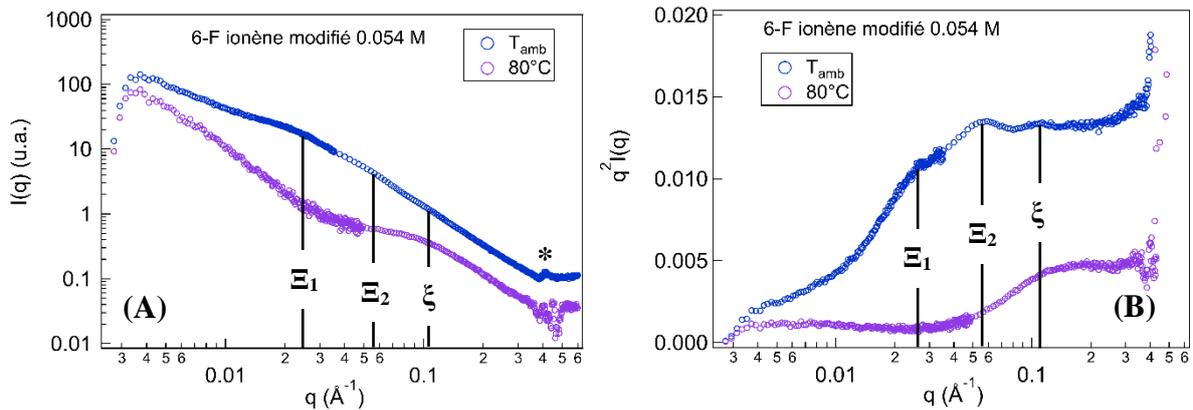


Figure III-11 : (A) Courbes de diffusion et (B) facteurs de structure de la solution et du gel de 6-F ionène modifié à 0,054 M respectivement à 80°C et à température ambiante (T_{amb}). Le pic autour de $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ marqué par une étoile (*) est un pic parasite dû au kapton présent sur le passeur d'échantillon.

Si l'on compare les facteurs de structure obtenus par SAXS et par SANS de ce même gel (**Figure III-12**), on s'aperçoit que le deuxième pic de corrélation correspondant à Ξ_2 est

plus intense en SAXS qu'en SANS. D'après le **Tableau III-4**, de la même manière que pour les contre-ions chlorure, l'intensité diffusée en SAXS provient essentiellement du contraste des contre-ions fluorure avec l'eau (à 67%). En SANS, l'intensité diffusée provient principalement des corrélations monomères/monomères et monomères/contre-ions. Ainsi, la longueur de corrélation Ξ_2 extraite du deuxième pic de corrélation est reliée aux interactions entre contre-ions F^- au sein du gel.

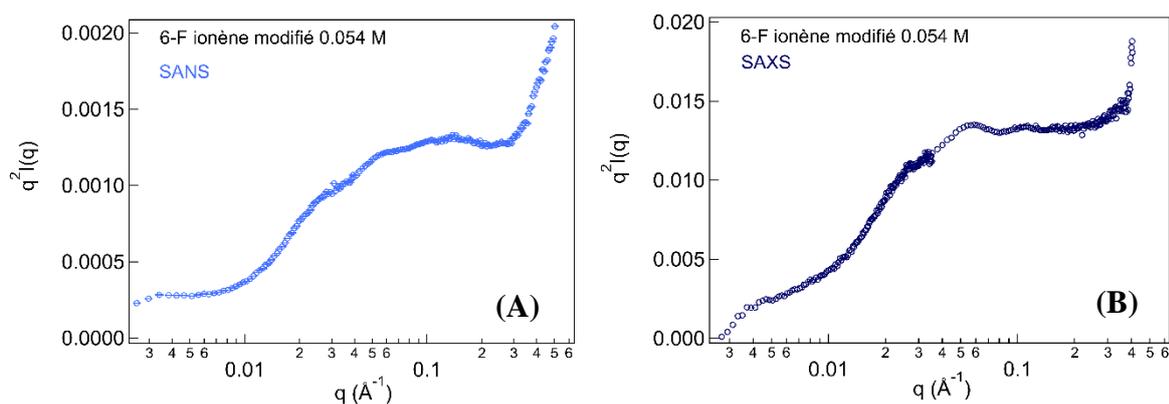


Figure III-12 : Facteurs de structure (A) et (B) du gel de 6-F ionène modifié à 0,054 M obtenus par SAXS et par SANS.

	$\%((\Delta\rho)_{\delta im}^2)$	$\%((\Delta\rho)_{F^-}^2)$	$\%(2(\Delta\rho)_{\delta im}(\Delta\rho)_{F^-})$
Avec H₂O (SAXS)	3%	67%	30%
Avec D₂O (SANS)	33%	18%	49%

Tableau III-4 : Proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale en SAXS et en SANS pour le gel de 6-F ionène modifié.

Pour tenter de comprendre les différences entre la structure du gel de 6-Cl et de 6-F, il est intéressant d'étudier plus en détails leurs structures en solution, avant gélification. Rappelons que les chaînes de ionène modifié dans l'eau sont en solution pour des concentrations inférieures à la CGC et pour des températures supérieures à 70-80°C lorsque la concentration est supérieure à la CGC. Nous présentons ainsi sur la **Figure III-13** les courbes SANS des solutions de 6-Cl et 6-F à température ambiante pour des concentrations inférieures à la CGC, et les courbes SAXS à 80°C pour des concentrations supérieures à la CGC.

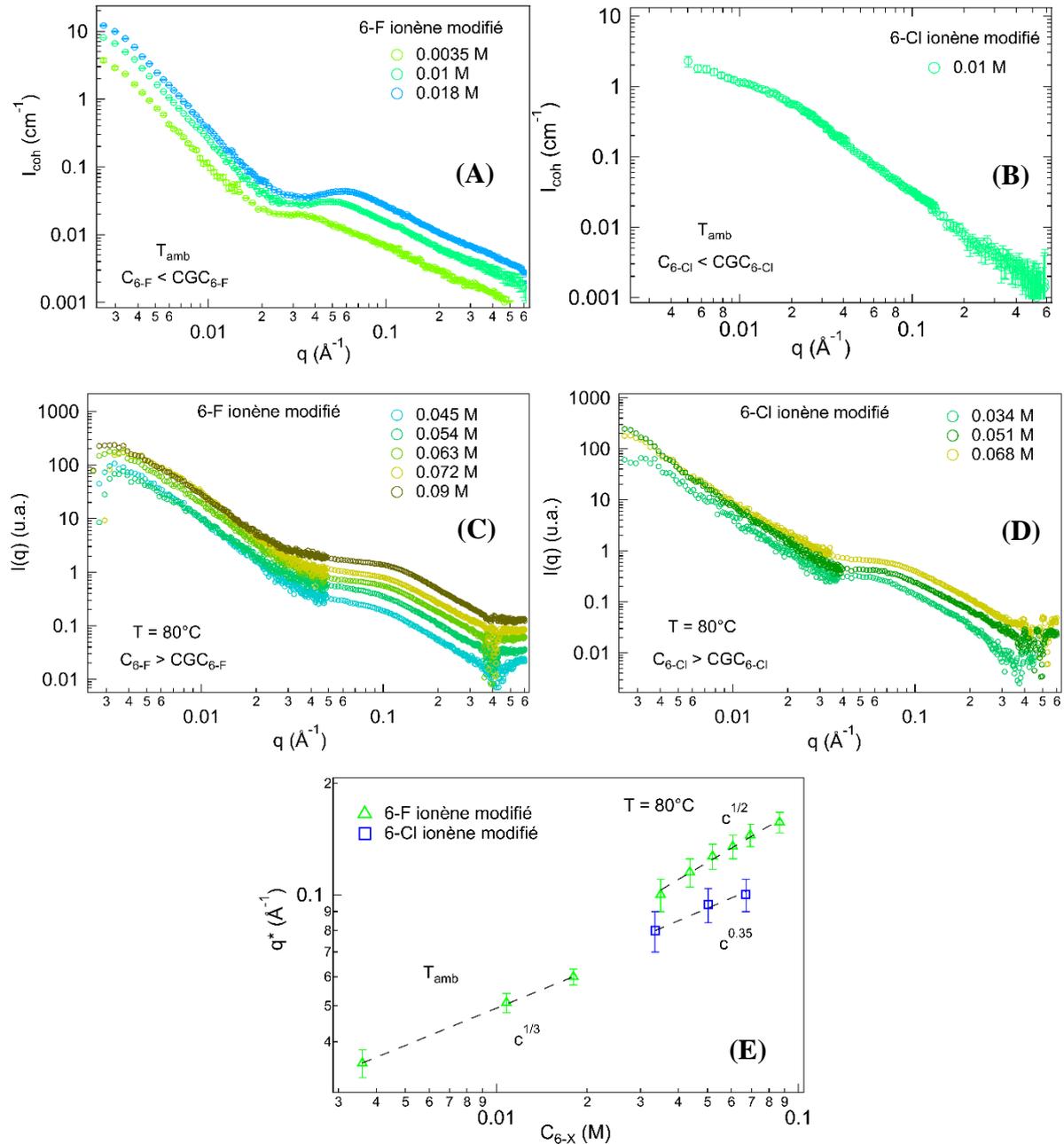


Figure III-13 : Courbes de diffusion SANS à température ambiante des solutions à des concentrations inférieures à la CGC (A) du 6-F ionène modifié et (B) du 6-Cl ionène modifié. Courbes de diffusion SAXS à $80^\circ C$ des solutions à des concentrations supérieures à la CGC (C) du 6-F ionène modifié et (D) du 6-Cl ionène modifié. (E) Évolution du pic polyelectrolyte q^* en fonction de la concentration en 6-X ionène modifié.

Pour des concentrations inférieures à la CGC (**Figure III-13 (A)**), l'intensité diffusée des solutions de 6-F présentent un pic polyelectrolyte q^* clairement défini entre $0,035 \text{\AA}^{-1}$ et $0,06 \text{\AA}^{-1}$ selon la concentration en 6-F. La variation de q^* suit une loi en $c^{1/3}$ avec la concentration (**Figure III-13 (E)**). Pour rappel, dans le cas de polyelectrolytes hydrophiles, il a été montré que q^* varie en $c^{1/3}$ en régime dilué et en $c^{1/2}$ en régime semi-dilué [19]. Dans le

cas de polyélectrolytes hydrophobes, q^* varie en $c^{1/3}$ en régime semi-dilué [24]. Nous savons d'après les résultats de la partie **II.1.** que la concentration de recouvrement critique c^* se situe autour de 0,0055 M pour le 6-Cl. Ainsi, on peut supposer que l'on se situe également en régime semi-dilué pour le 6-F dans la gamme de concentration étudiée. Par conséquent, la dépendance de q^* en $c^{1/3}$ souligne le caractère hydrophobe de la chaîne de 6-F. En revanche, on remarque **Figure III-13 (B)** que l'intensité diffusée par une solution de 6-Cl ionène modifié à une concentration inférieure à la CGC ne montre pas la présence d'un pic polyélectrolyte. Ainsi, les répulsions électrostatiques entre les chaînes de ionène modifié sont plus importantes avec un contre-ion F^- que Cl^- . Bien que le 6-F soit hydrophobe, il reste néanmoins plus hydrophile que le 6-Cl. Les ions F^- sont plus hydratés que les ions Cl^- , par conséquent la dissociation des ions fluorure de la chaîne de ionène modifié est plus importante : le nuage électronique autour de la chaîne sera plus large. Ceci renforce les répulsions électrostatiques entre les chaînes dans le système, retardant ainsi la formation des interactions attractives responsables de la formation des nœuds de réticulation. Ceci peut expliquer la valeur plus élevée de la CGC du 6-F. De plus, plus le contre-ion est hydraté et plus les chaînes sont étirées, et donc plus la solution de ce polyélectrolyte possèdera une concentration c^* faible. Ainsi il est peu probable que la c^* de la solution de 6-F soit supérieure à celle du 6-Cl, renforçant l'hypothèse que l'on se situe bien en régime semi-dilué dans cette gamme de concentration pour le 6-F.

À des concentrations supérieures à la CGC, pour étudier les systèmes en solution nous avons besoin de chauffer le système à 80°C. Nous n'observons à présent plus de pic polyélectrolyte clairement défini, mais uniquement un épaulement pour les deux systèmes (**Figure III-13 (C)** et **Figure III-13 (D)**). Cet épaulement suggère une condensation des contre-ions le long de la chaîne, écrantant en partie les répulsions électrostatiques. Il faut également se rappeler que la longueur de Debye est inversement proportionnelle à la température, ainsi la portée des interactions électrostatiques dans l'eau à 80°C est moins importante qu'à température ambiante. L'évolution du maximum d'intensité de cet épaulement en fonction de la concentration pour les solutions de 6-F et de 6-Cl est représentée **Figure III-13 (E)**. Dans le cas du 6-F, bien que le pic polyélectrolyte ne soit plus clairement défini, on semble quand même cette fois retrouver une évolution de q^* en $c^{1/2}$ caractéristique d'une solution de polyélectrolyte hydrophile en régime semi-dilué. La température peut avoir un effet sur cette dépendance. En effet, le traitement thermique permet le dépliement des agrégats hydrophobes, le 6-F peut donc se trouver en bon solvant à haute température. Dans le cas du 6-Cl, l'évolution de ce maximum s'approche d'une variation en $c^{0,35}$. Ainsi quelle que soit la température, les chaînes de 6-Cl

restent en mauvais solvant en solution. De plus, les valeurs de ces maximums sont plus faibles pour le 6-Cl que pour le 6-F ce qui induit des distances entre chaînes plus grandes dans le cas du 6-Cl. Si les ions Cl^- rendent la chaîne de ionène modifié plus hydrophobe, alors la taille effective de la chaîne de ionène diminue ce qui pourrait expliquer une distance inter-chaînes plus importante avec les ions chlorure.

III.2.3. Effet spécifique d'un contre-ion divalent SO_4^{2-}

Les facteurs de structure des courbes SANS et SAXS d'un gel de 6- SO_4 ionène modifié à 0,01 M sont représentés **Figure III-14**. Les courbes sont similaires quelle que soit la source de rayonnement. Ceci s'explique par le fait que les proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale sont assez similaires en SAXS et en SANS (voir **Tableau III-5**). De la même manière que pour le gel de 6-Cl, on distingue à nouveau deux pics de corrélation. Le premier pic à $0,026 \text{ \AA}^{-1}$ est attribué à la longueur de corrélation Ξ_1 estimée à 23 nm. Un deuxième pic à $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance de 9 nm est également observé. Nous n'avons pas de mesure à haute température pour ce système. Ainsi il est difficile de déterminer si ce pic de corrélation correspond à une distance associée à la maille du gel ou à une distance inter-chaînes. Nous appellerons cette distance Ξ_2 dans la suite de ce chapitre.

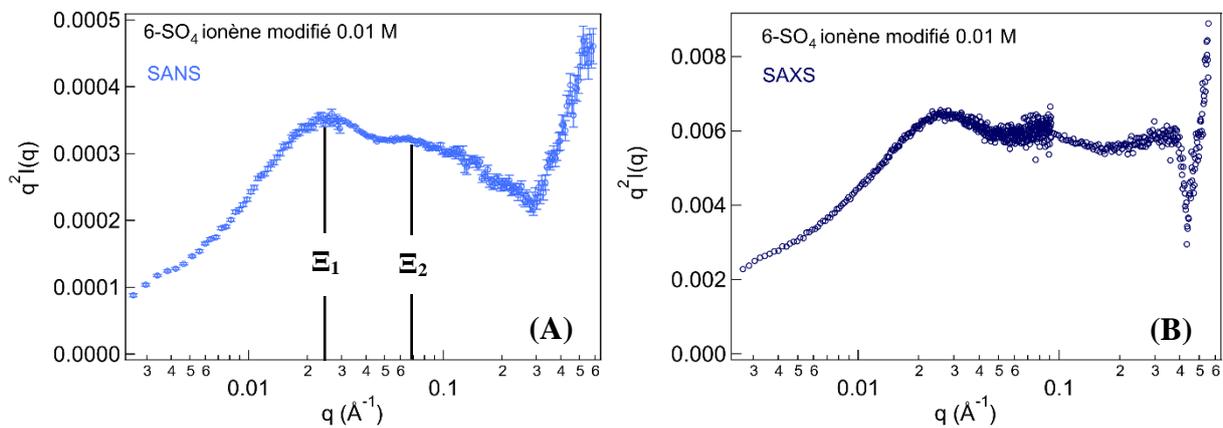


Figure III-14 : Facteurs de structure du gel de 6- SO_4 ionène modifié à 0,01 M obtenus par (A) SANS et par (B) SAXS.

	$\%((\Delta\rho)_{6im}^2)$	$\%((\Delta\rho)_{SO_4^{2-}}^2)$	$\%(2(\Delta\rho)_{6im}(\Delta\rho)_{SO_4^{2-}})$
Avec H ₂ O (SAXS)	18%	34%	44%
Avec D ₂ O (SANS)	27%	24%	49%

Tableau III-5 : Proportions relatives des contrastes à l'intensité diffusée totale en SAXS et en SANS pour le gel de 6-SO₄ ionène modifié.

III.2.4. Effet en concentration dans la phase gel

Nous regardons à présent l'évolution de la structure des gels de ionènes modifiés en fonction de la concentration. D'après la **Figure III-15 (A)** et la **Figure III-15 (B)**, on observe pour les gels de 6-Cl que le premier pic évolue vers les grandes valeurs de vecteurs de diffusions q , c'est-à-dire que la maille du gel Ξ diminue lorsqu'on augmente la concentration en ionène modifié. La longueur ξ reste plutôt constante, entre 8 nm et 5 nm quelle que soit la concentration étudiée. Les deux pics de corrélations deviennent de plus en plus intenses avec la concentration.

Pour les gels de 6-F, la plus grande longueur de corrélation Ξ_1 semble diminuer lorsqu'on concentre le système. La longueur Ξ_2 reste plutôt constante à 11 nm jusqu'à 0,072 M puis elle passe à 9,5 nm à 0,09 M. Ce qui est surtout remarquable c'est que le deuxième pic de corrélation relié à cette longueur Ξ_2 devient de plus en plus intense. La longueur ξ reste constante entre 6 nm et 5 nm.

Dans le cas du 6-SO₄, les gels montrent une remontée de l'intensité diffusée importante par rapport aux gels avec les contre-ions halogénés. En effet à 0,028 M la courbe de diffusion perd sa dépendance en q^{-2} dans la région des moyens vecteurs de diffusion. Ceci est caractéristique d'une agrégation des chaînes de ionène modifié beaucoup plus importante au sein du gel. Cette forte attraction entre les chaînes peut s'expliquer par la présence de pontage par l'intermédiaire du contre-ion divalent. Cette attraction se traduit également par l'apparition de phénomènes de synérèse lorsque le gel est laissé au repos après plusieurs semaines. La distance Ξ_1 est constante entre 25 nm et 23 nm. En revanche, avec ce contre-ion la longueur Ξ_2 augmente avec la concentration de 5 nm à 13,5 nm.

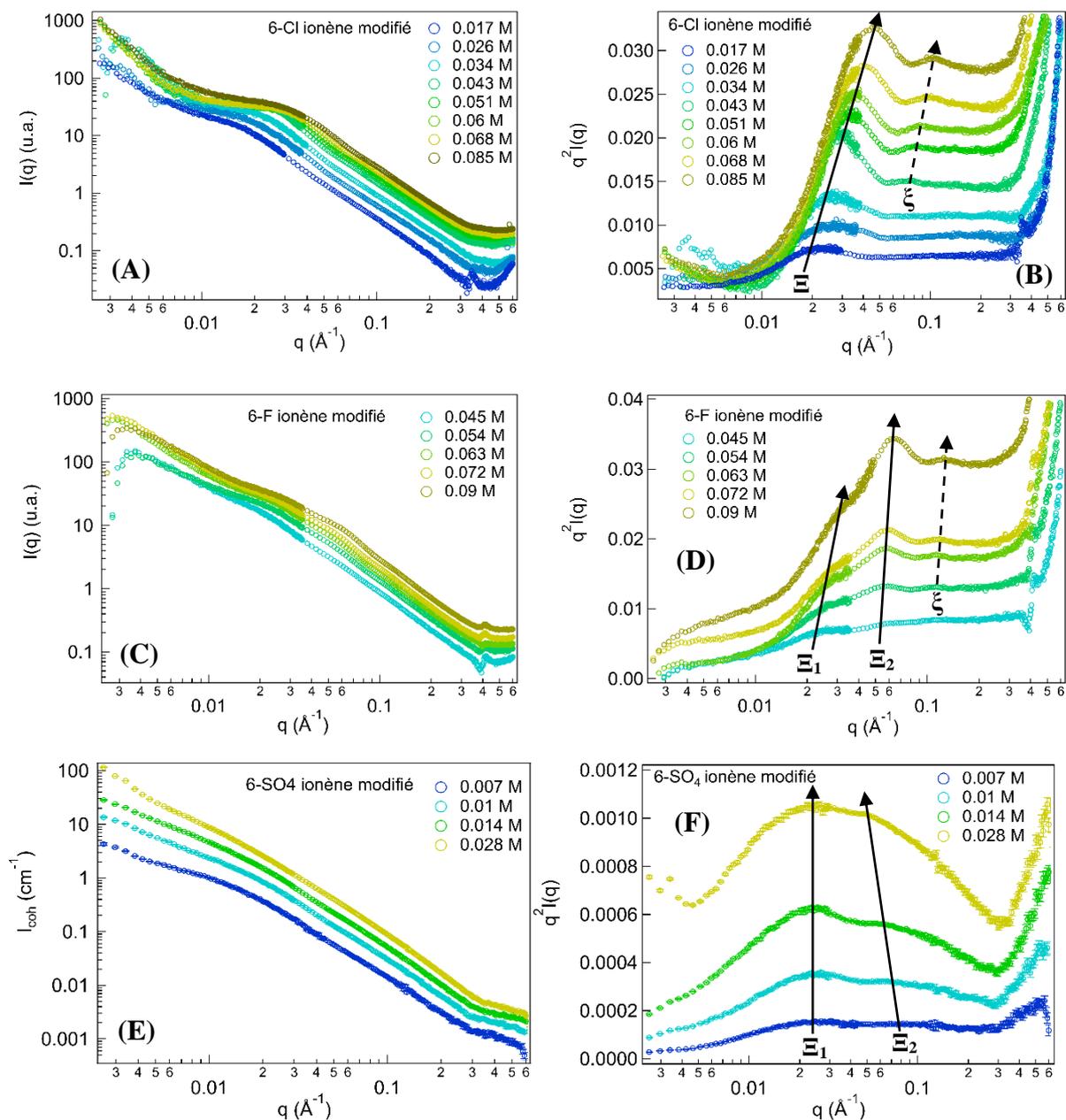


Figure III-15 : Courbes de diffusion (A) et facteurs de structure (B) des gels de 6-Cl ionène modifié à différentes concentrations en ionène obtenus par SAXS. Courbes de diffusion (C) et facteurs de structure (D) des gels de 6-F ionène modifié à différentes concentrations en ionène obtenus par SAXS. Courbe de diffusion (E) et facteur de structure (F) des gels de 6-SO₄ ionène modifié à différentes concentrations en ionène obtenus par SANS. Sur les graphiques (B), (D) et (F) les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité.

La **Figure III-16** résume l'évolution de ces distances pour les gels avec chaque contre-ion étudié. Globalement, la longueur Ξ_1 (6-F) est plus grande que la longueur Ξ (6-Cl) tandis que la longueur Ξ_2 (6-F) est plus petite que celle du 6-Cl. Lorsqu'on concentre le système, la plus petite distance Ξ_2 au sein de la maille du gel de 6-F semble prendre le pas sur la plus grande

longueur caractéristique Ξ_1 . L'émergence de cette plus petite distance pourrait expliquer l'évolution rapide du module élastique ($G' \sim c^{11}$) du gel de 6-F par rapport au 6-Cl ($G' \sim c^4$) une fois que la CGC du 6-F est atteinte, et jusqu'à 0,07 M (**Figure III-7**). On a alors la présence d'un deuxième réseau sous-jacent plus dense, observé uniquement pour le gel avec le contre-ion fluorure. Au-delà de ce point critique, l'évolution du G' en fonction de la concentration devient similaire à celle observée pour les deux autres contre-ions avec ($G' \sim c^{4,5}$). Dans le même temps, on remarque que le pic correspondant à Ξ_2 (6-F) commence à se décaler vers les plus grandes valeurs de q . La longueur Ξ_2 diminue alors de 11 nm à 9,5 nm. On observe alors le début d'un comportement similaire à ce que l'on observe pour l'évolution en concentration du Ξ (6-Cl), c'est-à-dire une diminution de Ξ avec l'augmentation de la concentration en ionène modifié. Pour le confirmer, il faudra mesurer l'intensité diffusée de gels de 6-F à de plus grandes concentrations en ionène modifié.

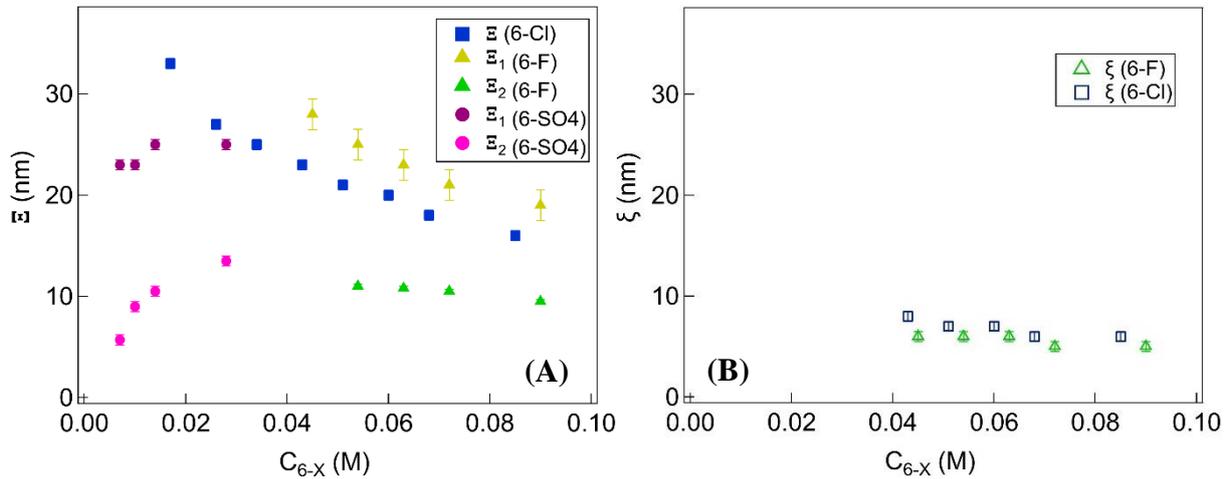


Figure III-16 : (A) Evolution de la maille du gel Ξ et (B) de la distance inter-chaînes ξ en fonction de la concentration en ionène modifié.

Les gels de 6-SO₄ possèdent également deux longueurs caractéristiques, il pourrait s'agir également d'un double réseau ou d'un réseau simple avec une longueur inter-chaînes qui serait également présente en solution. L'évolution de ces deux longueurs est singulière par rapport aux gels avec les ions halogénures puisque Ξ_1 (6-SO₄) est constante et Ξ_2 (6-SO₄) augmente avec la concentration. De plus, il apparaît que le gel précipite à une concentration pour laquelle la valeur de Ξ_1 (6-SO₄) est similaire à celle de Ξ (6-Cl).

III.3. Effet de l'ajout de sel

Enfin, nous avons étudié l'impact de l'ajout de sel dans ces gels. Pour effectuer l'ajout de sel, nous formons les gels dans des solutions salines du même anion que leur contre-ion par traitement thermique à 80°C puis en laissant le système revenir à température ambiante. Dans les gels de 6-SO₄, lorsqu'on ajoute du sel de Na₂SO₄ à 0,01 M, le système précipite, ainsi nous réalisons cette étude uniquement pour les gels de 6-Cl et de 6-F. La **Figure III-17** présente les facteurs de structure des gels de 6-Cl à 0,068 M et des gels de 6-F à 0,09 M lors de l'ajout de sel (NaCl et NaF respectivement) et l'évolution des distances Ξ (6-Cl) et Ξ_2 (6-F) dans ce cas.

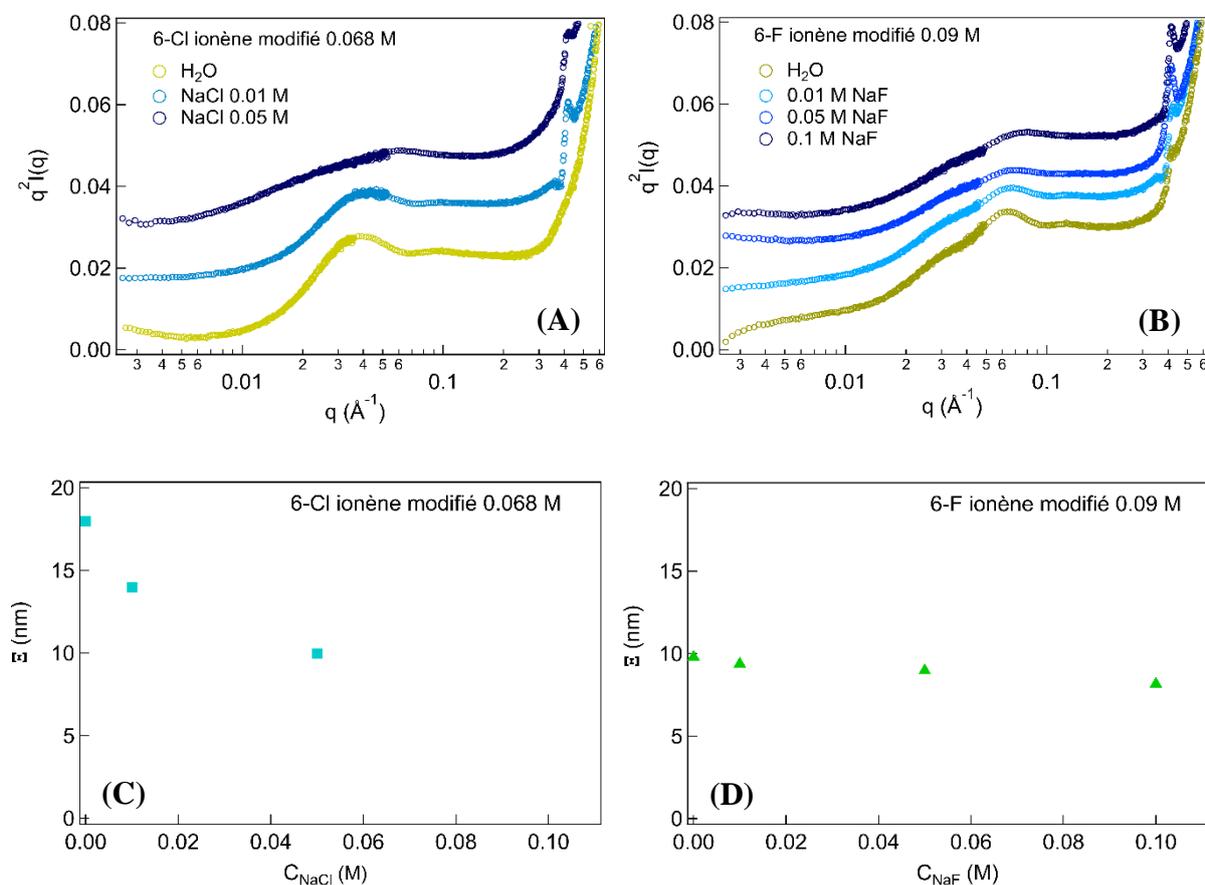


Figure III-17 : Facteurs de structure (A) des gels de 6-Cl ionène modifié à 0,068 M avec l'ajout de NaCl à différentes concentrations en sel. Facteurs de structure (B) des gels de 6-F ionène modifié à 0,09 M avec l'ajout de NaF à différentes concentrations en sel. Sur les graphiques (A) et (B) les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité. (C) Évolution de Ξ en fonction de la concentration en NaCl pour les gels de 6-Cl. (D) Évolution de Ξ_2 en fonction de la concentration en NaF pour les gels de 6-F.

Pour le gel de 6-Cl à 0,068 M, on observe sur les facteurs de structure **Figure III-17**, un décalage du premier pic de corrélation, soit une diminution de la taille du réseau du gel lorsqu'on ajoute du sel au système. De plus, on observe une disparition du deuxième pic de corrélation. Lorsqu'on ajoute du sel NaF dans le gel de 6-F à 0,09 M (**Figure III-17**), on observe que la longueur de corrélation Ξ_2 diminue de 9,5 nm à 8 nm. De plus, plus la quantité de sel est importante et plus les trois pics de corrélation perdent en intensité.

L'ajout de sel a donc un effet sur toutes les longueurs de corrélations du système. La perte d'intensité des pics de corrélations est induite par la diminution des répulsions électrostatiques entre les chaînes de ionènes. En effet, l'augmentation de la force ionique conduit à l'écrantage des sites chargés. La diminution de ces répulsions favorisent les associations entre les chaînes expliquant ainsi la diminution de la taille de la maille du gel observée en particulier pour le 6-Cl.

L'ajout de sel a également un impact sur le comportement macroscopique des gels. En effet, cela entraînent une augmentation du module élastique G' (**Figure III-18**). Ainsi, l'addition de sel permet la formation d'un réseau plus dense en diminuant les répulsions électrostatiques entre les chaînes de ionène modifié et donc en favorisant les interactions attractives entre les chaînes. Pour le gel de 6-Cl ionène modifié, le G' augmente jusqu'à 0,075 M en sel. A partir de 0,1 M en NaCl, le système précipite. Pour le 6-F, les systèmes avec des ajouts de NaF à des concentrations supérieures à 0,1 M n'ont pas été étudiés mais on peut facilement penser que le système précipite également à partir d'une certaine concentration en sel. En effet, l'ajout de sel écranter les charges et lorsque l'attraction entre les chaînes est trop forte, le ionène modifié précipite. Les ions F^- sont plus fortement hydratés que les ions Cl^- ce qui expliquer pourquoi le gel de 6-Cl se renforce avant que le système ne précipite, sur une gamme de concentrations en sel plus restreinte que le gel de 6-F.

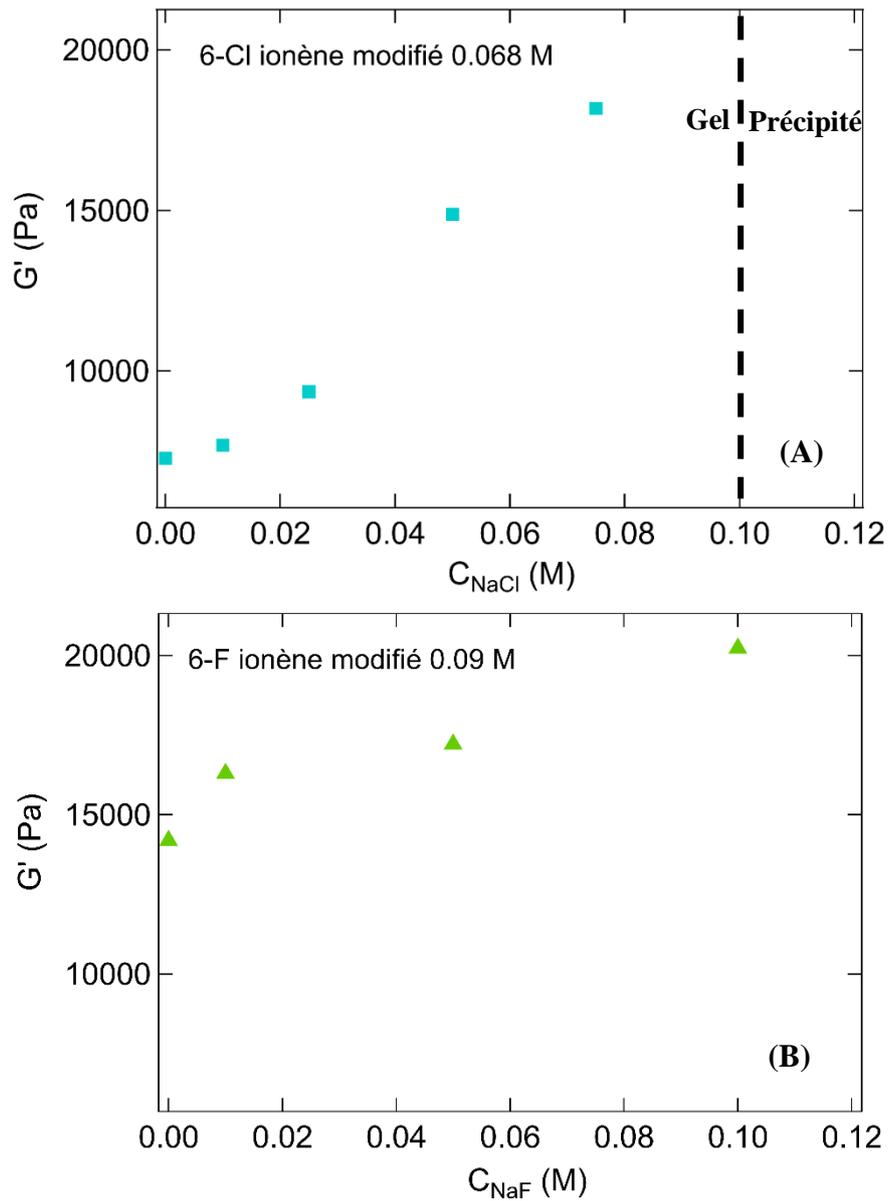


Figure III-18 : Évolution du module élastique G' (A) en fonction de la concentration en NaCl pour les gels de 6-Cl ionène modifié à 0,068 M et (B) en fonction de la concentration en NaF pour les gels de 6-F ionène modifié à 0,09 M.

Conclusion

Les ionènes modifiés sont des polyélectrolytes hydrophobes du fait de leurs unités gélifiantes composées de noyaux aromatiques. Ainsi pour former un gel, en plus de se placer à une concentration supérieure à la concentration de gélification critique, il est nécessaire de solubiliser le système par un traitement thermique. Lors du chauffage, les régions hydrophobes se déplient permettant aux chaînes de ionènes modifiés d'interagir entre elles. Après retour à température ambiante, les chaînes s'associent par des liaisons hydrogène, des interactions d'empilement π - π et par des interactions cations- π avec les sites chargés N^+ des chaînes de ionènes modifiés et anions- π avec les contre-ions, pour former le gel. Ces interactions attractives vont à l'encontre des répulsions électrostatiques entre chaînes inhérentes à la présence des groupements chargés. Ce comportement est clairement visible dans les courbes de diffusion en SAXS et en SANS. En effet, le pic de corrélation correspondant à la distance caractéristique de la maille du gel ne peut être complètement décrit ni par une fonction d'Ornstein Zernike caractéristique d'un polymère neutre, ni par une fonction de Lorentz caractéristique d'un polyélectrolyte. Le comportement de la chaîne de ionène modifié résulte ainsi d'un comportement intermédiaire entre celui d'un polyélectrolyte et celui d'un polymère neutre.

Un fort effet spécifique des contre-ions existe au sein des gels de ionènes modifiés. Dans le cas des contre-ions halogénure, la gélification est ainsi moins efficace lorsque les contre-ions sont fortement hydratés (F^-), c'est-à-dire lorsque les ions sont mieux dissociés des chaînes de polyélectrolytes présentant un nuage électronique autour de la chaîne plus important. Cela augmente les répulsions électrostatiques entre les chaînes et retarde la formation des interactions attractives à l'origine de la formation du gel. La concentration de gélification critique est ainsi plus élevée que celle avec un contre-ions halogénure plus faiblement hydraté (Cl^-). Le comportement plus hydrophile du 6-F ionène modifié par rapport au 6-Cl ionène modifié est clairement visible en solution avant la formation du gel. Les courbes de diffusion en SANS des solutions de 6-F présentent alors un pic polyélectrolyte clairement défini tandis que celle du 6-Cl montre uniquement la présence d'un épaulement. La tendance observée entre les contre-ions monovalents suit ainsi la série de Hofmeister.

En revanche, une fois la concentration de gélification critique atteinte, on observe une augmentation très rapide du module élastique du gel avec le contre-ion fluorure. En SAXS, on

observe deux distances caractérisant le réseau du gel de 6-F, une distance plus grande que celle caractérisant le réseau du gel de 6-Cl et une distance plus petite. L'émergence de cette plus petite distance avec l'augmentation de la concentration en 6-F dans le gel pourrait expliquer la forte évolution du module élastique en fonction de la concentration en 6-F ($G' \sim c^{11}$) par rapport à celle du 6-Cl ($G' \sim c^4$). On a alors la présence d'un deuxième réseau sous-jacent plus dense, propre au gel avec le contre-ion fluorure. Une fois que le module élastique atteint des valeurs similaires à celles du 6-Cl, l'évolution du module élastique du 6-F en fonction de la concentration devient similaire à celle du 6-Cl.

Dans le cas de contre-ions divalents (SO_4^{2-}), la concentration de gélification critique est plus faible que pour les ions monovalents. De plus, le module élastique du gel est plus élevé que celui des gels avec des contre-ions monovalents aux mêmes concentrations. La présence de contre-ions divalents diminue les répulsions électrostatiques et favorise l'association des chaînes probablement par effet de pontage. En revanche, il existe une concentration critique à partir de laquelle le gel précipite, conséquence de trop forte interactions attractives. La structure du réseau du gel de 6-SO₄ semble avoir deux longueurs caractéristiques différentes. Pour mieux comprendre leur origine il serait nécessaire d'étudier la structure des solutions de 6-SO₄ à haute température par SAXS.

Ainsi, l'équilibre entre répulsions électrostatiques et interactions attractives est nécessaire pour créer des nœuds de réticulation et permettre dans le même temps de conserver des régions hydratées. Si la répulsion électrostatique est trop forte, le gel ne peut pas se former tandis que si les interactions attractives sont trop importantes, les chaînes s'effondrent sur elles-mêmes et le système précipite.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'effet de l'ajout de particules d'argile sur la structure et les propriétés du gel. Le 6-Cl ionène modifié est choisi pour cette prochaine étude. En effet il gélifie sur un domaine de concentration plus important que le 6-SO₄ et possède de meilleurs propriétés viscoélastiques que le 6-F.

Références

- [1] P. G. De Gennes, « Scaling concepts in polymer physics », Cornell University Press., Ithaca, 1979.
- [2] M. Doi et S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, The Clarendon Press, Oxford University Press., vol. 391 pp. New York, 1986. Consulté le: 1 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1989.140270706>
- [3] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, et F. Brochard, « Remarks on polyelectrolyte conformation », *J. Phys.*, vol. 37, n° 12, p. 1461-1473, 1976, doi: 10.1051/jphys:0197600370120146100.
- [4] E. J. Regalado, J. Selb, et F. Candau, « Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains », *Macromolecules*, vol. 32, n° 25, p. 8580-8588, déc. 1999, doi: 10.1021/ma990999e.
- [5] M. Rubinstein et A. N. Semenov, « Dynamics of Entangled Solutions of Associating Polymers », *Macromolecules*, vol. 34, n° 4, p. 1058-1068, févr. 2001, doi: 10.1021/ma0013049.
- [6] B. Magny, I. Iliopoulos, R. Audebert, L. Piculell, et B. Lindman, « Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants », in *Trends in Colloid and Interface Science VI*, vol. 89, C. Helm, M. Lösche, et H. Möhwald, Éd. Darmstadt: Steinkopff, 1992, p. 118-121. doi: 10.1007/BFb0116292.
- [7] N. Malikova, A.-L. Rollet, S. Čebašek, M. Tomšič, et V. Vlachy, « On the crossroads of current polyelectrolyte theory and counterion-specific effects », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 8, p. 5650-5658, 2015, doi: 10.1039/C4CP05469E.
- [8] Y. Misawa, N. Koumura, H. Matsumoto, N. Tamaoki, et M. Yoshida, « Hydrogels Based on Surfactant-Free Ionene Polymers with N,N'-(p-Phenylene)dibenzamide Linkages », *Macromolecules*, vol. 41, n° 22, p. 8841-8846, nov. 2008, doi: 10.1021/ma801350k.
- [9] M. Yoshida, « Ionic gelators: oligomeric and polymeric electrolytes as novel gel forming materials », *Chem. Rec.*, vol. 10, n° 4, p. 230-242, août 2010, doi: 10.1002/tcr.201000007.
- [10] J. Bachl *et al.*, « Synergistic Computational-Experimental Approach to Improve Ionene Polymer-Based Functional Hydrogels », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 31, p. 4893-4904, août 2014, doi: 10.1002/adfm.201304230.
- [11] W. Kemp, *Organic Spectroscopy*. London: Macmillan Education UK, 1991. doi: 10.1007/978-1-349-15203-2.
- [12] R. F. Rekker, « Le spectre d'absorption ultraviolet de l'acide p-amino-salicylique », *J. Phys. Radium*, vol. 15, n° 7-9, p. 620-622, 1954, doi: 10.1051/jphysrad:01954001507-9062001.
- [13] D. Xu *et al.*, « π - π interaction of aromatic groups in amphiphilic molecules directing for single-crystalline mesostructured zeolite nanosheets », *Nat. Commun.*, vol. 5, n° 1, sept. 2014, doi: 10.1038/ncomms5262.
- [14] S. Čebašek, M. Lukšič, C. Pohar, et V. Vlachy, « Thermodynamics of Dilution and the Hofmeister Series in Aqueous Solutions of Aliphatic Ionenes with Halide Counterions », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, n° 4, p. 1282-1292, avr. 2011, doi: 10.1021/jel101136a.
- [15] N. Malikova, S. Čebašek, V. Glenisson, D. Bhowmik, G. Carrot, et V. Vlachy, « Aqueous solutions of ionenes: interactions and counterion specific effects as seen by neutron scattering », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 37, p. 12898-12904, 2012, doi: 10.1039/c2cp41859b.
- [16] Y. Sakhawoth, « Flocculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux », Université Pierre et Marie Curie, 185, 2017.

- [17] J. Combet, M. Rawiso, C. Rochas, S. Hoffmann, et F. Boué, « Structure of Polyelectrolytes with Mixed Monovalent and Divalent Counterions: SAXS Measurements and Poisson–Boltzmann Analysis », *Macromolecules*, vol. 44, n° 8, p. 3039-3052, avr. 2011, doi: 10.1021/ma102226v.
- [18] M. Shibayama, « Small Angle Neutron Scattering on Gels », n° 14, p. 784-832, 2008.
- [19] J. Combet, « Structure des solutions de polyélectrolytes : apport de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, p. 153-176, 2010, doi: 10.1051/sfn/201011010.
- [20] F. Horkay et P. J. Basser, « Ionic and pH effects on the osmotic properties and structure of polyelectrolyte gels », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, n° 24, p. 2803-2810, déc. 2008, doi: 10.1002/polb.21590.
- [21] R. J. Murphy *et al.*, « Scattering Studies on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Polystyrenesulfonate in the Presence of Ionic Liquids », *Macromolecules*, vol. 48, n° 24, p. 8989-8997, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b02320.
- [22] K. Morishima, X. Li, K. Oshima, Y. Mitsukami, et M. Shibayama, « Small-angle scattering study of tetra-poly(acrylic acid) gels », *J. Chem. Phys.*, vol. 149, n° 16, p. 163301, oct. 2018, doi: 10.1063/1.5027665.
- [23] E. Dubois et F. Boué, « Conformation of Poly(styrenesulfonate) Polyions in the Presence of Multivalent Ions: Small-Angle Neutron Scattering Experiments », *Macromolecules*, vol. 34, n° 11, p. 3684-3697, mai 2001, doi: 10.1021/ma000956u.
- [24] A. V. Dobrynin et M. Rubinstein, « Hydrophobic Polyelectrolytes », *Macromolecules*, vol. 32, n° 3, p. 915-922, févr. 1999, doi: 10.1021/ma981412j.

Chapitre IV

Structure de plaquettes d'argile au sein de gels de ionènes modifiés

Chapitre 4 : Structure de plaquettes d'argile au sein de gels de ionènes modifiés

Liste des figures	140
Liste des tableaux	141
I. Caractérisation de la structure des plaquettes d'argile au sein du gel.....	142
I.1. Conditions expérimentales.....	143
I.2. Organisation des plaquettes d'argile au sein du gel.....	143
I.3. Effet de la concentration en 6-Cl ionène modifié et de la fraction volumique en argile	144
I.4. Effet du rapport c^+/c^- sur le degré d'organisation	148
I.5. Influence de la nature de l'argile dans le degré d'organisation	152
I.6. Influence du contre-ion	154
II. Etude de la structure du réseau du gel en présence de plaquettes d'argile	155
II.1. Conditions expérimentales	156
II.2. Etude de la structure du gel	156
II.3. Transition sol-gel : effet en température.....	159
III. Propriétés rhéologiques	161
Conclusion.....	165
Annexes	166
Références	172

Liste des figures

- Figure IV-1** : Évolution de l'intensité diffusée d'un gel de 6-Cl ionène modifié à 10g/L avec 0,15% de beidellite. L'insert représente la figure de diffusion correspondante..... 144
- Figure IV-2** : Évolution du facteur de structure en fonction du vecteur de diffusion pour des gels 6-Cl ionène modifié/beidellite avec **(A)** l'augmentation de la concentration en 6-Cl ionène modifié pour 0,15% de beidellite et **(B)** l'augmentation de la fraction volumique en beidellite pour une concentration en ionène modifié de 30 g/L. Les courbes sont décalées en intensité pour une meilleure visibilité..... 146
- Figure IV-3** : Intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L avec $\phi = 0,15\%$ de BID-T3-Na (Courbe expérimentale). Courbes d'intensité diffusée théorique du modèle « Stacked Discs » avec un nombre différent de plaquette par empilement (entre 2 et 6) et d'un disque isolé. La courbe noire représente le fit de la courbe expérimentale avec une combinaison de ces modèles. 147
- Figure IV-4** : Représentation schématique de plaquettes présentant un ordre positionnel local et de tactoïdes. 147
- Figure IV-5** : Évolution du facteur de structure pour les gels de 6-Cl ionène modifié/argile avec l'augmentation de la fraction volumique en SAz1-T3-Na pour une concentration en 6-Cl ionène

modifié de (A) 10 g/L (B) 20 g/L (C) 30 g/L (D) 40 g/L. Les courbes sont décalées en intensité pour une meilleure visibilité..... 149

Figure IV-6 : Évolution de la fraction volumique en SAz1-T3-Na pour laquelle le degré d'organisation est maximal en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié..... 151

Figure IV-7 : Évolution de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction du rapport c^+/c^- pour des gels avec le 6-Cl ionène modifié à 10 g/L (vert), 20 g/L (orange), 30 g/L (rouge) et 40 g/L (noir)..... 151

Figure IV-8 : Évolution de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction du rapport c^+/c^- pour les différents types d'argile à chaque concentration en 6-Cl ionène modifié : (A) 10 g/L, (B) 20 g/L, (C) 30 g/L, (D) 40 g/L. 153

Figure IV-9 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et 0,15% en SAz1-T3 (contre-ions Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+})..... 155

Figure IV-10 : Courbes de diffusion (à gauche) et facteurs de structure (à droite) des gels de 6-Cl à (A) 10 g/L, (B) 20 g/L, (C) 30 g/L et (D) 40g/L sans argile et avec 0,15% de BId-T3-Na, SAz1-T3-Na et SWy2-T3-Na. Les courbes représentant les facteurs de structure sont décalées en intensité afin de mettre en exergue les différences au niveau des pics de corrélations. 158

Figure IV-11 : Évolution de la valeur de la taille de la maille du réseau Ξ du gel de 6-Cl ionène modifié avec et sans plaquette d'argile en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié pour $\phi = 0,15\%$ en argile. Evolution de la distance inter-particulaire d au sein des gels de 6-Cl ionène modifié/argile en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié pour $\phi = 0,15\%$ en argile. Les lignes indiquent les dépendances de Ξ et d avec la concentration. 159

Figure IV-12 : Courbes de diffusion à température ambiante (T_{amb}) et à 80°C des gels de 6-Cl ionène modifié à (A) 10 g/L et (B) 30 g/L avec 0,15% en BId-T3-Na, SAz1-T3-Na et SWy2-T3-Na. Les courbes sont décalées en intensité pour une meilleure visibilité. 160

Figure IV-13 : Évolution des modules élastique G' et visqueux G'' lors d'un balayage en fréquence entre 100 rad/s et 1 rad/s à 1% en déformation d'un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L avec 0,15% de BId-T3-Na. 162

Figure IV-14 : Évolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' et de la contrainte en fonction de la déformation à 1Hz pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L avec 0,15% de BId-T3-Na (balayage retour)..... 163

Figure IV-15 : Évolution du module élastique G' en fonction de la fraction volumique en argile dans un gel de 6-Cl ionène modifié à 10g/L. 163

Figure IV-16 : Évolution du module élastique G' en fonction de la fraction volumique en argile dans un gel de 6-Cl ionène modifié à 30g/L. 164

Figure IV-17 : Evolution du module élastique G' en fonction de la fraction volumique en SAz1-T3 pour des contre-ions Ca^{2+} et La^{3+} dans un gel de 6-Cl ionène modifié à 30g/L. 164

Liste des tableaux

Tableau IV-1 : Valeurs des contrastes du 6-Cl ionène modifié et des argiles SAz1-T3, SWy2-T3 et BId-T3 avec H_2O en SAXS. 142

Tableau IV-2 : Valeurs des longueurs de diffusion cohérentes en SANS du 6-Cl ionène modifié, des argiles SAz1-T3, SWy2-T3 et BId-T3, de H_2O et de D_2O 156

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structure du gel de 6-Cl ionène modifié au sein duquel nous avons introduit des plaquettes d'argile. Nous étudions ainsi la manière dont les plaquettes s'arrangent au sein du gel ainsi que leur degré d'organisation en fonction de plusieurs paramètres dont la concentration en ionène modifié et la fraction volumique en argile, la localisation et la densité de charge des plaquettes, ainsi que la nature de leur contre-ion. Afin d'avoir une vision globale de la structure du système, nous avons également étudié la structure du réseau de ionène modifié en présence des plaquettes d'argile. Enfin nous avons caractérisé l'impact de l'ajout d'argile sur les propriétés rhéologiques des gels.

I. Caractérisation de la structure des plaquettes d'argile au sein du gel

Afin de décrire la structure des plaquettes d'argile au sein du gel, nous avons effectué des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). Nous avons vu dans le **Chapitre II** de cette thèse que cette technique se base sur l'interaction des rayons X avec le nuage électronique des matériaux analysés. Les plaquettes d'argile sont constituées principalement d'atomes lourds tels que le silicium, le fer et l'aluminium alors que les polyélectrolytes sont composés d'atomes légers, essentiellement de carbone et d'hydrogène. Ainsi le contraste des plaquettes d'argile avec H₂O est plus élevé que celui du ionène modifié. Les valeurs de ces contrastes sont indiquées dans le **Tableau IV-1**.

	6-Cl ionène modifié	SAz1-T3-Na	SWy2-T3-Na	BId-T3-Na
$(\Delta\rho)^2$ avec H₂O (cm⁻⁴)	7,5.10 ¹⁹	1,8.10 ²²	1,8.10 ²²	1,6.10 ²²

Tableau IV-1 : Valeurs des contrastes du 6-Cl ionène modifié et des argiles SAz1-T3, SWy2-T3 et BId-T3 avec H₂O en SAXS.

Pour les gels étudiés, l'intensité diffusée provient alors principalement des plaquettes d'argile. La SAXS apparaît donc comme une technique de choix pour l'étude de l'organisation des plaquettes au sein du gel.

Afin d'étudier l'influence de la localisation de la charge et de la densité de charge de l'argile, nous avons travaillé avec trois types d'argiles sodiques différentes : une beidellite (BId) et deux montmorillonites (SAz1 et SWy2) de taille T3 (209 nm, 100 nm et 95 nm respectivement, voir **Tableau II-3 Chapitre II**). Comme nous avons pu le voir dans le **Chapitre I** de cette thèse, la charge globale négative des argiles provient des substitutions isomorphiques au sein des couches T-O-T. Dans le cas de la beidellite, elles se font dans les couches tétraédriques. La charge globale est donc majoritairement localisée à la surface de la plaquette. Dans le cas des montmorillonites, les substitutions isomorphiques se font dans la couche octaédrique. La charge globale est donc majoritairement localisée au centre de la plaquette. La différence entre les deux montmorillonites étudiées se situent au niveau de leur densité de charge (voir **Tableau II-6 Chapitre II**). La SWy2-T3 possède sensiblement la même densité de charge que la BId-T3 tandis que la SAz1-T3 possède un densité de charge 1,3 fois plus élevée que les deux autres.

I.1. Conditions expérimentales

Les expériences SAXS ont été menées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière SWING. Les échantillons sont préparés de la même manière que pour les gels de ionènes modifiés sans argile et les mesures sont réalisées dans les conditions décrites au **Chapitre III**. Nous considérons donc également l'intensité diffusée en SAXS en unités arbitraires (u.a).

I.2. Organisation des plaquettes d'argile au sein du gel

Les plaquettes d'argile en suspension dans l'eau présentent différentes phases cristallines en fonction de leur fraction volumique [1] [2]. Aux fractions volumiques étudiées dans ce chapitre (entre $\phi = 0,07\%$ et $\phi = 0,37\%$), ces suspensions sont diluées et se situent donc dans la phase liquide isotrope, ce qui signifie que les plaquettes se comporte comme des objets isolés ne présentant aucun ordre positionnel local. Cela se traduit sur une courbe de diffusion par une décroissance monotone de l'intensité diffusée en $I(q) \sim q^{-2}$ correspondant au facteur de forme d'une plaquette et par une figure de diffusion isotrope [3].

Lorsque les plaquettes d'argile sont introduites dans le gel à ces fractions volumiques, on observe en plus de cette dépendance en q^{-2} , une modulation périodique de l'intensité diffusée caractéristique d'une organisation périodique des plaquettes face-à-face (exemple **Figure IV-1** pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L contenant de la beidellite à $\phi = 0,15\%$).

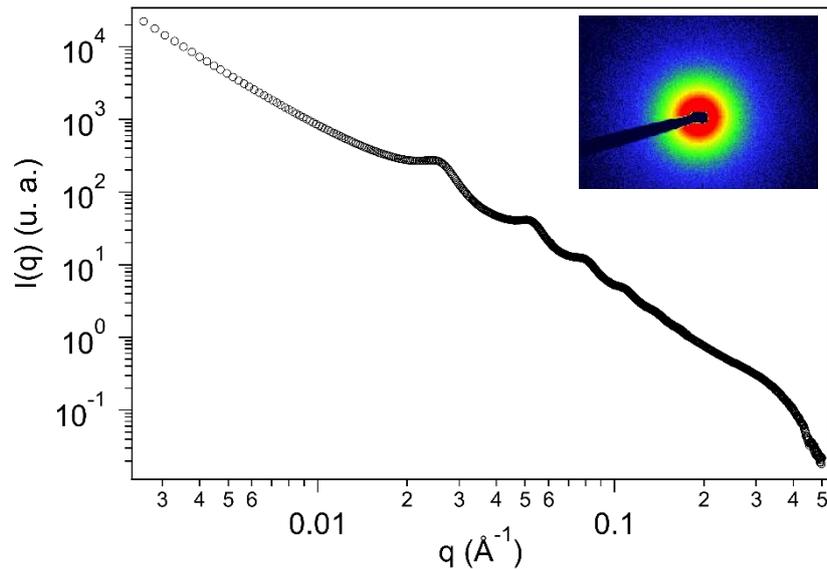


Figure IV-1 : Évolution de l'intensité diffusée d'un gel de 6-Cl ionène modifié à 10g/L avec 0,15% de beidellite. L'insert représente la figure de diffusion correspondante.

En revanche, les figures de diffusion restent isotropes ce qui signifie que, bien qu'il y ait une organisation des plaquettes d'argile au sein du gel, elles n'ont pas d'orientation préférentielle à plus grande échelle (voir insert de la **Figure IV-1**).

Les pics de corrélations observés correspondent à la distance moyenne \bar{d} entre deux plaquettes au sein du gel. Elle peut être déterminée à partir de la position du premier maximum de ces oscillations telle que :

$$\bar{d} = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (4V-1)$$

Afin de mettre en évidence ces pics de corrélation, nous nous affranchissons du facteur de forme et nous étudions le facteur de structure $q^2I(q)$.

I.3. Effet de la concentration en 6-Cl ionène modifié et de la fraction volumique en argile

La **Figure IV-2 (A)** représente le facteur de structure $q^2I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q pour des gels contenant 0,15% de beidellite à différentes concentrations en 6-Cl ionène modifié. Rappelons que l'ajout d'argile dans le gel ne modifie pas la valeur de la CGC (10 g/L en 6-Cl). On remarque que pour une fraction volumique donnée en argile, la position des pics de corrélation se déplace vers le domaine des grands vecteurs de diffusion lorsque la

concentration en ionène modifié augmente. Le premier pic de corrélation se déplace de $0,023 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,04 \text{ \AA}^{-1}$: la distance inter-particulaire diminue donc de 27 nm à 16 nm. On peut déjà remarquer que les distances entre plaquettes sont très similaires aux tailles caractéristique de la maille du gel sans argile. En effet, nous avons vu dans le **Chapitre III** que la longueur Ξ varie entre 31 nm et 18 nm entre 10 g/L et 40 g/L (0,017 M et 0,068 M) en 6-Cl ionène modifié.

La **Figure IV-2 (B)** représente le facteur de structure $q^2I(q)$ à différentes fractions volumiques en beidellite pour 30g/L en 6-Cl ionène modifié. On remarque dans ce cas-là que pour une concentration en ionène modifié fixée, la position des pics de corrélation ne change pas lorsque la fraction volumique en BId augmente. La distance entre plaquettes est donc indépendante de la fraction volumique en argile.

Les **Figure IV-2 (A)** et **(B)** représentent uniquement les évolutions en concentration des deux composants pour un type d'argile et une concentration en ionène modifié, mais ces premières considérations sont valables pour les trois types d'argile étudiées. Elles sont aussi valables pour les domaines de concentrations étudiées entre 10 g/L et 40 g/L en ionène modifié et entre 0,07 % et 0,37 % en argile, à l'exception des systèmes 6-Cl 10 g/L/argile 0,22% - 0,37% qui présentent une structure différente que nous décrirons par la suite.

Ce qui est également remarquable sur ces courbes sont les différences en matière de largeur à mi-hauteur et d'intensité de ces pics. Ces deux paramètres caractérisent le degré d'organisation des plaquettes : des pics étroits et intenses sont caractéristiques de systèmes très ordonnés tandis que des pics larges reflètent une structure plutôt désorganisée. Afin de mieux comprendre la notion de degré d'organisation, nous avons modélisé la courbe de diffusion du gel de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L et $\phi = 0,15\%$ en BId-T3-Na avec le modèle «Stacked Discs» [4], [5]. Ce modèle permet de décrire l'intensité diffusée pour des tactoïdes, c'est-à-dire des systèmes où les plaquettes d'argile ne sont pas délaminiées et forme des agrégats denses dans lesquels les plaquettes s'empilent face-à-face d'une courte distance. Les différents modèles représentés **Figure IV-3** mettent en évidence que la largeur à mi-hauteur des pics de corrélation dépend du nombre de plaquettes dans l'empilement. Entre 2 à 6 plaquettes, les pics deviennent de plus en plus étroits. Le fit permettant de reproduire au mieux l'intensité diffusée du premier pic de corrélation de la courbe expérimentale est une combinaison d'empilements avec différents nombre de plaquettes [6]. Il est composé à 65% de l'intensité diffusée d'une plaquette isolée, à 20% de l'intensité diffusée par un empilement avec 2 plaquettes, 10% avec 3 plaquettes et 5% avec 4 plaquettes.

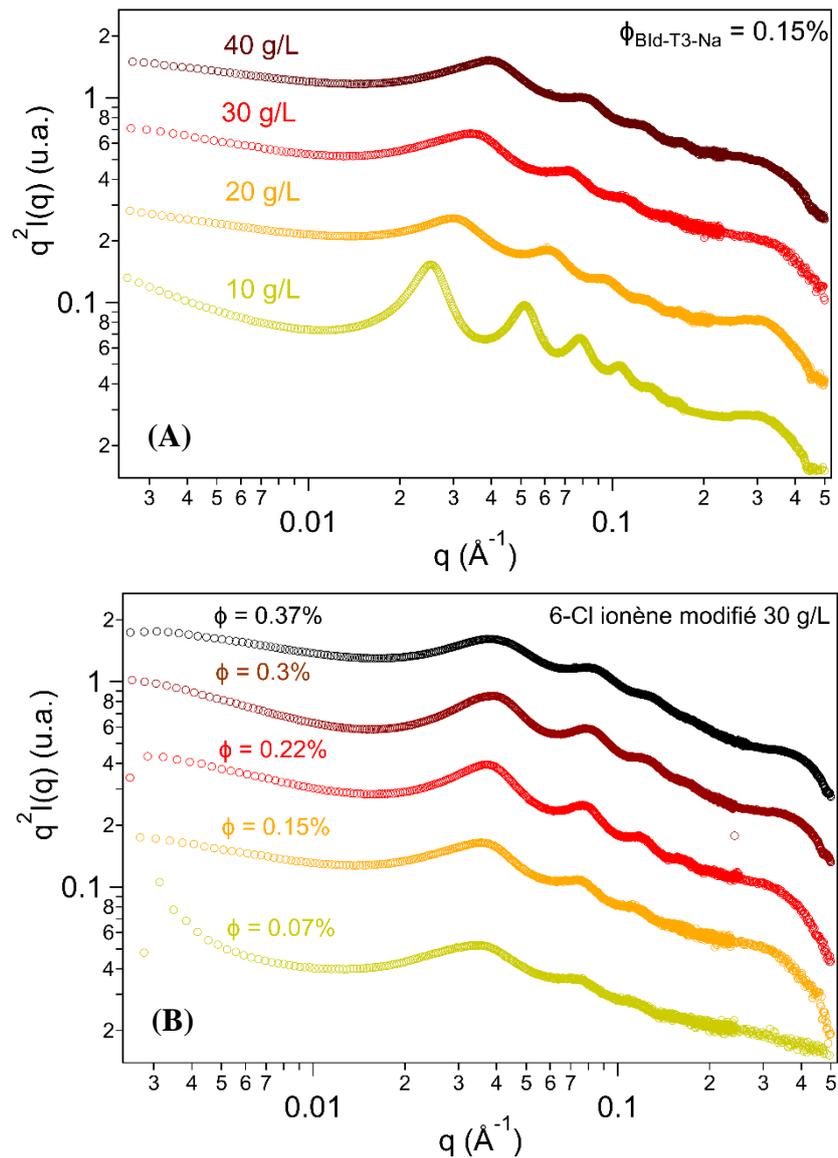


Figure IV-2 : Évolution du facteur de structure en fonction du vecteur de diffusion pour des gels 6-Cl ionène modifié/beidellite avec (A) l'augmentation de la concentration en 6-Cl ionène modifié pour 0,15% de beidellite et (B) l'augmentation de la fraction volumique en beidellite pour une concentration en ionène modifié de 30 g/L. Les courbes sont décalées en intensité pour une meilleure visibilité.

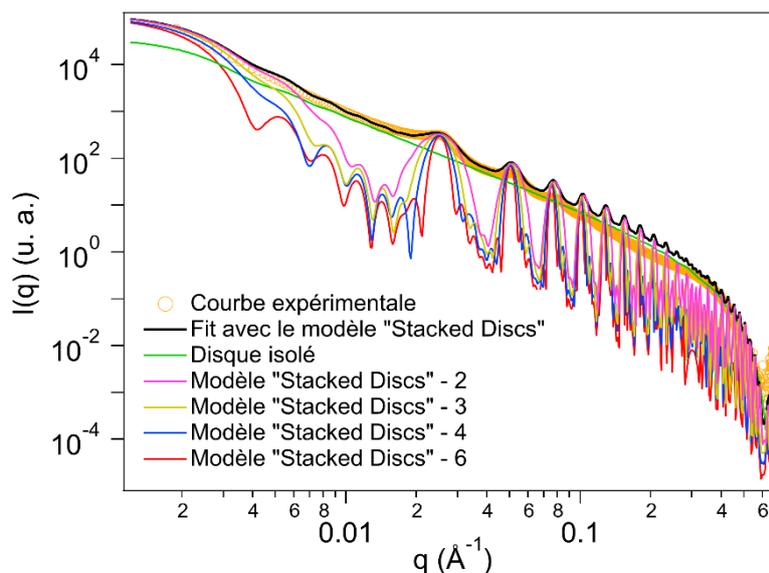


Figure IV-3 : Intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L avec $\phi = 0,15\%$ de BID-T3-Na (Courbe expérimentale). Courbes d'intensité diffusée théorique du modèle « Stacked Discs » avec un nombre différent de plaquette par empilement (entre 2 et 6) et d'un disque isolé. La courbe noire représente le fit de la courbe expérimentale avec une combinaison de ces modèles.

Néanmoins, dans notre système la distance entre plaquettes est relativement élevée, plus de dix fois supérieure à celle au sein d'un tactoïde, et similaire à la taille caractéristique de la maille du gel. Nous ne considérons donc pas notre système comme des tactoïdes mais comme des plaquettes isolées présentant un ordre positionnel local (voir **Figure IV-4**). Ainsi, la largeur des pics à mi-hauteur reflète plutôt le nombre de plaquettes alignées successivement face-à-face. Plus le pic est étroit et plus le nombre de plaquettes alignées est élevé. Lorsque le pic est large, cela implique une perturbation de l'ordre positionnel local. Par exemple, il peut y avoir un désordre latéral ou rotationnel. Dans notre cas, le degré d'organisation semble aussi bien dépendre de la fraction volumique en argile que de la concentration en ionène.

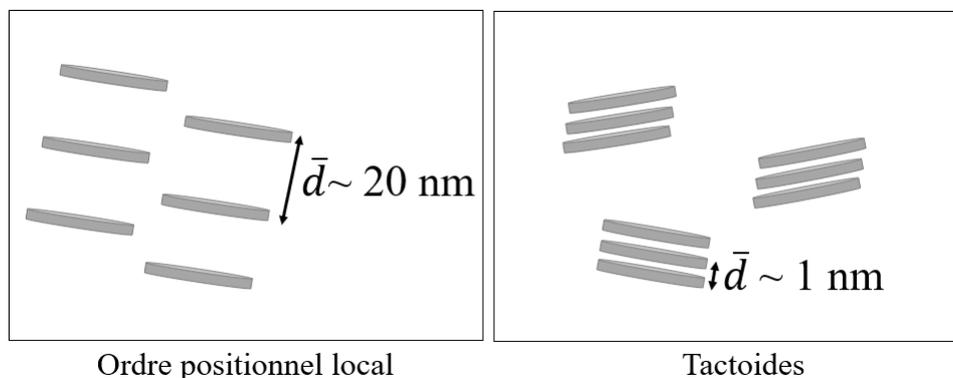
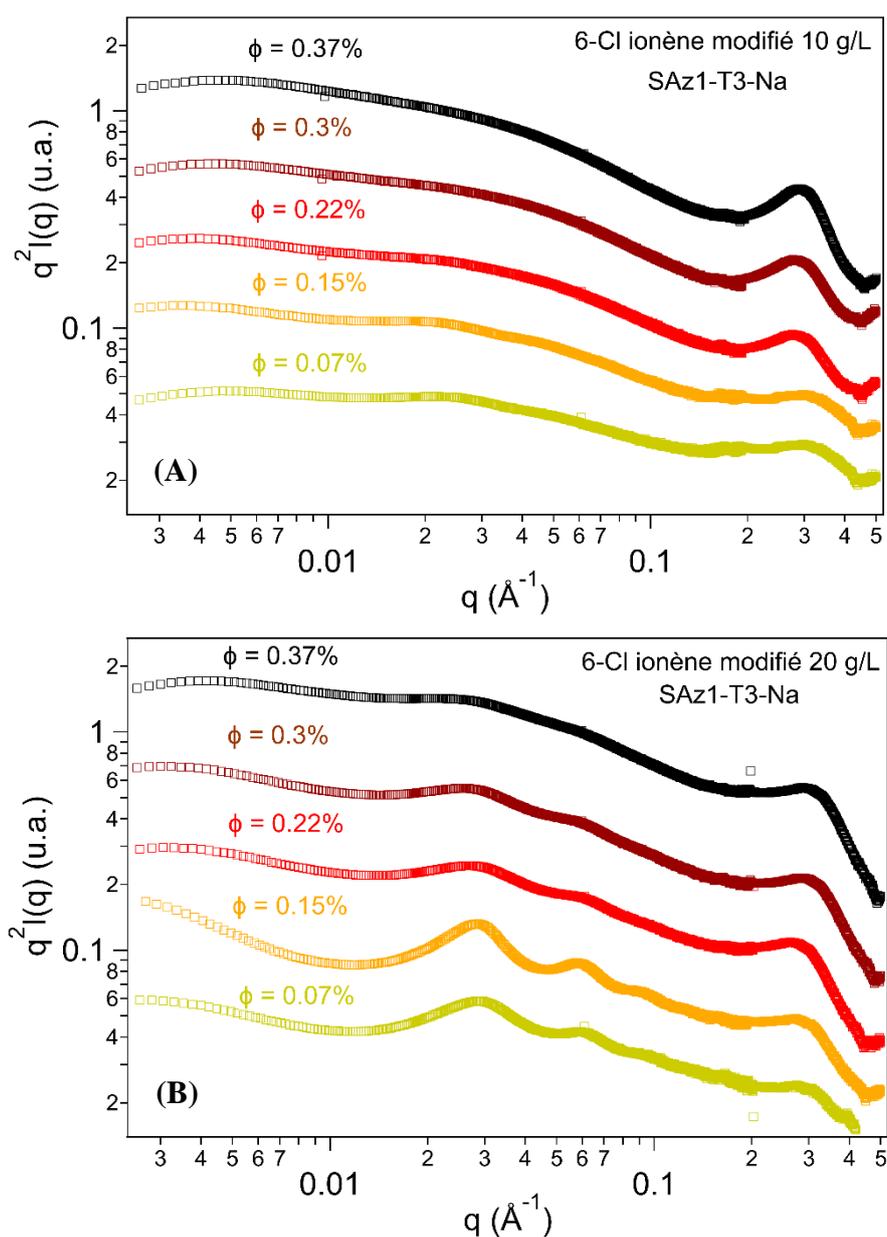


Figure IV-4 : Représentation schématique de plaquettes présentant un ordre positionnel local et de tactoïdes.

I.4. Effet du rapport c^+/c^- sur le degré d'organisation

Comme la distance interparticulaire dépend de la concentration en ionène modifié, nous avons décidé de regarder l'évolution du degré d'organisation en fonction de la fraction volumique en argile, pour une concentration en ionène modifié donnée. Dans la **Figure IV-5** sont représentées les courbes d'intensité diffusée des gels de 6-Cl ionène modifié entre 10 g/L et 40 g/L avec différentes fractions volumiques de SAz1-T3-Na. Nous montrons ici l'exemple des gels avec la montmorillonite SAz1-T3-Na, les courbes de diffusion des gels avec la BId et la SWy2 sont données de l'**Annexe IV-1** à l'**Annexe IV-4**.



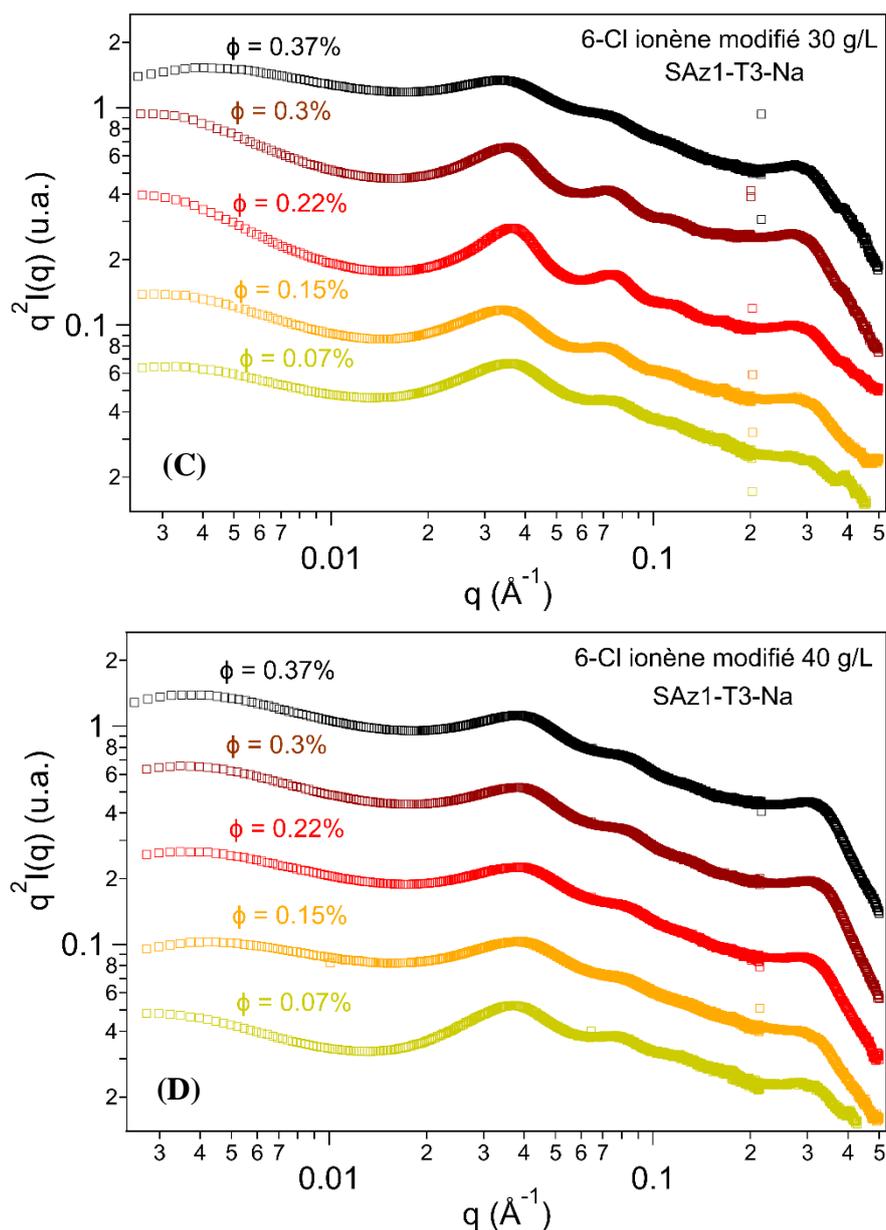


Figure IV-5 : Évolution du facteur de structure pour les gels de 6-Cl ionène modifié/argile avec l'augmentation de la fraction volumique en SAz1-T3-Na pour une concentration en 6-Cl ionène modifié de (A) 10 g/L (B) 20 g/L (C) 30 g/L (D) 40 g/L. Les courbes sont décalées en intensité pour une meilleure visibilité.

Avant d'aller plus loin, il faut d'abord remarquer un cas particulier sur la **Figure IV-5** (A). En effet, à 10 g/L en 6-Cl ionène modifié, lorsqu'on ajoute de l'argile à une fraction volumique supérieure ou égale à 0,22%, on ne voit plus les oscillations périodiques dans la région des moyens q . En revanche, on observe l'apparition d'un pic autour de $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ dans la région des grands vecteurs de diffusion q . Ce pic est caractéristique de la présence de tactoïdes traduisant ainsi la floculation des plaquettes d'argile par le ionène modifié. La position du pic de corrélation reflète ainsi une distance interparticulaire de 2,1 nm. Cette distance est

comparable à celle de 1,9 nm que l'on retrouve dans des études menées sur la floculation de plaquettes de SWy2 avec des sels monovalents et multivalents [7] ou à celle de 1,4-1,8 nm au sein de floes de SWy2 avec des ionènes linéaire [8]. Ces observations sont valables pour les trois différentes argiles (**Annexe IV-1**) bien que le pic soit mieux résolu dans le cas de la SAz1-T3-Na. Cela signifie que la SAz1-T3-Na, l'argile avec la densité de charge la plus importante, flocule plus efficacement avec le ionène modifié que les autres argiles.

Pour toutes les autres combinaisons de concentrations, on observe l'organisation périodique précédemment décrite. Néanmoins, sur les courbes de diffusion contenant 0,3% et 0,37% de SAz1-T3-Na, il semble y avoir une légère modulation de l'intensité diffusée autour de $0,3 \text{ \AA}^{-1}$, rappelant le pic correspondant à la présence de tactoïdes. Cela laisse penser que le système tend à floculer lorsqu'on ajoute une quantité d'argile trop importante. En raison de l'attraction électrostatiques entre les plaquettes chargées négativement et le ionène modifié chargés positivement, nous pouvons supposer que le ionène modifié s'adsorbe sur les plaquettes et que l'ordre positionnel local correspond à la distance entre plaquettes recouvertes de ionènes modifiés.

Pour décrire les différences de degré d'organisation, nous avons déterminé la largeur à mi-hauteur (FWHM : « full width half maximum ») du pic du premier ordre pour chaque système. Ces valeurs sont répertoriées dans les tableaux de l'**Annexe IV-5** pour les trois argiles étudiées. On remarque que pour chaque concentration en 6-Cl ionène modifié, on a une fraction volumique en argile pour laquelle la valeur de la FWHM est minimale, signifiant un degré maximal d'organisation. On reporte **Figure IV-6** l'évolution de la fraction volumique en SAz1-T3-Na pour laquelle le degré d'organisation est maximal en fonction de la concentration en ionène modifié. On remarque alors que cette évolution est linéaire.

Cette linéarité signifie qu'il y a un rapport c^+/c^- pour lequel le degré d'organisation est optimal. Ce rapport représente la concentration de charges positives provenant des chaînes de 6-Cl ionène modifié (c^+) sur la concentration de charges négatives provenant des plaquettes d'argiles (c^-). La concentration c^+ est déterminée à partir de la concentration en 6-Cl ionène modifié et la concentration c^- est déterminée à partir de la fraction volumique en argile et de la CEC. Ainsi, on représente sur la **Figure IV-7** l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction du rapport c^+/c^- pour chaque concentration en 6-Cl ionène modifié pour les gels contenant de la SAz1-T3-Na.

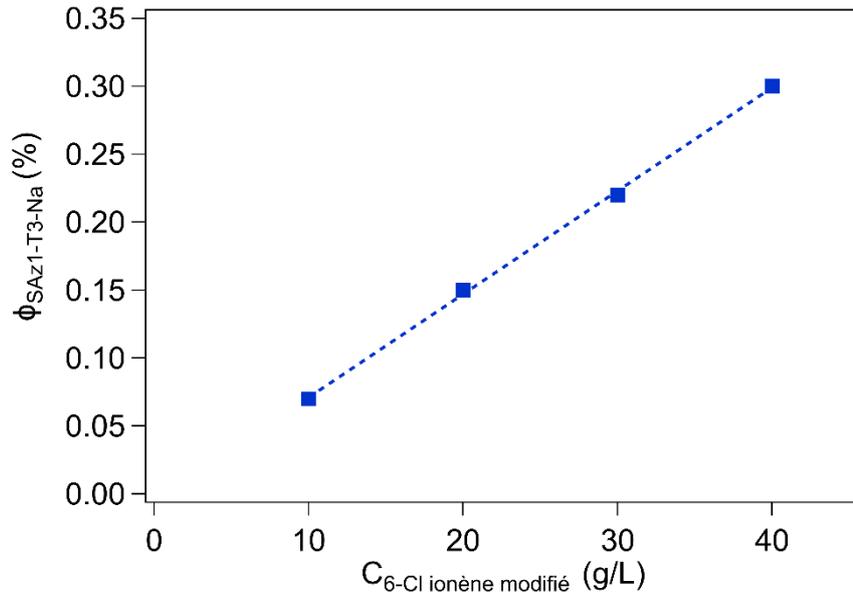


Figure IV-6 : Évolution de la fraction volumique en SAz1-T3-Na pour laquelle le degré d'organisation est maximal en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié.

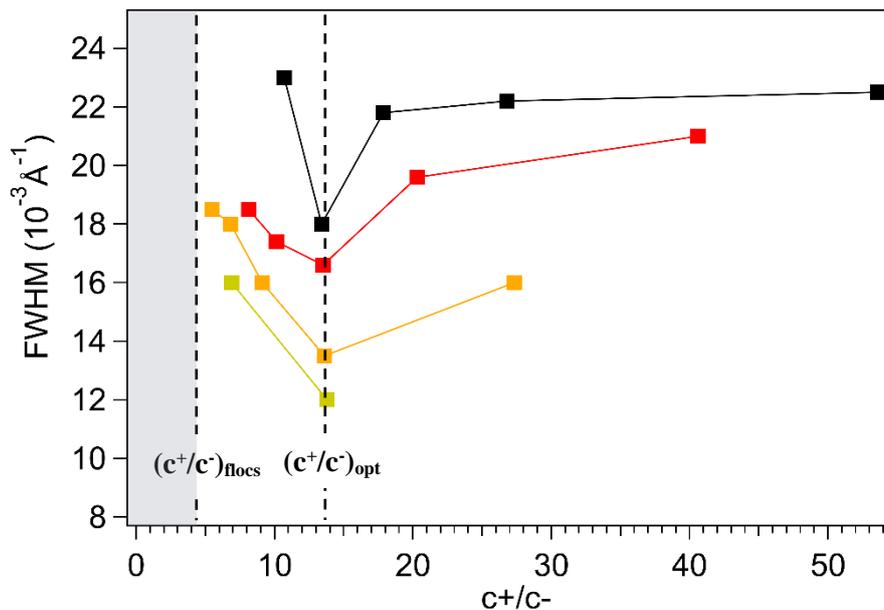


Figure IV-7 : Évolution de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction du rapport c^+/c^- pour des gels avec le 6-Cl ionène modifié à 10 g/L (vert), 20 g/L (orange), 30 g/L (rouge) et 40 g/L (noir).

Commentons la **Figure IV-7** dans le sens de l'augmentation de la quantité d'argile au sein du gel, c'est-à-dire dans le sens des c^+/c^- décroissants. Dans le sens des c^+/c^- décroissants, le système se structure de plus en plus jusqu'à un rapport c^+/c^- autour de 14 pour lequel le degré d'organisation est optimal. Ce rapport est identique pour chaque concentration en 6-Cl ionène

modifié. On le notera $(c^+/c^-)_{opt}$ dans la suite de ce chapitre. Pour des valeurs de c^+/c^- inférieures à $(c^+/c^-)_{opt}$ le système se déstructure à nouveau.

Dans le sens des c^+/c^- décroissants, plus on ajoute de plaquettes et plus on ajoute des attractions électrostatiques et des contraintes stériques au système. Par l'accroissement de ces interactions, le réseau du gel se densifie et bloque le mouvement des plaquettes. Plus le mouvement des plaquettes est bloqué par le réseau de ionène modifié et par les interactions ionène/argile, plus le système est structuré. Le degré d'organisation augmente ainsi jusqu'à $(c^+/c^-)_{opt}$. La déstructuration du système pour des valeurs de c^+/c^- inférieures à $(c^+/c^-)_{opt}$ peut être due au fait que le réseau de ionène modifié a accueilli la quantité maximale de plaquettes et que le système tend vers la floculation d'une partie des argiles. Ceci est en accord avec le fait qu'en dessous d'un certain rapport c^+/c^- , le système flocule pour le gel à 10g/L en ionène modifié. De plus, pour les concentrations en ionène modifié plus importantes, on a également pu observer visuellement un déphasage du gel si on ajoute jusqu'à 0,6% en argile. Ainsi, il existe également un rapport c^+/c^- noté $(c^+/c^-)_{flocs}$ autour de 4 en dessous duquel le système flocule quelle que soit la concentration en ionène modifié.

De manière générale, on observe également que la largeur à mi-hauteur augmente, donc que le degré d'organisation diminue, lorsque l'on augmente la concentration en ionène modifié. Pour une valeur de c^+/c^- donnée, la quantité de charge globale négative et positive augmente lorsque la concentration en ionène c^+ augmente. La force ionique est ainsi plus élevée pour des concentrations en 6-Cl ionène modifié importante. Les forces électrostatiques répulsives entre les plaquettes d'argile à l'origine du degré de structuration, sont donc plus écrantées ce qui contraint sûrement moins la structure des plaquettes au sein du gel.

I.5. Influence de la nature de l'argile dans le degré d'organisation

La **Figure IV-8** présente l'évolution de la FWHM en fonction de c^+/c^- pour les trois types d'argile à chaque concentration en 6-Cl ionène modifié étudiée. Le comportement décrit précédemment est le même pour chaque argile : la structuration du système augmente lorsque c^+/c^- décroît jusqu'à atteindre un degré maximal d'organisation. De la même manière, si l'on diminue encore le rapport c^+/c^- , le système se déstructure à nouveau. De plus, le degré d'organisation tend également à diminuer lorsqu'on augmente la concentration en ionène.

Cependant, on observe que le degré d'organisation des plaquettes au sein du gel diffère selon le type d'argile. On remarque que la SWy2 est l'argile pour laquelle le système présente les FWHM les plus grandes à chaque concentration en ionène modifié. Ainsi, la SWy2 est l'argile pour laquelle le système est le moins bien organisé. En comparant les valeurs des FWHM pour les mêmes valeurs de c^+/c^- , on voit que la BId est plus organisée que la SAz1 dans la zone des c^+/c^- supérieurs au $(c^+/c^-)_{opt}$. En revanche, dans la zone des c^+/c^- inférieurs à la $(c^+/c^-)_{opt}$, la SAz1 est plus structurée que la BId, à l'exception du système à 10g/L en ionène modifié.

De plus, le degré maximal d'organisation semble différent entre la SAz1 et les deux autres argiles. Pour la BId et la SWy2, le degré maximal d'organisation se situe à un rapport $(c^+/c^-)_{opt}$ autour de 17,5. La densité de charge pourrait exercer une influence sur $(c^+/c^-)_{opt}$ mais comme nous n'avons pas de courbe de diffusion correspondant à un rapport c^+/c^- compris entre 17,5 et 14 pour la SWy2 et la BId, il est difficile de conclure.

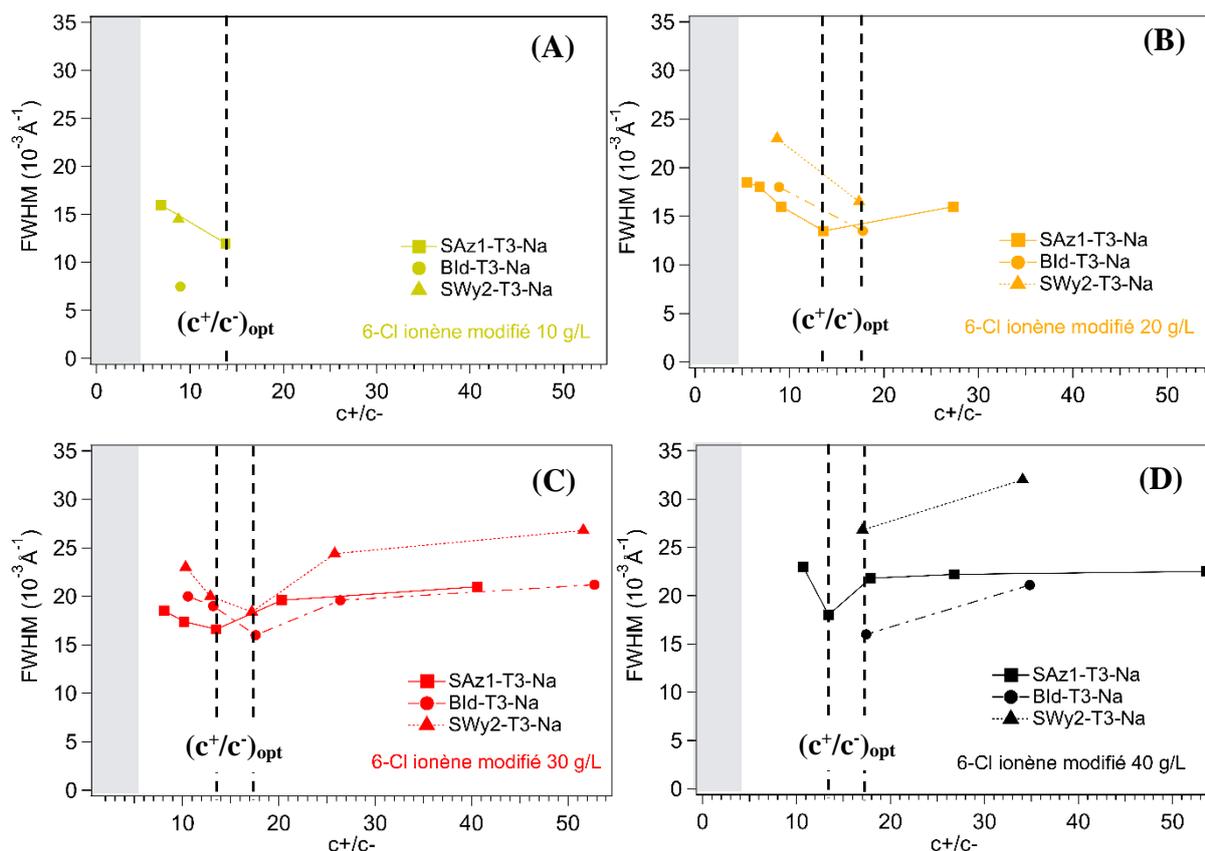


Figure IV-8 : Évolution de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction du rapport c^+/c^- pour les différents types d'argile à chaque concentration en 6-Cl ionène modifié : (A) 10 g/L, (B) 20 g/L, (C) 30 g/L, (D) 40 g/L.

Il est intéressant de comparer ces observations avec de précédentes études réalisées sur des suspensions d'argile. En effet, Paineau et al. [9], ont également montré des différences au niveau de l'organisation périodique face-à-face entre les suspensions de beidellite BId et de montmorillonites SWy2 et SAz1 en phase nématique. Pour une fraction volumique donnée, les suspensions de BId sont les plus structurées tandis que celles de SWy2 sont les moins structurées. Les suspensions de SAz1 ont un comportement intermédiaire. Bien qu'il n'y ait pas d'explications précises sur l'origine de ces différences, il y est supposé que la présence de la charge à la surface de la plaquette engendre des interactions électrostatiques répulsives plus importante. Pour notre système, on retrouve bien la même tendance concernant la SWy2 quelle que soit la valeur de c^+/c^- . La BId est également la mieux ordonnée dans notre système mais uniquement pour des c^+/c^- supérieurs à $(c^+/c^-)_{opt}$. Si l'interaction attractive entre la BId et le ionène modifié est plus forte due à la localisation de la charge à la surface de la plaquette, cela pourrait conduire à un empilement des plaquettes mieux défini au sein du gel. Pour expliquer le fait que la BId est moins bien structurée que la SAz1 dans la zone des c^+/c^- inférieurs à $(c^+/c^-)_{opt}$ entre 20 g/L et 40 g/L en ionène, il faut se rappeler que pour un rapport c^+/c^- égal, la fraction volumique en BId est plus importante que celle en SAz1, la densité de charge de la SAz1 étant plus élevée. De plus, la BId a un diamètre plus grand que celui de la SAz1 (209 nm contre 95 nm). Ainsi, le volume occupé par les plaquettes est plus important dans le cas de la BId ce qui peut conduire à une déstructuration plus importante à de faibles c^+/c^- .

Il reste le cas particulier à 10g/L en ionène modifié où la FWHM de la BId est bien inférieure à celles des montmorillonites dans la zone des c^+/c^- inférieurs à $(c^+/c^-)_{opt}$. À cette concentration, on se situe à la concentration critique de gélification. Pour un gel avec un réseau peu dense, la localisation de la charge pourrait avoir une plus grande influence contrairement aux autres concentrations en ionène. La répulsion électrostatique entre plaquettes pourrait être ainsi plus important à 10 g/L en ionène modifié, expliquant que l'on retrouve le même résultat qu'en suspension, à savoir un degré d'organisation plus important avec la BId plutôt qu'avec la SAz1.

I.6. Influence du contre-ion

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la nature du contre-ion de l'argile sur l'organisation des plaquettes au sein du gel. Les échanges de contre-ions Na^+ ont été effectués pour la montmorillonite SAz-1-T3-Na avec des sels de $CaCl_2$ et de $La(NO_3)_3$. La

dispersion de la SAz-1-T3-Na dans l'eau conduit à une suspension stable où les plaquettes sont complètement délaminiées. Avec la SAz1-T3-Ca et la SAz-1-T3-La, les suspensions ne sont pas stables et on a la formation de tactoïdes [7]. Les hydrogels contenant les particules d'argile de SAz1-T3-Ca et de SAz-1-T3-La présentent ainsi des structures très différentes des systèmes sodiques. En effet, les oscillations périodiques dans le domaine des q intermédiaires disparaissent et on observe l'apparition d'un pic dans le domaine des grands q à $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ (exemple sur la **Figure IV-9** avec un gel à 30 g/L en 6-Cl et 0,15% en SAz1). Cela correspond à des distances interparticulaire de l'ordre de 2,1 nm. Ceci correspond à la présence de tactoïdes possédant une distance de répétition de l'ordre de trois couches d'eau [8]. De plus, la pente perd sa dépendance en q^{-2} et on observe une dépendance de la courbe en $q^{-2,5}$, caractéristique de la présence d'agrégats dans le système. Ainsi le gonflement osmotique, c'est-à-dire la délamination des plaquettes d'argile, est nécessaire à la structuration des argiles au sein du gel.

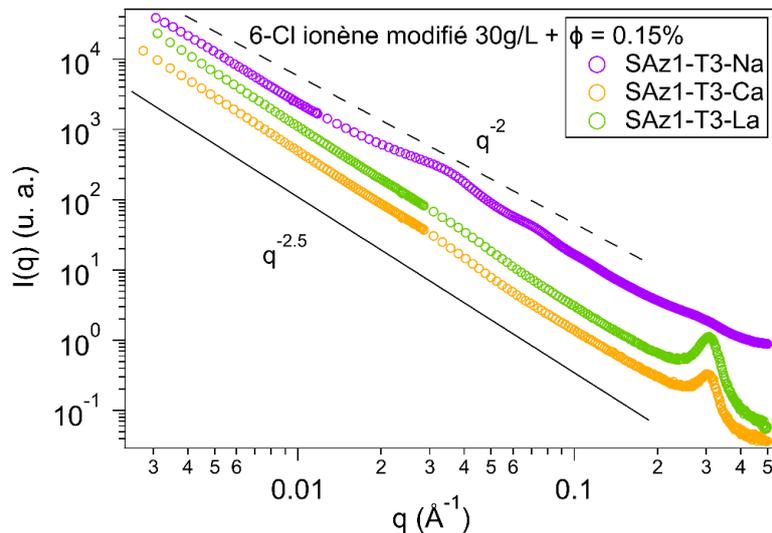


Figure IV-9 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et 0,15% en SAz1-T3 (contre-ions Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+}).

II. Etude de la structure du réseau du gel en présence de plaquettes d'argile

Afin de mieux comprendre l'organisation des plaquettes au sein du gel, nous avons voulu étudier la structure du réseau de 6-Cl ionène modifié au sein des gels contenant des plaquettes d'argile.

II.1. Conditions expérimentales

Pour cette étude, nous avons utilisé la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Afin de s'affranchir de la contribution des argiles à l'intensité diffusée, nous avons travaillé avec la méthode de variation de contraste. Rappelons que cette méthode consiste à masquer le signal des argiles en égalisant la densité de longueur de diffusion du solvant avec celle des argiles. Pour ce faire, on modifie la densité de longueur de diffusion du solvant en utilisant un mélange H₂O/D₂O, la longueur de diffusion cohérente du deutérium étant très différente de celle de l'hydrogène. Pour que cela fonctionne il faut également que la densité de longueur de diffusion du ionène modifié soit différente de celle des argiles, ce qui est le cas ici. Les valeurs des longueurs de diffusion de chaque composant du gel sont répertoriées dans le **Tableau IV-2**.

	6-Cl ionène modifié	SAz1-T3-Na	SWy2-T3-Na	BId-T3-Na	H ₂ O	D ₂ O
$\rho_{coh}(\text{cm}^{-2})$	$1,33.10^{10}$	$3,87.10^{10}$	$3,85.10^{10}$	$3,7.10^{10}$	$-0,56.10^{-10}$	$6,33.10^{-10}$

Tableau IV-2 : Valeurs des longueurs de diffusion cohérentes en SANS du 6-Cl ionène modifié, des argiles SAz1-T3, SWy2-T3 et BId-T3, de H₂O et de D₂O.

La composition du mélange H₂O/D₂O utilisée ici est de 35%/65% pour les deux montmorillonites et de 38%/62% pour la beidellite. Les expériences ont été menées à l'Institut Laue-Langevin (ILL) sur le spectromètre D22. Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions qu'au **Chapitre III** à l'exception que dans ce cas-là les échantillons sont introduits dans des cellule en quartz de 1 mm d'épaisseur.

II.2. Etude de la structure du gel

Nous avons détaillé dans le **Chapitre III** précédent la structure des hydrogels de 6-Cl ionène modifié sans argile. Nous y avons défini deux longueurs caractéristiques : la longueur de corrélation Ξ entre les nœuds de réticulation du gel et la longueur de corrélation ξ entre les chaînes de ionènes modifiés qui est également présente dans la solution de ionènes modifiés à haute température.

La **Figure IV-10** présente l'allure des courbes de diffusion des gels de ionènes modifiés avec 0,15% en argile dans le mélange H₂O/D₂O approprié et les courbes de diffusion des gels de ionènes modifiés sans argile dans D₂O.

On observe pour de faibles valeurs de q une remontée de l'intensité diffusée plus importante pour les gels avec argile, synonyme de la présence de plus gros agrégats à grandes échelles.

A 10 g/L en ionène modifié (**Figure IV-10 (A)**), le premier pic de corrélation correspondant à la longueur Ξ est décalé vers les grandes valeurs de vecteurs de diffusion. Ainsi, la distance entre les nœuds de réticulation diminue de 4-5 nm lors de l'ajout d'argile au sein du gel. Pour des concentrations en ionène modifié entre 20 g/L et 40 g/L, la distance Ξ ne change pas significativement avec l'ajout d'argile dans le système. La longueur Ξ est identique quelle que soit la nature de l'argile pour une concentration en ionène modifié donnée. De plus, on voit que le deuxième pic de corrélation correspondant à la longueur de corrélation ξ n'est plus visible. On observe uniquement une dépendance de la courbe en q^{-2} dans ce domaine de vecteurs de diffusion. Ceci est également la signature de la géométrie plane des plaquettes d'argile. Le fait que l'on voit une dépendance correspondant au facteur de forme de la plaquette à travers le réseau des ionènes modifiés conforte l'idée que les plaquettes sont entourées de chaînes de ionènes modifiés adsorbées.

Nous avons comparé la distance entre plaquettes \bar{d} avec la taille Ξ du réseau du gel de ionènes modifiés avec et sans argile (**Figure IV-11**). La taille caractéristique du réseau du gel de ionènes modifiés sans argile est plus grande, bien qu'elle reste très proche de la distance entre particules puisqu'elle varie entre 33 nm et 18 nm entre 10g/L et 40g/L (0,017 M et 0,068 M sur la **Figure IV-11**). La taille caractéristique du réseau du gel de ionènes modifiés avec argile est du même ordre de grandeur à l'exception de celle à 10g/L qui est plus faible. La distance inter-plaquettes varie quant à elle entre 27 nm et 16 nm. Les similarités de ces distances suggèrent que la distance inter-plaquette est gouvernée par le réseau du gel. De plus, la taille du réseau diminue plus rapidement que la distance interparticulaire avec la concentration en ionène modifié ($\bar{d} \sim c^{-0,47}$ contre $\Xi \sim c^{-0,4}$).

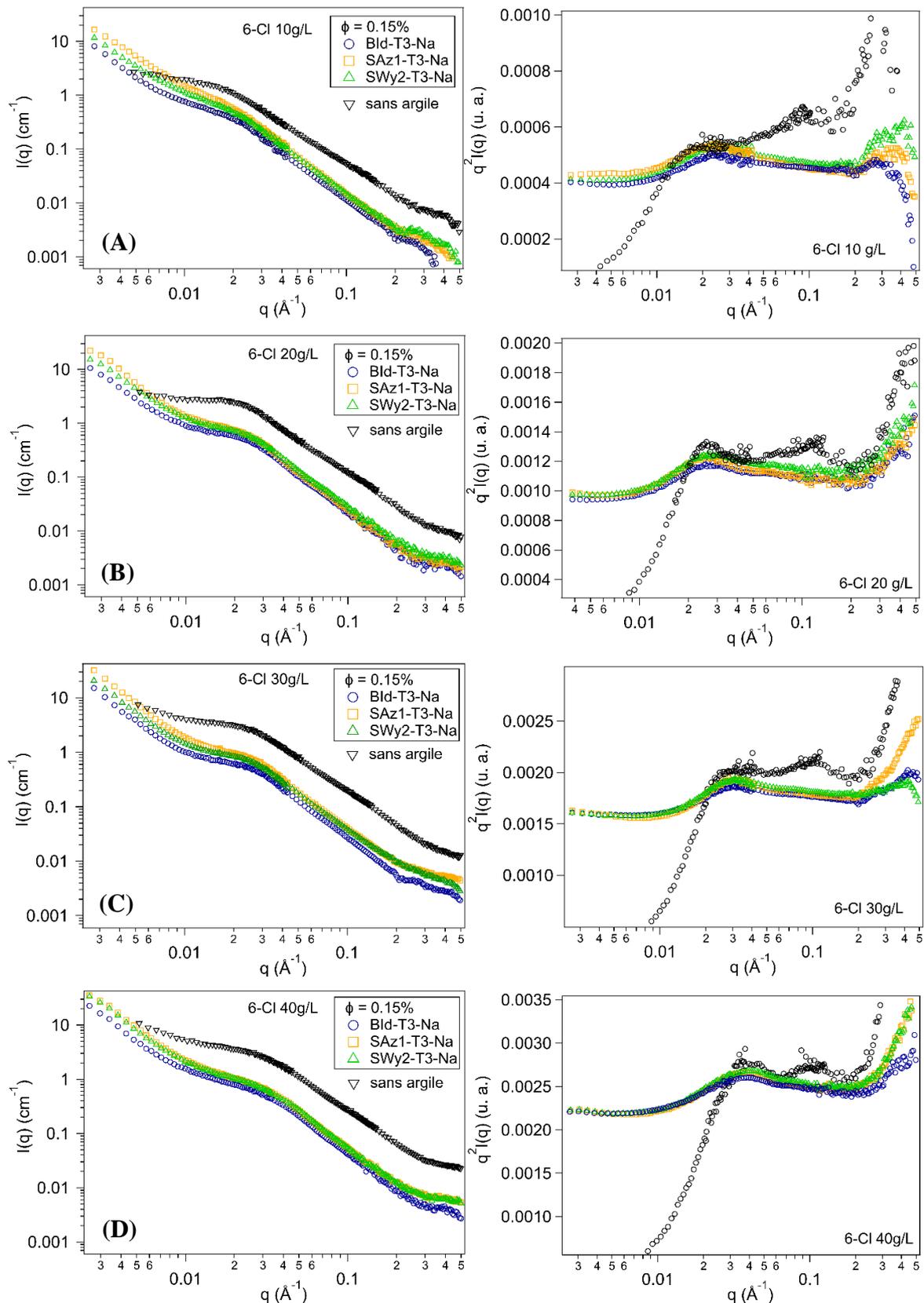


Figure IV-10 : Courbes de diffusion (à gauche) et facteurs de structure (à droite) des gels de 6-Cl à (A) 10 g/L, (B) 20 g/L, (C) 30 g/L et (D) 40g/L sans argile et avec 0,15% de Bld-T3-Na, SAz1-T3-Na et SWy2-T3-Na. Les courbes représentant les facteurs de structure sont décalées en intensité afin de mettre en exergue les différences au niveau des pics de corrélations.

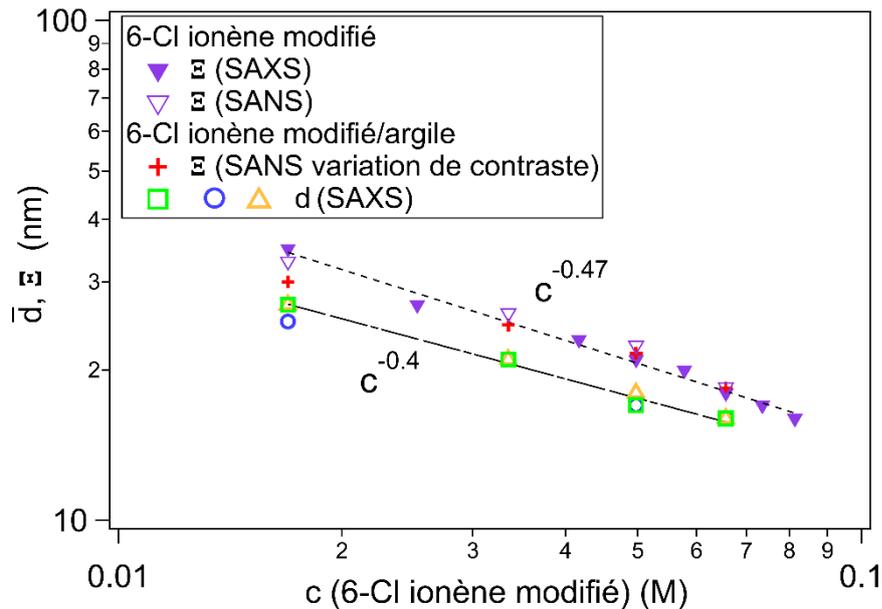


Figure IV-11 : Évolution de la valeur de la taille de la maille du réseau Ξ du gel de 6-Cl ionène modifié avec et sans plaquette d'argile en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié pour $\phi = 0,15\%$ en argile. Evolution de la distance inter-particulaire \bar{d} au sein des gels de 6-Cl ionène modifié/argile en fonction de la concentration en 6-Cl ionène modifié pour $\phi = 0,15\%$ en argile. Les lignes indiquent les dépendances de Ξ et \bar{d} avec la concentration.

II.3. Transition sol-gel : effet en température

Nous nous sommes alors demandé si les plaquettes d'argile se structuraient déjà en solution, avant la formation du gel. Pour ce faire nous avons conduit des expériences SAXS en faisant varier la température depuis 80°C jusqu'à la température ambiante (T_{amb}). La **Figure IV-12** montre les mêmes oscillations périodiques à 80°C et à T_{amb} : les plaquettes d'argile s'organisent déjà périodiquement face-à-face à 80°C . Cette organisation périodique existe donc en solution, avant même la formation du gel. En revanche, la distance interparticulaire \bar{d} est plus petite en solution que dans le gel à T_{amb} pour une même concentration en ionène modifié. À 10 g/L en ionène modifié, la distance interparticulaire augmente de 11 nm entre la solution et le gel tandis qu'à 30 g/L elle augmente de 5 nm .

Il est intéressant de comparer la distance inter-particulaire \bar{d} avec la longueur caractéristique ξ entre les chaînes de ionène en solution. Cette valeur est obtenue pour 30 g/L en ionène modifié dans le **Chapitre III Figure III-9**. À cette concentration, ξ vaut 6 nm dans la solution de 6-Cl sans argile tandis qu'une distance interparticulaire de $12\text{-}13\text{ nm}$ est obtenue

lors de l'ajout d'argile dans le gel (**Figure IV-12**). On observe ainsi que la valeur \bar{d} est deux fois supérieure à la distance entre les chaînes de ionène modifié.

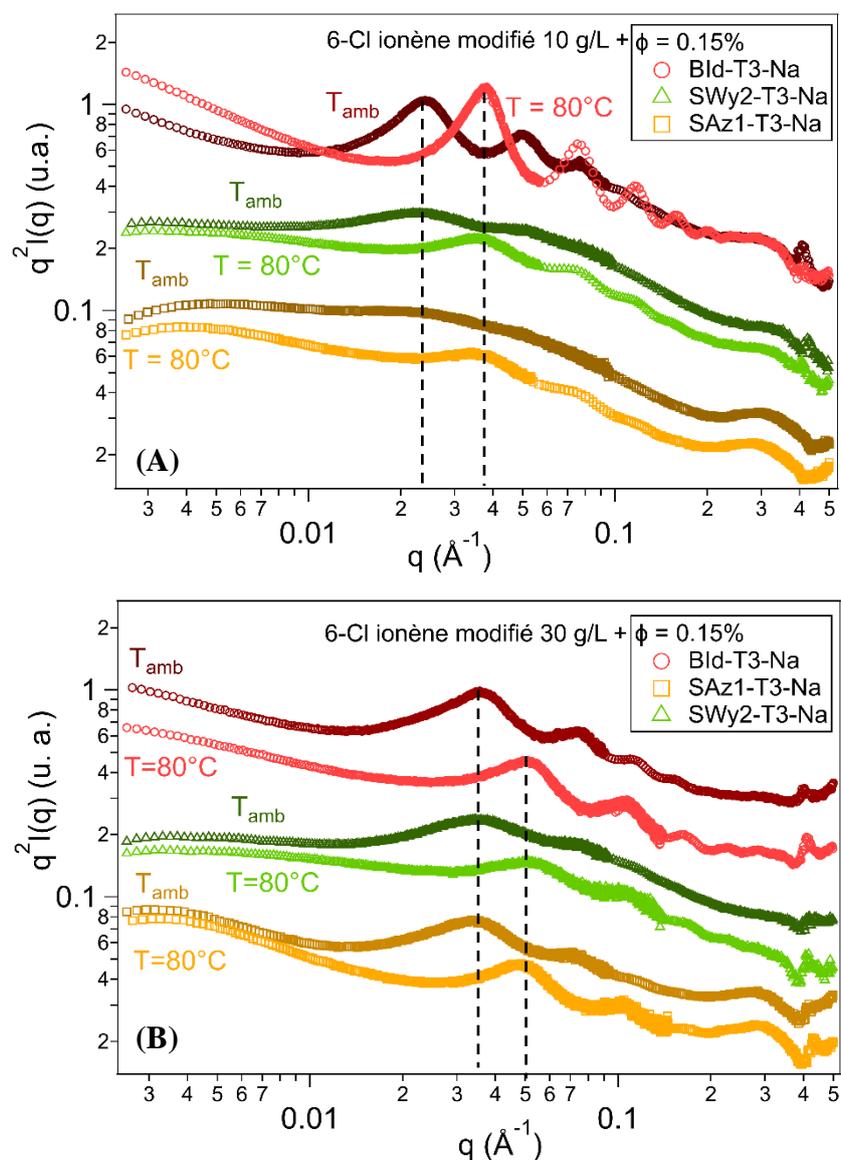


Figure IV-12 : Courbes de diffusion à température ambiante (T_{amb}) et à 80°C des gels de 6-Cl ionène modifié à (A) 10 g/L et (B) 30 g/L avec 0,15% en Bid-T3-Na, SAz1-T3-Na et SWy2-T3-Na. Les courbes sont décalées en intensité pour une meilleure visibilité.

Ainsi, il est probable que les chaînes de ionène modifié s'adsorbent sur les plaquettes en solution au cours du traitement thermique à 80°C . La structure des plaquettes ainsi recouvertes de ionènes modifiés évolue avec la formation du gel : le système se dilate lors du retour à température ambiante.

De plus, la largeur à mi-hauteur des pics de corrélation augmente lorsqu'on passe de la solution au gel à 10 g/L en ionène modifié. Cela traduit une structuration plus importante du système en solution. Lorsque le réseau du gel n'est pas encore formé, les répulsions électrostatiques au sein du système sont plus importantes contraignant donc plus le système. La formation des nœuds de réticulation ajoute des interactions attractives dans le système en compétition avec ces répulsions électrostatiques : l'organisation des plaquettes est ainsi moins contrainte dans le gel que dans la solution. À 30 g/L en ionène modifié, on n'observe pas de différence au niveau de la largeur à mi-hauteur des pics de corrélation entre la solution et le gel, traduisant aucune différence dans le degré d'organisation des plaquettes.

III. Propriétés rhéologiques

Après avoir décrit l'organisation des plaquettes d'argile au sein du gel, nous avons voulu déterminer l'impact de l'introduction d'argile dans le gel sur leurs propriétés rhéologiques, et de voir s'il était possible de relier structure et comportement macroscopique.

Les mesures de rhéologie ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles énoncées dans le **Chapitre III**. Dans les cas des gels avec argile, il est très important de suivre le même protocole de préparation des gels (temps de sonication, température de chauffage et temps de chauffage). En effet, la répétabilité des mesures en rhéologie des gels de 6-Cl ionène modifié contenant les argiles dépend fortement de l'histoire de l'échantillon.

Pour déterminer le domaine linéaire, les gels sont d'abord soumis à un court balayage en déformation à une fréquence de 1 Hz. En prenant une déformation à 1%, on se retrouve bien dans le domaine viscoélastique linéaire pour les systèmes étudiés. Un balayage en fréquence à 1% en déformation peut ainsi être appliqué aux gels. Pour tous les gels étudiés on observe que G' et G'' sont indépendants de la fréquence et qu'il y a une décade d'écart entre G' et G'' , ce qui est caractéristique du comportement d'un gel (exemple sur la **Figure IV-13** pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L avec 0,15% de BId-T3-Na).

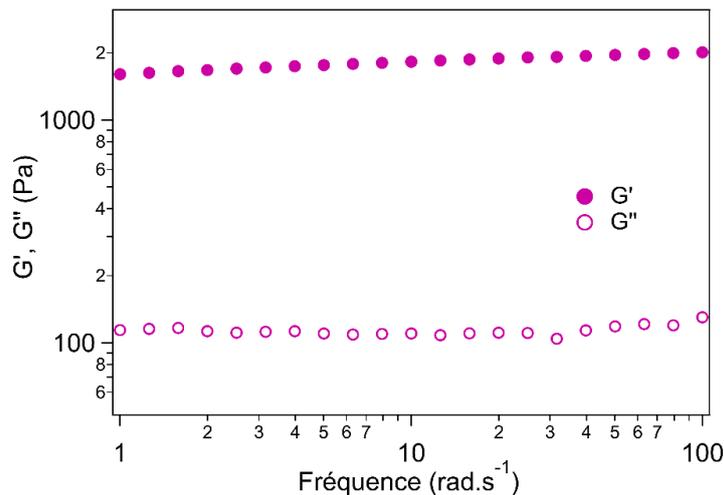


Figure IV-13 : Évolution des modules élastique G' et visqueux G'' lors d'un balayage en fréquence entre 100 rad/s et 1 rad/s à 1% en déformation d'un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L avec 0,15% de BId-T3-Na.

Si l'on effectue un balayage en déformation aller (0,1% à 100%) et retour (100% à 0,1%) à une fréquence de 1 Hz, l'évolution de la contrainte mesurée à l'aller en fonction de la déformation montre le même comportement de « strain softening » et « strain hardening » que celui observé dans le **Chapitre III** pour les gels de ionènes modifiés sans argile. Un exemple de balayage retour en déformation est donné **Figure IV-14** pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L avec 0,15% de BId-T3-Na. On observe de la même façon que pour les gels de ionènes modifiés sans argile un domaine de déformation représentant le plateau viscoélastique linéaire pour lequel les gels ont un comportement élastique, puis au-delà d'une contrainte seuil, le gel s'écoule. Le module G' diminue fortement avec la déformation et devient inférieur au module G'' .

On étudie à présent l'évolution du module élastique G' en fonction de la fraction volumique en argile. Pour une concentration en 6-Cl ionène modifié de 10g/L, le module élastique augmente de 100% à 300% de sa valeur initiale en fonction de la nature de l'argile lorsqu'on ajoute 0,15% d'argile dans le gel (**Figure IV-15**). L'augmentation de G' la plus importante varie selon le système le plus organisé au moins organisé (BId-T3-Na > SWy2-T3-Na > SAz1-T3-Na) comme discuté précédemment dans la partie **I.5.** de ce chapitre.

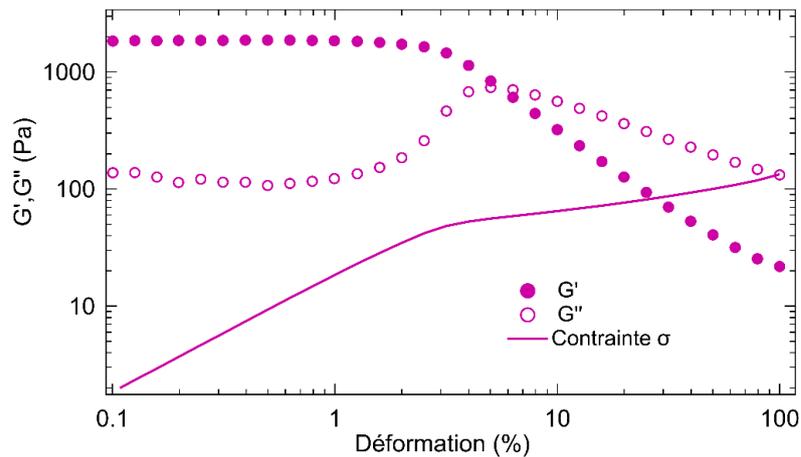


Figure IV-14 : Évolution des modules élastiques et visqueux G' et G'' et de la contrainte en fonction de la déformation à 1Hz pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L avec 0,15% de BId-T3-Na (balayage retour).

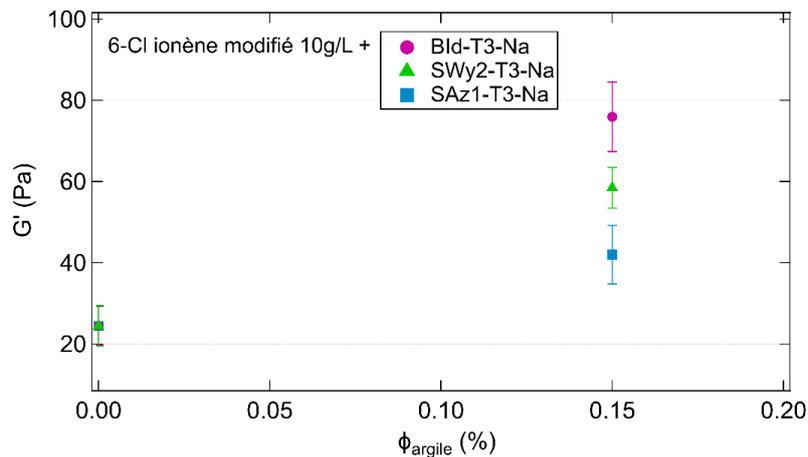


Figure IV-15 : Évolution du module élastique G' en fonction de la fraction volumique en argile dans un gel de 6-Cl ionène modifié à 10g/L.

Pour une concentration en ionène à 30g/L, on observe sur la **Figure IV-16** également une augmentation du G' mais qui est cette fois beaucoup moins importante puisque le module élastique reste constant avec la SAZ1-T3-Na ou augmente uniquement de 45% avec la SWy2-T3-Na et la BId-T3-Na. À cette concentration en ionène modifié, il est difficile de dire si une argile améliore plus qu'une autre les propriétés mécaniques du gel.

Ainsi il semble possible de faire un lien entre organisation des plaquettes et propriétés viscoélastiques au sein du gel, uniquement lorsque le réseau est peu dense, c'est-à-dire pour des concentrations en ionène modifié autour de la CGC. Plus le système est organisé et plus les propriétés viscoélastiques sont améliorées. Lorsque l'on se place à des concentrations en ionène plus importantes, il n'est plus possible de différencier l'influence de la nature de l'argile sur les

propriétés rhéologiques du système. Le gel est plus dense et le comportement macroscopique est essentiellement dominé par le comportement du 6-Cl ionène modifié. Il est alors difficile de faire un lien entre organisation des plaquettes et propriété rhéologiques.

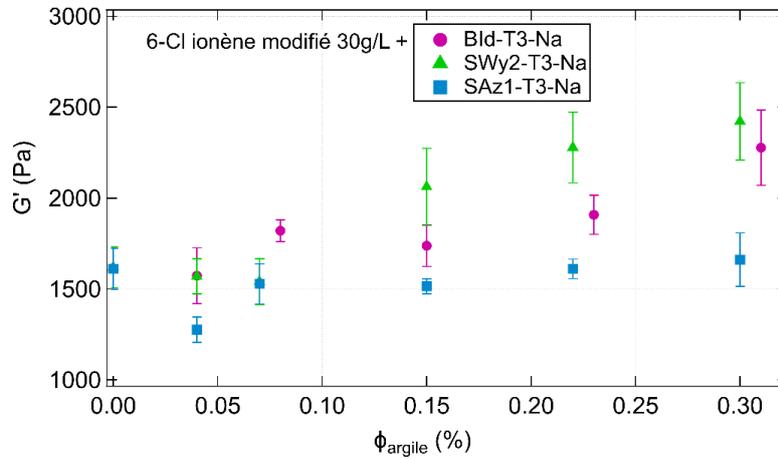


Figure IV-16 : Évolution du module élastique G' en fonction de la fraction volumique en argile dans un gel de 6-Cl ionène modifié à 30g/L.

Regardons à présent l'influence du contre-ion de l'argile sur les propriétés rhéologiques. Si l'on ajoute dans le gel des plaquettes d'argile de SAz1-T3 avec des contre-ions La^{3+} et Ca^{2+} , on peut voir sur la **Figure IV-17** que le module élastique diminue de plus en plus, jusqu'à 45% de sa valeur initiale avec l'augmentation de la fraction volumique en argile.

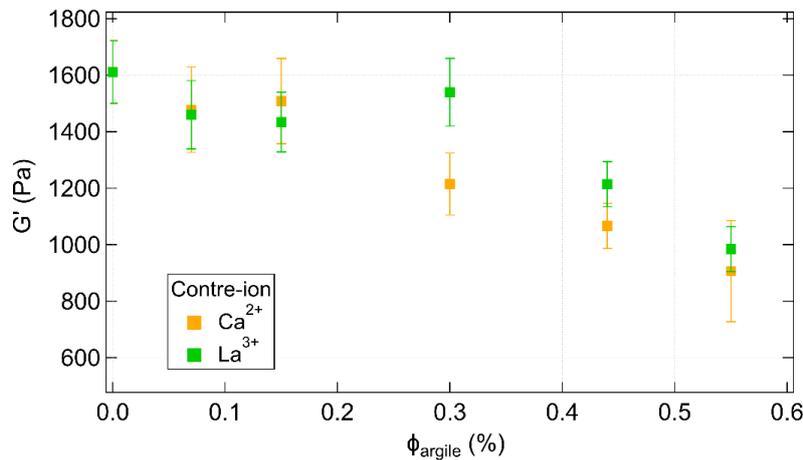


Figure IV-17 : Evolution du module élastique G' en fonction de la fraction volumique en SAz1-T3 pour des contre-ions Ca^{2+} et La^{3+} dans un gel de 6-Cl ionène modifié à 30g/L.

Pour améliorer les propriétés mécaniques du gel, il est donc nécessaire d'avoir un gonflement osmotique des particules d'argile au sein du gel, c'est-à-dire qu'il faut éviter la formation de tactoïdes.

Conclusion

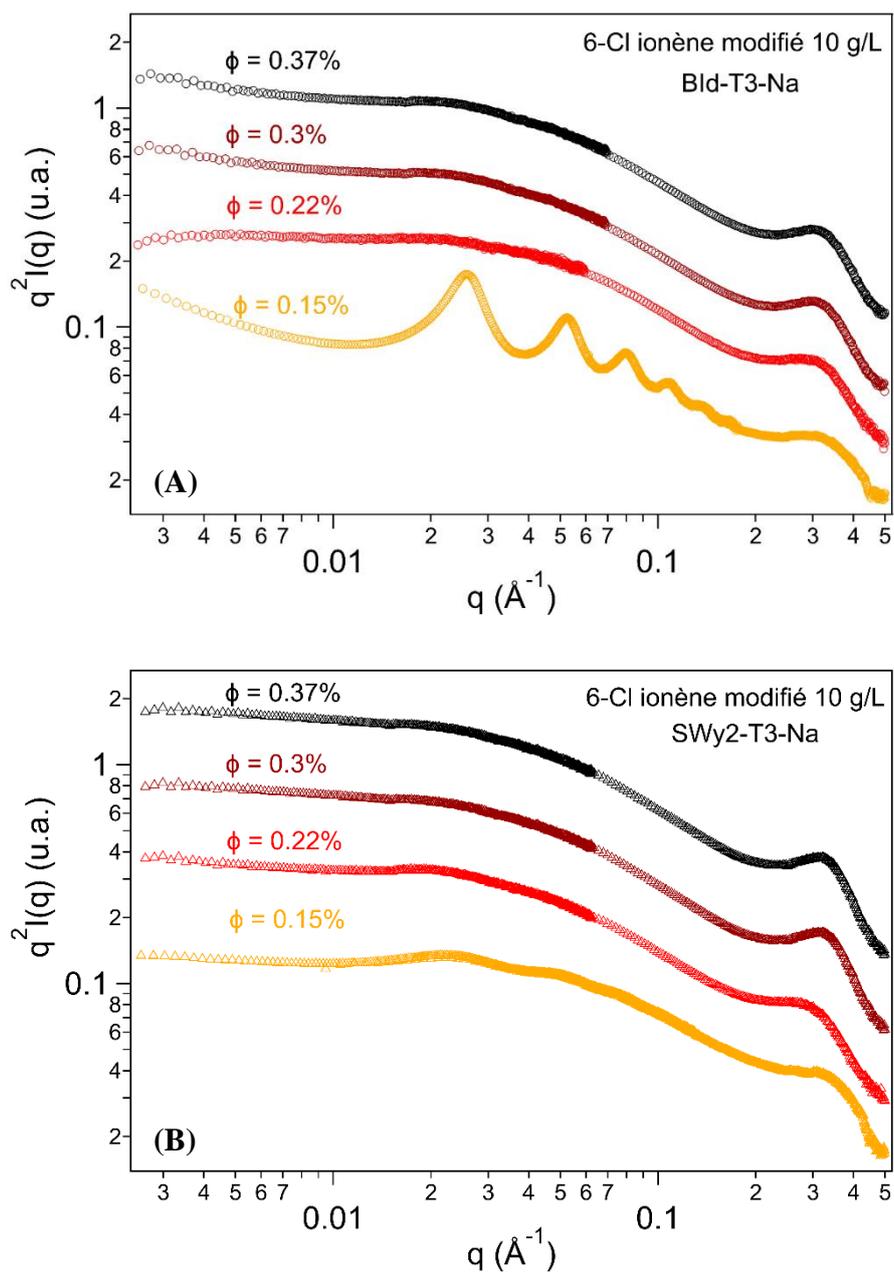
Dans le gel de 6-Cl ionène modifié, les plaquettes d'argile s'organisent selon un empilement face-à-face avec une distance interparticulaire d'une vingtaine de nanomètres. Cette distance interparticulaire dépend uniquement de la concentration en ionène modifié. Contrairement aux lois de gonflement des argiles en suspension [10] où la distance interparticulaire diminue lorsque la fraction volumique en argile augmente, dans notre cas, cette distance ne dépend pas de la fraction volumique en argile. De plus, cette organisation périodique existe déjà en solution, avant même la formation du gel. En revanche, la distance interparticulaire est plus petite en solution que dans le gel. Ainsi, les chaînes de ionène modifié s'adsorbent probablement déjà sur les plaquettes en solution et la structure des plaquettes ainsi recouvertes de ionènes modifiés évolue avec la formation du gel : le système se dilate lors du retour à température ambiante.

De plus, nous pouvons à présent dire que le degré maximal d'organisation des plaquettes se fait pour un rapport $(c^+/c^-)_{opt}$ défini entre 14 et 17,5. Le degré d'organisation des plaquettes dépend également de la localisation de la charge ainsi que de la densité de charge des argiles. Lorsque la charge est localisée à la surface de la plaquette, le système est beaucoup plus structuré que lorsque la charge est localisée au centre de la plaquette, pour une même densité de charge. Pour une localisation de charge au centre de la plaquette, le système est plus structuré lorsque la densité de charge est plus élevée. Entre une charge localisée à la surface de la plaquette et une densité de charge plus importante, le degré d'organisation le plus important dépend du rapport c^+/c^- . Si on est dans le domaine des c^+/c^- inférieurs à $(c^+/c^-)_{opt}$, l'argile avec la densité de charge la plus élevée sera plus structurée. Dans le domaine des c^+/c^- supérieurs à $(c^+/c^-)_{opt}$, ce sera l'argile avec la charge localisée en surface la plus structurée, à l'exception du gel où la concentration en ionène modifié est proche de la concentration de gélification critique.

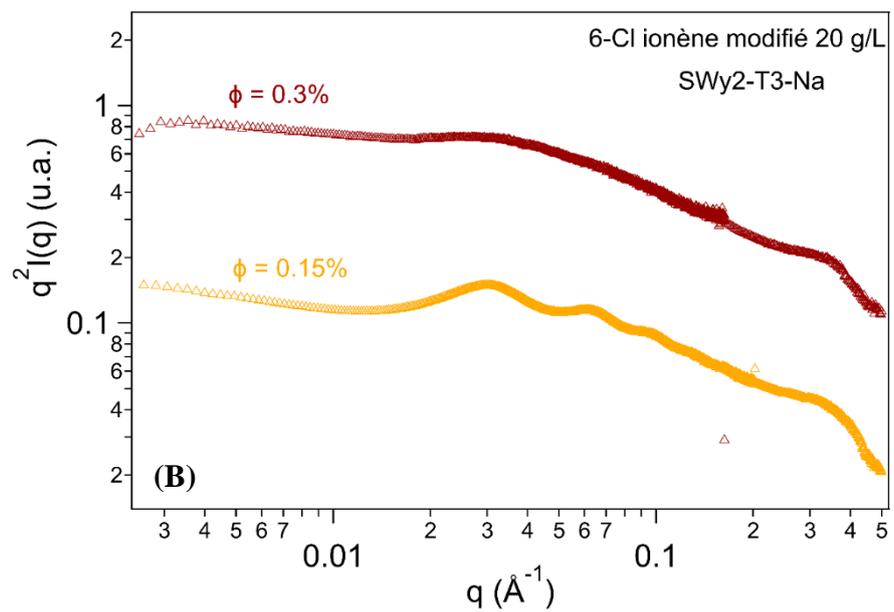
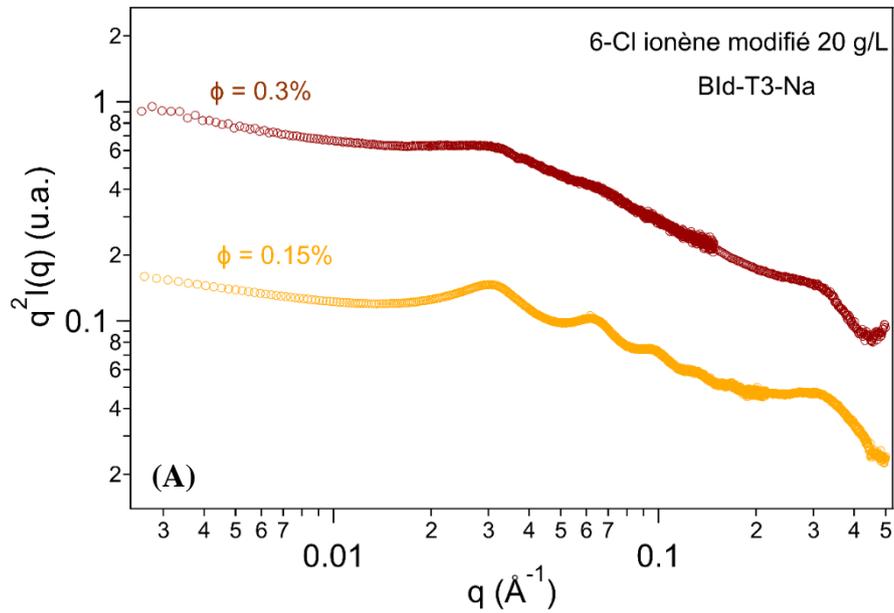
L'addition de plaquettes d'argile dans le gel améliore ses propriétés mécaniques, en particulier à de faibles concentrations en ionène. Il est possible de relier le degré d'organisation des plaquettes au sein du gel avec les propriétés viscoélastiques lorsque le réseau du gel est peu dense. Plus le degré d'organisation des plaquettes est important et plus les propriétés viscoélastiques sont améliorées. Lorsqu'on se place à des concentrations en ionène plus importantes, les propriétés rhéologiques sont dominées par le comportement du ionène et l'effet du degré d'organisation des plaquettes sur les propriétés mécaniques du gel n'est plus visible.

Annexes

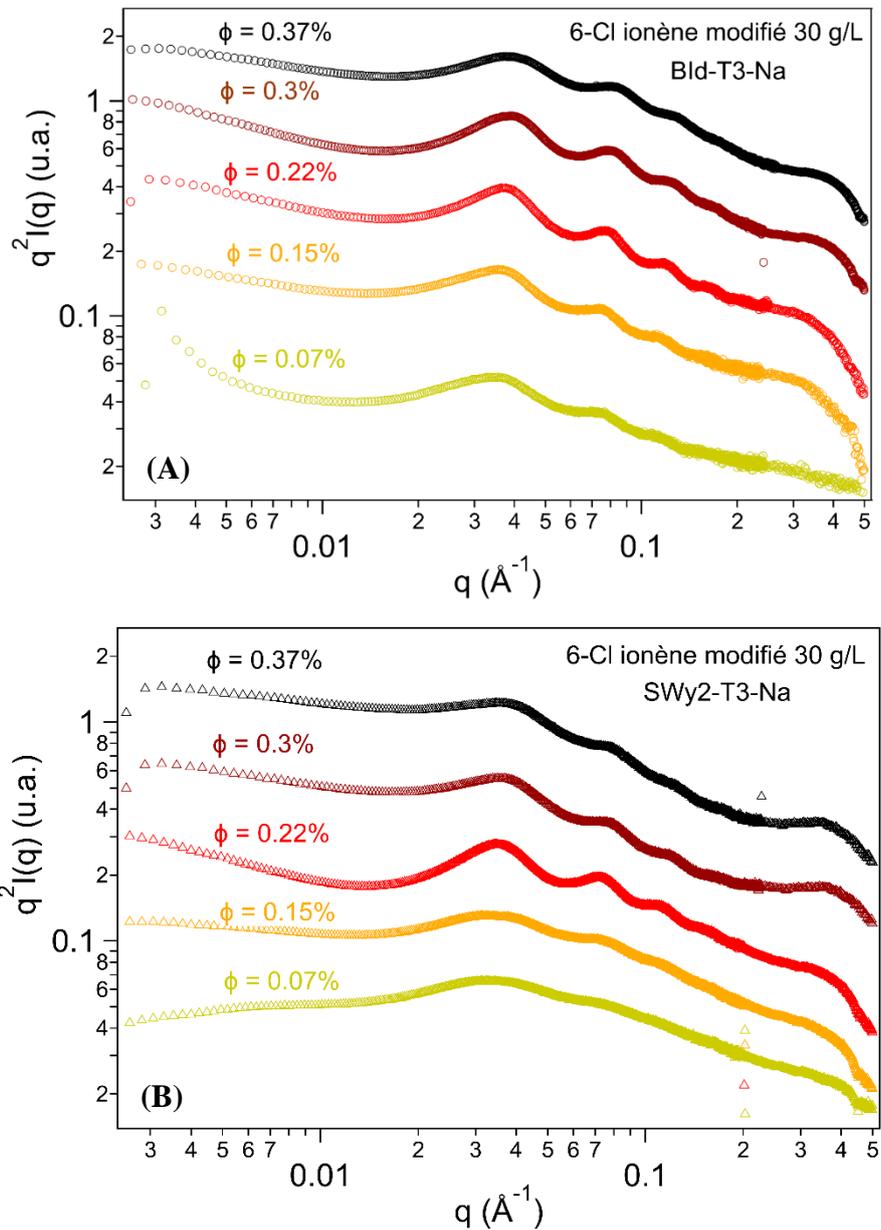
Annexe IV-1. Facteurs de structure des gels de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L en ionène modifié avec différents fractions volumiques en **(A)** Bid-T3-Na et **(B)** SWy2-T3-Na.



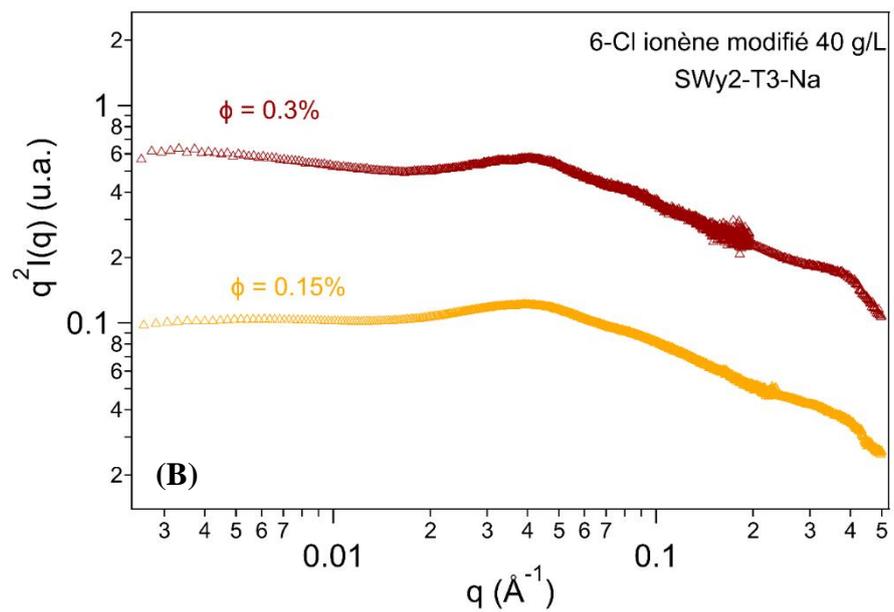
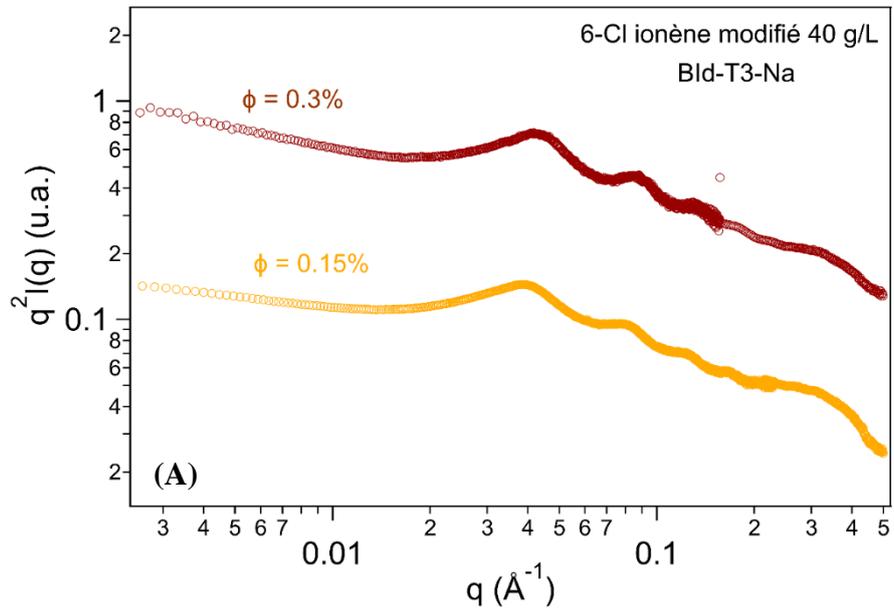
Annexe IV-2. Facteurs de structure des gels de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L en ionène modifié avec différents fractions volumiques en **(A)** BId-T3-Na et **(B)** SWy2-T3-Na.



Annexe IV-3. Facteurs de structure des gels de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L en ionène modifié avec différents fractions volumiques en **(A)** BId-T3-Na et **(B)** SWy2-T3-Na.



Annexe IV-4. Facteurs de structure des gels de 6-Cl ionène modifié à 40 g/L en ionène modifié avec différents fractions volumiques en **(A)** BId-T3-Na et **(B)** SWy2-T3-Na.



Annexe IV-5. Valeurs de la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) obtenus à partir des courbes de diffusion des gels de 6-Cl ionène modifié/argile. Les systèmes pour lesquels nous ne possédons pas les courbes de diffusion sont barrés. Les systèmes présentant de la floculation sont notés « flocs ». La valeur de la fraction volumique pour laquelle la FWHM est minimale est surlignée en jaune pour chaque concentration en 6-Cl ionène modifié et chaque argile.

6-Cl ionène modifié 10g/L			
Φ (%)	FWHM (SAz1-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (SWy2-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (BIId-T3) (10^{-3} \AA^{-1})
0,07	15	/	/
0,15	16	14,5	7,5
0,22	flocs	flocs	flocs
0,3	flocs	flocs	flocs
0,37	flocs	flocs	flocs

6-Cl ionène modifié 20g/L			
Φ (%)	FWHM (SAz1-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (SWy2-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (BIId-T3) (10^{-3} \AA^{-1})
0,07	16	/	/
0,15	13,5	16,5	13,5
0,22	16	/	/
0,3	18	23	18
0,37	18,5	/	/

6-Cl ionène modifié 30g/L			
Φ (%)	FWHM (SAz1-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (SWy2-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (BIId-T3) (10^{-3} \AA^{-1})
0,07	21	26,8	21,2
0,15	19,6	24,4	19,6
0,22	16,6	18,4	16
0,3	17,4	20	19
0,37	18,5	23	20

6-Cl ionène modifié 40g/L			
Φ (%)	FWHM (SAz1-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (SWy2-T3) (10^{-3} \AA^{-1})	FWHM (BIId-T3) (10^{-3} \AA^{-1})
0,07	22,5	/	/
0,15	22,2	32	21 ,1
0,22	21,8	/	/
0,3	18	26,8	16
0,37	23	/	/

Références

- [1] L. J. Michot *et al.*, « Liquid-crystalline aqueous clay suspensions », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, n° 44, p. 16101-16104, oct. 2006, doi: 10.1073/pnas.0605201103.
- [2] E. Paineau *et al.*, « Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 48, p. 15858-15869, déc. 2009, doi: 10.1021/jp908326y.
- [3] R. Borsali, R. Pecora and Grillo, I., *Soft-Matter Characterization*, Eds Springer. 2008.
- [4] A. Guinier et G. Fournet, « Small-Angle Scattering of X-Rays », John Wiley and Sons, 1955.
- [5] O. Kratky et G. Porod, « Diffuse small-angle scattering of x-rays in colloid systems. », *J Colloid Sci.*, vol. 4, p. 35, 1949.
- [6] C. Hotton *et al.*, « Organisation of clay nanoplatelets in a polyelectrolyte-based hydrogel », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 604, p. 358-367, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.07.010.
- [7] L. J. Michot *et al.*, « Coagulation of Na-Montmorillonite by Inorganic Cations at Neutral pH. A Combined Transmission X-ray Microscopy, Small Angle and Wide Angle X-ray Scattering Study », *Langmuir*, vol. 29, n° 10, p. 3500-3510, mars 2013, doi: 10.1021/la400245n.
- [8] Y. Sakhawoth *et al.*, « Aggregation of Plate-like Colloids Induced by Charged Polymer Chains: Organization at the Nanometer Scale Tuned by Polymer Charge Density », *Langmuir*, vol. 35, n° 33, p. 10937-10946, août 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00939.
- [9] E. Paineau *et al.*, « Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions », *Langmuir*, vol. 27, n° 9, p. 5562-5573, mai 2011, doi: 10.1021/la2001255.
- [10] J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton, et J. Bunce, « Swelling and dispersion of smectite clay colloids: determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, n° 23, p. 3919, 1990, doi: 10.1039/ft9908603919.

Chapitre V

**Orientation sous cisaillement des plaquettes
d'argile au sein de gels de ionènes modifiés**

Chapitre 5 : Orientation sous cisaillement des plaquettes d'argile au sein de gels de ionènes modifiés

Liste des figures	175
I. Conditions expérimentales	177
I.1. Mesures de rhéologie	177
I.2. Mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles in-situ : dispositif rhéo-SAXS	178
II. Comportement rhéologique	183
III. Orientation des plaquettes d'argile au sein du gel.....	186
Conclusion.....	193
Références	194
Annexes.....	195

Liste des figures

Figure V-1 : Schéma de la géométrie Couette cylindrique d'un rhéomètre.	177
Figure V-2 : Vue en coupe de la géométrie Couette. Images SAXS 2D obtenues dans la position tangentielle (en vert) et dans la position radiale (en rouge) du gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et 0,15% en BId-T3-Na sous un cisaillement de 3000 s^{-1} . Le vecteur V représente les lignes de vitesses et ∇V le gradient de vitesse. L'angle ψ permettant de repérer l'orientation du vecteur de diffusion q dans le plan du détecteur est défini sur l'image de diffusion en position tangentielle.	179
Figure V-3 : Schéma représentant les coordonnées du vecteur normal n à la plaquette dans le référentiel de cisaillement XYZ [1] [2]. Les flèches bleues représentent les lignes de vitesses V	180
Figure V-4 : Ellipsoïde représentant le confinement statistique du vecteur normal n à la plaquette d'argile.....	180
Figure V-5 : Intensité normalisée en fonction de l'angle ψ pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et pour une fraction volumique en BId-T3-Na à $\phi = 0,15\%$ pour un taux de cisaillement de 3000 s^{-1} . En rouge : l'intensité diffusée provenant de la position radiale. En vert : l'intensité diffusée provenant de la position tangentielle. Les croix représentent les points expérimentaux et les traits pleins les ajustements des données expérimentales avec l'équation (V-2).	181
Figure V-6 : Rotation du vecteur normal n de la plaquette dans le plan $(\nabla V, V)$ selon l'axe Z décrite par le ratio des paramètres anisotropes az/ax	182
Figure V-7 : Rotation du vecteur normal n de la plaquette dans le plan $(\nabla V, Z)$ selon l'axe V décrite par le ratio des paramètres anisotropes ay/ax	182
Figure V-8 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L pour différentes fractions volumiques en argile. Le trait plein noir représente l'ajustement des données expérimentales avec la loi de puissance pour le gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et à 0,15% en SAz1-T3-Na.	184

Figure V-9 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des gels à différentes concentrations en 6-Cl ionène modifié pour une fraction volumique de 0,15% en argile et pour les suspensions d'argile correspondantes à 0,15%. La BId-T3-Na est représentée par des ronds, la SAz1-T3-Na par des carrés et la SWy2-T3-Na par des triangles. Les traits pleins noir représentent les ajustements des données expérimentales avec la loi de puissance. 185

Figure V-10 : Évolution du facteur de structure en fonction du vecteur de diffusion pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et 0,15% en SAz1-T3-Na à différents taux de cisaillements en position tangentielle et en position radiale. 187

Figure V-11 : Évolution des ratios des paramètres anisotropes a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L à différentes fractions volumiques en argile. La légende est identique aux deux figures. 189

Figure V-12 : Évolution des ratios des paramètres anisotropes a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels à différentes concentrations en 6-Cl ionène modifié et à 0,15% en argile. La légende est identique aux deux figures. 190

Figure V-13 : Évolution des ratios des paramètres anisotropes a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L et à 0,15% en argile. La légende est identique aux deux figures. 191

Liste des tableaux

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres K et n de la loi de puissance et le R^2 pour les gels de 6-Cl ionène modifié à différentes concentrations et pour 0,15% en argile. 186

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'orientation des plaquettes d'argile au sein des gels de ionènes modifiés. Pour ce faire, nous avons utilisé un dispositif de rhéo-SAXS avec lequel il est possible de mesurer le signal SAXS au sein d'une géométrie de type Couette. Nous avons ainsi étudié l'évolution de l'organisation des plaquettes sous cisaillement ainsi que leur orientation en fonction de la concentration en ionène modifié, de la fraction volumique en argile et de la nature de l'argile.

I. Conditions expérimentales

I.1. Mesures de rhéologie

Les expériences de rhéo-SAXS ont été effectuées avec un rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR-501 équipé d'une cellule Couette. La géométrie Couette est composée de deux cylindres co-axiaux : un cylindre extérieur statique (le stator) et un cylindre intérieur rotatif (le rotor) (**Figure V-1**). Le rayon du stator R_{ext} et du rotor R_{in} est respectivement de 10,25 mm et de 9,75 mm. Nous avons ainsi un gap e de 500 μm et une hauteur de volume immergé total h de 17 mm. La cellule Couette est faite en polycarbonate afin de limiter l'absorption des rayons-X par la cellule.

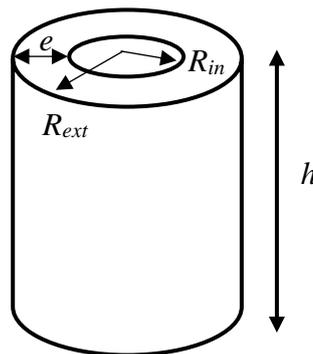


Figure V-1 : Schéma de la géométrie Couette cylindrique d'un rhéomètre.

Les échantillons sont préparés plusieurs jours avant l'expérience. Après introduction de l'échantillon dans le rhéomètre, une montée en cisaillement de 100 s^{-1} à 5000 s^{-1} en 145 secondes puis un pré-cisaillement pendant 2 minutes à 5000 s^{-1} lui est appliqué. L'échantillon est ensuite laissé au repos pendant 3 minutes. Ce pré-cisaillement est nécessaire afin d'effacer

l'histoire de l'échantillon et ainsi d'avoir le même état initial pour chaque échantillon avant la mesure. Les mesures sont ensuite effectuées dans le sens des gradients de vitesses décroissants. Lors de mesures préliminaires, nous avons remarqué que lorsque l'on applique un taux de cisaillement constant à l'échantillon dans le temps, la viscosité diminue pendant 1 minute puis se stabilise et atteint un plateau. Les échantillons sont ainsi cisailés pendant 5 minutes à chaque taux de cisaillement au cours de l'expérience afin de s'assurer d'avoir atteint ce plateau lors de la mesure SAXS.

Les courbes d'écoulement présentées dans ce chapitre correspondent donc aux mesures faites au cours de cette descente en cisaillement. Elles nous permettent ainsi de caractériser la dépendance de la viscosité dynamique de cisaillement avec le taux de cisaillement.

I.2. Mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles in-situ : dispositif rhéo-SAXS

Les expériences de rhéo-SAXS ont été menées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SWING à une énergie de 12 keV. Le rhéomètre précédemment décrit a été implémenté sur cette ligne rendant possible la mesure de l'intensité diffusée sous cisaillement. Pour chaque échantillon, on mesure l'intensité diffusée à différents taux de cisaillement de 5000 s^{-1} jusqu'au repos. Le système est cisailé à un même taux de cisaillement pendant 5 minutes. Après 1 minute de cisaillement, le plateau de viscosité est atteint et 10 images sont enregistrées et moyennées toutes les minutes afin d'avoir une bonne statistique. La gamme de vecteurs de diffusion q que nous avons sélectionnée est comprise entre $6.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $6.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Afin d'obtenir cette gamme de vecteurs de diffusion, la distance échantillon-détecteur est fixée à 1,5 m.

Pour chaque échantillon et chaque taux de cisaillement, on mesure l'intensité diffusée dans deux positions différentes au sein de la géométrie Couette : en position radiale et en position tangentielle. Ces deux différentes positions sont représentées **Figure V-2**. Dans la position radiale, le faisceau incident est perpendiculaire aux lignes de courant \vec{V} , autrement appelées lignes de vitesses. Dans la position tangentielle, le faisceau incident traverse la cellule Couette dans le sens de l'écoulement, soit parallèlement aux lignes de courant. La mesure de l'intensité diffusée dans deux positions différentes nous permettra d'avoir différentes informations sur l'orientation des plaquettes au sein du gel.

Rappelons que l'intensité diffusée est normalisée par l'épaisseur d'échantillon traversé et par la transmission de l'échantillon. Dans cette expérience, l'épaisseur d'échantillon est différente selon que l'on se place en position radiale ou en position tangentielle. En position radiale, le faisceau de rayons X traverse deux fois le gap e soit 1 mm d'échantillon. En position tangentielle, le faisceau traverse deux fois une distance x avec $x^2 = R_{ext}^2 - (R_{ext} - \frac{e}{2})^2$ en supposant que le faisceau soit au centre du gap, soit une distance de 4,44 mm d'échantillon. Le signal de la cellule Couette doit être soustrait à l'intensité diffusée. Enfin, la contribution de l'eau est déduite en soustrayant une constante correspondant à la compressibilité de l'eau.

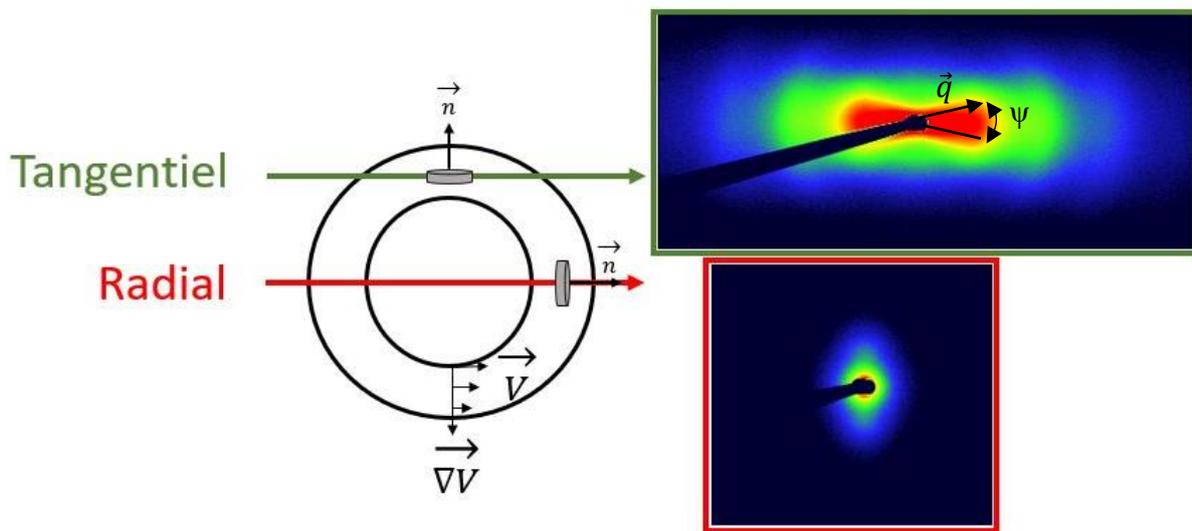


Figure V-2 : Vue en coupe de la géométrie Couette. Images SAXS 2D obtenues dans la position tangentielle (en vert) et dans la position radiale (en rouge) du gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et 0,15% en BId-T3-Na sous un cisaillement de 3000 s^{-1} . Le vecteur \vec{V} représente les lignes de vitesses et ∇V le gradient de vitesse. L'angle ψ permettant de repérer l'orientation du vecteur de diffusion \vec{q} dans le plan du détecteur est défini sur l'image de diffusion en position tangentielle.

Un exemple des images de diffusion 2D obtenues dans les deux différentes positions est présenté **Figure V-2** pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et 0,15% de beidellite sous un cisaillement de 3000 s^{-1} . Nous observons que l'intensité diffusée est plus importante dans la direction horizontale en position tangentielle et que celle-ci est plus importante dans la direction verticale en position radiale. Le fait d'avoir des images 2D anisotropes et que cette anisotropie soit différente en fonction de la position nous confirme l'existence d'une orientation moyenne des plaquettes sous cisaillement. En effet, comme énoncé dans le **Chapitre IV**, si l'image de diffusion 2D est isotrope cela signifie que l'orientation des plaquettes est aléatoire. Pour

déterminer la structure de nos systèmes, nous avons analysé dans le chapitre précédent l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q . Pour analyser l'anisotropie des images 2D et ainsi déterminer le champ orientationnel des plaquettes d'argile au sein du gel, nous analysons à présent l'intensité diffusée en fonction de l'angle ψ (représenté sur la **Figure V-2**) pour une valeur de vecteur de diffusion q fixée.

En fait, pour étudier l'orientation des plaquettes, on étudie la fonction de distribution d'orientations (*PDF : probability density function*) du vecteur normal \vec{n} à une plaquette, représenté **Figure V-3**, dans le référentiel de cisaillement XYZ [1] [2].

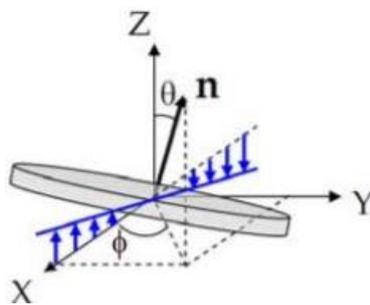


Figure V-3 : Schéma représentant les coordonnées du vecteur normal \vec{n} à la plaquette dans le référentiel de cisaillement XYZ [1] [2]. Les flèches bleues représentent les lignes de vitesses \vec{V} .

Le vecteur normal est défini dans le référentiel de cisaillement par un angle polaire θ et un angle azimutal ϕ . Le confinement statistique du vecteur normal à la plaquette sous cisaillement décrit un ellipsoïde [3]–[5]. En tenant compte de cette description, on peut écrire le *PDF* tel que [3] :

$$PDF(\theta, \phi) = \frac{a_x a_y a_z}{4\pi} \frac{1}{(\sin^2 \theta (a_x^2 \cos^2 \phi + a_y^2 \sin^2 \phi) + a_z^2 \cos^2 \theta)^{\frac{3}{2}}} \quad (V-1)$$

Avec a_x , a_y and a_z les semi-axes de l'ellipsoïde ($a_x > a_y > a_z$) représentant ainsi les paramètres anisotropes du vecteur normal \vec{n} (**Figure V-4**).

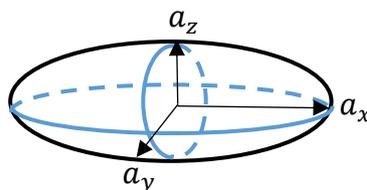


Figure V-4 : Ellipsoïde représentant le confinement statistique du vecteur normal \vec{n} à la plaquette d'argile.

L'intensité diffusée en fonction des variations angulaires des images 2D peut donc s'écrire telle que [3] :

$$I(q, \psi) = K \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F^2(q, \psi) PDF(\theta, \phi) d\theta d\phi \quad (V-2)$$

Avec K une constante, $F(q, \psi)$ le facteur de forme des plaquettes, $PDF(\theta, \phi)$ la fonction de densité de probabilité du vecteur normal, ψ l'angle repérant les variations angulaires des images 2D, θ l'angle polaire et ϕ l'angle azimutal repérant la position de la plaquette.

L'équation (V-2) est ainsi ajustée avec les données expérimentales provenant des variations angulaires de l'intensité diffusée des images 2D, afin d'en extraire les valeurs des paramètres anisotropes. Pour ce faire, les intensités diffusées sont normalisées par la moyenne de l'intensité diffusée pour des angles entre $\psi = 0$ et $\psi = 2\pi$. On effectue de plus des projections appropriées du vecteur normal à la plaquette du référentiel de cisaillement vers le référentiel du détecteur afin de redéfinir les angles θ et ϕ en fonction de l'angle ψ [6]. Un exemple de l'intensité normalisée en fonction de l'angle ψ en position radiale et tangentielle pour un gel de ionène modifié à 30 g/L et à 0,15% de beidellite est donné **Figure V-5**. Les traits pleins sur la **Figure V-5** représentent l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (V-2).

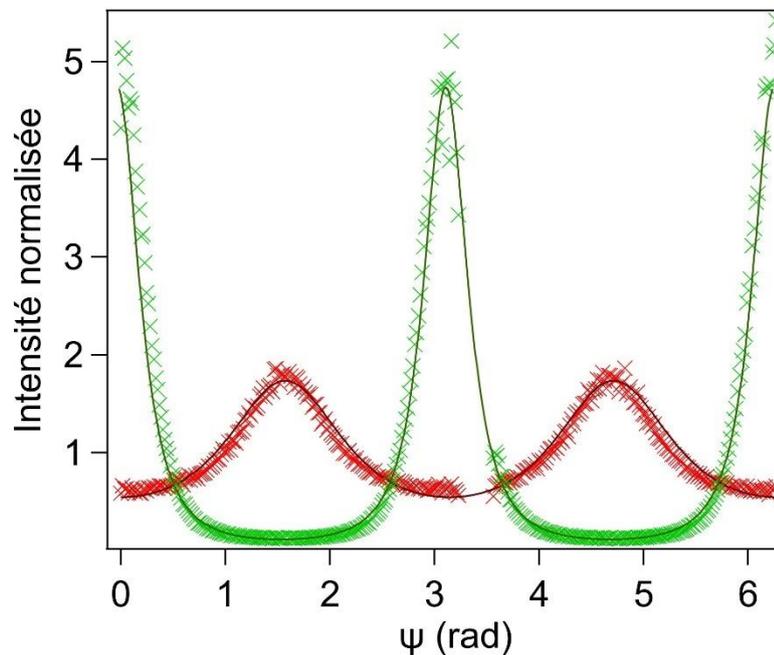


Figure V-5 : Intensité normalisée en fonction de l'angle ψ pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et pour une fraction volumique en BID-T3-Na à $\phi = 0,15\%$ pour un taux de cisaillement de 3000 s^{-1} . En rouge : l'intensité diffusée provenant de la position radiale. En vert : l'intensité diffusée provenant de la position tangentielle. Les croix représentent les points expérimentaux et les traits pleins les ajustements des données expérimentales avec l'équation (V-2).

Le ratio des paramètres anisotropes a_y/a_x est ajusté avec la courbe de diffusion en radial et le ratio des paramètres anisotropes a_z/a_y est ajusté avec la courbe de diffusion en tangentiel. Ces paramètres anisotropes nous permettent de calculer ensuite le ratio des paramètres a_z/a_x . Les ratios a_z/a_x et a_y/a_x permettent d'accéder à deux informations sur l'orientation des plaquettes : les mouvements décrits par ces deux ratios sont représentés **Figure V-6** et **Figure V-7** respectivement. Ainsi, a_z/a_x décrit la rotation du vecteur normal \vec{n} dans le plan $(\overline{\nabla V}, \vec{V})$ selon l'axe Z . Le ratio a_y/a_x décrit la rotation du vecteur normal \vec{n} dans le plan $(\overline{\nabla V}, Z)$ selon l'axe \vec{V} . Ces deux ratios sont compris entre 0 et 1, 0 signifiant que les plaquettes sont complètement orientées dans une direction et 1 signifiant que les plaquettes sont orientées de manière complètement aléatoire : le confinement statistique du vecteur normal décrit alors une sphère.

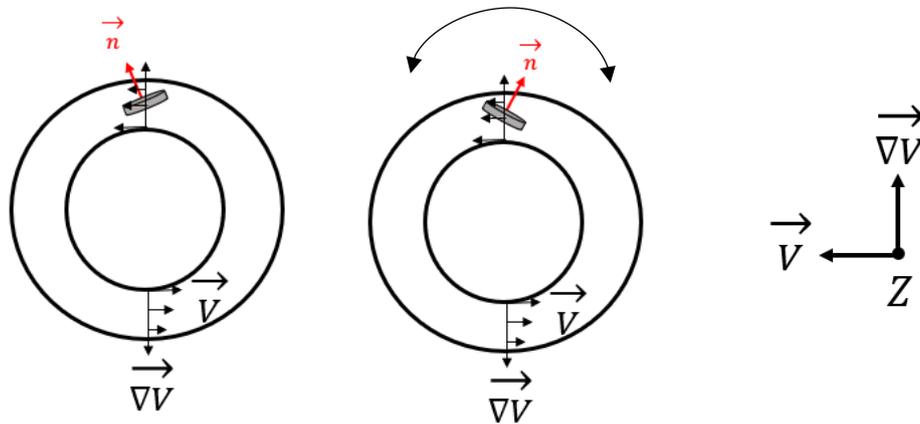


Figure V-6 : Rotation du vecteur normal \vec{n} de la plaquette dans le plan $(\overline{\nabla V}, \vec{V})$ selon l'axe Z décrite par le ratio des paramètres anisotropes a_z/a_x .

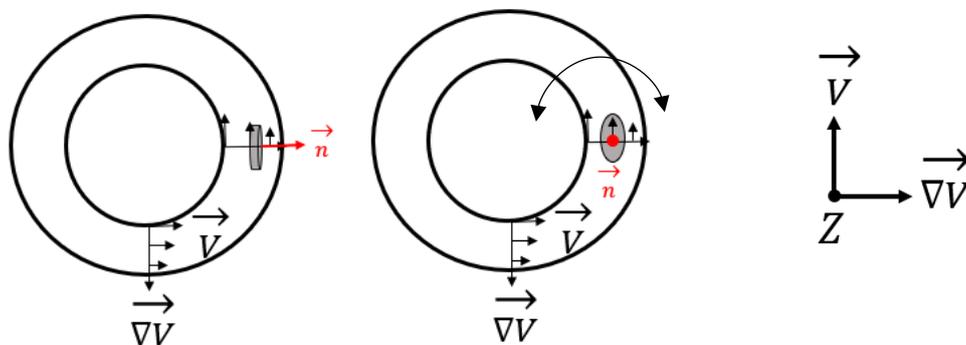


Figure V-7 : Rotation du vecteur normal \vec{n} de la plaquette dans le plan $(\overline{\nabla V}, Z)$ selon l'axe \vec{V} décrite par le ratio des paramètres anisotropes a_y/a_x .

II. Comportement rhéologique

Dans le **Chapitre IV**, nous avons pu voir que l'ajout de plaquettes d'argile au sein du gel peut améliorer le module élastique du gel, en particulier pour de faibles concentrations en 6-Cl ionène modifié où le réseau du gel est peu dense. Dans ce chapitre, nous étudions l'évolution de la viscosité des gels avec argile en fonction du taux de cisaillement. La **Figure V-8** présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une concentration en 6-Cl ionène modifié de 30 g/L pour différentes fractions volumiques en argile. On observe une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement. Les gels présentent donc un comportement rhéofluidifiant. La décroissance de la viscosité η peut donc être décrite selon une loi de puissance avec le taux de cisaillement tel que [7]–[9] :

$$\eta \sim K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (V-3)$$

avec K une constante en Pa.s correspondant à l'indice de consistance et n un nombre sans dimension nommé indice de rhéofluidification. Les gels présentent également tous un seuil d'écoulement.

Si on prend l'exemple du gel à 30 g/L en 6-Cl ionène modifié et à 0,15% en SAz1-T3-Na, on obtient une valeur de consistance $K = 24,5 \text{ Pa.s}^n$ et un indice de rhéofluidification $n = 0,16$ inférieur à 1, caractéristique d'un fluide rhéofluidifiant. Ces valeurs sont similaires quelle que soit la fraction volumique en argile pour le gel à 30 g/L en ionène modifié.

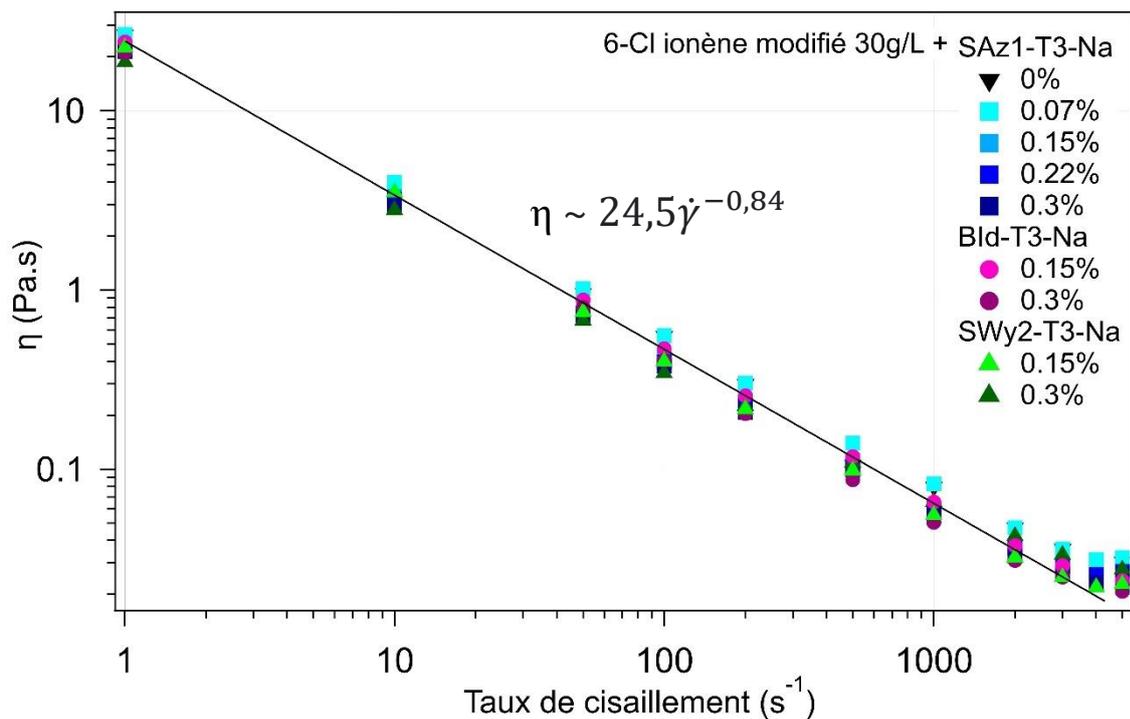


Figure V-8 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L pour différentes fractions volumiques en argile. Le trait plein noir représente l'ajustement des données expérimentales avec la loi de puissance pour le gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et à 0,15% en SAz1-T3-Na.

La viscosité évolue peu lorsqu'on ajoute les plaquettes au sein du gel. Compte tenu des incertitudes de mesure estimées autour de 10%, l'ajout d'argile dans les gels de ionène modifié à 30 g/L n'a pas d'impact significatif sur la viscosité. Ceci est en accord avec le fait que le module élastique reste constant avec l'augmentation de la fraction volumique en SAz1-T3-Na pour cette concentration en ionène modifié (voir **Chapitre IV**). En revanche, nous avons observé dans le **Chapitre IV** une augmentation du module élastique jusqu'à 45% lors de l'ajout de BId-T3-Na et de SWy2-T3-Na au sein du gel de ionène modifié à 30 g/L. Cette différence d'évolution avec la fraction volumique entre la viscosité et le module élastique pourrait s'expliquer par le fait que le temps de restructuration du gel après cisaillement peut être plus long lorsqu'on a la présence de plaquettes d'argile dans le gel et selon la nature de l'argile. En effet, la superposition des courbes d'écoulement obtenues en montée de cisaillement et en descente avec le protocole utilisé n'a été vérifiée que pour les gels de ionènes modifiés contenant la SAz1-T3-Na.

La **Figure V-9** présente l'évolution de la viscosité des gels en fonction du taux de cisaillement pour une fraction volumique fixée à 0,15% en argile et pour différentes

concentrations en 6-Cl ionène modifié. Les viscosités des suspensions d'argile correspondantes à $\phi = 0,15\%$ sont tracées en jaune sur la **Figure V-9**. On observe que l'augmentation de la viscosité est sensible essentiellement à la concentration en ionène modifié. Lorsqu'on augmente la concentration en ionène modifié de 10 g/L à 40 g/L on augmente dans le même temps la viscosité des gels de plus d'un facteur 10.

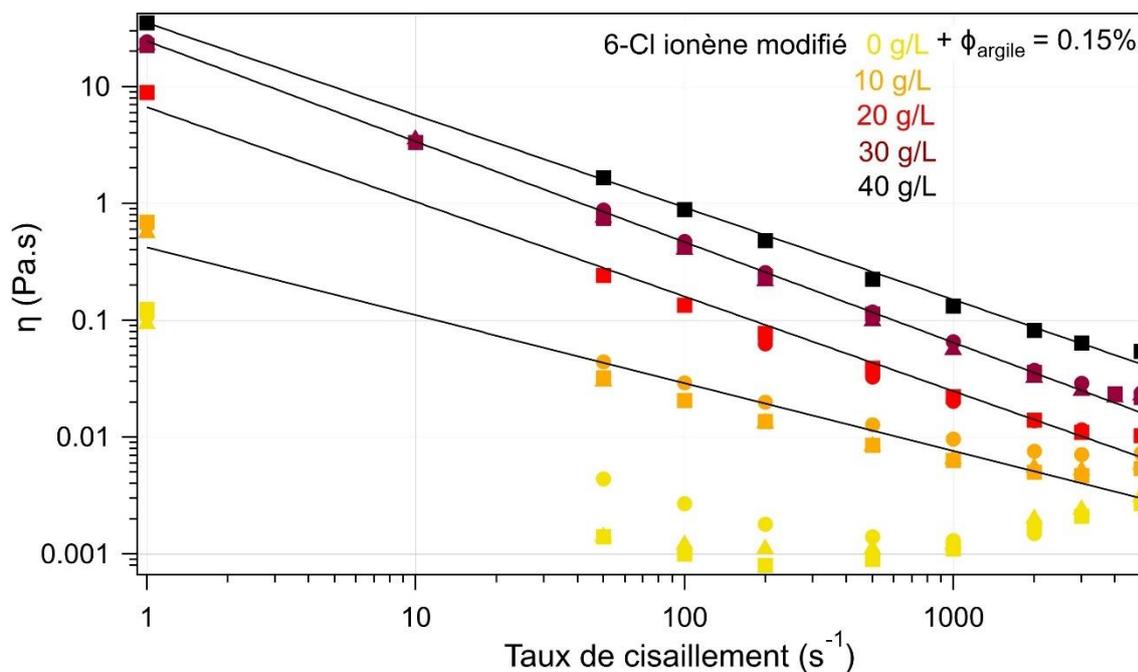


Figure V-9 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des gels à différentes concentrations en 6-Cl ionène modifié pour une fraction volumique de 0,15% en argile et pour les suspensions d'argile correspondantes à 0,15%. La BId-T3-Na est représentée par des ronds, la SAz1-T3-Na par des carrés et la SWy2-T3-Na par des triangles. Les traits pleins noir représentent les ajustements des données expérimentales avec la loi de puissance.

Dans le **Tableau V-1** sont répertoriés les valeurs de consistance K et d'indice de rhéofluidification n pour les gels à différentes concentrations en 6-Cl ionène modifié. On remarque une augmentation de K lorsqu'on augmente la concentration en 6-Cl ionène modifié, ce qui est logique puisque que la constante K est directement reliée à la viscosité. L'indice de rhéofluidification n diminue d'un facteur deux lorsqu'on augmente la concentration en ionène modifié de 10 g/L à 20 g/L. L'indice de rhéofluidification semble être ensuite assez constant. Les gels plus concentrés ont donc un comportement plus rhéofluidifiant que le gel à la concentration de gélification critique.

De plus, on observe à 10 g/L en 6-Cl ionène modifié que la viscosité du gel avec la BId-T3-Na à 0,15% est plus élevée que celle des gels avec la SWy2-T3-Na et la SAz1-T3-Na à 0,15%.

Ceci est en accord avec ce qu'on observe au **Chapitre IV** : la valeur de G' la plus élevée pour ces systèmes est également celle pour le gel contenant 0,15% de beidellite. De la même manière que pour le G' , les différences de viscosité en fonction de la nature de l'argile ne semblent être visibles que lorsque le gel est peu dense.

	K (Pa.sⁿ)	<i>n</i>	R²
6-Cl ionène modifié 10g/L	0,42	0,4	0,9967
6-Cl ionène modifié 20g/L	6,7	0,19	0,9998
6-Cl ionène modifié 30g/L	24,5	0,16	0,9999
6-Cl ionène modifié 40g/L	35	0,21	0,9999

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres K et n de la loi de puissance et le R^2 pour les gels de 6-Cl ionène modifié à différentes concentrations et pour 0,15% en argile.

Les suspensions d'argiles tracées en jaune sur la **Figure V-9** présentent quant à elles un comportement Newtonien aux concentrations étudiées, avec une viscosité quasiment constante quel que soit le taux de cisaillement. On remarque néanmoins une légère augmentation de la viscosité à de forts taux de cisaillement, à partir de 2000 s^{-1} . Ceci est en fait caractéristique d'une instabilité de Taylor-Couette [10]. Cette instabilité caractérise l'apparition de courants secondaires lorsqu'on se place à de très forts taux de cisaillement. De la même manière que pour un gel peu dense, on observe également au sein des suspensions que celle de BID-T3-Na présente une viscosité plus importante que les suspensions des montmorillonites à 0,15%.

Le comportement rhéofluidifiant du système ainsi que sa viscosité sont donc gouvernés par le 6-Cl ionène modifié.

III. Orientation des plaquettes d'argile au sein du gel

Nous avons mis en évidence dans le **Chapitre IV** une organisation des plaquettes d'argile au sein du gel au repos, selon un ordre local lamellaire caractérisé par des modulations

périodiques de l'intensité diffusée dans la région des moyens vecteurs de diffusion [11]. Le **Figure V-10** représente l'évolution du facteur de structure du gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et à 0,15% en SAz1-T3-Na entre 5000 s^{-1} et 0 s^{-1} en position tangentielle et radiale. On observe les mêmes oscillations périodiques que celles au repos lorsque l'on applique un cisaillement au système. On remarque également que la distance interparticulaire reste inchangée quel que soit le taux de cisaillement. L'organisation périodique des plaquettes au sein du gel reste donc inchangée. Ces observations sont également valables pour tous les autres systèmes étudiés par rhéo-SAXS.

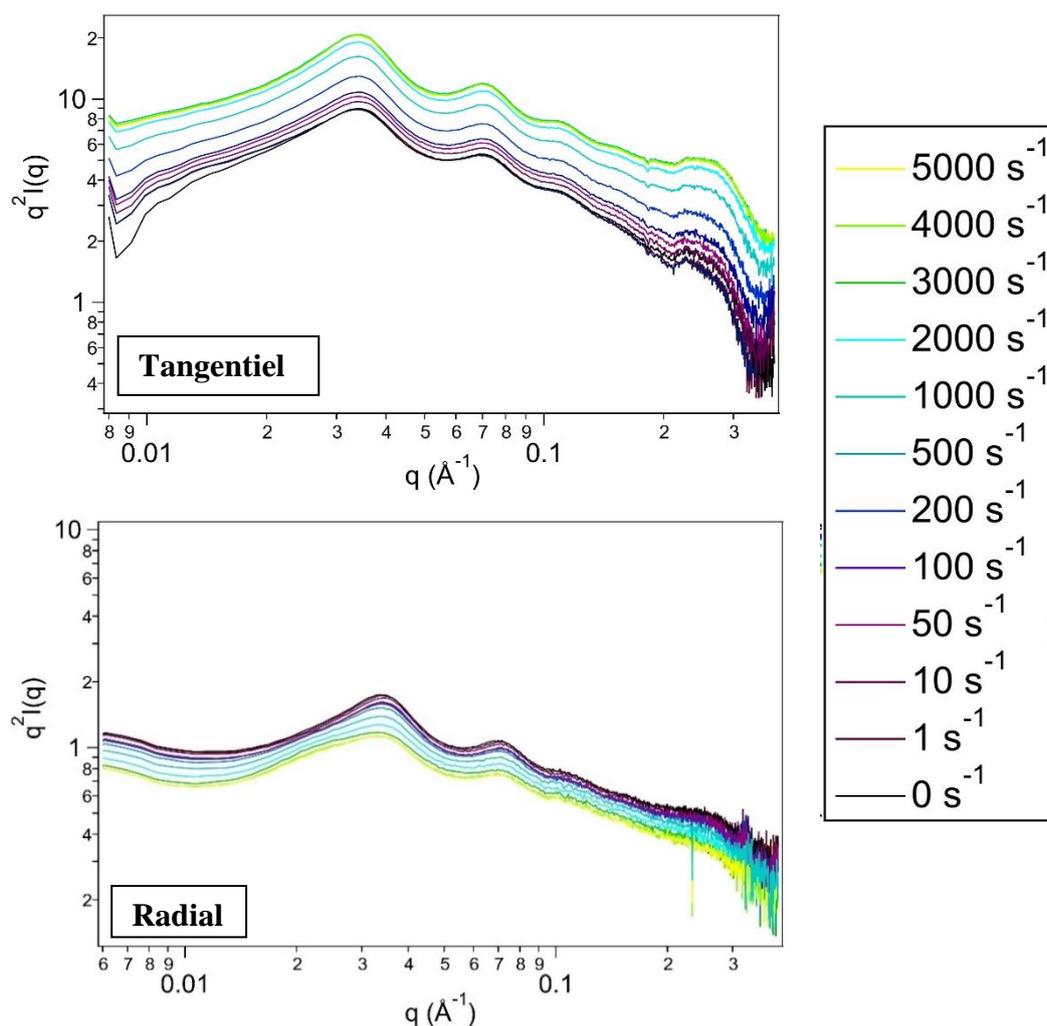


Figure V-10 : Évolution du facteur de structure en fonction du vecteur de diffusion pour un gel de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L et 0,15% en SAz1-T3-Na à différents taux de cisaillements en position tangentielle et en position radiale.

En revanche, on remarque que les pics de corrélations sont beaucoup plus larges et moins marqués en position radiale qu'en position tangentielle pour des taux de cisaillement

supérieurs à 1000 s^{-1} . On observe également l'apparition d'un épaulement supplémentaire entre $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ en position radiale pour des taux de cisaillement supérieurs à 3000 s^{-1} .

Comme les courbes de diffusion sont différentes selon que l'on se place parallèlement ou perpendiculairement aux lignes de vitesses, on peut déjà affirmer que les plaquettes d'argile sont orientées sous cisaillement. Pour quantifier cette orientation, regardons à présent l'évolution des deux ratios des paramètres anisotropes en fonction du taux de cisaillement. Pour extraire ces paramètres des variations angulaires, on prend comme valeur de vecteur de diffusion q celle du premier maximum des oscillations autour de $0,03 \text{ \AA}^{-1}$. On prend cette valeur afin d'avoir le maximum d'intensité.

La **Figure V-11** présente l'évolution de a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels à 30 g/L en 6-Cl ionène modifié et à différentes fractions volumiques en argile. On remarque tout d'abord que les deux ratios sont dépendant du taux de cisaillement à partir d'un taux de cisaillement critique de 50 s^{-1} . Le ratio a_y/a_x est constant et proche de 1 jusqu'à 50 s^{-1} puis diminue jusqu'à 4000 s^{-1} de 1 à 0,85-0,75. Ainsi, la rotation de \vec{n} dans le plan (\vec{V}, Z) selon l'axe \vec{V} se fait assez librement quelle que soit la nature de l'argile (voir **Figure V-7**). Le paramètre a_z/a_x commence également à diminuer à partir de 50 s^{-1} jusqu'à 4000 s^{-1} pour des valeurs comprises entre 0,9 et 0,6 pour les deux montmorillonites, et entre 0,6 et 0,2 dans le cas de la BId-T3-Na. La rotation du vecteur normal à la plaquette dans le plan (\vec{V}, \vec{V}) selon l'axe Z dépend donc de la nature de l'argile (voir **Figure V-6**). Pour la BId-T3-Na, a_z/a_x est proche de 0,2 pour des taux de cisaillement supérieur à 3000 s^{-1} ce qui signifie que le vecteur normal \vec{n} est très confiné selon l'axe \vec{V} et que sa rotation dans le plan (\vec{V}, \vec{V}) selon l'axe Z se fait très peu. On n'observe pas de différence d'orientation entre la SAz1-T3-Na et la SWy2-T3-Na, qui ont toutes les deux un vecteur normal moins confiné selon l'axe \vec{V} que celui de la BId-T3-Na dans le plan (\vec{V}, \vec{V}) . Ces tendances sont identiques quelle que soit la fraction volumique en argile. Ainsi, l'orientation des plaquettes est indépendante de la fraction volumique en argile à cette concentration en ionène modifié.

Si l'on fixe à présent la fraction volumique en SAz1-T3-Na à 0,15% et qu'on fait varier la concentration en ionène modifié de 20 g/L à 40 g/L , on observe le même type de comportement sur la **Figure V-12**. L'orientation se fait également à partir d'un taux de cisaillement critique à 50 s^{-1} . La rotation de \vec{n} dans le plan (\vec{V}, Z) selon l'axe \vec{V} se fait également assez librement et le vecteur normal \vec{n} est plutôt confiné dans le plan (\vec{V}, Z) . De

plus, l'orientation est indépendante de la concentration en ionène modifié dans cet intervalle. La viscosité du système augmente quant à elle fortement lorsqu'on augmente la concentration en ionène modifié dans cet intervalle. Ainsi l'orientation des plaquettes ne dépend pas de la viscosité du système. De plus, de précédentes études [12] ont montré que la proximité des particules avec ces voisins améliore l'orientation des plaquettes. Ainsi on se serait attendu à ce qu'une diminution de la distance interparticulaire, et donc une augmentation de la concentration en ionène modifié augmente le degré d'orientation, ce qui n'est pas le cas ici.

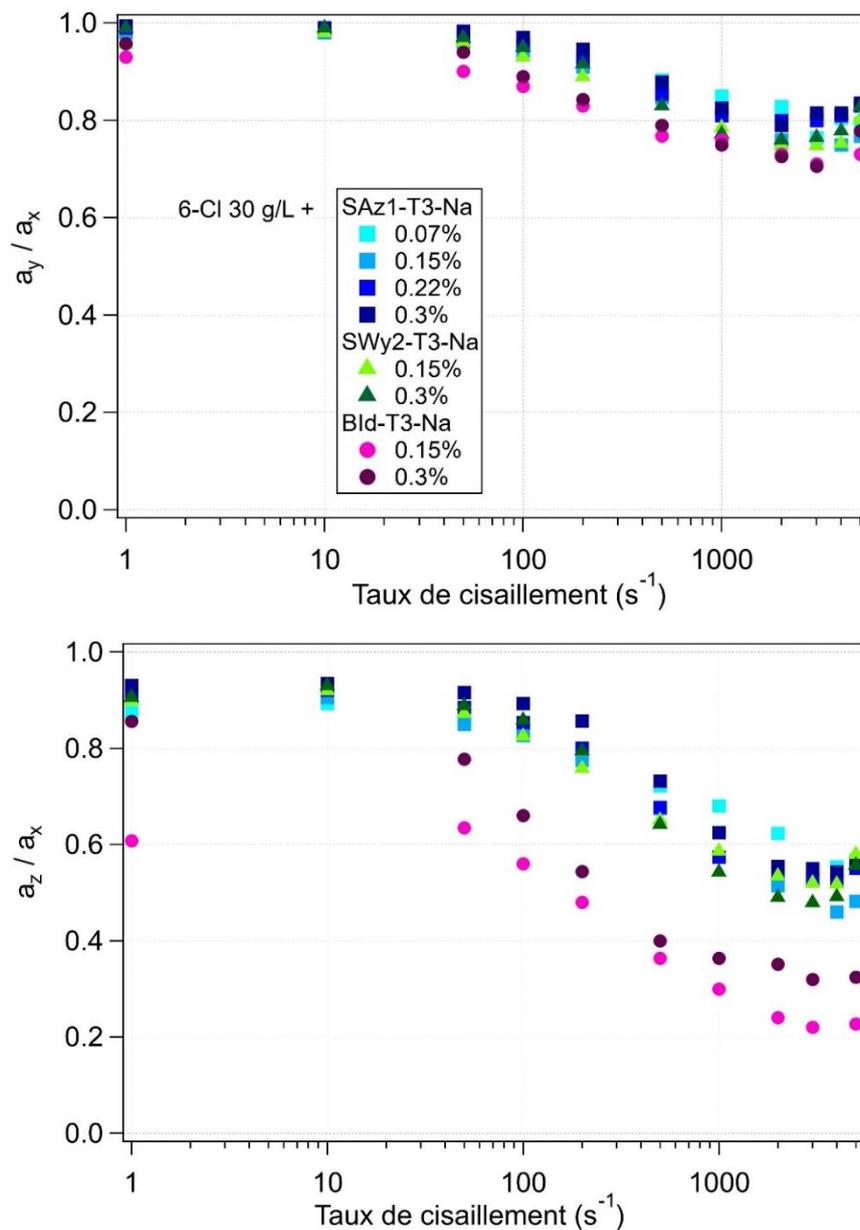


Figure V-11 : Évolution des ratios des paramètres anisotropes a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 30 g/L à différentes fractions volumiques en argile. La légende est identique aux deux figures.

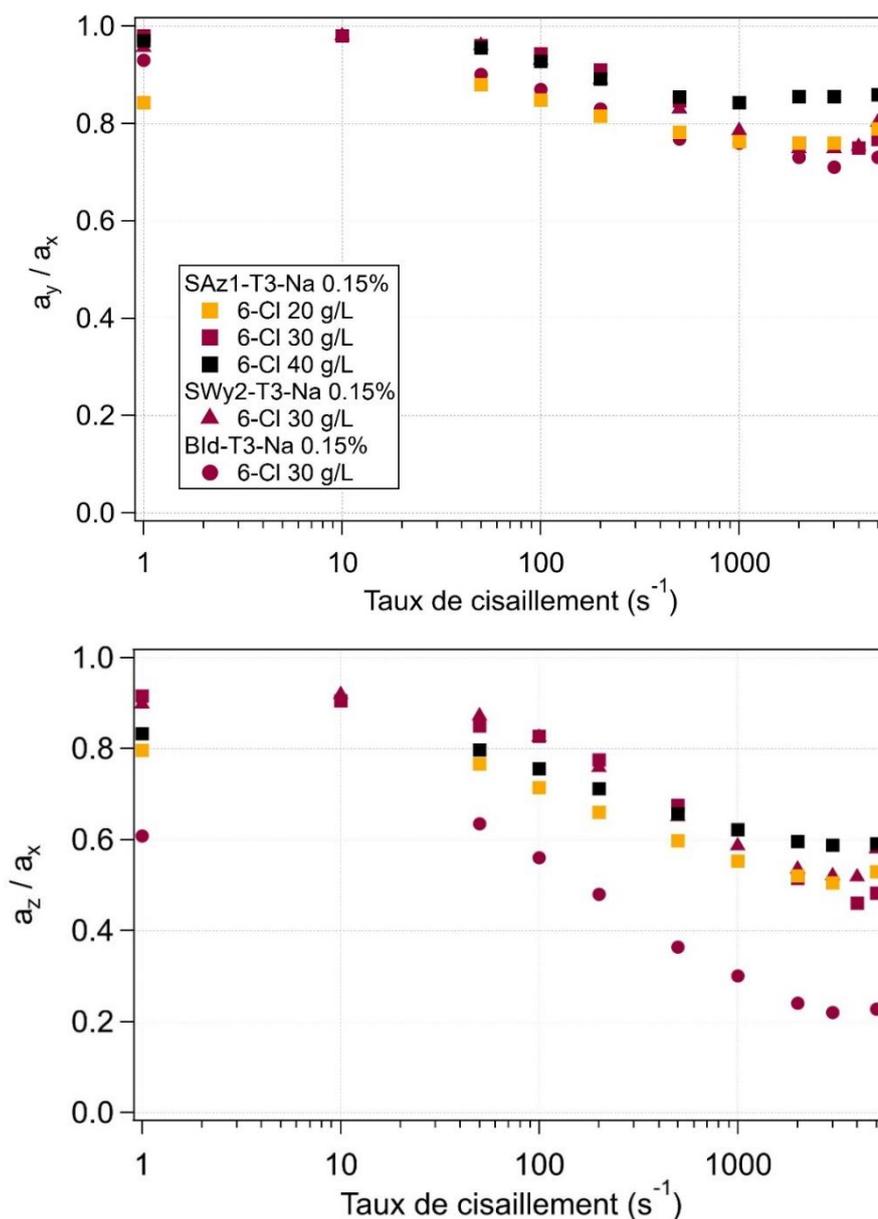


Figure V-12 : Évolution des ratios des paramètres anisotropes a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels à différentes concentrations en 6-Cl ionène modifié et à 0,15% en argile. La légende est identique aux deux figures.

La **Figure V-13** représente l'évolution des ratios des paramètres anisotropes en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L et à 0,15% en argile. Le système à 10g/L se distingue des autres concentrations en ionène modifié. En effet, lorsqu'on se trouve proche de la CGC, on n'observe plus sur la **Figure V-13** de taux de cisaillement critique à partir duquel les plaquettes s'orientent. En fait, leur orientation est indépendante du taux de cisaillement que ce soit pour a_z/a_x ou pour a_y/a_x . Nous avons vu dans la partie précédente que le gel à 10 g/L est moins rhéofluidifiant que ceux entre 20 g/L et 40 g/L en ionène modifié.

Ainsi, la dépendance avec le taux de cisaillement de l'orientation des plaquettes au sein du gel pourrait dépendre du comportement rhéofluidifiant du gel.

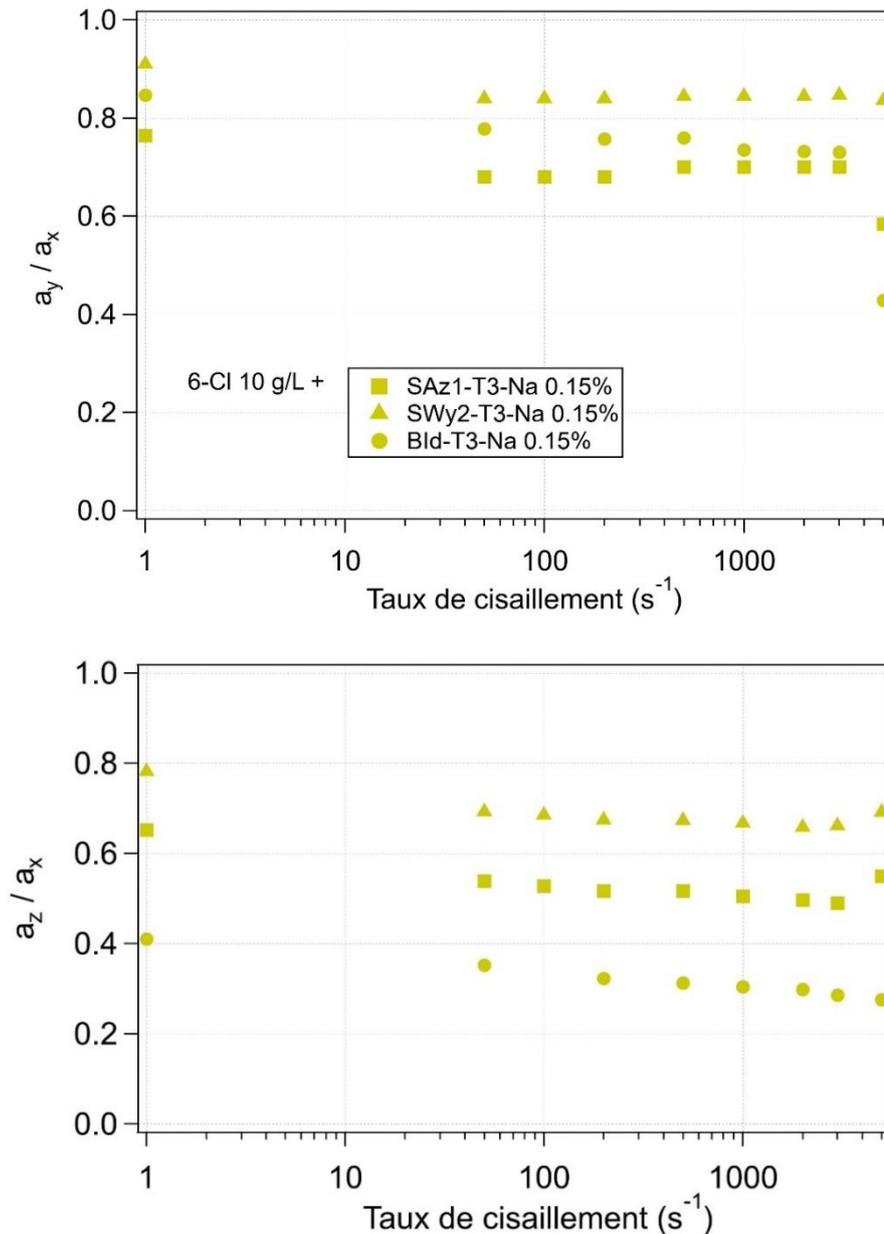


Figure V-13 : Évolution des ratios des paramètres anisotropes a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L et à 0,15% en argile. La légende est identique aux deux figures.

On observe également à présent une différence entre la SAz1-T3-Na et la SWy2-T3-Na. En effet, la SWy2-T3-Na est la moins orientée des trois argiles avec des ratios a_y/a_x et a_z/a_x les plus élevés. La BId-T3-Na reste toujours la plaquette avec le vecteur normal le plus confiné selon l'axe \vec{V} dans le plan (\vec{V}, \vec{V}) avec un ratio a_z/a_x le plus faible. La SAz1-T3-Na a une

orientation intermédiaire entre la SWy2-T3-Na et la BId-T3-Na avec des valeurs de a_z/a_x intermédiaires. En revanche, la rotation du vecteur normal le long de l'axe \vec{V} dans le plan (\vec{V}, Z) de la BId-T3-Na se fait plus librement que la SAz1-T3-Na, le ratio a_y/a_x de la BId étant plus élevé que celui de la SAz1. L'argile dont le vecteur normal est le plus confiné selon \vec{V} (la beidellite) donne un gel avec la viscosité la plus élevée. Un gel peu dense met ainsi d'autant plus en exergue les différences d'orientation en fonction de la nature de l'argile.

Si on compare avec le système à 10 g/L en 6-Cl ionène modifié et à 0,3% en argile, correspondant à un rapport c^+/c^- où l'on sait que les plaquettes sont agrégées au sein du gel, on remarque une différence d'orientation des plaquettes par rapport au système à 0,15% en argile (**Annexe V-1**). Les deux ratios des paramètres anisotropes sont plus élevés et l'orientation est donc bien moindre. Ainsi la présence de tactoïdes, c'est-à-dire la présence d'un empilement de plaquettes à courte distance nuit à l'orientation.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec les précédents travaux de Philippe et al. [2], [6] sur l'orientation sous cisaillement de plaquettes d'argile en suspension. En suspension, la beidellite est également la plaquette possédant le vecteur normal le plus confiné dans l'axe \vec{V} par rapport à la SAz1 et la SWy2. La SWy2 est également l'argile qui s'orientent le moins sous cisaillement. Ainsi, bien que le système soit différent avec la présence du réseau du gel de ionènes modifiés, on retrouve les mêmes tendances dans notre cas qu'en suspension.

Il semble ainsi que l'orientation des plaquettes soit sensible essentiellement à la localisation de la charge. En effet, lorsque la charge est localisée à la surface de la plaquette, le degré d'orientation est plus important. La densité de charge des argiles ne semble pas avoir d'effet, sauf pour des gels peu denses à 10g/L en ionène modifié. Dans ce cas, une densité de charge plus importante entraîne une meilleure orientation des plaquettes. Ainsi les différences selon la nature de l'argile ne se reflètent pas de la même manière dans leur capacité à s'orienter sous cisaillement que dans le degré d'organisation des plaquettes. En effet, nous avons observé dans le **Chapitre IV** que le degré d'organisation des plaquettes d'argile au sein du gel de ionènes modifiés dépend aussi bien de la localisation de la charge que de la densité de charge.

Conclusion

Ces premières études ont permis de montrer qu'il est possible d'orienter des plaquettes d'argile au sein de la matrice des gels de ionènes modifiés lorsqu'on applique un cisaillement. Le vecteur normal à la plaquette est alors essentiellement confiné dans le plan $(\overline{\nabla V}, Z)$ au cours du cisaillement.

L'orientation des plaquettes est différente selon que la concentration en ionène modifié dans le gel soit supérieure ou égale à la CGC. Pour des concentrations en ionène modifié supérieures à la CGC, cette orientation est indépendante de la fraction volumique en argile et indépendante de la concentration en ionène modifié. Ainsi la distance interparticulaire n'a pas d'effet sur l'orientation des plaquettes. Le champ orientationnel est dépendant du taux de cisaillement et présente un taux de cisaillement critique à partir duquel les plaquettes s'orientent. Les propriétés rhéofluidifiantes de ces systèmes ainsi que leurs viscosités sont gouvernées par le comportement du 6-Cl ionène modifié. Ainsi, la viscosité est décorrélée de l'orientation préférentielle des particules d'argile au sein du gel.

Lorsque la concentration en ionène modifié est égale à la CGC, les plaquettes d'argile présentent une orientation indépendante du taux de cisaillement. De plus, il semble possible de faire un lien entre viscosité des gels et orientation des plaquettes : les plaquettes dont le vecteur normal est le plus confiné selon $\overline{\nabla V}$ sont au sein du gel présentant la viscosité la plus élevée.

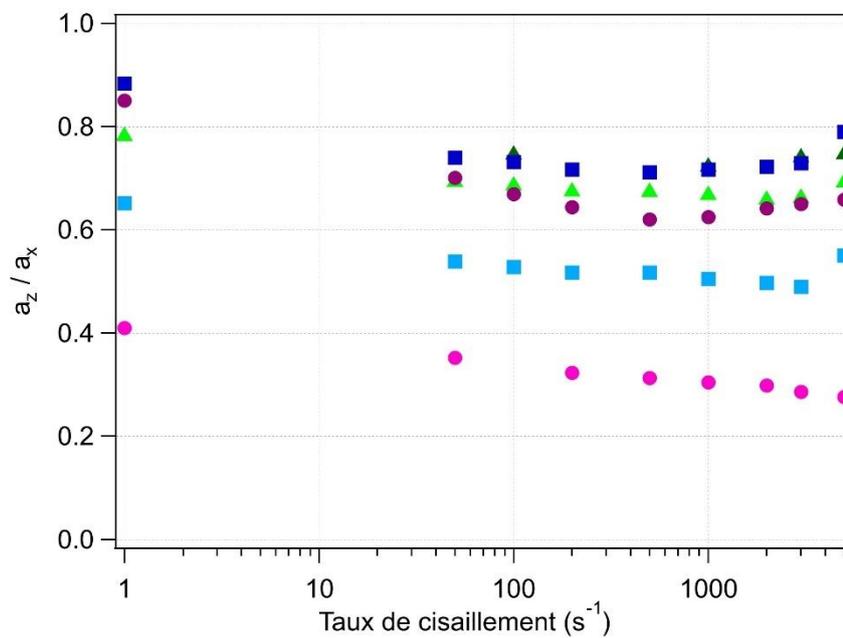
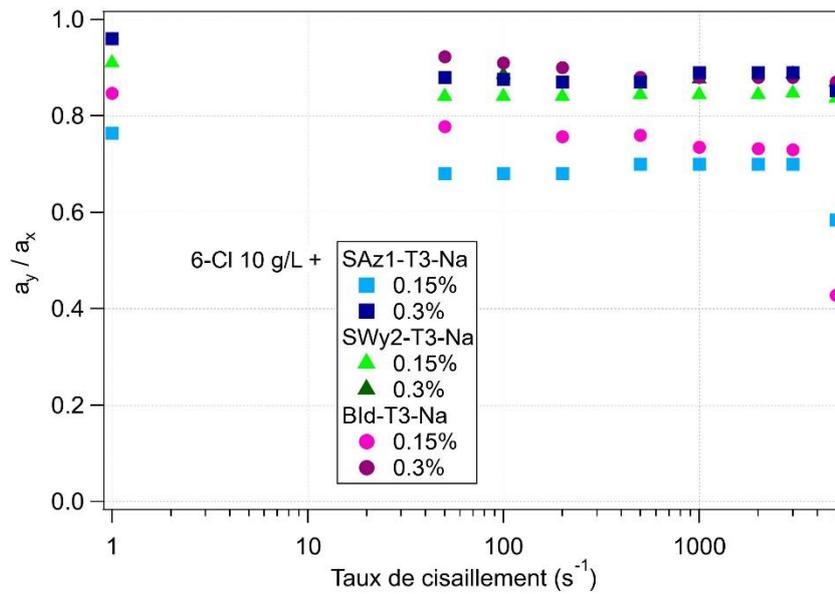
Quelle que soit la concentration en ionène modifié, l'orientation dépend essentiellement de la nature de la plaquette et plus particulièrement de la localisation de la charge. En effet, lorsque la charge est localisée à la surface de la plaquette, les plaquettes d'argile ont leur vecteur normal plus confiné selon l'axe $\overline{\nabla V}$: la beidellite est plus orientée que les deux montmorillonites. En revanche les différences au niveau de la densité de charge ne sont visibles que pour des concentrations en ionène modifié proche de la CGC, soit pour un réseau de gel peu dense. Dans ce cas, l'argile possédant la densité de charge la plus élevée s'oriente plus que l'argile avec une densité de charge plus faible pour une même localisation de charge.

Références

- [1] G. B. Jeffery, « The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid », *Proc. R. Soc. Lond. A.*, p. 161-179, 1922.
- [2] A.-M. Philippe, « Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques : Cas des argiles naturelles », Université de Lorraine, 2013.
- [3] I. Bihannic *et al.*, « Orientational Order of Colloidal Disk-Shaped Particles under Shear-Flow Conditions: a Rheological–Small-Angle X-ray Scattering Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n° 49, p. 16347-16355, déc. 2010, doi: 10.1021/jp105714v.
- [4] C. Baravian *et al.*, « An effective geometrical approach to the structure of colloidal suspensions of very anisometric particles », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 90, n° 3, p. 36005, mai 2010, doi: 10.1209/0295-5075/90/36005.
- [5] L. J. Michot *et al.*, « Sol-Gel and Isotropic/Nematic Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Nontronite Clay. Influence of Particle Anisotropy. 2. Gel Structure and Mechanical Properties », *Langmuir*, vol. 25, n° 1, p. 127-139, janv. 2009, doi: 10.1021/la801894a.
- [6] A. M. Philippe *et al.*, « Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disc-like clay suspensions », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, n° 19, p. 194112, avr. 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/19/194112.
- [7] M. Á. Vigilato, M. Horn, V. C. A. Martins, et A. M. de G. Plepis, « RHEOLOGICAL STUDY OF GELS BASED ON CHITOSAN AND CARBON NANOTUBES », *Braz. J. Therm. Anal.*, vol. 4, n° 1-2, p. 35, juin 2015, doi: 10.18362/bjta.v4.i1-2.59.
- [8] M. N. A. Rahman et A. A. Doolaanea, « Rheological Characterization of Different Gelling Polymers for Dental Gel Formulation », *J Pharm Sci*, vol. 9, p. 8, 2017.
- [9] V. Kumbár, Š. Nedomová, R. Pytel, L. Kilián, et J. Buchar, « Study of rheology and friction factor of natural food hydrocolloid gels », *Potravinarstvo*, vol. 11, n° 1, p. 203-209, avr. 2017, doi: 10.5219/735.
- [10] A. M. Philippe, C. Baravian, M. Jenny, F. Meneau, et L. J. Michot, « Taylor-Couette Instability in Anisotropic Clay Suspensions Measured Using Small-Angle X-ray Scattering », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 25, p. 254501, juin 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.254501.
- [11] C. Hotton *et al.*, « Organisation of clay nanoplatelets in a polyelectrolyte-based hydrogel », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 604, p. 358-367, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.07.010.
- [12] D. Berry et W. Russel, « The rheology of dilute suspensions of slender rods in weak flows. *Journal of Fluid Mechanics* », vol. 180, p. 475-494, 1987, doi: 10.1017/S0022112087001915.
- [13] T. Munteanu *et al.*, « The Effect of Clay Type on the Physicochemical Properties of New Hydrogel Clay Nanocomposites », in *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, M. Zoveidavianpoor, Éd. InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.74478.
- [14] S. Samimi Gharaie, S. Dabiri, et M. Akbari, « Smart Shear-Thinning Hydrogels as Injectable Drug Delivery Systems », *Polymers*, vol. 10, n° 12, p. 1317, nov. 2018, doi: 10.3390/polym10121317.
- [15] E. Paineau *et al.*, « Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 48, p. 15858-15869, déc. 2009, doi: 10.1021/jp908326y.

Annexes

Annexe V-1. Évolution des ratios des paramètres anisotropes a_y/a_x et a_z/a_x en fonction du taux de cisaillement pour des gels de 6-Cl ionène modifié à 10 g/L et à 0,15% et à 0,3% en argile. La légende est identique pour les deux figures.



Chapitre VI

Dynamique de l'eau au sein des gels suivie par relaxométrie RMN du ^1H

Chapitre 6 : Dynamique de l'eau au sein des gels suivie par relaxométrie RMN du ^1H

Liste des figures	198
Liste des tableaux	199
I. Conditions expérimentales	200
II. Etude de la relaxation des protons au sein du gel de ionènes modifiés et des différentes suspensions d'argile	202
II.1. Etude de la relaxation des protons au sein du gel de ionènes modifiés.....	203
II.2. Dynamique de l'eau au sein des différentes suspensions d'argile.....	204
III. Etude de la relaxation des protons au sein des gels de ionènes modifiés en présence d'argile	207
III.1. Influence de la nature de l'argile.....	207
III.2. Influence de la fraction volumique en argile et de la concentration en 6-Cl ionène modifié	209
III.3. Transition sol-gel : effet en température	211
Conclusion.....	212
Références	213

Liste des figures

Figure VI-1 : Schémas représentant les séquences (A) PP et (B) NP pour un relaxomètre à champ cyclé [1].	201
Figure VI-2 : Schémas représentant la séquence inversion-recouvrement ainsi que l'évolution du signal mesuré en fonction du temps τ laissé au système pour revenir à l'équilibre.....	202
Figure VI-3 : Profil de relaxation de 10 kHz à 30 MHz du gel de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L.	203
Figure VI-4 : Schéma d'un feuillet d'argile en suspension avec la représentation de l'eau « bulk », de l'eau de surface et de l'eau pouvant se lier aux ions Fe^{3+} de bords.....	205
Figure VI-5 : Profils de dispersion de 10 kHz à 30 MHz de suspensions d'argile de SWy2-T3-Na, de SAz1-T3-Na et de BId-T3-Na à différentes fractions volumiques.....	206
Figure VI-6 : (A) Profil de relaxation de 10 kHz à 30 MHz des gels de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec 0.15% de SAz1-T3-Na (symbole carré jaune), SWy2-T3-Na (symbole triangle vert) et BId-T3-Na (symbole rond bleu). (B) Mêmes profils de relaxation multipliés par un facteur arbitraire (0,64 pour le profil de relaxation avec la SAz1-T3-Na, 0,74 pour le profil de relaxation avec la SWy2-T3-Na, 1 pour le profil de relaxation avec la BId-T3-Na).....	208
Figure VI-7 : Profils de dispersion de 10 kHz à 30 MHz des gels de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec différentes fractions volumiques de SAz1-T3-Na, de SWy2-T3-Na et de BId-T3-Na.	209
Figure VI-8 : Profils de relaxation de 10 kHz à 30 MHz des gels de 6-Cl ionène modifié à différentes concentrations en 6-Cl avec 0,15% de (A) SAz1-T3-Na, (B) BId-T3-Na et (C) SWy2-T3-Na.	210

Figure VI-9 : (A) Profil de relaxation de 10 kHz à 30 MHz à différentes températures des gels de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec la SAz1-T3-Na à 0,3%. (B) Evolution de la relaxation en fonction de l'inverse de la température pour le 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec la SAz1-T3-Na à 0,3%. 211

Liste des tableaux

Tableau VI-1 : Valeurs de la densité surfacique en ions Fe^{3+} pour la SWy2-T3-Na, la SAz1-T3-Na et la BId-T3-Na. 207

La relaxométrie RMN ^1H permet de caractériser la dynamique de l'eau au sein de nos systèmes. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à ces systèmes, les spins nucléaires du ^1H sont perturbés hors de leur état d'équilibre. Leur retour à l'état d'équilibre se fait par relaxation de l'aimantation nucléaire. La relaxométrie s'intéresse ainsi à la mesure de cette relaxation trouvant son origine dans les mouvements diffusifs de rotation et de translation des protons de l'eau. Dans notre cas, l'étude de la dynamique de l'eau au sein des gels de ionènes modifiés contenant des plaquettes d'argile peut nous renseigner sur les interactions entre les molécules d'eau et l'argile, et entre les molécules d'eau et le ionène modifié. Ainsi, elle nous renseigne indirectement sur les interactions entre les plaquettes d'argile et le ionène modifié.

I. Conditions expérimentales

Les échantillons sont placés dans des tubes en verre de 10 mm de diamètre et de 38 mm de hauteur fermés par des bouchons en silicones pour limiter les problèmes d'évaporation et de condensation. Toutes les mesures ont été faites à $31,8^\circ\text{C}$. Les mesures ont été réalisées sur plusieurs appareils : le Spinmaster 2000 Duo de Stelar®, le Minispec de Bruker®, le NMReady-60e de Nanalysis® et le Bruker® AVANCE III 300 MHz.

Le Spinmaster 2000 Duo de Stelar® est un relaxomètre à champ cyclé mesurant des vitesses de relaxation R_1 sur une gamme de fréquences du ^1H de 10 kHz à 30 MHz. L'inverse de la vitesse de relaxation est défini comme le temps de relaxation longitudinale T_1 . Pour les plus faibles fréquences de 10 kHz à 10 MHz, les mesures de R_1 sont faites en polarisant l'échantillon au préalable au cours d'une séquence PP (pré-polarisé). La pré-polarisation de l'échantillon est nécessaire dans cette gamme de fréquence car l'aimantation est trop faible pour conduire à un signal mesurable. Pour les plus grandes fréquences de 10 MHz à 30 MHz, une séquence NP (non-polarisé) est utilisée. Les séquences PP et NP pour un relaxomètre à champ cyclé sont schématisées **Figure VI-1**.

La séquence PP consiste à polariser l'échantillon dans un champ de polarisation B_{pol} pendant un temps t_{pol} de l'ordre de cinq fois T_1 . Ensuite, le champ est rapidement basculé dans le champ de relaxation B_{relax} . L'aimantation relaxe vers sa valeur d'équilibre à la vitesse de relaxation R_1 . Le système est placé dans ce champ pendant une durée τ variable. Puis, un champ

d'acquisition $B_{\text{acquisition}}$ est imposé à l'échantillon. Une impulsion de 90° permet de basculer l'aimantation dans le plan transverse et de mesurer le signal dans ce champ. La séquence NP est similaire à la séquence PP à la différence qu'il n'y a pas de pré-polarisation de l'échantillon. Le système est directement placé dans le champ B_{relax} . La suite de la séquence est identique à la précédente.

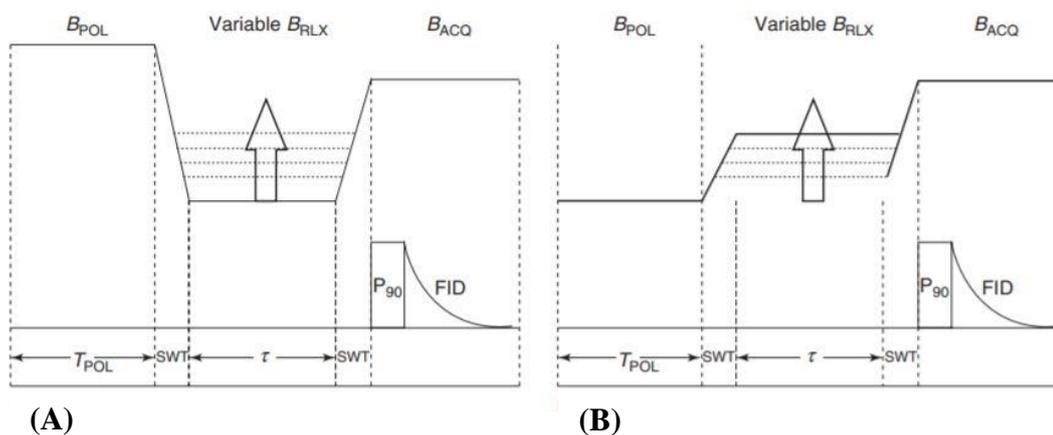


Figure VI-1 : Schémas représentant les séquences (A) PP et (B) NP pour un relaxomètre à champ cyclé [1].

Pour chaque fréquence, on obtient ainsi la courbe d'aimantation, c'est-à-dire l'évolution du signal mesuré en fonction du temps τ laissé au système pour revenir à l'équilibre. L'ajustement de la courbe d'aimantation longitudinale à l'aide d'une exponentielle donne la valeur du T_1 pour chaque fréquence. L'évolution du $R_1 = 1/T_1$ en fonction de la fréquence constitue le profil de relaxation.

Afin de connaître l'ordre de grandeur du T_1 avant les mesures sur le Spinmaster 2000 Duo de Stelar®, nous avons effectué des mesures sur un relaxomètre à champs fixe. Avec le Minispec de Bruker®, les courbes d'aimantation sont mesurées à 20 MHz à partir d'une séquence d'inversion-recouvrement. Cette séquence est représentée sur la **Figure VI-2**. L'inversion-recouvrement consiste tout d'abord à inverser l'aimantation à l'aide d'une impulsion de 180° . Ensuite, on laisse le système revenir à l'équilibre pendant un temps de récupération τ compris entre 0 et 5 fois T_1 . L'aimantation est rebasculée de 90° pour la lecture du signal mesuré.

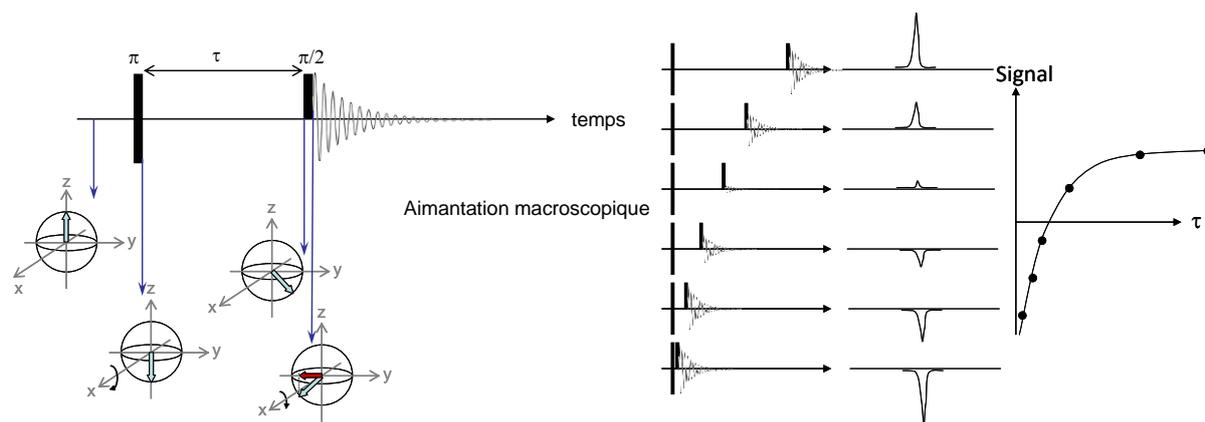


Figure VI-2 : Schémas représentant la séquence inversion-recouvrement ainsi que l'évolution du signal mesuré en fonction du temps τ laissé au système pour revenir à l'équilibre.

Afin d'ajouter des points aux profils de relaxation, nous avons effectué des mesures sur le NMReady-60e et le Bruker® AVANCE III 300 MHz. Avec ces appareils, les mesures de T_1 sont également réalisées par une séquence inversion-recouvrement avec des fréquences respectives de 60 MHz et de 300 MHz. En revanche, avec le NMReady-60e les mesures sont faites sans cyclage de phase. De plus, les échantillons sont thermostatés une dizaine de minutes dans un bain, l'appareil ne permettant pas une mise à température contrairement aux autres appareils utilisés dans cette étude. Quelle que soit la technique, la valeur de T_1 à une fréquence donnée est obtenue par l'ajustement de la courbe d'aimantation longitudinale à l'aide d'une exponentielle.

II. Etude de la relaxation des protons au sein du gel de ionènes modifiés et des différentes suspensions d'argile

Avant d'étudier les gels avec argiles, il est important de connaître les profils de relaxation du gel de 6-Cl ionène modifié sans argile et des différentes suspensions d'argile utilisées sans ionène modifié.

II.1. Etude de la relaxation des protons au sein du gel de ionènes modifiés

Dans le cas du gel de 6-Cl ionène modifié, la courbe d'aimantation longitudinale est modélisée par une mono-exponentielle. On extrait donc une seule valeur de T_1 pour chaque fréquence. Cela signifie qu'une seule population moyenne de protons est observée. Tous les protons correspondent aux protons de l'eau, les protons du 6-Cl ionène modifié relaxent trop vite dans notre cas pour être sondés.

Pour des systèmes polymères, la relaxation longitudinale peut être modélisée par des processus de diffusion-rotation de molécules d'eau dans le volume (« bulk ») et par la contribution d'interactions eau-polymère survenant à l'interface avec la chaîne de polymère. La relaxation induite par le « bulk » est indépendante de la fréquence dans la gamme sondée et seule la relaxation de l'eau due aux interactions entre les molécules d'eau et le polymère entraîne une dépendance en fréquence. Des modèles considérant l'eau comme une phase unique contrainte topologiquement par les interactions avec le polymère ont été également développés [2]. L'ajustement du profil de relaxation se fait le plus couramment dans la littérature selon une loi de puissance $R_1(\omega) \sim \omega^{-\alpha}$ pour décrire des systèmes polymères et des gels, en particulier dans le cas de polymères fondus [2] [3].

Sur la **Figure VI-3**, on peut voir que le gel de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L possède des vitesses de relaxation très faibles entre $0,4 \text{ s}^{-1}$ et $0,33 \text{ s}^{-1}$, ce qui est légèrement supérieur à la vitesse de relaxation des protons de l'eau qui est autour de $0,3 \text{ s}^{-1}$.

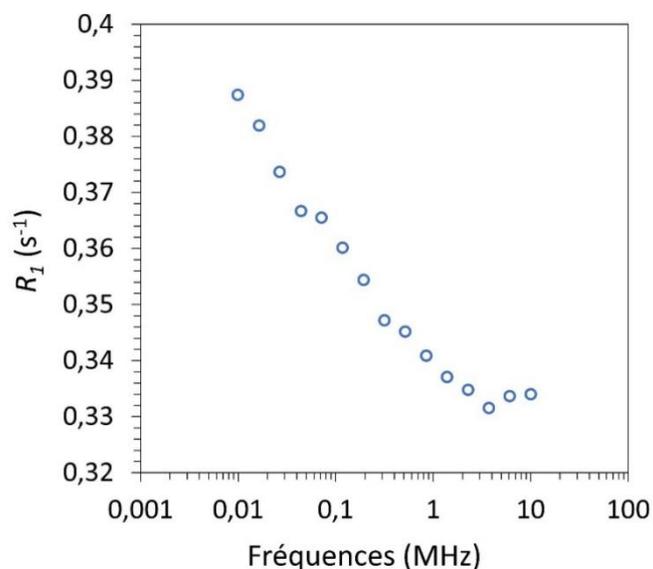


Figure VI-3 : Profil de relaxation de 10 kHz à 30 MHz du gel de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L.

De plus, la vitesse de relaxation possède une faible dépendance en fréquence, le R_1 n'est pas proportionnel à une loi de puissance avec la fréquence dans notre cas. Ainsi cette faible dépendance en fréquence indique une faible interaction entre les molécules d'eau et les chaînes de ionène modifié, en particulier avec les sites chargés. En effet, plus le site chargé est accessible à l'eau et plus la relaxation devrait être efficace. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les sites chargés N^+ participent aux mécanismes de gélification à travers des interactions cations- π , interagissant ainsi peu avec l'eau.

II.2. Dynamique de l'eau au sein des différentes suspensions d'argile

Pour toutes les suspensions d'argile et pour toutes les fréquences, la variation en fonction du temps de l'aimantation longitudinale est également modélisée par une mono-exponentielle. De la même manière, on extrait une seule valeur de T_1 pour chaque fréquence. Cela signifie qu'une seule population moyenne de protons est observée correspondant également aux protons de l'eau. La présence d'une seule population implique qu'il y ait un échange biphasique rapide entre les populations de spins de surface et de volume. Dans le cas d'un échange biphasique rapide, la vitesse de relaxation longitudinale R_1 est la combinaison linéaire des vitesses de relaxation de l'eau de volume (« bulk ») et de l'eau de surface selon les équations de Bloch et McConnell [4]. La vitesse de relaxation de l'eau dans le volume est liée aux processus de relaxation induits par les mécanismes de diffusion-rotation des molécules d'eau dans le « bulk ». Cette relaxation est indépendante de la fréquence dans la gamme de fréquence étudiée et seule la relaxation de l'eau à la surface des particules entraîne une dépendance en fréquence.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés dans la littérature afin de décrire la dynamique de l'eau au sein de suspensions d'argile. Un des systèmes se rapprochant le plus des suspensions d'argile étudiées dans cette partie est une suspension de céladonite, une phyllosilicate appartenant à la famille des micas dioctaédriques [5]. Dans ce cas, il a été montré que l'eau diffuse probablement par saut sur la surface des plaquettes, avec une interaction possible avec les sites paramagnétiques, puis s'échappe dans le « bulk » [5]. La céladonite contient des ions Fe^{3+} dans la couche octaédrique. La relaxation de l'eau à la surface des plaquettes est alors induite par la modulation des interactions dipolaires entre les spins électroniques des ions Fe^{3+} présent au sein de cette couche et de l'eau en surface. Comme la couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques, les molécules d'eau en

surface sont en deuxième voisins de l'ion. En revanche les ions Fe^{3+} présent en bordure du feuillet sont directement accessibles aux molécules d'eau. Leur présence induit alors un processus de relaxation paramagnétique supplémentaire. Il s'agit de la relaxation correspondant aux molécules d'eau dont l'oxygène se lie aux ions Fe^{3+} sur les bords de la plaquette d'argile. Seuls les ions Fe^{3+} sont pris en compte dans ce cas car ils sont largement majoritaires par rapport aux ions Fe^{2+} . La **Figure VI-4** schématise l'eau « bulk », l'eau de surface ainsi que les molécules d'eau pouvant se lier aux ions ferriques de bords d'un feuillet en suspension.

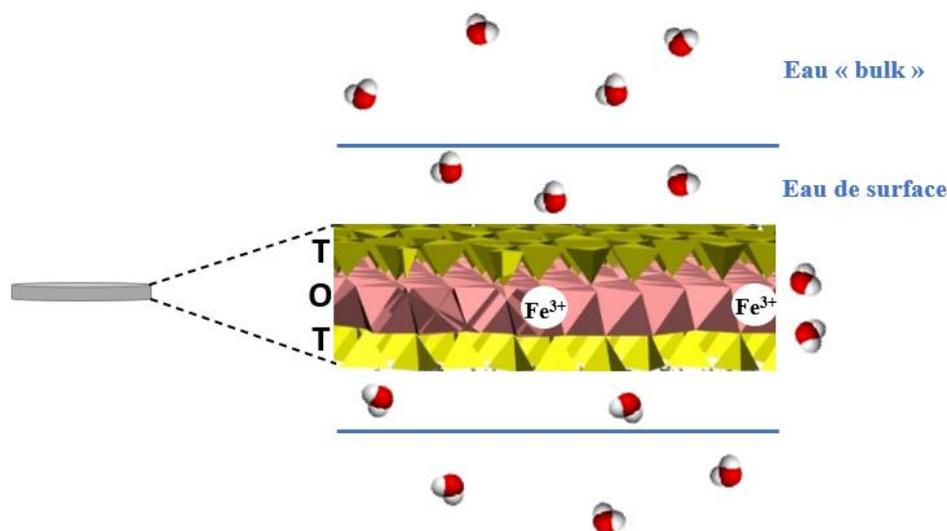


Figure VI-4 : Schéma d'un feuillet d'argile en suspension avec la représentation de l'eau « bulk », de l'eau de surface et de l'eau pouvant se lier aux ions Fe^{3+} de bords.

La BId, la SWy2 et la SAz1 possèdent également des ions Fe^{3+} dans la couche octaédrique, également largement majoritaires par rapport aux ions Fe^{2+} (voir **Tableau II-4 Chapitre II**). Par similitude avec ce système, on peut supposer que l'on retrouve les mêmes sources de relaxation au sein des suspensions d'argile étudiées.

Les profils de dispersions R_1/ϕ en fonction de la fréquence sont tracés sur la **Figure VI-5** pour chaque suspension d'argile étudiée, ϕ étant la fraction volumique en argile. Les vitesses de relaxation sont bien plus élevées que précédemment avec le gel de ionènes modifiés et sont comprises entre 1 s^{-1} et 6 s^{-1} , donc avec des relaxivités R_1/ϕ entre 500 s^{-1} et 1500 s^{-1} comme on peut le voir sur la **Figure VI-5**. On constate que chaque argile possède un profil de dispersion singulier.

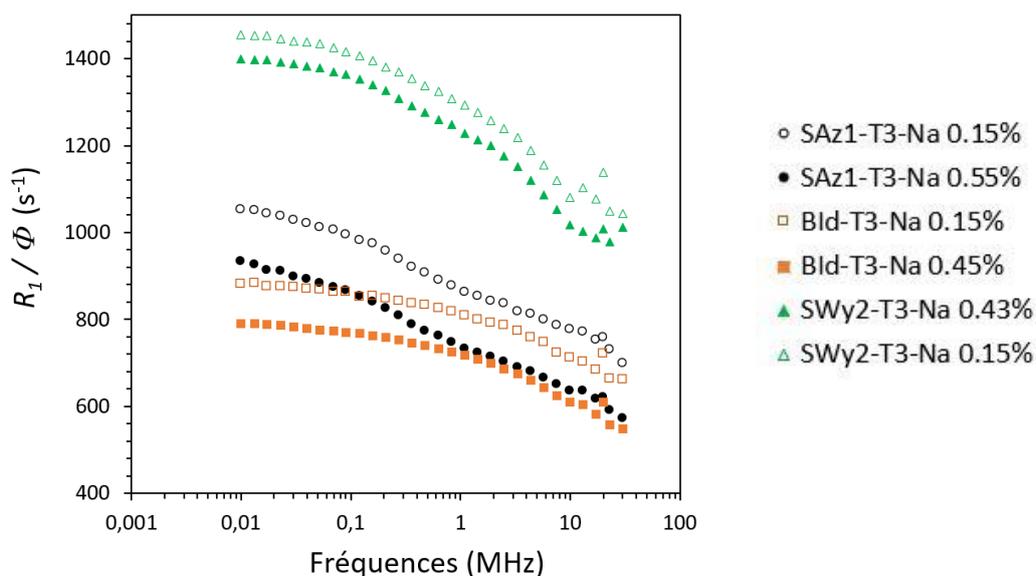


Figure VI-5 : Profils de dispersion de 10 kHz à 30 MHz de suspensions d'argile de SWy2-T3-Na, de SAz1-T3-Na et de BId-T3-Na à différentes fractions volumiques.

Normaliser la vitesse de relaxation par la fraction volumique permet de s'affranchir de l'impact de la fraction volumique sur la relaxation longitudinale. En effet, la relaxation augmente avec la fraction volumique en argile puisque lorsque l'on augmente la fraction volumique, on augmente dans le même temps la quantité totale d'interface.

Cependant, dans notre cas, on observe que la relaxivité n'est pas complètement indépendante de ϕ et qu'elle diminue lorsqu'on augmente la fraction volumique en argile. Il est difficile de donner une explication à cette évolution. On pourrait penser à une délamination imparfaite des plaquettes au sein du gel. Hors on sait d'après la littérature que ce n'est pas le cas, étant donné qu'aucun pic autour de $0,3 \text{ \AA}^{-1}$, caractéristique de la présence de tactoïde, n'a été observé pour ces suspensions à ces fractions volumiques en SAXS [6]. De plus la dépendance de l'intensité diffusée pour ces suspensions suit une évolution en q^{-2} , caractéristique de suspensions délaminées. Les suspensions d'argile se trouvent dans un régime isotrope à 0,15% alors qu'à partir de 0,45%-0,5%, elles se trouvent dans un régime intermédiaire entre la phase isotrope et la phase nématique caractérisé par un ordre positionnel moyen des plaquettes d'argile [6]. Néanmoins, cette différence de phase ne devrait pas avoir d'impact sur les processus de relaxation.

On remarque que la relaxivité R_1/ϕ augmente dans l'ordre : BId-T3-Na < SAz1-T3-Na < SWy2-T3-Na. Cette tendance provient de la présence d'ions ferriques, source de relaxation du fait de leur paramagnétisme. Les densités surfaciques en ions ferriques sont reportées dans

le **Tableau VI-1**. Plus la smectite a une concentration en fer importante et plus la relaxivité est importante, ce qui est observé ici.

	SAz1-T3	SWy2-T3	BId-T3
Densité surfacique en ions Fe^{3+} (m^{-2})	$3.65 \cdot 10^{-23}$	$9.03 \cdot 10^{-23}$	$2.36 \cdot 10^{-23}$

Tableau VI-1 : Valeurs de la densité surfacique en ions Fe^{3+} pour la SWy2-T3-Na, la SAz1-T3-Na et la BId-T3-Na.

III. Etude de la relaxation des protons au sein des gels de ionènes modifiés en présence d'argile

III.1. Influence de la nature de l'argile

Pour tous les échantillons et pour toutes les fréquences, la variation en fonction du temps de l'aimantation longitudinale est également modélisée par une mono-exponentielle. On extrait donc une seule valeur de T_1 pour chaque fréquence. Cela signifie qu'une seule population moyenne de protons de l'eau est observée et qu'on est également dans un échange biphasique rapide.

Si les profils de relaxation de chaque suspension d'argile sont différents, les profils deviennent très similaires lorsque celles-ci sont introduites dans les gels de 6-Cl ionène modifié, comme on peut le voir sur la **Figure VI-6**. Lorsqu'on décale les profils de relaxation au niveau du point à 10 kHz, on met en exergue la similarité des profils. Ceux avec les deux montmorillonites se superposent parfaitement tandis que celui avec la beidellite est légèrement différent.

Nous savons d'après les parties précédentes que les interactions entre l'eau et le ionène modifié participe très peu à la relaxation. Ainsi, pour les gels de ionènes modifiés avec argile, la source de relaxation des protons de l'eau provient principalement de l'interaction des molécules d'eau avec les sites paramagnétiques des ions ferriques, présent au sein des plaquettes d'argile. Le fait que les courbes de dispersion soient similaires quelle que soit l'argile

utilisée, alors que leur concentration en fer varie d'un facteur trois, confirme l'idée que le ionène modifié est adsorbé sur la plaquette. La zone encombrée par le ionène modifié pourrait concerner autant la surface basale que la surface latérale des plaquettes. L'eau à la surface reste ainsi affectée par la présence des ions ferriques non recouvert par le ionène modifié au sein du processus de relaxation.

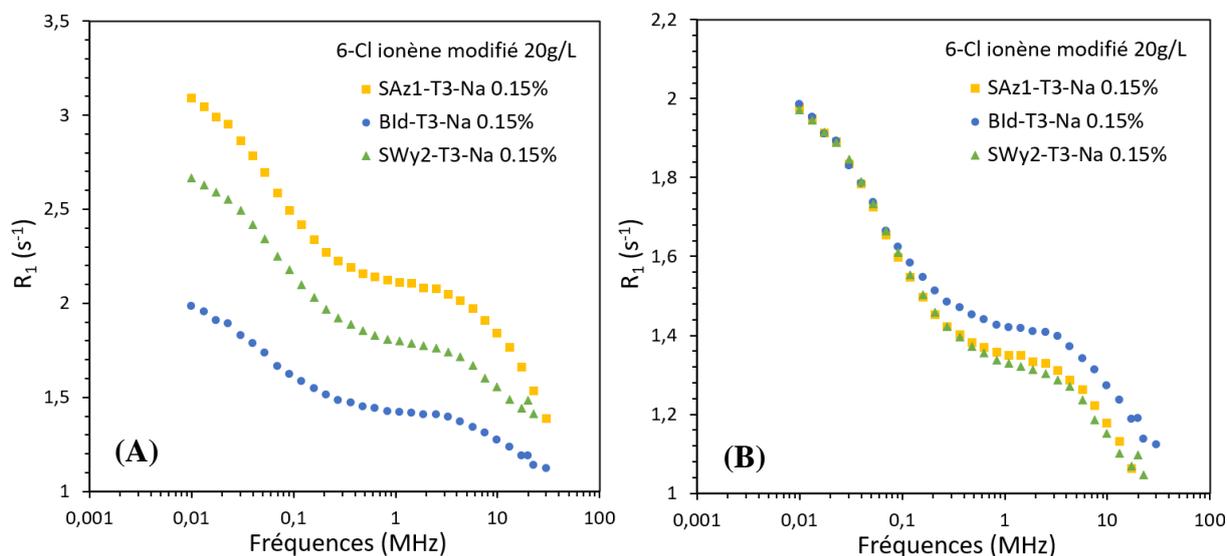


Figure VI-6 : (A) Profil de relaxation de 10 kHz à 30 MHz des gels de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec 0.15% de SAz1-T3-Na (symbole carré jaune), SWy2-T3-Na (symbole triangle vert) et BId-T3-Na (symbole rond bleu). (B) Mêmes profils de relaxation multipliés par un facteur arbitraire (0,64 pour le profil de relaxation avec la SAz1-T3-Na, 0,74 pour le profil de relaxation avec la SWy2-T3-Na, 1 pour le profil de relaxation avec la BId-T3-Na).

Sur les trois profils de relaxation de la **Figure VI-6**, on observe deux modulations distinctes à basse et à haute fréquences (soit à des temps longs et à des temps courts). On peut estimer deux fréquences caractéristiques correspondant à ces modulations à 0,03 MHz et 5 MHz. Ceci correspond à deux longueurs de diffusion caractéristiques de l'ordre de 700 nm et 50 nm. La deuxième longueur de diffusion fait penser à la distance caractéristique entre les plaquettes au sein de l'empilement et donc à un processus de diffusion qui explore l'espace entre deux plaquettes face-à-face. Pour interpréter plus précisément le profil de relaxation, il faudra modéliser les courbes expérimentales à partir de différents modèles théoriques.

L'ordre des relaxivités croissante est modifié par rapport aux suspensions d'argile tel que l'on a à présent : BId-T3-Na < SWy2-T3-Na < SAz1-T3-Na. Il n'évolue donc plus dans l'ordre de la concentration en ions Fe^{3+} qui est tel que BId-T3-Na < SAz1-T3-Na < SWy2-T3-Na. On peut supposer que la quantité d'ions ferriques non recouverte par le ionène modifié lors de son

adsorption sur les plaquettes, pourrait être différente selon la nature de l'argile. Ceci entraîne alors une concentration en ions ferrique visible pour les molécules d'eau différente. Cette hypothèse est plausible car on sait que la répartition des ions ferriques au sein des plaquettes est différente pour les deux montmorillonites : elle est très ordonnée pour la SWy2 alors qu'il existe des clusters avec une quantité importante d'ions ferriques pour la SAz1 [7].

III.2. Influence de la fraction volumique en argile et de la concentration en 6-Cl ionène modifié

Lorsqu'on fait varier la fraction volumique en argile dans le gel pour une concentration en 6-Cl ionène modifié fixée à 20 g/L, on voit d'après la **Figure VI-7** que les profils de dispersion restent tous similaires. On remarque néanmoins, que la relaxivité R_1/ϕ n'est pas complètement indépendante de ϕ de la même manière que pour les argiles en suspension. En effet, on observe également une diminution de la relaxivité lorsqu'on augmente la fraction volumique en argile. De la même manière, on pourrait penser à une délamination imparfaite des plaquettes au sein du gel, or on sait d'après les mesures en SAXS du **Chapitre IV** que ce n'est pas le cas. En effet, on n'observe pas de pic autour de $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ caractéristique de la présence de tactoïde à ces fractions volumiques en argile et à cette concentration en ionène modifié.

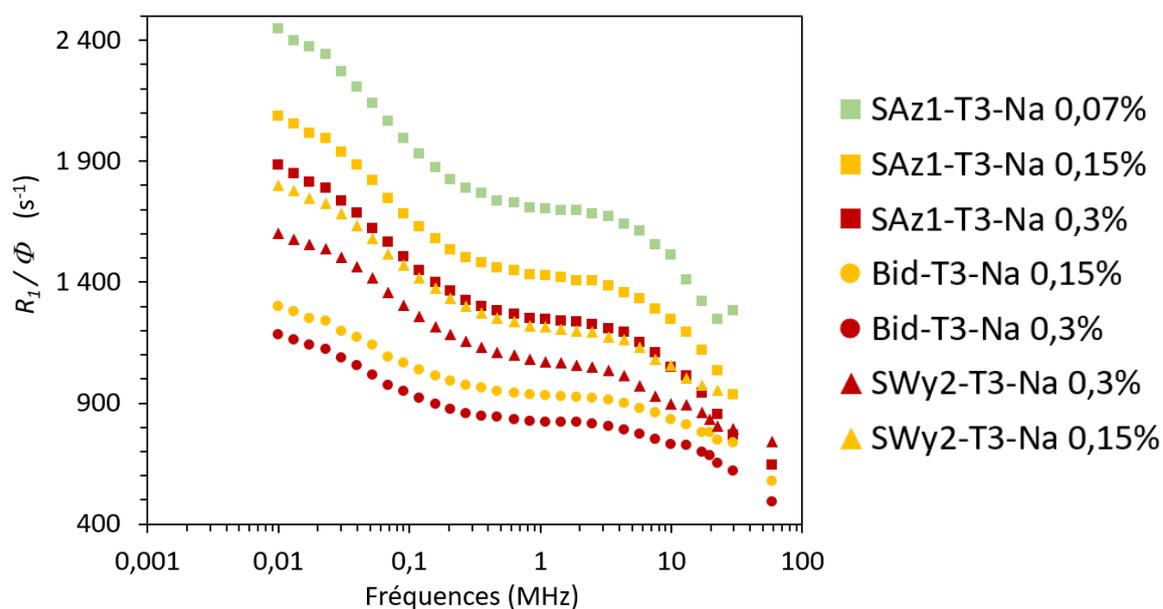


Figure VI-7 : Profils de dispersion de 10 kHz à 30 MHz des gels de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec différentes fractions volumiques de SAz1-T3-Na, de SWy2-T3-Na et de BID-T3-Na.

On trace sur la **Figure VI-8** les profils de relaxation des gels de 6-Cl ionène modifié à différentes concentrations en 6-Cl pour 0,15% en argile pour la SAz1-T3-Na, la SWy2-T3-Na et la BId-T3-Na.

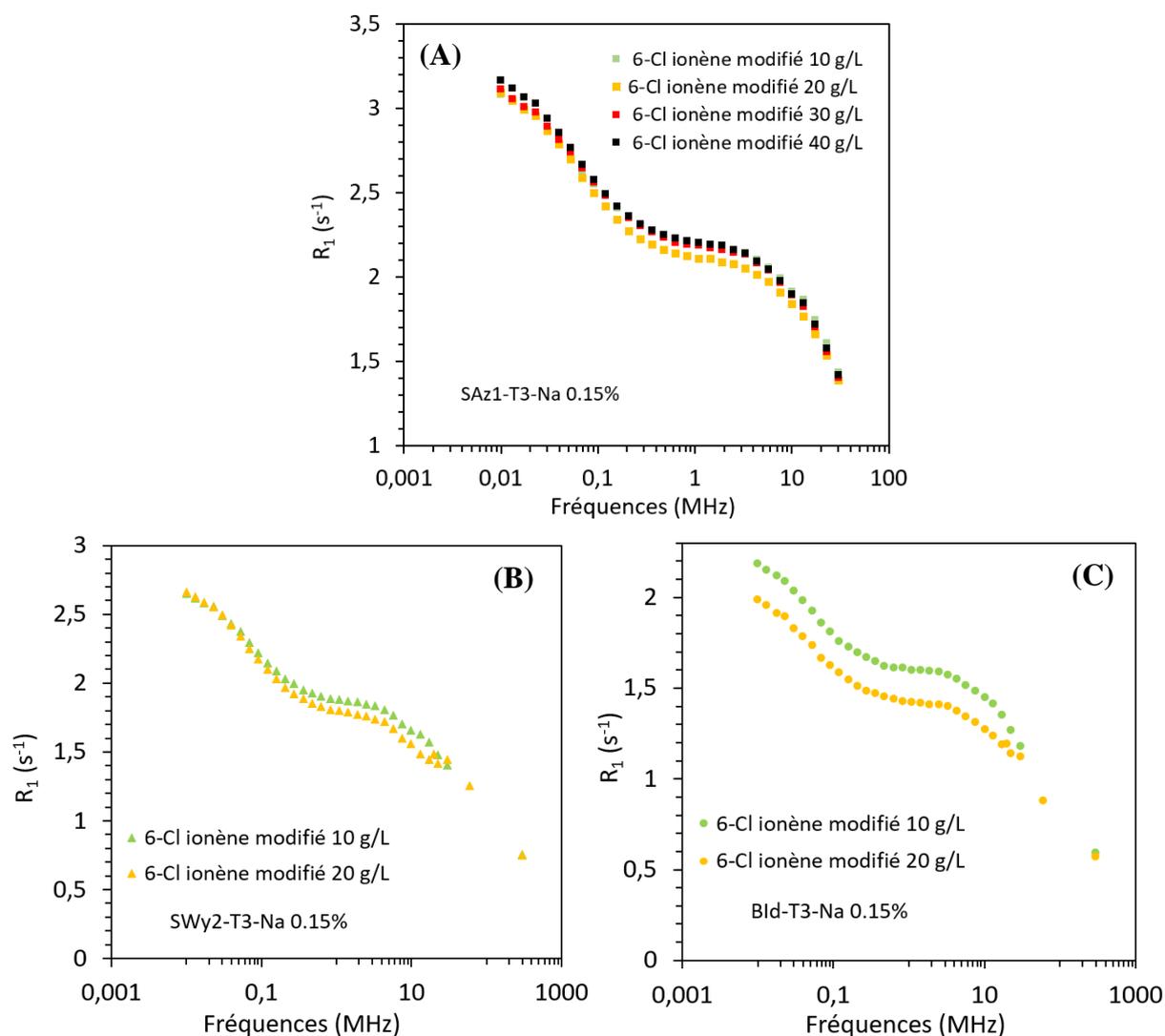


Figure VI-8 : Profils de relaxation de 10 kHz à 30 MHz des gels de 6-Cl ionène modifié à différentes concentrations en 6-Cl avec 0,15% de (A) SAz1-T3-Na, (B) BId-T3-Na et (C) SWy2-T3-Na.

Dans ce cas, on peut directement parler de relaxivité à partir des profils de relaxation car l'élément à l'origine du processus de relaxation (l'argile) est à fraction volumique constante. On observe tout d'abord que les profils de relaxation sont identiques quelle que soit la concentration en ionène modifié. On remarque que les valeurs de relaxivité sont plutôt constantes quelle que soit la concentration en ionène modifié pour la SAz1-T3-Na et pour la SWy2-T3-Na. Pour la BId, une augmentation de la concentration en ionène modifié de 10g/L

à 20g/L entraîne une légère diminution de la relaxivité. Lorsqu'on augmente la concentration en ionène modifié à une fraction volumique fixée en argile, on sait d'après le **Chapitre IV** que l'on diminue la taille de la maille du gel, ce qui diminue dans le même temps la distance inter-plaquettes. Ainsi, ces paramètres ont apparemment très peu d'influence sur la relaxivité.

III.3. Transition sol-gel : effet en température

La transition sol-gel du 6-Cl ionène modifié se fait autour de 70°C . Au-dessus de cette température le système est en solution. Lorsqu'on chauffe le système jusqu'à une température supérieure à cette température de transition, on observe qu'on diminue dans le même temps les valeurs des vitesses de relaxation R_1 du système (**Figure VI-9**). Cette tendance est ce qui est attendu pour une relaxation dominée par des processus diffusifs simple [8]. Ceci est caractéristique d'un temps d'échange du proton court entre sa localisation sur le site paramagnétique de la plaquette et le « bulk ».

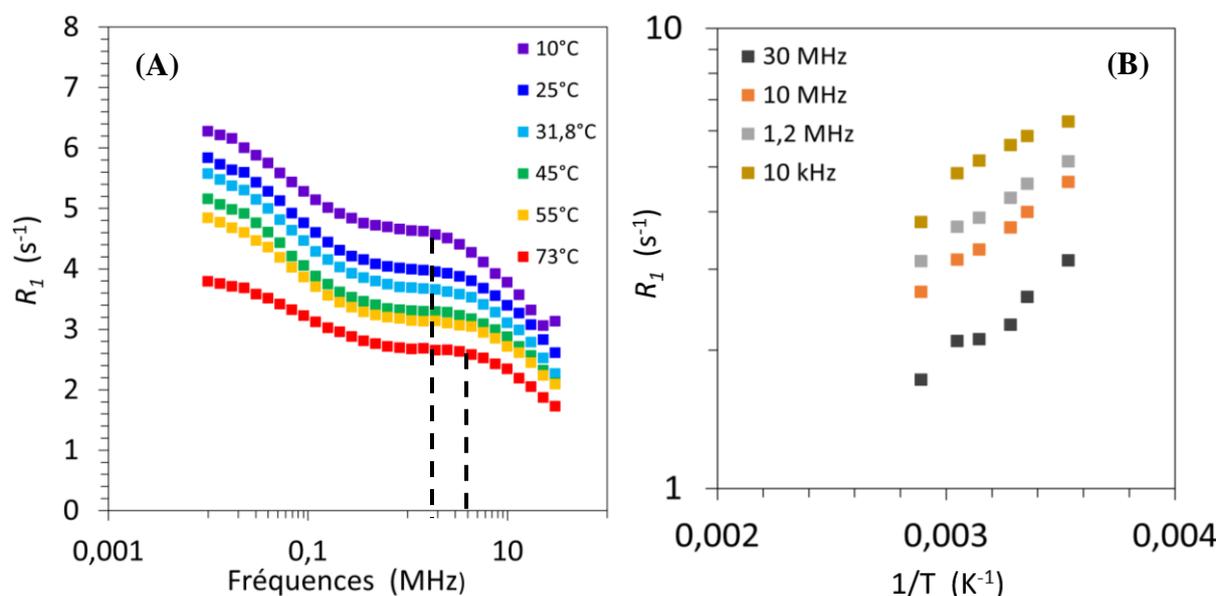


Figure VI-9 : (A) Profil de relaxation de 10 kHz à 30 MHz à différentes températures des gels de 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec la SAz1-T3-Na à 0,3%. (B) Evolution de la relaxation en fonction de l'inverse de la température pour le 6-Cl ionène modifié à 20 g/L avec la SAz1-T3-Na à 0,3%.

On peut voir également qu'il y a un décalage des modulations des vitesses de relaxation vers les hautes fréquences lorsqu'on augmente de plus en plus la température et lorsqu'on passe donc de la phase gel à la solution (indiqué par des traits verticaux **Figure VI-9**). Cela signifie que les temps caractéristiques de diffusion des molécules sont de plus en plus courts.

Conclusion

La source de relaxation des protons de l'eau au sein des gels de ionènes modifiés avec argile est due à la présence d'ions ferriques dans les plaquettes d'argile, du fait de leur paramagnétisme. Les interactions entre l'eau et le ionène modifié participe très peu à la relaxation.

L'étude de la dynamique de l'eau dans le système permet ainsi de confirmer que les plaquettes d'argile sont recouvertes par les chaînes de ionènes modifiés lorsqu'elles sont introduites dans le gel. En effet, les profils de relaxation longitudinale des suspensions des trois argiles étudiées dans cette thèse ont chacun une signature propre. Lorsque les plaquettes d'argile sont introduites dans le gel de ionènes modifiés les profils de relaxation tendent à tous se ressembler, la nature de l'argile et leurs concentrations en ions ferriques respectives n'ayant alors plus aucune influence.

Les profils de relaxation des gels de ionènes modifiés avec argile montrent deux longueurs de diffusion caractéristiques de l'ordre de 700 nm et 50 nm. La deuxième longueur de diffusion fait penser à la distance caractéristique entre les plaquettes au sein de l'empilement et donc à un processus de diffusion dans un milieu confiné entre deux plaquettes face-à-face. Pour interpréter plus précisément le profil de relaxation, il faudra modéliser les courbes expérimentales à partir de différents modèles théoriques.

Références

- [1] P. Conte et G. Alonzo, « Environmental NMR: Fast-field-cycling Relaxometry », in *eMagRes*, R. K. Harris et R. L. Wasylishen, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 1996, p. 389-398. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm1330.
- [2] L. Calucci et C. Forte, « Proton longitudinal relaxation coupling in dynamically heterogeneous soft systems », *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 55, n° 4, p. 296-323, nov. 2009, doi: 10.1016/j.pnmrs.2009.06.003.
- [3] R. Kimmich, K. Gille, N. Fatkullin, R. Seitter, S. Hafner, et M. Müller, « Field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry of thermoreversible polybutadiene networks », *J. Chem. Phys.*, vol. 107, n° 15, p. 5973-5978, oct. 1997, doi: 10.1063/1.474322.
- [4] C. Dybowski, « Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments, and Applications By Jozef Kowalewski and Lena Mäler (Stockholm University, Sweden). from the Series in Chemical Physics. Edited by J. H. Moore and N. D. Spencer. CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2006. xii + 426 pp. \$129.95. ISBN 0-7503-0964-4. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 32, p. 10630-10631, août 2006, doi: 10.1021/ja069760l.
- [5] A. Fanost *et al.*, « Green earth pigments dispersions: Water dynamics at the interfaces », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 581, p. 644-655, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.07.085.
- [6] E. Paineau *et al.*, « Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 48, p. 15858-15869, déc. 2009, doi: 10.1021/jp908326y.
- [7] D. Vantelon, E. Montarges-Pelletier, L. J. Michot, M. Pelletier, F. Thomas, et V. Briois, « Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 30, n° 1, p. 44-53, févr. 2003, doi: 10.1007/s00269-002-0286-y.
- [8] J.-P. Korb, M. W. Hodges, Th. Gobron, et R. G. Bryant, « Anomalous surface diffusion of water compared to aprotic liquids in nanopores », *Phys. Rev. E*, vol. 60, n° 3, p. 3097-3106, sept. 1999, doi: 10.1103/PhysRevE.60.3097.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons caractérisé des hydrogels formés de polyélectrolytes cationiques de type ionène et de nano-plaquettes d'argile, à partir de techniques de diffusion aux petits angles (SAXS, SANS) nous permettant de sonder la structure de nos matériaux et à partir de mesures de rhéologie nous permettant de décrire leurs comportements macroscopiques.

Dans un premier temps, nous avons décrit la structure et les propriétés rhéologiques des hydrogels de ionènes modifiés sans argile. Les ionènes modifiés sont des polyélectrolytes hydrophobes formant des gels à partir d'une concentration critique de gélification et après un traitement thermique permettant de solubiliser le système. Lors du chauffage, les régions hydrophobes se déplient permettant aux chaînes de ionènes modifiés d'interagir entre elles. Après retour à température ambiante, les chaînes s'associent par des liaisons hydrogène, des interactions d'empilement π - π et par des interactions cations (N^+)- π et anions- π avec les contre-ions, pour former le gel. Ces interactions attractives vont à l'encontre des répulsions électrostatiques entre chaînes inhérentes à la présence des groupements chargés. Ce comportement est clairement visible dans les courbes de diffusion. En effet, le pic de corrélation correspondant à la distance caractéristique de la maille du gel ne peut être complètement décrit ni par une fonction d'Ornstein Zernike caractéristique d'un polymère neutre, ni par une fonction de Lorentz caractéristique d'un polyélectrolyte. Le comportement de la chaîne de ionène modifié résulte ainsi d'un comportement intermédiaire entre celui d'un polyélectrolyte et celui d'un polymère neutre. Il est clair que les contre-ions participent aux mécanismes de gélification.

Nous avons montré qu'il existe un effet spécifique important des contre-ions sur la gélification et les propriétés des gels. Dans le cas des contre-ions halogénure, la gélification est ainsi moins efficace lorsque les contre-ions sont fortement hydratés (F^-). Cela augmente les répulsions électrostatiques entre chaînes et retarde la formation des interactions attractives à l'origine de la formation du gel. La concentration de gélification critique est ainsi plus élevée que celle avec un contre-ion halogénure plus faiblement hydraté (Cl^-). Le comportement plus hydrophile du 6-F ionène modifié par rapport au 6-Cl ionène modifié est clairement visible en solution avant la formation du gel à travers les courbes de diffusion. La tendance observée entre les contre-ions monovalents suit ainsi la série de Hofmeister.

En revanche, une fois la concentration de gélification critique atteinte, on observe une augmentation très rapide du module élastique du gel avec le contre-ion fluorure. En SAXS, on observe deux distances caractérisant le réseau du gel de 6-F, une distance plus grande que celle caractérisant le réseau du gel de 6-Cl et une distance plus petite. L'émergence de cette plus petite distance avec l'augmentation de la concentration en 6-F dans le gel pourrait expliquer l'évolution rapide du module élastique en fonction de la concentration en 6-F par rapport à celle du 6-Cl. On observe alors la présence d'un réseau sous-jacent plus dense, propre au système avec le fluorure.

Dans le cas de contre-ions divalents (SO_4^{2-}), la concentration de gélification critique est plus faible que pour les ions monovalents. De plus, le module élastique du gel est plus élevé que celui des gels avec des contre-ions monovalents aux mêmes concentrations. La présence de contre-ions divalents réduit les répulsions électrostatiques et favorise l'association des chaînes probablement par effet de pontage. En revanche, il existe une concentration critique à partir de laquelle le gel précipite, conséquence de trop forte interactions attractives. La structure du réseau du gel de 6- SO_4 semble avoir deux longueurs caractéristiques différentes. Pour mieux comprendre leur origine il serait nécessaire d'étudier la structure des solutions de 6- SO_4 à haute température par diffusion aux petits angles.

En conclusion par rapport au processus de gélification des gels de ionènes modifiés, nous comprenons maintenant que l'équilibre entre répulsions électrostatiques et interactions attractives est nécessaire pour créer des nœuds de réticulation et permettre dans le même temps de conserver des régions hydratées. Si la répulsion électrostatique est trop forte, le gel ne peut pas se former tandis que si les interactions attractives sont trop importantes, les chaînes s'effondrent sur elles-mêmes et le système précipite.

Dans un deuxième temps, nous avons introduit des plaquettes d'argile au sein de l'hydrogel de ionènes modifiés. Pour ce faire, nous avons ajouté les plaquettes d'argile à la solution de ionènes modifiés à chaud, avant la formation du gel. Lors de cet ajout, le ionène modifié semble s'adsorber sur les plaquettes. L'assemblage des plaquettes d'argile entourées de chaînes de ionènes modifiés se fait selon un ordre local lamellaire. La distance interparticulaire est alors de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Après retour à température ambiante, le gel se forme. Les plaquettes d'argile au sein du gel s'organisent toujours selon un ordre local lamellaire mais dont la distance interparticulaire est comprise cette fois entre une trentaine et une vingtaine de nanomètres. La structure des plaquettes recouvertes de ionènes

modifiés évolue ainsi avec la formation du gel : le système se dilate lors du retour à température ambiante.

Contrairement aux lois de gonflement des argiles en suspension où la distance interparticulaire diminue lorsque la fraction volumique en argile augmente, dans notre cas, cette distance au sein du gel ne dépend pas de la fraction volumique en argile. En revanche, cette distance est gouvernée par le réseau du gel physique de ionènes modifiés : lorsque la distance entre les nœuds de réticulation diminue, la distance interparticulaire diminue également.

Nous avons observé qu'il existe des conditions spécifiques pour lesquelles le degré de cette organisation était maximal. Le degré maximal d'organisation se fait toujours pour un rapport c^+/c^- , correspondant à la quantité de charge positive sur la quantité de charge négative apportée par les plaquettes d'argile, constant compris entre 14 et 17,5. De plus, le degré d'organisation des plaquettes d'argile au sein du gel dépend essentiellement de la nature de la plaquette. En effet, lorsque la charge est localisée à la surface de la plaquette (beidellite), le système est beaucoup plus structuré que lorsque la charge est localisée au centre de la plaquette (montmorillonite SWy2), pour une même densité de charge. Pour une localisation de charge au centre de la plaquette, le système est plus structuré lorsque la densité de charge est plus élevée (montmorillonite SAz1). Entre une charge localisée à la surface de la plaquette et une densité de charge plus importante, le degré d'organisation le plus important dépend du rapport c^+/c^- . Les propriétés rhéologiques des gels avec argile sont dominées par le comportement du ionène et le degré d'organisation des plaquettes n'a aucun effet sur celles-ci.

Un gel pour lequel la concentration en ionène modifié est proche de la CGC semble dévier de la tendance générale. Pour un gel avec un réseau peu dense, on retrouve à nouveau les mêmes tendances qu'en suspension, à savoir un degré d'organisation plus important avec l'argile dont la charge est localisée à la surface (beidellite). Il est également possible dans ce cas de relier le degré d'organisation des plaquettes au sein du gel avec les propriétés viscoélastiques. Plus le degré d'organisation des plaquettes est important et plus les propriétés viscoélastiques sont améliorées. La répulsion électrostatique entre plaquettes pourrait être ainsi plus importante, expliquant que l'on retrouve le même résultat qu'en suspension. Il serait nécessaire d'étudier la structure des plaquettes d'argile à des valeurs de c^+/c^- plus élevées à une concentration en ionène modifié égale à la CGC pour confirmer cette hypothèse. De plus, afin de mieux relier degré d'organisation et propriétés rhéologiques, il faudra compléter cette étude en mesurant les modules élastiques des systèmes pour chaque rapport c^+/c^- pour chaque argile.

Dans un troisième temps, nous avons étudié l'orientation sous cisaillement des plaquettes au sein du gel à l'aide d'un dispositif de rhéo-SAXS avec lequel il est possible de mesurer le signal SAXS au sein d'une géométrie de type Couette. Sous cisaillement, les plaquettes s'orientent tels que leur vecteur normal se retrouvent essentiellement confiné dans le plan perpendiculaire aux lignes de vitesses. L'orientation des plaquettes est indépendante de la fraction volumique et indépendante de la distance interparticulaire. L'orientation dépend en fait essentiellement de la nature de la plaquette et plus particulièrement de la localisation de la charge : l'argile avec une charge localisée à la surface de la plaquette (beidellite) s'oriente le plus. Les propriétés rhéofluidifiantes de ces systèmes ainsi que leurs viscosités sont gouvernées par le comportement du 6-Cl ionène modifié. Ainsi la viscosité semble décorrélée de l'orientation préférentielle des plaquettes. De la même manière que pour le degré d'organisation, le comportement d'un gel peu dense où la concentration en ionène modifié est proche de la CGC semble encore dévier de la tendance générale. En effet, dans ce cas, les deux montmorillonites et la beidellite ont des degrés d'orientation différents et il semble alors possible de faire un lien entre la viscosité et l'orientation préférentielle des plaquettes au sein du gel.

Enfin, l'étude de la dynamique de l'eau par relaxométrie RMN ^1H nous a permis de confirmer l'adsorption des chaînes de ionène modifié sur les plaquettes d'argile au sein du gel. Les profils de relaxation des gels de ionène modifié avec argile montrent deux longueurs de diffusion caractéristiques, une de plusieurs centaines de nanomètres et une d'une cinquantaine de nanomètres. La deuxième longueur de diffusion fait penser à la distance caractéristique entre les plaquettes au sein de l'empilement et donc à un processus de diffusion qui explore l'espace entre deux plaquettes face-à-face. Pour interpréter précisément l'origine de ces deux processus de diffusion, il faudra modéliser les profils de relaxation à partir de modèles théoriques.

Ainsi nous avons un système dont la structure et les propriétés rhéologiques sont modulables à travers les contre-ions, les densités de charge et la nature de l'argile. Par exemple, il serait intéressant d'étudier la gélification des ionènes modifiés en faisant varier la nature du contre-ions et la densité de charge du ionène modifié. De plus, il serait intéressant d'introduire des plaquettes d'argile de différentes nature au sein des gels de ionènes modifiés avec différents contre-ions et densités de charge.

L'empilement régulier des nano-plaquettes d'argile dans l'hydrogel ouvre également la voie à de potentiels propriétés de perméabilité anisotrope. Ainsi, cela fait apparaître de possibles

applications en biologie pour ces gels, tels que la libération contrôlée de substances actives. Par exemple, la diffusion de molécules au sein de la matrice du gel pourrait être modulée à partir de la nature des contre-ions du ionène modifié. En contrôlant l'orientation des plaquettes au sein du gel, il serait également possible de permettre un relargage contrôlé de la substance active. L'orientation peut se faire sous cisaillement, mais la possibilité d'orienter les plaquettes sous champs magnétique ou électrique semble être une piste de travail pertinente.