



HAL
open science

Effets de solvant sur les propriétés des organogels N-alkyldiamides

Leïla Khacef

► **To cite this version:**

Leïla Khacef. Effets de solvant sur les propriétés des organogels N-alkyldiamides. Autre. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0160 . tel-03712023

HAL Id: tel-03712023

<https://theses.hal.science/tel-03712023>

Submitted on 2 Jul 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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par **Leïla KHACEF**

Effets de solvant sur les propriétés des organogels
N-alkyldiamides

Sous la direction de : **Guillaume OVARLEZ**
Co-Directrice : **Yaocihuatl MEDINA-GONZALEZ**

Soutenue le 29 Avril 2022

Membres du jury :

Mme. Reiko ODA	Directrice de Recherche	Université de Bordeaux	Présidente
M. Thibaut DIVOUX	Chargé de Recherche	ENS Lyon	Rapporteur
M. Laurent BOUTEILLER	Directeur de Recherche	Sorbonne Université	Rapporteur
M. Pascal HERVÉ	Ingénieur de Recherche	Solvay	Examineur
M. Guillaume OVARLEZ	Directeur de Recherche	Université de Bordeaux	Directeur
Mme. Yaocihuatl MEDINA-GONZALEZ	Chargée de Recherche	Université de Bordeaux	Co-Directrice

Remerciements

Ces travaux de thèse représentent en réalité la concrétisation d'un projet long de cinq années, dont j'ai eu la chance d'y être pleinement impliquée. Cette expérience a été riche d'un point de vue scientifique, professionnel mais surtout personnel. On dit que la thèse est loin d'être un long fleuve tranquille, mais je suis reconnaissante d'avoir pu la mener au Laboratoire du Futur (LOF), toutes les rencontres que j'ai pu y faire ont contribué de près ou de loin à la réussite de ces travaux. C'est donc naturellement que j'aimerais remercier toutes ces personnes.

En premier lieu j'aimerais remercier les membres du Jury pour avoir lu attentivement mon travail et l'avoir évalué. Je remercie particulièrement M. Laurent BOUTEILLER et M. Thibaut DIVOUX, les rapporteurs de ce manuscrit. J'ai beaucoup apprécié la qualité de nos échanges ainsi que vos remarques très constructives qui m'ont permis d'avoir un regard critique sur mon travail. Je remercie également Mme. Reiko ODA, présidente du Jury et examinatrice, pour les nombreux échanges et conseils prodigués au cours de ma thèse notamment sur les techniques de caractérisation des gels.

J'ai eu la chance de réaliser cette thèse au Laboratoire du Futur (LOF), une unité mixte de recherche entre le groupe Solvay, l'Université de Bordeaux et le CNRS. Je souhaite remercier respectivement Kazuhiko YOKOTA et Patrick MAESTRO, les directeurs successifs du laboratoire pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans de si bonnes conditions. Le LOF nous offre des conditions optimales pour s'épanouir professionnellement et personnellement grâce à la bienveillance et à l'entraide qui y règne entre tous les membres du personnel! Un grand merci alors à l'ensemble des personnes que j'ai rencontré au LOF (permanents, non-permanents, stagiaires, doctorants, post-docs..) pour leur bonne humeur, leur simplicité et leur écoute! J'aimerais remercier en premier lieu Pierre GUILLOT, manager de l'équipe UMR dans laquelle j'ai fait partie pendant ma thèse. Pierre, merci pour ta gentillesse et ta grande disponibilité surtout pendant la crise sanitaire, une période difficile pour tous mais tu as toujours fait en sorte de nous permettre de continuer à travailler dans les meilleures conditions possibles. Je remercie ensuite très chaleureusement Pascal HERVÉ, mon "Papa Pascal" comme j'aime t'appeler. Merci de m'avoir fait confiance depuis le tout début il y a 5 ans lorsque tu m'as accueillie en tant

que stagiaire. Je t'en suis très reconnaissante de m'avoir prise sous ton aile pendant ces années. Je te considère comme mon mentor et j'ai beaucoup appris à tes côtés (je me souviendrais de nos points prez interminables et de nos sessions d'enregistrements vidéo un peu compliquées!). Je tiens ensuite à remercier mes deux directeurs de thèse Guillaume OVARLEZ et Yaocihuatl MEDINA-GONZALEZ, qui m'ont laissé toute l'autonomie dont j'avais besoin mais en restant disponibles à la moindre occasion, m'offrant ainsi un encadrement de très grande qualité. Yao je te remercie pour ta grande bienveillance à mon égard, tous les conseils que tu m'as prodigués ainsi que ton expertise! Guillaume, la force tranquille, merci pour tous tes conseils également (scientifiques ou non!), ça a été un réel plaisir de travailler avec toi toujours dans la bonne humeur! (même lors de cette fin de rédaction compliquée!). C'est grâce à cette super équipe encadrante que j'en suis là aujourd'hui et que j'ai acquis cette confiance en moi, merci encore pour tout!

J'aimerais ensuite remercier les personnes qui ont participé et collaboré avec moi sur ces travaux de thèse. Dans un premier temps, je remercie chaleureusement l'équipe SPIDO du centre R&I Solvay de Lyon dans laquelle j'ai pu y passer deux semaines. Je remercie l'ensemble du personnel pour leur accueil et particulièrement Grégory LANDELLE le manager de l'équipe ainsi que Yannick PILLOT avec qui nous avons travaillé ensemble sur le projet. Je vous souhaite à tous une bonne continuation pour la suite! Un grand merci à Mariam NAHRA, ma stagiaire M2 et compatriote de l'ENSCR qui a travaillé sur une partie de ces travaux de thèse. Merci pour ton autonomie et ton travail de grande qualité qui m'a permis d'apprendre cette nouvelle discipline qu'est le machine learning! Je te souhaite que le meilleur pour la suite de ta carrière qui sera j'en suis sûre, pleine de réussite!

Je remercie les chercheurs du campus Bordelais pour m'avoir permis d'utiliser leurs équipements dans leurs laboratoires. Un grand merci à Thierry TASSAING de l'ISM pour sa grande disponibilité, Ahmed BENTALEB du CRPP pour son aide et ses conseils précieux et enfin Philippe LEGROS de PLACAMAT (a.k.a Le Boomer). Philippe, ce fut un plaisir de travailler avec toi sur cette technique si compliquée, on en aura passé du temps au MEB dans ce bunker à 17°C, mais je suis très fière de nos résultats!

J'aimerais à présent remercier tous les collègues Lofeurs. Des mentions spéciales à plusieurs personnes avec qui je me suis liée d'amitié! Un grand merci à mes copines d'escalade : Tiphaine (pour ta grande écoute et ta sagesse!), Maëwenn (j'ai trouvé une copine aussi maladroite que moi!), Alex (adorable et rayonnante!). Je remercie également Marie, Charles, Sabrina et Fanny pour tous vos conseils et votre aide sur les questions de carrière! Merci à Samantha (ma marraine de labo qui m'a accompagnée depuis mes débuts!), merci à Arnaud pour sa gentillesse (et ses références que je n'ai jamais... Je te dois au moins 1 tonne de cookies!). Mention spéciale également à Baptiste et Jordy

pour les pétanques 2.0 dans l'open-space toujours dans la bonne humeur ! Un grand merci également à Cédric, l'Apprenti ingénieur, chef désolée de t'avoir bizuté avec la sonde à ultrasons !! Je remercie également Jamila pour toutes nos conversations si familières !

Un grand merci également à mes copains thésards de l'open-space St-Estèphe (notre grotte!). Tout d'abord les "anciens" : Moncef, mon compatriote DZ (Tahia Djazaïr!) et aussi mon phare dans la nuit en Matlab ! Camille, ma copine de Chimie Rennes toujours aussi adorable ! Julien, un vrai exemple, merci pour ta bonne humeur et ton entraide ! Je remercie maintenant le clan des Doctor (Covid) Survivors : Chloé, Dharshana et Nicolas ! Chloé et Dharshana, mes grandes copines gossip, shopping et soirées pyjama ! Nicolas, mon compare du clan des gels et le pro du système D !

Un grand merci à mes amis de longue date qui ont été présents depuis le début !! Tout d'abord mes copains de Rennes : Damien, Albane et Bérénice (Les BG d'Insta, de Whatsapp et de Messenger..) merci d'avoir été là depuis tout ce temps, j'ai beaucoup de chance de vous avoir ! Un grand merci au reste de la team : Matthias, Morgane, Maxime. J'ai hâte de nos futures aventures ensemble ! Un grand merci à Salimatu et Quentin (*Saleïlatin*) ma famille Bordelaise du Triangle d'Or ! Merci pour tout votre soutien depuis ces années, love you babies ! Merci à Leïla ma grande amie depuis le lycée ! :)

Enfin je souhaite remercier très chaleureusement ma famille. Tout d'abord, merci à toi Aymerick, pour m'avoir supporté quotidiennement depuis ces 3 ans ! Merci d'avoir été présent pour m'encourager tous les jours (t'es la meilleure !), si j'en suis là aujourd'hui c'est en partie grâce à toi et je suis très chanceuse :) Un grand merci également à ta famille pour leur accueil et leurs attentions. Je remercie mes soeurs Meriem et Wissem (sans oublier Lulu et Kefta !) pour leurs encouragements. Un grand merci également à toute ma famille en Algérie, Mima ma grand-mère, mes oncles et tantes mais aussi ceux qui nous ont quitté ♡. J'espère vous avoir rendu fiers. Et enfin pour terminer, je remercie du fond du coeur mes parents Ahmed et Farida, pour tous les sacrifices qu'ils ont dû faire dans leur vie afin que nous puissions avoir toutes nos chances de réussite. Merci beaucoup, je vous aime fort et je vous dédie cette thèse.

Table des matières

Introduction Générale	11
1 Bibliographie générale et introduction	15
1.1 Qu'est-ce qu'un gel?	17
1.2 Les organogels moléculaires	21
1.2.1 Définition	21
1.2.2 Quelques exemples de gelators	22
1.2.2.1 Les gelators n-alcanes	22
1.2.2.2 Le gelator Acide 12-hydrostéarique (12-HSA)	23
1.2.2.3 Le gelator 1,3:2,4-Dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) et ses dérivés	24
1.2.2.4 Les gelators dérivés d'amides et d'urées	25
1.2.2.5 Autres gelators	27
1.2.3 Mécanisme de formation des organogels	29
1.2.4 Caractérisation de la structure des organogels	32
1.2.4.1 Techniques microscopiques	34
1.2.4.2 Techniques indirectes	35
1.2.5 Caractérisation rhéologique des organogels	36
1.2.6 Quelques exemples d'applications industrielles des organogels	39
1.3 Les gelators N-alkyldiamides	42
1.3.1 Découverte et synthèse	42
1.3.2 Exemple d'application industrielle : Le projet SuGAR	44
1.3.2.1 Contexte : Les dispersions d'actifs phytosanitaires dans les huiles végétales (Oil Dispersions)	44
1.3.2.2 Utilisation du Gelator C6 en tant qu'agent de contrôle de rhéologie des OD	46
1.3.3 Objectifs de ce travail de thèse	48

2	Préparation des organogels et techniques expérimentales	51
2.1	Molécules d'intérêt et formulation des organogels	53
2.1.1	Les gelators utilisés	53
2.1.2	Formulation des organogels par trempe thermique	53
2.2	Caractérisation structurale	56
2.2.1	Microscopie optique à lumière polarisée et à contraste de phase . . .	56
2.2.1.1	Microscopie optique à lumière polarisée	56
2.2.1.2	Microscopie optique à contraste de phase	57
2.2.2	Cryo - Microscopie Electronique à Balayage (cryo-MEB)	57
2.2.3	Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	62
2.3	Caractérisation spectroscopique	65
2.3.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	65
2.4	Caractérisation rhéologique	67
2.4.1	Notions de base de rhéologie	67
2.4.1.1	Mesures en écoulement	69
2.4.1.2	Mesures en oscillation	71
2.4.1.3	Rhéomètre et géométrie utilisée	75
2.4.2	Mise au point du protocole de Force Normale	77
2.4.2.1	Constat expérimental - Essais préliminaires	77
2.4.2.2	Vers un protocole de contrôle de Force Normale	79
2.4.2.3	Protocole n°1 : Vitesse de trempe thermique élevée (10°C/min)	81
2.4.2.4	Protocole n°2 : Vitesse de trempe thermique lente (2°C/min)	83
2.4.3	Suivi de la fonte du matériau	85
2.4.4	Étude du domaine linéaire et de la rupture du matériau	86
2.5	Méthode computationnelle : Machine learning	87
2.5.1	Les modèles utilisés : Random-Forest et Support Vector Machine	88
2.5.2	Préparation du jeu de données	91
2.5.3	Exécution et optimisation de l'algorithme	92
2.5.4	Interprétabilité des résultats	93
3	Rationalisation du phénomène de gélification grâce aux paramètres de solvant	95
3.1	Les échelles de solvant	96
3.1.1	Paramètres macroscopiques	96
3.1.2	Paramètres microscopiques : Les échelles de solvant	100
3.1.2.1	Les paramètres solvatochromiques	100
3.1.2.2	Les paramètres de Hansen	104

3.2	Corrélation entre les paramètres de solvant et la gélification : État de l'art	109
3.3	Approche empirique et prédictive du phénomène de gélification appliquée au Gelator C18'	112
3.3.1	Détermination des paramètres de solubilité de Hansen du Gelator C18'	112
3.3.2	Cartographies de la zone de gélification du Gelator C18'	115
3.3.2.1	Protocole expérimental des tests de gélification	117
3.3.2.2	Cartographies du Gelator C18' en fonction des paramètres de solvant macroscopiques	119
3.3.2.3	Cartographies du Gelator C18' en fonction des paramètres de solvant microscopiques	121
3.3.3	Prédiction de la gélification par machine learning	127
3.4	Conclusion du chapitre	133
4	Etude systématique de l'effet du solvant sur les propriétés mécaniques et morphologiques des organogels.	135
4.1	Présentation des systèmes étudiés	137
4.2	Étude des propriétés mécaniques des organogels par rhéologie	139
4.2.1	Viscoélasticité et rupture des organogels en fonction du solvant	139
4.2.1.1	Viscoélasticité	139
4.2.1.2	Domaine linéaire et rupture des organogels	143
4.2.2	Effet de la concentration en Gelator C18' sur la viscoélasticité des organogels	146
4.2.2.1	Effet de la concentration en Gelator C18' : Élasticité des organogels	146
4.2.2.2	Effet de la concentration en Gelator C18' : Domaine linéaire des organogels	147
4.3	Étude de la structure microscopique des organogels	148
4.3.1	Organogels dans l'o-xylène	150
4.3.2	Organogels dans le dodécane	150
4.3.3	Organogels dans le phényldécane	151
4.3.4	Organogels dans les acétates et les salicylates	153
4.3.5	Organogels dans l'éthylène glycol et le carbonate de glycérol	153
4.4	Assemblage supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du type de solvant	155
4.4.1	Etude de la cristallinité : Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	155
4.4.1.1	Effet de la concentration en Gelator C18'	156

4.4.1.2	Effet du solvant sur l'organisation du Gelator C18' à l'échelle moléculaire.	158
4.4.2	Etude du réseau de liaisons hydrogène entre les molécules de Gelator C18' : Spectroscopie FTIR	160
4.4.2.1	Modélisation du complexe de liaisons hydrogène et attribution des bandes du Gelator C18'	162
4.4.2.2	Effet du solvant sur l'auto-association des molécules de Gelator C18'	164
4.4.3	Stabilité thermique des organogels (T_{melt})	165
4.5	Lien structure-propriétés mécaniques des organogels et mécanisme d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du solvant	170
4.5.1	Corrélation entre la structure des organogels et leurs propriétés mécaniques	171
4.5.1.1	Préambule	171
4.5.1.2	Lien structure - propriétés mécaniques	172
4.5.2	Scénarii d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du type de solvant	174
4.5.2.1	Mécanisme d'auto-association du Gelator C18'	175
4.5.2.2	Mécanisme d'auto-association du Gelator C18' en fonction du type de solvant	175
4.6	Conclusion du chapitre	179
	Conclusion Générale	182
	Annexes	186
	A Synthèse des Gelators N-alkyldiamides C6, C12 et C18'	187
A.1	N-hexyldiamide : Gelator C6	187
A.2	N-dodecyldiamide : Gelator C12	188
A.3	N-oleyldiamide : Gelator C18'	188
	B Gélification du gelator C18' dans des mélanges de solvants : Approche machine learning	189
	C Rhéologie : Données supplémentaires	195
C.1	Modules viscoélastiques des organogels à 2 wt% : Calcul d'incertitudes	195
C.2	Module visqueux G'' en fonction des trois paramètres de Hansen	195
C.3	Effet de la rampe de refroidissement sur le module élastique des organogels	195

Bibliographie

Introduction Générale

La chimie supramoléculaire permet la création de structures complexes à partir d'interactions faibles (dites non covalentes) entre les molécules. Présente dans la nature, elle explique notamment la structure si particulière de l'ADN ou d'autres protéines. La recherche en chimie supramoléculaire, récompensée par un prix Nobel en 1987 (Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram et Charles J. Pedersen), est un domaine prometteur pour la création de nouveaux matériaux innovants. Grâce à la nature de leurs interactions, ces matériaux supramoléculaires peuvent présenter des propriétés auto-régénérantes, ou peuvent répondre à des sollicitations extérieures telles que le pH, la lumière ou la chaleur. Parmi ces matériaux on retrouve des hydrogels ou des organogels, des gels formulés dans l'eau ou des solvants organiques. Cette thèse s'intéresse tout particulièrement à la compréhension de la formation d'organogels basée sur l'auto-assemblage supramoléculaire de molécules organiques dérivées des N-alkyldiamides et brevetées par Solvay. Celles-ci ont été découvertes de manière fortuite lors de la recherche de nouveaux solvants éco-responsables. Les propriétés gélifiantes de ces molécules dans les solvants organiques peuvent être exploitées afin de créer de nouveaux adjuvants de formulations pour le contrôle de viscosité. Après une preuve de concept intéressante sur l'utilisation de ces molécules pour l'industrie agrochimique, ces travaux de thèse viennent apporter une base de compréhension fondamentale pour aider à la recherche de nouvelles applications industrielles pertinentes. Les organogels sont des gels physiques formés dans des solvants organiques, mais la propension à la gélification de ces molécules reste difficile à prévoir et à rationaliser. C'est pourquoi ces travaux de thèse s'intéressent tout particulièrement à l'effet du solvant sur les propriétés structurales et rhéologiques des organogels des N-alkyldiamides. Cette étude sera abordée sous deux angles. Dans un premier temps, des techniques de machine learning seront utilisées afin de déterminer le ou les paramètres de solvant importants dans la description du phénomène de gélification. Dans un second temps, une étude systématique d'organogels dans divers solvants, sera conduite afin de comprendre de quelle manière la nature du solvant influence l'assemblage supramoléculaire des N-alkyldiamides et in fine les propriétés macroscopiques des organogels.

Chapitre 1

Bibliographie générale et introduction

Sommaire

1.1	Qu'est-ce qu'un gel ?	17
1.2	Les organogels moléculaires	21
1.2.1	Définition	21
1.2.2	Quelques exemples de gelators	22
1.2.2.1	Les gelators n-alcanes	22
1.2.2.2	Le gelator Acide 12-hydrostéarique (12-HSA)	23
1.2.2.3	Le gelator 1,3:2,4-Dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) et ses dérivés	24
1.2.2.4	Les gelators dérivés d'amides et d'urées	25
1.2.2.5	Autres gelators	27
1.2.3	Mécanisme de formation des organogels	29
1.2.4	Caractérisation de la structure des organogels	32
1.2.4.1	Techniques microscopiques	34
1.2.4.2	Techniques indirectes	35
1.2.5	Caractérisation rhéologique des organogels	36
1.2.6	Quelques exemples d'applications industrielles des organogels	39
1.3	Les gelators N-alkyldiamides	42
1.3.1	Découverte et synthèse	42
1.3.2	Exemple d'application industrielle : Le projet SuGAr	44
1.3.2.1	Contexte : Les dispersions d'actifs phytosanitaires dans les huiles végétales (Oil Dispersions)	44

1.3.2.2	Utilisation du Gelator C6 en tant qu'agent de contrôle de rhéologie des OD	46
1.3.3	Objectifs de ce travail de thèse	48

Ce chapitre propose dans un premier temps un état de l'art succinct sur les gels moléculaires et en particulier les organogels moléculaires dont traitera l'ensemble de ce manuscrit. Cette partie bibliographique a pour but d'expliciter les principales caractéristiques des organogels. Dans une seconde partie, les molécules qui font l'objet de ces travaux de thèse seront présentées et leur utilisation sera illustrée par un exemple de preuve de concept industrielle motivant la nécessité de cette thèse.

1.1 Qu'est-ce qu'un gel ?

Les gels sont des matériaux que l'on rencontre dans la vie de tous les jours, sous forme de crèmes cosmétiques ou médicales, de gelées alimentaires ou plus récemment dans le cadre de la lutte contre le COVID-19 avec la généralisation du gel hydro-alcoolique dans tous les espaces publics (Figure 1.1). D'un point de vue macroscopique, ce sont des matériaux au comportement intermédiaire entre un liquide et un solide. Un gel est majoritairement composé de liquide mais il peut garder une forme propre comme un solide tout en restant très facilement déformable.

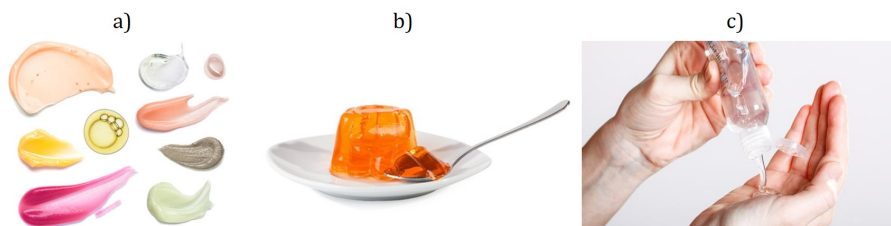


FIGURE 1.1 – Quelques gels de la vie quotidienne. a) Des formulations cosmétiques ou médicales. b) Gelée alimentaire. c) Gel hydroalcoolique.

Cependant il est difficile de donner une définition scientifique précise pour décrire un gel. Selon Dorothy J. Lloyd [1], un gel est souvent plus facile à reconnaître qu'à décrire. En effet, un gel n'est ni un solide ni un liquide, mais un système complexe intermédiaire entre ces deux états, possédant des propriétés physico-chimiques intrinsèques difficiles à définir. C'est effectivement par le toucher que l'on peut se rendre compte de son comportement. Selon le IUPAC [2], un gel est défini de la façon suivante : "A non-fluid colloidal network or polymer network that is expanded throughout its whole volume by a fluid". Cette définition est relativement incomplète puisqu'elle omet toutes les spécificités structurales ou mécaniques de ces matériaux. Ainsi, plusieurs tentatives ont été menées afin de définir plus précisément un gel. Par exemple, Almdal *et al.* [3] proposent une définition phénoménologique d'un gel basée sur deux aspects. D'une part, un gel est constitué de deux composants, dont l'un des deux est un liquide en proportion majoritaire. D'autre part, ce matériau montre des propriétés rhéologiques proches de celles du solide.

Une définition usuellement adoptée consiste à réunir les deux aspects structurels et rhéologiques [4, 5]. (1) Un gel est constitué d'un réseau interconnecté de molécules, particules ou chaînes emprisonnant le liquide à l'échelle macroscopique, sur des temps observables analytiquement. (2) Les gels possèdent un comportement proche de celui des solides. D'un point de vue rhéologique, en s'intéressant au comportement en fréquence lors de mesures en oscillations dans le régime linéaire, un gel possède une valeur plateau de module élastique (G') supérieur au module visqueux (G'') sur plusieurs décades, quelle que soit la fréquence d'oscillations (entre 10^{-2} Hz et 10^3 Hz), comme le montre l'exemple suivant (Figure 1.2 tirée des travaux de Collin *et al.* [6]).

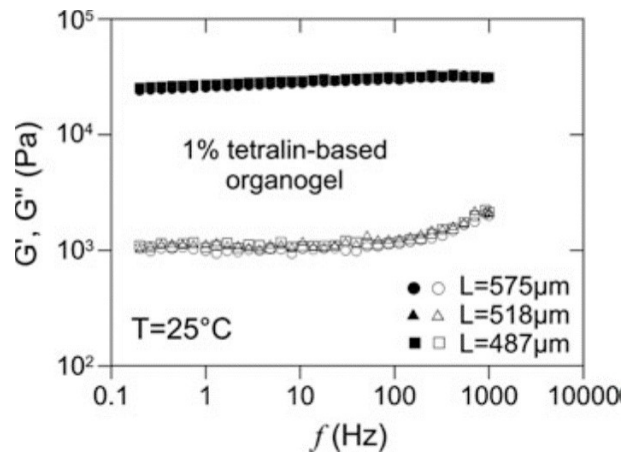


FIGURE 1.2 – Mesure des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction de la fréquence d'oscillations pour différentes épaisseurs de gels de tétraline à une concentration de 1%. Issue du travail de Collin *et al.* [6]

Cependant, cette définition rhéologique pose la question de la durée d'observation. Selon Nishinari *et al.* [4], certains matériaux peuvent être qualifiés de gel puisqu'ils respectent le critère du comportement en fréquence mais sur des gammes mesurables par un rhéomètre. Sur des temps plus longs (ou aux fréquences très faibles), ils peuvent montrer des déformations irréversibles et s'écouler. Ce seul critère du balayage en fréquence peut alors s'avérer limitant. C'est pourquoi, il est également possible de s'interroger sur la réversibilité du système qui renseigne alors sur la force des interactions entre les éléments constitutifs du gel. Les travaux de Daniel *et al.* [7] par exemple proposent des tests en compression. Le matériau subit une première déformation λ_1 par l'action d'un piston, pendant un certain laps de temps (90 min), la contrainte résultante est mesurée. Puis à partir de l'état précédent, le piston est relevé ce qui équivaut à une déformation λ_2 , la contrainte résultante est alors mesurée pendant 180 min. Si le système possède une élasticité, alors cette contrainte mesurée est non nulle, ce qui signifie que les liens ont pu être régénérés malgré la déformation. Inversement si cette contrainte résultante est

nulle, le matériau a subi une déformation irréversible et les liens entre les éléments du gel sont rompus. La figure suivante (Figure 1.3) montre les résultats obtenus sur des gels de polystyrène (PS) formulés dans divers solvants. Contrairement aux gels PS / toluène et PS / cis-décaline, le gel PS / trans-décaline a subi une déformation totale et permanente.

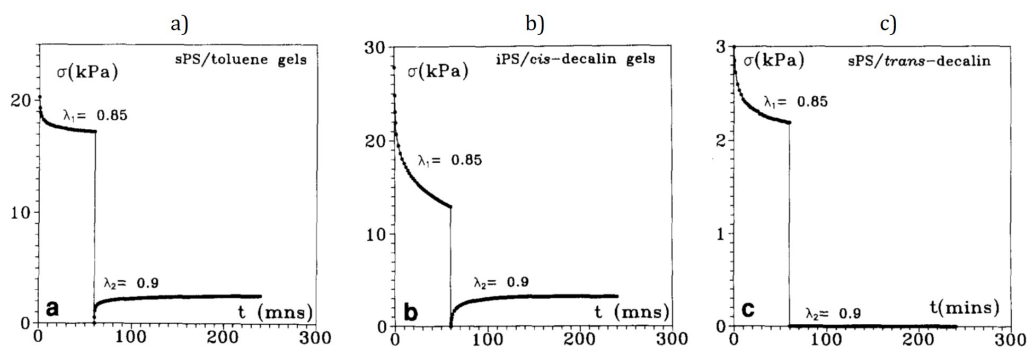


FIGURE 1.3 – Tests de compression sur trois gels de polystyrène (isotactique et syndiotactique) dans divers solvants montrant la réversibilité ou non des systèmes face à la déformation compressive. En a) s-PS / toluène. En b) i-PS/ cis-décaline. en c) s-PS / trans-décaline. Travaux de Daniel *et al.* [7].

Ainsi, ce critère de réversibilité peut s'ajouter aux critères de rhéologie qualifiant un gel. Cependant, la seule détermination du comportement rhéologique est insuffisante pour statuer sur la définition d'un gel. La rhéologie du matériau est intimement liée à sa structure microscopique. L'analyse structurale peut donc apporter des indices supplémentaires sur ce qui fait la spécificité des gels. D'un point de vue structural, un gel est défini par un réseau interconnecté d'objets [8]. Ce critère peut donc être vérifié par l'analyse microscopique. Certains gels montrent un réseau fibrillaire (Figure 1.4) formé par l'enchevêtrement de chaînes de polymères (photo a: Gel de collagène) ou de fibrilles composées de molécules à faible poids moléculaire (photo a: gel de DBS-COOH). D'autres gels peuvent montrer une structure formée par la percolation de colloïdes. C'est la nature interconnectée du réseau d'objets qui permet l'immobilisation du liquide.

Les critères pour définir un gel ne sont cependant pas figés et il est difficile de trouver une définition satisfaisant l'ensemble des matériaux considérés comme étant des gels. Par exemple, les suspensions de polymères Poly-vinyl acetate partiellement hydrolysés et réticulés en présence de borate dans des mélanges eau/solvant, décrits par Angelova *et al.* [11] ont macroscopiquement l'aspect de gels. Ces matériaux montrent en effet une absence d'écoulement sur plusieurs minutes et une structure à l'échelle microscopique interconnectée. Cependant, le critère rhéologique $G' > G''$ sur une large gamme de fréquences, n'est pas respecté.

Cependant même si la recherche d'une définition précise et incluant l'ensemble des matériaux à l'aspect "gel" n'est pas aisée, on peut finalement définir un gel comme étant

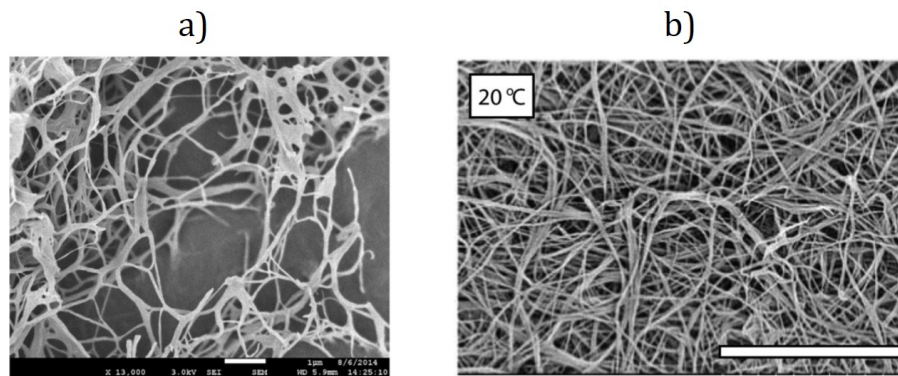


FIGURE 1.4 – En a) Gel de DBS-COOH (Gelator dérivé du 1,3:2,4-Dibenzylidène-D-sorbitol) observé en MEB issus des travaux de Vieira *et al.* [9]. La barre de l'échelle représente 1 μm . En b) Gel de collagène observé en MEB issus des travaux de Holder *et al.* [10]. La barre d'échelle représente 5 μm .

un système colloïdal composé de molécules, particules ou polymères dispersés dans un milieu continu, formant un solide visco-élastique. Ces colloïdes s'assemblent afin de former un réseau cohérent et interconnecté dans tout le volume, permettant l'immobilisation de la phase continue. En général, les gels sont formés à faible concentration de gélifiant (<10 wt%) et montrent un comportement rhéologique principalement élastique et proche de celui d'un solide avec parfois des propriétés régénérantes. [12] La distinction des types de gels se fait principalement selon la nature du gélifiant et le type d'interactions assurant la cohésion du gel (covalentes ou physiques). Flory [13] a proposé une première classification des gels sous quatre types:

- 1) Les gels formés par des structures lamellaires ordonnées telles que les phases de cristaux-liquides
- 2) Les gels formés par le gonflement de réseaux covalents de polymères désordonnés
- 3) Les gels formés par un réseau physique de chaînes de polymères enchevêtrées pouvant présenter des zones ordonnées
- 4) Les gels formés par l'interaction d'autres types d'aggrégats de manière désordonnée : On retrouve les gels formés par percolation d'aggrégats ou par la cristallisation de molécules donnant des fibrilles (gels moléculaires).

En résumé, la classification des gels se base d'une part sur le type d'interactions assurant la cohésion du gel. Il existe les gels chimiques dont les noeuds de réticulation sont de nature covalente et les gels physiques dont les zones de réticulation sont non permanentes et issues d'interactions faibles (Forces de Van Der Waals, liaisons hydrogène, interactions ioniques etc). D'autre part, la classification peut s'effectuer selon la nature du gélifiant, des gels peuvent être formés à partir de polymères, de l'auto-association de molécules

ou de colloïdes inorganiques tels que la silice ou des argiles. Selon la nature du gélifiant, différentes interactions rentrent en jeu dans le processus de formation du gel. Enfin, il est également possible de classer les gels selon la nature du solvant gélifié, on distinguera alors les hydrogels (formulés dans l'eau) et les organogels (formulés dans des solvants organiques).

Cependant, cette classification n'est pas figée et d'autres types de gels ont été rapportés dans la littérature ces dernières années. Par exemple, il existe des hydrogels ou des organogels de niosomes ou proniosomes (vésicules lamellaires de tensioactifs enfermant un principe actif) notamment utilisés dans l'administration de médicaments par voie topique. [14, 15] Il existe également les aérogels, matériaux relativement peu denses où le liquide de la phase continue est remplacé par du gaz (séchage supercritique au CO₂ par exemple). L'aérogel de silice est le plus commun et utilisé en tant qu'isolant thermique. [16, 17] Enfin, il est possible de citer les bigels, formulations de mélanges d'hydrogels et d'organogels, utilisés notamment en cosmétique, agroalimentaire ou galénique. [18]

Dans la suite de ces paragraphes, on s'intéressera plus particulièrement aux organogels issus de l'association de molécules à faible poids moléculaire appelées Gelators (*Low-Molecular Weight Gelators LMWG*)

1.2 Les organogels moléculaires

1.2.1 Définition

Les organogels moléculaires sont formés par l'auto-association supramoléculaire de molécules organiques de faible poids moléculaire (<2000 Daltons) appelées gelators, dans un solvant organique. La cristallisation particulière de ces molécules permet la formation d'un réseau tridimensionnel composé généralement de fibrilles anisotropes (*Self-assembled fibrillar networks SAFINs*). Ce sont des gels physiques puisque la formation du réseau tridimensionnel résulte d'interactions faibles entre les molécules de gelators telles que les forces de Van Der Waals, les liaisons hydrogène, le π - π stacking entre des motifs aromatiques ou encore des interactions de coordination métal-ligand. Selon la nature chimique du gelator, une ou plusieurs de ces interactions peuvent intervenir et permettre l'auto-association des molécules. La cristallisation des molécules de gelators en faveur de fibrilles anisotropes au lieu d'une cristallisation isotrope formant un précipité, résulte d'un équilibre délicat d'interactions intermoléculaires entre molécules de gelator d'une part et d'autre part entre solvant et gelator. Contrairement aux organogels polymériques formés par liaisons covalentes, les organogels sont des gels thermoréversibles compte tenu de la faible portée de leurs interactions. Ces matériaux sont préparés en général grâce à un

protocole de chauffe-refroidissement. Le mélange gelator-solvant, insoluble à température ambiante, est chauffé jusqu'à atteindre un état macroscopique de solubilisation (sursaturation). Le système est alors refroidi et à partir d'une température caractéristique de gélification appelée T_{gel} , le gel commence à se former jusqu'à occuper l'ensemble du volume. Après un certain temps, le système atteint un état stationnaire cinétiquement stable sur parfois plusieurs années.

Les propriétés des organogels dépendent de plusieurs facteurs. Les organogels sont généralement hors équilibre thermodynamique, leur formation est alors dépendante du protocole notamment la vitesse de refroidissement appliquée lors de la trempe thermique. Un autre facteur important est également la nature chimique à la fois du gelator et du solvant organique. [19]

1.2.2 Quelques exemples de gelators

La plupart des découvertes de nouveaux gelators se sont faites de manière fortuite (par sérendipité) au détour d'une réaction chimique par exemple. Il est à l'heure actuelle difficile de prévoir a priori les potentielles propriétés gélifiantes d'une molécule dans un solvant particulier, compte tenu des interactions intrinsèques entre gelator et solvant. Lors de la synthèse d'un nouveau gelator, la capacité de gélification du gelator dépendra de l'équilibre entre solubilité et insolubilité de celui-ci dans un solvant donné. En effet, le gelator doit être suffisamment soluble dans le solvant afin de permettre des interactions gelator-solvant mais également partiellement insoluble dans le solvant afin de favoriser les interactions inter-gelators par auto-association et conduisant à la formation de structures anisotropes. Si la solubilité du gelator est trop élevée, une solution sera formée. À l'inverse, si le gelator est totalement insoluble, un précipité sera formé. Il est néanmoins possible d'identifier des exemples de gelators que l'on peut regrouper en différentes familles chimiques. La prochaine partie propose une liste non-exhaustive de types de molécules de gelators rencontrés dans la littérature.

1.2.2.1 Les gelators n-alcane

Les alcanes à longues chaînes carbonnées constituent la classe de gelators la plus simple possible. Les travaux de Abdallah *et al.* [20], ont montré que ces molécules pouvaient gélifier des alcanes à courte chaîne en plus d'autres solvants de nature diverse tels que les huiles siliconées, des alcools ou des solvants halogénés. En effet, parmi ces gelators on retrouve le n-tetracosane ($C_{24}H_{50}$), le n-octacosane ($C_{28}H_{58}$) et le n-hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$). Il a été observé une augmentation de la température de transition de phase sol-gel T_{gel} avec la longueur de chaîne du gelator signifiant alors une augmentation de

la stabilité de ces gels à température ambiante. L'auto-association de ces molécules est expliquée uniquement par des interactions dispersives de London, celles-ci étant proportionnelles à la taille des molécules. À titre d'exemple, les molécules de n-hexatriacontane s'auto-assemblent sous forme d'une structure lamellaire orthorombique formant à l'échelle mésoscopique des plaquettes comme le montre l'illustration sur la figure 1.5.

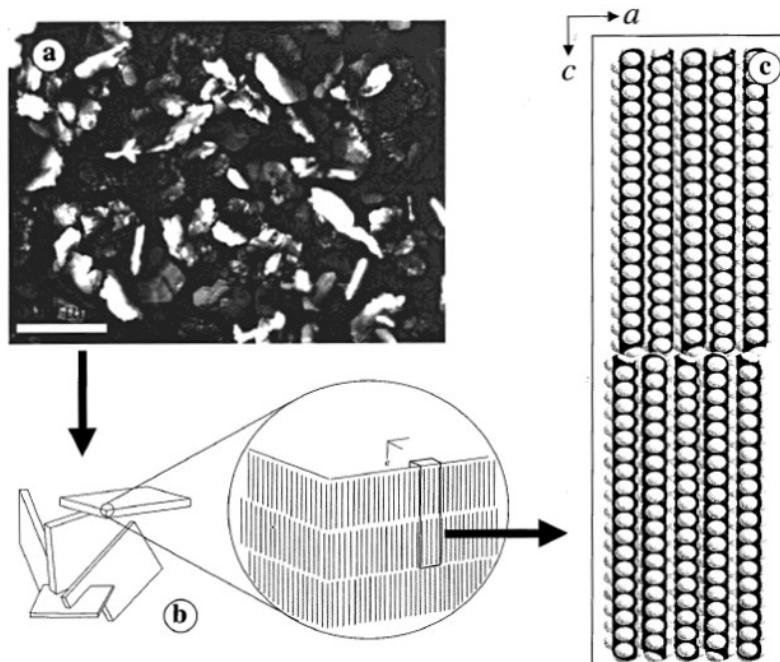


FIGURE 1.5 – a) Observation d'un gel d'hexatriacontane à 4 wt% dans le 1-octanol au microscope optique à lumière polarisée. La barre d'échelle vaut 100 μm . En b) et c) Schéma des plaquettes constituant le gel à différentes échelles (mésoscopique et microscopique) montrant l'auto-association lamellaire des gelators [20]

1.2.2.2 Le gelator Acide 12-hydrostéarique (12-HSA)

L'acide 12-hydroxystéarique (12-HSA) (Figure 1.6) est l'un des gelators les plus étudiés puisqu'il possède d'excellentes propriétés de gélification (à faible concentration) à la fois dans l'eau et dans les solvants organiques (apolaires ou polaires). Ce gelator est produit à partir de l'hydrogénation de l'acide ricinoléique présent dans l'huile de ricin. [21] La chiralité du groupement hydroxyle est primordiale dans le contrôle du mécanisme d'auto-association de ces molécules [22]. Un mélange énantiomériquement pur (D ou L) permet la formation de fibrilles hélicoïdales en forme de rubans dont le sens dépend de la nature de l'énantiomère. Dans l'eau, le 12-HSA en présence de sels de Lithium forme des hydrogels. La nature du contre-ion du sel peut également impacter la chiralité des rubans générés. [23] Dans les solvants organiques, il a été rapporté que le gelator 12-HSA pouvait former des

gels dans divers solvants tels que les huiles végétales, les alcanes linéaires, les aldéhydes aliphatiques [24] ou encore les diols [25]. La formation des organogels issus du D-12-HSA, se fait d'une part grâce à des liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques entre deux molécules de D-12-HSA. Ces molécules s'empilent et cette structure est stabilisée d'autre part grâce à des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles latéraux. [26]. Des fibrilles unidirectionnelles sont alors générées et forment un réseau tridimensionnel enchevêtré à l'échelle mésoscopique. En jouant sur le contrôle de la température lors du procédé de formation, il est alors possible de générer des structures diverses. [21] Ce point sera abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre.

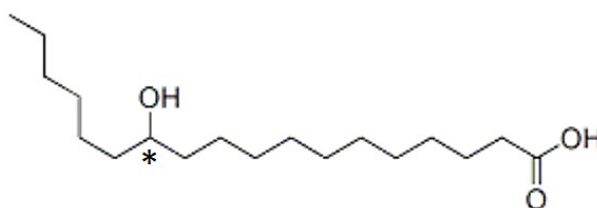


FIGURE 1.6 – Acide 12-hydroxystéarique (12-HSA).

1.2.2.3 Le gelator 1,3:2,4-Dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) et ses dérivés

Le gelator 1,3:2,4-Dibenzylidene-D-sorbitol ou DBS (Figure 1.7) est issu de la réaction de condensation entre un sucre, le D-sorbitol, et le benzaldéhyde. Depuis sa découverte en 1871, ce gelator est utilisé dans l'industrie agroalimentaire et la formulation cosmétique en tant qu'épaississant ou encore dans la formulation de polymères haute performance [27]. L'auto-association de ces molécules a été étudiée grâce à des approches à la fois expérimentales et théoriques. L'aggrégation de ces molécules proviendrait d'une part d'interactions par liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles et acétals et d'autre part grâce à des interactions de type π - π stacking entre les noyaux aromatiques. Des dérivés de DBS peuvent être obtenus en substituant divers groupements à la fois sur les noyaux aromatiques et sur les fonctions alcools. L'étude d'organogels issus de dérivés de DBS montre qu'il existe un lien entre la forme des fibrilles et le type de solvant employé. Par exemple, Li *et al.* [28] ont étudié par microscopie électronique à balayage (MEB) des xerogels issus du DCDBS dans divers mélanges de solvants et ont observé une différence de morphologie des fibrilles selon la polarité du solvant employé comme le montre la figure 1.8. Des fibrilles torsadées sont obtenues dans des solvants apolaires et des fibrilles lisses sont formées dans des solvants polaires.

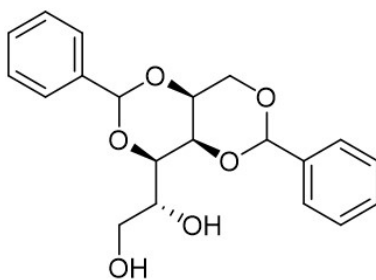
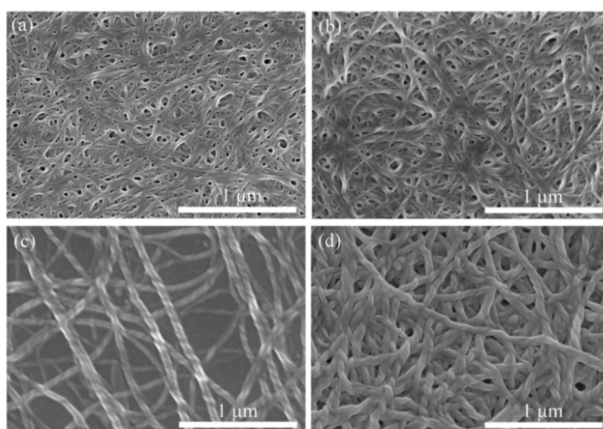


FIGURE 1.7 – 1,3:2,4-dibenzilidene sorbitol (DBS).

FIGURE 1.8 – Observations en MEB de xerogels du DCDBS (dérivé du Gelator DBS) formulés dans différents solvants. En a) DMSO/H₂O (7:3 v/v), en b) éthylène glycol, en c) n-octanol et en d) o-dichlorobenzène. Issus des travaux de Li *et al.* [28].

1.2.2.4 Les gelators dérivés d'amides et d'urées

Les liaisons hydrogène entre fonctions amides sont responsables de l'association supramoléculaire de nombreuses molécules synthétiques et naturelles telles que les protéines. En effet, la spécificité de la fonction amide provient de la complémentarité de ses deux groupements chimiques. La fonction carbonyle est un groupe accepteur de liaison hydrogène tandis que la partie amine est un groupement donneur de liaison hydrogène. Ainsi, l'auto-association d'amides permet la création d'aggrégats supramoléculaires unidirectionnels. La formation de liaisons hydrogène entre fonctions amides est de nature entropique dans l'eau mais enthalpique dans les solvants organiques où celle-ci est énergétiquement favorable et associée à une variation d'énergie libre de -28 ± 4 kJ/mol. La présence de fonctions amides, carbamates ou urées dans le design de molécules de gelators favorise la formation de fortes interactions spécifiques et unidirectionnelles pouvant améliorer la robustesse des organogels [29].

Il existe dans la littérature de nombreux gelators basés sur des fonctions amides. [30–33] La position des fonctions amides sur la molécule de gelator a toute son importance sur les propriétés finales des organogels. En effet, les α - ω bisamides décrites par Tomioka *et*

al. [34] puis par Kocasoy *et al.* [35], montrent des différences d'efficacité de gélification et de températures de transition de phase, en fonction de la parité du nombre d'atomes de carbone espaçant les fonctions amides sur la molécule de gelator (Figure 1.9). Le nombre d'atomes de carbone et sa parité influencent le type d'assemblage (parallèle ou anti-parallèle) par liaisons hydrogène des molécules de gelators, induisant des différences d'empilement ce qui explique les disparités de points de fusion de ces molécules. Cette modification même mineure de l'espacement entre les deux fonctions amides a également un effet sur la forme des fibrilles créées. (Figure 1.10)

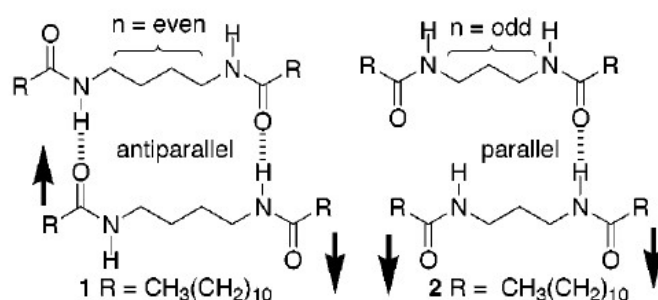


FIGURE 1.9 – Assemblage parallèle ou anti-parallèle des bisamides (1) et (2) en fonction du nombre d'atomes de carbone (n) [34].

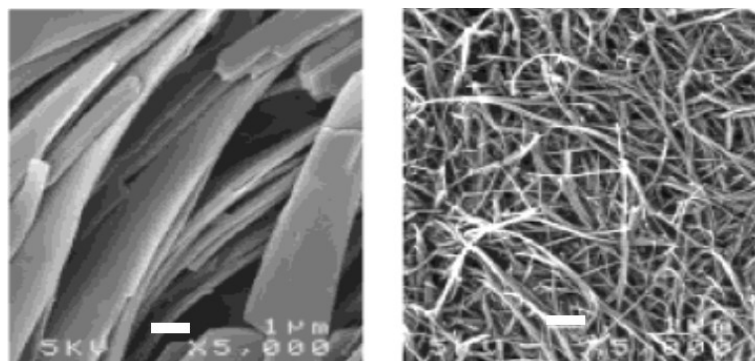


FIGURE 1.10 – Observation en MEB de xérogels dans le mésitylène des composés : (1) à droite et (2) à gauche. La barre d'échelle vaut 1 μm [34].

Les fonctions urées sont aussi intéressantes à rajouter dans la conception de nouveaux gelators. De manière similaire aux dérivés d'amides, ces molécules s'auto-associent grâce à de fortes liaisons hydrogène et s'orientent de façon à former un réseau hélicoïdal. Parmi les dérivés issus d'urées, la N,N'-diméthyl urée est une des plus petites molécules à avoir la capacité de former des gels à de faibles concentrations (2 wt%) dans les huiles de silicone et le tétrachlorure de carbone (CCl_4). (Figure 1.11). La force motrice de la formation de ces gels est l'interaction par liaisons hydrogène. À partir de cette molécule il est possible d'étudier des homologues, en remplaçant les substituants méthyl par des groupements

alkyl linéaires afin de former des urées mono ou di-substituées (N-alkyl urées). En jouant sur la position de la fonction urée sur la chaîne alkyle (en milieu de chaîne ou en fin de chaîne) et sur le nombre de substituants sur les atomes d'azote, il est possible de changer les propriétés gélifiantes de ces molécules. Par rapport aux gelators n-alkanes, l'ajout d'une fonction urée permet de gélifier une variété plus vaste de solvants grâce à l'ajout d'interactions spécifiques par liaisons hydrogène en plus des interactions dispersives de London. [36]

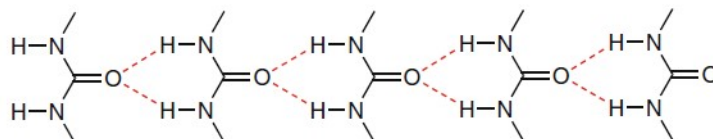


FIGURE 1.11 – Auto-association de N,N'-diméthyl urées par liaisons hydrogène [36].

La robustesse du réseau de liaisons hydrogène formé par l'auto-association des molécules de gelators peut être améliorée par l'ajout de plusieurs groupements urées dans le design de nouvelles molécules. Par exemple, les travaux de Hanabusa *et al.* [37,38] ont montré les propriétés gélifiantes intéressantes du dérivé trans-(1S, 2S)-bis(ureidododecyl)cyclohexane (SS-BUC) (Figure 1.12 a.). Ce gelator relativement facile à synthétiser montre des propriétés de gélifications remarquables, notamment la capacité de gélifier des solvants polaires tels que les alcools aliphatiques. En fonction de la taille du solvant, des gels différents en termes de morphologie et cristallinité sont obtenus. Des scénarii d'auto-assemblage moléculaire entre les molécules de gelators et les molécules de solvant ont été proposés (Figure 1.12 b.) et les différences observées sont attribuées à une intercalation des molécules de solvant perturbant alors le réseau des bis-urées. Les travaux de Feringa *et al.*, proposent également l'étude des propriétés thermiques et rhéologiques de ce type de gels en plus d'une analyse de modélisation moléculaire afin d'élucider l'assemblage supramoléculaire des bis-urées. [39–41]

1.2.2.5 Autres gelators

D'autres classes de gelators ont été répertoriées notamment les dérivés des carbohydrates [42] ou encore les dérivés des stérols [43,44]. Il est également possible de créer des gels à deux composants, basés sur l'auto-association de deux molécules [45–47]. Il existe plusieurs cas de figures quant à la nature de chacune des molécules. Les deux molécules peuvent chacune posséder ou non des propriétés gélifiantes, ou bien seule l'une des deux molécules peut posséder des propriétés gélifiantes (Figure 1.13). En jouant sur le ratio des deux molécules dans le mélange, il est alors possible d'accéder à différentes propriétés des organogels notamment des morphologies variées (Figure 1.14).

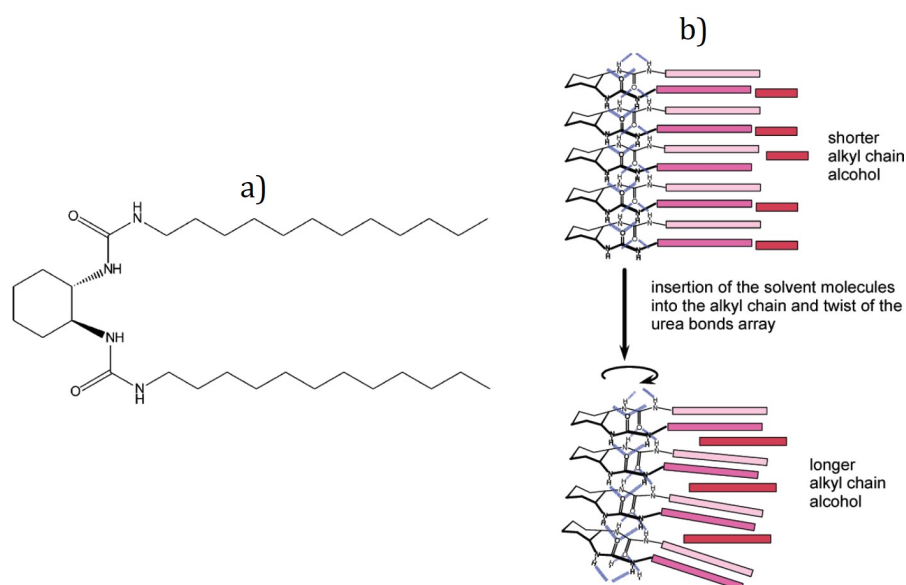


FIGURE 1.12 – a) *trans*-(1*S*, 2*S*)-bis(ureidododecyl)cyclohexane (SS-BUC) b) Scenarii d'auto-association selon la taille de l'alcool aliphatique. Issus de la référence [38].

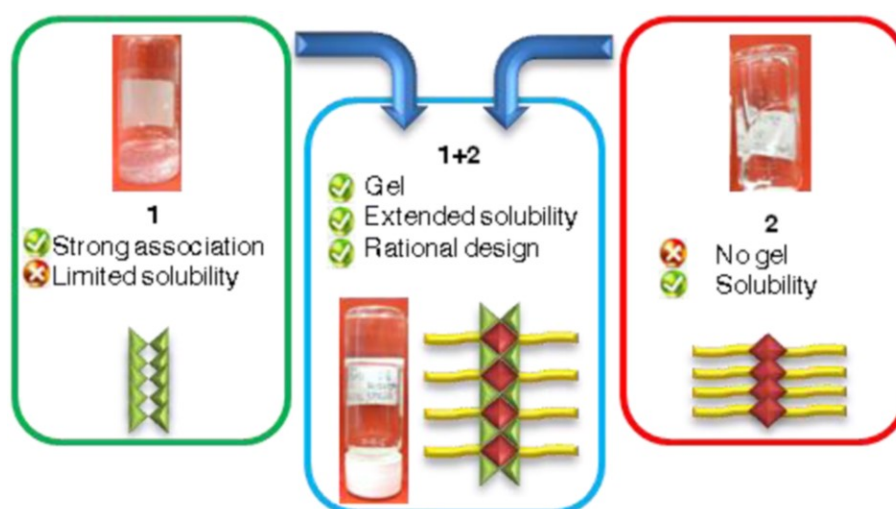


FIGURE 1.13 – Exemple de gel à deux composants proposé par Ressouche *et al.* [45]. Dans un solvant donné, la molécule (1) est insoluble et précipite. La molécule (2) est soluble dans ce même solvant. Le mélange des deux molécules (à un ratio donné) donne un gel dans ce solvant.

Cependant, le challenge de la conception de nouvelles molécules a priori gélifiantes persiste. Si elles ne sont pas découvertes par sérendipité, les nouvelles molécules de gelators sont le plus souvent des dérivés de molécules déjà existantes. Cette approche peut alors s'avérer utile pour concevoir un gelator pour une application spécifique, mais elle est difficilement généralisable à d'autres solvants. Il existe néanmoins des outils pour aider à la conception de nouveaux gelators, sur la base de ceux déjà décrits dans la littérature.

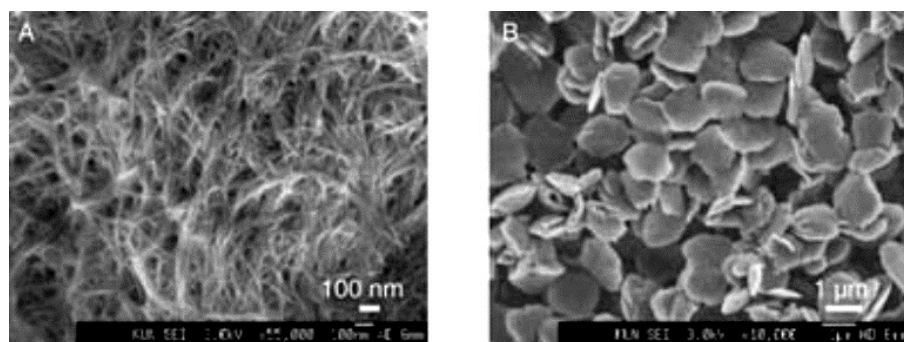


FIGURE 1.14 – Observation en SEM de xerogels formés par le mélange des molécules (1) et (2) à deux ratios différents. En A: ratio 2:1. En B: 1:4.5. Résultats issus de la référence [46].

Tout d’abord, il est primordial d’incorporer des groupements fonctionnels capables de s’auto-associer de manière unidirectionnelle et spécifique (liaisons hydrogène, forces de Van Der Waals, interaction métal-ligand...). D’autre part, il est important de considérer les potentielles interactions solvant-gelators. La seule description de la solubilité du gelator dans le solvant n’est pas concluante, il faut considérer la compétition entre les interactions solvant-gelator et gelator-gelator. Pour cela, le calcul des enthalpies de dissolution peut s’avérer pertinent puisqu’elle prend en compte ces deux aspects. Il est également possible de rationaliser les effets de solvant grâce à des échelles ou des paramètres, pour prédire le comportement d’un gelator dans un solvant donné. [48] Cet aspect sera abordé dans le Chapitre 3.

1.2.3 Mécanisme de formation des organogels

Le mécanisme de formation des organogels conditionne les propriétés structurales et mécaniques de ces matériaux. Parmi les organogels moléculaires, on distinguera deux types d’organogels, possédant des propriétés viscoélastiques différentes. D’une part, il existe les organogels formés par l’auto-assemblage de molécules organiques créant un réseau permanent de fibrilles aux zones de jonctions quasi-cristallines [49]. Ces matériaux ont un comportement proche de celui d’un solide. D’autre part, il y a les organogels formés par l’auto-assemblage d’amphiphiles sous forme d’un réseau transitoire de longues micelles par exemple [50–52] permettant l’immobilisation du solvant sur des temps suffisamment longs. Ces systèmes dynamiques ont la capacité de se casser et de se reformer. Dans la suite de cette partie on s’intéressera uniquement au mécanisme de formation des organogels moléculaires au comportement quasi-solide, formés par la cristallisation des molécules de gelator.

1. Phase de nucléation

La plupart des organogels sont formés via un mécanisme de nucléation-croissance [53]. Pendant la phase de refroidissement de la solution sursaturée {gelator+solvant}, les premiers cristaux de gelators apparaissent, c'est la phase de nucléation. Cette première phase est dictée par la différence de potentiels chimiques du gelator en solution dans la phase sursaturée (μ_1) et en phase cristalline (μ_2). (Equation 1.1)

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (1.1)$$

La nucléation ou germination s'observe lorsque $\Delta\mu < 0$, le système est sursaturé. Lorsque $\Delta\mu = 0$, les deux phases (liquide et cristalline) sont en équilibre (à des conditions précises de température, pression et concentration). Et si $\Delta\mu > 0$, le système est sous-saturé, le cristal est donc dissous dans la solution. Cette force motrice de cristallisation peut également être exprimée en fonction de la sursaturation σ définie par l'équation suivante (Equation 1.2)

$$\sigma = \frac{C - C^{eq}}{C^{eq}} \quad (1.2)$$

C_i et C_i^{eq} sont respectivement les concentrations du soluté en solution et à l'équilibre (à sursaturation). On peut ainsi montrer que la différence de potentiel chimique est directement proportionnelle à la sursaturation (Equation 1.3)

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \ln(1 + \sigma) \quad (1.3)$$

k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Dans la formation d'organogels, le mécanisme de nucléation est considéré comme homogène, puisqu'il se fait sans l'ajout d'un substrat externe (impureté par exemple). Les premiers nucléis sont dans un état dispersé dans l'ensemble du volume.

1. Phase de croissance

Lorsque les premiers nucléis sont formés, les fibrilles de gelators vont croître à partir de ces différents points. Les fibrilles formées depuis les différents sites de nucléation vont s'enchevêtrer afin de créer un réseau tridimensionnel. La rigidité du réseau est principalement liée au degré de ramification des fibrilles. La ramification est induite par une différence d'orientation cristallographique des couches composant la fibrille (*crystallographic mismatch*) (Figure 1.15). L'apparition de zones de ramification est dépendante du protocole de formation de l'organogel et des conditions de sursaturation.

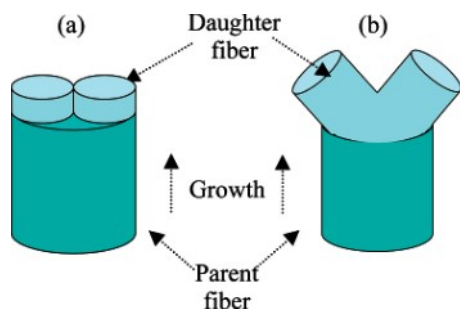


FIGURE 1.15 – Mécanisme de ramification à la surface d’une fibrille au cours de sa croissance. En a) Croissance linéaire de la fibrille. En b) Ramification de la fibrille liée à une différence d’orientation cristallographique des couches. Issu de la référence [53].

En jouant sur le degré de sursaturation (et la vitesse de refroidissement au cours du procédé), il est possible de générer des structures fibrillaires d’organogels différentes. Par exemple, les travaux de Wang *et al.* [54] montrent qu’à faible degré de sursaturation, la croissance des fibrilles est linéaire et les zones de jonction se font sur les faces des fibrilles grâce à des interactions physiques. A contrario, à haut degré de sursaturation, à partir d’un point de nucléation, plusieurs fibrilles croissent de manière radiale, de façon à former des structures sphérolitiques (en forme de pompons). Les fibrilles montrent également beaucoup de ramifications. (Figure 1.16) Selon la structure des fibrilles, les gels correspondants auront des propriétés rhéologiques différentes. La figure suivante récapitule de manière schématique les étapes de formation des organogels moléculaires. (Figure 1.17)

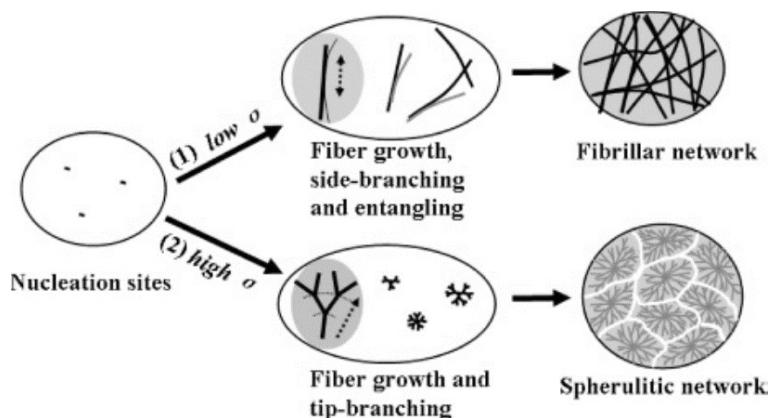


FIGURE 1.16 – Effet du degré de sursaturation sur la croissance des fibrilles. D’après les travaux de Wang *et al.* [54].

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode très utilisée pour suivre la cinétique de gélification et de fonte des gels moléculaires et en particulier des organogels, d’un point de vue thermodynamique et cinétique. [55] Les pics endothermiques (de fonte) et exothermiques (de cristallisation/gélification) sont mesurés au cours d’un balayage contrôlé en température. À partir des thermogrammes, il est possible de déterminer : les

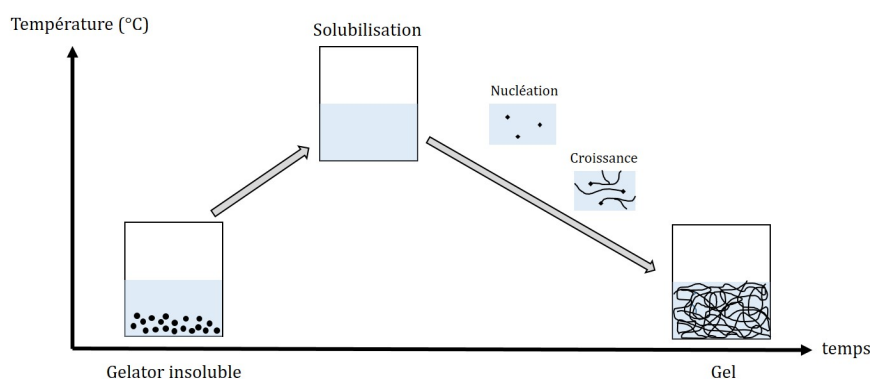


FIGURE 1.17 – Formation des organogels moléculaires par mécanisme de nucléation et croissance. À partir d’une solution sursaturée de gelator, le refroidissement progressif de la solution conduit à la formation d’un réseau tridimensionnel de fibrilles immobilisant le solvant.

températures de gélification et de dissolution ainsi que les enthalpies respectives. La figure suivante (Figure 1.18) est un exemple de thermogramme obtenu pour des gels de OHOA dans de l’huile de carthame [56]. Ces paramètres permettent de comparer les mécanismes de formation des gels en utilisant divers modèles thermodynamiques tels que le modèle d’Avrami [57–59], un modèle adapté à la description de transitions de phase isothermes. À l’origine, ce modèle présuppose que la nucléation s’effectue de manière aléatoire, et que la croissance des agrégats constituant la nouvelle phase dépend uniquement de la température et non du temps. Ce modèle a néanmoins pu être adapté pour la description de mécanismes non-isothermes comme la formation d’organogels [60–63].

1.2.4 Caractérisation de la structure des organogels

L’analyse structurale des gels moléculaires (hydrogels et organogels) peut se faire à différentes échelles. À l’échelle moléculaire, il est possible d’étudier l’arrangement des molécules de gelator constituant une fibrille élémentaire. À l’échelle microscopique, on peut déterminer la morphologie des fibrilles et à l’échelle mésoscopique, l’arrangement de celles-ci notamment l’aspect des zones de jonction. La figure suivante présente cette analyse multi-échelle des organogels avec l’exemple du gel de 1,3:2,4-Dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) [64] (Figure 1.19)

L’étude de la structure des gels et en particulier des organogels peut se faire grâce à des techniques directes ou indirectes. Les techniques de microscopie (optique, électronique ou atomique) font partie des techniques directes les plus utilisées pour observer la structure microscopique des organogels. D’autre part, les techniques indirectes donnent des indices sur le mécanisme de formation des organogels, leur structure à différentes échelles. Parmi celles-ci on retrouve la diffusion des rayons X à petits et grands angles (SAXS et WAXS),

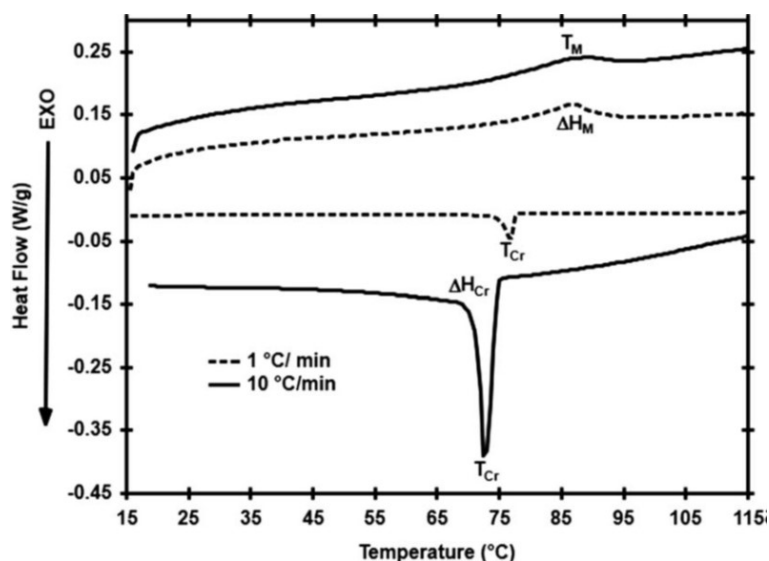


FIGURE 1.18 – Thermogrammes de chauffe et de refroidissement d'un gel OHOA à 2% dans l'huile de carthame à deux vitesses de balayage 1°C/min et 10°C/min. T_M est la température de dissolution du gel et ΔH_M l'enthalpie associée. T_{Cr} est la température de cristallisation et ΔH_{Cr} l'enthalpie associée. Les pics exothermiques sont orientés vers le bas. Issus des travaux de De la Peña-Gil *et al.* [56].

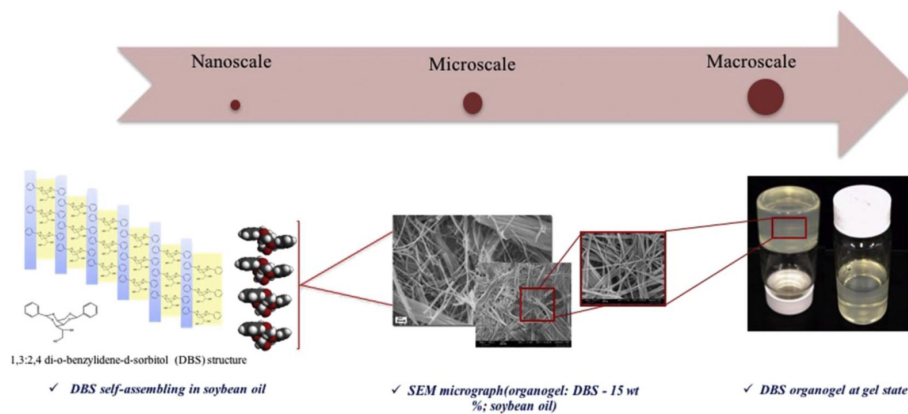


FIGURE 1.19 – Analyse multi-échelle d'un organogel de DBS. D'après la référence [64].

la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) en phase liquide ou solide (MAS Magic Angle Spinning), la spectroscopie infrarouge ou encore toutes les techniques de modélisation moléculaire. Afin d'élucider la structure complète des organogels, il convient d'associer toutes ces techniques, qui sont complémentaires dans le gain d'informations. Dans la suite de ces paragraphes, certaines de ces techniques expérimentales seront illustrées grâce à des exemples issus de la littérature.

1.2.4.1 Techniques microscopiques

La technique la plus accessible pour l'observation des organogels est la microscopie optique. Dans la plupart des organogels, la croissance anisotrope de leurs structures (fibrilles à rapport d'aspect élevé), confère à ces matériaux des propriétés biréfringentes. C'est pourquoi la microscopie optique à lumière polarisée est souvent utilisée. [65–68] Il est alors possible d'observer des structures variées: des fibrilles longues à l'apparence rigide, aux structures sphériques, comme le montre la figure 1.20. Il est également intéressant d'utiliser la microscopie optique à contraste de phase pour améliorer le contraste des objets. [69]

Pour aller plus en détails dans l'analyse de la structure du réseau fibrillaire et en particulier sur la forme des fibrilles, les observations en microscopie électronique (transmission MET ou balayage MEB) s'avèrent intéressantes. Cependant, la préparation des échantillons est le principal inconvénient dans l'utilisation de ces méthodes. Le solvant doit être retiré du gel avant l'observation. Or, les organogels sont formulés dans des solvants organiques pour la plupart très peu volatils. Des techniques de cryogénéisation ou des lavages successifs puis fixation chimique peuvent palier à ce problème [70]. Les organogels sont des systèmes métastables sensibles à toute perturbation d'environnement chimique et peuvent subir du polymorphisme (un changement de phase cristalline) si le solvant est éliminé. C'est pourquoi la structure observée en microscopie représente le gel dans un état le plus proche de la réalité, mais il est important de mentionner que des artefacts peuvent malgré tout être observés (structure alvéolaire, regroupement de fibrilles en fagots).

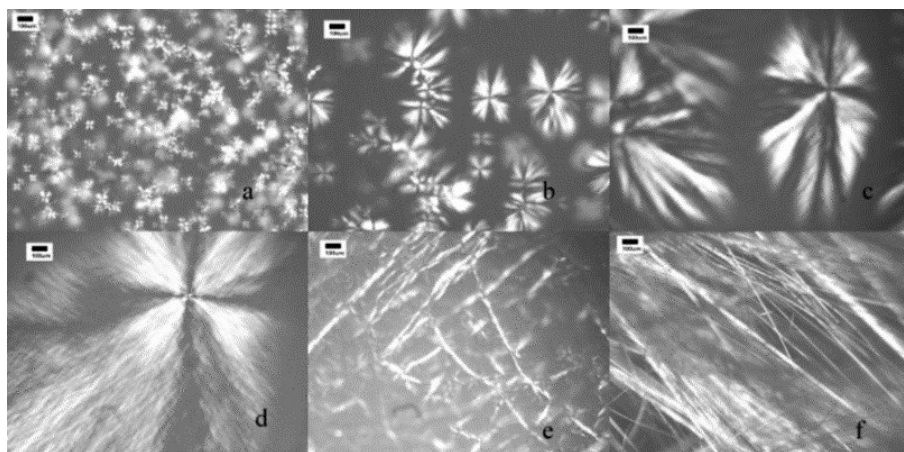


FIGURE 1.20 – Observation d'organogels de CNC (5-Cholestan-3-yl N-(2-Naphthyl)carbamate) dans l'octane à différentes températures. La barre d'échelle est de 100 μm . Issus de la référence [66].

L'analyse en microscopie électronique permet de mettre en évidence différentes morphologies de fibrilles [71] (Figure 1.21), des longues fibrilles flexibles, des plaquettes rigides

ou encore torsadées. L'apparition de fibrilles torsadées ou hélicoïdales est liée dans la plupart des cas à la chiralité de la molécule de gelator. Même si le mécanisme moléculaire n'est pas tout à fait élucidé, il semblerait que le pas de l'hélice ainsi que son sens soient dûs à l'aggrégation des molécules de gelator au sein de la fibrille. L'apparition de structures chirales est également dépendante de nombreux facteurs tels que le solvant, la trempe thermique ou des effets de vieillissement des gels [72]. Enfin, on peut également noter que la microscopie à force atomique (AFM) est une méthode intéressante pour sonder la topographie des fibrilles. [73–75]

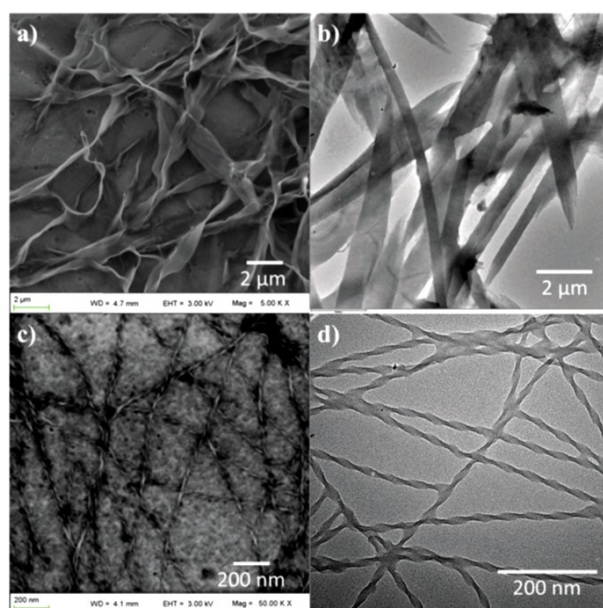


FIGURE 1.21 – Observation d'organogels en MEB (a. et c.) et MET (b. et d.) issus des travaux de Chen *et al.* [71].

1.2.4.2 Techniques indirectes

La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) est une méthode quantitative et très complète afin d'analyser la structure des organogels, de l'échelle moléculaire (WAXS) à l'échelle supramoléculaire (SAXS). Plus de détails seront donnés dans le Chapitre 2. Il est également possible d'utiliser la diffusion des neutrons (SANS) [76–80]. La figure suivante (Figure 1.22) présente un exemple de profil de diffusion d'un gel de 12-HSA dans le toluène, sur des gammes de vecteurs d'onde couvrant une large échelle, accessible par différentes techniques (LS, SANS, SAXS). Il est possible d'accéder aux grands vecteurs d'onde aux pics de diffusion de Bragg synonymes d'un arrangement cristallin des gelators à l'échelle moléculaire. Il est également possible d'accéder au rayon des objets diffusants ainsi qu'à leurs formes (fibrilles cylindriques, rectangulaires) en appliquant différents traitements ou lois (Régime de Guinier et de Porod

par exemple). Dans cet exemple, la loi puissance observée en -1.2 décrirait une structure fractale des agrégats. L'analyse en SAXS/WAXS permet d'accéder à de nombreuses informations, mais elle est parfois difficilement accessible et complexe à analyser.

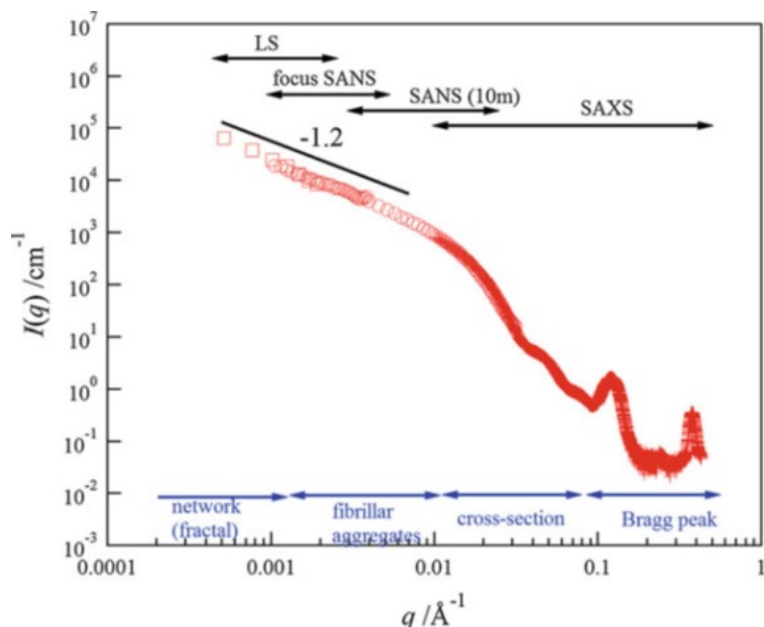


FIGURE 1.22 – Profil de diffusion d'un gel de 12-HSA dans l'o-xylene : Accès à différentes échelles de structures. Issus de la référence [77].

Les méthodes spectroscopiques (FTIR, Raman ou RMN) sont utiles pour analyser la nature des interactions intermoléculaires (gelator-gelator et gelator-solvant) et la structure des arrangements de molécules de gelator. La spectroscopie FTIR permet notamment l'étude des liaisons hydrogène ou des interactions de Van Der Waals [81, 82]. Ces techniques spectroscopiques peuvent être utilisées conjointement avec des méthodes de calculs sophistiquées afin d'étudier les assemblages moléculaires. Parmi celles-ci on retrouve la DFT (Density Functional Theory) ou d'autres approches mécanistiques. [44, 83, 84]

1.2.5 Caractérisation rhéologique des organogels

Comme vu précédemment au début du chapitre, la rhéologie est une technique pertinente afin de faire la distinction entre une suspension et un gel. Cependant, cette méthode demande un certain savoir-faire et un recul sur les résultats qu'elle peut apporter, puisque par exemple les effets inertiels ou de glissement peuvent intervenir pendant la mesure. Ainsi, il est important d'élaborer des protocoles de mesure robustes et rigoureux. Plus de détails sur cet aspect seront apportés dans le Chapitre 2. La reproductibilité des expériences de rhéologie peut dépendre de facteurs subtiles comme la façon d'introduire l'échantillon dans le rhéomètre ou la présence de bulles d'air dans l'échantillon. La

rhéologie est une méthode essentielle pour caractériser les propriétés mécaniques des gels (hydrogels ou organogels) puisqu'elle est tout particulièrement adaptée pour l'analyse des systèmes mésoscopiques de densités énergétiques relativement faibles : $\sim k_B T/a^3 \sim 10^0-10^5$ Pa, $k_B T$ étant le facteur d'énergie thermique et a^3 le volume caractéristique d'un système mésoscopique, où a représenterait la distance caractéristique du réseau de fibrilles du gel. Ces matériaux ont alors une facilité à subir des déformations ou des contraintes externes. La plupart des mesures rhéologiques faites sur les organogels sont réalisées en rhéologie oscillatoire, afin de déterminer le comportement viscoélastique linéaire de ces matériaux d'une part puis leur mécanisme de rupture face à la contrainte ou la déformation. [85]

Une première méthode qualitative et pratique pour caractériser le comportement quasi-solide d'un gel est la méthode de la bille tombante (*the falling drop ball method*). Cette méthode est basée sur l'équation de Stokes pour la caractérisation des fluides à seuil. Des billes de densité et de tailles différentes sont insérées dans des récipients contenant des gels. Afin de déterminer le seuil de ces gels, la sédimentation de ces billes peut être suivie au cours du temps. [86] (Figure 1.23). Cette méthode relativement simple doit pourtant être utilisée avec précautions, les volumes des contenants des gels doivent être suffisamment importants afin d'éviter les effets de bords pouvant perturber le mouvement de la bille ce qui nécessiterait de grandes quantités de produit.

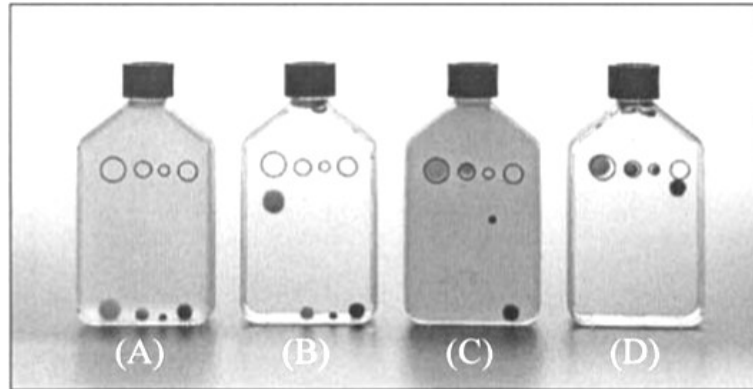


FIGURE 1.23 – Expérience de sédimentation de billes pour la caractérisation des seuils de gels de A) Gomme Guar, B) Carbométhoxycellulose C) Gomme Xanthane D) Carbopol®. Issus de la référence [86].

Les méthodes quantitatives de rhéologie montrent que les gels moléculaires et en particulier les organogels ont un comportement largement élastique avec un module élastique G' supérieur au module visqueux G'' sur parfois plusieurs décades dans le régime linéaire. [87]

Certains hydrogels et organogels moléculaires présentent des propriétés thixotropes ou régénérantes. Contrairement aux gels polymériques régis par des interactions covalentes irréversibles, la cohésion des organogels moléculaires est assurée grâce à des interactions physiques facilement et rapidement régénérées après l'arrêt du cisaillement. Ces interac-

tions physiques dans les zones de jonctions des fibrilles des gels contribuent à l'élasticité du réseau. Lorsque le gel est cisailé au delà de ses contraintes limites de seuil ou de déformation, ces interactions physique des zones de jonction sont rompues. Dès l'arrêt du cisaillement, le gel montre une récupération rapide de son module élastique, comme le montre l'exemple suivant présente sur la figure 1.24 issus des travaux de Mallia et Weiss [88]. Un organogel issu du gelator HS-3-OH dans l'alcool isotérayl, est soumis à un cycle de cisaillement/repos et les modules visco élastiques sont mesurés au cours du temps. Le gel récupère sa valeur initiale d'élasticité de manière quasi-instantanée et totale malgré les étapes de destructuration à forte déformation.

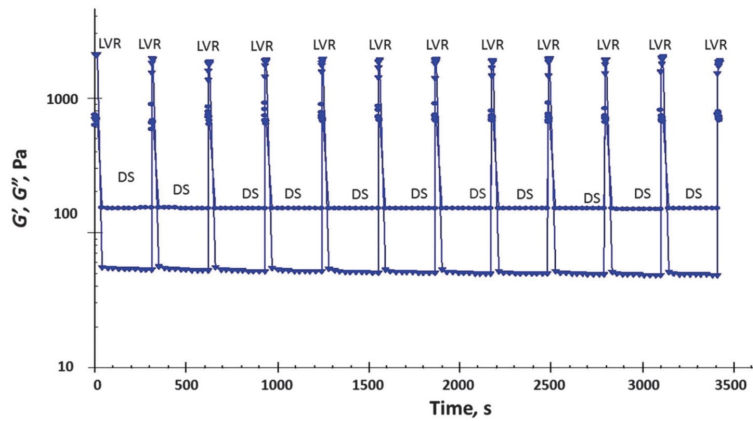


FIGURE 1.24 – Mesure des modules G' et G'' d'un gel de HS-3-OH dans l'alcool isotérayl au cours de destructurations/reprises successives. La reprise en gel (LVR) est mesurée à 100 rad.s^{-1} et 0.05% de déformation. La destructuration du gel (DS) se fait à 30% de déformation et à 1 rad.s^{-1} . Travaux de Mallia et Weiss [88].

Il est également possible d'aller plus loin et de modéliser la dynamique des gels en utilisant un modèle de cinétique tel que le modèle d'Avrami. Ce modèle est largement utilisé pour décrire la cinétique de mécanismes de transition de phases tels que la cristallisation ou la gélification en conditions isothermes ou non-isothermes. Souvent appliqué en DSC, ce modèle peut également être utilisé en rhéologie, pour décrire l'évolution de la récupération du module élastique G' en fonction du temps après destructuration. Le modèle d'Avrami s'écrit selon l'équation suivante (Equation 1.4).

$$G'(t) = G'(0) + [G'(\infty) - G'(0)] \left(1 - e^{-(t/\tau_G)^m}\right) \quad (1.4)$$

$G'(t)$ est le module élastique à différents instants: A l'instant initial $G'(0)$ et à l'état quasi-stationnaire $G'(\infty)$, τ_G est le temps caractéristique de la gélification. Il est possible de linéariser cette équation afin de déterminer l'équation généralisée Avrami de la forme : (Equation 1.5)

$$-\ln \left[-\ln \frac{G'(\infty) - G'(t)}{G'(\infty) - G'(0)} \right] = \ln K + n_A \ln(t - \tau_G) \quad (1.5)$$

K et n_A sont les paramètres d'Avrami, ils permettent de paramétrer les différents types de cinétiques pour permettre la comparaison relative des différents systèmes. Un exemple d'application est illustré en figure 1.25. [89]

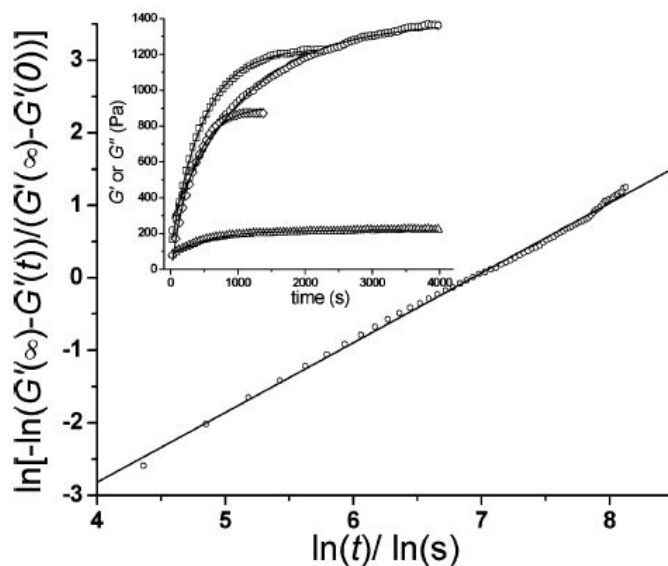


FIGURE 1.25 – Modèle d'Avrami appliqué à un gel dans le dodécane. Issus de Huang *et al.* [89].

Enfin, afin de corrélérer de manière directe les propriétés mécaniques avec l'arrangement structural des colloïdes, des méthodes de caractérisation couplant rhéologie avec des analyses structurales telles que le SANS [90] ou la microscopie confocale [91, 92] ont été mises au point, et pourraient être adaptées aux gels. À titre d'exemple, il est possible de suivre la croissance d'un réseau de fibrilles d'un point de vue rhéologique et structural comme le montre la figure 1.26 présentant le suivi de gélification par polymérisation de fibrilles de collagène [91].

1.2.6 Quelques exemples d'applications industrielles des organogels

Les organogels sont des matériaux versatiles de par leurs structures à l'échelle mésoscopique, leurs propriétés mécaniques et thermiques, mais aussi de par la grande variété de solvants dans lesquels ils peuvent être formés. Il est alors possible de les utiliser dans plusieurs applications industrielles, selon la nature du milieu considéré.

Un premier exemple intéressant est l'utilisation d'organogels pour la structuration

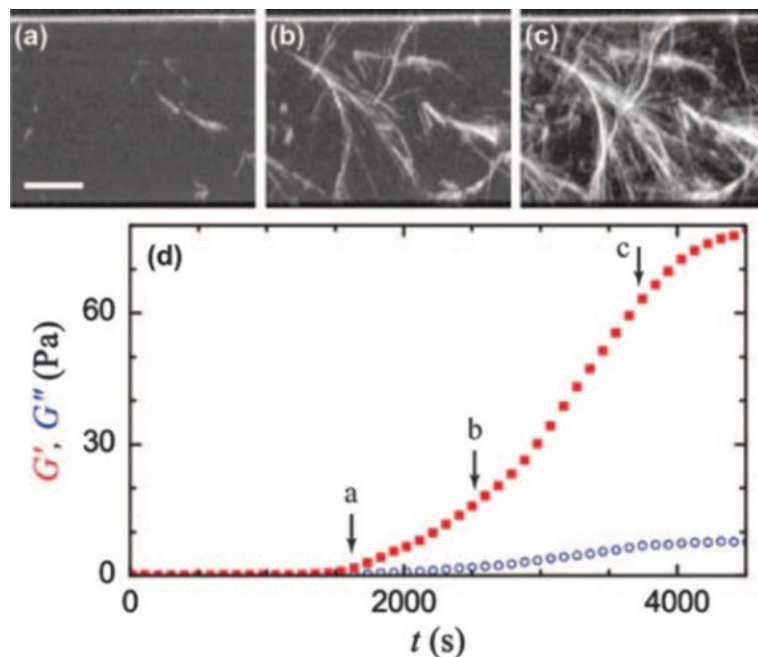


FIGURE 1.26 – Suivi de gélification par polymérisation de fibres de collagène. Mesure des modules G' et G'' au cours du temps et observation in-situ de la formation du réseau par microscopie confocale. La barre d'échelle des photos est de 30 μm . Issus des travaux de SK Dutta [91].

de produits alimentaires transformés. En effet, afin de réduire l'utilisation d'acides gras saturés de type *trans* dans les produits alimentaires, augmentant les risques cardiovasculaires, une alternative à base de gels d'huiles végétales a été proposée. Les propriétés physiques des huiles végétales (fluides newtoniens à faible viscosité) peuvent être modifiées par l'ajout d'un gelator (oleogel) afin de reproduire la texture des acides gras à savoir un comportement solide et pseudo-plastique, tout en garantissant la qualité du produit. Les principaux gelators utilisés dans cette application sont des dérivés de triglicérides, des alcools gras ou encore des phytostérols. [93–95]

Une autre application prometteuse des organogels est le biomédical notamment pour la libération contrôlée de principes actifs. L'enjeu principal pour cette application est la biocompatibilité du gelator ainsi que celle du solvant utilisé. Les organogels peuvent être utilisés en tant que matrice poreuse emprisonnant le principe actif et dont la libération peut se faire grâce à des mécanismes d'érosion et de diffusion in vitro. [64,96]

La structure organisée des organogels peut être intéressante à exploiter pour la création de matériaux poreux. En effet, en jouant sur le protocole de formulation, la nature et la chiralité du gelator etc, il est possible de contrôler à la fois la forme des fibrilles, leur taille ainsi que leur assemblage. Ainsi la génération de telles structures très organisées peut servir de templates sur-mesure dans la création de nouveaux matériaux composites, en utilisant des méthodes de transcription sol-gel. Une fois le template éliminé, le matériau

inorganique résultant possède les mêmes caractéristiques structurales que l'organogel (Figure 1.27) et peut être utilisé dans de nombreux domaines comme la catalyse asymétrique ou la création de membranes pour la séparation/purification. [97–99]

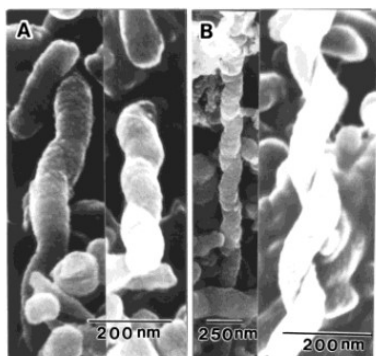


FIGURE 1.27 – Effet de la chiralité des gelators sur la forme des fibrilles de silice obtenues après transcription sol-gel des organogels. En A) Fibrille hélicoïdale gauche. En B) Fibrille hélicoïdale droite. Issus des travaux de Jung *et al.* [97].

Les organogels sont également des matériaux prometteurs pour des applications photoniques et électroniques notamment lorsqu'ils sont utilisés en tant que capteurs. L'efficacité du transfert d'énergie au sein de ces systèmes est lié à l'orientation ainsi que la position des chromophores. Ces aspects peuvent alors être contrôlés en synthétisant des gelators chromophores (comportant des groupements π aromatiques) dont l'auto-association est ordonnée. [100] Enfin, grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, les organogels peuvent être utilisés dans la fabrication de matériaux à la fois étirables et conducteurs ioniques, pour la réalisation de divers capteurs ou en tant que gels d'électrolytes de batteries Lithium. Contrairement aux hydrogels, les organogels présentent une meilleure stabilité thermique (Figure 1.28) ce qui peut permettre une utilisation de ces capteurs dans des gammes de températures plus étendues tout en maintenant de bonnes performances de conductivité ionique. [101]

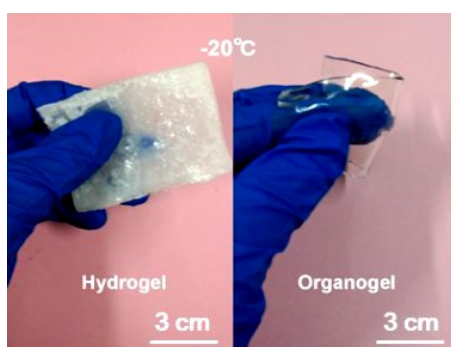


FIGURE 1.28 – Photographies d'un hydrogel et d'un organogel à -20°C . L'organogel conserve ses propriétés extensibles et transparentes, l'hydrogel est cassant et opaque [101].

Cette thèse s'intéresse à de nouveaux gelators inconnus de la littérature, les gelators N-alkyldiamides. Dans la suite de ce chapitre, une présentation de ces molécules sera proposée. Puis, une preuve de concept sur leur utilisation pour une application industrielle précise sera détaillée. Dans cette perspective, ces éléments permettront de contextualiser le travail de thèse dont fait l'objet ce manuscrit.

1.3 Les gelators N-alkyldiamides

1.3.1 Découverte et synthèse

Les Gelators N-alkyldiamides utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse ont été découverts par Solvay en 2013. Dans une démarche d'éco-responsabilité, Solvay optimise chaque étape de sa production de façon à limiter son empreinte environnementale tout en garantissant sa productivité. Solvay était un des acteurs majeurs dans la synthèse de Nylon 6,6 avant la cession de l'activité Polyamide au groupe BASF en 2020. Les précurseurs utilisés dans la synthèse des Gelators N-alkyldiamides sont issus de sous-produits de réaction de la synthèse du Nylon 6,6 à partir du butadiène. Le produit majoritaire, l'adiponitrile sert de précurseur à la synthèse du Nylon 6,6. Les deux sous-produits de réaction, le méthylglutaronitrile (MGN) et l'éthylsuccinonitrile (ESN) étaient alors à l'origine incinérés. Dans cette démarche d'éco-responsabilité, ces sous-produits ont été revalorisés, et utilisés en tant que réactifs dans la synthèse de nouveaux solvants éco-responsables commercialisés par Solvay tel que le Rhodiasolv[®] IRIS. Le précurseur principal de ce solvant est alors le dérivé MGN transformé par cyclisation des di-nitriles en méthylglutarimide (MGI). Ce composé sera également le précurseur dans la synthèse des Gelators N-alkyldiamides. La figure suivante (Figure 1.29) présente un schéma de l'origine de ces sous-produits de réaction à partir de la transformation du butadiène.

Les molécules de Gelators N-alkyldiamides ont été découvertes par sérendipité en 2013 [102]. À partir du dérivé MGI, l'addition d'une alkylamide (de longueur de chaîne variable entre C6 et C18') sur l'un des deux carbonyles du dérivé MGI, a conduit à la formation d'un mélange de deux isomères : le 2-méthylpentadiamide et le 4-méthylpentadiamide (en proportions 70/30) comme le montre le schéma réactionnel suivant (Figure 1.30). Il est possible de séparer les deux isomères de position par recristallisations successives dans des solvants appropriés. Cependant, la stéréochimie des molécules n'a pas été contrôlée, chaque isomère est disponible sous la forme d'un mélange racémique des deux énantiomères. Les molécules N-alkyldiamides sont alors définies par leur longueur de chaîne: Gelator C6 (hexyl), Gelator C12 (dodécyl) et Gelator C18' (oleyl). Une description complète de la synthèse de ces molécules est disponible en Annexe A. C'est lors de l'analyse physico-

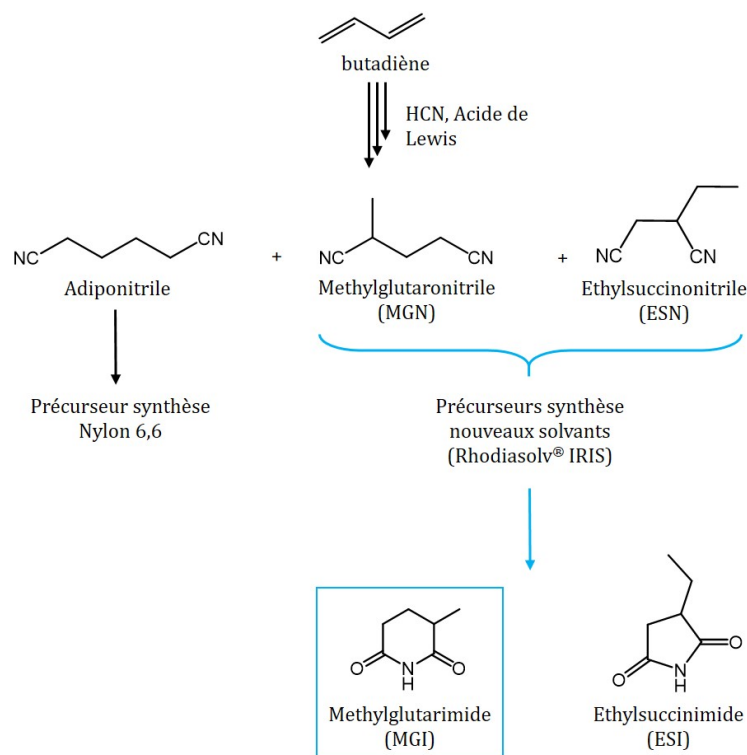


FIGURE 1.29 – Schéma de revalorisation des sous-produits de réaction issus de la transformation du butadiène : Origine du précurseur Methylglutarimide (MGI) utilisé dans la synthèse des Gelators N-alkyldiamides.

chimique de ces molécules que les équipes du centre de Recherche et Innovation Solvay de Lyon ont mis en évidence les premières propriétés gélifiantes de ces molécules dans les solvants organiques tels que le toluène, l'*o*-xylène et le cyclohexane. Des premiers travaux ont été conduit de 2015 à 2017 afin d'évaluer les performances de ces molécules et identifier des marchés d'intérêt.

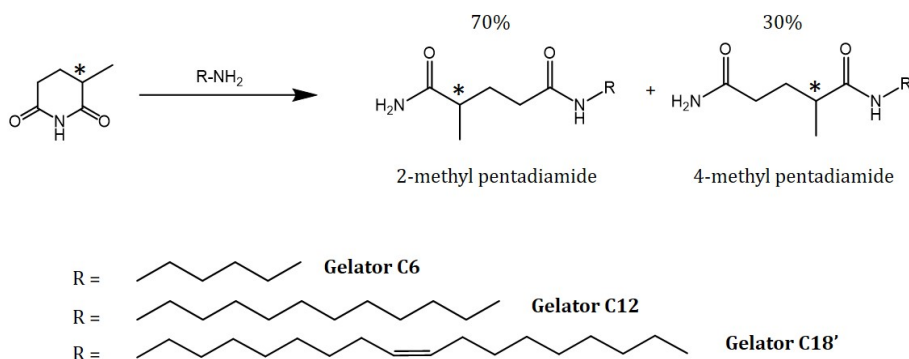


FIGURE 1.30 – Schéma réactionnel des Gelators N-alkyldiamides : C6, C12 et C18'.

1.3.2 Exemple d'application industrielle : Le projet SuGAr

En 2017 au Laboratoire du Futur (LOF), après des essais concluants sur les propriétés gélifiantes des Gelators N-alkyldiamides, ces molécules ont fait l'objet d'une preuve de concept sur leur utilisation en tant qu'agents de contrôle de rhéologie de formulations en phase solvant. Parmi les différents marchés visés, on retrouve les secteurs de la cosmétique, des peintures et des dispersions agrochimiques. C'est ce dernier marché qui a été sélectionné et le projet a été nommé SuGAr (*Supramolecular Gels for Agro formulations*).

1.3.2.1 Contexte : Les dispersions d'actifs phytosanitaires dans les huiles végétales (Oil Dispersions)

Le secteur Agro appartient à la Business Unit Novicare du groupe Solvay. Cette branche est spécialisée dans la formulation de nouvelles solutions performantes et écoresponsables pour le marché de l'Agrochimie sur plusieurs niveaux : De la protection des plants, à la formulation de fertilisants ou des catalyseurs de croissance de graines. Selon la nature de l'actif phytosanitaire et de la demande du client, différents types de formulations sont proposées. Parmi ces nombreuses méthodes, il existe les concentrés émulsifiables (*Emulsifiable Concentrates EC*) où le principe actif est dissous dans un solvant puis émulsionné dans l'eau grâce à l'ajout de surfactants spécifiques. L'actif peut également être dissous dans une phase aqueuse ou dans un solvant polaire (*Liquid Solutions SL*). Enfin, on peut également citer les dispersions d'actifs dans des huiles végétales qu'on appelle *Oil dispersions* (OD). C'est dans ce dernier cas que s'inscrit l'utilisation des Gelators N-alkyldiamides.

Une Oil Dispersion (OD) est une dispersion dans laquelle le principe actif est en général un actif phytosanitaire instable dans l'eau et insoluble dans la plupart des solvants organiques. L'actif est alors moulu puis dispersé dans une huile végétale telle que l'huile de colza ou l'huile de colza estérifiée. L'utilisation d'huiles végétales comme phase majoritaire permet d'une part d'améliorer le profil éco-toxicologique des formulations en se passant de l'utilisation de solvants, et d'autre part d'augmenter la bio-efficacité des actifs en assurant par exemple une meilleure pénétrabilité des actifs dans la plante. Des tensioactifs sont également ajoutés afin de permettre l'auto-émulsification de la dispersion dans l'eau. Lors de l'utilisation de la formulation, celle-ci devra être diluée dans de l'eau par l'utilisateur. La figure suivante (Figure 1.31) présente le schéma de principe d'une OD. L'agent de contrôle de rhéologie intervient alors dans le maintien de la stabilité de la formulation afin d'éviter un phénomène de sédimentation de l'actif lors du stockage tout en garantissant un bon profil de viscosité (rhéo-fluidifiant et thixotrope) permettant le versement homogène de la formulation par l'utilisateur final.

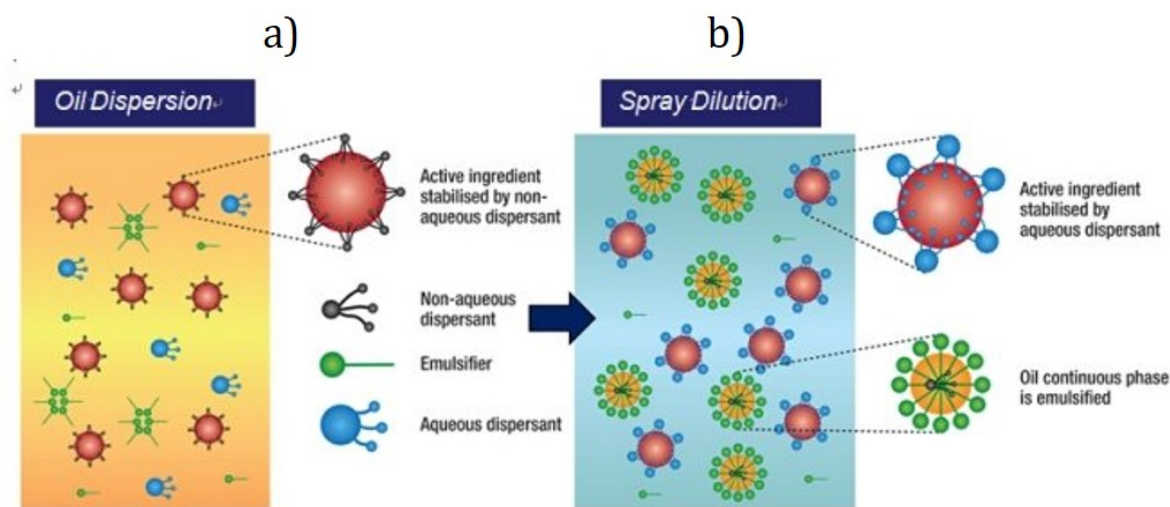


FIGURE 1.31 – Schéma de principe de l'utilisation d'une Oil Dispersion (OD). En a) Formulation d'une OD : Dispersion d'actif phytosanitaire dans une huile végétale. En b) Auto-émulsification de l'OD dans l'eau. Cette dilution de l'OD dans l'eau sera ensuite aspergée sur le champ à traiter. D'autres adjuvants peuvent être également ajoutés afin d'améliorer certaines performances de la formulation. Schéma issu de la référence [103].

Le choix d'un agent de contrôle de rhéologie pour la formulation d'OD n'est pas aisé puisque différents paramètres sont à prendre en compte. Il faut s'assurer de la bonne compatibilité physico-chimique entre l'agent de contrôle de rhéologie et les autres composants de la formulation : l'actif phytosanitaire, le ou les surfactant(s) et la nature de l'huile végétale. De plus, il faut s'assurer de la robustesse du protocole de formulation ainsi que de la stabilité en température (liées à différentes conditions de stockage).

Actuellement pour les OD, les trois grands types d'agents de contrôle rhéologique sont les argiles modifiées hydrophobes, la silice pyrogénée et les polymères. Ces trois technologies fonctionnent sur le même principe de formation d'un réseau tridimensionnel permettant la structuration de la formulation, apportant ainsi un seuil suffisant pour éviter la sédimentation de l'actif tout en gardant un profil rhéofluidifiant et thixotrope. Cependant, ces trois technologies présentent des limitations, un protocole non adapté à l'échelle industrielle ou des problèmes liés à la dangerosité des produits. C'est pourquoi de nouvelles technologies sont en cours d'investigation, alliant robustesse et facilité de formulation à l'échelle industrielle. L'utilisation d'organogels afin de contrôler la rhéologie des suspensions, s'avère alors pertinente puisque l'auto-association supramoléculaire des Gelators permet la formation d'un réseau tridimensionnel immobilisant la phase solvant. En jouant sur les concentrations en Gelator, il est possible d'ajuster le profil rhéologique du gel afin d'être dans les gammes acceptables de seuil et de viscosité. De plus, comme les gels

sont de nature physique, ces matériaux peuvent montrer des propriétés restructurantes après cisaillement.

1.3.2.2 Utilisation du Gelator C6 en tant qu'agent de contrôle de rhéologie des OD

Le Gelator N-hexyldiamide C6 a été sélectionné comme candidat pour la preuve de concept en tant qu'agent de contrôle rhéologique pour les OD. La performance et la robustesse de ce gelator ont été analysées sur plusieurs niveaux en comparaison avec les technologies existantes. Parmi ces indicateurs, on retrouve le profil rhéologique (mesure de viscosité), la stabilité thermique de la formulation et l'efficacité de l'auto-émulsification de l'OD dans l'eau (sédimentation et crémage). Grâce à la mise en place de plans d'expériences, des concentrations optimales en Gelator et en surfactant ont alors été déterminées en fonction de la nature du principe actif considéré et de sa concentration. Les organogels sont généralement formés par l'application d'une trempe thermique (de 100°C à 25°C), cette étape peut alors être un frein lors de la mise à l'échelle industrielle. Afin de contourner ce problème, un nouveau protocole de gélification par bascule de solvant a été envisagé. Le gelator C6 est solubilisé à 25 wt % dans un solvant agro-compatible (ce mélange est appelé premix). Ce mélange est ensuite ajouté dans l'huile à gélifier, la bascule de solvant (bon solvant-mauvais solvant) permet la transition de phase liquide / gel. Un exemple de protocole d'OD avec le Gelator C6 est présenté sur la figure 1.32. L'actif phytosanitaire est broyé dans l'huile végétale afin d'atteindre une taille de particules spécifique. Le premix de Gelator C6 est ensuite ajouté. Après une agitation au vortex la formulation se structure et gélifie. Après addition des surfactants permettant l'auto-émulsification de la dispersion dans l'eau, la formulation finale est homogénéisée afin d'atteindre le profil optimal de viscosité.

Les performances des formulations ont été évaluées sous trois angles : le profil de viscosité, la stabilité thermique et les propriétés d'auto-émulsification (Figure 1.33). Le profil de viscosité est mesuré par rhéométrie, les formulations sont rhéofluidifiantes. La stabilité thermique des formulations est évaluée en mesurant le front de sédimentation après un stockage de 8 semaines à 40°C. Les formulations d'OD de Gelator C6 dans l'huile de colza sont relativement stables après stockage comparé aux benchmarks. La reprise en viscosité après stockage a également été vérifiée. Enfin, les essais d'auto-émulsification ont été conduits afin de reproduire les tests d'application. Dans des éprouvettes d'eau standardisée, la formulation OD est versée, puis l'éprouvette subit 10 inversions. Le crémage et la sédimentation de l'émulsion sont ensuite quantifiés par analyse d'images à des temps réguliers. Ces indicateurs (crémage et sédimentation) peuvent être minimisés en ajustant la concentration en surfactant dans l'OD. Il a également été vérifié la robustesse

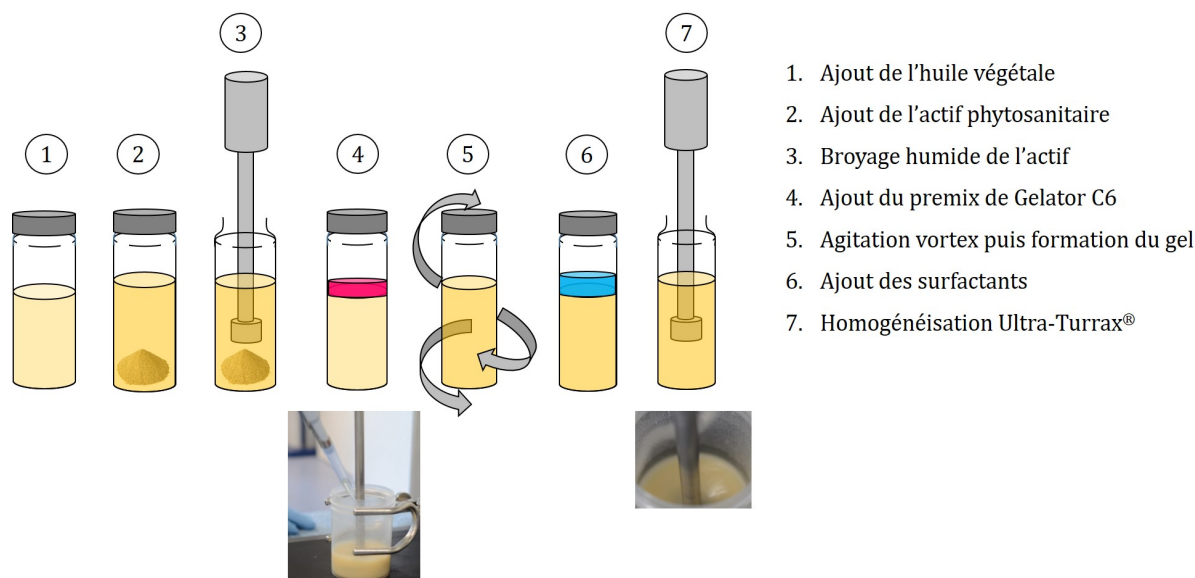


FIGURE 1.32 – Protocole de formulation d'une Oil Dispersion en utilisant le Gelator C6 sous forme de premix en tant qu'agent de contrôle de rhéologie.

de l'utilisation du Gelator C6 vis à vis de la nature de l'huile, des tensioactifs et de l'actif pesticide.

Les formulations d'OD stabilisées par le Gelator C6 ont montré des résultats remarquables à l'échelle du laboratoire. Le projet a été ensuite transmis au laboratoire d'application Agro Novicare situé à Bollate en Italie en 2018. Le projet est passé en phase de scale-up pré-industriel, le protocole de formulation a été réajusté en fonction des équipements du laboratoire d'application. La figure suivante (Figure 1.34) récapitule les principaux résultats de cette étape de pré-industrialisation. La mise à l'échelle industrielle représente un challenge important dans la survie d'un projet, et de grands écarts de performances peuvent être attendus entre des formulations faites à l'échelle laboratoire (petits volumes : 10 mL) et à l'échelle pré-industrielle (grands volumes : 500 mL). Le protocole des OD de Gelator C6 a alors été repensé. Après plusieurs essais, des formulations intéressantes ont été déterminées. Malheureusement les performances des OD de Gelator C6 n'ont pas montré de résultats satisfaisants par rapport aux technologies existantes. En effet, il est apparu que la reprise en viscosité des OD après formulation était trop importante par rapport aux valeurs cibles, les formulations présentaient un aspect gélifié. De plus, malgré des résultats satisfaisants d'autoémulsification, les formulations montrent une séparation de phase importante lors des tests de stabilité thermique.

Ces résultats ont mis en évidence la complexité de ces systèmes et la nécessité d'un travail supplémentaire de formulation afin de trouver un protocole adéquat et transposable à différents actifs, huile, surfactants (versatilité). Le manque de recul scientifique sur ces

Gelators N-alkyldiamides a malheureusement conduit à un abandon de ce projet en 2019.

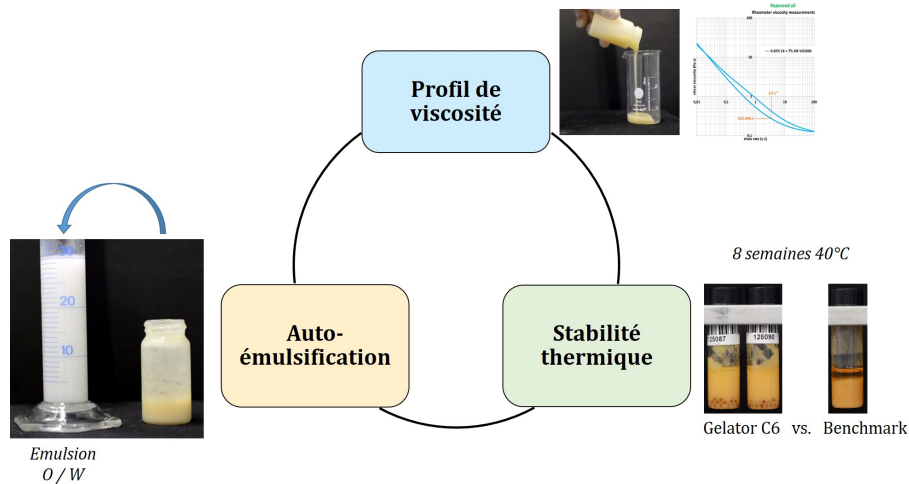


FIGURE 1.33 – Mesures des performances des formulations d’OD de Gelator C6.

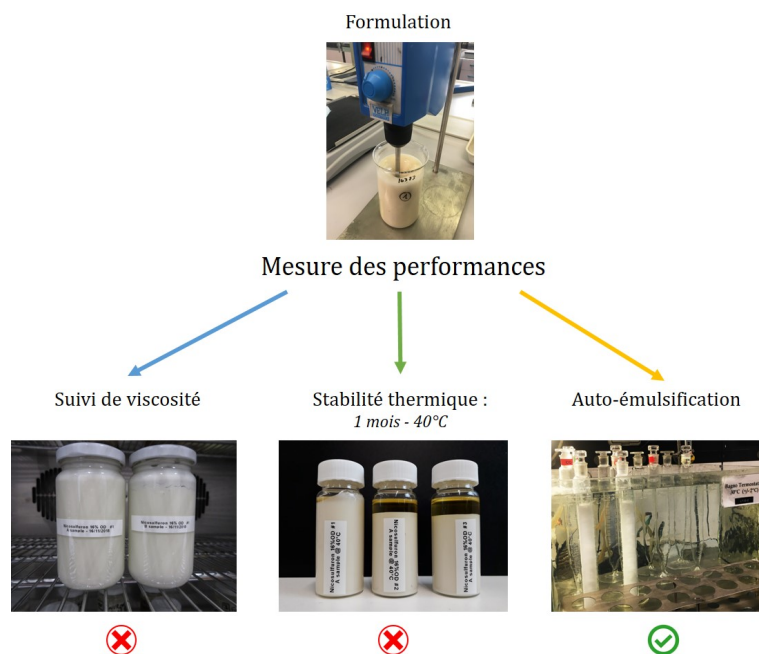


FIGURE 1.34 – Formulation des OD à l’échelle de pré-industrialisation et mesure des performances des formulations.

1.3.3 Objectifs de ce travail de thèse

Un projet de preuve de concept a pour but de démontrer de manière directe et efficace la faisabilité d’un nouveau composé ou d’un procédé en s’appuyant sur des indicateurs de performances déterminés par l’application visée. Dans le cadre des nouveaux gelators

N-alkyldiamides, cette approche a mis en évidence certaines limitations techniques pour l'application Agro, liées à la nature de ces matériaux très peu connue. Parmi ces problèmes, on retrouve la reprise rapide et élevée en viscosité après cisaillement ou encore le manque de stabilité thermique des formulations. Ces phénomènes sont directement liés à la dynamique de formation du réseau tridimensionnel de molécules de gelators ainsi que des différentes interactions entre ce réseau et les autres composants de la formulation. La formation d'organogels est un phénomène complexe, et hors équilibre thermodynamique, il est alors nécessaire d'avoir certaines clés de compréhension pour pouvoir anticiper leur utilisation pour une application industrielle.

Ce projet de thèse a été proposé pour apporter une première approche fondamentale sur les mécanismes d'auto-association de ces nouvelles molécules gélifiantes, afin d'être en mesure de proposer dans le futur des applications industrielles pertinentes. Parmi les nombreuses questions intéressantes au sujet des organogels, ce projet s'intéresse plus précisément à l'effet de la nature du solvant des organogels des N-alkyldiamides. En effet, il s'agit de comprendre dans quelle mesure la nature du solvant influence d'une part le mécanisme d'auto-association supramoléculaire des N-alkyldiamides et d'autre part les propriétés structurales et mécaniques des organogels (figure 1.35).

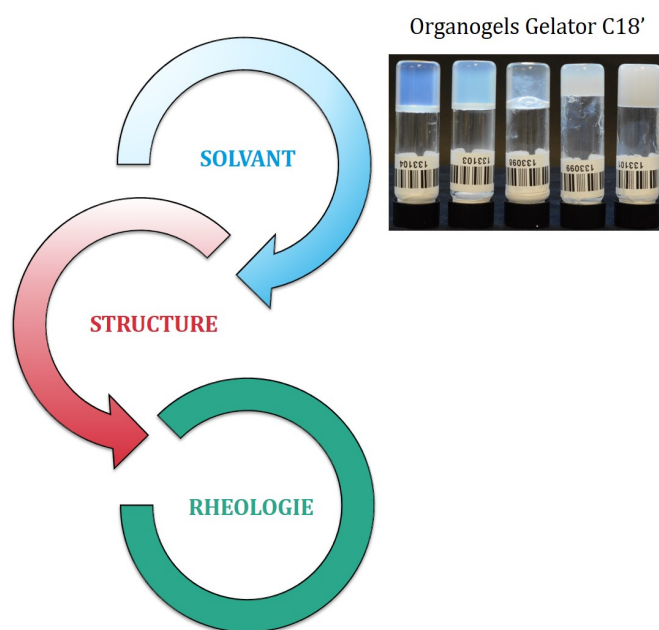


FIGURE 1.35 – Schéma illustrant l'approche adoptée pour ces travaux de thèse.

Cette problématique met en exergue deux sous questions auxquelles ce manuscrit va tenter de répondre. Dans un premier temps, il est nécessaire de comprendre de quelles manières les interactions au sein du solvant peuvent être décrites, et si ces descriptions sont pertinentes pour rationaliser le phénomène de gélification. Cette première question

fera l'objet du Chapitre 3. Après un état de l'art sur la description des effets de solvant, le phénomène de gélification du gelator N-oleyldiamide sera étudié grâce à une approche computationnelle de machine learning afin de comprendre parmi toutes les interactions de solvants, celles responsables du phénomène de gélification. Dans un second temps, le Chapitre 4 proposera une approche systématique de l'étude d'organogels dans différentes classes de solvants, grâce à de nombreuses méthodes d'analyses (présentées dans le Chapitre 2). Cette étude complète permettra de proposer des corrélations structure - propriétés rhéologiques des organogels en fonction du solvant puis de faire des hypothèses sur les mécanismes d'auto-associations supramoléculaires mis en jeu dans ces différents organogels.

Chapitre 2

Préparation des organogels et techniques expérimentales

Sommaire

2.1	Molécules d'intérêt et formulation des organogels	53
2.1.1	Les gelators utilisés	53
2.1.2	Formulation des organogels par trempe thermique	53
2.2	Caractérisation structurale	56
2.2.1	Microscopie optique à lumière polarisée et à contraste de phase	56
2.2.1.1	Microscopie optique à lumière polarisée	56
2.2.1.2	Microscopie optique à contraste de phase	57
2.2.2	Cryo - Microscopie Electronique à Balayage (cryo-MEB)	57
2.2.3	Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	62
2.3	Caractérisation spectroscopique	65
2.3.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	65
2.4	Caractérisation rhéologique	67
2.4.1	Notions de base de rhéologie	67
2.4.1.1	Mesures en écoulement	69
2.4.1.2	Mesures en oscillation	71
2.4.1.3	Rhéomètre et géométrie utilisée	75
2.4.2	Mise au point du protocole de Force Normale	77
2.4.2.1	Constat expérimental - Essais préliminaires	77
2.4.2.2	Vers un protocole de contrôle de Force Normale	79
2.4.2.3	Protocole n°1 : Vitesse de trempe thermique élevée (10°C/min)	81

2.4.2.4	Protocole n°2 : Vitesse de trempe thermique lente (2°C/min)	83
2.4.3	Suivi de la fonte du matériau	85
2.4.4	Étude du domaine linéaire et de la rupture du matériau	86
2.5	Méthode computationnelle : Machine learning	87
2.5.1	Les modèles utilisés : Random-Forest et Support Vector Machine	88
2.5.2	Préparation du jeu de données	91
2.5.3	Exécution et optimisation de l'algorithme	92
2.5.4	Interprétabilité des résultats	93

Ce chapitre a pour but de présenter les principales techniques d'analyse utilisées dans ces travaux de thèse.

2.1 Molécules d'intérêt et formulation des organogels

2.1.1 Les gelators utilisés

Les trois gelators utilisés dans le cadre de ce manuscrit ont été synthétisés par Solvay au centre de Recherche et Innovation de Lyon en 2017. Comme indiqué dans la partie précédente, les ratios d'isomères ont été contrôlés afin d'obtenir un mélange d'isomère 4 / isomère 2 de respectivement 97/3 pour les gelators C6 et C12 et 96/4 pour le gelator C18' grâce à des recristallisations successives. Ce ratio a pu être vérifié par RMN. Le protocole de synthèse et l'analyse RMN ^1H des trois gelators sont disponibles en Annexe A. La pureté énantiomérique pouvant jouer un rôle important dans le phénomène de gélification, il est important de mentionner qu'aucune séparation des énantiomères de chaque gelator n'a été effectuée. On supposera donc que chaque lot de gelator est composé d'un mélange racémique des deux énantiomères pour chaque isomère possible. Pour chaque lot de gelator, ont été déterminées les températures de fusion et de cristallisation (Tableau 2.1) par mesure de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

Gelator	T°_{fus} (°C)	T°_{crist} (°C)
C6 (97/3)	126.6	99.8
C12 (97/3)	137.2	122.8
C18' (96/4)	121.8	107.9

TABLE 2.1 – Températures de fusion (T°_{fus}) et de cristallisation (T°_{crist}) déterminées par DSC. Les températures sont données avec une précision de 0.1 °C.

2.1.2 Formulation des organogels par trempe thermique

Tous les organogels qui font l'objet de ce travail de thèse ont été préparés par trempe thermique. Les contenants utilisés pour la formulation des organogels sont des vials en verre, dont les bords ont été sertis d'un ruban en Téflon. L'ajout d'un ruban en Téflon permet de garantir au maximum l'étanchéité des vials. Les bouchons des vials sont également munis d'un joint en PTFE compatible avec la plupart des solvants organiques dont ceux utilisés dans cette étude.

Tout d'abord la poudre de gelator est pesée grâce à une balance de précision (incertitude ± 1 mg). Le solvant est ensuite ajouté afin d'atteindre la concentration (massique)

désirée. Une fois le vial fermé, celui-ci est placé dans une étuve programmée à une température comprise entre 100°C et 120°C selon le solvant utilisé. En effet, les vials n'étant pas faits pour une utilisation sous pression, les températures de travail sont systématiquement inférieures aux points d'ébullition des solvants. La formulation {gelator + solvant} est chauffée jusqu'à atteindre la solubilisation totale du gelator dans le solvant (détectée visuellement). Lorsque cet état est atteint, le vial est sorti de l'étuve et laissé à refroidir sur une paillasse à température ambiante. La gélification se produit au cours du refroidissement, à une température caractéristique T_{gel} propre à chaque système {gelator + solvant}. A la fin de ce processus, l'état de gel est confirmé par un retournement du vial. En l'absence d'écoulement, la formulation est considérée comme gélifiée (Figure 2.1)

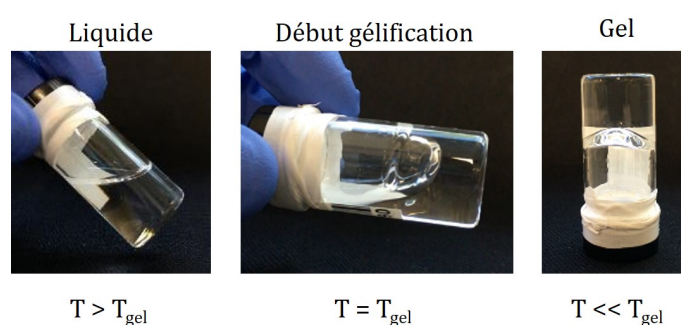


FIGURE 2.1 – Processus de gélification par trempe thermique (Gelator C18' à 2 wt % dans l'o-xylene). La formulation est liquide à chaud ($T > T_{gel}$). À la température de gélification ($T = T_{gel}$), le système commence à se figer, jusqu'à atteindre un état gélifié de retour à température ambiante ($T \ll T_{gel}$).

La vitesse de refroidissement a pu être estimée grâce à un montage expérimental (présenté sur la figure 2.2) se composant d'une sonde en température plongée dans l'échantillon, reliée à un contrôleur en température. On peut éventuellement disposer l'échantillon dans un bain d'eau froide afin de comparer les vitesses de refroidissement entre les deux milieux (air et eau). L'acquisition de la température en fonction du temps se fait par l'intermédiaire du contrôleur de température relié à l'ordinateur. Celui-ci est interfacé grâce à un code Python, générant ainsi une acquisition de la température toutes les secondes. Il est alors possible d'obtenir des courbes de refroidissement en fonction du temps (Figure 2.3). La vitesse de refroidissement est un paramètre important pour la formation des organogels, puisqu'elle conditionne la cinétique de formation ainsi que la forme et la taille des agrégats formant l'organogel. Afin de mettre en relation les résultats obtenus des différentes techniques de caractérisation, il est alors important de s'assurer que les organogels aient été formulés avec le même protocole de trempe thermique. Cependant, dans le cadre de ces travaux de thèse, le contrôle précis de la vitesse de refroidissement a été difficile à mettre en oeuvre pour toutes les différentes techniques de caractérisation

(manque de matériel adapté).

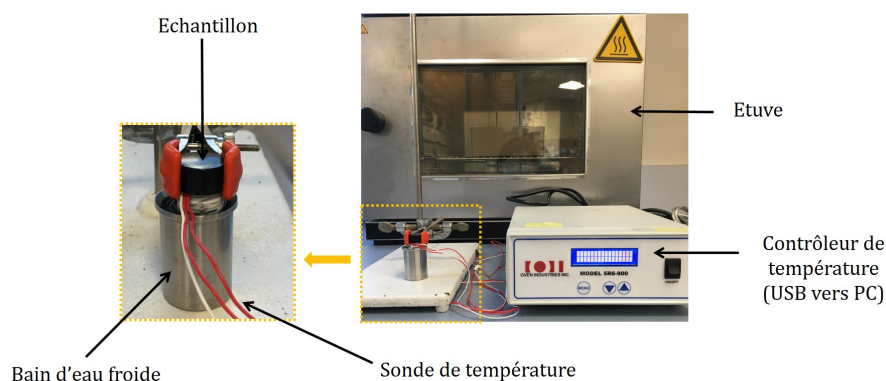


FIGURE 2.2 – Montage expérimental pour estimer la vitesse de refroidissement lors de la trempe thermique conduisant à la formation des organogels.

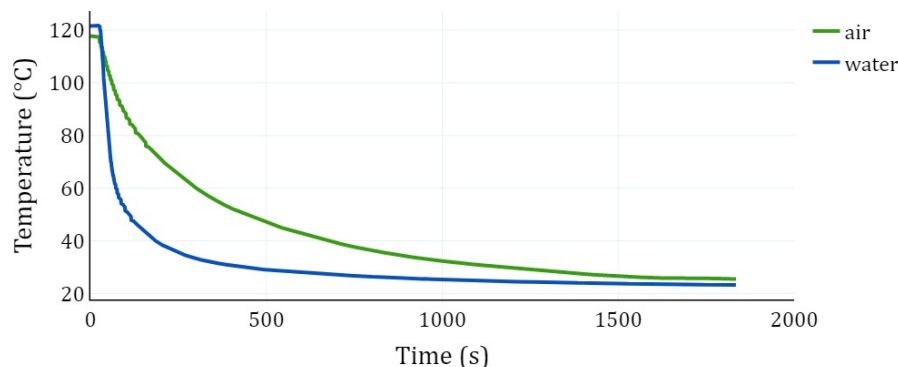


FIGURE 2.3 – Suivi du refroidissement d'un échantillon de gelator C18' formulé à 2 wt % dans l'acétate d'octyle. Comparaison d'un refroidissement par simple convection de l'air et d'un refroidissement dans un bain d'eau (Initialement à une température de $20.3 (\pm 0.1) ^\circ\text{C}$).

Il est important de souligner la complexité d'analyse de ces matériaux. En effet, les organogels sont des systèmes métastables dont le simple prélèvement à la spatule déstabilise l'intégrité du gel et conduit à la formation de synérèse (expulsion de solvant). Chaque échantillon d'organogel ne doit alors être utilisé qu'une seule fois et sa caractérisation doit se faire rapidement après formulation pour éviter des phénomènes de vieillissement. De plus, la nature inhérente des organogels à savoir la présence de solvants organiques, peut poser des problématiques de type HSE, il faut alors s'assurer que toutes les techniques expérimentales soient adaptées pour l'utilisation de solvants c'est-à-dire qu'elles doivent posséder des systèmes d'extraction (pour la sécurité des utilisateurs) et des matériaux/-composants compatibles chimiquement vis à vis des solvants.

2.2 Caractérisation structurale

2.2.1 Microscopie optique à lumière polarisée et à contraste de phase

Les premiers essais de visualisation de la structure des échantillons ont été menés en microscopie optique polarisée. En effet, les organogels étudiés dans le cadre de ce manuscrit ont la particularité d'être des matériaux biréfringents, compte tenu de la croissance anisotrope des fibrilles conduisant à la formation du réseau enchevêtré. Il est alors possible de les observer en microscopie optique à lumière polarisée et en contraste de phase. Le microscope utilisé dans le cadre de ce manuscrit est un microscope Olympus IX51, équipé d'une platine motorisée (Figure 2.4). Il est possible de l'utiliser à la fois en microscope à lumière polarisée et en microscope à contraste de phase. Le gel est prélevé et positionné sur une lamelle de verre d'épaisseur de 0.17 mm, il est ensuite recouvert par une seconde lamelle identique. Une description succincte des deux techniques de microscopie sera faite dans les paragraphes suivants.

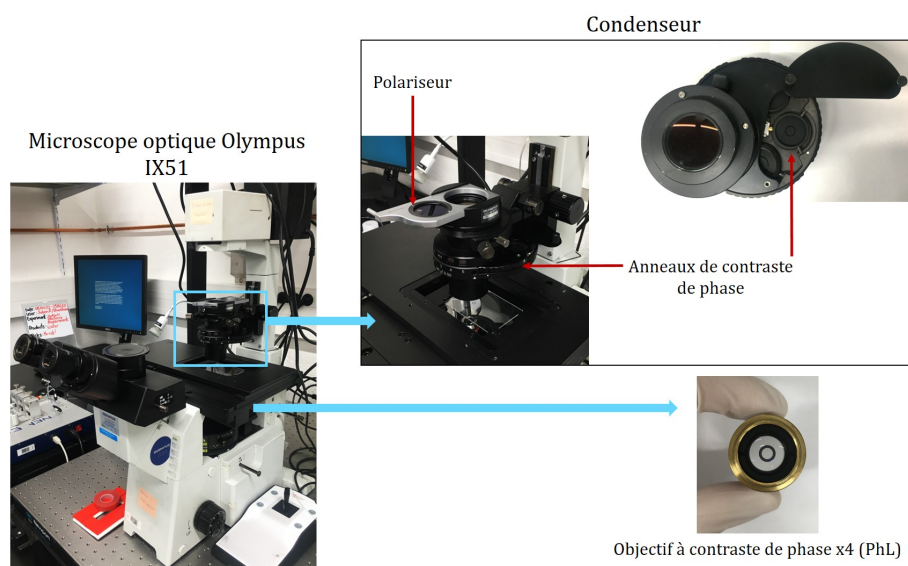


FIGURE 2.4 – Microscope Olympus IX51 : Microscopie à lumière polarisée et à contraste de phase. Mise en place du polariseur et des anneaux de contraste de phase dans le condenseur. Exemple d'objectif de contraste de phase (x4) comportant un anneau de déphasage (PhL).

2.2.1.1 Microscopie optique à lumière polarisée

En microscopie à lumière polarisée, le microscope est équipé de deux polariseurs. Le premier est situé à l'intérieur du microscope (en position fixe). Le second (appelé analy-

seur) est situé sur le condenseur (Figure 2.4). Il faut alors orienter l'analyseur perpendiculairement au polariseur grâce à une clé Allen. En l'absence d'échantillon biréfringent, cela se traduira par une extinction totale de lumière, puisque les polariseurs sont en position dite croisée. En revanche, lorsqu'un échantillon biréfringent est inséré sur le trajet optique, le passage de la lumière à travers celui-ci induit une nouvelle polarisation de la lumière, celle-ci peut alors traverser le polariseur et il est possible de visualiser l'échantillon.

2.2.1.2 Microscopie optique à contraste de phase

La microscopie à contraste de phase est une technique permettant d'augmenter le contraste des objets lors de leur observation. C'est une technique très utilisée en biologie notamment pour identifier des composants cellulaires sans recourir au marquage (coloration ou fluorescence). La différence de contraste est générée grâce à un phénomène d'interférences entre deux faisceaux lumineux, un faisceau traversant l'échantillon et un faisceau traversant l'échantillon avec un retard de phase d'un quart de longueur d'onde. Le déphasage est réalisé grâce à un anneau présent dans le condenseur (Figure 2.4), produisant un cône de lumière (ou un diaphragme annulaire). L'image de cet anneau est reproduit sur la pupille de l'objectif, où est présent un autre anneau de taille identique mais composé d'un matériau induisant un retard de phase d'un quart de longueur d'onde (Figure 2.4). La lumière est alors partiellement absorbée et déphasée, ce qui permet de créer des interférences notamment aux bords des objets et ainsi d'augmenter le contraste. Afin d'utiliser le microscope en contraste de phase, il est nécessaire d'utiliser des objectifs adéquats. Chaque objectif comporte une indication (PhU, PhL...) selon le grossissement, qui coïncide avec un type d'anneau spécifique dans le condenseur (Ph1, Ph2...). L'utilisateur doit alors réaliser l'alignement des deux anneaux adéquats grâce à des vis sur le condenseur, afin de maximiser la netteté de l'image. (Figure 2.5)

2.2.2 Cryo - Microscopie Electronique à Balayage (cryo-MEB)

Présentation

La structure interne et la morphologie des organogels est souvent complexe à étudier. En effet, ces matériaux métastables sont sensibles à la moindre variation de concentration liée à la soustraction du solvant. Compte tenu du possible polymorphisme de ces matériaux, un changement de concentration peut engendrer une transition de phase et donc un changement de leur structure interne. [105–107] La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique s'effectuant sous vide (à environ 10^{-5} bar). Le solvant est alors en général retiré au préalable de l'organogel, par évaporation ou lavages

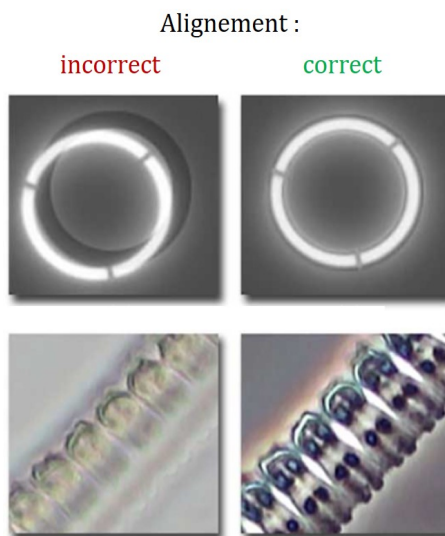


FIGURE 2.5 – Effet de l’alignement des anneaux de contraste de phase (condenseur/objectif) sur le contraste et la netteté de l’image. Schéma adapté du site MicroscopyU de Nikon [104].

successifs avec un co-solvant (selon la nature du solvant de l’organogel), afin d’étudier des xerogels. Cependant, ceci peut entraîner également un écroulement de la structure interne sur elle même, causant alors des artefacts d’observation. [70] La préparation de l’échantillon d’organogel est alors une étape cruciale pour l’observation de ces matériaux. Afin de conserver au maximum la structure des organogels dans leur état natif, nous avons opté pour la méthode de Cryo-Microscopie Electronique à Balayage (Cryo-MEB). Cette technique est très utilisée pour les systèmes biologiques puisqu’elle permet de figer les structures (éléments cellulaires) dans des conditions physiologiques (en termes de salinité et de pH) [108, 109]. Cette méthode consiste à figer la structure interne de l’échantillon par cryogénéisation puis l’échantillon est fracturé et le solvant est retiré par sublimation. Enfin, vient l’étape de métallisation avant de pouvoir procéder à l’observation.

Les études de microscopie ont été menées au laboratoire Placamat avec Philippe Legros, sur le microscope JEOL High Resolution 6700F (Figure 2.6). Le dispositif se compose d’un MEB auquel est reliée une antichambre sous vide également dans laquelle est introduit l’échantillon après cryogénéisation pour les étapes de sublimation et de métallisation. Dans la suite des paragraphes, les différentes étapes de la préparation de l’échantillon seront détaillées.

Cryogénéisation

La différence avec la technique de MEB classique réside dans la préparation de l’échantillon. L’échantillon est au préalable cryogénéisé. La cryogénéisation consiste à refroidir très

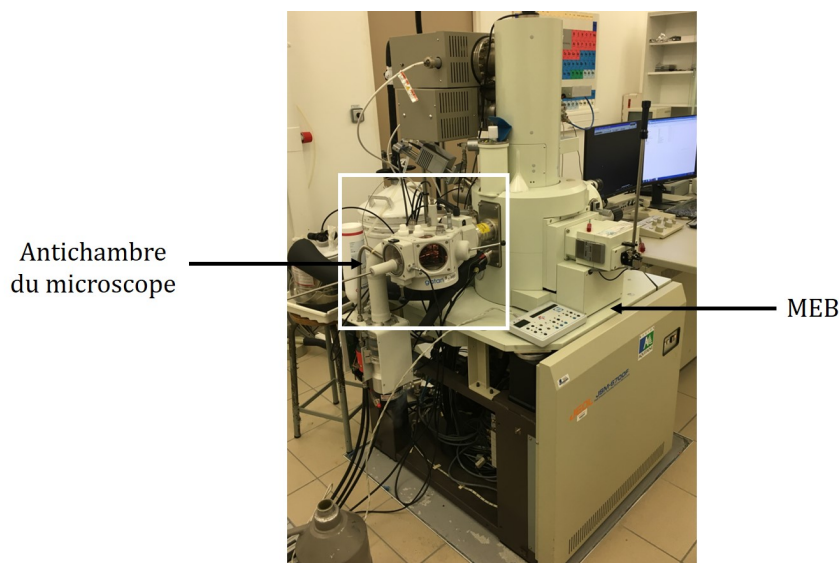


FIGURE 2.6 – Dispositif de cryo-MEB (JEOL High Resolution 6700F).

rapidement l'échantillon (jusqu'à 10^5 K/s pour l'eau [110]), en le plongeant dans un liquide cryogénisant, afin de figer sa structure interne tout en évitant que le solvant ne cristallise et rende l'observation impossible. Le solvant se retrouve alors dans un état dit vitrifié. Les liquides utilisés pour la cryogénisation sont de natures variées, en général on utilise l'azote liquide, l'éthane ou le propane liquide. Il est également possible de faire une cryogénisation à haute pression. Le choix du liquide de cryogénisation se base essentiellement sur la nature du solvant composant l'échantillon et sa propension à cristalliser. Beaucoup de travaux ont été menés dans les systèmes aqueux puisque cette technique de cryo-microscopie (à transmission ou à balayage) est très répandue pour l'étude des systèmes biologiques. Les propriétés thermodynamiques de l'eau sont alors bien connues de la littérature notamment les conditions températures-pression optimales pour éviter la formation de glace. [111] Cependant, l'étude des systèmes colloïdaux dans les solvants organiques s'avère plus complexe compte tenu du manque de données dans la littérature, des comportements des solvants vis à vis de la cryogénisation. La capacité de vitrification des solvants organiques doit alors être déterminée expérimentalement par essais-erreurs. Dans le cadre de notre étude, nous avons dans un premier temps utilisé l'azote liquide comme agent cryogénisant pour des systèmes d'organogels de dodécane. Cela conduit à la formation de cristaux de dodécane sous forme de plaquettes d'environ 1-10 μm de largeur, réparties de façon homogène sur l'ensemble de l'échantillon comme le montre la figure 2.7. La nature de ces cristaux a été confirmée grâce à l'observation du même phénomène dans d'autres travaux expérimentaux. Les alcanes linéaires ont une propension à cristalliser assez importante, certains auteurs suggèrent alors de les remplacer par des alcanes cycliques. [110] Nous avons néanmoins choisi d'adapter la méthode de cryogénisation et nous

avons opté pour de l'azote pâteux à la place de l'azote liquide. L'azote pâteux est de l'azote à l'état quasi-solide à -210°C contrairement à l'azote liquide qui est à -196°C . En abaissant la température de l'azote, nous avons fait l'hypothèse que la cryogénéisation pourrait alors se faire plus rapidement. La figure 2.8 montre le module de cryogénéisation avec la préparation de l'azote pâteux. L'azote liquide est d'abord ajouté dans la cellule, puis le vide est effectué ce qui permet d'abaisser progressivement la température de l'azote jusqu'à observer sa solidification. L'échantillon y est alors plongé. Il est important de noter que la plongée de l'échantillon ne doit pas s'accompagner d'un phénomène de bullage. En effet, la présence d'une fine couche de gaz entourant la surface de l'échantillon peut isoler celui-ci et potentiellement ralentir la vitesse de refroidissement (effet Leidenfrost). Des travaux ont été menés notamment par Aston *et al.* [112] afin de comparer l'efficacité de plusieurs méthodes de cryogénéisation. Cette étude a montré que l'azote pâteux et le propane liquide offrent des résultats comparables cependant la méthode de cryogénéisation à haute pression est la plus efficace. Malheureusement pour des raisons de disponibilité technique cette dernière n'a pas pu être testée. Quant à l'utilisation de propane ou d'éthane liquide, cela n'a pas pu être possible puisque ceux-ci peuvent facilement solubiliser la plupart des solvants organiques utilisés pour la formation des organogels. [113] Tous les échantillons analysés au cryo-MEB dans ce manuscrit, ont été cryogénisés dans l'azote pâteux. Une étude systématique du solvant seul a été faite afin de limiter la présence d'artefacts dus à la cristallisation de solvant.

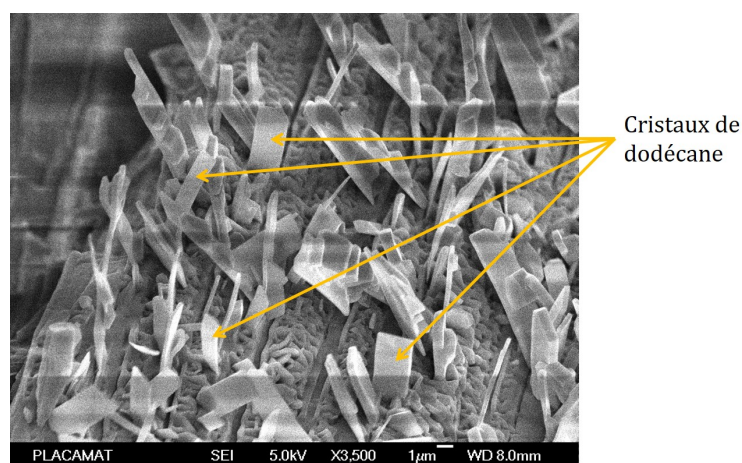


FIGURE 2.7 – Gel de Gelator C18' à 2 wt% dans le dodécane. Observation au cryo MEB après une cryogénéisation à l'azote liquide. Les cristaux de dodécane masquent la structure interne de l'organogel.

Sublimation du solvant

Une fois que l'échantillon est cryogénisé celui-ci est transféré dans l'antichambre du

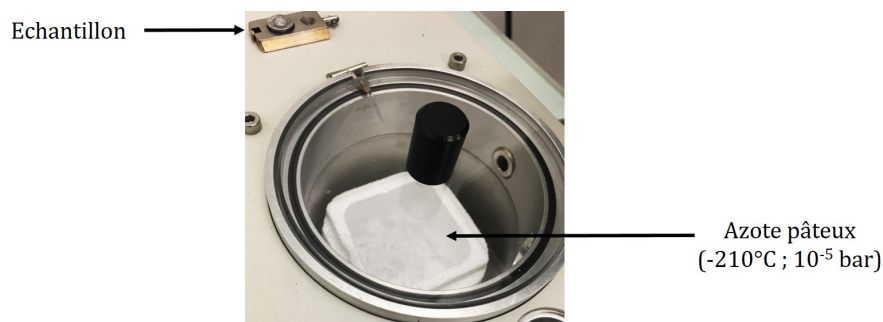


FIGURE 2.8 – Module de cryogénération. La cellule est remplie d'azote liquide à -196°C puis la température est abaissée progressivement (grâce à un système de pompe à vide) jusqu'à atteindre l'état quasi-solide de l'azote à -210°C .

microscope où il va être fracturé. L'échantillon va ensuite être chauffé grâce un platine chauffante situé sous le portoir d'échantillon. Cette chauffe progressive va permettre la sublimation (changement d'état solide - gaz) du solvant sur les premiers micromètres de la surface de l'échantillon ce qui va permettre de révéler la structure interne de l'échantillon. Elle est détectée en mesurant la pression à l'intérieur de l'antichambre. Celle-ci augmente significativement (de 10^{-5} bar à 10^{-2} bar) lorsque la sublimation débute (dégagement de gaz). Il n'a pas été possible de déterminer a priori les conditions de température et de pression propres à la sublimation pour chaque solvant, puisque les équations thermodynamiques de changement d'état telles que la loi d'Antoine, ne sont pas valides dans ces gammes de température et de pression. Les paramètres de température et de pression ont donc été déterminés empiriquement, et certains solvants de l'étude n'ont pas pu être sublimés. Le tableau 2.2 regroupe ces différents paramètres pour les solvants (et leurs organogels respectifs) étudiés dans ce manuscrit. Il est important de noter que ces paramètres expérimentaux de la sublimation ont été difficiles à déterminer compte tenu de la précision des moyens analytiques à disposition. Ainsi, ces données sont purement empiriques, les propriétés thermodynamiques de ces solvants seraient à étudier plus précisément afin de garantir la reproductibilité des essais. Cela n'a malheureusement pas pu être fait durant ce travail, mais cela ouvre la porte à de futures études sur l'analyse microscopique (électronique) des systèmes colloïdaux dispersés dans des solvants organiques.

Métallisation et observation

Après la sublimation du solvant, la surface de l'échantillon va être métallisée afin de la rendre conductrice. Elle est effectuée en utilisant un procédé plasma à l'or et au palladium. La durée du traitement est comprise entre 120 s et 240 s selon la nature de l'échantillon. L'échantillon est ensuite transféré dans le microscope où l'observation peut débuter. Le

Solvant	Gamme de températures de sublimation (°C)	Pressions correspondantes dans l'antichambre (bar)
o-xylene	[-69; -56]	[7.10^{-5} ; 2.10^{-3}]
dodecane	[-66; -51]	[1.10^{-4} ; 3.10^{-3}]
phenyl decane	[-70; -58]	[7.10^{-5} ; 2.10^{-4}]
octyl acetate	[-69; -60]	[9.10^{-5} ; 1.10^{-4}]
methyl salicylate	[-90; -88]	[2.10^{-5} ; 3.10^{-5}]
ethyl salicylate	[-79; -70]	[3.10^{-5} ; 6.10^{-5}]
glycerol carbonate	[-85; -79]	[3.10^{-5} ; 5.10^{-5}]
ethylene glycol	[-40; -32]	[3.10^{-5} ; 1.10^{-4}]

TABLE 2.2 – Gammes de température et de pression correspondantes à la sublimation des solvants étudiés.

choix des détecteurs (SEI et LEI) ainsi que l'ajustement de la distance de travail sont déterminés pour chaque échantillon. Les tailles caractéristiques des fibrilles constituant les différents gels sont déterminées par traitement d'image (logiciel ImageJ). La taille moyenne et la déviation standard sont déterminées sur une population de 10 fibrilles par photo.

2.2.3 Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

Principe

L'organisation des organogels à différentes échelles d'observation (du nanomètre au micromètre) peut être étudiée de manière indirecte grâce à la diffusion aux rayons X. Cette méthode versatile permet d'étudier un grand nombre d'échantillons, des poudres, des polymères semi-cristallins ou des suspensions de particules. Cette technique réside dans l'interaction rayonnement X - matière. Un rayon X monochromatique incident (onde plane de longueur d'onde λ) caractérisé par un vecteur d'onde \vec{k}_i est envoyé sur l'échantillon. Les photons X vont alors interagir de manière élastique (ie. sans modification d'énergie cinétique) avec les nuages électroniques des atomes de l'échantillon. Cette onde incidente va être diffusée et caractérisée par un vecteur d'onde \vec{k}_f de norme égale à celle du vecteur d'onde \vec{k}_i de l'onde incidente. Lorsque l'échantillon est constitué de plusieurs atomes, ces ondes diffusées vont interférer entre elles et former une onde diffusée caractérisée par un angle de diffusion θ et d'un vecteur d'onde \vec{q} défini par $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, et de norme définie par l'équation 2.1.

$$q = 4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.1)$$

Les ondes diffusées sont alors collectées sur un détecteur, créant alors un profil de diffusion. Un schéma de principe de l'expérience de diffusions des rayons X est alors

présenté sur la figure 2.9. L'intensité de diffusion $I(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la densité électronique $\rho(r)$ qui correspond à la probabilité de trouver une particule diffusante à la position r de l'échantillon. Cette fonction de corrélation peut alors être calculée à différents angles, ce qui permet de sonder la structure de l'échantillon à différentes échelles. On distinguera alors plusieurs cas de figures selon les gammes d'angles de diffusion.

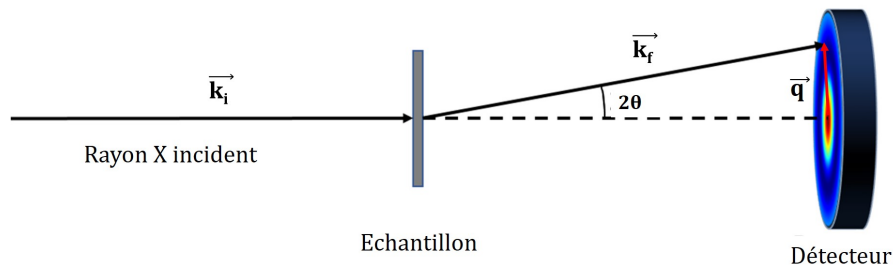


FIGURE 2.9 – Schéma simplifié du principe d'une expérience de diffusion aux rayons X. Schéma adapté du site de Xenocs [114].

Aux grands angles (2θ compris entre 5° et 60°), on parle d'expérience de diffusion aux grands angles (Wide Angle X-Ray Scattering ou WAXS en anglais). Il est possible d'accéder à la structure moléculaire (ie. l'arrangement des atomes) du matériau. Pour un matériau possédant une organisation cristalline, on peut déterminer une distribution discrète de pics de diffraction respectant la loi de Bragg (équation 2.2) où n est l'indice de réfraction du matériau. La périodicité des pics donnera alors le type de phase cristalline, dont la distance caractéristique d pourra être calculée à partir du premier ordre de diffraction (q_1) selon l'équation 2.3.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.2)$$

$$d = \frac{2\pi}{q_1} \quad (2.3)$$

Aux petits angles (2θ compris entre 0.1° et 5°) il est possible de sonder l'échelle colloïdale du système à savoir la forme ou la taille des colloïdes. En étudiant des comportements asymptotiques de l'intensité de diffusion, on peut déterminer (sous certaines conditions), des propriétés de surface ou des dimensions fractales (Région Porod) ainsi que des rayons de giration de la population de colloïdes (Région Guinier). La figure suivante présente un

schéma bilan des échelles analysables en diffusion des rayons X ainsi avec des exemples de colloïdes (Figure 2.10). On pourra retenir que l'analyse d'assemblages à grande échelle se fera dans les faibles valeurs d'angles de diffusion (petits q). Inversement, l'analyse à petite échelle se fera à des angles de diffusion élevés (grands q).

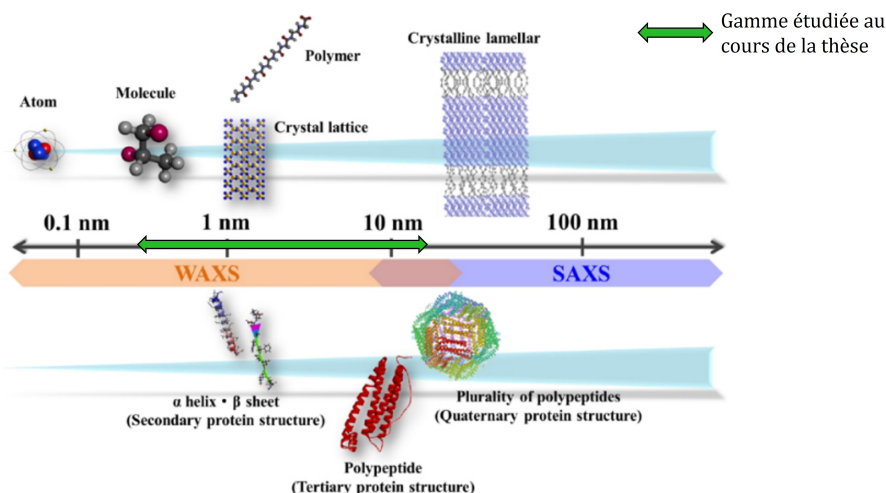


FIGURE 2.10 – Analyse des tailles caractéristiques des colloïdes par SAXS et WAXS et gamme étudiée dans le cadre de ce manuscrit. Schéma adapté de la référence [115]

Protocole expérimental

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons pu utiliser les deux techniques WAXS et SAXS au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP). Cependant pour l'analyse SAXS, les essais préliminaires sur les gels ont montré que la taille caractéristique des agrégats composant les gels étaient en dehors de la gamme de vecteurs d'onde proposé par l'équipement puisque les lois et les hypothèses propres à l'analyse (rayon de giration) n'ont pas pu être applicables. Il aurait alors été judicieux de se diriger vers des techniques de USAXS (Ultra-Small Angle X-rays Scattering) disponibles au Synchrotron, malheureusement par manque de temps cela n'a pas pu être effectué.

Nous avons alors exploité uniquement le WAXS afin de sonder la structure cristalline des organogels. Les expériences en diffusion des rayons X ont été réalisées sur un appareil XEUSS 2.0 (XENOCSS). Son tube scellé à anode de cuivre fonctionne sous une tension de 50 kV et un courant de 0.6 mA. Couplé à un miroir optique à simple réflexion FOX3D XENOCSS centré sur la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) du cuivre, le système délivre un faisceau de 8 keV sous vide qui est collimaté et défini par un ensemble de 2 fentes anti-diffusantes motorisées. Les organogels sont formulés à 10 wt% et introduits dans des capillaires en verre de 1.5 mm de diamètre. Les échantillons sont ensuite exposés pendant 3h et les données sont collectées par un détecteur bidimensionnel DECTRIS PILATUS-300k placé

à une distance de 338 mm donnant accès à une gamme de vecteurs d'onde q comprise entre 0.040 \AA^{-1} et 1.14 \AA^{-1} . Une campagne d'expériences contient les capillaires d'organogels ainsi que ceux contenant les solvants respectifs. Pour chaque système, le diffractogramme final est obtenu par soustraction du diffractogramme du solvant au diffractogramme de l'organogel.

2.3 Caractérisation spectroscopique

2.3.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge est une technique d'analyse non destructive qui permet d'élucider la structure chimique d'un composé (quelque soit son état physique). Cette technique réside en l'absorption d'un faisceau Infrarouge par une molécule. Cela induit des vibrations des liaisons chimiques spécifiques de la molécule. En effet, sous l'action d'une excitation Infrarouge, les liaisons chimiques vont vibrer à des fréquences spécifiques selon différents modes: élongation (stretching) ou déformation (bending). Ces fréquences sont alors récupérées sous la forme d'un spectre Infrarouge, grâce à une opération de transformée de Fourier, comportant des bandes d'absorption (ou de transmission) spécifiques à la vibration d'une fonction chimique donnée. Il est alors possible de déterminer la structure chimique d'un composé inconnu en attribuant chaque bande d'absorption à un groupe fonctionnel grâce à des tableaux d'attribution spectrale. Ce spectre d'absorption étant propre à chaque molécule, il constitue alors la signature chimique d'une molécule. Il devient alors intéressant de coupler cette technique avec d'autres techniques d'analyse structurale (telles que la RMN, la spectroscopie Raman ou la diffusion des rayons X). La spectroscopie Infrarouge est une technique sensible qui permet d'étudier des phénomènes d'arrangements supramoléculaires, notamment l'auto-association par liaisons hydrogène. En effet, les vibrations moléculaires sont sensibles à l'environnement chimique. Par exemple, si deux molécules sont liées par liaisons hydrogène, on peut voir des variations des positions des bandes d'absorption propres à chaque atome impliqué dans la liaison hydrogène par rapport à leur état non lié. Il est également possible de coupler cette technique avec des calculs de modélisation moléculaire (en utilisant la Differential Functional Theory ou DFT). Le calcul permet de modéliser les conformations énergétiquement favorables d'un molécule (ou d'une association de molécules) et de simuler le spectre Infrarouge de cette molécule. En le comparant à celui obtenu expérimentalement, il est possible de valider une conformation moléculaire par rapport à une autre.

Dans ces travaux de thèse, nous avons utilisé une technique de Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à transmission en utilisant une cellule mise au point par

l'équipe de Thierry Tassaing de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) [116]. Cette cellule totalement étanche (utilisée pour les systèmes sous pression) est composée de plusieurs éléments comme le montre la figure 2.11. La cellule se compose de deux fenêtres en germanium (E) à travers lesquelles le faisceau Infrarouge passe. L'échantillon est placé "en sandwich" entre ces deux fenêtres et son épaisseur est contrôlée grâce à un spacer en or de 50 μm (C). De part et d'autre des deux fenêtres (de manière symétrique), sont insérés des joints en Téflon (F) puis des bagues (D). Enfin la cellule est fermée des deux côtés grâce à des modules de serrage (A). La figure 2.12 présente alors la cellule avec un échantillon d'organogel avant sa fermeture. La cellule est ensuite placée sur un support du spectromètre Infrarouge.

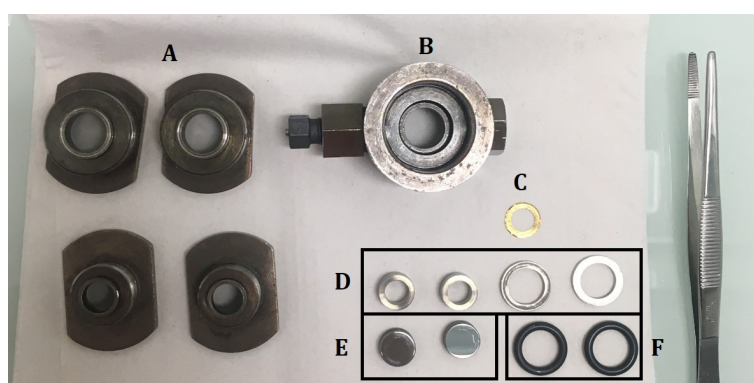


FIGURE 2.11 – Cellule FTIR à transmission haute pression démontée. A: Modules de serrage. B: Intérieur de la cellule. C: Spacer en or d'épaisseur de 50 μm . D. Bagues de serrage. E: Fenêtres en Germanium. F. Joints en Téflon

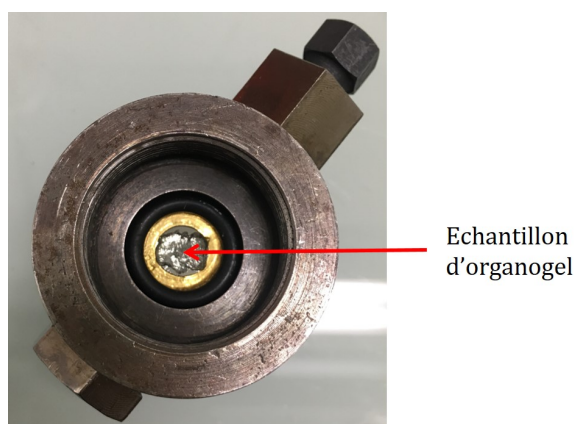


FIGURE 2.12 – Cellule FTIR à transmission haute pression (HP) avant sa fermeture, contenant l'échantillon de gel.

Pour les mesures, un spectromètre FTIR Nicolet 6700 muni d'une source lumineuse (Globar), d'un séparateur de faisceau KBr/Ge et d'un détecteur thermique DLaTGS/KBr a été utilisé. La gamme spectrale étudiée (proche Infrarouge) va de 400 cm^{-1} à 6500 cm^{-1} .

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, la transformée de Fourier a été effectuée sur 100 interférogrammes avec une résolution de 4 cm^{-1} .

La cellule ainsi positionnée comme sur la figure 2.13 est alors équipée de cartouches chauffantes et d'un thermocouple afin de pouvoir être chauffée. La vitesse de chauffe peut alors être contrôlée mais le refroidissement se fait par simple convection de l'air. Cette installation permet de travailler en température. Pour l'étude des organogels, trois spectres ont été acquis : le premier après chargement du gel dans la cellule, le second à l'état fondu aux alentours de 120°C et le troisième après refroidissement et retour à température ambiante. Dans ce manuscrit, seuls les spectres à température ambiante seront analysés. En complément de ces essais FTIR, un calcul de DFT a été mené par Thierry Tassaing en utilisant une méthode M06-2X/aug-cc-pVDZ, afin de calculer le spectre Infrarouge du Gelator C18'.

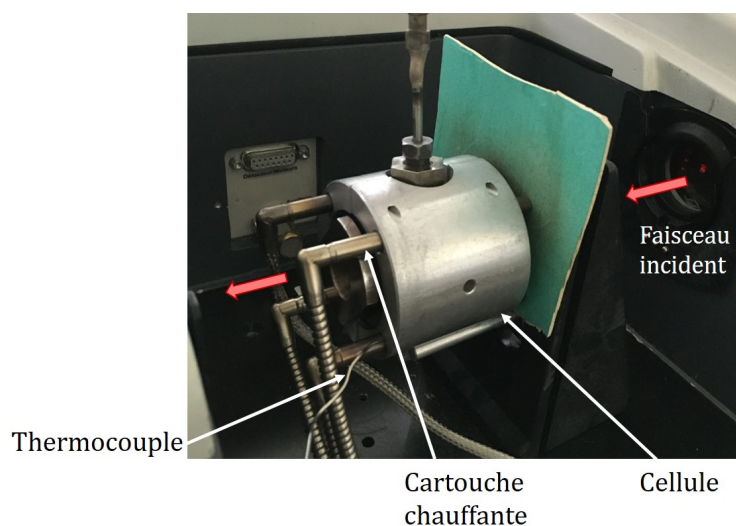


FIGURE 2.13 – Positionnement de la cellule en transmission HP sur le support du spectromètre, muni des cartouches chauffantes et du thermocouple.

2.4 Caractérisation rhéologique

2.4.1 Notions de base de rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et des déformations de matériaux sous l'effet de contraintes. À mi-chemin entre la mécanique des fluides et de la mécanique du solide, cette discipline est fondamentale pour l'étude de substances au comportement complexe telles que les gels, les émulsions, les suspensions, etc. La rhéométrie est la science de la mesure des propriétés rhéologiques de matériaux et cherche à déterminer expérimentalement la relation entre les contraintes appliquées au matériau et la déformation qui en résulte

(ou inversement). Dans les prochains paragraphes, nous développerons dans un premier temps quelques notions de base de rhéologie. Puis, nous présenterons d'un point de vue expérimental le rhéomètre et la géométrie utilisée ainsi que la séquence de mesure élaborée pour caractériser les organogels.

Les expériences de rhéométrie présentées dans ce manuscrit, se placent dans le cas où le matériau est soumis à un écoulement laminaire (expériences de cisaillement simple) (Figure 2.14). Dans un mouvement laminaire, le matériau peut être découpé en couches glissant les unes par rapport aux autres lors de la déformation, sans qu'il n'y ait de transfert de matière entre les différentes couches. On définit la contrainte appliquée au matériau (τ) et la déformation (γ) par l'équation suivante. On peut définir également la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) (Equation 2.4).

$$\tau = \frac{F}{S} ; \gamma = \frac{\delta}{H} ; \dot{\gamma} = \frac{V}{H} \quad (2.4)$$

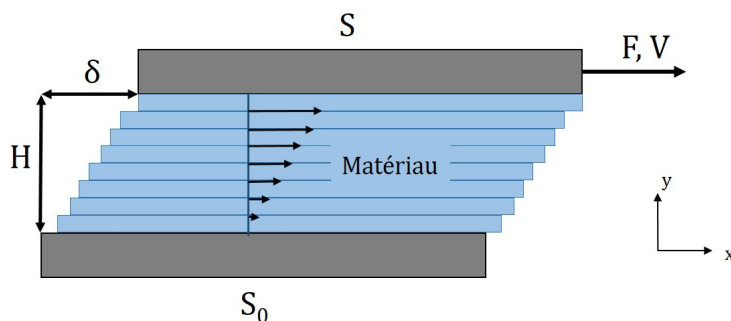


FIGURE 2.14 – Schéma représentant un cisaillement simple. Le matériau est situé entre deux plans, l'un immobile (S_0) et l'autre mobile (S) se déplaçant avec une vitesse V par l'application d'une force F . La distance entre les deux plans est la hauteur H , et le déplacement de la surface S est δ .

La rhéométrie consiste alors à déterminer les équations fondamentales qui expliquent le lien entre les grandeurs qui décrivent le mouvement et celles qui en sont responsables. Cela revient pour un matériau donné à déterminer son équation rhéologique d'état (ou rhéogramme) i.e., la relation entre la contrainte (cause) et la déformation engendrée dans le matériau (conséquence) : $\gamma = f(\tau)$, ou encore la relation entre la contrainte et la vitesse de cisaillement : $\dot{\gamma} = f(\tau)$.

Parmi les différents types de mesures de rhéométrie, il existe deux manières principales de caractériser un matériau : les mesures en écoulement et les mesures en oscillations. Selon les propriétés du matériau à étudier, on peut choisir l'une et/ou l'autre technique. Dans les paragraphes suivants seront détaillés ces deux méthodes.

2.4.1.1 Mesures en écoulement

Les mesures en écoulement consistent à étudier un matériau soumis à de fortes déformations ou contraintes, jusqu'à induire son écoulement. On cherchera notamment à déterminer sa viscosité ou son seuil de contrainte. On peut distinguer plusieurs types de matériaux, chacun possédant un modèle d'équation rhéologique spécifique.

— Le fluide newtonien

Le fluide newtonien (ou liquide linéaire) est le plus simple des fluides. Il est défini par l'équation rhéologique suivante (Equation 2.5) où η est la viscosité absolue du fluide ne dépendant que de la température et de la pression (exprimé usuellement en Pa.s).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

— Les fluides non newtoniens : Fluides rhéofluidifiants, rhéoépaississants et fluides à seuil.

Les fluides non newtoniens possèdent une viscosité qui dépend de la sollicitation appliquée. Les fluides rhéofluidifiants possèdent une viscosité apparente qui diminue avec la vitesse de cisaillement. Plus le matériau est cisailé fortement et plus il s'écoule facilement. Certains de ces fluides sont définis par l'équation rhéologique suivante (Equation 2.6) où K et n sont des constantes, avec $n < 1$.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n, \quad n < 1 \quad (2.6)$$

A l'inverse, il existe des fluides rhéoépaississants caractérisés par une augmentation de leur viscosité apparente lorsqu'ils sont cisailés. Certains de ces fluides sont caractérisés par l'équation rhéologique suivante (Equation 2.7) où K et n sont des constantes, avec $n > 1$.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n, \quad n > 1 \quad (2.7)$$

Enfin, les fluides à seuil sont des matériaux pour lesquels il existe une valeur critique de contrainte τ_c pour que le matériau s'écoule et se comporte comme un liquide. (Equation 2.8)

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \tau < \tau_c \\ \dot{\gamma} = \text{cste} & \text{si } \tau > \tau_c \end{cases} \quad (2.8)$$

Plusieurs modèles ont été définis pour décrire le comportement de ce type de matériau. On peut citer notamment les modèles de Bingham (Equation 2.9) et d'Herschel-Buckley (Equation 2.10)

$$\tau = \tau_c + K\dot{\gamma} \quad (2.9)$$

$$\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n, \quad n < 1 \quad (2.10)$$

La figure suivante présente les rhéogrammes des différents modèles d'écoulement (Figure 2.15). Ces rhéogrammes sont obtenus en appliquant de grandes déformations sur ces matériaux afin d'observer leur écoulement. Selon le type de rhéomètre à disposition, on pourra travailler soit en contrainte imposée ou soit en déformation imposée. On peut également mentionner que ces matériaux peuvent présenter des phénomènes de thixotropie ou d'anti-thixotropie, lorsque leurs propriétés rhéologiques sont dépendantes de leur histoire antérieure de cisaillement. Un matériau thixotrope est un matériau dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps lorsqu'on lui applique une contrainte (ou une vitesse de cisaillement) constante. Lorsque cette contrainte est supprimée le matériau récupère une partie (ou la totalité) de sa structure antérieure.

D'un point de vue expérimental, les courbes d'écoulement peuvent être obtenues en imposant différentes valeurs de cisaillement (ou respectivement de contraintes) afin de mesurer la contrainte résultante (ou respectivement la valeur de cisaillement). Le caractère thixotrope du matériau peut être évalué en faisant un balayage aller retour ou par rampes ascendante / descendante de paliers de sollicitation. La thixotropie peut alors être vérifiée par l'existence un phénomène d'hystérèse entre les deux balayages. (Figure 2.16)

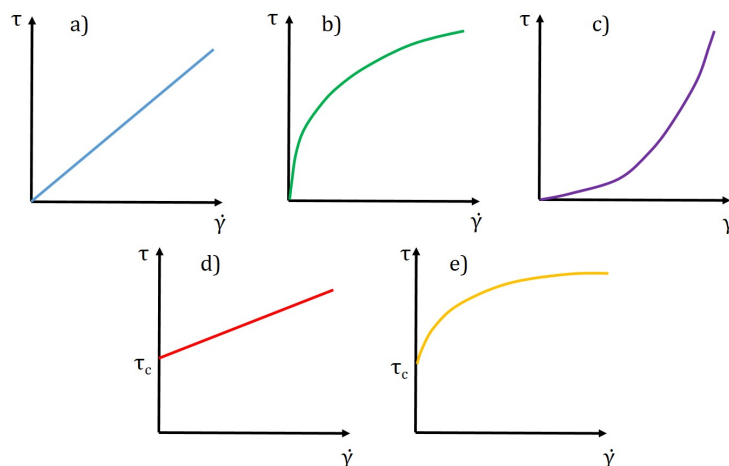


FIGURE 2.15 – Rhéogrammes schématiques des différents types d'écoulement. a) Fluide newtonien. b) Fluide rhéofluidifiant. c) Fluide rhéoépaississant, d) Fluide à seuil de Bingham, e) Fluide à seuil d'Herschel-Buckley.

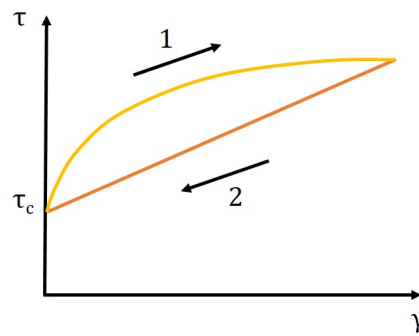


FIGURE 2.16 – Exemple de fluide à seuil thixotrope sans modification de la contrainte seuil τ_c . Les flèches désignent le sens des balayages en vitesse de cisaillement.

2.4.1.2 Mesures en oscillation

Tous les matériaux possèdent des propriétés viscoélastiques. Ces propriétés se situent entre celles de deux matériaux idéaux et limites : le solide élastique parfait et le liquide newtonien. À partir de ces deux modèles, il est possible d'élaborer des modèles intermédiaires pour décrire de la manière la plus robuste le comportement d'un matériau inconnu. Les plus connus étant le solide de Kelvin-Voigt et le liquide de Maxwell.

— Modèles idéaux : Le solide élastique parfait et le liquide visqueux newtonien

Le solide élastique parfait obéit à la loi de Hooke où la contrainte et la déformation sont proportionnelles (Equation 2.11). Le facteur de proportionnalité J est appelé la complaisance élastique, mais le plus souvent on utilise le coefficient $G = 1/J$, défini comme le module de rigidité ou module de cisaillement. Le module G est usuellement exprimé en Pascal (Pa). Lorsqu'une contrainte est appliquée sur ce matériau, la déformation résultante se fait de manière instantanée et lorsque celle-ci est relâchée, la déformation s'annule. On parle alors de déformation élastique (instantanée et récupérable). On peut modéliser le comportement du solide élastique par un ressort de complaisance élastique J (Figure 2.17 a)

$$\gamma = J\tau \quad ; \quad \tau = G\gamma \quad (2.11)$$

Le fluide visqueux newtonien a été introduit précédemment par l'équation 2.5. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur un fluide newtonien, la déformation résultante demeure constante même si la contrainte est relâchée. On parle de déformation irrécupérable. On modélise ce comportement par un amortisseur de coefficient η . (Figure 2.17 b)

À partir de ces deux modèles idéaux élémentaires, il est possible de construire de nouveaux modèles rhéologiques décrivant au mieux les propriétés d'un matériau non

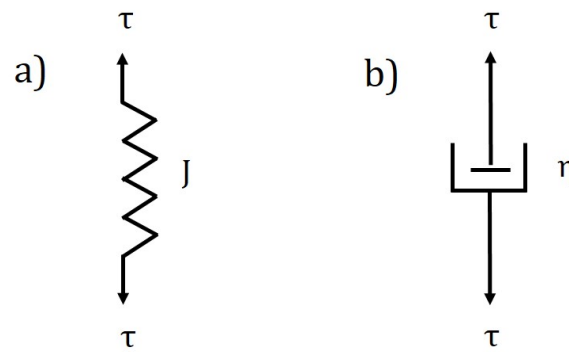


FIGURE 2.17 – En a) modèle du solide élastique parfait. En b) modèle du fluide visqueux newtonien.

idéal, par le biais d'associations en série et parallèle de ressorts et de pistons. Cette analogie utilisée également en électronique (filtres RC, RL, RLC) permet d'établir les fonctions d'états rhéologiques du matériau. Parmi ces modèles, il en existe deux largement utilisés : le solide de Kelvin-Voigt et le liquide de Maxwell.

— Les modèles non-idéaux : Le solide de Kelvin Voigt et le liquide de Maxwell.

Le solide de Kelvin-Voigt est constitué d'une association en parallèle d'un solide élastique symbolisé par un ressort de complaisance élastique J et d'un fluide newtonien symbolisé par un piston de viscosité η (Figure 2.18 a)). D'après les lois d'association en parallèle, la contrainte totale appliquée au matériau est la somme des contraintes appliquées respectivement sur le ressort et au piston, il en résulte l'équation d'état rhéologique suivante (Equation 2.12). En intégrant cette équation différentielle et en utilisant les conditions aux limites, on peut retrouver l'expression de la déformation en fonction du temps, en considérant un matériau initialement au repos et soumis à une contrainte constante τ_0 (Equation 2.13). La constante θ vaut $\theta = \eta/G$, et désigne le temps caractéristique pour que le système couplé ressort et amortisseur atteigne la déformation (que le ressort seul atteindrait de manière instantanée). L'amortisseur a donc pour rôle de retarder la déformation. Le solide de Kelvin-Voigt possède une élasticité retardée.

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (2.12)$$

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \quad (2.13)$$

A contrario, le liquide de Maxwell est constitué d'une association en série d'un ressort de complaisance élastique J et d'un amortisseur de coefficient de viscosité η (Figure 2.18 b)). D'après les lois d'association en série, la déformation totale est la

somme des déformations appliquées respectivement au ressort et au piston. On en déduit l'équation rhéologique d'état suivante (Equation 2.14). En supposant que le matériau soit initialement soumis à une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_0$, on peut déterminer l'évolution temporelle de la contrainte $\tau(t)$, avec $\theta = \eta/G$ le temps caractéristique. Le liquide de Maxwell est un liquide possédant à $t=0$ une élasticité instantanée due au ressort, cependant pour des temps plus longs ($t \gg \theta$), le liquide a un comportement purement visqueux dû à l'amortisseur du modèle.

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \quad (2.14)$$

$$\tau(t) = \dot{\gamma}_0 \eta \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \quad (2.15)$$

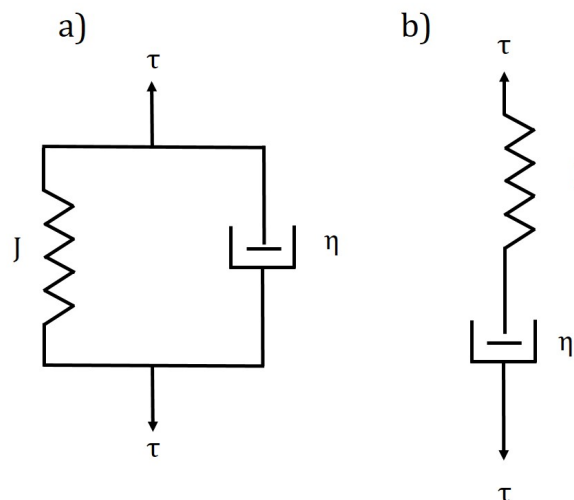


FIGURE 2.18 – En a) modèle du solide de Kelvin-Voigt. En b) modèle du liquide de Maxwell.

Expérimentalement, l'étude du comportement viscoélastique d'un matériau peut se faire en étudiant les fonctions de fluage ou de relaxation ou encore en utilisant des mesures en oscillations. Dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes placés dans ce dernier cas. Contrairement à l'étude en écoulement se faisant aux grandes déformations ou contraintes, l'étude des propriétés viscoélastiques de matériaux solides doit se faire à faible déformation (ou contrainte) afin de ne pas altérer la structure interne du matériau. Pour ces gammes de déformations (ou contraintes), la fonction rhéologique d'état du matériau ($\gamma = f(\tau)$) est linéaire. C'est ce qu'on appelle le régime linéaire. Les expériences oscillatoires se placent dans ce cadre. Le matériau est étudié de façon dynamique sans en altérer la structure. Selon le type de rhéomètre (à contrainte ou à déformation imposée), ce dernier est placé en fonctionnement sinusoïdal et une déformation sinusoïdale (ou

respectivement une contrainte sinusöidale) est imposée au matériau. Dans le cas d'une déformation sinusöidale, celle-ci peut s'écrire sous la forme : (Equation 2.16)

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.16)$$

γ_0 est l'amplitude des oscillations, valeur suffisamment faible pour que le matériau reste dans son domaine linéaire. ω est la pulsation des oscillations définie par $\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence des oscillations. On mesure ainsi la réponse du matériau sous la forme d'une contrainte oscillante : (Equation 2.17)

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.17)$$

où δ est l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation. On peut utiliser le formalisme des nombres complexes de manière analogue aux calculs d'impédances en électronique. Dans ce cas, la déformation et la contrainte sinusöidales ont pour équation : (Equation 2.18)

$$\begin{cases} \bar{\gamma}(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \\ \bar{\tau}(t) = \tau_0 e^{i\omega t + \delta} \end{cases} \quad (2.18)$$

La contrainte et la déformation sont alors reliées par le module de cisaillement complexe G^* tel que : (équation 2.19)

$$\tau(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \quad \text{avec} \quad G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.19)$$

G' est la partie réelle du module complexe de cisaillement, il est appelé module élastique (ou de conservation). G'' est la partie imaginaire du module complexe de cisaillement et est appelé module visqueux (ou de perte). On montre que G' et G'' peuvent s'écrire sous la forme : (Equation 2.20)

$$\begin{cases} G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \\ G''(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \\ \tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \end{cases} \quad (2.20)$$

La connaissance des modules viscoélastiques G' et G'' permet alors de caractériser l'ensemble des propriétés viscoélastiques du matériau. Pour le solide élastique parfait, $G'(\omega)=G$ et $G''(\omega) = 0$. Pour le fluide newtonien purement visqueux, $G'(\omega)=0$ et $G''(\omega)=\eta\omega$. Pour un matériau quelconque au comportement viscoélastique intermédiaire

entre ces deux modèles idéaux, si G' est supérieur à G'' , alors le matériau aura un comportement élastique prédominant. Inversement si G'' est supérieur à G' , le matériau aura un comportement visqueux prédominant.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés viscoélastiques des organogels. Grâce à une séquence en mesures oscillatoires adaptée, nous avons pu déterminer les modules viscoélastiques de différents organogels en fonction du type de solvant. In fine, ces propriétés viscoélastiques peuvent être liées à la microstructure interne du matériau, ainsi des corrélations structures-propriétés peuvent être établies.

2.4.1.3 Rhéomètre et géométrie utilisée

Le rhéomètre utilisé dans le cadre de ces travaux est un rhéomètre à Kinexus Ultra+ de Netzsch identique à celui présenté en figure 2.19 a). Pour tenir compte des risques HSE liés à la manipulation de solvants, le rhéomètre utilisé a été placé sous un carter de protection relié à un système d'extraction. Le rhéomètre possède un module à effet Peltier afin de faire des mesures en température avec un contrôle de rampes (de -40°C à 250°C). L'application de la contrainte se fait par l'exercice d'un couple sur le rotor. La déformation est mesurée à partir du déplacement angulaire. Parmi les nombreuses géométries à disposition, nous avons sélectionné la géométrie plan-plan striée de diamètre égal à 40 mm. Cette géométrie est adaptée aux systèmes très visqueux et de faibles volumes d'échantillon sont nécessaires. Le glissement sur les parois est minimisé grâce au revêtement strié.

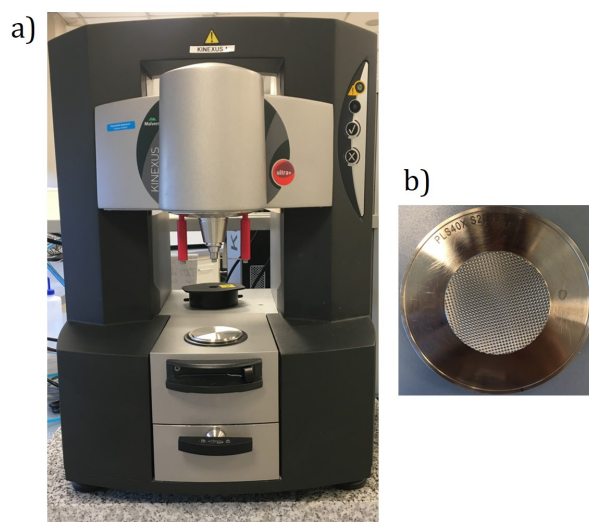


FIGURE 2.19 – a) Rhéomètre Kinexus Ultra+ de Netzsch. b) Géométrie plan-plan striée de diamètre de 40 mm.

Les calculs de la contrainte et de la déformation sont propres à chaque type de géométrie.

trie. Dans le cas de la géométrie plan-plan, on considère deux plans parallèles possédant une surface striée. Le plan inférieur est immobile tandis que le plan supérieur peut être mis en rotation. Le matériau situé dans l'entrefer de hauteur e , peut être cisailé respectivement par l'application d'une vitesse de rotation Ω ou d'un couple Γ . Le rhéomètre mesurera alors soit un couple résultant ou soit une vitesse angulaire résultante (Figure 2.20).

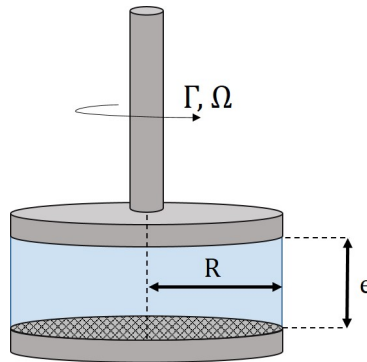


FIGURE 2.20 – Géométrie Plan-Plan striée de rayon R , d'entrefer de hauteur e , soumise à un couple Γ et mesure d'une vitesse angulaire Ω (ou inversement).

Compte tenue de la symétrie de la géométrie, la vitesse de cisaillement n'est pas homogène dans tout l'entrefer. Elle dépend de la position dans l'entrefer, r . Elle s'écrit alors sous la forme suivante (Equation 2.21). Cette vitesse de cisaillement est donc nulle au centre de la géométrie ($r=0$) et maximale sur les bords de la géométrie ($r=R$).

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{H} \quad (2.21)$$

La contrainte est calculée à partir du couple et on montre que celle-ci a pour équation générique l'équation suivante (Equation 2.22) [117]

$$\tau(R) = \frac{\Gamma}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln \Gamma}{d \ln \dot{\gamma}} \right] \quad (2.22)$$

La résolution de cette équation suppose la connaissance de la courbe d'écoulement du matériau. En pratique on peut définir une contrainte moyenne par l'équation suivante (Equation 2.23)

$$\tau_{moy} = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad (2.23)$$

2.4.2 Mise au point du protocole de Force Normale

2.4.2.1 Constat expérimental - Essais préliminaires

Lorsqu'un nouveau matériau est à l'étude, il est nécessaire d'effectuer des essais préliminaires afin de déterminer des comportements caractéristiques intéressants à approfondir. De prime abord, les organogels sont des matériaux viscoélastiques, l'une des premières analyses pertinentes pour caractériser ce comportement est donc la détermination des modules viscoélastiques G' et G'' . Cependant, le protocole de rhéologie à adopter doit tenir compte des propriétés de ces matériaux. En effet, ces matériaux étant de nature métastable, la simple action de prélever le matériau du vial occasionne un cisaillement et donc une possible destructuration du réseau de gel et une expulsion de solvant (synérèse). Il est également important de noter que les échantillons proches de la concentration limite de gélification sont difficiles à étudier car ils sont pour la plupart inhomogènes. Dans le cadre de ces travaux, on se placera donc systématiquement au-dessus de cette concentration critique lors des caractérisations rhéologiques. Enfin, la large variété des solvants étudiés impose une limitation liée aux propriétés intrinsèques du solvant notamment leur volatilité. Travailler à des températures proches des températures d'ébullition du solvant peut occasionner des phénomènes d'évaporation au cours de l'expérience.

La meilleure façon de caractériser les organogels est de former le gel in situ (au sein de la géométrie) afin de s'assurer d'un protocole reproductible entre chaque échantillon et de s'assurer de l'intégrité du gel au début de la mesure. Un système de cuve et d'agitation semblerait donc être approprié afin d'effectuer dans le rhéomètre l'étape de solubilisation de la poudre de gelator dans le solvant. Cependant dans le cadre de cette étude pour des raisons de disponibilité en matière première de gelator, nous avons choisi de travailler avec une géométrie plan-plan striée. Ce type de géométrie n'étant pas un système fermé, et le cisaillement non uniforme au sein de la géométrie il apparaît difficile d'obtenir un procédé de gélification homogène dans l'entrefer de la géométrie.

Le protocole que nous avons mis au point consiste donc à formuler les organogels dans des vials conformément au protocole mis en place précédemment, à la quantité adéquate pour l'expérience (environ 2 g). Le gel à température ambiante est ensuite introduit dans le rhéomètre. La gélification étant thermoréversible, la séquence commence par une étape de chauffe du matériau afin d'effacer l'historique de cisaillement que celui-ci a pu subir lors de son introduction. Pendant la chauffe, le gel est également cisailé afin de garantir une fonte homogène. L'étape suivante consiste à suivre la prise en gel en imposant une trempe thermique. Les modules viscoélastiques G' et G'' sont alors mesurés au cours du refroidissement. Le début de gélification est marqué par une augmentation significative du module élastique G' devenant supérieur au module visqueux G'' . La figure 2.21 présente un

schéma de principe du suivi de la cinétique de gélification par rhéologie. À l'état liquide, G' est proche de 0 et G'' est proportionnel à la viscosité du matériau ($G'' = \eta \cdot \omega$ avec ω la pulsation des oscillations et η la viscosité). À une température caractéristique appelée T_{gel} (dépendante de la vitesse de refroidissement, et correspondant à un temps caractéristique t_{gel}), les modules viscoélastiques augmentent significativement avec G' devenant largement supérieur à G'' (comportement solide). À l'état stationnaire, les modules G' et G'' se stabilisent à une valeur plateau.

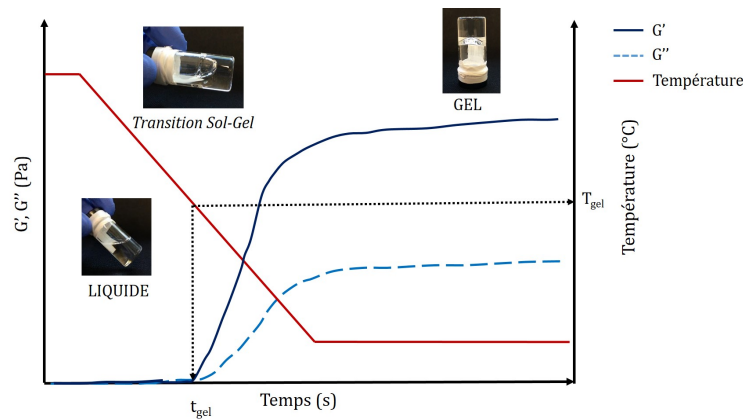


FIGURE 2.21 – Schéma récapitulant le principe de suivi de gélification au cours du temps et d'une trempe thermique par rhéologie.

— Essais préliminaires : Mesures à entrefer constant

Les premiers essais de caractérisation de la prise en gélification ont été faits avec un entrefer fixé à 1 mm pendant toute la durée de la séquence. Par défaut, les mesures ont été faites à une fréquence d'oscillation de 1 Hz et la déformation imposée a été fixée à 10^{-3} %, en supposant que celle-ci soit dans le domaine linéaire du matériau. Le domaine linéaire sera par la suite déterminé une fois la séquence de caractérisation établie. Un premier gel issu du gelator C12 dans l'o-xylène a été étudié. Les modules viscoélastiques G' et G'' ont été suivis en fonction du temps lors d'une trempe thermique de refroidissement entre 100°C et 25°C (Figure 2.22). Pour cet essai, la valeur du module élastique G' est très mal définie et oscille entre 0 Pa et 10^3 Pa, et ce quelles que soit la valeur de la température, même pour des températures inférieures à la température de transition de phase Sol-Gel, où le système doit montrer un comportement élastique avec $G' > G''$. La Figure 2.22 montre également l'aspect du gel après application de la séquence. On remarque que le gel ne recouvre pas l'intégralité de la géométrie, le gel semble avoir rétréci d'environ 30 % en surface par rapport à la surface de la géométrie (estimation par analyse d'image). De plus, le gel semble être très rigide et se décolle facilement de la géométrie. On pourrait alors penser que ces valeurs de modules viscoélastiques obtenues soient dûes à une série de

décollements/recollements successifs du gel. Ce phénomène de rétrécissement du matériau peut également être accentué par une possible évaporation du solvant malgré la présence d'un couvercle sur la géométrie, l'o-xylène étant un solvant assez volatil.

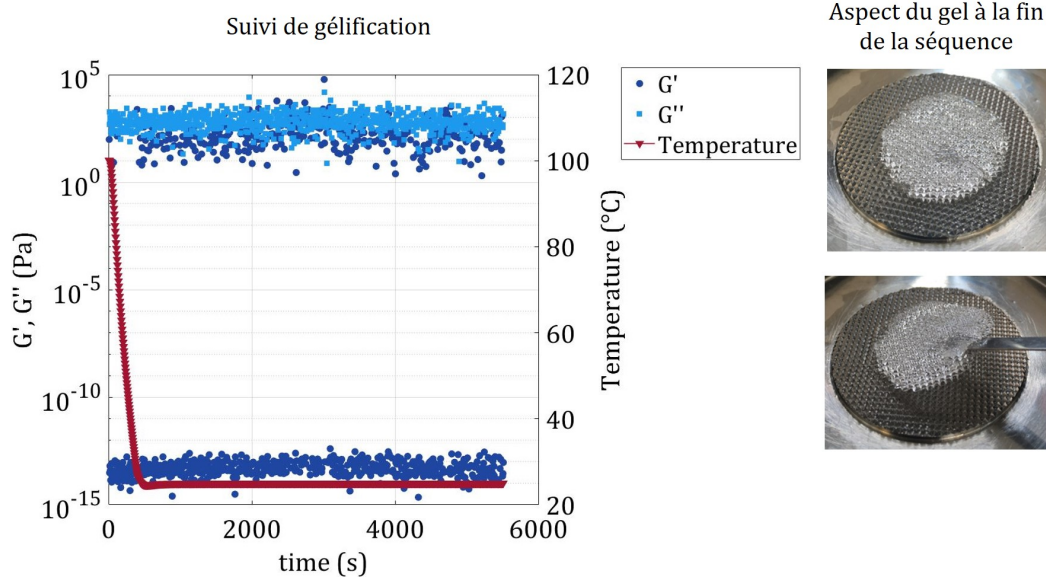


FIGURE 2.22 – A gauche : Suivi de gélification d'un gel de gelator C12 dans l'o-xylène. Évolution des modules G' et G'' lors d'une trempe thermique de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. À droite : Aspect du gel après la séquence appliquée.

2.4.2.2 Vers un protocole de contrôle de Force Normale

La caractérisation des gels par rhéologie est souvent complexe puisque la transformation sol-gel peut s'accompagner d'un changement de volume du matériau. De plus, une autre difficulté inhérente aux hydrogels comme aux organogels est l'apparition du phénomène de synérèse (vieillesissement) pouvant intervenir sur des temps plus ou moins longs selon la nature du solvant. La synérèse des gels ne sera malheureusement pas étudiée dans ce manuscrit mais elle doit être prise en compte lors des analyses de caractérisation des gels. Quelque soit le type d'analyse, celle-ci doit être faite avant l'apparition de ce phénomène de vieillissement. Pour les caractérisations en rhéologie, cela suppose donc un suivi des modules viscoélastiques sur des temps différents selon le type de solvant utilisé.

Une contraction du gel pendant la prise peut occasionner l'apparition de contraintes internes dans le matériau pouvant conduire à sa fracture. De plus, ce phénomène peut engendrer un décollement du gel de la surface de la géométrie créant alors des zones de lubrification par le solvant, cela pouvant nuire à la mesure de modules viscoélastiques corrects. Afin de résoudre ces problèmes, nous nous sommes inspirés des travaux de Bosi Mao [118–120] s'intéressant au suivi de cinétiques des gels par rhéologie en mettant au

point un protocole de contrôle de force normale.

En effet, le contact entre l'échantillon et la géométrie peut être contrôlé soit par l'ajustement de l'entrefer, soit par l'ajustement de la force normale. La force normale (F_N) est la force exercée par l'échantillon sur la géométrie. Elle est définie au niveau du centre de la géométrie et est exercée suivant l'axe z . Par convention, sa valeur est positive dans le sens positif de la hauteur z . Lorsque le matériau et la géométrie sont en pur contact (à l'équilibre), la valeur de cette force est proportionnelle à la tension de surface du fluide. [121] Afin de maintenir un entrefer constant, la force normale appliquée par le rhéomètre sera imposée de telle sorte à compenser l'effet de traction ou de compression du matériau sur la géométrie dû à sa tension de surface.

La contraction du gel pendant la prise peut être mise en évidence en suivant l'évolution de la force normale lors du processus de refroidissement à entrefer constant. La figure 2.23 montre les résultats obtenus sur un gel issu du gelator C12 dans le carbonate de glycérol (ou glycérol carbonate). Le carbonate de glycérol a été utilisé lors des premiers essais d'optimisation de protocole car peu ou pas de synérèse n'a été observée visuellement sur les gels correspondants et ce solvant est peu volatil [122]. À entrefer fixé à 1 mm, l'élasticité du matériau (G') ainsi que la force normale associée (F_N) en fonction du temps et d'une trempe thermique, ont été déterminées. Bien que l'allure de l'évolution du module élastique soit attendue, en s'intéressant de plus près à la force normale celle-ci montre une décroissance non négligeable ($|\Delta(F_N)| \simeq 0.65$ N) au moment de la gélification (signifiée par l'augmentation exponentielle du module élastique G'). Cela signifie que le gel exerce une force négative sur la géométrie, en tirant la géométrie supérieure ce qui conduit à sa contraction. Afin de garder une valeur d'entrefer constante, le rhéomètre va alors compenser cette force en imposant une force de sens opposée. La figure 2.24 présente schématiquement ce phénomène de contraction du gel pendant sa prise.

Ce phénomène de contraction est d'autant plus important pour les gels formés dans des solvants volatils à cause de leur probable évaporation sur les bords de la géométrie (e.g. système gelator C12 / o-xylene). Nous avons donc mis au point un protocole robuste et adaptable à la grande variété de solvants de cette étude, se basant sur un contrôle de la force normale au cours de la gélification. Lorsque l'échantillon est introduit dans le rhéomètre, une valeur d'entrefer de travail est imposée. Nous vérifions alors à l'oeil que l'échantillon est en quantité suffisante pour recouvrir l'ensemble de la surface, voire qu'une petite quantité de gel dépasse légèrement de la géométrie. Puis la séquence de chauffe de l'échantillon est lancée afin de procéder à la fonte du matériau (effacer l'historique de cisaillement du matériau). Selon la vitesse imposée pour la trempe thermique nous distinguerons deux cas de figures sur la construction de la suite de la séquence.

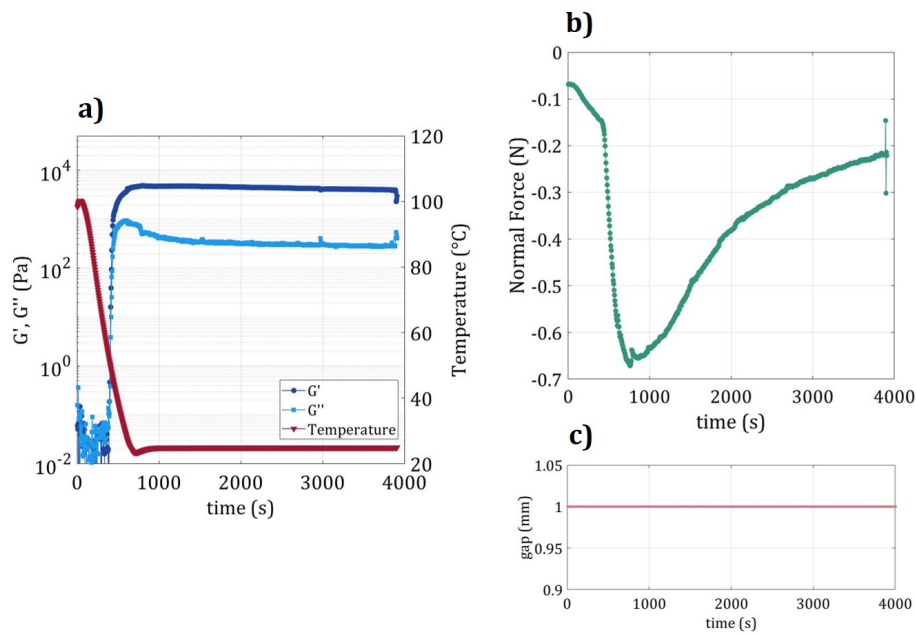


FIGURE 2.23 – En a) Évolution du module élastique G' (en Pa) et en b) de la force normale F_N (en N) lors d'une trempe thermique ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) pour un gel de gelator C12 dans le carbonate de glycérol. En c) La valeur de l'entrefer pendant l'expérience est fixée à 1mm.

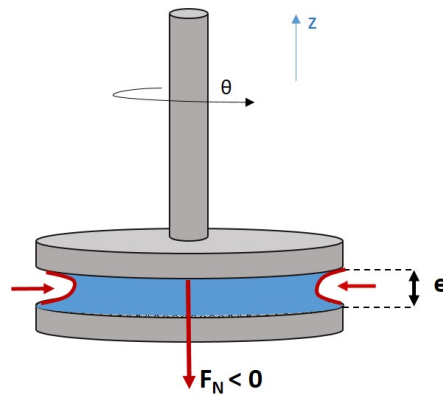


FIGURE 2.24 – Schéma d'une géométrie plan-plan striée illustrant la contraction du gel pendant la prise. L'angle θ correspond à l'angle de rotation du rhéomètre. La contraction du gel sur les extrémités induit l'apparition d'une force normale négative ($F_N < 0$) exercée par le fluide sur la géométrie.

2.4.2.3 Protocole n°1 : Vitesse de trempe thermique élevée ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

A l'état fondu et à entrefer constant, la force normale qu'exerce l'échantillon est mesurée et stockée en mémoire. Celle-ci est alors proche de 0 et en légère compression, dû à l'effet de la tension de surface du matériau. Lorsque la rampe de refroidissement commence, une force normale égale à la force normale mesurée à l'état liquide est imposée.

Cette valeur consigne est appelée F_{Nr} . L'entrefer va alors évoluer au cours de la séquence de façon à satisfaire la valeur consigne de force normale. Cette séquence permet de s'assurer du contact entre le matériau et la géométrie tout en se prévenant des contraintes induites par la contraction du gel puisque l'entrefer s'adapte au changement de volume de matériau au cours de la gélification. La figure 2.25 présente les résultats de suivi de gélification (évolution du module élastique G') avec le protocole n°1 d'un gel de gelator C12 dans le glycerol carbonate. Le graphique en a) montre l'évolution au cours de la trempe thermique des modules viscoélastiques. En traçant la force normale au cours de la transformation (graphique b), celle-ci oscille autour de la valeur consigne. La valeur de l'entrefer de travail s'adapte alors au cours de l'expérience afin de tenir compte de l'asservissement de la force normale (graphique c). La vitesse et l'accélération de l'évolution de la géométrie sont également des leviers sur lesquels jouer pour éviter un écrasement total et rapide du gel. La figure 2.26 montre l'aspect d'un gel de C12 dans l'o-xylene après application du protocole n°1. Contrairement aux essais préliminaires à entrefer imposé, le gel recouvre la totalité de la surface de la géométrie malgré la certaine volatilité du solvant. L'échantillon recouvrant la totalité de la surface, les valeurs des modules viscoélastiques ne sont plus sous-estimées. Enfin, il est important de noter que la variation du volume du gel ainsi que la probable évaporation du solvant (même infime) peut conduire à une légère augmentation de la concentration en gelator dans l'entrefer.

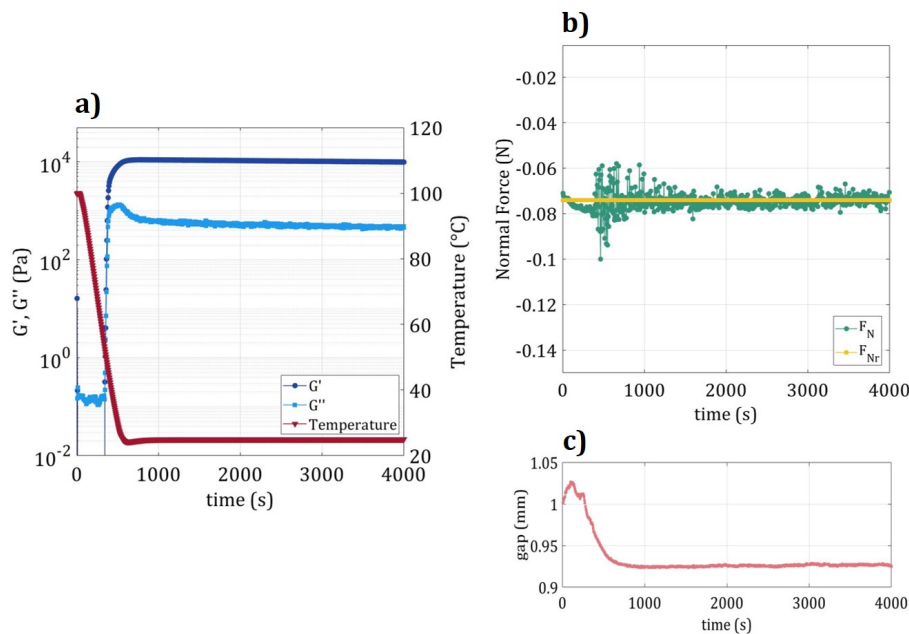


FIGURE 2.25 – En a) Évolution du module élastique G' (en Pa) et en b) de la force normale F_N , et de la valeur consigne de force normale F_{Nr} (en N), lors d'une trempe thermique ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) pour un gel de gelator C12 dans le glycerol carbonate. En c) Évolution simultanée de l'entrefer pendant la prise en gel.

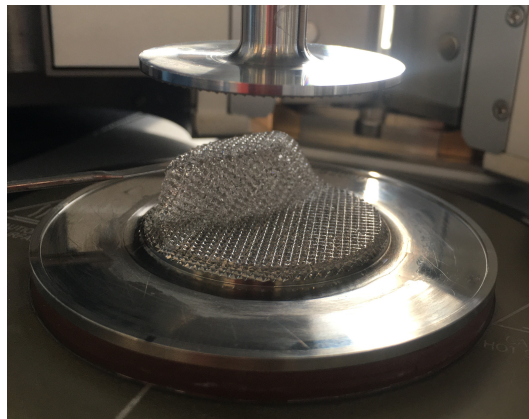


FIGURE 2.26 – Aspect d'un gel issu du gelator C12 dans l'o-xylene, après application du protocole n°1 de contrôle de force normale.

2.4.2.4 Protocole n°2 : Vitesse de trempe thermique lente (2°C/min)

Une dérive de la force normale a été observée sous l'effet de la trempe thermique, quel que soit l'échantillon présent dans le rhéomètre. Nous avons fait des tests de suivi de force normale d'un fluide newtonien (l'huile triglycéride NEOBEE-5) soumis à une trempe thermique de 120°C à 25°C à deux vitesses de trempe 10°C/min et 2°C/min (l'entrefer est invariant et fixé à 1 mm). La figure 2.27 montre l'effet de la rampe en température sur la force normale. Cette dernière montre une dérive qui semble être corrélée à la vitesse de la rampe. En effet, les variations de température, mêmes relativement faibles, peuvent occasionner une dilatation thermique des plans qui peut impacter la valeur réelle de l'entrefer et donc celle de la force normale résultante. De plus, comme indiqué précédemment, la force normale est liée à la tension de surface du matériau. Celle-ci étant dépendante de la température, une variation de température dans l'entrefer peut impacter la valeur finale de la force normale. A 10°C/min, cette dérive n'est pas problématique pour l'asservissement de la force normale. Cependant à 2°C/min, l'écart entre la valeur de la force normale au début de la séquence et celle au moment de la gélification est devenu significatif, l'asservissement n'est plus efficace. Nous avons donc repensé le protocole, en optimisant l'étape d'asservissement de la force normale, afin qu'elle intervienne au moment de la gélification, ce qui éviterait une compression inutile du matériau à l'état liquide (et donc une perte de matériau). Tout l'enjeu est alors de détecter cette transition de phase sol-gel et que le rhéomètre puisse commencer l'asservissement de la force normale à cet instant précis. Nous avons donc choisi l'angle de phase (δ) comme indicateur de gélification. En effet, le début de la gélification est marqué par une augmentation abrupte du module élastique G' par rapport au module G'' . Il suffit alors de pouvoir suivre l'angle de phase défini par $\tan(\delta) = G''/G'$, et de mettre une condition sur l'angle de phase correspondant au début de la gélification. La figure 2.28 montre l'exemple

d'un suivi de cinétique de gélification à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ d'un gel de C18' dans l'éthylène glycol (2 wt%). En a), l'évolution de l'angle de phase est tracée simultanément à celle des modules viscoélastiques. Avant la gélification, l'angle de phase oscille entre -180° et $+90^{\circ}$, le module G' est proche de 0. l'entrefer reste invariant à 0.9 mm. À la transition sol-gel, G' devient significativement supérieur à G'' , l'angle de phase adopte une valeur comprise entre 0 et 45° . Une condition est alors imposée sur l'angle de phase afin de passer à un protocole de contrôle de force normale. Celle-ci a été déterminée empiriquement pour chaque gel. Dans le cadre de cet exemple, le rhéomètre passe en mode de contrôle de force normale lorsque la condition " $-5^{\circ} < \delta < 40^{\circ}$ " est respectée sur 15 points expérimentaux (Avec une acquisition d'un point par seconde). La force normale imposée est alors la valeur de la force normale calculée à l'instant de la transition sol-gel. Grâce à ce protocole élaboré nous obtenons alors des cinétiques de gélification reproductibles en minimisant le phénomène de contraction intrinsèque aux gels. Il est à noter également que ce protocole peut être adapté quel que soit la valeur de la rampe de température. Les résultats à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ obtenus quel que soit le type de protocole (Protocole n°1 ou Protocole n°2) montrent une bonne reproductibilité.

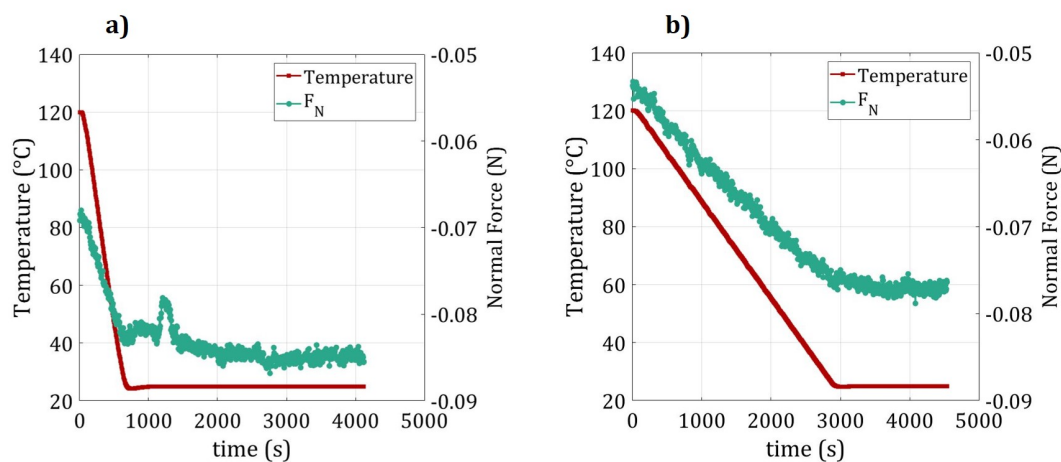


FIGURE 2.27 – Évolution de la force normale exercée par le rhéomètre pour un entrefer fixé à 1 mm sur une huile au profil newtonien (NEOBEE-5), lors d'une trempe thermique de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (en a) et de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (en b).

Dans ce manuscrit, toutes les mesures rhéologiques ont été réalisées en appliquant le protocole n°1 pour les mesures à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et le protocole n°2 à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le schéma illustré à la figure 2.29 présente un récapitulatif des deux protocoles de force normale mis au point. Lorsque le gel a atteint son plateau d'élasticité, on peut procéder à diverses analyses. Dans un premier temps, nous avons choisi de déterminer la température de transition gel-sol, qui consiste à observer l'évolution des modules viscoélastiques en fonction de l'augmentation croissante de température. Dans un second temps, nous avons effectué

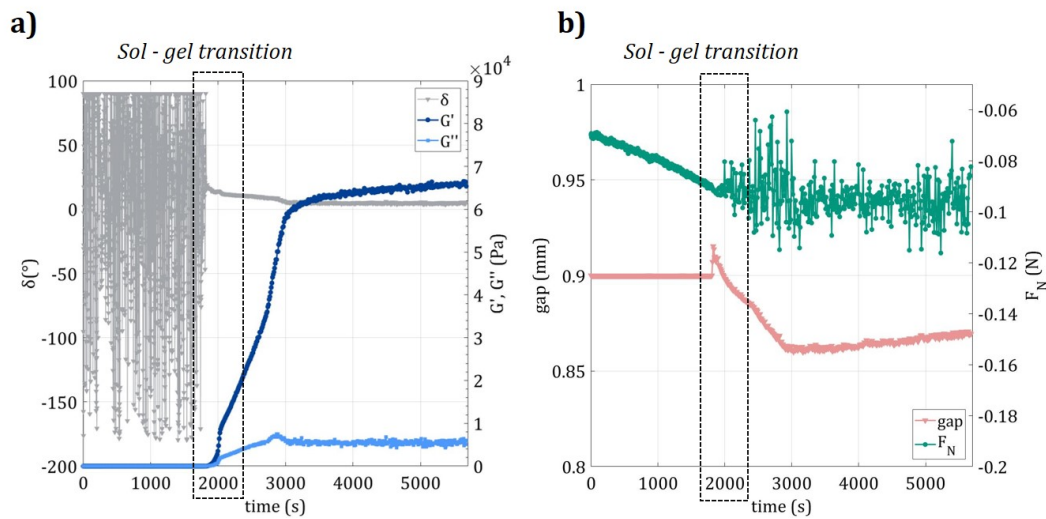


FIGURE 2.28 – Suivi de gélification par rhéologie d'un gel de Gelator C18' dans l'éthylène glycol (lors d'une trempe à $2^\circ\text{C}/\text{min}$). a) Évolutions de l'angle de phase et des modules viscoélastiques pendant le processus. b) Évolutions de la force normale et de l'entrefer correspondant. Au moment de la transition sol-gel, le rhéomètre se place en mode contrôle de force normale. La force normale imposée est alors de -0.09 N et la valeur de l'entrefer varie afin de respecter la consigne de force normale.

un balayage en déformation sur le matériau afin de déterminer sa zone linéaire et son mode de rupture. Ces deux expériences ont été faites chacune de manière indépendante, en prenant un nouvel échantillon pour chaque caractérisation.

2.4.3 Suivi de la fonte du matériau

Une fois que le gel a atteint sa valeur plateau d'élasticité, on peut étudier sa transition gel - sol en imposant cette fois ci une rampe croissante de température (de 25°C à 120°C). On peut ainsi déterminer les températures de transition de phase symbolisée par la chute abrupte des modules G' et G'' en fonction de la température. Les températures de transition de phase gel-sol ont été déterminées sur des gels initialement préparés lors d'une rampe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. À entrefer constant (valeur terminale de l'entrefer à l'issue de la cinétique de gélification), une rampe croissante de température à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ a été imposée. La figure suivante présente un exemple de courbe obtenue sur un gel de gelator C18' à 2 wt% dans le dodécane (Figure 2.30). On déterminera graphiquement la température de transition gel-sol (T_{melt}) des différents organogels à partir de ces graphiques, en prenant la température à laquelle le module G' devient quasiment nul.

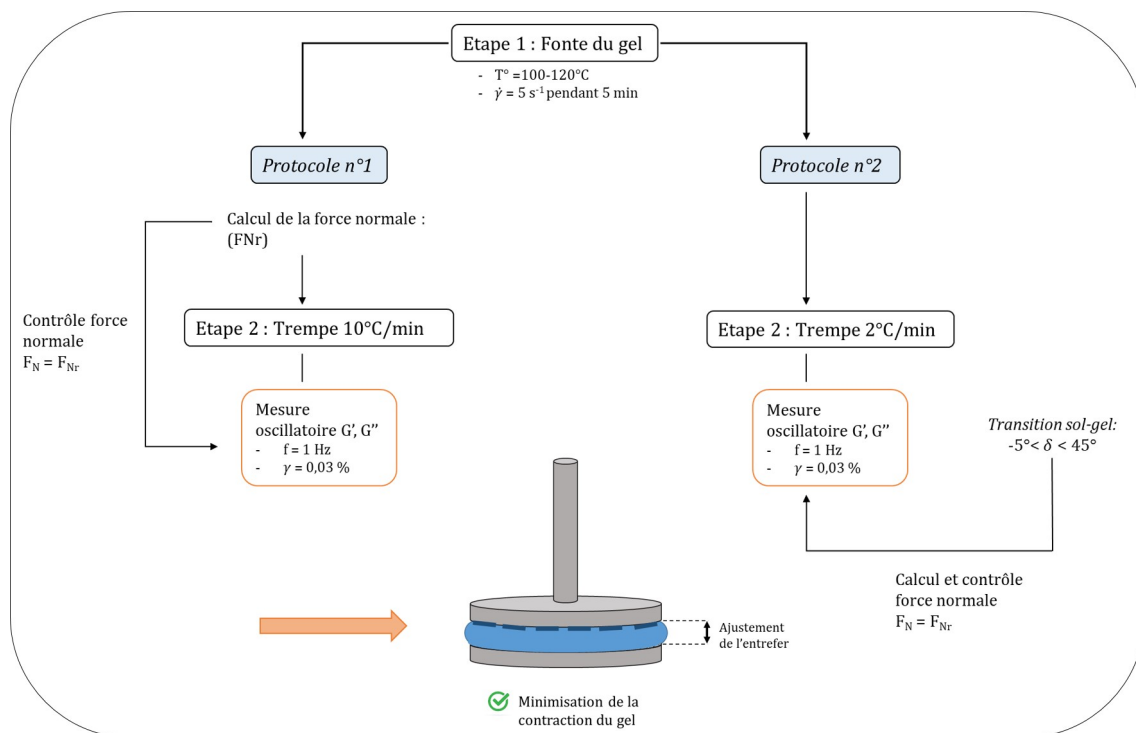


FIGURE 2.29 – Schéma récapitulatif des protocoles n°1 et n°2 adoptés pour l'analyse des organogels par rhéologie.

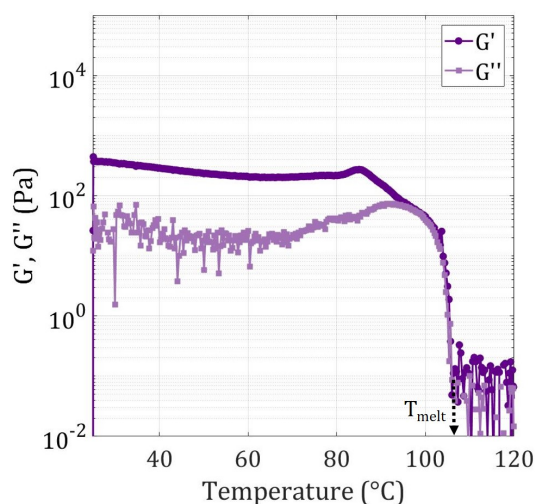


FIGURE 2.30 – Évolution des modules G' et G'' en fonction de la température (application d'une rampe à $2^\circ\text{C}/\text{min}$). Gel de Gelator C18' formulé à 2 wt% dans le dodécane. Détermination de la température de fonte du gel (T_{melt}).

2.4.4 Étude du domaine linéaire et de la rupture du matériau

Sur un échantillon de gel formulé dans le rhéomètre, un balayage en amplitude de déformations est effectué. À une fréquence imposée de 1 Hz, des valeurs croissantes de déformation sont appliquées, entre $10^{-2} \%$ et $5 \cdot 10^2 \%$. On peut alors suivre l'évolution des

modules viscoélastiques en fonction de la déformation. Cela permet ainsi de déterminer la zone linéaire du matériau (Linear Visco Elastic Regime ou LVER en anglais) qui correspond à la gamme de déformation que le matériau peut supporter sans que sa structure ne s'altère. Expérimentalement, la fin du régime linéaire du matériau est symbolisée par la valeur de la déformation critique γ_c . Elle est déterminée graphiquement et correspond à la valeur de déformation pour laquelle le module G' diminue de 5% par rapport au module G' à faible déformation. Sur la figure suivante (Figure 2.31) est représenté un exemple de balayage en amplitude de déformation, sur un organogel de C18' à 2 wt % dans le dodécane. Le mode de rupture de l'échantillon (indiqué par l'allure des courbes G' et G'') est également étudié de manière qualitative.

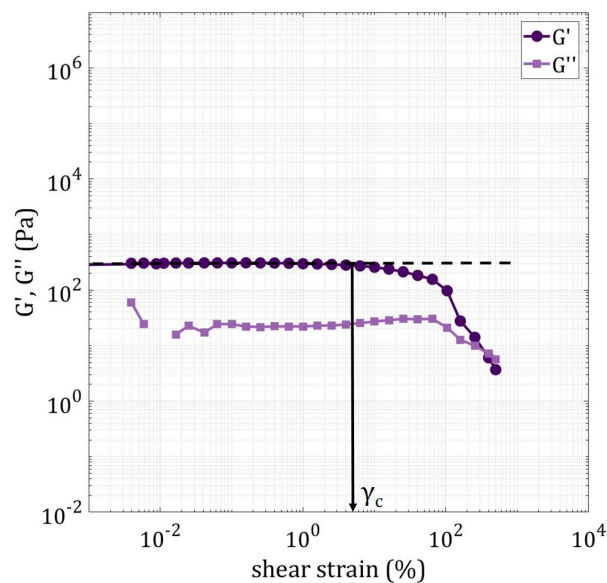


FIGURE 2.31 – Balayage en déformation d'un organogel de gelator C18' dans le dodécane à 2 wt%. Détermination graphique de la déformation critique γ_c ($\gamma_c \simeq 5\%$).

2.5 Méthode computationnelle : Machine learning

Le machine learning (ou "apprentissage automatique" en français) est une branche de l'intelligence artificielle, qui vise à concevoir des méthodes analytiques automatisées sur des jeux de données souvent complexes et de taille importante. Le machine learning fait appel à des algorithmes de manière itérative, permettant aux ordinateurs d'apprendre des jeux de données et ainsi de dégager des tendances. Les algorithmes produisent alors un modèle ce qui permet de réaliser des prédictions. L'aspect itératif du machine learning est très important puisque cela permet d'une part aux modèles de s'adapter lors de l'introduction de nouvelles données et d'autre part, cela est essentiel pour garantir des résultats fiables et reproductibles.

Il existe deux sous catégories dans le machine learning : l'apprentissage supervisé et l'apprentissage non supervisé. L'apprentissage supervisé consiste à prédire une variable de sortie en fonction de plusieurs variables d'entrées connues, les modèles adéquats sont alors des modèles de classification ou de régression. A contrario, l'apprentissage non supervisé dispose uniquement de variables d'entrées mais sans variable de sortie. Dans ce cas précis, l'algorithme va déterminer la distribution des données ou sa structure sous-jacente grâce à des modèles de regroupement ou d'association.

Dans le cadre de ce manuscrit, nous utiliserons des techniques de machine learning supervisé notamment des algorithmes de classification tels que les algorithmes Random Forest et Support Vector Machine, pour la prédiction de la gélification du Gelator C18' dans divers solvants organiques (Chapitre 3). Dans les parties suivantes nous présenterons les deux algorithmes utilisés, puis les différentes étapes conduisant aux résultats présentés dans le Chapitre 3. Parmi les nombreux langages de programmation disponibles pour utiliser le machine learning, nous avons utilisé le langage Python (version 3.7) muni du package Scikit-learn (pour la génération des algorithmes), ainsi que de l'éditeur de code Visual Studio Code. Parallèlement, pour la préparation des jeux de données, nous avons utilisé le logiciel KNIME.

2.5.1 Les modèles utilisés : Random-Forest et Support Vector Machine

1. L'algorithme Random Forest

L'algorithme Random Forest (ou Forêt d'arbres de décision en français) est un algorithme de classification inventé par Leo Breiman en 2001 [123], composé de plusieurs arbres de décisions. Un arbre de décision est déterminé grâce à une série de questions que l'algorithme se pose sur le jeu de données, et qui mène à une décision finale. L'ensemble des choix est modélisé sous la forme d'un arbre où chaque réponse à une question (noeud) conduit à la formation d'une branche, et au bout de celles-ci on retrouve la décision finale (symbolisée par la feuille). La question est déterminée par l'algorithme de telle sorte à ce que la réponse maximise le gain d'information apporté. En fonction de la réponse à la question, le point expérimental sera classifié sur une feuille ou sur une autre. Afin d'obtenir la classification finale, il suffit de suivre l'arborescence en répondant à la série de questions. Le Random Forest est alors la combinaison de tous les arbres de décision pour donner le résultat final de l'algorithme. En effet, le nombre d'arbres de décision est conditionné par un double tirage aléatoire (à la fois sur les observations et les variables d'entrées afin de garantir la robustesse du modèle). Pour chaque arbre de décision, le jeu

de données est mélangé aléatoirement puis l'algorithme sélectionne un sous ensemble de ce jeu de données, sur lequel il apprend et réalise un arbre de décision. La réponse finale de l'algorithme Random Forest sur une nouvelle donnée est alors la réponse statistique (par un système de vote) de tous les arbres de décision sur cette donnée. La figure suivante (Figure 2.32) est une illustration du principe de Random-Forest applicable à un problème de classification.

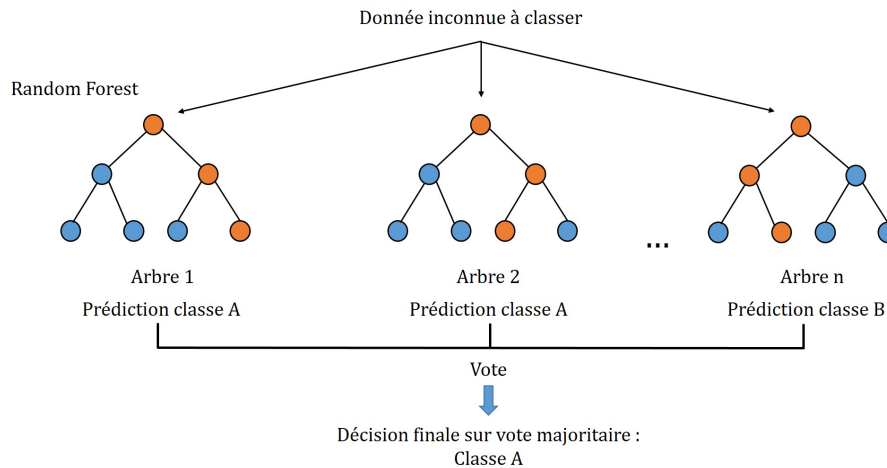


FIGURE 2.32 – Principe du modèle de Random Forest pour un problème de classification.

2. L'algorithme Support Vector Machine

Le second algorithme utilisé est le Support Vector Machine (ou Machine à vecteurs de support en français). Cet algorithme développé dans les années 1990 pour résoudre des problématiques de classification, consiste à séparer les données en différentes classes de manière optimale en déterminant les frontières entre chaque classe. Les données sont représentées dans un espace à n dimensions, l'algorithme construit alors un hyperplan de sorte à ce que la marge de séparation entre les deux classes soit maximisée. Pour déterminer la marge optimale entre deux classes, l'algorithme va considérer les points les plus proches de la ligne de séparation, ceux qui se trouvent à la frontière entre les différents clusters de points formés par les classes, sont appelés les vecteurs de support (support vectors). La meilleure ligne de séparation sera celle pour laquelle la distance entre celle-ci et les vecteurs de support est maximisée. La figure 2.33 est une illustration de la séparation linéaire (par une droite) de deux classes dans un espace à deux dimensions. Pour les espaces à trois dimensions ou plus et si les classes sont linéairement séparables on appliquera un plan ou un hyperplan. Cependant, il est rare que les variables soient linéairement séparables. L'algorithme SVM incorpore alors une fonction mathématique (appelée kernel ou noyau) permettant de séparer les données dans un espace vectoriel de

plus grande dimension en faisant des transformations sur les variables. Ceci permet alors de pouvoir les séparer linéairement. La figure 2.34 illustre cette méthodologie. Dans cet exemple le jeu de données est représenté dans un espace 3D grâce à l'ajout d'une 3ème variable (feature 3 = feature2²), cela permet de déterminer un plan de séparation optimal. Lorsque ce modèle est représenté en fonction des deux variables de départ (Figure 2.34 c)), la ligne de séparation n'est plus linéaire mais incurvée.

Il existe plusieurs fonctions de transformations (kernels) dont les kernels polynomiaux ou encore le kernel Radial Basis Function (RBF) qui est utilisé dans le cadre de ce manuscrit. Cette fonction mathématique plus complexe (décomposition polynomiale à n dimensions), possède des paramètres (appelés c et γ) modifiables par l'utilisateur lors de l'utilisation de l'algorithme SVM, qui permettent d'ajuster les frontières entre les clusters. [124]

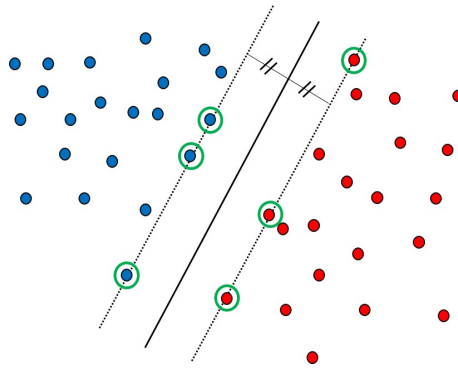


FIGURE 2.33 – Principe de l’algorithme SVM appliqué à une classification linéaire entre deux classes. La ligne de séparation optimale déterminée par l’algorithme est la droite tracée en noire et les vecteurs de support sont les points entourés en vert (les points les plus proches de la frontière). La marge est alors la distance entre la frontière et respectivement les deux lignes pointillées portant les points vecteurs de support.

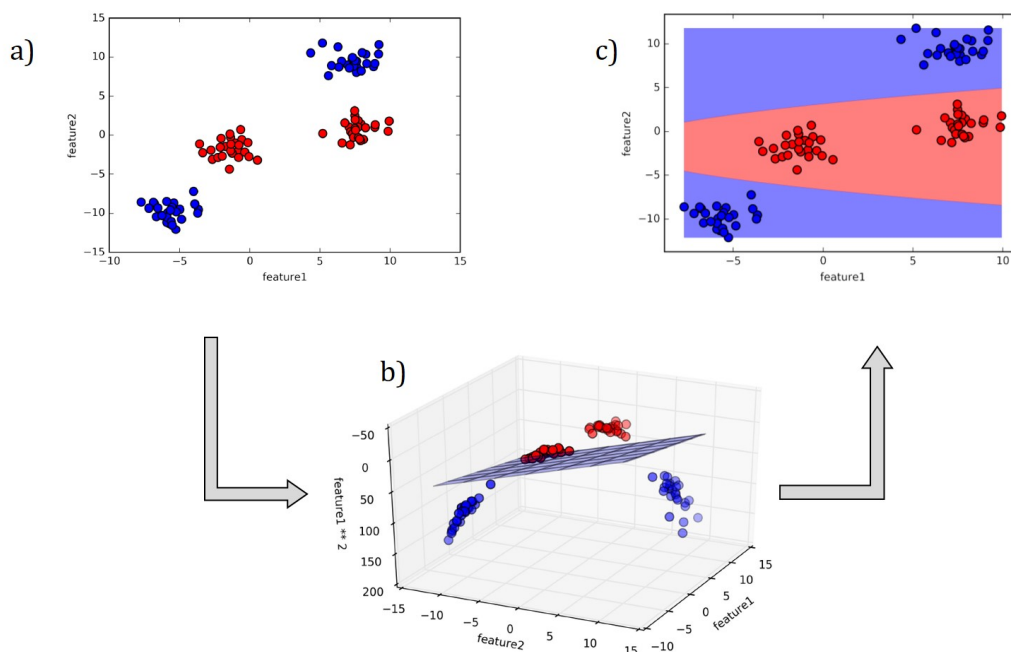


FIGURE 2.34 – Exemple de transformation de l’espace par l’algorithme SVM afin de déterminer les lignes de séparation optimales. En a) jeu de données de départ, en b) transformation 3D des données en fonctions de 3 variables : feature1, feature 2 et $(\text{feature2})^2$, détermination du plan de séparation optimal et c) Résultat de l’algorithme sur les variables de départ. Ces graphiques sont issus de la référence [124].

2.5.2 Préparation du jeu de données

L’étape cruciale pour l’utilisation du machine learning est la préparation du jeu de données. Dans le cadre de ce manuscrit, la base de données est composée d’un tableau

dont les lignes représentent chaque solvant, parmi les colonnes, certaines représentent les descripteurs de solvants et une en particulier correspond au résultat du test de gélification dans chaque solvant. La description du jeu de données est décrite dans le chapitre 4. D'une façon plus générique, le jeu de données doit au préalable être nettoyé des valeurs manquantes et il faut d'assurer que le nombre d'observables (i.e., points expérimentaux) soit équilibré par rapport au nombre de variables, afin d'éviter les phénomènes de sur-entraînement (over-fitting) et de sous-entraînement (under-fitting). En effet, lorsque le nombre de variables est trop important par rapport au nombre d'observables, le modèle créé sera trop complexe et s'ajustera de manière trop précise au jeu de données et ses spécificités. Ainsi lorsqu'un nouveau point sera introduit, l'algorithme aura des difficultés à le prédire de manière juste. Ce modèle sur-apprenti sera donc difficilement généralisable à de nouvelles données. À l'inverse lorsqu'il y a beaucoup d'observables pour peu de variables d'entrées, le modèle est sous-apprenti, la simplicité excessive du modèle entraînera un manque de précision du modèle dû à la description insuffisante du phénomène. Tout l'enjeu du machine learning est de trouver un équilibre entre les deux extrêmes, en adaptant le jeu de données [124].

Le jeu de données est ensuite mélangé aléatoirement et séparé en deux parties selon un ratio 80:20. La première partie majoritaire correspond à la partie d'apprentissage, sur laquelle l'algorithme va apprendre et déterminer un modèle. Il testera ce modèle sur la deuxième partie du jeu de données et vérifiera la justesse de la prédiction. Cette étape est commune quelque soit l'algorithme utilisé (Random Forest ou Support Vector Machine).

2.5.3 Exécution et optimisation de l'algorithme

Il existe de nombreuses métriques permettant d'évaluer la performance du modèle, dans le cadre de ces travaux nous nous sommes intéressés au score de précision (ou accuracy en anglais). Plus ce score sera élevé, plus le modèle sera juste dans ses prédictions et donc performant. Pour le calculer, l'algorithme dresse une matrice de confusion qui présente la répartition des données réelles par rapport à celles prédites par le modèle. La matrice de confusion est présentée sur la figure 2.35. Le score de précision est alors défini par le nombre de points correctement prédits quelque soit leur classe (positif ou négatif). On peut alors la calculer de la façon suivante (Equation 2.24)

$$S_{\text{précision}} = \frac{n(VP) + n(VN)}{n(VP) + n(VN) + n(FP) + n(FN)} \quad (2.24)$$

Afin que la justesse du modèle soit la plus représentative possible des données, les algorithmes doivent être optimisés. Pour cela on utilise une méthode de validation croisée (cross validation en anglais), le plus souvent cette méthode est la validation croisée à

		Données réelles	
		Positif	Négatif
Données prédites	Positif	Vrai Positif (VP)	Faux Positif (FP)
	Négatif	Faux Négatif (FN)	Vrai Négatif (VN)

FIGURE 2.35 – Principe d’une matrice de confusion.

k-blocs (K-fold cross validation en anglais). En effet, l’exécution de l’algorithme génère un modèle représentatif de la répartition 80:20 initiale du jeu de données. L’optimisation k-blocs consiste alors à diviser le jeu de données en k sous-ensembles. En général il s’agit d’une séparation en 5 ou 10 sous-ensembles (5 ou 10-blocs). Par exemple pour un 5-blocs, à la première itération, l’apprentissage est effectué sur les segments 2, 3, 4, 5 et le test sur le segment 1. À la seconde itération, l’apprentissage est effectué sur les segments 1, 3, 4 et 5 et le test sur le segment 2, et ainsi de suite. À chaque itération, les scores de précisions sont calculés et la performance globale de l’algorithme est définie par la valeur moyenne des scores de précision collectés. La validation croisée permet alors d’apprécier la capacité de généralisation d’un algorithme. Le schéma suivant (Figure 2.36) illustre le principe de la validation croisée sur 5-blocs.

Dans le cadre de ce manuscrit, pour les deux algorithmes (Random Forest et Support Vector Machine), une validation croisée à 10 blocs a été effectuée systématiquement à l’issue de chaque modèle. Les scores de précision mentionnés sont alors issus du processus de validation croisée.

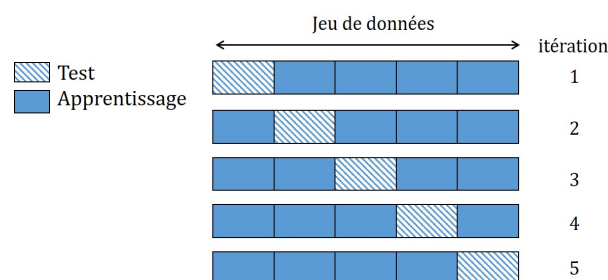


FIGURE 2.36 – Principe de la validation croisée à 5-block (5-folds cross validation).

2.5.4 Interprétabilité des résultats

L’enjeu principal du Machine Learning est de pouvoir proposer une interprétation des résultats. Les algorithmes de Machine Learning sont souvent complexes et sont alors qualifiés de "boîte noire". En effet, dans le cas du Random Forest, ce modèle génère beaucoup

d'arbres de décisions dont la prédiction est déterminée par une approche statistique. Pour le Support Vector Machine, comme mentionné plus haut, le modèle peut faire appel à des fonctions de transformation de l'espace du jeu de données (kernel RBF), rendant l'interprétation non triviale. Dans le cadre de ce manuscrit, nous avons utilisé l'approche des valeurs de Shapley (Shap values Explainer approach ou SHAP method) afin d'interpréter les résultats de l'algorithme Random Forest. Les valeurs de Shapley ont été introduites par les travaux de Lundberg en 2017 [125,126] et sont dérivées de la théorie des jeux. Les valeurs de Shapley calculent l'importance qu'a une variable, en comparant la prédiction du modèle avec et sans cette variable. Cependant, le résultat d'un modèle de prédiction est sensible à la nature et au nombre de variables. C'est pourquoi, les valeurs de Shapley sont calculées en faisant toutes les combinaisons possibles de variables.

Les valeurs de Shapley permettent une interprétation à la fois globale et locale du modèle. En effet, elles permettent de montrer dans quelle mesure une variable contribue de façon positive ou négative à la prédiction, mais aussi on peut expliquer au cas par cas (pour chaque observation du jeu de données) la prédiction attribuée (par l'influence de chaque variable). Nous pouvons tracer des graphiques résumant ces deux approches d'interprétabilité globales et locales, grâce à la librairie SHAP disponible sur Python, qui permet le calcul des valeurs de Shapley et la représentation graphique des données. Le chapitre 3 présente un exemple détaillé de cette méthode appliquée à la détermination des paramètres de solvants pertinents pour expliquer le phénomène de gélification.

Chapitre 3

Rationalisation du phénomène de gélification grâce aux paramètres de solvant

Sommaire

3.1	Les échelles de solvant	96
3.1.1	Paramètres macroscopiques	96
3.1.2	Paramètres microscopiques : Les échelles de solvant	100
3.1.2.1	Les paramètres solvatochromiques	100
3.1.2.2	Les paramètres de Hansen	104
3.2	Corrélation entre les paramètres de solvant et la gélification : État de l'art	109
3.3	Approche empirique et prédictive du phénomène de gélification appliquée au Gelator C18'	112
3.3.1	Détermination des paramètres de solubilité de Hansen du Gelator C18'	112
3.3.2	Cartographies de la zone de gélification du Gelator C18'	115
3.3.2.1	Protocole expérimental des tests de gélification	117
3.3.2.2	Cartographies du Gelator C18' en fonction des paramètres de solvant macroscopiques	119
3.3.2.3	Cartographies du Gelator C18' en fonction des paramètres de solvant microscopiques	121
3.3.3	Prédiction de la gélification par machine learning	127
3.4	Conclusion du chapitre	133

Ce chapitre est une étude du phénomène de gélification du gelator C18' grâce à l'utilisation de paramètres ou descripteurs de solvants. Dans un premier temps, une étude bibliographique sur la description des interactions de solvants sera proposée, ainsi qu'un état de l'art sur l'utilisation de ces derniers dans la rationalisation du phénomène de gélification. Dans un second temps, la gélification du Gelator C18' sera étudiée à la lumière de ces descripteurs grâce à des approches computationnelles de machine learning, afin de comprendre quelles interactions de solvants sont responsables de la formation de organogels de Gelator C18'.

3.1 Les échelles de solvant

Afin de comprendre les effets de solvant sur le phénomène d'organogélification, il est nécessaire de comprendre les propriétés intrinsèques des solvants. La littérature offre une multitude de notions physico-chimiques qu'il est indispensable de maîtriser afin de comprendre les interactions solvant-gelator. Cette première partie présente une étude bibliographique non exhaustive des paramètres de solvants qui seront utilisés plus tard dans le but de rationaliser le phénomène de gélification. Selon les processus physico-chimiques mis en jeu, le solvant peut être décrit selon un continuum dans le bulk ou de manière microscopique en tenant en compte des interactions à l'échelle moléculaire avec le soluté. Nous distinguerons alors ces deux cas de figures. Dans un premier temps, nous détaillerons les paramètres de solvants dits macroscopiques puis nous exposerons les paramètres de solvants dits microscopiques.

3.1.1 Paramètres macroscopiques

Un solvant peut être défini comme une substance à l'état liquide sous certaines conditions de pression et de température et capable de dissoudre d'autres substances. La particularité du solvant est qu'il n'interfère pas avec le composé dissous. Ainsi, ce dernier peut être récupéré intact par simple retrait du solvant. [127] Dans le cadre de la chimie organique et de synthèse, l'utilisation d'un solvant à l'état liquide permet à l'échelle macroscopique, de favoriser les échanges de chaleur et de matière au sein du milieu réactionnel. In fine le solvant a pour effet d'améliorer grandement la sélectivité ou le rendement d'une réaction chimique. [128]

Le choix d'un solvant pour une application donnée dépend de plusieurs facteurs dont les paramètres physico-chimiques qui jouent un rôle crucial. On distingue parmi ceux-ci les propriétés physiques optiques ou électriques telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, la constante diélectrique ou l'indice de réfraction. Ces propriétés sont également

fonction de la structure chimique du solvant notamment sa taille ou son volume molaire. [129] Dans les paragraphes suivants seront présentés les principaux paramètres de solvant utilisés pour la suite des travaux.

1. Le moment dipolaire μ

Si l'on considère une molécule globalement neutre et isolée de tout champ électrique extérieur, lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes engagés dans une liaison covalente est importante, cela occasionne une distribution asymétrique de charges sur la liaison. Cette liaison devient alors polarisée et il apparaît deux charges partielles, q^+ et q^- positionnées respectivement sur l'atome le moins électronégatif et sur l'atome le plus électronégatif. On définit alors le moment dipolaire permanent de la liaison par la grandeur vectorielle suivante (Equation 3.1) :

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (3.1)$$

où q est la charge exprimée en Coulomb et r la distance inter-atomes. Le moment dipolaire est usuellement exprimé en Debye ($1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$). Le moment dipolaire total de la molécule est alors la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison chimique (Equation 3.2) :

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (3.2)$$

La polarité d'une molécule peut être quantifiée par la mesure du moment dipolaire. Plus la différence d'électronégativité entre les atomes est significative, plus le moment dipolaire de la molécule est élevé et plus la molécule est polaire. La structure géométrique de la molécule (théorie VSEPR) va jouer un rôle prédominant dans le calcul du moment dipolaire total. En effet, les molécules possédant un centre de symétrie vont avoir un moment dipolaire nul (ex: les alcanes linéaires). Enfin, il est à noter une influence non négligeable de la température sur les conformations moléculaires et donc sur les valeurs des moments dipolaires [127, 130].

2. La constante diélectrique ϵ_r

La constante diélectrique appelée également permittivité, est une grandeur très utilisée dans les théories de solvation notamment dans la description du solvant sous forme d'un continuum diélectrique [131]. C'est une grandeur macroscopique définie relativement par rapport à la permittivité intrinsèque du vide par l'expression : (Equation 3.3)

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.3)$$

avec ϵ_0 la permittivité intrinsèque du vide, égale à $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$. La permittivité du milieu considéré (ϵ) est calculée en mettant le milieu entre deux plaques d'un condensateur électriquement chargé. Le champ électrique mesuré dans le solvant est alors comparé au champ électrique mesuré en présence de vide. Lorsque des molécules avec un moment dipolaire permanent non nul sont mises en contact avec les deux bornes du condensateur chargé, celles-ci vont s'orienter, créant alors une polarisation. Plus la polarisation est importante, plus le champ électrique relevé est important. La permittivité relative représente la capacité du solvant à orienter ses dipôles. D'un point de vue pratique, la constante diélectrique est liée au pouvoir dissociant du solvant. Les solvants polaires ont généralement des constantes diélectriques élevées et dans le cas particulier des liquides polaires dans lesquels les molécules peuvent former des liaisons hydrogène, leurs constantes diélectriques sont d'autant plus élevées (ex : $\epsilon_r(\text{Formamide}) = 109$, $\epsilon_r(\text{Eau}) = 78.4$). Ceci s'explique par l'existence d'une corrélation supplémentaire entre les orientations des molécules liées par liaisons H. Par conséquent, ces liquides ont un pouvoir dissociant très fort et peuvent dissoudre des sels ioniques à teneur élevée. A contrario les solvants non polaires ont des constantes diélectriques faibles (ex: $\epsilon_r(\text{Benzene}) = 2.3$, $\epsilon_r(\text{Hexane}) = 1.88$). [127, 132]

3. L'indice de réfraction n

En optique, l'indice de réfraction caractérise le comportement de la lumière dans un milieu donné. Il est défini par le ratio de la célérité de la lumière dans le vide à une longueur d'onde donnée, divisée par la vitesse de cette onde dans le milieu considéré (Équation 3.4).

$$n_D = \frac{c}{v} \quad (3.4)$$

Avec c la célérité de la lumière à la longueur d'onde de la raie D du Sodium, v la vitesse de cette onde dans le milieu et n_D l'indice de réfraction mesuré. Cette grandeur adimensionnée dépend de la nature du milieu considéré. Les matériaux anisotropes dits biréfringents possèdent deux indices de réfraction (chacun dépendant de la polarisation de la lumière) [133, 134] tandis que certains metamatériaux peuvent avoir des indices de réfraction non linéaires ou négatifs. [135, 136] L'indice de réfraction d'un milieu est corrélé à la polarisabilité des molécules qui le constituent par l'équation de Lorentz-Lorenz (Equation 3.5) [127, 129]. Cette équation relie la réfractivité molaire, mesurant la polarisabilité totale d'une mole de substance, avec l'indice de réfraction.

$$R_m = \frac{4\pi}{3} N_{av} \alpha = \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} V_m \quad (3.5)$$

Avec R_m la réfractivité molaire, N_{av} le nombre d'Avogadro, α la polarisabilité, n_D l'indice de réfraction du milieu et V_m le volume molaire. La polarisabilité (électronique) est la capacité que possède une molécule à déformer son champ électronique par rapport aux noyaux de ses atomes, sous l'action d'un champ électrique ou d'un dipôle. En première approximation, la valeur de la polarisabilité est le coefficient de proportionnalité entre le moment dipolaire induit par le champ électrique (\vec{p}) et le champ électrique (\vec{E}) (Equation 3.6) [132]

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (3.6)$$

Si une molécule a peu d'électrons (ou une molécule de taille réduite), la distribution électronique va essentiellement être contrôlée par la charge nucléaire, cette molécule aura donc une faible polarisabilité. À l'inverse, une molécule avec beaucoup d'électrons (possédant des atomes lourds ou une molécule de taille importante), aura une distribution électronique moins soumise à l'attraction de la charge nucléaire, le nuage électronique sera d'autant plus déformable. Ces molécules auront donc des polarisabilités plus élevées. Compte tenu de l'équation de Lorenz-Lorentz ainsi que de la définition de la polarisabilité, on peut alors noter une corrélation entre la masse molaire d'un solvant et son indice de réfraction comme le montre la Figure 3.1.

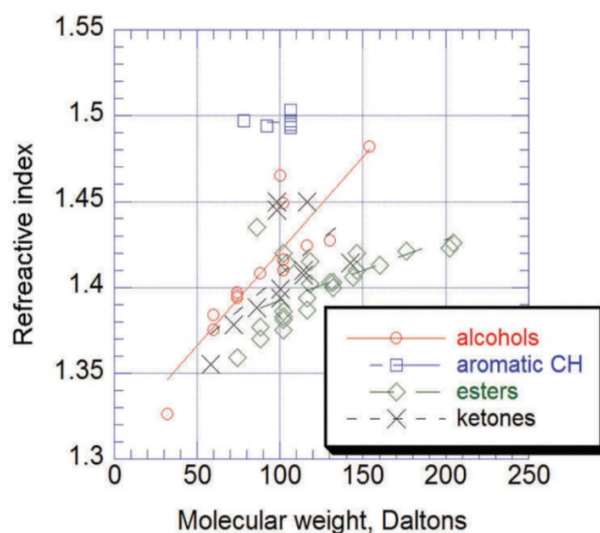


FIGURE 3.1 – Corrélation entre la masse molaire et l'indice de réfraction de solvants issus de différentes familles chimiques. Figure extraite de la référence [128].

4. Le coefficient de partage Octanol / Eau : Log(P)

Le coefficient de partage 1-octanol / Eau d'un composé caractérise sa lipophilie. Ce coefficient est une mesure de la solubilité différentielle du soluté en question dans deux phases immiscibles telles que l'eau (phase aqueuse) et le 1-octanol (phase organique). Le coefficient de partage est alors le logarithme (base 10) de la constante d'équilibre (P) associée à l'équilibre suivant (Equation 3.7) :

$$S_{(aq)} \rightleftharpoons S_{(org)}; P = \frac{[S_{(org)}]}{[S_{(aq)}]} \quad (3.7)$$

$[S_{(org)}]$ et $[S_{(aq)}]$ sont respectivement les concentrations du soluté S dans la phase organique ($S_{(org)}$) et dans la phase aqueuse ($S_{(aq)}$) à l'équilibre. Un coefficient de partage élevé est synonyme d'une meilleure solubilité du soluté dans la phase organique, traduisant alors une lipophilie (ou hydrophobie) élevée. Le coefficient de partage Eau/1-octanol, $\log(P)$ noté encore $\text{Log}(K_{ow})$ d'une substance peut être déterminé par RMN [137–139], par HPLC [140, 141] ou par des méthodes de calculs [142–144]. Enfin, le $\text{Log}P$ est souvent utilisé afin de déterminer et de prédire les propriétés de transport et d'absorption de substances chimiques dans des environnements spécifiques, par exemple en pharmacocinétique [145–147] ou pour l'étude de la bioaccumulation de composés chimiques dans l'environnement. [148–150]

3.1.2 Paramètres microscopiques : Les échelles de solvant

3.1.2.1 Les paramètres solvatochromiques

L'état liquide est un des états de la matière les plus difficiles à décrire. En effet, la description de l'état liquide ne peut se faire à partir des théories applicables aux solides et aux gaz, compte-tenu de la longue portée des interactions existant dans l'état liquide. L'étude de la structuration des liquides est alors complexe. Lorsqu'un soluté est introduit dans un solvant, les interactions intermoléculaires solvant-soluté s'effectuent à l'échelle microscopique et à proximité de la molécule de soluté. Les molécules de solvant peuvent alors présenter des conformations moléculaires différentes pour maximiser ces interactions. Le solvant est alors un milieu inhomogène dont la description des propriétés physico-chimiques peut varier selon l'environnement chimique des molécules. Il est alors important de pouvoir décrire précisément à cette échelle les propriétés du solvant notamment pour expliquer les phénomènes d'auto-association supramoléculaire. Ainsi, la description du solvant sous la forme d'un continuum à l'échelle macroscopique, représentée par un seul paramètre peut présenter des limitations. Les forces intermoléculaires se font à courte portée, on retrouve les forces de Van Der Waals non spécifiques (Keesom : entre deux

dipôles permanents, Debye : entre un dipôle permanent et un dipôle induit et London : entre deux dipôles induits) ainsi que d'autres interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogène et les interactions s'effectuant par transfert de charge (groupement électro donneurs et électro accepteurs).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à la description des interactions spécifiques soluté-solvant par le biais d'échelles de solvants empiriques : les échelles solvatochromiques basées sur le transfert de charges ainsi que l'échelle des paramètres de solubilité de Hansen dérivés de la thermodynamique de la solvatation.

1. La liaison hydrogène

Pour rappel, la liaison hydrogène est une force électrostatique ayant lieu lorsqu'un atome d'hydrogène est lié de manière covalente à un atome fortement électronégatif (fluor, chlore, iode, azote, oxygène...). Ceci occasionne l'apparition d'une charge partielle δ^+ sur l'atome d'hydrogène, le rendant électrophile. Un autre atome électronégatif porteur d'un doublet non liant peut alors se lier de manière électrostatique avec cet atome d'hydrogène pour former une liaison hydrogène. Ces liaisons peuvent avoir lieu au sein d'une même molécule (intramoléculaire) ou entre plusieurs molécules et ainsi former un réseau (intermoléculaire). La présence de liaisons hydrogène permet *alors* d'expliquer des propriétés physicochimiques particulières notamment pour l'eau et est très importante pour les systèmes biologiques tels que les protéines (ex: ADN). Ces interactions sont de courte portée (entre 2 et 3 Å [151]) et de l'ordre de 10 kJ/mol, les plaçant entre les forces de Van Der Waals (1 KJ/mol) et liaisons covalentes (200-400 kJ/mol). D'une manière analogue à la terminologie de Brønsted et de Lewis, on parlera d'un site acide donneur de liaison hydrogène (possédant un atome d'hydrogène) et d'un site basique accepteur de liaison hydrogène (possédant un atome électronégatif avec un doublet non liant). [128]

2. Les échelles solvatochromiques : Le paramètre de Reichardt $E_T(30)$, les échelles de Kamlet-Taft et Catalán

La plupart des échelles de solvant sont élaborées en exploitant les propriétés solvatochromiques de molécules dites molécules sondes. Ces molécules sont composées de groupements chromophores les rendant sensibles à l'excitation UV-visible. Lorsqu'une de ces molécules est soumise à un rayonnement UV-visible, elle passe d'un état fondamental à un état excité par l'intermédiaire d'un transfert de charge intramoléculaire entre deux orbitales HOMO-LUMO. Selon l'environnement dans lequel elle se trouve (polarité du solvant par exemple), son pic maximal d'absorbance va alors se décaler sur des longueurs d'ondes

plus ou moins élevées. Si l'état excité est plus stable que l'état fondamental, le pic maximal se déplacera sur des longueurs d'onde plus courtes, on parlera alors de déplacement hypsochromique. À l'inverse, un état fondamental plus stable que l'état excité, mènera à un déplacement du pic d'absorbance sur des longueurs d'ondes plus élevées et on parlera d'un déplacement bathochromique. [152–154] Selon la nature du solvant dans lequel est dissoute la molécule sonde, ces déplacements relatifs au pic maximal d'absorbance de la molécule sonde peuvent être corrélés aux propriétés du solvant.

Reichardt et Dimroth [129, 155–157] proposent une molécule sonde, la N-phénolate bétaine (Figure 3.2) qui possède des caractéristiques lui conférant une sensibilité accrue aux interactions spécifiques avec le solvant. Cette molécule possède un moment dipolaire élevé (15 D), un système aromatique π très conjugué (molécule très polarisable) ainsi qu'un site électro-donneur sur l'atome d'oxygène la rendant sensible aux molécules de type acides de Lewis. Cette bétaine commerciale est utilisée en tant que molécule sonde pour détecter des changements de polarité entre les différents solvants. Lorsque la polarité du solvant augmente, l'état excité de la molécule sonde est stabilisé par solvatation donc la molécule sonde subit un décalage de son pic d'absorption vers les longueurs d'onde les plus faibles. Par ce principe, en mesurant des déplacements d'absorbance de cette molécule sonde dans divers solvants, l'échelle de polarité des solvants, $E_T(30)$ a pu être développée (Equation 3.8). Le paramètre $E_T(30)$ est usuellement exprimé en kcal/mol.

$$E_T(30) = 28591 \cdot \lambda_{max}^{-1} \quad (3.8)$$

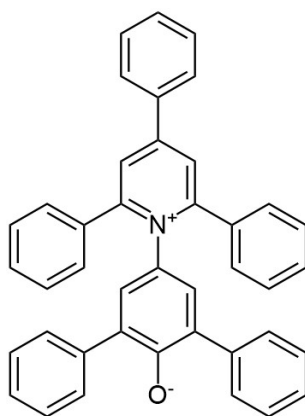


FIGURE 3.2 – La N-phénolate bétaine (2,6-Diphényl-4-(2,4,6-triphényl-1-pyridinio)phénolate) de Reichardt et Dimroth [155].

Les paramètres de Kamlet-Taft [158–161] ont été développés sur le même principe de solvatochromie mais en utilisant différentes molécules sondes sensibles à d'autres propriétés physico-chimiques des solvants en plus de la polarité telles que la polarisabilité ou le caractère donneur/accepteur de liaisons hydrogène. Ces échelles se basent sur le principe

de corrélations linéaires de l'énergie de solvation (en anglais : *Linear Solvation Energy Relationships LSER*). C'est un modèle générique décrivant l'énergie associée à divers processus en solution (par exemple : la solubilité, le temps de rétention en chromatographie, les vitesses de réaction, les déplacements chimiques en RMN etc) comme étant une combinaison linéaire des propriétés chimiques intrinsèques du solvant telles que la polarité, la proticité (capacité à faire des liaisons hydrogène) ou la polarisabilité. Contrairement au paramètre $E_T(30)$ paramètre unique décrivant des interactions spécifiques et non spécifiques du solvant, les paramètres de Kamlet-Taft sont constitués de trois paramètres : alpha (α) et beta (β) sont respectivement la capacité à donner et à accepter des liaisons Hydrogène (acidité et basicité) puis enfin π^* (π^*) terme regroupant la polarité et la polarisabilité du solvant. Ces paramètres sont ainsi corrélés grâce à l'équation suivante (Equation 3.9). XYZ est le résultat du processus en solution considéré, $(XYZ)_0$ est la valeur de référence de ce processus, (a, b, s) sont les coefficients déterminés par le modèle et dépendant des variables (α , β , π^*). Enfin une forme généralisée peut être considérée en introduisant d'autres variables dans le modèle qui dépendent de la nature du solvant et des molécules sondes utilisées.

$$XYZ = (XYZ)_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (3.9)$$

Les molécules sondes utilisées pour la détermination des paramètres de Kamlet-Taft ont beaucoup évolué au fil des recherches afin d'être les plus sensibles aux changements de natures des solvants [129]. Selon le choix de la molécule sonde, les valeurs des paramètres peuvent ne pas être totalement identiques [162]. Parmi ces nombreuses molécules, nous pouvons citer la betaïne de Reichardt et Dimroth, la p-nitrophénol, la p-nitroaniline, la p-nitroanisole et la N,N-diméthyl-p-nitroaniline [163–165] représentées sur les figures 3.2 et 3.3.

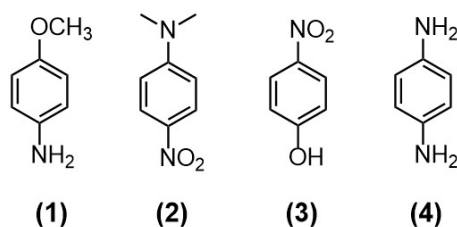


FIGURE 3.3 – Les molécules sondes utilisées par Wyatt *et al.* [163] pour calculer les paramètres α , β et π^* de solvants, (1) la p-nitroanisole, (2) la N,N-p-nitroaniline, (3) le p-nitrophénol et (4) la p-nitroaniline.

De façon analogue aux paramètres de Kamlet-Taft, Catalán *et al.* [166–170] ont développé une série de paramètres solvatochromiques basés sur l'absorbance UV-vis de mo-

lécules sondes. Ces paramètres sont initialement au nombre de trois: SA pour l'acidité (*H-bond donor*) du solvant [168], SB pour la basicité (*H-Bond acceptor*) [167] du solvant et SPP regroupant la polarité et la polarisabilité du solvant [166]. Pour chaque échelle, les molécules sondes utilisées fonctionnent en duo (on parle de molécule sonde et d'homomorphe). Ces deux molécules présentent des structures chimiques très similaires mais avec des variations sur certains groupes chimiques afin d'avoir une meilleure sensibilité avec les solvants ayant des valeurs extrêmes de paramètres (par exemple: très basique, très acide, apolaire etc). Afin d'améliorer la sélectivité du paramètre SPP, Catalán *et al.* [169] ont par la suite mis au point deux échelles distinctes de polarité (paramètre SdP) et de polarisabilité (SP). La figure 3.4 présente les différentes molécules utilisées pour l'élaboration des échelles SA, SB, SdP et SP. D'une façon analogue aux paramètres de Kamlet-Taft, un modèle de corrélation linéaire de l'énergie de solvation peut être proposé avec ces paramètres sous la forme suivante [170] où pour un solvant donné, A représente une propriété physico-chimique dépendante des propriétés du solvant, A_0 la valeur de référence de cette propriété et (b, c, d, e) des paramètres déterminés par le modèle (Equation 3.10.)

$$A = A_0 + bSA + cSB + dSP + eSdP \quad (3.10)$$

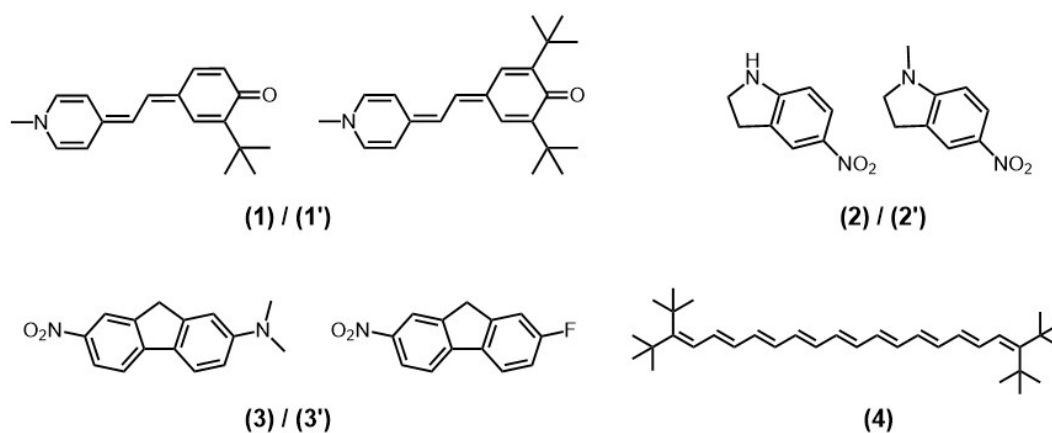


FIGURE 3.4 – Les molécules sondes utilisées par calculer les paramètres de Catalán. SA : (1) *o*-tert-butylstilbazolinium betaïne (TBSB) et (1') *o*-*o'*-di-tert-butylstilbazolinium betaïne (DTBSB) [168]. SB : (2) 5-nitroindoline (NI) et (2') 1-méthyl-5-nitroindoline (MNI) [167]. SdP et SP : 2-N,N-diméthylamino-7-nitrofluorène (DMANF) et (3') 2-amino-7-nitrofluorène (FNF) [166]. SP : 3,20-ditert-butyl-2,2,21,21-tetraméthyl-5,7,9,11,13,15,17,19-docosanaène (ttbP9) [169].

3.1.2.2 Les paramètres de Hansen

Les paramètres de solubilité de Hansen (HSP) ont été développés par Charles Hansen à la fin des années 1960 [171] afin de compléter l'approche proposée par Hildebrand

[172,173] sur la description thermodynamique de la solubilité d'un soluté dans un solvant. Le paramètre de solubilité de Hildebrand δ est défini à partir de l'énergie de vaporisation ΔE_v . Cette énergie est associée au changement d'état liquide-vapeur d'un liquide. Ce coût énergétique associé à cette transformation revient à quantifier l'intensité des forces de Van Der Waals intermoléculaires qui maintiennent le solvant à l'état liquide. On peut alors définir la densité d'énergie de cohésion (*CED : Cohesive Energy Density*) comme l'énergie relative à la cohésion d'un ensemble de molécules à l'état liquide, mesurant alors principalement le degré de forces de Van Der Waals lié à l'état liquide. Pour un solvant, cette énergie est définie par l'énergie de vaporisation divisée par le volume molaire du solvant. [128] (Equation 3.11)

$$CED = \frac{\Delta E_v}{v_m} \quad (3.11)$$

Dans le cadre de la description de la solubilité de deux liquides, un raisonnement analogue peut être envisagé. Lorsque deux solvants sont en contact, c'est la barrière énergétique constituée principalement par les forces attractives de Van Der Waals qui détermine si il y a miscibilité ou non entre les deux substances. Lorsque ces forces intermoléculaires pour les deux substances sont du même ordre de grandeur, et a fortiori les densités d'énergie de cohésion, ces deux substances sont miscibles.

Hildebrand *et al.* définit alors le paramètre de solubilité δ d'une substance, comme la racine carrée de cette énergie de cohésion (Equation: 3.12). L'unité du paramètre de Hildebrand est usuellement le $\text{MPa}^{0.5}$ en unités SI mais historiquement elle est exprimée en $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ (avec $1 \text{ cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2} = 2.0455 \text{ MPa}^{0.5}$).

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{v_m}} \quad (3.12)$$

Cette approche de la solubilité par le paramètre de Hildebrand permet une première rationalisation de la prédiction de la solubilité entre un soluté (souvent un polymère) et un solvant. Il suffit alors de comparer les paramètres de Hildebrand respectifs du polymère et du solvant, si ces derniers ont des valeurs relativement proches, les deux substances seront miscibles. Cela permet alors de déterminer de possibles solvants pertinents pour solubiliser un polymère donné. Cependant cette approche peut s'avérer limitante puisque le paramètre de Hildebrand est un paramètre non spécifique qui regroupe l'ensemble des interactions intermoléculaires indépendamment de leurs natures. Cela engendre des incohérences lors des résultats de miscibilité obtenus entre un polymère et un solvant ayant les mêmes valeurs de paramètres de solubilité mais présentant une totale immiscibilité. D'autre part, lorsqu'il s'agit de mélanges de solvants, la théorie de Hildebrand peine à expliquer certains résultats. Par exemple [174], la résine Epoxy est insoluble dans le n-

butanol ou le nitroéthane malgré le fait que ces solvants présentent des paramètres de Hildebrand identiques ($23 \text{ MPa}^{0.5}$), cependant un mélange 50:50 des deux solvants permet la dissolution de la résine. En réalité, la théorie de Hildebrand fonctionne surtout pour des solvants apolaires et aprotiques, dont les interactions intermoléculaires sont majoritairement des forces de Van Der Waals. Le phénomène de solubilité dépend des interactions préférentielles entre soluté et solvant dues à la présence de groupes fonctionnels spécifiques dont l'approche d'Hildebrand ne tient pas compte, notamment des interactions polaires ou de liaisons hydrogène présentes dans la classe des alcools.

C'est pourquoi des modèles multidimensionnels ont été développés afin de tenir compte de l'ensemble des contributions à l'énergie de cohésion du solvant, notamment ces interactions polaires et protiques. Nous pouvons citer les travaux de Blanks et Prausnitz (1964) [175], proposant une décomposition du paramètre de Hildebrand en deux composantes, une composante dispersive (majoritaire pour des molécules apolaires), et une composante polaire (elle même scindée en une partie dipôle-dipôle permanent et une partie dipôle permanent-dipôle induit). Nous pouvons également citer les travaux de Crowley *et al.* introduisant alors une description de la solubilité à trois paramètres : le paramètre de Hildebrand, le moment dipolaire ainsi qu'un paramètre spectroscopique quantifiant les liaisons hydrogène. [128]

Les paramètres de solubilité de Hansen constituent l'un des modèles tridimensionnels les plus utilisés par les industriels pour la description de la solubilité en particulier pour les systèmes polymère-solvant. Hansen [171, 176–178] dans les années 1970 propose une décomposition de l'énergie totale de cohésion d'une molécule en trois contributions intermoléculaires (Equation 3.13). En divisant par le volume molaire de la molécule en question, il est ainsi possible de scinder le paramètre de Hildebrand en trois composantes (Equation 3.14) et d'obtenir les paramètres de Hansen de la molécule. Les trois contributions correspondent respectivement aux interactions dispersives (E_d, δ_d), aux interactions polaires (E_p, δ_p) et aux interactions de liaisons hydrogène (E_h, δ_h). De manière analogue au paramètre de Hildebrand, les paramètres de Hansen sont usuellement exprimés en $\text{MPa}^{0.5}$.

$$E = E_d + E_p + E_h \quad (3.13)$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3.14)$$

L'affinité entre deux molécules peut alors être quantifiée par leurs valeurs de paramètres de Hansen. Plus ces valeurs seront proches, plus l'interaction entre les deux molécules sera favorable pour une solubilisation.

- Les interactions dispersives symbolisées par le paramètre δ_d correspondent aux interactions de type London des forces de Van Der Waals. Ces interactions sont majoritaires pour les alcanes aliphatiques et elles expliquent leur cohésion à l'état liquide ainsi que l'évolution de certains de leurs paramètres physicochimiques. Ces forces sont corrélées à la polarisabilité de la molécule, elles sont donc proportionnelles à la taille de la molécule ainsi qu'à leur poids moléculaire. En effet, des molécules contenant des atomes lourds comme des atomes halogénés, seront très polarisables du fait de leur nuage électronique important et auront donc des paramètres δ_d élevés. Expérimentalement, le paramètre δ_d est calculé à l'aide d'abaques estimant l'énergie de vaporisation pour une classe de molécules. Des termes correctifs sont ajoutés pour les solvants possédants des atomes plus lourds tels que les atomes halogénés. [179, 180]
- Le terme δ_p correspond à la contribution polaire liée essentiellement aux interactions dipôle permanent - dipôle permanent (forces de Keesom), les interactions dipôle permanent - dipôle induit (ou forces de Debye) ne sont pas traitées explicitement. Le calcul de ce paramètre a été proposé une première fois par Hansen et Skaarup en 1967 [181] puis par Hansen et Beerbower en 1971 [182] qui ont proposé une équation plus simplifiée et accessible à un plus grand nombre de solvants (Equation 3.15). Cette équation fait appel au moment dipolaire μ exprimé en Debye et au volume molaire v_m . Dans les cas de figures où cette équation ne peut être utilisée, des calculs se basant sur des théories de contributions de groupes fonctionnels peuvent alors prendre le relais [183]. Ces calculs sont basés sur le concept d'additivité des propriétés chimiques des groupements fonctionnels d'une molécule. La molécule est découpée en plusieurs groupements fonctionnels dont les propriétés respectives sont évaluées. On retrouve cette théorie appliquée à l'évaluation de propriétés thermodynamiques tels que les coefficients d'activités (UNIFAC et UNIQUAC).

$$\delta_p = \frac{37.4\mu}{v_m^{1/2}} \quad (3.15)$$

- Enfin le terme δ_h prend en compte les interactions par liaisons hydrogène. Une première approche pour son calcul consistait à déterminer sa contribution par soustraction des autres contributions de la valeur totale de l'énergie de cohésion. Cependant, la meilleure méthode pour estimer ce paramètre repose sur les techniques de contribution de groupes fonctionnels.

Dans l'approche de Hansen, chaque substance i (soluté ou solvant) est décrite par un trio de paramètres $(\delta_d^i, \delta_p^i, \delta_h^i)$, qui constituent ses coordonnées dans un espace tridimen-

sionnel dont les axes sont respectivement les trois paramètres de solubilité de Hansen. On peut alors représenter un ou plusieurs composés sur le même graphique 3D (Figure 3.5).

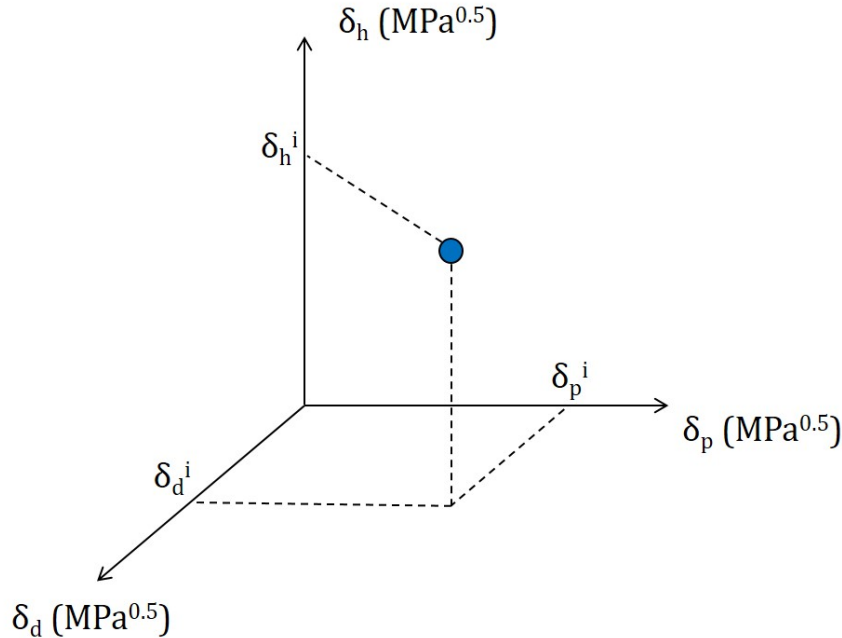


FIGURE 3.5 – Représentation dans l'espace 3D des paramètres de solubilité d'une molécule $(\delta_d^i; \delta_p^i; \delta_h^i)$ (•).

L'affinité entre deux molécules (typiquement un polymère et un solvant) se caractérise par la similarité de leurs paramètres HSP. Elle se traduit par le calcul de la distance (R_a) entre les points représentatifs des deux molécules (i et j) de coordonnées $(\delta_d^i; \delta_p^i; \delta_h^i)$ et $(\delta_d^j; \delta_p^j; \delta_h^j)$, dans l'espace de Hansen (Equation 3.16). Plus cette distance est faible, et plus les deux composés auront une affinité élevée.

$$R_a = \sqrt{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2} \quad (3.16)$$

Le facteur 4 présent devant le terme des interactions dispersives est selon Hansen [184] introduit afin de tenir compte des différences relatives de portées entre les interactions dispersives et les interactions dipolaires et de proticité. Ces dernières permettent la formation d'arrangements inter-moléculaires stables contribuant alors significativement à l'énergie de cohésion du liquide. Le facteur 4 est alors ajouté afin d'équilibrer le terme d'interactions dispersives. Bien que controversé, ce facteur 4 a également un intérêt pratique car il permet de tracer des sphères de solubilité dans l'espace de Hansen.

La théorie de Hansen permet également de représenter des mélanges de solvants en utilisant une loi de mélange linéaire. Les coordonnées d'un mélange de solvant M sont obtenues par la combinaison linéaire des coordonnées des deux solvants A et B pondérée

par la fraction massique ou volumique de chaque solvant (Figure 3.6). Il est alors possible de peupler l'espace 3D de Hansen à l'aide de mélanges de solvants.

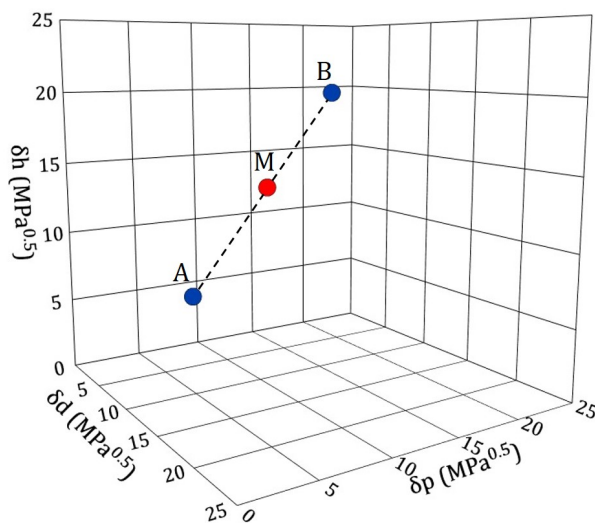


FIGURE 3.6 – Illustration de la loi des mélanges appliquée à un mélange M 50:50 des solvants A et B.

L'approche de Hansen permet de déterminer les paramètres HSP d'un composé inconnu (le plus souvent un polymère), en déterminant sa sphère de solubilité. Cela consiste à effectuer des tests de solubilité de ce composé dans une grande base de données de solvants. Les solvants dans lesquels le polymère est soluble forment une zone de solubilité qui peut être dans la plupart des cas modélisée par une sphère. Les coordonnées du centre de la sphère donnent les paramètres de solubilité de Hansen du composé. Par la suite, les paramètres de solubilités de Hansen du Gelator C18' seront déterminés expérimentalement par le biais de cette approche.

3.2 Corrélation entre les paramètres de solvant et la gélification : État de l'art

L'utilisation des paramètres de solvants peut s'avérer efficace pour expliquer de nombreux processus physico-chimiques (adsorption, réactions chimiques etc..). Ceux-ci peuvent également être utilisés pour la compréhension du phénomène d'organogélification. La partie suivante présente un bref état de l'art sur les différents travaux traitant de la rationalisation du phénomène de gélification à l'aide des paramètres de solvants afin de contextualiser l'étude des propriétés gélifiantes du Gelator C18'. Dans un premier temps, seront abordés les études relatives à l'ensemble des paramètres de solvants (macroscopiques et microscopiques) puis dans un second temps, les travaux spécifiques à l'utilisation de la

méthodologie de Hansen seront présentés.

La gélification des solvants organiques est un phénomène complexe compte tenu des natures diverses et variées des solvants organiques. L'un des enjeux de la recherche sur les organogels est de pouvoir prédire a priori la capacité de gélifier ou non un solvant à partir d'un Gelator donné. In fine, le but est de pouvoir concevoir des molécules avec des propriétés gélifiantes adéquates sans passer par de nombreux essais/erreurs. Les effets de solvants doivent alors être décrits de manière précise pour déterminer quelles interactions sont responsables du phénomène de gélification. L'utilisation d'échelles de solvant semble être une solution adéquate pour répondre à ces enjeux. De nombreux travaux proposent l'utilisation des paramètres solvants macroscopiques et microscopiques pour expliquer le phénomène de gélification. Ce dernier peut être quantifié par plusieurs variables : les diagrammes de phase (états gel / solution / précipité), des températures caractéristiques de changement de phase (sol-gel ou gel-sol) et leurs enthalpies associées ou encore des concentrations minimales de gélification.

Les travaux de Lan *et al.* [185], proposent une revue sur ces essais de corrélation de la gélification sur 22 molécules de gelators. Ce travail extensif consiste à relier le diagramme de phase de ces gelators (états gel / solution / précipité) en fonction des paramètres de solvants issus d'une base de données comportant entre 34 et 80 solvants. Ce travail a mis en évidence l'insuffisance des paramètres de solvants dits macroscopiques pour décrire le phénomène de gélification, puisqu'ils manquent de spécificité dans la description des interactions intermoléculaires. De plus, même si ces corrélations ont pu être établies avec certains paramètres microscopiques, elles ne sont pas généralisables à toutes les molécules de gelators. Ces conclusions ont été reprises dans d'autres travaux également [186–188]. Selon la nature chimique du gelator, différents paramètres de solvants peuvent intervenir. Les bis-urées décrites par Edwards *et al.* [189], les dérivés d'acides aminés de Hu *et al.* [187] et les cyclopeptides d'Hanabusa *et al.* [190], semblent être sensibles au caractère donneur de liaison hydrogène du solvant symbolisé par le paramètre α de Kamlet-Taft. Les gelators issus de la famille des carbohydrates montrent des dépendances différentes selon les paramètres utilisées [191–194].

Les paramètres de solubilité de Hansen ont montré une certaine robustesse dans la description de phénomènes de solubilisation de polymères. Compte tenu de leur grande disponibilité dans des bases de données, ils constituent une méthode de choix pour la description d'autres phénomènes physico-chimiques tels que la gélification d'organogels. Des corrélations entre les propriétés des gels et les paramètres de Hansen pris individuellement peuvent être faites [24, 195–197]. Cependant, afin de discerner toutes les subtilités du phénomène de gélification il est important d'utiliser les trois paramètres de façon simultanée en établissant de manière analogue à la solubilité, des sphères de gélification.

Certains travaux font état de tracés de sphères concentriques propres aux différents états du gelator (soluble, précipité, gel et autres) dont le centre est déterminé par la sphère de solubilité du gelator [186, 198]. La figure 3.7 présente cette approche appliquée sur le gelator 1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol (DBS) dans les travaux de Dienh *et al.* [198]. Cependant cette approche n'est pas généralisable à tous les cas de figures [199, 200] puisque pour un gelator donné, tous les points de la zone de gélification peuvent ne pas être distribués uniformément autour de la sphère de solubilité.

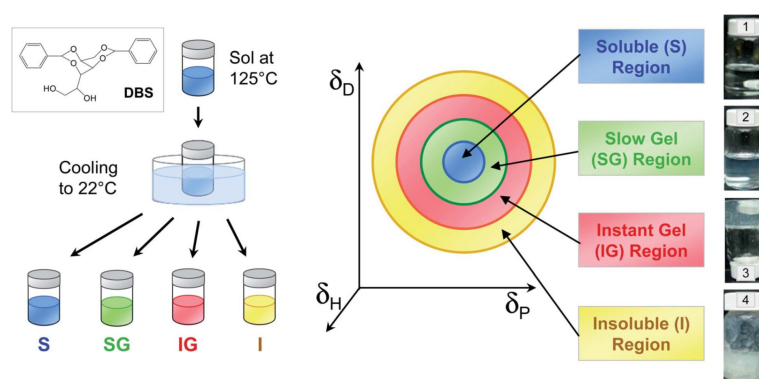


FIGURE 3.7 – Modèle des sphères concentriques dans l'espace de Hansen appliqué sur le gelator DBS. Chaque sphère représente un état du système gelator-solvant. Figure extraite de la référence [198].

Les travaux de Bouteiller *et al.* [201–205] ont alors permis de mettre au point une méthodologie pour la prédiction de la gélification grâce aux paramètres de Hansen. Une ou plusieurs sphères de gélification peuvent être générées grâce au logiciel HSPiP[®] de manière analogue aux sphères de solubilité classiques. Il n'y a pas nécessairement un centre commun pour les deux types de sphères (solubilité et gélification), et des zones de gélification distinctes peuvent être attendues selon la nature du gelator si ce dernier possède un polymorphisme. Il est également important de noter que les paramètres de Hansen sont issus de la thermodynamique, il ne prennent pas en compte les effets cinétiques inhérents à l'état métastable des organogels. Lorsque cette méthodologie est utilisée il est alors primordial d'adopter le même protocole de formulation pour tous les essais. Les travaux de Nunes *et al.* [205] utilisent alors cette méthodologie ce qui a permis de relier les paramètres de la sphère de gélification d'un gelator donné (notamment son rayon et sa position dans l'espace de Hansen) avec des variations de la structure chimique du gelator. La figure 3.8 illustre ces travaux.

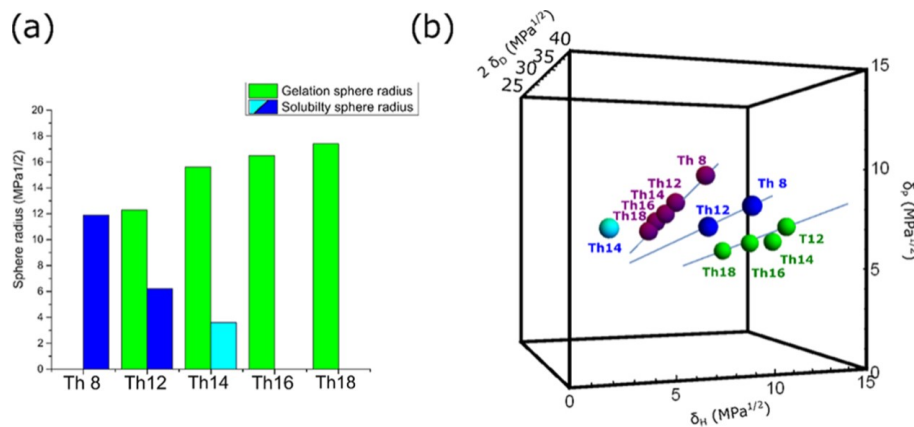


FIGURE 3.8 – a) Evolutions des sphères de solubilité et de gélification en fonction de l’augmentation de la chaîne alkyle du gelator. b) Dans l’espace 3D de Hansen, évolution des centres de solubilité et de gélification en fonction de la variation de la chaîne alkyle du gelator. Illustration extraite de la référence [205].

3.3 Approche empirique et prédictive du phénomène de gélification appliquée au Gelator C18’

3.3.1 Détermination des paramètres de solubilité de Hansen du Gelator C18’

La première caractérisation des propriétés du Gelator C18’ consiste à déterminer sa sphère de solubilité selon l’approche empirique proposée par Hansen pour les polymères. En effet, cet essai permet d’avoir un premier aperçu rapide du comportement du Gelator C18’ dans des solvants de natures diverses et variées. Cette méthode consiste à effectuer des tests de solubilité du Gelator C18’ dans un grand nombre de solvants dont les paramètres sont connus et référencés dans la littérature. Le Gelator est pesé pour obtenir une concentration massique de 2%, le solvant est ensuite ajouté. Le mélange est mis sous agitation pendant 24h à température ambiante. La solubilité est alors vérifiée par observation visuelle. Un score de 1 à 6 est attribué à chaque système Gelator C18’/solvant. Le score 1 atteste d’une solubilité parfaite (Figure 3.9 A) et le score 6 est synonyme d’une incompatibilité totale (Figure 3.9 C). Les scores de 2 à 5 (Figure 3.9 B) sont alors des états intermédiaires de solubilité, où le Gelator est partiellement soluble. Cette méthode empirique a été réalisée en collaboration avec l’équipe *Solvants* du Laboratoire du Futur, ce qui a permis de profiter de leur savoir faire et de leur expertise sur ce domaine. Au total, 54 solvants ont été testés, couvrant ainsi une large gamme de paramètres de Hansen. Le tableau suivant (Tableau 3.1) regroupe les solvants utilisés ainsi que leurs paramètres de Hansen respectifs. La composante δ_d varie entre 12.9 et 21.0 MPa^{0.5}, la composante δ_p

varie entre 0 et 26.2 MPa^{0.5}, et enfin la composante δ_h varie entre 0 et 42.3 MPa^{0.5}.

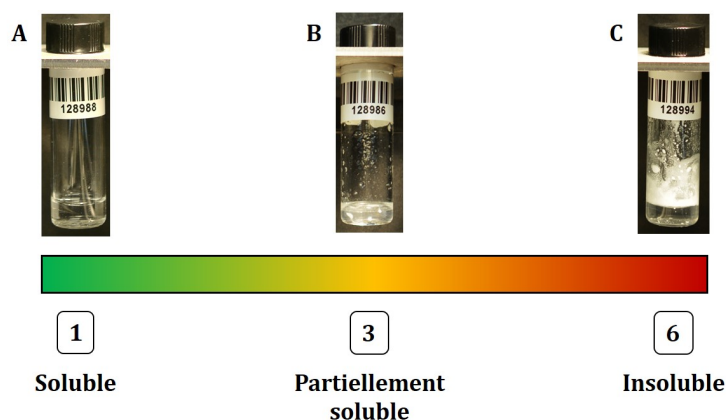


FIGURE 3.9 – Tests de solubilité du Gelator C18' et scores associés aux états A. Soluble, B. Partiellement soluble et C. Insoluble.

A la fin de l'évaluation, les scores sont rentrés dans le logiciel HSPiP[®] développé par C.H Hansen, S. Abbott et H. Yamamoto [206]. Un algorithme a été mis au point afin de réaliser un modèle sphérique regroupant le maximum de solvants au score 1 (les solutions de Gelator C18'). Les solvants aux scores intermédiaires compris entre 1 et 6 peuvent également être pris en compte pour optimiser le modèle. À l'issue du calcul, le logiciel fournit alors les coordonnées du centre de la sphère, qui constituent les paramètres de solubilité de Hansen du Gelator. Le rayon de la sphère est également disponible. Cette information est intéressante afin de comparer les propriétés de solvation de différents composés. La justesse du modèle est estimée grâce au paramètre Fit, valeur comprise entre 0 et 1. Afin d'avoir un modèle acceptable, il s'agit alors de maximiser le paramètre Fit, et de minimiser les incertitudes sur les coordonnées de la sphère. Afin de juger de la qualité d'un solvant (bon ou mauvais solvant en termes de solubilité), l'algorithme calcule les distances Solvant - centre de la sphère (R_a). Un indicateur de solubilité est alors donné par le calcul du RED (*Relative Energy Difference*), défini comme la distance soluté-solvant (R_a) divisée par le rayon de la sphère R_o (Equation 3.17).

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (3.17)$$

Si le RED est inférieur à 1, alors le solvant est situé à l'intérieur de la sphère et le solvant est classé comme bon solvant. À l'inverse, si le RED est supérieur à 1 alors le solvant est à l'extérieur de la sphère et il est considéré comme mauvais. Il est important de noter que cette méthode valable en théorie n'est pas fiable à 100 % sur des systèmes réels. En effet, il arrive que certains solvants soient classés 1 mais placés en dehors de la sphère, ils sont appelés "wrong-out". A contrario, certains solvants peuvent être classés 6

N°	Solvant	δ_d	δ_p	δ_h
1	Pentane	14.5	0	0
2	Heptane	15.3	0	0
3	Cyclohexane	16.8	0	0.2
4	Toluene	18	1.4	2
5	Tetrahydronaphthalene	19.6	2	2.9
6	Methylene Dichloride (Dichloromethane)	17	7.3	7.1
7	Chloroform	17.8	3.1	5.7
9	Tetrachloroethylene	18.3	5.7	0
10	Chlorobenzene	19	4.3	2
11	1-Chlorobutane	16.2	5.5	2
12	o-Dichlorobenzene	19.2	6.3	3.3
13	1.1.2.2-Tetrabromoethane	21	7	8.2
14	Tetrahydrofuran (THF)	16.8	5.7	8
15	Diethyl Ether	14.5	2.9	4.6
16	Anisole	17.8	4.4	6.9
17	Acetone	15.5	10.4	7
18	Methyl Ethyl Ketone (MEK)	16	9	5.1
19	Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)	15.3	6.1	4.1
20	γ -Butyrolactone (GBL)	18	16.6	7.4
21	Propylene Carbonate	20	18	4.1
22	Ethyl Acetate	15.8	5.3	7.2
23	Isopropyl Acetate	14.9	4.5	8.2
24	Isobutyl Isobutyrate	15.1	2.8	5.8
25	Acetonitrile	15.3	18	6.1
27	2-Nitropropane	16.2	12.1	4.1
29	N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	18	12.3	7.2
30	Formamide	17.2	26.2	19
31	Dimethyl Formamide (DMF)	17.4	13.7	11.3
32	N.N-Dimethyl Acetamide	16.8	11.5	9.4
33	Carbon Disulfide (0 Dipole Moment)	20.2	0	0.6
34	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2
35	Methanol	14.7	12.3	22.3
36	Ethanol	15.8	8.8	19.4
37	1-Butanol	16	5.7	15.8
38	Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7
40	2-Ethyl-Hexanol	15.9	3.3	11.8
41	Water	15.5	16	42.3
42	Ethylene Glycol	17	11	26
43	Diethylene Glycol	16.6	12	19
44	M1 Glycerol-Eau 70/30	16.8	12.7	31.7
45	M2 Formamide-Eau 75/25	16.8	23.7	24.8
46	M3 Formamide-Eau 50/50	16.4	21.1	30.7
47	M4 Formamide-Eau 25/75	15.9	18.6	36.5
48	Decamethylcyclopentasiloxane	12.9	1.3	1
49	Rhodosolv AC6	16.7	6.4	5.5
60	1-bromonaphtalene	20.6	3.1	4.1
M01	Ethylene glycol-1-Butanol 50/50	16.5	8.4	20.9
M02	Ethylene glycol-1-Butanol 25/75	16.3	7.0	18.4
M03	Ethylene glycol-1-Butanol 75/25	16.8	9.7	23.5

TABLE 3.1 – Liste de solvants utilisés pour les tests de solubilité. Les paramètres de solubilité de Hansen sont donnés en $\text{MPa}^{0.5}$ et sont extraits de la base de données HSPiP® [206].

et placés à l'intérieur de la sphère, ce sont les "wrong-in". On cherchera donc à minimiser le nombre de "wrong-in" et de "wrong-out" lors du calcul, afin d'avoir un modèle le plus représentatif possible. Cette différence entre le calcul et l'observation expérimentale peut notamment être expliquée par des conformations préférentielles des molécules de solvant ou du soluté, influençant alors la solubilité finale.

Résultat : Sphère de solubilité du Gelator C18'

La sphère de solubilité du Gelator C18' a été déterminée en suivant le protocole précédemment défini. La figure 3.10 montre le positionnement des solvants nécessaires à l'étude dans un repère 3D orthonormé ainsi que le tracé de la sphère de solubilité du Gelator C18' à l'issue des tests de solubilité. Des projections 2D sur les différents plans sont également disponibles (Figure 3.12) afin de faciliter la visualisation des données. Il apparaît que la sphère est constituée d'un nombre relativement faible de solvants, et son rayon est de taille réduite. Afin de déterminer de manière précise la frontière entre "bons" et "mauvais" solvants, des mélanges complémentaires de solvants ont été réalisés. Il s'agit des mélanges Ethylene glycol/ 1-Butanol notés M01, M02 et M03 dans le tableau 3.1. Les résultats de la sphère de solubilité du C18' déterminés par le logiciel HSPiP sont regroupés dans le tableau 3.2. Les coordonnées du centre de la sphère sont déterminées de manière précise avec un paramètre de Fit proche de 1 (0.871). Le rayon relativement petit de la sphère ($R_0=7.8 \text{ MPa}^{0.5}$) peut s'expliquer par la nature chimique du Gelator C18' le rendant insoluble dans la plupart des solvants sauf dans les alcools primaires. La projection de la sphère de solubilité sur le plan δ_p/δ_h , montre l'importance de ces deux paramètres de Hansen sur la localisation de la sphère de solubilité du Gelator C18', le Gelator est solubilisé dans des solvants à polarité et proticité modérées. Les interactions entre le Gelator C18' et des solvants très polaires et protiques sont moins favorables à cause de la chaîne oleyle ce qui conduit à une précipitation. De façon analogue, pour des solvants peu polaires et peu protiques, la partie amide du Gelator ne peut être solubilisée par ce type de solvants donc le Gelator C18' précipite. La détermination de la sphère de solubilité a finalement permis d'établir les paramètres HSP du Gelator C18', et ceux-ci sont égaux à $\delta_d = 18.63 \text{ MPa}^{0.5}$, $\delta_p = 6.93 \text{ MPa}^{0.5}$, $\delta_h = 14.34 \text{ MPa}^{0.5}$.

3.3.2 Cartographies de la zone de gélification du Gelator C18'

Dans le cadre de ce manuscrit, nous proposons une étude de la rationalisation du phénomène de gélification du Gelator C18' basée sur des tests de gélification (diagramme de phases) à une concentration donnée. Les résultats ont ensuite été analysés en considérant de manière distincte les paramètres de solvants macroscopiques et microscopiques. Pour

	δ_d	δ_p	δ_h	δ	Ro	Fit	WI	Wo
Gelator C18'	18.63 ± 0.15	6.93 ± 0.45	14.34 ± 0.25	24.5	7.8	0.871	2	3

TABLE 3.2 – Calcul des HSP du Gelator C18' (exprimés en $\text{MPa}^{0.5}$), du rayon de la sphère correspondante (Ro), du paramètre de Fit, ainsi que du nombre de solvants respectivement classés Wrong-In (WI) Wrong-Out (WO). Ces données sont fournies par l'algorithme HSPiP.

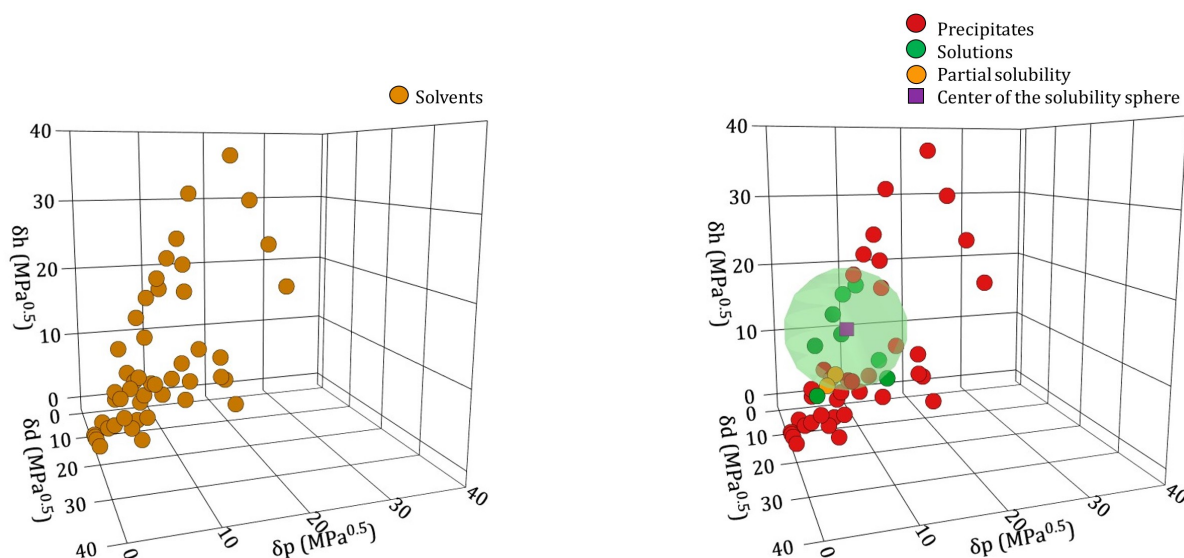


FIGURE 3.10 – À gauche : Représentation des solvants de l'étude dans l'espace 3D de Hansen. À droite : Résultat des tests de solubilité et détermination de la sphère de solubilité de Hansen pour le Gelator C18'.

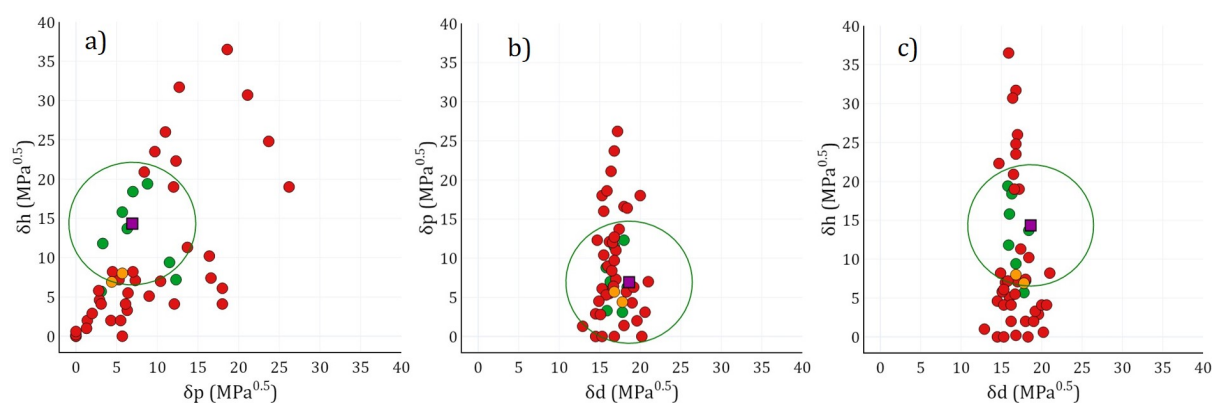


FIGURE 3.11 – Projection de la sphère de solubilité selon : a) le plan δ_p / δ_h , b) le plan δ_d / δ_p et c) le plan δ_d / δ_h .

compléter ce qui a déjà été fait dans la littérature, nous proposons d'utiliser le machine learning comme outil de classification et de prédiction des propriétés gélifiantes du Gelator

C18' en utilisant les différentes échelles de solvants (Kamlet-Taft, Catalán et Hansen).

3.3.2.1 Protocole expérimental des tests de gélification

Le protocole de formation des organogels comporte une étape de trempe thermique (de 120°C à 25°C) il est donc nécessaire de constituer une nouvelle base de données de solvants possédant des températures d'ébullition suffisamment élevées (ce qui n'est pas le cas avec la base de données des solvants utilisés pour la détermination de la sphère de solubilité de Hansen à température ambiante). De plus, il faut s'assurer que les solvants choisis aient des propriétés physico-chimiques bien référencées dans la littérature. En prenant en compte tous ces pré-requis, nous avons mis au point une nouvelle liste de solvants disponible dans le tableau 3.3. Ces derniers ont été regroupés par famille chimique dans un effort de clarté.

Les tests de gélification ont été effectués à une concentration de 2 wt% en Gelator C18'. Le Gelator a été tout d'abord pesé puis le solvant a été ajouté. Les formulations ont été mises sous agitation pendant 24h à température ambiante puis d'une manière similaire aux tests de solubilité, la solubilité du Gelator C18' a été évaluée visuellement. Puis les formulations classées insolubles ont été chauffées à l'étuve à des paliers successifs de température : 60°C, 80°C, 90°C et 110°C, jusqu'à observer une dissolution totale du Gelator à chaud. Puis les échantillons ont été sortis de l'étuve et laissés à refroidir jusqu'à température ambiante. Après 20 min, les formulations ont été jugées visuellement et classées selon la classification suivante : solution, gel transparent, gel opaque et précipité. Il est important de noter que la classification ne repose que sur une observation visuelle, et que la différence entre précipité et gel opaque peut être difficile à cerner à l'oeil nu. Un gel dit opaque sera une formulation homogène à l'oeil nu avec un seuil apparent. À l'inverse, un précipité sera une formulation hétérogène présentant des grains lors d'un prélèvement à la spatule. Cette méthode peut occasionner des erreurs de jugements et des biais liés à l'expérimentateur notamment sur l'attribution des statuts "gel opaque" et "précipité". Néanmoins, nous avons choisi cette méthode expérimentale afin d'avoir un premier aperçu des propriétés gélifiantes du Gelator C18'. Des analyses physico-chimiques plus poussées des différents gels feront l'objet du chapitre suivant.

N°	Solvent	Solvent class
1	Benzyl Alcohol	
2	1-Butanol	
3	Methanol	
4	Isooctyl Alcohol	
5	Isopropanol	
6	2-butanol	
7	1-octanol	Alcohol
8	1-nonanol	
9	Ethanol	
10	1-decanol	
11	Diacetone Alcohol	
12	Water	
13	Cyclohexane	
14	Hexadecane	
15	Decane	
16	Dodecane	Alkane
17	Tetradecane	
18	Bicyclohexyl	
19	Dodecylbenzene	
20	Decylbenzene	
21	Nonylbenzene	
22	Octylbenzene	
23	Butylbenzene	Alkyl benzene
24	Pentylbenzene	
25	Hexylbenzene	
26	Heptylbenzene	
27	N,N-Diethyl Acetamide	
28	NMP	
29	N,N-Dimethyl Acetamide	Amide
30	Formamide	
31	Dimethylformamide (DMF)	
32	Toluene	
33	Tetrahydronaphtalene	
34	o-xylene	Aromatic hydrocarbon
35	Mesitylene	
36	m-xylene	
37	Methyl salicylate	
38	Ethyl salicylate	Beta-Hydroxy ester
39	Benzyl salicylate	
40	Butylene carbonate	
41	Propylene Carbonate	Carbonate
42	Glycerol Carbonate	
43	Acetic acid	
44	Hexanoic acid	Carboxylic acid
45	2-methylbutyric acid	
46	Propylene Glycol	
47	1-4-butanediol	
48	Ethylene Glycol	Diol

N°	Solvent	Solvent class
49	Diethylene Glycol	
50	γ -Butyrolactone (GBL)	
51	Glycerol triacetate	
52	Butyl acetate	
53	Propyl acetate	
54	t-Butyl acetate	Ester
55	Amyl acetate	
56	Hexyl acetate	
57	Octyl acetate	
58	Decyl acetate	
59	Benzyl acetate	
60	1-bromonaphthalene	
61	Chlorobenzene	Halogenated aromatic
62	Tetrachloroethylene	
63	o-dichlorobenzene	
64	Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)	
65	Cyclohexanone	Ketone
66	Methyl Ethyl Ketone (MEK)	
67	Acetophenone	

TABLE 3.3: Liste des solvants utilisés pour les tests de gélification regroupés en familles chimiques.

3.3.2.2 Cartographies du Gelator C18' en fonction des paramètres de solvant macroscopiques

Afin de rationaliser la gélification du Gelator C18' en fonction du solvant, des cartographies des tests de gélification en fonction des différents paramètres de solvants de la base de données ont été établies. L'idée étant de déterminer le ou les paramètres pertinents permettant d'expliquer le phénomène de gélification.

Dans un premier temps, les paramètres macroscopiques des solvants ont été considérés, parmi ceux-ci ont été sélectionnés le coefficient de partage eau/octanol $\log(P)$, l'indice de réfraction, le moment dipolaire et la constante diélectrique. La figure 3.12 présente les résultats des tests de gélification en fonction de ces quatre paramètres choisis. Il apparaît dans un premier temps que la zone de gélification des gels transparents est plutôt bien définie. On retrouve une grande partie de cette zone de gélification dans les solvants possédant des valeurs de moment dipolaire et de constante diélectrique peu élevées ($\mu < 2-3$ D et $\epsilon < 10$). Ces solvants correspondent à des solvants apolaires ou peu polaires à faible pouvoir dissociant. Ces résultats sont également corroborés par les valeurs d'indice de réfraction des solvants gélifiés et leurs valeurs de $\log P$ respectifs. On retrouve cette zone de gélification pour les solvants possédant des indices de réfraction élevés ce qui témoigne

de leurs forte polarisabilité (fortes interactions de type dispersive). Parallèlement ceux-ci sont lipophiles compte tenu de leurs valeurs élevées de $\log P$. Le Gelator C18' gélifie principalement des solvants apolaires tels que les alcanes, les aromatiques, les solvants halogénés. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de la chaîne oleyl (C18') possédant une forte affinité avec ces solvants. Le phénomène de gélification étant un état intermédiaire entre solubilité et précipitation, la présence de la chaîne longue oleyle permet au Gelator d'être partiellement soluble dans ce type de solvants, l'autre partie du Gelator (tête polaire) peut alors s'auto-associer par liaisons hydrogène. Concernant les gels turbides, il ne semble pas exister de corrélation nette avec les paramètres macroscopiques considérés, et leur positionnement ne semble pas être corrélé à la zone de gélification des gels transparents.

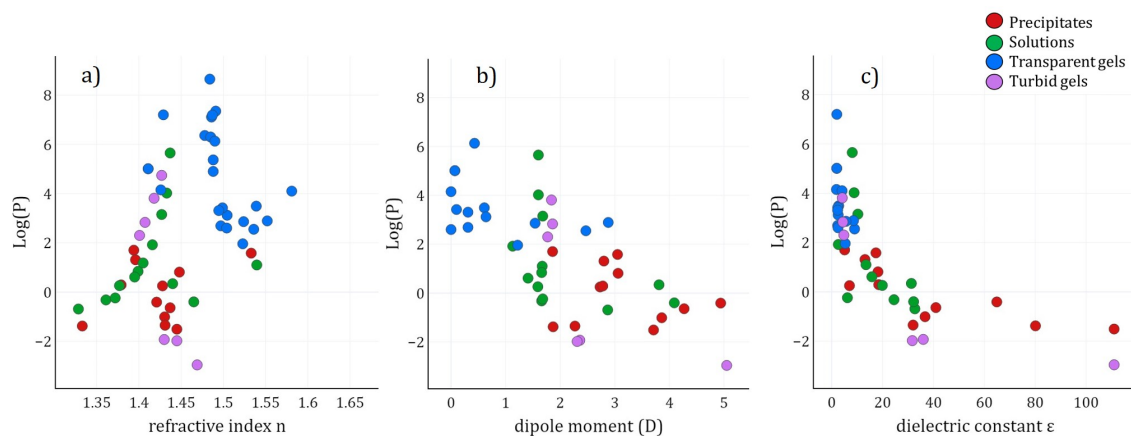


FIGURE 3.12 – Cartographies de gélification en fonction des paramètres macroscopiques des solvants. En a) Résultats des tests de gélification en fonction de a) $\log(P)$ et de l'indice de réfraction et b) $\log(P)$ et du moment dipolaire et c) $\log(P)$ et de la constante diélectrique.

L'utilisation des paramètres de solvants macroscopiques ne semble pas discriminer suffisamment les phénomènes de solubilisation et de gélification. En effet, ces phénomènes dépendent des interactions préférentielles entre le soluté et le solvant. Une description généralisée du solvant sous un seul paramètre peut alors s'avérer limitante. Nous proposons alors une description du phénomène de gélification en utilisant les échelles de solvants microscopiques tels que les paramètres de Hansen, de Catalán et de Kamlet-Taft. Des interactions de natures diverses pouvant intervenir dans le phénomène de gélification, il est important de considérer l'intégralité des paramètres de chaque échelle de solvants afin de rationaliser le phénomène de gélification. L'approche computationnelle via l'utilisation du machine learning semble alors être une solution judicieuse afin de déterminer quels paramètres sont prédominants dans la description de la gélification.

3.3.2.3 Cartographies du Gelator C18' en fonction des paramètres de solvant microscopiques

Cartographies des résultats des tests de gélification

Dans un premier temps les résultats de tests de gélification peuvent être représentés dans des espaces à 3 dimensions afin de discerner des tendances entre les paramètres de solvants et les différents clusters (solutions, précipités, gels transparents, gels opaques). Pour aller plus loin dans la rationalisation du phénomène de gélification, nous avons fait appel à des algorithmes de machine learning afin de déterminer des modèles de prédiction de gélification à partir des échelles de solvant. Les échelles de solvants de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h), Catalán (SP, SdP, SA, SB) et de Kamlet-Taft (α , β , π^*) ont alors été considérées chacune de manière indépendantes afin d'éviter qu'une même propriété physico-chimique puisse être décrite plusieurs fois dans la base de données ce qui pourrait induire un biais lors de l'utilisation de l'algorithme.

Les figures suivantes (Figures 3.13, 3.14 et 3.15) présentent les cartographies en fonction des trois échelles de solvants. (Les résultats avec le paramètre de Reichardt $E_T(30)$ n'ont pas été présentés compte tenu du manque de corrélation des données expérimentales avec ce paramètre). À première vue, la position des différents clusters ne semble pas être parfaitement délimitée dans l'espace mais il est possible de discerner des zones préférentielles de gélification, solubilité et précipitation. Cependant, la position des points ambigus représentés par la classe "gels opaques" ne semble pas être corrélée de manière directe à celle des gels transparents ou précipités. Cela prouve le caractère peu robuste de la méthode de classification par observation visuelle. Néanmoins, il est possible d'identifier de manière claire une zone de gels transparents quelque soit le type d'échelle de solvant utilisée. Pour plus de clarté, le contour de la zone de gélification ainsi que les projections orthogonales de certains de points de cette zone ont été tracées sur les figures 3.13 et 3.14. Sur les échelles de Hansen et de Catalán, nous pouvons constater que cette zone de gélification est scindée en deux parties selon les valeurs des descripteurs de solvant. En effet, la plupart des gels transparents sont formés dans des solvants apolaires et aprotiques. Selon l'échelle de Hansen, cela correspond à des valeurs de δ_p comprises entre 0 et 5 MPa^{0.5} et de δ_h comprises entre 0 et 3 MPa^{0.5} environ. Le paramètre δ_d est intéressant à considérer puisqu'à une valeur critique de δ_d d'environ 18 MPa^{0.5}, des gels peuvent être formés dans des solvants avec des valeurs plus élevées de polarité, jusqu'à 8 MPa^{0.5}, et de proticité, avec des valeurs de δ_h passant de 3 MPa^{0.5} à 14 MPa^{0.5}. Nous pouvons citer le salicylate de méthyle comme exemple de solvant de cette zone à polarité/proticité plus élevée avec des paramètres HSP égaux à $\delta_d= 18.1$ MPa^{0.5}, $\delta_p= 8$ MPa^{0.5} et $\delta_h= 13.9$ MPa^{0.5}, la position

de ce solvant est signalisée par un astérisque sur la Figure 3.13.

Une description analogue peut être faite avec les paramètres de Catalán (Figure 3.14). À la différence des paramètres de Hansen présentés précédemment, le descripteur de liaisons hydrogène (proticité) est divisé en deux, une partie Acidité SA (Donneur de liaison hydrogène) et une partie Basicité SB (Accepteur de liaisons hydrogène), il y a donc quatre paramètres au total à prendre en considération. Les conclusions restent cependant similaires, la plupart des gels formés sont dans des solvants peu protiques SA proche de 0 et SB inférieur à 0.2 et peu polaires avec paramètre SdP inférieur à 0.6. Le paramètre mesurant la polarisabilité SP du solvant est comparable au paramètre δ_d de Hansen puisque la polarisabilité et les forces dispersives de type London sont proportionnelles. On observe alors la même tendance qu'avec les paramètres de Hansen, à environ SP=0.8, des gels peuvent être formés dans des solvants de polarité et proticité plus élevées jusqu'à SA=SB=0.2. Il existe de grandes bases de données de solvants pour les paramètres de Hansen cependant pour les paramètres de Catalán et de Kamlet-Taft, cette base de données est relativement restreinte, c'est pourquoi de nombreux solvants semblent manquer dans les cartographies des échelles de Kamlet-Taft et Catalán, rendant l'interprétation des zones plus complexe. Il est néanmoins possible de calculer expérimentalement les paramètres de Kamlet-Taft pour les solvants manquants puisque les molécules sondes sont disponibles à l'achat. Cette partie ne sera pas abordée dans le cadre de ce manuscrit. Compte-tenu du manque de points expérimentaux pour les paramètres de Kamlet-Taft, il est difficile d'établir des tendances robustes avec ces paramètres même si le peu de gels transparents formés se concentrent au niveau de la zone des solvants peu protiques avec $\alpha = 0$ et β compris entre 0 et 0.2 (Figure 3.15).

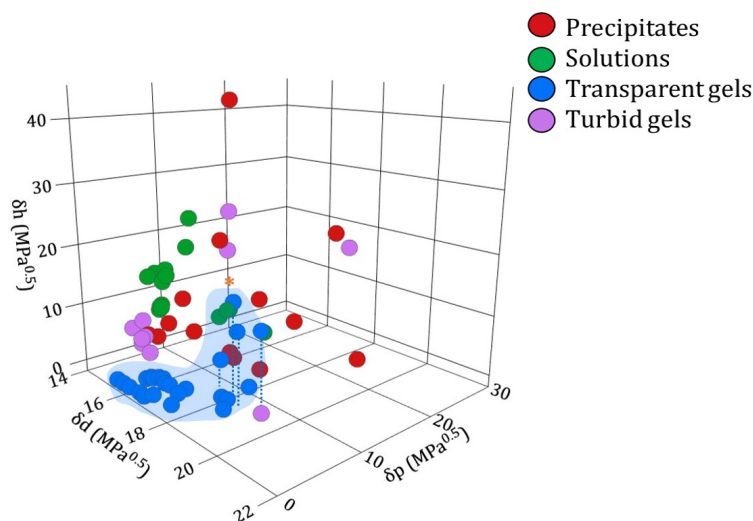


FIGURE 3.13 – Résultats des tests de gélification en fonction des paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h). L'astérisque montre la position du solvant salicylate de méthyle.

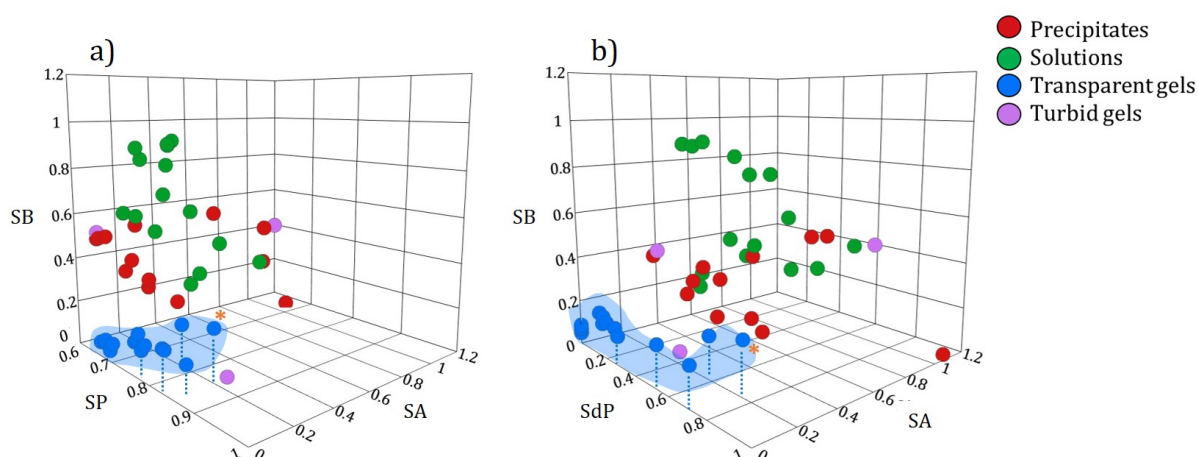


FIGURE 3.14 – Résultats des tests de gélification en fonction des paramètres de Catalán. En a) (SP, SA, SB) et en b) (SdP, SA, SB).

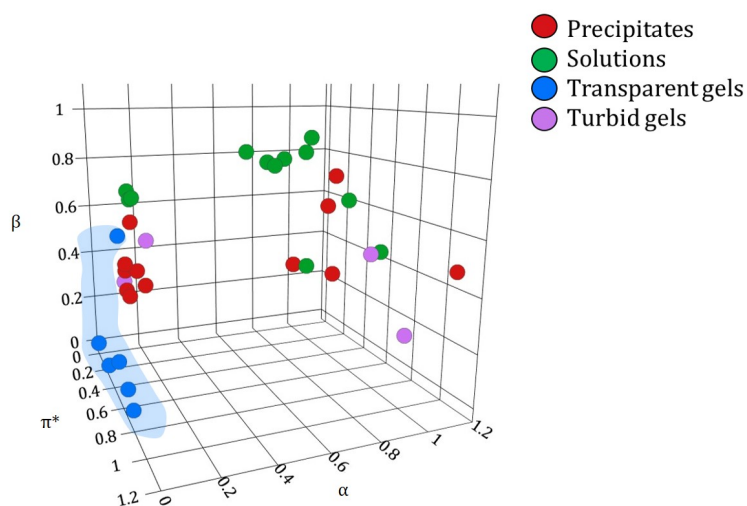


FIGURE 3.15 – Résultats des tests de gélification en fonction des paramètres de Kamlet-Taft (α , β , π^*).

Cas particulier de la solubilité du Gelator C18' dans les salicylates et les alcools

Il est intéressant de comparer la position de la sphère de solubilité déterminée par la méthodologie de Hansen avec la zone de gélification obtenue. En effet, il apparaît que certains solvants formant des gels se retrouvent à l'intérieur de la sphère de solubilité c'est le cas des salicylates (methyl, ethyl et benzyl). Le tableau suivant (Figure 3.16) récapitule d'une part les solvants dans lesquels le Gelator est soluble et d'autre part les salicylates dans lesquels le Gelator C18' forme des gels. Les solvants sont classés par ordre croissant de RED afin d'indiquer leur appartenance ou non à la sphère de solubilité. Un

RED inférieur à 1 est synonyme d'une appartenance à la sphère de solubilité. Ce tableau permet de mettre en évidence la nature des solvants formant la sphère de solubilité du Gelator C18', il s'agit le plus souvent d'alcools. En effet, les amides sont solubles dans les alcools puisque ces solvants possèdent des propriétés à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Les salicylates sont des esters β -hydroxylés, possédant également des propriétés accepteur (ester) et donneur (hydroxyle) de liaison hydrogène. Cependant, le Gelator C18' adopte un comportement différent dans chacune de ces deux familles de solvants. Le Gelator est soluble dans les alcools mais insoluble dans les salicylates à température ambiante. De plus, après une bascule de température, le Gelator C18' forme des gels dans les salicylates (cf. Figure 3.13). Afin de comprendre ce phénomène il est nécessaire de raisonner sur la structure chimique de ces solvants et sur leurs probables interactions avec le Gelator C18'.

Solvant	Classe	RED	
Alcool benzylique	Alcools	0,135	Sphère de solubilité
Salicylate de méthyle	Salicylates	0,203	
Salicylate de benzyle	Salicylates	0,474	
Salicylate d'éthyle	Salicylates	0,676	
1-Butanol	Alcools	0,72	
2-Butanol	Alcools	0,743	
Propan-2-ol	Alcools	0,78	
Acide hexanoïque	Acides carboxyliques	0,784	
Ethylene Glycol - Butanol 25:75	Alcools	0,793	
1-Octanol	Alcools	0,825	
1-Nonanol	Alcools	0,846	
1-Decanol	Alcools	0,884	
Isooctanol	Alcools	0,907	
N,N-Dimethyl Acetamide	Amides	0,984	
Ethanol	Alcools	1,002	En dehors de la sphère de solubilité (Wrong-Out)
Acide acétique	Acides carboxyliques	1,074	
N-Méthyl-2-pyrrolidone	Pyrrolidones	1,158	
N,N-Diethyl Acetamide	Amides	1,188	
Chloroforme	Hydrocarbures halogénés	1,235	

FIGURE 3.16 – Liste des solvants solubilisant le Gelator C18' (en vert) ainsi que les salicylates dans lesquels des gels sont formés (en bleu). La position dans la sphère de solubilité de ces solvants est indiquée par la valeur du RED. Un RED < 1 indique que les solvants se situent à l'intérieur de la sphère. Un RED > 1 indique que les solvants sont extérieurs à la sphère de solubilité.

Considérons les solvants salicylate de méthyle et l'alcool benzylique. Leurs structures ainsi que leurs paramètres de Hansen respectifs sont présentés sur la figure 3.17.

Ces deux solvants présentent des paramètres de Hansen similaires compte tenu de leur similarité de structure. Cependant, à température ambiante le Gelator C18' est soluble dans l'alcool benzylique et insoluble dans le salicylate de méthyle (et formation d'un gel

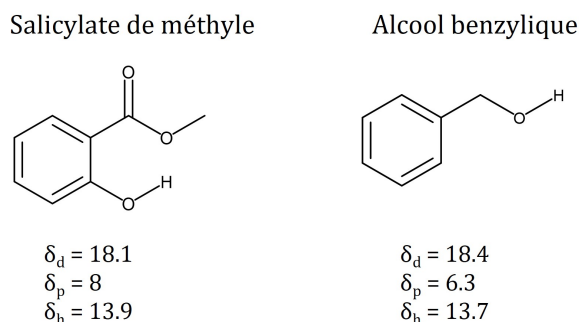


FIGURE 3.17 – Structures et paramètres de Hansen (exprimés en $\text{MPa}^{0.5}$) du salicylate de méthyle et de l'alcool benzylique.

après bascule de température). La raison de cette différence de solubilité peut être liée à la structure moléculaire du salicylate de méthyle. Plusieurs travaux [207–209] ont montré l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène de la fonction hydroxyle et l'oxygène du carbonyle de la fonction ester. Cette liaison hydrogène intramoléculaire permet la formation d'un cycle à 6 maillons relativement stable. Les travaux de Mitsuzuka *et al.* [210] ont alors montré par spectroscopie infrarouge couplé à de la fluorescence, que la solvation du salicylate de méthyle par différents solvants tels que l'eau, l'ammoniac et le méthanol, n'entraînait pas de rupture complète de la liaison intramoléculaire en faveur d'une liaison intermoléculaire. Ceci est expliqué par le pK_a relativement élevé du salicylate de méthyle ($\text{pK}_a = 10,2$) rendant le proton de l'hydroxyle moins acide et donc moins susceptible de former une liaison intermoléculaire. Dans le cas de l'alcool benzylique, les liaisons hydrogène peuvent s'établir de manière complète avec l'amide du Gelator C18', permettant alors sa solubilisation. La figure 3.18 propose alors un schéma d'interaction dans les deux cas de figures.

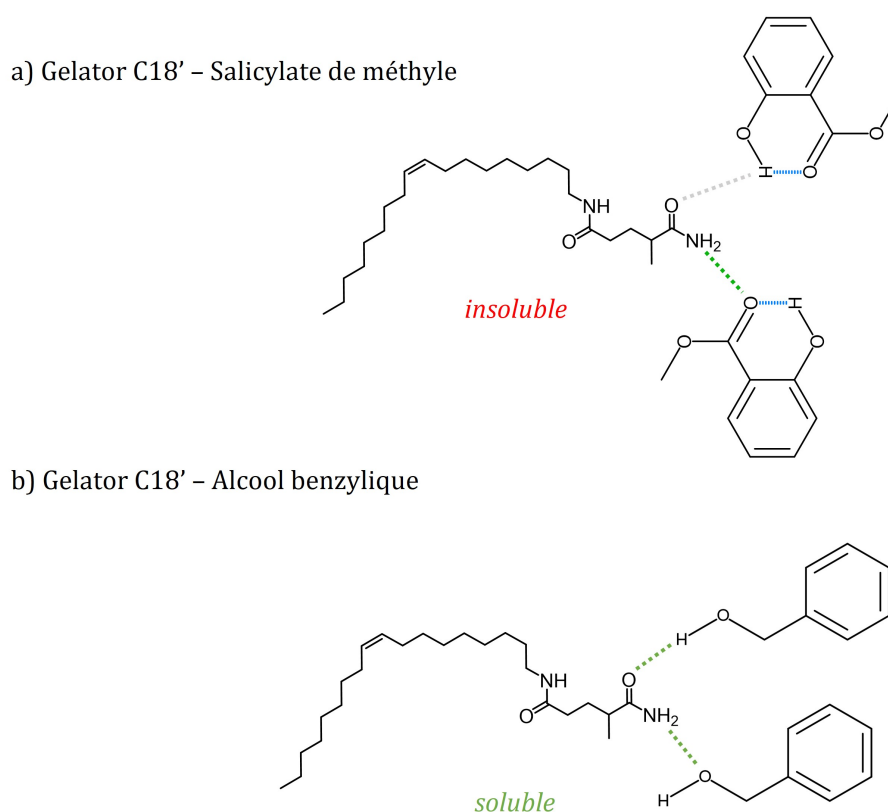


FIGURE 3.18 – Hypothèses d'interactions entre le Gelator C18' et respectivement le salicylate de méthyle (en a) et l'alcool benzylique (en b) à température ambiante. Les liaisons respectivement intramoléculaires et intermoléculaires sont représentées en bleu et en vert. La liaison intermoléculaire entre le carbonyle du Gelator C18' et le proton de l'hydroxyle du salicylate de méthyle (moins favorable) est représentée en gris.

D'une part, entre le Gelator C18' et le salicylate de méthyle (en a), on peut supposer que l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans le solvant, diminue la solvation du soluté par le solvant. La liaison hydrogène intermoléculaire entre le carbonyle du Gelator C18' et le proton de l'hydroxyle du salicylate serait donc moins favorable. Ainsi, le Gelator C18' ne serait que partiellement soluble voire totalement insoluble à température ambiante. Cependant, lorsque le mélange des deux molécules est chauffé jusqu'à solubilisation, les liaisons hydrogène sont partiellement rompues (les liaisons intramoléculaires sont néanmoins peu sensibles à la température). Lors du retour à température ambiante, il est possible que celles-ci se réarrangent et que le solvant participe partiellement à la formation de liaisons hydrogène avec le Gelator C18', ce qui conduirait à la formation d'un gel stable cinétiquement. La formation d'un organogel résultant d'un équilibre d'interactions entre le solvant et le Gelator. D'autre part, en considérant le Gelator C18' et un alcool tel que l'alcool benzylique (en b), la fonction hydroxyle est disponible pour former des liaisons hydrogène avec l'amide du Gelator et le solubiliser. Cette solubilité sera alors d'autant plus élevée que la partie alkyle (ou benzyl) de l'alcool sera longue (compte tenu

de l'affinité avec la chaîne oleyle du Gelator C18'). Cet exemple particulier illustre les limitations que peut représenter la description du solvant sous forme de paramètres empiriques. Les phénomènes physico-chimiques tels que la solvataion ou la gélification sont à la fois dépendant de la nature chimique des espèces mais aussi de leurs conformations moléculaires, où des interactions particulières liées à l'environnement chimique peuvent expliquer des différences de résultats de solubilité. Ainsi, l'approche par les paramètres de solvants peut s'avérer très pertinente pour décrire globalement des tendances, mais un raisonnement complémentaire basé sur des considérations moléculaires est nécessaire pour comprendre de façon fine le phénomène de solvataion ou de gélification.

3.3.3 Prédiction de la gélification par machine learning

Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène de gélification, des algorithmes de classification issus du machine learning ont été mis au point. Cette approche a pour but de proposer des modèles de prédiction utiles alors pour la recherche de nouveaux solvants dans lesquels des gels peuvent être formés. De nombreux travaux utilisent l'outil du machine learning pour la compréhension et la prédiction d'organogels [185, 211–213]. Dans le cadre de ces travaux, deux algorithmes de classification ont été utilisés : le *Random-Forest (RF)* et le *Support Vector Machine (SVM)*. Pour la description détaillée de la mise au point de ces algorithmes ainsi que leurs principes, on se référera au Chapitre 2.

La base de données se compose des différents tests de gélification. Chaque ligne représente un solvant testé et en colonnes sont présentés les paramètres de solvants utilisés et le résultat du test de gélification (solution, gel transparent, gel opaque, précipité). La figure 3.19 présente une version schématique de la base de données nécessaire pour l'apprentissage. Une fois la base de données nettoyée des données manquantes (lorsque des paramètres de solvants ne sont pas disponibles dans la littérature), celle-ci est randomisée puis divisée en deux parties suivant le ratio 80/20. Les 80% de la base de données seront dédiés à l'apprentissage et les 20% restants, au test.

Une fois les algorithmes de classification choisis et optimisés (cf. Chapitre 2), ceux-ci sont utilisés dans les trois bases de données : Paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h), paramètres de Catalán (SP, SdP, SA, SB) et paramètres de Kamlet-Taft (α , β , π^*). On peut alors comparer les scores de précision pour les deux algorithmes sur chacun des jeux de données. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (Table 3.4). Il apparaît que les deux algorithmes offrent des résultats satisfaisants (entre 0.6 et 0.7) lorsqu'on les compare à une probabilité de 0.25 correspondant à une distribution aléatoire au sein des quatre classes. Il est néanmoins important de noter que la quantité de données expérimentales (taille de dataset) peut induire un biais dans la prédiction. En effet, si le jeu de données

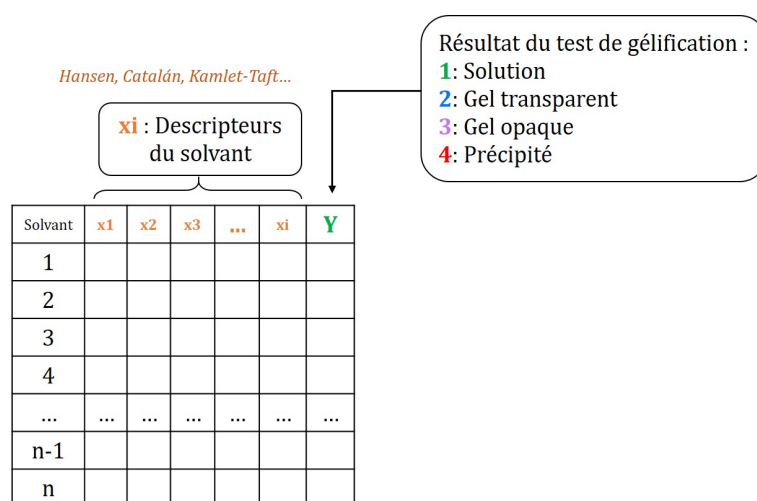


FIGURE 3.19 – Schéma de la construction de la base de données des tests de gélification.

est de taille trop réduite, l'algorithme peut avoir du mal à identifier la (ou les) classe(s) minoritaire(s). Il convient alors d'équilibrer au mieux la quantité de données entre chaque classe pour avoir un modèle le plus robuste possible. Malheureusement cela n'a pas pu être fait en utilisant ces jeux de données. La répartition des points expérimentaux est de 15 points pour la classe des précipités, 16 points pour la classe des solutions, 26 points pour la classe des gels transparents et 10 points pour la classe des gels turbides. Cependant, l'approche des mélanges de solvants a été utilisée afin de multiplier le nombre de points expérimentaux et d'améliorer la robustesse des modèles. Ces travaux ont été réalisés sur un lot de Gelator C18' d'une pureté différente que celle utilisée dans ce manuscrit, c'est pourquoi ils sont présentés en Annexe B.

Echelle de solvant	Taille du dataset	Scores de précision	
		<i>RF</i>	<i>SVM</i>
Hansen	66	0.609	0.688
Catalán	46	0.665	0.733
Kamlet-Taft	35	0.691	0.766

TABLE 3.4 – Scores de précision obtenus avec les algorithmes RF et SVM sur les trois échelles de solvant.

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation de modèles de prédiction, nous pouvons nous appuyer sur les valeurs de Shapley calculées dans le cadre de l'algorithme *Random-Forest*. Comme présentées dans le Chapitre 2, les valeurs de Shapley permettent une interprétation des résultats issus de l'algorithme. D'une part, il est possible par ce moyen d'évaluer l'importance relative de chaque variable dans la prédiction de la classification et d'autre part, de comprendre de quelle manière chaque variable va impacter positivement

ou négativement la prédiction.

La figure 3.20 présente pour les trois séries d'échelles de solvant, l'importance relative de chaque variable dans la construction de l'algorithme *Random Forest*. Pour chaque variable est tracée en abscisses la valeur moyenne de la valeur absolue des valeurs de Shap, décrivant l'impact moyen de chaque variable sur la prédiction de la classe "gels transparents". Plus cet indicateur est élevé, plus la variable correspondante aura de l'importance dans la description du phénomène. Pour les paramètres de Hansen (a), on remarque que les composantes δ_h et δ_p ont des poids similaires. Cependant, les paramètres de Catalán (b) faisant la distinction entre les propriétés acide-base du paramètre liaison hydrogène, il est possible de mettre en évidence que le paramètre accepteur de liaison hydrogène du solvant (SB) est prédominant dans la description du phénomène de gélification, puis dans un second temps vient la composante polarité (SdP). Dans une moindre mesure, on retrouve les paramètres de polarisabilité (SP) et donneur de liaison hydrogène (SA). Pour les paramètres de Kamlet-Taft, des conclusions similaires aux paramètres de Catalán peuvent être obtenues, mais le paramètre π^* englobant les interactions dispersives et polaires, il n'est pas possible de discerner clairement l'impact de chacune de ces interactions.

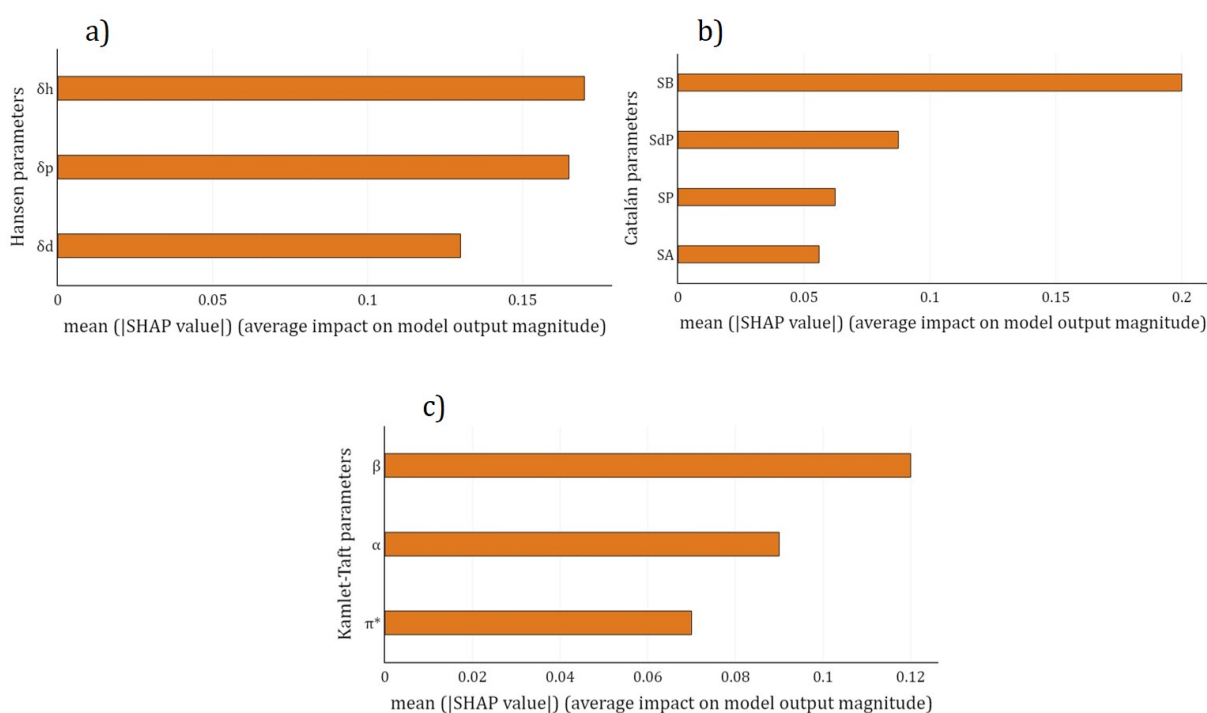


FIGURE 3.20 – Importance de chaque variable (de chaque échelle de solvant) dans la prédiction de l'algorithme Random Forest.

Afin de déterminer comment chaque variable influence la prédiction du modèle de classification, il peut être intéressant de tracer pour chaque échelle un graphique bilan

représentant en abscisses les valeurs de Shap, quantifiant alors pour chaque observation l'effet qu'a chacune des variables sur l'écart entre sa valeur de base et la prédiction. En ordonnées, on retrouve les différentes variables par ordre décroissant d'importance (issues de la Figure 3.20) et enfin la colorbar indique les valeurs respectivement élevées (en rose) et basses (en bleu) de la variable. Les graphiques bilan pour les trois échelles de solvant et la prédiction de la classe "gels transparents" sont présentés en figure 3.21. On peut alors discerner deux comportements selon le signe des valeurs de Shap. Lorsque celles-ci sont négatives, l'impact de la variable a un effet négatif sur la prédiction, c'est à dire qu'on ne forme pas de gels transparents, et inversement lorsque les valeurs de Shap sont positives, la variable a une contribution positive sur la prédiction i.e., on forme des gels transparents. Ainsi il est possible de corrélérer la valeur de la variable d'intérêt, dans ce cas précis, la valeur du paramètre de solvant (échelle de couleur) avec sa contribution positive ou négative sur le modèle de prédiction. Les résultats du modèle de prédiction de la classe "gels transparents" semblent concorder quelque soit l'échelle de solvant utilisée. Pour les paramètres de Hansen (Figure 3.21 a.), les contributions positives au modèle de prédiction proviennent principalement des valeurs basses des paramètres δ_h et δ_p . On retrouve dans une moindre mesure le paramètre δ_d dont les valeurs élevées contribuent positivement au modèle. Pour les paramètres de Catalán (Figure 3.21 b.), les mêmes interprétations peuvent être faites, les valeurs faibles du paramètre de basicité du solvant SB et de polarité SdP contribuent à la formation de gels transparents de façon similaire à δ_d de Hansen, la polarisabilité du solvant favorise la formation de gels. Enfin, on peut noter dans une moindre mesure l'influence du paramètre d'acidité du solvant SA dans la formation de gels. Ces résultats coïncident avec les premières tendances observées lors des tests de gélification, cependant on note que pour ces deux échelles de solvant, la frontière entre les deux couleurs extrêmes (rose et bleu) n'est parfois pas très bien définie en termes de valeurs de Shap. Si on considère la variable δ_h par exemple, certains points bleus sont présents dans la partie négative des valeurs de shap (ie. on ne forme pas de gels). Ceci montre que la classification effectuée par l'algorithme *Random Forest* n'est pas parfaite avec ce jeu de paramètres de solvants et explique d'une certaine manière pourquoi les scores de précision avec ces deux échelles ne sont pas plus proches de 1. Des interprétations similaires peuvent être faites avec les paramètres de Kamlet-Taft (Figure 3.21 c.), cependant plus de points seraient nécessaires afin d'améliorer la robustesse du modèle.

Pour décrire le phénomène de gélification de la manière la plus précise possible, il est nécessaire que les interactions propres au solvant soit décrites de la manière la plus fine possible. Les paramètres de Catalán offrent une description précise des effets de solvant, et il apparaît alors que les interactions de liaisons hydrogène de type accepteur (SB) inhibent

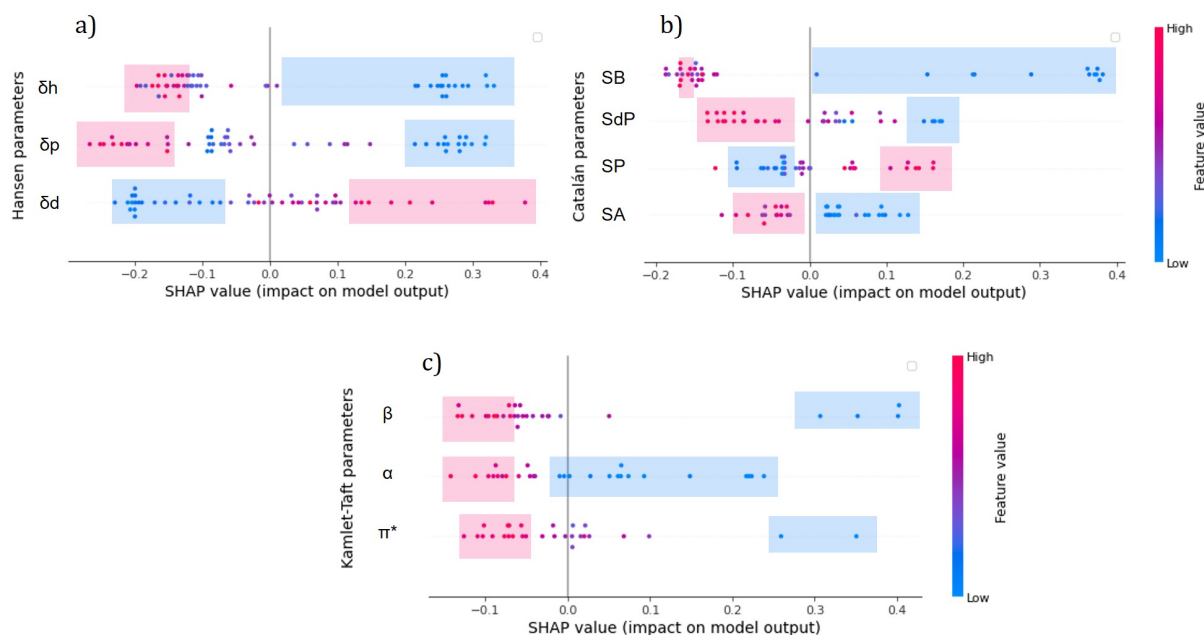


FIGURE 3.21 – Valeurs de Shap déterminées pour l’algorithme Random Forest pour la prédiction de la classe "Gel Transparents" selon les trois échelles de solvant.

la formation de gels de façon plus importante que les interactions de liaisons hydrogène de type donneur (SA). Les paramètres de Hansen originaux (δ_d , δ_p , δ_h) peuvent alors montrer des limites dans la description du phénomène puisque les caractères à la fois donneur et accepteur de liaison hydrogène sont inclus dans le paramètre δ_h . En 2017, l’équipe de HSPiP[®], ont proposé une description de ces effets en introduisant les paramètres δ_{hd} et δ_{ha} , respectivement le paramètre de liaison hydrogène de type donneur et le paramètre de liaison hydrogène de type accepteur. (Ces paramètres sont calculés à partir des paramètres d’Abraham quantifiant le degré de liaisons hydrogène) [214]. La base de données des tests de gélification a été enrichie de ces deux nouveaux paramètres et de nouveaux calculs ont été menés en considérant cette fois les paramètres de Hansen : δ_d , δ_p , δ_{hd} et δ_{ha} . Le tableau suivant (Tableau 3.5) présente les scores de précision obtenus en considérant cette nouvelle base de données (Hansen - élargis), en comparaison avec les résultats obtenus avec les paramètres de Hansen originaux. On remarque que les scores de précision sont légèrement plus faibles avec ces nouveaux paramètres.

Quant à l’interprétation des données, on peut déterminer les diagrammes de Shap pour l’algorithme Random-Forest pour ces nouveaux descripteurs de solvants. La figure 3.22 présente le diagramme donnant l’importance relative des variables dans l’élaboration du modèle (en a) et le graphique bilan des contributions de ces variables sur le modèle par le tracé des valeurs de Shap (en b). Il apparaît alors que les résultats sont tout à

Echelle de solvant	Taille du dataset	Scores de précision	
		<i>RF</i>	<i>SVM</i>
Hansen	66	0.609	0.688
Hansen - élargis	64	0.569	0.630

TABLE 3.5 – Comparaison des scores de précision obtenus avec les algorithmes RF et SVM obtenus avec les paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h) et les paramètres de Hansen élargis (δ_d , δ_p , δ_{hd} , δ_{ha}).

fait analogues à ceux obtenus avec les paramètres de Catalán. Le paramètre accepteur de liaison hydrogène δ_{ha} est prédominant dans la description du phénomène de gélification. En seconde position, on retrouve le terme de polarité du solvant puis le caractère donneur de liaison hydrogène (δ_{hd}) et enfin le paramètre dispersif. En bref, la formation de gels du Gelator C18' est favorisée dans les solvants peu accepteurs de liaisons hydrogène, peu polaires et peu donneurs de liaisons hydrogène, mais elle est également favorisée dans les solvants dispersifs tels que les alcanes, les aromatiques ou les solvants halogénés.

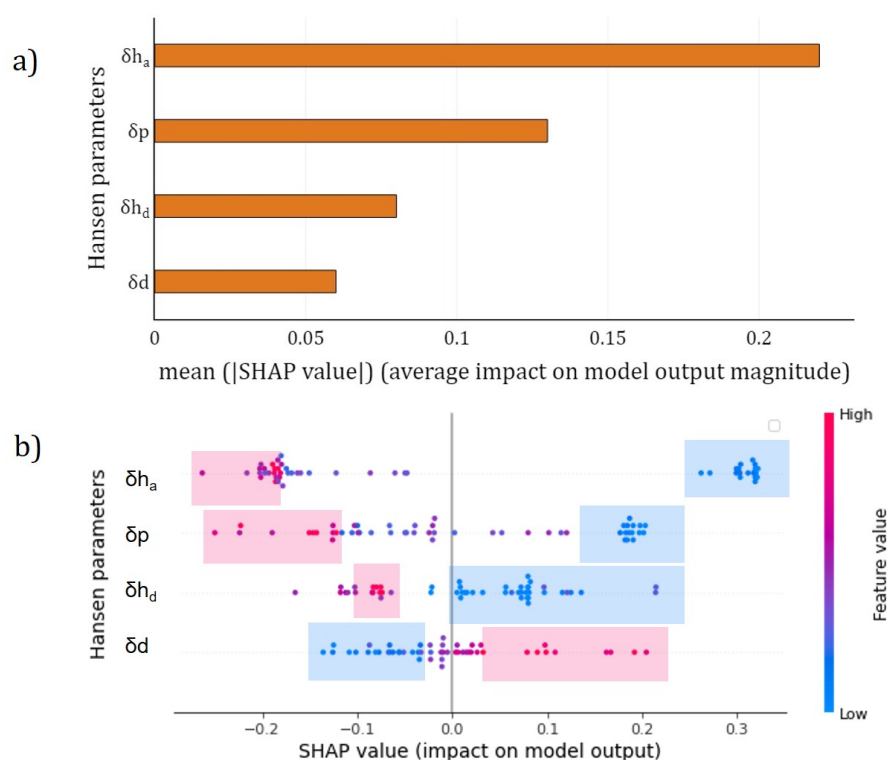


FIGURE 3.22 – Valeurs de Shap déterminées pour l'algorithme Random Forest pour la prédiction de la classe "Gel Transparents" selon l'échelle élargie des paramètres de Hansen. En a) Importance relative des variables. En b) Graphique bilan donnant l'importance et l'impact (positif ou négatif) de chaque variable sur la prédiction de la classe "Gels Transparents".

En conclusion, l'analyse des tests de gélification par l'outil du machine learning nous a permis de confirmer des tendances intéressantes sur la capacité de gélification du Gelator C18'. Cependant, la présence de la classe "gels opaque" peut complexifier la prédiction pour les algorithmes, ce qui peut expliquer pourquoi les scores de prédictions ne sont pas si élevés. La position des points "gels opaques" semble plutôt épars, il est alors difficile de la corrélérer avec une évolution particulière d'un ou plusieurs paramètres de solvants. Ceci peut alors constituer une raison supplémentaire à la baisse de score de précision calculée avec les deux algorithmes. Il serait alors judicieux de multiplier le nombre de points expérimentaux surtout dans cette classe afin de faciliter la détermination de clusters dans l'espace et ainsi d'améliorer les scores de précision.

3.4 Conclusion du chapitre

L'outil machine learning nous a permis de déterminer l'impact relatif de chaque paramètre de solvant sur la description du phénomène de gélification du Gelator C18', quelque soit l'échelle de solvant considérée. Les résultats ont montré que les liaisons hydrogène ont un rôle prépondérant dans l'auto-association du Gelator C18'. En effet, nous pouvons faire l'hypothèse que le Gelator C18' s'auto-associe dans les solvants organiques par liaisons hydrogène entre les fonctions amides afin de former un dimère [215] (Figure 3.23). Si le solvant possède également un caractère accepteur et/ou donneur de liaisons hydrogène, cela peut gêner cette auto-association. Les tests de gélifications montrent en l'occurrence que le caractère accepteur de liaison hydrogène est la variable la plus significative pour favoriser ou limiter la gélification. La figure suivante (Figure 3.24) présente un schéma mettant en évidence les possibles interactions de la molécule de Gelator avec le solvant par liaison hydrogène. Les groupements -NH et -NH₂ des fonctions amide sont très susceptibles d'interagir avec des solvants de type accepteur de liaison Hydrogène, ce qui expliquerait la non-formation de gels dans ces solvants. Dans une moindre mesure, les carbonyles du Gelator C18' peuvent interagir avec des solvants donneur de liaison hydrogène. Enfin, il est important de noter que la composante dispersive du solvant (polarisabilité, forces de London) peut également intervenir de manière non négligeable dans le phénomène puisque les solvants très dispersifs peuvent avoir une forte affinité avec la chaîne oleyle du Gelator. Des gels sont formés dans des solvants riches en électrons tels que les solvants aromatiques ou les solvants halogénés. Dans le prochain chapitre, nous proposerons alors une analyse plus poussée du phénomène d'auto-association du Gelator C18' dans divers solvants organiques grâce à différentes techniques expérimentales.

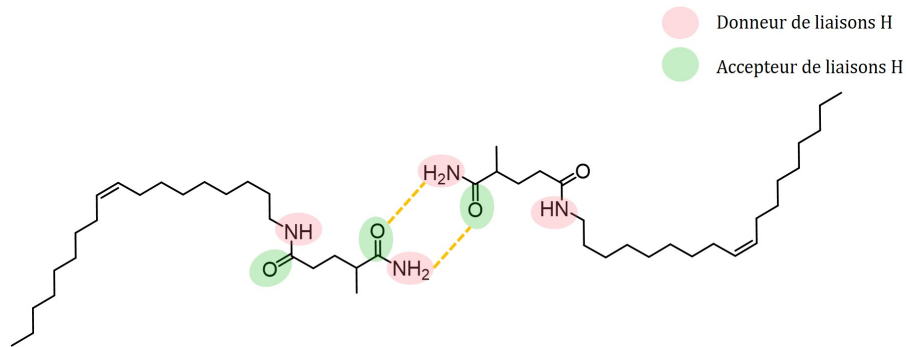


FIGURE 3.23 – Hypothèse d’auto-association supramoléculaire par liaisons hydrogène (en pointillés) du Gelator C18’.

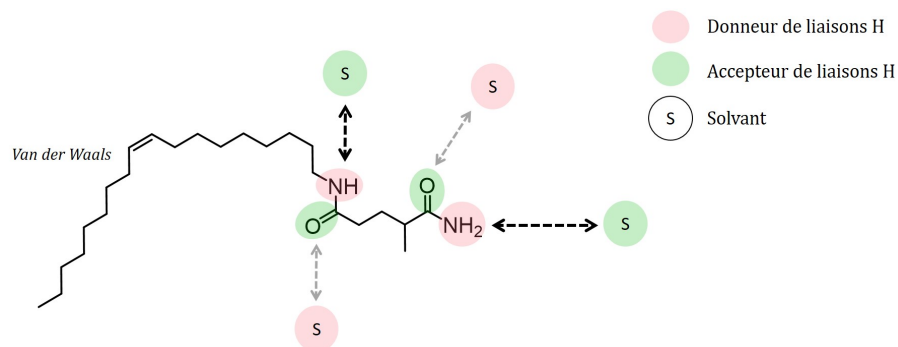


FIGURE 3.24 – Interactions du Gelator C18’ avec un solvant accepteur ou donneur de liaisons hydrogène. La forte intensité des flèches indique que l’interaction est privilégiée.

Chapitre 4

Etude systématique de l'effet du solvant sur les propriétés mécaniques et morphologiques des organogels.

Sommaire

4.1	Présentation des systèmes étudiés	137
4.2	Étude des propriétés mécaniques des organogels par rhéologie	139
4.2.1	Viscoélasticité et rupture des organogels en fonction du solvant	139
4.2.1.1	Viscoélasticité	139
4.2.1.2	Domaine linéaire et rupture des organogels	143
4.2.2	Effet de la concentration en Gelator C18' sur la viscoélasticité des organogels	146
4.2.2.1	Effet de la concentration en Gelator C18' : Élasticité des organogels	146
4.2.2.2	Effet de la concentration en Gelator C18' : Domaine linéaire des organogels	147
4.3	Étude de la structure microscopique des organogels	148
4.3.1	Organogels dans l'o-xylène	150
4.3.2	Organogels dans le dodécane	150
4.3.3	Organogels dans le phényldécane	151
4.3.4	Organogels dans les acétates et les salicylates	153
4.3.5	Organogels dans l'éthylène glycol et le carbonate de glycérol . .	153
4.4	Assemblage supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du type de solvant	155
4.4.1	Etude de la cristallinité : Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	155

4.4.1.1	Effet de la concentration en Gelator C18'	156
4.4.1.2	Effet du solvant sur l'organisation du Gelator C18' à l'échelle moléculaire.	158
4.4.2	Etude du réseau de liaisons hydrogène entre les molécules de Gelator C18' : Spectroscopie FTIR	160
4.4.2.1	Modélisation du complexe de liaisons hydrogène et attribution des bandes du Gelator C18'	162
4.4.2.2	Effet du solvant sur l'auto-association des molécules de Gelator C18'	164
4.4.3	Stabilité thermique des organogels (T_{melt})	165
4.5	Lien structure-propriétés mécaniques des organogels et mécanisme d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du solvant	170
4.5.1	Corrélation entre la structure des organogels et leurs propriétés mécaniques	171
4.5.1.1	Préambule	171
4.5.1.2	Lien structure - propriétés mécaniques	172
4.5.2	Scénarii d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du type de solvant	174
4.5.2.1	Mécanisme d'auto-association du Gelator C18'	175
4.5.2.2	Mécanisme d'auto-association du Gelator C18' en fonction du type de solvant	175
4.6	Conclusion du chapitre	179

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans le journal *Langmuir* en 2021 :

1. Effect of Solvent on the Mechanical and Structural Properties of N-Alkyldiamide Organogels,

L. Khacef, P. Legros, P. Hervé, G. Ovarlez, and Y. Medina-Gonzalez

Langmuir 2021 37 (51), 14898-14910

DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02743

4.1 Présentation des systèmes étudiés

Le précédent chapitre a permis d'explorer les propriétés gélifiantes du Gelator C18', en déterminant les types de solvants favorables à la gélification. Le présent chapitre propose une étude détaillée des propriétés d'organogels formés dans des solvants de nature chimique différente. Le phénomène d'organogélification est un processus complexe dans lequel peuvent intervenir différentes propriétés du solvant de manière simultanée. Pour comprendre le phénomène d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18', il est important de choisir judicieusement les solvants de l'étude afin de pouvoir décorréler les effets. Les tests de gélification présentés dans le chapitre précédent, ont permis d'avoir un aperçu des différents types de solvants gélifiables ou non. Parmi les solvants appartenant à la zone de gélification du Gelator C18' (gels transparents) ainsi que de certains solvants formant des gels turbides, une nouvelle base de données de solvants a été constituée. Six familles de solvants ont été sélectionnées pour cette étude systématique. L'effet du solvant sur les organogels peut être alors étudié sous deux angles d'observation, d'une part en fonction des différentes familles de solvants et d'autre part au sein de chaque famille en exemplifiant les structures chimiques. Le tableau en figure 4.1 présente les différents solvants étudiés dans ce chapitre.

La classe des n-alcanes (*n-alkanes*) a été choisie compte tenu de la simplicité de leur structure chimique générique. Ces solvants sont apolaires et aprotiques, seule la contribution dispersive est présente. Enfin, ils présentent une certaine similarité avec le Gelator C18'. La seconde classe de solvants choisie est la famille des hydrocarbures aromatiques (*aromatic hydrocarbons*). Ces solvants possèdent de faibles contributions polaires et protiques, mais sont riches en électrons grâce à leur système π aromatique. La famille des alkylbenzènes linéaires (*alkylbenzenes (linear)*) a été rajoutée a posteriori dans l'étude compte tenu des résultats obtenus dans les alcanes et les aromatiques. Cette classe de solvant possède une structure générique intermédiaire entre un alcane et un solvant aromatique, il est alors intéressant d'étudier l'effet de la longueur de chaîne (-R) sur les


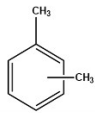

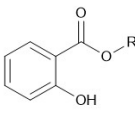
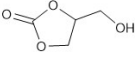
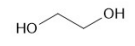
Solvent class	solvent	Generic structure	Bp (°C)	δ_d (MPa ^{0.5})	δ_p (MPa ^{0.5})	δ_h (MPa ^{0.5})
n-alkanes	Decane	C_nH_{2n+2} n = 10 - 16	174	15.7	0	0
	Dodecane		216	16	0	0
	Tetradecane		253	16.2	0	0
	Hexadecane		287	16.3	0	0
Alkylbenzenes (linear)	Dodecylbenzene		290	16.7	1.1	1.8
	Decylbenzene		298	16.8	1.4	2.1
	Octylbenzene		282	16.9	1.4	2.1
	Hexylbenzene		264	16.9	1.4	2.1
	Pentylbenzene		230	17	1.8	2.3
			226	17.4	1.5	2.3
			205	17.2	1.8	2.5
			183	17.4	0.1	1.1
Aromatic hydrocarbons	o-xylene		144	17.8	1	3.1
	m-xylene		139	18.4	2.6	2.3
	Mesitylene		165	18	0.6	0.6
Acetates	Hexyl acetate		172	15.8	2.9	5.9
	Octyl acetate		211	15.8	2.9	5.1
	Decyl acetate		272	16.1	3.1	4
	Benzyl acetate		214	1.3	5.7	6
Salicylates	Methyl salicylate		220	18.1	8	13.9
	Ethyl salicylate		232	18.2	8.1	9.3
	Benzyl salicylate		318	19.1	8.2	11
Carbonate Diol	Glycerol carbonate		137	17.9	25.5	17.4
	Ethylene glycol			197	17	11

FIGURE 4.1 – Présentation des solvants de l'étude. Les points d'ébullition (Bp) ainsi que les paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h) sont issus de la base de données du logiciel HSPiP.

propriétés des organogels correspondants. Comme le Gelator C18' est composé d'une partie diamide sensible aux effets donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène, deux familles de solvants protiques ont été sélectionnées. Il s'agit d'une part des acétates, qui sont des solvants purement accepteurs de liaison hydrogène compte tenu de la fonction ester. Dans ces solvants, le Gelator C18' forme des gels turbides. D'autre part, on retrouve les salicylates. Ces solvants sont des β -hydroxy esters, possédant une fonction ester (basicité) et un groupement hydroxyle (acidité). Enfin, la base de données se compose de deux solvants très protiques, le carbonate de glycérol et l'éthylène glycol, dans lesquels le Gelator C18' forme des gels turbides. Ces solvants sont intéressants pour l'étude puisque les gels correspondant possèdent des propriétés sensiblement différentes que ceux formulés dans les autres solvants. Les paramètres de Hansen ont été utilisés pour la rationalisation des effets de solvant. Il est alors possible de représenter les différents solvants de l'étude dans l'espace 3D de Hansen. (figure 4.2)

La suite de ce chapitre présente une étude quasi-systématique des systèmes {solvant / Gelator C18'} dont le but est de comprendre comment le solvant influe sur les pro-

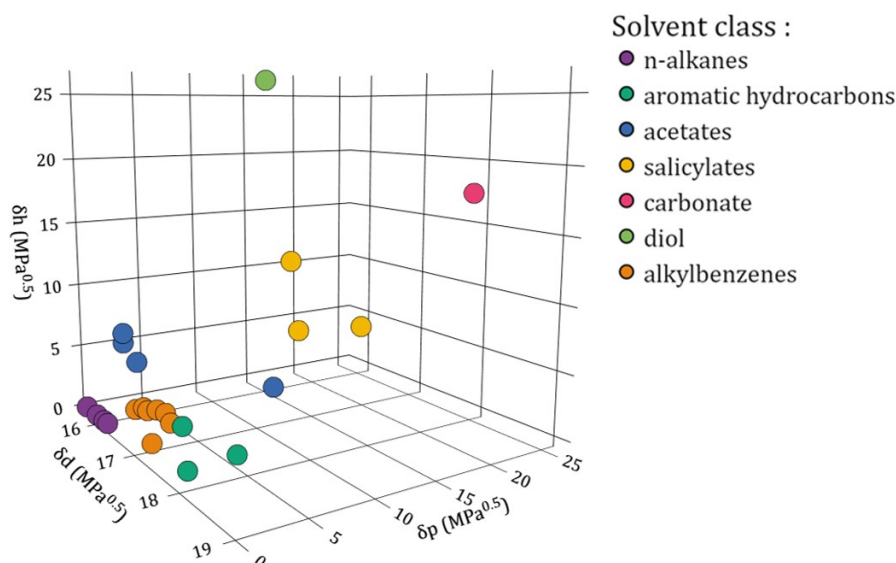


FIGURE 4.2 – Position des solvants de l'étude dans l'espace 3D de Hansen.

propriétés mécaniques, la structure ainsi que le modèle d'auto-association des molécules de Gelator C18'. Les propriétés mécaniques des organogels ont été étudiées par rhéologie. La structure a été étudiée en partie par microscopie optique et surtout par microscopie cryo-électronique à balayage. Les propriétés d'auto-association supramoléculaire ont été investiguées d'une part par spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi que par la détermination des températures de transition de phase, et d'autre part par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS). À la fin du chapitre et à partir des résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation, des hypothèses de relation structure-propriétés mécaniques et des scénarii d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' seront proposés en fonction du type de solvant de l'organogel.

4.2 Étude des propriétés mécaniques des organogels par rhéologie

4.2.1 Viscoélasticité et rupture des organogels en fonction du solvant

4.2.1.1 Viscoélasticité

Le Gelator C18' a été formulé à 2 wt % dans chaque solvant de l'étude, selon le protocole de formulation présenté dans le Chapitre 2. Afin de caractériser les propriétés de viscoélasticité des matériaux, les cinétiques de gélification des différents gels ont été déterminées en suivant le protocole de rhéologie à contrôle de force normale présenté dans

le Chapitre 2. Pour illustrer, la figure 4.3 présente pour un gel de chaque classe de solvant les cinétiques de gélification obtenues par rhéologie oscillatoire. La déformation est fixée à 0.03 % avec une fréquence de 1 Hz. Sur chaque graphique, sont tracées les évolutions des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction du temps pendant une trempe thermique fixée à 10°C/min. Avant la gélification ($T > T_{gel}$), le gel est à l'état liquide, les modules sont très faibles. Le début de la gélification est marqué par une augmentation abrupte des modules viscoélastiques avec G' devenant largement supérieur à G'' . À l'approche d'un état stationnaire, les modules viscoélastiques se stabilisent à une valeur plateau marquant la fin de la gélification. Il apparaît alors que les modules G' sont significativement plus élevés que les modules G'' (d'environ une decade) traduisant le caractère élastique prédominant de ces matériaux. La valeur finale du module G' peut être assimilée à la rigidité du gel, et celle-ci peut être comparée pour les différents gels. Il est important de noter que la valeur plateau d'élasticité peut être atteinte à différents temps selon le solvant employé. De plus, les gels étant des systèmes métastables, ceux-ci peuvent présenter un phénomène de synérèse sur des temps plus ou moins longs selon le solvant utilisé, c'est pourquoi la fenêtre d'analyse expérimentale doit être ajustée selon cette échelle de stabilité des gels. Pour rappel, la synérèse est un phénomène de vieillissement au cours duquel le solvant est éjecté du réseau du gel. La synérèse n'a malheureusement pas été étudiée quantitativement au cours de ces travaux cependant il a été observé quelques comportements du Gelator C18' selon la nature du solvant impliqué. À 2 wt%, les gels les plus sensibles à la synérèse sont les gels formulés dans les alcanes linéaires (en particulier le décane et le dodécane) et les solvants aromatiques, celle-ci peut intervenir après environ 2h. Les autres solvants ne montrent (visuellement) pas de synérèse au bout de 2h, et certains sont stables jusqu'à plus de 24h (cas du carbonate de glycérol ou de l'éthylène glycol). Pour chaque organogel, les modules viscoélastiques ont été mesurés sur trois échantillons indépendants, et les valeurs moyennes des modules ont été utilisées pour établir les corrélations dans les prochains paragraphes. (En annexe C.1, les valeurs moyennes des modules ainsi que les écarts-types respectifs sont présentés.)

Afin d'étudier l'effet de la nature du solvant sur les propriétés du gel, les valeurs des modules G' et G'' ont été corrélées avec les différents paramètres de solvant à la fois macroscopiques et microscopiques. Cependant les paramètres de Hansen se sont avérés les plus pertinents pour relier les propriétés viscoélastiques des gels aux effets de solvant. Même si la température de transition de phase (T_{gel}) peut être déterminée à partir des graphiques de cinétiques de gélification, celle-ci n'a pas été choisie comme variable car la rampe de refroidissement à 10°C/min induit une estimation peu précise de cette température. Cependant dans les prochains paragraphes, la température de fonte du gel (T_{melt}) sera estimée selon un protocole adapté, ainsi des corrélations pourront être établies. Les

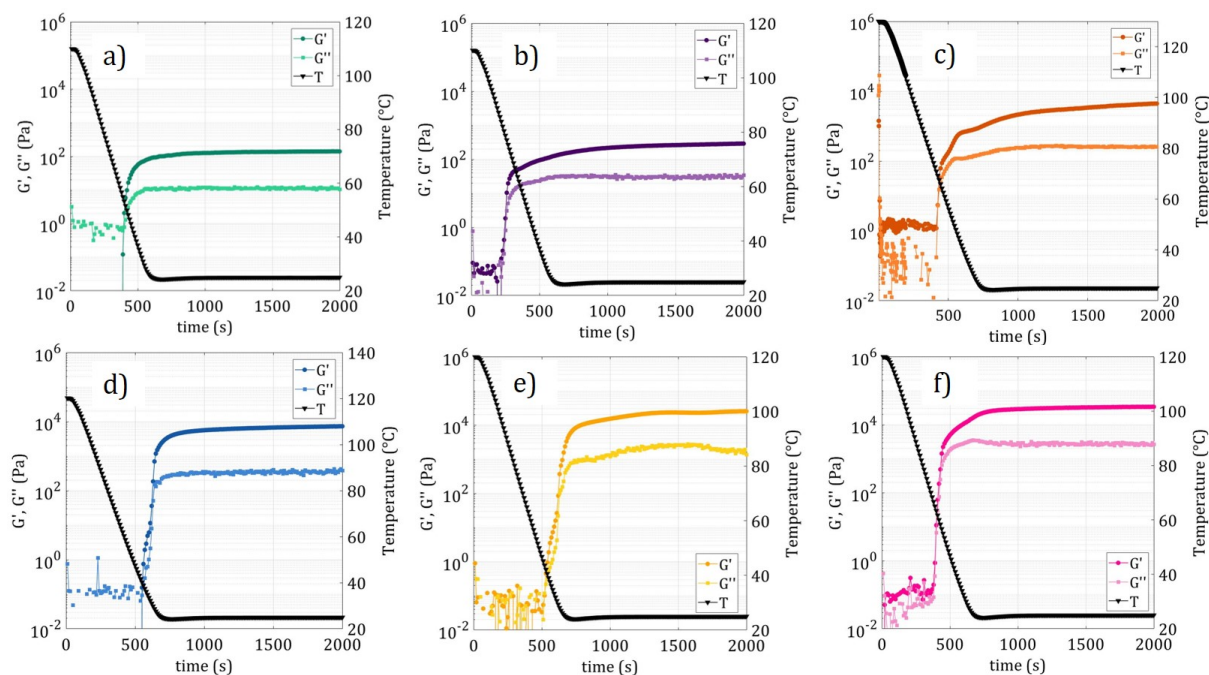


FIGURE 4.3 – Cinétiques de gélification de différents gels mesurées par rhéologie ($\gamma=0.03$ % et $f=1$ Hz). Les modules viscoélastiques (G' et G'') sont tracés en fonction du temps lors d'une trempe thermique ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Le Gelator C18' est formulé à 2 wt% dans a) l'o-xylene, b) le dodecane, c) le dodécylbenzene, d) l'acétate d'octyle, e) le salicylate de méthyle, f) le carbonate de glycérol.

paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h) peuvent être utilisés dans un premier temps afin de réaliser une cartographie des modules viscoélastiques des gels en fonction du type de solvant. La figure suivante (Figure 4.4) présente les évolutions respectives des modules viscoélastiques (G' et G'') des gels obtenus dans les différents solvants en fonction des trois paramètres de Hansen. Il apparaît dans un premier temps, que les modules G' et G'' suivent des évolutions similaires. Plus les solvants sont polaires et protiques et plus les modules viscoélastiques des gels sont élevés. Ce résultat peut sembler contre-intuitif de prime abord. En effet, en supposant une auto-association supramoléculaire du Gelator C18' par le biais de liaisons hydrogène entre les fonctions amides, un solvant polaire et/ou protique pourrait vraisemblablement gêner ces interactions préférentielles, ce qui conduirait in fine à la formation de gels moins rigides (ou l'absence de gels). Les résultats montrent que les gels les moins rigides sont ceux formés dans les solvants peu polaires tels que les alcanes, les aromatiques et les alkylbenzenes (entre 10^2 et 10^3 Pa). Les gels obtenus dans les solvants de la famille des esters (acétates et salicylates) possédant une polarité modérée montrent des modules élastiques G' entre $5 \cdot 10^3$ et 10^4 Pa. Enfin dans les solvants très polaires et protiques (carbonate de glycérol et éthylène glycol), les gels formés montrent une rigidité la plus élevée avec environ $5 \cdot 10^5$ Pa pour le carbonate de

glycérol.

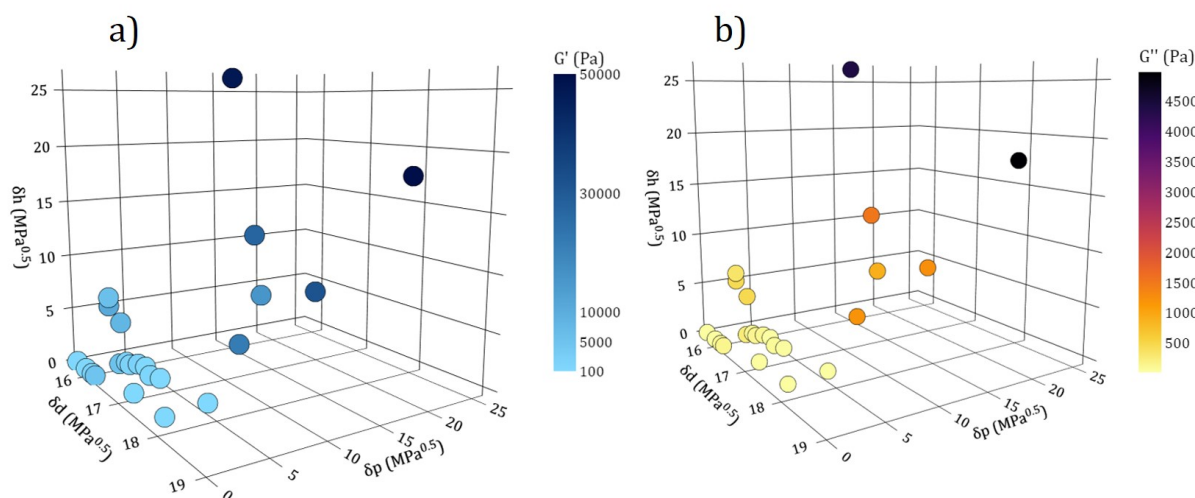


FIGURE 4.4 – Evolutions des modules a) Élastique (G') et b) Visqueux (G'') en fonction des trois paramètres de Hansen. L'intensité de la barre de couleur indique les valeurs élevées des modules G' et G'' (exprimées en Pa).

Même si l'évolution des modules viscoélastiques peut être expliquée par une combinaison de plusieurs contributions de solvants, il peut être intéressant de visualiser l'évolution des modules en fonction de chaque paramètre. La figure 4.5 présente l'évolution des modules élastiques des gels selon la classe de solvant (en couleur) et les paramètres de Hansen élargis (δ_d , δ_p , δ_h , δ_{ha} , δ_{hd}). Selon la classe du solvant considérée, des interactions de natures différentes peuvent intervenir. Pour des solvants protiques et polaires (esters, carbonate et diol), la proticité et la polarité semblent être des paramètres prédominants pour expliquer l'évolution du module G' des gels (Figures 4.5 b), c), d) et e)). Cependant, pour les solvants peu polaires et aprotiques ($\delta_p \simeq 0 \text{ MPa}^{0.5}$ et $\delta_h \simeq 0 \text{ MPa}^{0.5}$), le paramètre dispersif δ_d (Figure 4.5 a)) devient alors pertinent pour expliquer l'évolution du module d'élasticité des gels formulés dans ces solvants. Le module G' semble diminuer avec l'augmentation du paramètre δ_d .

L'explication des résultats observés sur l'évolution du module élastique G' des organogels en fonction des paramètres de solvant n'est pas triviale. Des analyses complémentaires sont nécessaires afin d'obtenir plus d'indices sur le comportement de ces organogels. L'annexe C.2 présente les corrélations entre le module visqueux G'' des organogels et les paramètres de Hansen où des tendances identiques sont observées.

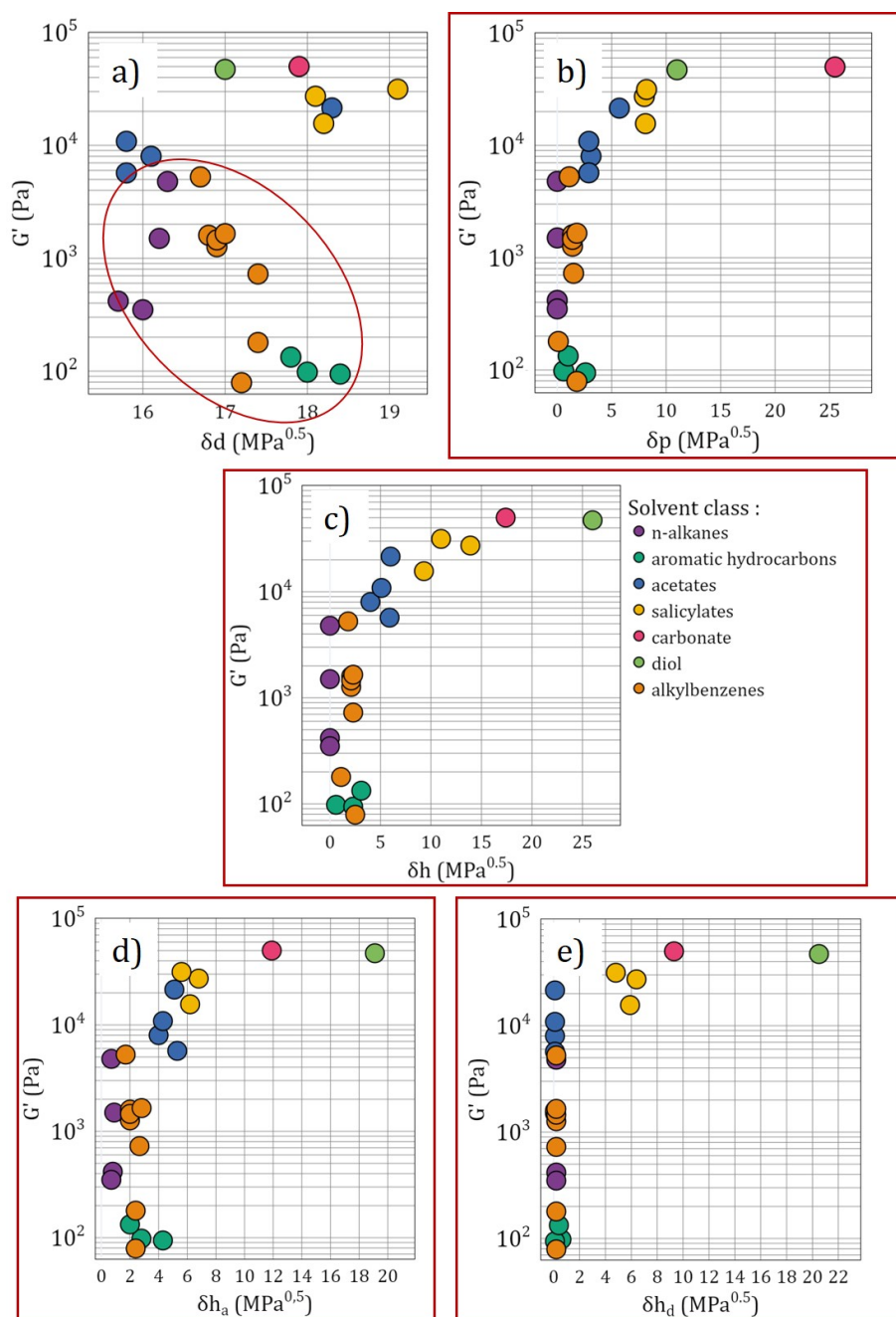


FIGURE 4.5 – Evolution du module élastique (G' en Pa) des gels en fonction de la classe de solvant (en couleur) et des paramètres de Hansen (exprimés en $\text{MPa}^{0.5}$). En a) G' vs. δ_d , b) G' vs. δ_p , c) G' vs. δ_h , d) G' vs. δ_{ha} et e) G' vs. δ_{hd} . Les graphiques encadrés en rouge sont ceux montrant une corrélation directe entre le paramètre de Hansen et le module élastique.

4.2.1.2 Domaine linéaire et rupture des organogels

Le domaine linéaire d'un matériau désigne la gamme de contraintes ou de déformations que le matériau peut supporter sans que sa structure interne ne soit altérée. Le

domaine linéaire des organogels de cette étude a été déterminé en suivant la séquence de mesure présentée dans le Chapitre 2. Des valeurs croissantes de déformation sont imposées sur le matériau gélifié et les modules viscoélastiques (G' , G'') sont mesurés. Dans la zone linéaire du matériau, les modules viscoélastiques sont indépendants de la déformation (zone plateau). À une valeur critique de déformation (γ_c), les modules commencent à chuter significativement, traduisant une déformation plastique irréversible du matériau (on parlera d'élastoplasticité). Il est alors intéressant de comparer la taille du domaine linéaire de chaque organogel en fonction du type de solvant. En effet, la nature du solvant conditionne les interactions responsables de la formation du gel et de sa structure. À titre d'illustration, la figure suivante (Figure 4.6) présente les courbes des modules viscoélastiques en fonction de la déformation imposée (à une fréquence fixée à 1 Hz) pour six gels, chacun appartenant à une classe de solvant différente. Ces courbes permettent d'une part de déterminer la valeur de la déformation critique (γ_c) marquant la fin du domaine linéaire et d'autre part on peut s'intéresser au mode de rupture de ces matériaux à des valeurs de déformations supérieures à la déformation critique. Les lignes en pointillées représentent le comportement asymptotique du module G' aux faibles déformations et aux déformations élevées. Dans ce dernier cas, la pente indiquée en $-3/2$ est caractéristique d'un matériau élastoplastique parfait. [216].

Solvants à proticité faible : Alcanes, Alkylbenzenes, Aromatiques

Pour les solvants peu polaires tels que l'o-xylene, le dodécane et le dodécylbenzene (a, b et c), les gels formés présentent des domaines linéaires élevés, avec des contraintes critiques γ_c comprises entre 1 et 10^2 %. Au delà du domaine linéaire, il est intéressant de remarquer pour le cas de l'o-xylene et du dodécane, que ces gels montrent un profil de déformation ductile similaire aux matériaux élastoplastiques parfaits. D'un point de vue macroscopique, ces gels semblent très déformables et étirables, comme le montrent les photos.

Solvants à proticité moyenne : Acétates et Salicylates

En augmentant la polarité et la proticité du solvant, les gels formulés dans l'acétate d'octyle (d) et le salicylate de méthyle (e) montrent un profil de déformation différent des cas précédents. En effet, les domaines linéaires des gels sont réduits et pour ces matériaux la déformation critique est caractérisée par une chute abrupte du module G' , signature d'une fracturation, témoignant de leur grande fragilité. L'aspect visuel de ces gels corrobore ces observations puisque ceux-ci se brisent facilement en morceaux.

Solvants à proticité élevée : carbonate de glycérol et éthylène glycol

Enfin pour les solvants très polaires/protiques tels que le carbonate de glycérol (f), le profil de déformation du gel correspondant est purement ductile (transition douce du module G' en fonction de la déformation) et la zone linéaire du matériau est alors très réduite ($\gamma_c \simeq 10^{-1} \%$). Comme le montre la photo du gel de carbonate de glycérol, ce matériau a la texture d'une pâte et peut être facilement prélevé à la spatule. Des résultats similaires sont observés avec l'éthylène glycol.

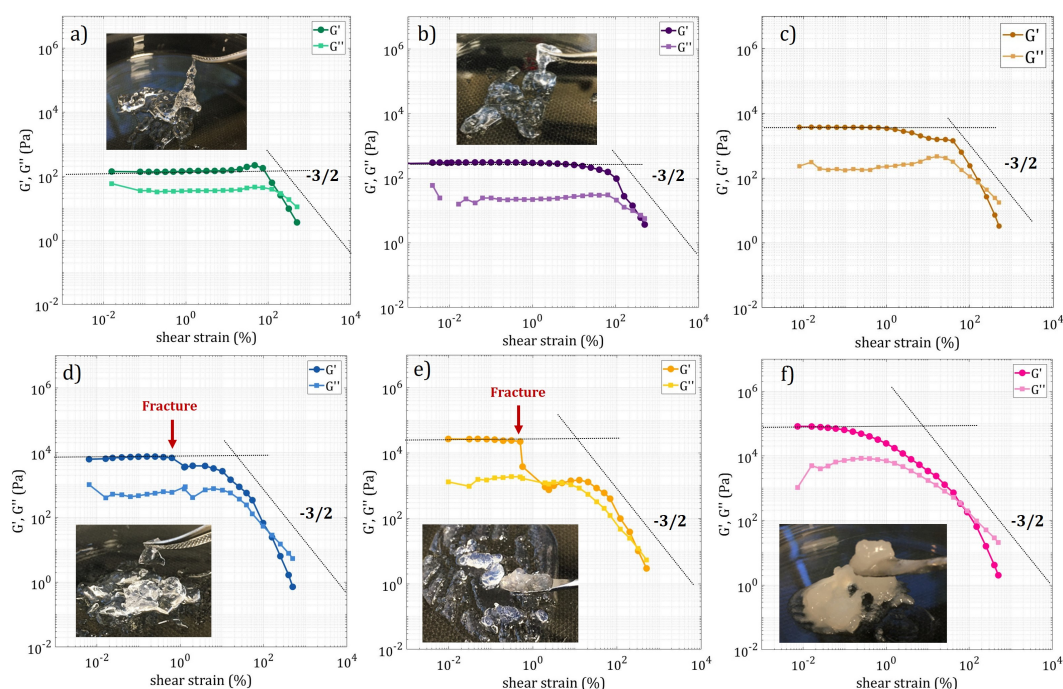


FIGURE 4.6 – Détermination du domaine linéaire d'organogels formulés dans les solvants suivants : a) o-xylène, b) Dodécane, c) Dodécylbenzène, d) Acétate d'octyle, e) Salicylate de méthyle et f) Carbonate de glycérol. Les photos représentent l'aspect des gels correspondants à l'échelle macroscopique.

Une corrélation entre le module élastique de ces gels (G') et l'étendue de leurs domaines linéaires (γ_c) a été observée (Figure 4.7). La tendance montre que les organogels possédant des modules élastiques élevés sont moins résistants à la déformation. À l'inverse, les organogels les moins élastiques (formulés dans les solvants apolaires par exemple) montrent des domaines linéaires très élevés, ces gels sont alors très déformables.

L'analyse du comportement rhéologique des organogels montre que le solvant a un rôle non négligeable sur les propriétés mécaniques des matériaux. En effet, en fonction de la polarité et de la proticité du solvant mis en jeu, les organogels présentent des caractéristiques sensiblement différentes. Une analyse complète de la structure des organogels est

alors nécessaire afin de comprendre ces différences de propriétés mécaniques.

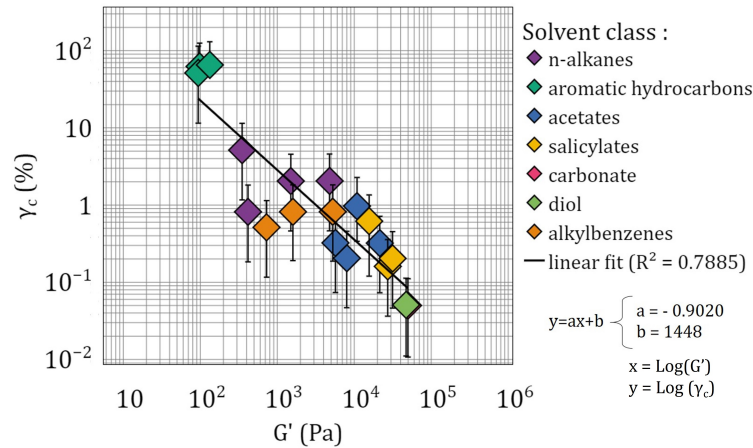


FIGURE 4.7 – Corrélation entre le module élastique des organogels (G') et leur déformation critique γ_c . Modélisation linéaire de la tendance.

4.2.2 Effet de la concentration en Gelator C18' sur la viscoélasticité des organogels

4.2.2.1 Effet de la concentration en Gelator C18' : Élasticité des organogels

En perspective de ce travail de thèse, la dépendance en concentration de Gelator C18' sur les propriétés rhéologiques des organogels a été étudiée de manière non exhaustive dans certains solvants: les alcanes (décane, dodécane, tétradécane, hexadécane), l'*o*-xylene, l'acétate d'octyle et le carbonate de glycérol. Dans un premier temps, une corrélation a été déterminée entre le module élastique G' des organogels et la concentration en Gelator. Les résultats sont présentés sur la figure 4.8. Les concentrations choisies pour l'étude sont systématiquement supérieures aux concentrations minimales de gélification propres à chaque système {Gelator C18' / Solvant} (déterminées qualitativement pour chaque système). Il est important de mentionner que cette étude n'a pas pu être totalement aboutie et la reproductibilité des points expérimentaux doit être vérifiée. Néanmoins il est intéressant de remarquer une dépendance similaire du module élastique des organogels avec la concentration en Gelator C18' quel que soit la nature du solvant mis en jeu. En effet, le module élastique G' semble suivre une loi puissance de la forme $G' \propto c^\alpha$ (avec c la concentration massique en Gelator C18'). Le tableau 4.1 présente les valeurs de l'exposant α pour chaque système déterminé par un modèle de régression polynomiale. Le coefficient de détermination R^2 y est également affiché pour évaluer la justesse du modèle. Quel que soit la nature des solvants considérés, les coefficients α sont proches de 2. On retrouve ce

résultat dans la littérature des organogels, où la plupart montrent cette même corrélation en puissance 2. [87, 217–219] Il existe plusieurs modèles pour expliquer cette dépendance du module élastique vis à vis de la concentration, ceux-ci dérivent essentiellement de la théorie des polymères enchevêtrés [220]. Par exemple, le modèle développé par Jones et Marqués [221] décrit et modélise la réponse élastique d'un réseau de longues chaînes rigides de polymères, en fonction de la concentration en polymère et de la dimension fractale des chaînes. Pour des chaînes de polymères rigides de dimension fractale égale à 1, on retrouve la dépendance de la concentration en puissance 2. On peut alors faire l'hypothèse que les organogels de Gelator C18' soient constitués de longues fibrilles plus ou moins rigides et enchevêtrées afin de former un réseau tridimensionnel. La caractérisation structurale de ces matériaux sera alors primordiale afin de discuter de cette hypothèse.

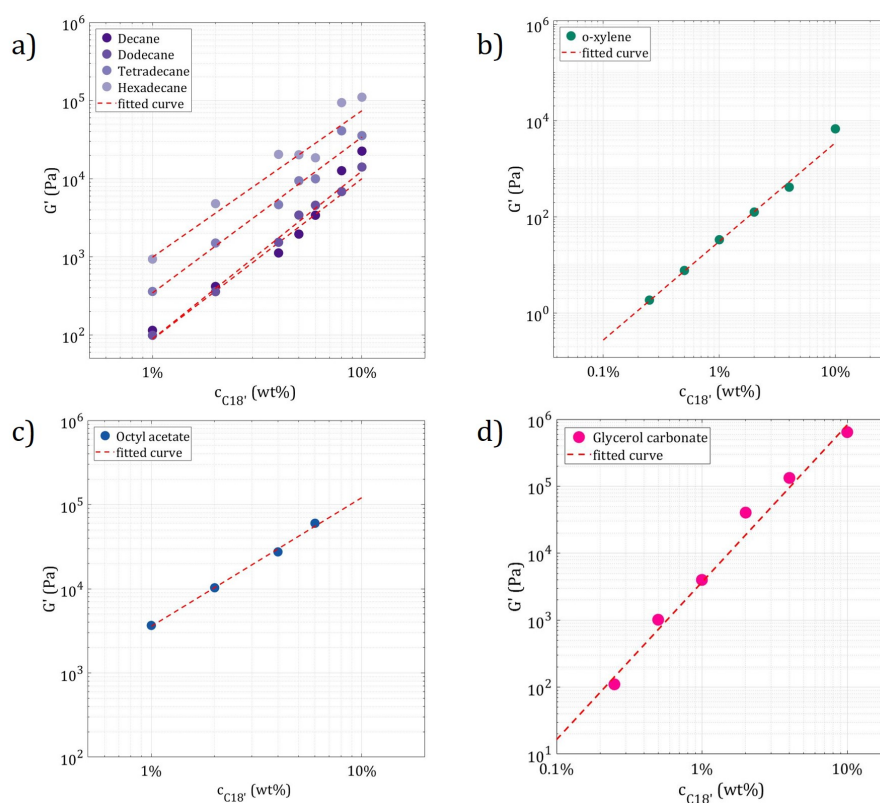


FIGURE 4.8 – Corrélation entre le module élastique des organogels (G' en Pa) et la concentration effective en Gelator C18' (en wt %) dans les solvants suivants : a) alcanes linéaires, b) o-xylène, c) acétate d'octyle, d) carbonate de glycérol.

4.2.2.2 Effet de la concentration en Gelator C18' : Domaine linéaire des organogels

Les domaines linéaires des organogels ont également été déterminés en fonction de la concentration en Gelator C18', afin d'étudier l'impact de la concentration en Gelator

Solvant	Modèle $G' \propto c^\alpha$	
	α	R^2
Hexadécane	1.875	0.8450
Tetradécane	1.995	0.9369
Dodécane	2.149	0.9790
Décane	2.057	0.8374
o-xylène	2.049	0.9262
Octyl acétate	1.528	0.9927
Glycérol carbonate	2.349	0.8627

TABLE 4.1 – Détermination des paramètres de la loi puissance modélisée par $G' \propto c^\alpha$.

sur le profil de déformation des gels et notamment leur caractère fragile/ductile. La figure suivante présente pour quatre solvants différents (l'hexadécane, l'o-xylène, l'acétate d'octyle et le carbonate de glycérol), le domaine linéaire des organogels correspondants à différentes concentrations. Pour plus de clarté, le module élastique en ordonnées a été normalisé par la valeur plateau G'_0 obtenue aux faibles déformations. Quelque soit la nature du solvant, l'augmentation de la concentration en Gelator C18' semble avoir un effet négatif sur l'étendue du domaine linéaire, les valeurs critiques de déformation sont plus faibles. Les profils de déformation gardent néanmoins la même allure quelque soit la concentration en Gelator C18', par exemple les gels d'hexadécane (a) montrent une rupture fragile et les gels de carbonate de glycérol (c) sont ductiles. Un comportement intéressant est à noter pour les gels d'o-xylène (b) à faible concentration (1 wt % et 2 wt %), qui présentent une augmentation significative de leurs modules élastiques juste avant la rupture. Ce phénomène a été observé dans divers matériaux tels que des suspensions de bentonites et de noir de carbone [222], et peut être dû à un réarrangement de la structure sous déformation ce qui occasionne une rigidification (*strain-hardening*). Malheureusement ce phénomène n'a pas pu être étudié en détails lors de ces travaux.

4.3 Étude de la structure microscopique des organogels

L'étude de la structure microscopique des organogels est complexe, pour plusieurs raisons comme mentionné dans le Chapitre 2. Pour obtenir une caractérisation rapide des matériaux, la microscopie optique à lumière polarisée et à contraste de phase a été employée. Il est ainsi aisé d'évaluer le caractère biréfringent des gels, et leur structure mésoscopique. Malheureusement, cette technique s'est avérée très limitée, puisque l'observation à plus grand grossissement occasionne des problèmes de netteté des objets. De

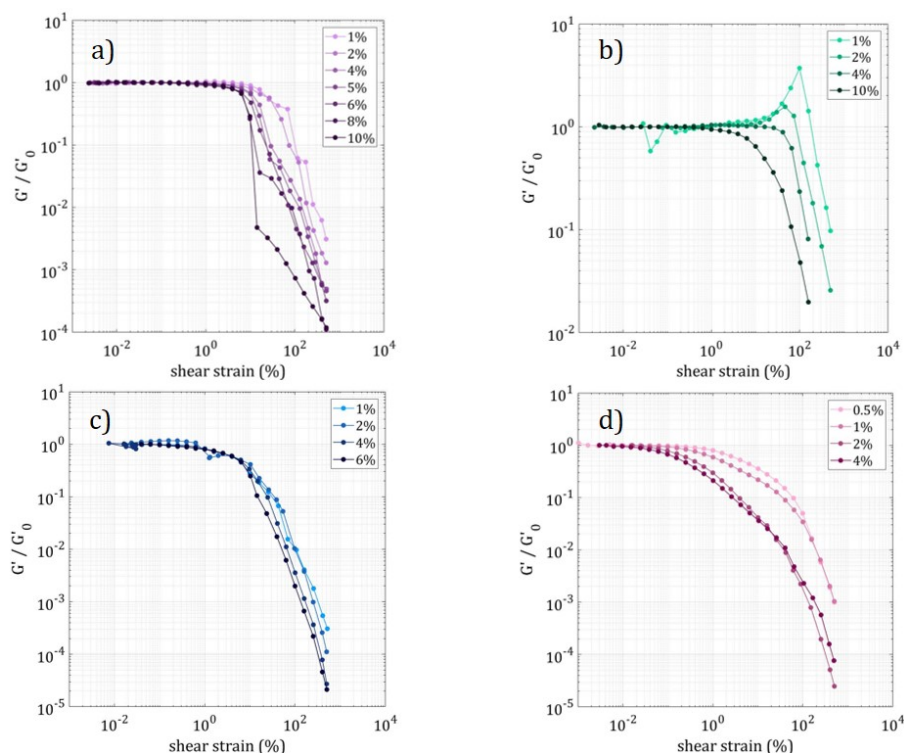


FIGURE 4.9 – Evolution des domaines linéaires des organogels à différentes concentrations en Gelator C18' (en wt %) dans les solvants suivants : a) Hexadécane, b) o-xylène, c) Acétate d'octyle, d) Carbonate de glycérol ($f=1$ Hz). En ordonnées, est représenté le module élastique G' normalisé par la valeur G'_0 obtenue à faible déformation.

plus, il est le plus souvent nécessaire d'étudier des gels concentrés afin d'observer les objets le constituant. C'est pourquoi une seconde technique a été utilisée en complément (ou en substitution), la cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-MEB). Cette méthode permet l'observation de structures dans leur état le plus natif possible grâce à l'étape de cryogénération. Cependant, cette méthode très délicate n'est pas applicable pour tous les solvants. Dans les prochains paragraphes, seront présentés en fonction de la nature du solvant, quelques structures des organogels issus du Gelator C18' qui ont pu être analysés. Les études de microscopie ont été réalisées sur des organogels formulés en suivant le protocole décrit dans le Chapitre 2, et lors d'un refroidissement non contrôlé (par convection de l'air). La vitesse de refroidissement appliquée lors de la trempe thermique a une importance sur la cinétique de croissance des fibrilles et ainsi sur les propriétés rhéologiques finales des organogels [62, 223–225]. Malheureusement, l'effet de la vitesse de refroidissement sur la structure microscopique des gels n'a pas pu être étudiée dans le cadre de ce manuscrit.

4.3.1 Organogels dans l'o-xylène

L'o-xylène a été choisi afin de représenter la catégorie des solvants aromatiques. Les organogels de C18' ont la particularité d'être des gels très déformables et collants. L'analyse en microscopie à lumière polarisée (Figure 4.10 a.) montre que ce sont des matériaux biréfringents, constitués de blobs d'environ 0.5 mm de diamètre. La photo b) de la figure 4.10 prise au même endroit mais en microscopie à contraste de phase permet de discerner l'interface entre l'air et le gel ainsi que le contour de ces blobs, cependant il est difficile d'observer distinctement des fibrilles que l'on suppose être à l'intérieur de ces blobs. L'analyse en cryo-MEB (Figure 4.10 c. à e.), s'avère plus prometteuse puisque l'organogel dans l'o-xylene montre un réseau interconnecté de fibrilles relativement flexibles formant alors une organisation à grande distance. La structure est constituée de cellules constituant un arrangement en nid d'abeille. Les bords de ces cellules sont sans doute constitués de fagots de fibrilles agglomérés avec une partie de solvant non sublimé. Le matériau étant très sensible au faisceau d'électrons, la nature de ces cellules n'a pas pu être étudiée plus en détails. À l'intérieur de ces cellules, un réseau de fibrilles de diamètres compris entre 30 et 70 nm remplissent les cellules. Le tableau présent à la figure 4.18 récapitule pour l'ensemble des organogels analysés, la mesure de diamètres des objets. Il est important de noter que les mesures de tailles sont données à titre indicatif puisque la sublimation n'est pas un processus total et homogène sur tout l'échantillon. En effet, celle-ci s'opère sur quelques micromètres de la surface de l'échantillon, il est alors possible que des restes de solvant soit malgré tout présents. De plus, il est très commun d'observer des artefacts lors de la mesure en cryo-MEB. La préparation de l'échantillon et en particulier l'étape de cryogénéisation est cruciale pour éviter leur apparition. La cristallisation du solvant peut mener à des artefacts comme le montrent les travaux de Efthymiou *et al.* [226], qui ont étudié des gels de biopolymères dans l'eau. La cristallisation de l'eau sous forme de glace a conduit à l'apparition d'une structure alvéolaire dans l'échantillon lorsque l'eau est éliminée par sublimation (les fibres de polymères sont poussées à l'extérieur pendant la cristallisation de l'eau). La structure du gel d'o-xylène est légèrement différente puisque des fibrilles sont malgré tout présentes dans les cellules observées. Même si le maximum de précautions a été pris afin d'éviter une cristallisation du solvant (utilisation de l'azote pâteux, analyse systématique du solvant seul), la présence possible d'artefacts n'est pas à négliger.

4.3.2 Organogels dans le dodécane

L'étude microscopique des organogels formulés dans les alcanes linéaires a été faite sur le dodécane. La figure suivante (Figure 4.11) présente les différentes observations de

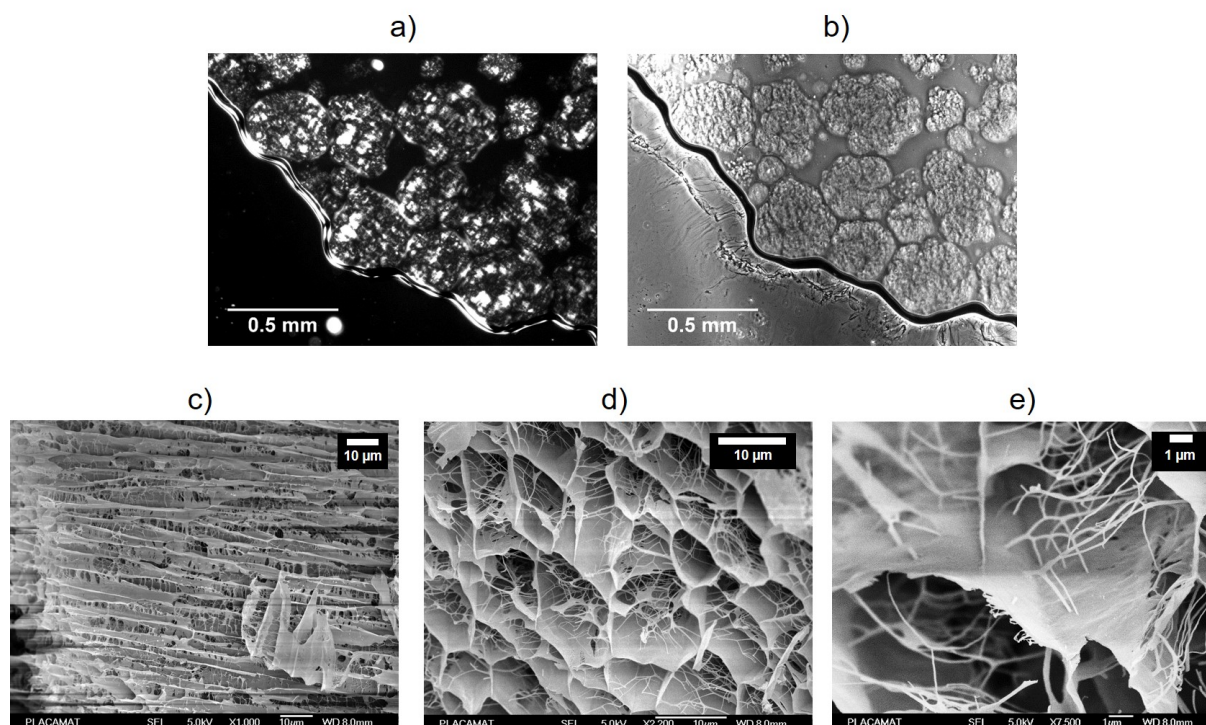


FIGURE 4.10 – Observation au microscope de gels de Gelator C18' formulés dans l'oxyène. En a) Gel à 10 wt% observé en microscope à lumière polarisée. En b) Même gel observé au même endroit que la figure a) en microscopie à contraste de phase. De c) à e) Gel à 2 wt% observé en cryo-MEB.

gels de dodécane. La photo en microscopie optique à lumière polarisée (Figure 4.11 a.) montre une sorte de texture rayée (voile) indiquant que le gel est composé de longues fibrilles. Ce résultat est conforté par l'observation en microscopie à contraste de phase (Figure 4.11 b.) où les fibrilles sont plus visibles. L'analyse en cryo-MEB (Figure 4.11 c. et d.) met en évidence une structure striée présente à longue distance. L'espacement entre chaque strie est d'environ 1 μm et les fibrilles de gel font la jonction entre chaque strie. Lorsque l'échantillon est mieux sublimé (Figure 4.11 e.), il est possible de mieux distinguer ce réseau de fibrilles. Celles-ci possèdent un diamètre d'environ 40 nm et semblent interconnectées grâce à des zones de jonction.

4.3.3 Organogels dans le phényldécane

La famille de solvants des alkylbenzenes ayant été choisie à un stade avancée de l'étude, il n'a malheureusement pas été possible d'effectuer l'ensemble des caractérisations physico-chimiques sur les gels issus de cette famille de solvants. Une observation au cryo-MEB d'un gel de phényldécane a malgré tout pu être conduite (Figure 4.12). La structure de ce

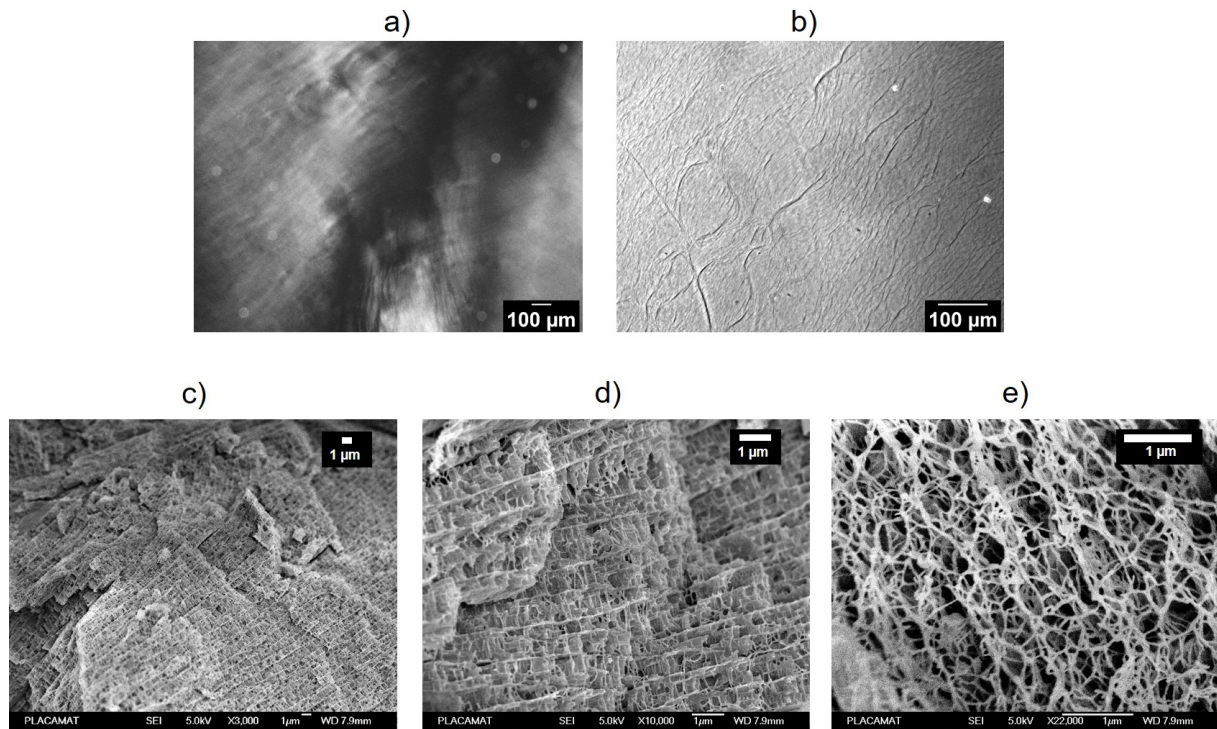


FIGURE 4.11 – Observation au microscope de gels de Gelator C18' formulés dans le dodécane. En a) Gel à 4 wt% observé en microscope à lumière polarisée. En b) Gel à 4 wt% observé en microscopie à contraste de phase. De c) à e) Gel à 2 wt% observé en cryo-MEB.

gel est sensiblement différente des précédentes obtenues dans le dodécane et l'o-xylène. Le gel se compose d'un réseau de fibrilles relativement fines (d'un diamètre moyen d'environ 30-40 nm) et enchevêtrées en petites pelotes comme le montre la photo c).

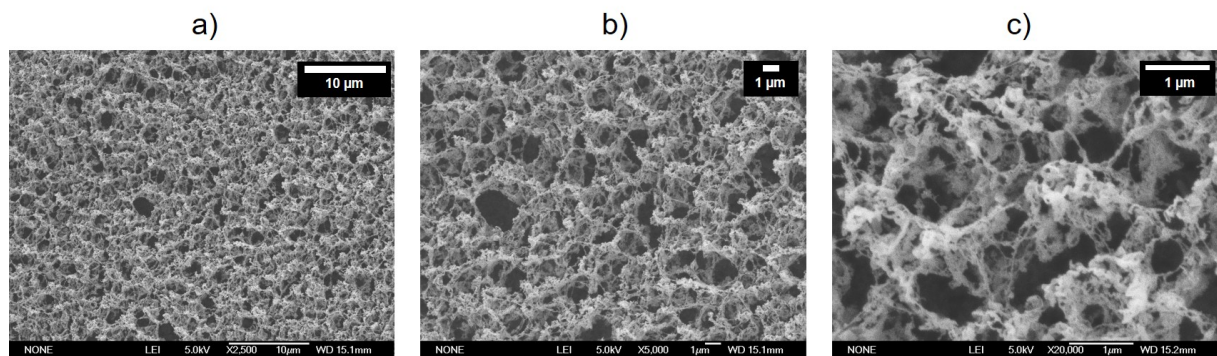


FIGURE 4.12 – Observations au cryo-MEB d'un gel formulé à 2 wt% dans le phényldécane.

4.3.4 Organogels dans les acétates et les salicylates

En s'intéressant aux solvants plus polaires que les précédents tels que les acétates et les salicylates, des structures différentes sont obtenues. Les figures suivantes (Figures 4.13, 4.14 et 4.15) présentent les structures des organogels obtenus respectivement dans l'acétate d'octyle, le salicylate de méthyle et le salicylate d'éthyle. Pour ces trois solvants, les images en microscopie optique à contraste de phase (Figures 4.13 a., 4.14 a. et 4.15a.) semblent montrer des agglomérats de fibrilles dont il est difficile de cerner les bords. En revanche, en cryo-MEB la structure de ces gels a pu être révélée. Ces trois gels sont constitués d'un réseau de fibrilles enchevêtrées, sans montrer de motif de répétition particulier (Figures 4.13 b-d, 4.14 b-d. et 4.15b-d). Selon les trois solvants, il est néanmoins possible de distinguer des différences lors de la mesure des diamètres de ces fibrilles. Pour l'acétate d'octyle, ce sont des fibrilles de diamètre apparent d'environ 70-80 nm. En revanche pour les salicylates, les fibrilles sont relativement plus épaisses. Il est intéressant de noter que pour le salicylate de méthyle il existe deux populations de fibrilles (Figure 4.14 d.), la première est composée de fibrilles à l'apparence rigide avec un diamètre d'environ 200 nm. La seconde population réunit des fibrilles relativement fines d'un diamètre d'environ 75 nm, à l'allure flexible. Quant à au salicylate d'éthyle, les fibrilles enchevêtrées ont un diamètre apparent d'environ 280 nm.

4.3.5 Organogels dans l'éthylène glycol et le carbonate de glycérol

Dans cette classe de solvants très polaires et protiques, le comportement du Gelator C18' montre des différences significatives avec celui obtenu dans les précédents solvants (Figures 4.16, 4.17). L'aspect macroscopique des gels dans ces solvants s'apparente à une pâte turbide. L'analyse en microscopie optique d'un gel de carbonate de glycérol (Figure 4.16 a. et b.) montre que le gel est constitué de plaquettes rigides relativement courtes. Il est possible de discerner de manière plus précise ces plaquettes en étudiant un gel à plus basse concentration de Gelator C18' (Figure 4.16 a. et b.). En cryo-MEB, le même type d'objet est visualisé. (Figures 4.16 c-e., 4.17 a-c.) Les plaquettes ont un aspect rigide et sont de longueur évaluée entre 10 et 20 μm , et de diamètre d'environ 1 μm . Le réseau de gel semble être ici formé par la percolation de ces objets. En effectuant des sublimations successives, il a été constaté que la première couche de matériau pouvait être facilement éliminée en même temps que le solvant, ce qui suppose que les connexions entre les plaquettes sont relativement faibles. Ainsi, il n'a pas été possible de sonder plus profondément la structure du matériau ainsi que son organisation à plus grande échelle. Il est intéressant de remarquer que les plaquettes formées dans le carbonate de

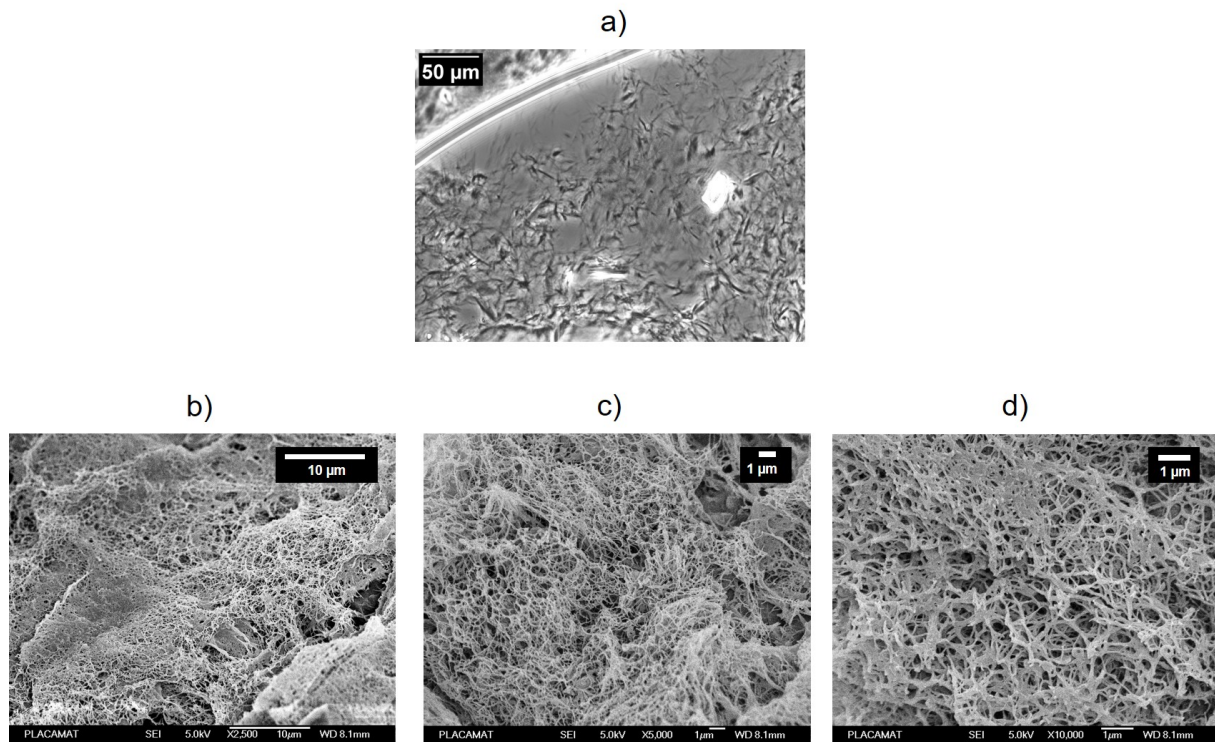


FIGURE 4.13 – Observations en microscopie de gels formulés dans l’acétate d’octyle. En a) Gel à 4 wt% observé en microscopie optique à contraste de phase. De b) à d) Gel à 2 wt% observé par cryo-MEB.

glycérol montrent des gouttelettes à leur surface. Cela serait vraisemblablement dû à un effet de mouillage du carbonate de glycérol formant alors des gouttelettes sur la surface des plaquettes constituées de Gelator C18’ lors de la sublimation. Cette hypothèse n’a malheureusement pas pu être étudiée en détail.

L’analyse en microscopie cryo-électronique des organogels a montré une zoologie de morphologies et de structures en fonction de la nature du solvant impliqué. Dans les prochains paragraphes, une étude plus poussée du mécanisme d’auto-assemblage supra-moléculaire des Gelators C18’ sera proposée.

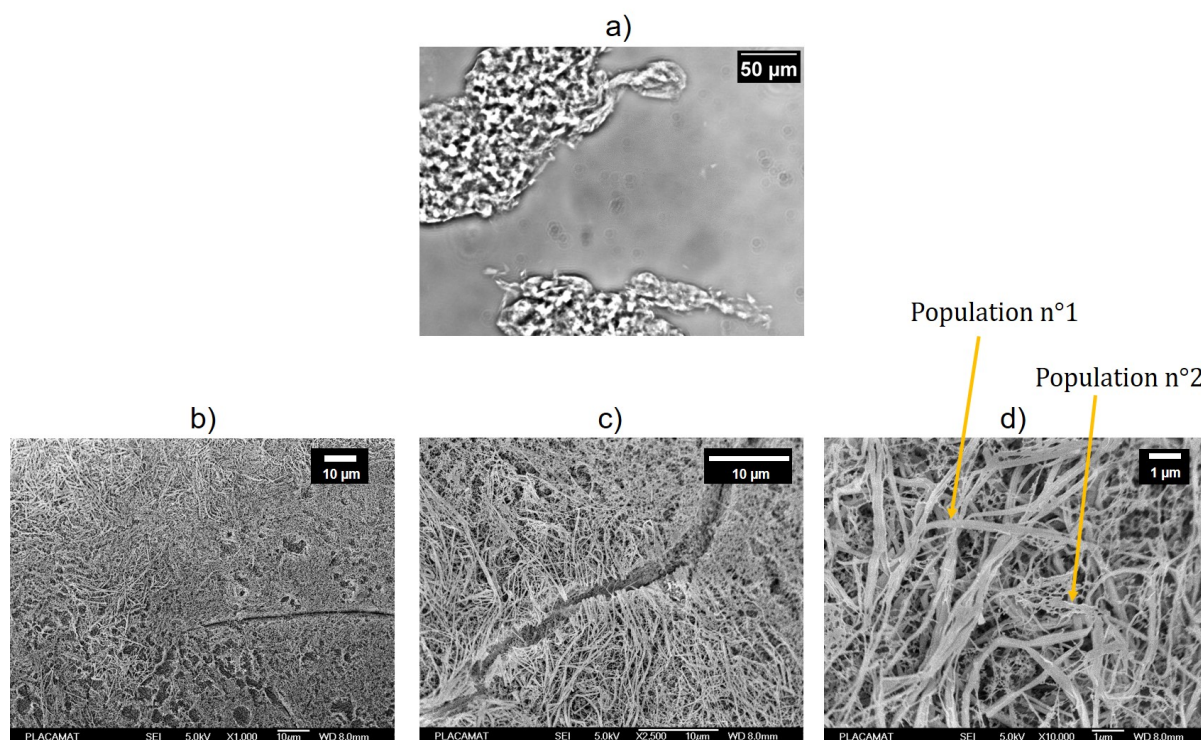


FIGURE 4.14 – Observations en microscopie de gels formulés dans le salicylate de méthyle. En a) Gel à 4 wt% observé en microscopie optique à contraste de phase. De b) à d) Gel à 2 wt% observé par cryo-MEB.

4.4 Assemblage supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du type de solvant

Cette partie s'intéresse à l'étude de l'assemblage supramoléculaire du Gelator C18' grâce à différentes caractérisations directes ou indirectes. La cristallinité des organogels a été déterminée par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), les interactions intermoléculaires par liaisons hydrogène entre les molécules de gelator ont été étudiées par spectroscopie FTIR. Enfin, la température de transition de phase gel-sol (T_{melt}) déterminée par rhéologie peut donner des indices sur la nature et l'intensité des forces mises en jeu dans le maintien de l'intégrité du gel. Les prochains paragraphes présentent les résultats de ces analyses sur les gels formulés dans les différentes classes de solvants.

4.4.1 Etude de la cristallinité : Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffusion des rayons X permet de sonder la structure des objets à l'échelle moléculaire (cf. Chapitre 2). Si la structure est cristalline, le diffractogramme présentera

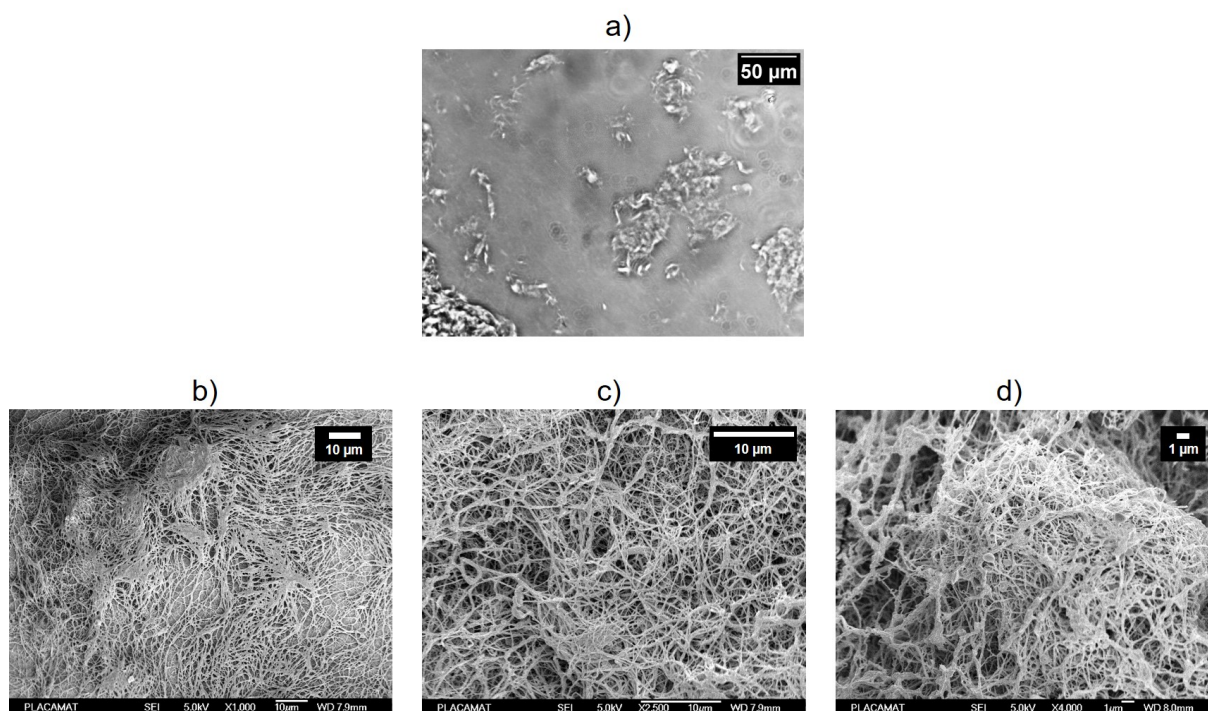


FIGURE 4.15 – Observations en microscopie de gels formulés dans le salicylate d'éthyle. En a) Gel à 4 wt% observé en microscopie optique à contraste de phase. De b) à d) Gel à 2 wt% observé par cryo-MEB.

alors une distribution discrète de pics de Bragg. À l'inverse, dans le cas d'une structure amorphe, le diffractogramme ne montrera aucun pic de diffraction. De nombreux travaux [20, 38, 39, 78, 107] font état de l'utilisation du WAXS afin de sonder la structure cristalline des organogels et si elle existe, déterminer la nature de la phase cristalline. Dans le cadre de ce manuscrit, les organogels formulés dans les différentes classes de solvant ont été étudiés en WAXS et leurs diffractogrammes ont été comparés à celui obtenu pour la poudre de Gelator C18'.

4.4.1.1 Effet de la concentration en Gelator C18'

Avant de procéder à l'étude systématique des différents organogels en WAXS, une étude sur l'effet de la concentration en Gelator C18' sur les diffractogrammes a été effectuée. Les systèmes choisis sont les organogels formulés respectivement dans l'o-xylène et le carbonate de glycérol, deux solvants où les organogels de Gelator C18' présentent des différences notables de comportement. La figure 4.19 présente les résultats obtenus pour différentes concentrations en Gelator C18' dans ces deux solvants. Tout d'abord il est intéressant de noter que les organogels formés dans ces deux solvants, ont des diffractogrammes très différents. Les gels de carbonate de glycérol montrent des pics de Bragg

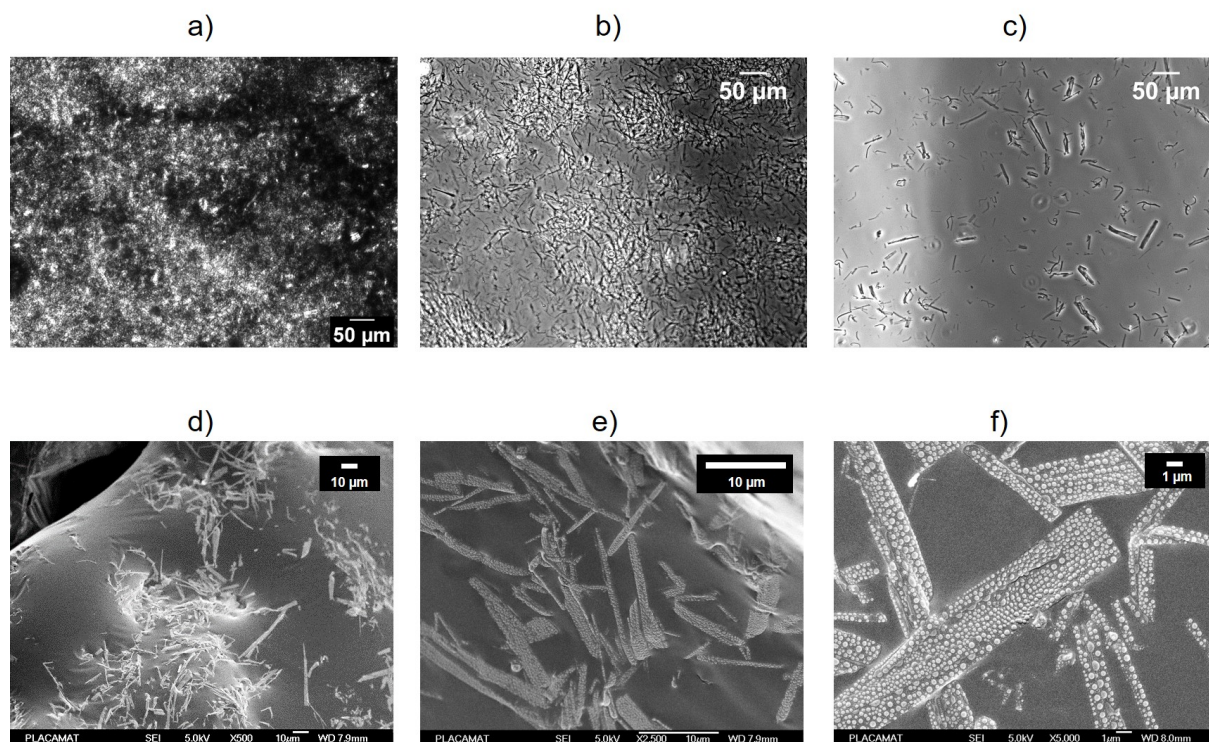


FIGURE 4.16 – Observations en microscopie de gels formulés dans le carbonate de glycérol. En a) Gel à 4 wt% observé en microscopie optique à lumière polarisée. En b) Gel à 4 wt% observé en microscopie optique à contraste de phase. En c) Gel à 0.5 wt% observé en microscopie optique à contraste de phase. De d) à f) Gel à 2 wt% observé en cryo-MEB.

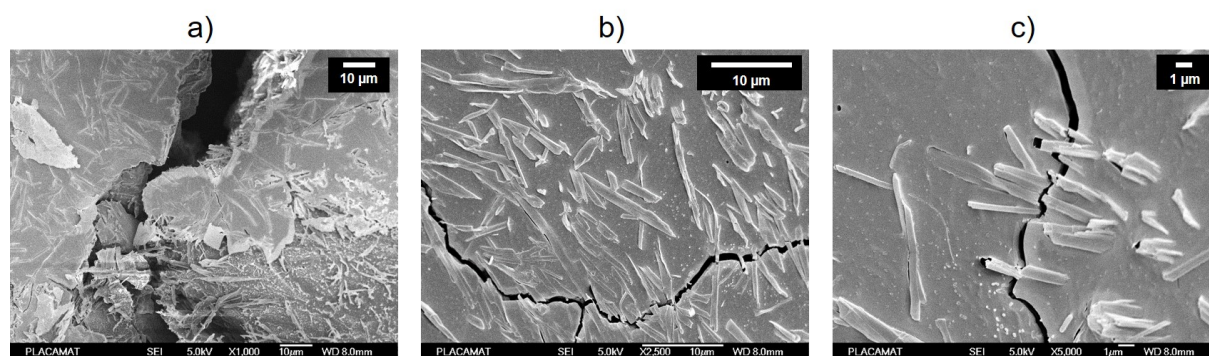


FIGURE 4.17 – Observation en cryo-MEB d'un gel à 2 wt% formulé dans l'éthylene glycol.

avec un espacement entre les pics caractéristique d'une phase lamellaire (Figure 4.19 a.). À l'inverse, les gels d'o-xylene ne montrent aucun pic de diffraction mais une bosse visible aux concentrations les plus élevées (4 wt% et 10 wt%). L'effet de concentration en Gelator C18' est ici intéressant à étudier car les organogels peuvent montrer un polymorphisme (un changement de phase cristalline des objets constituant le gel) en fonction

Solvant	Diamètre moyen (μm)	Ecart-type (μm)
Dodecane	0,0425	0,003
Decylbenzene	0,0278	0,003
o-xylene	0,068	0,006
Octyl acetate	0,075	0,017
Methyl salicylate	0,075 0,196	0,014 0,056
Ethyl salicylate	0,281	0040
Glycérol carbonate	1,0	0,518
Ethylène glycol	0,9	0,356

FIGURE 4.18 – Tableau récapitulatif pour chaque organogel analysé en cryo-MEB, la mesure du diamètre moyen des fibrilles (en μm) ainsi que l'écart-type de la mesure (en μm).

de la concentration en Gelator. Il est alors aisé de vérifier que pour les deux systèmes étudiés, l'augmentation de concentration en Gelator C18' ne change pas l'allure générale du diffractogramme. Pour le carbonate de glycérol, l'espacement entre les pics de Bragg est maintenu quelque soit la concentration. Seule l'intensité des pics est amplifiée lorsque la concentration en Gelator C18' augmente, ce qui est synonyme d'une augmentation du nombre d'objets diffusant sans modification de leur structure cristalline. Concernant les gels d'o-xylene, l'intensité de la bosse observée varie relativement peu entre 4 wt% et 10 wt%. Dans le paragraphe suivant, l'analyse des diffractogrammes des organogels sera effectuée à une concentration de Gelator C18' fixée à 10 wt% afin d'améliorer le ratio signal sur bruit, en supposant que le type de phase cristalline (si elle existe) est maintenu quelque soit la concentration en Gelator C18'.

4.4.1.2 Effet du solvant sur l'organisation du Gelator C18' à l'échelle moléculaire.

Une analyse en WAXS a été conduite sur les organogels issus des six classes de solvants à concentration en Gelator C18' fixée à 10 wt%, afin de déterminer le type d'organisation moléculaire du Gelator C18'. Les différents diffractogrammes des organogels pourront alors être comparés à celui de la poudre de Gelator C18'. La figure 4.20 présente pour chaque catégorie de solvant, les diffractogrammes obtenus pour les organogels correspondants (graphes b., c., d., e., f., g.) avec comme référence le diffractogramme de la poudre (graphe a.). Afin de discerner les pics de diffraction, il est nécessaire de soustraire les signaux des solvants purs aux signaux des organogels. Cependant pour certains gels, l'intensité du spectre du solvant était plus importante que celle du spectre du gel, dans ce cas précis les

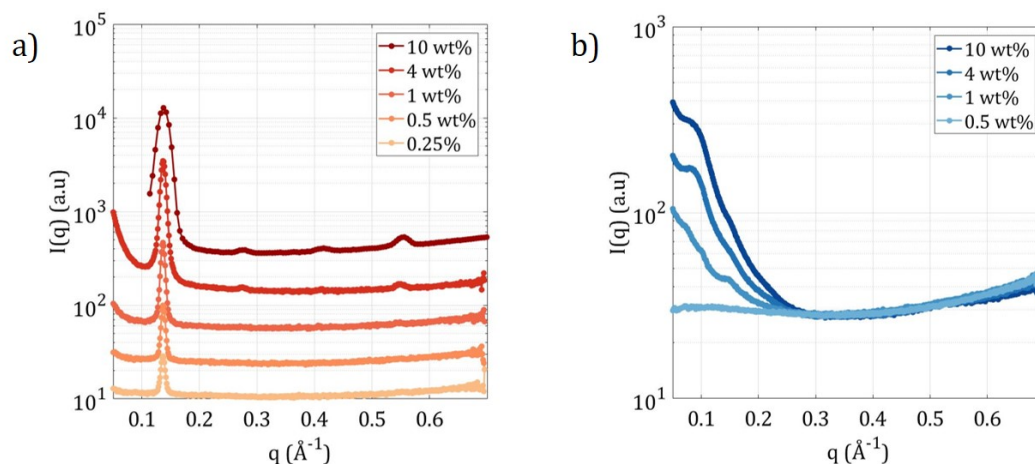


FIGURE 4.19 – Effet de la concentration en Gelator C18' sur les profils de diffusion des organogels formulés dans a) le carbonate de glycérol et b) l'o-xylène. Le signal du solvant n'a pas été soustrait à celui des organogels (pour des raisons d'intensité de signaux).

spectres respectifs des solvants n'ont pas été soustraits. Il s'agit des gels formulés dans : le décane (graph d.), les phénylalcane (graph c.) et les salicylates (graph f.). La poudre de Gelator C18' montre une distribution de pics de Bragg avec un ratio de 1; 2; 3; 4 caractéristique d'une phase cristalline de type lamellaire [65, 227]. Quant aux organogels, il est intéressant de distinguer deux cas de figures en fonction de la polarité ou de la proticité du solvant.

Les gels formulés dans les solvants protiques et polaires tels que les acétates, les salicylates et le carbonate de glycérol (Figure 4.20 e., f. g.) montrent une distribution de pics de Bragg similaire à celle obtenue dans la poudre de Gelator C18', suggérant alors une organisation moléculaire du Gelator C18' similaire dans les gels et dans la poudre. Les indexations des pics de Bragg pour les différents gels sont disponibles dans le tableau 4.2. Le pas smectique de la phase lamellaire a été calculé grâce au premier ordre de diffraction ($d = \frac{2\pi}{q_1}$). Dans la poudre de Gelator C18' celui-ci vaut environ 46 Å, et pour les organogels, celui-ci est quasiment identique (46-47Å). Grâce à un calcul de minimisation stérique mené sur le Gelator C18' (champ de force MM2 logiciel Chem3D), il a été possible de mesurer la longueur d'une molécule de Gelator puis d'un dimère formé par l'auto-association des amides primaires de deux molécules de Gelator C18', la structure et la conformation de ce dimère ont été optimisées par le calcul. Il apparaît alors que cette distance vaut 42 Å (Figure 4.21). Cette valeur étant relativement très proche de celle déterminée en WAXS, on peut alors faire l'hypothèse que la phase cristalline lamellaire est constituée d'un empilement de molécules de Gelator C18', dont le pas smectique est la longueur de deux molécules de Gelator. Les organogels formés dans les solvants polaires et protiques présentent alors une structure cristalline relativement proche de celle de la poudre ce qui

semble suggérer que les molécules de solvant perturbent peu cet arrangement moléculaire. En effet, il a été observé par Sakurai *et al.* [107] pour des gels de dérivés du mannose dans le p-xylène, que des molécules de solvant pouvaient s'intercaler au sein des fibrilles de gelator. La phase hexagonale observée dans ces gels, présente dans ce cas une valeur de pas smectique supérieure à la distance de deux molécules de gelator.

Les gels obtenus dans des solvants peu polaires et peu protiques tels que les solvants aromatiques, les alkylbenzenes et les alcanes linéaires ont des comportements différents. En effet, le gel dans l'o-xylène (figure 4.20 b.) ne présente pas de structure cristalline puisqu'aucun pic de Bragg n'est présent, ce qui semble suggérer que les molécules de gelator au sein des fibrilles sont désorganisées, le gel peut être alors considéré comme amorphe [38,77]. D'un autre côté, les gels formés dans les alcanes linéaires (décane, dodécane, tétradécane et hexadécane) montrent une structure cristalline identique à celle de la poudre de Gelator C18'. L'étude des gels formulés dans les alkylbenzenes (figure 4.20 c.) s'avère alors pertinente puisque ces solvants ont une structure intermédiaire entre les aromatiques et les alcanes. On peut alors voir l'effet de la longueur de la chaîne alkyle (-pentyl, -octyl, -decyl, -dodécy) sur le profil de diffusion des gels. On constate que seul le gel de dodécylbenzene présente des pics de Bragg semblables à ceux des gels formulés dans les alcanes. Les gels formés dans les alkylbenzenes en C5, C8 et C10 ne présentent pas de pics de Bragg, ce qui semble suggérer que la perte de cristallinité est associée à la nature aromatique du solvant. En effet, il semble exister une compétition entre la taille de la chaîne alkyle et le cycle aromatique. Si cette chaîne est assez longue (C12), la structure cristalline des fibrilles est préservée mais si celle-ci est trop courte, le gel est amorphe. Bien que les solvants aromatiques et les alcanes soient des solvants peu polaires et peu protiques, les gels obtenus dans ces solvants sont relativement différents. Il sera alors intéressant de discuter de l'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' dans ces deux solvants et dans les alkylbenzenes.

4.4.2 Etude du réseau de liaisons hydrogène entre les molécules de Gelator C18' : Spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR a été utilisée afin de sonder plus en détail le complexe de liaisons hydrogène intervenant dans la formation d'organogels issus du Gelator C18'. Dans un premier temps, l'étude du complexe de liaisons hydrogène a été menée sur le Gelator C18' dépourvu de tout solvant. Ensuite, les organogels issus du Gelator C18' ont été étudiés en FTIR selon le protocole établi dans le Chapitre 2.

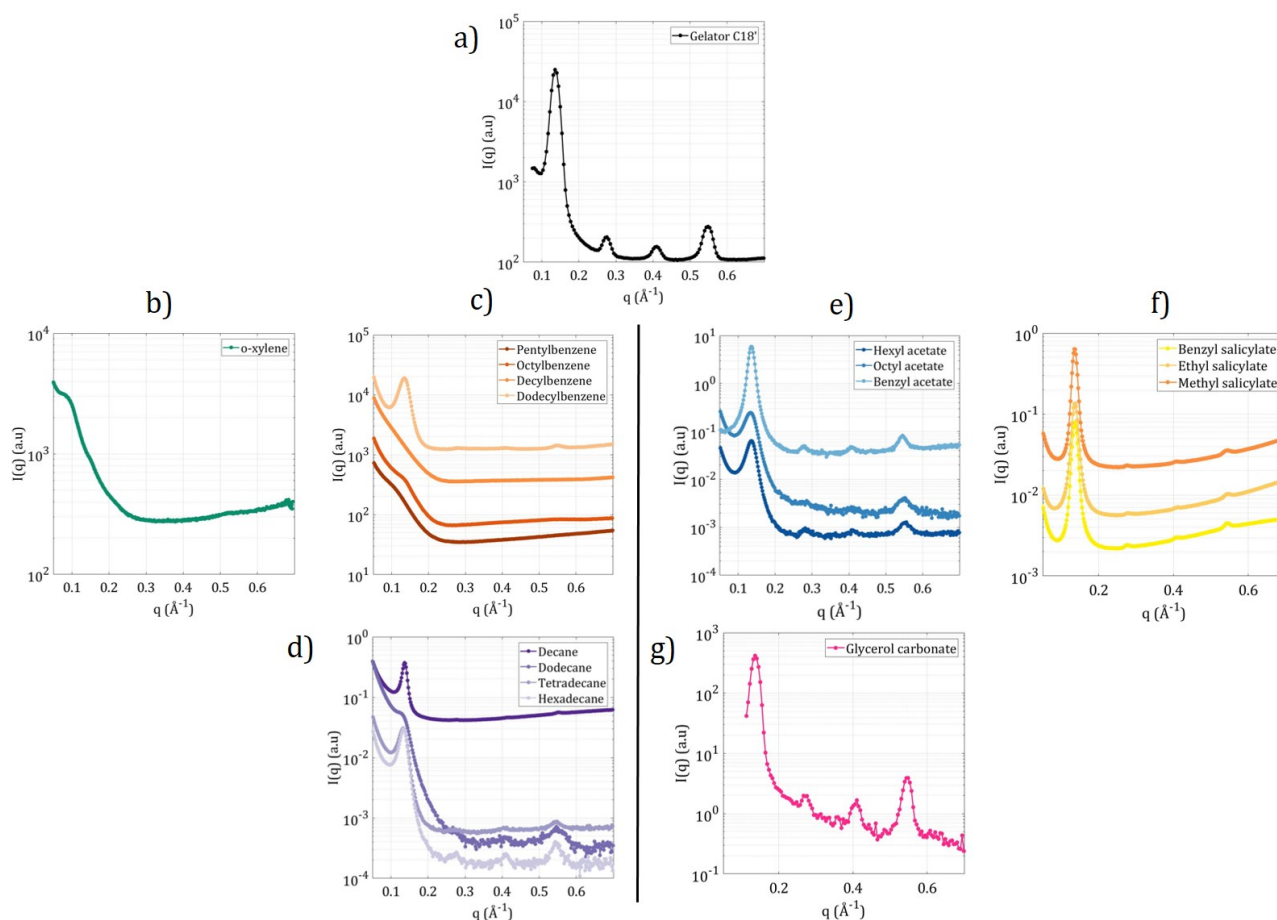


FIGURE 4.20 – Diffractogramme de la poudre cristalline de Gelator C18' (a.). Diffractogrammes des gels de Gelator C18' (10 wt%) obtenus dans les solvants peu polaires/protiques : les aromatiques (b.), les alkylbenzenes (c.), les alcanes linéaires (d.). Diffractogrammes des gels de Gelator C18' (10 wt%) obtenus dans les solvants polaires/protiques: les acétates (e.), les salicylates (f.) et le carbonate de glycérol (g.).

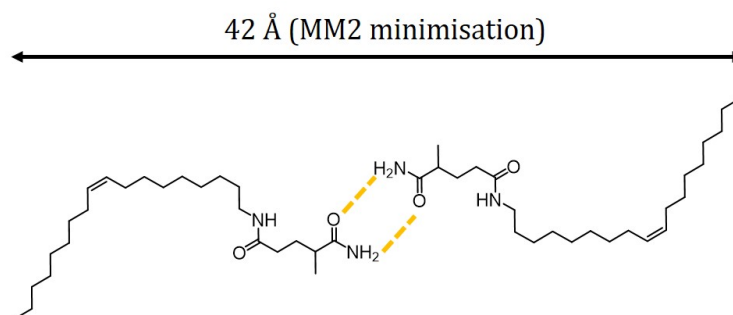


FIGURE 4.21 – auto-association de deux molécules de Gelator C18' et calcul de la longueur de ces deux molécules (minimisation stérique champ de force MM2 sur Chem3D).

Solvant	Indexation pics de Bragg				
	q ₁	q ₂	q ₃	q ₄	d
Decane	0.1366	0.277	0.4125	0.5511	45.9
Dodecane	0.1304			0.5464	48.1
Tetradecane	0.1325			0.5405	47.4
Hexadecane	0.1345	0.277	0.4105	0.543	46.7
Dodecylbenzene	0.1349	0.278	0.4107	0.5515	46.5
Hexyl acetate	0.1367	0.2814	0.4109	0.5557	45.9
Octyl acetate	0.1326	0.2855	0.4068	0.5517	47.3
Benzyl acetate	0.1367	0.2773	0.4048	0.5456	45.9
Benzyl salicylate	0.1368	0.2753	0.409	0.5458	45.9
Ethyl salicylate	0.1368	0.2795	0.4111	0.5479	45.9
Methyl salicylate	0.1347	0.2753	0.4111	0.5453	46.6
Glycerol carbonate	0.1357	0.2757	0.4103	0.5485	46.3
Poudre Gelator C18'	0.1357	0.2757	0.4103	0.5485	46.3

TABLE 4.2 – Indexation des pics de Bragg pour les diffractogrammes des organogels dans les différents solvants et la poudre de Gelator C18'. Les vecteurs d'onde (q₁, q₂, q₃, q₄) exprimés en Å⁻¹ sont les positions des différents ordres de diffraction. La distance d ($d = \frac{2\pi}{q_1}$) exprimée en Å est le pas smectique.

4.4.2.1 Modélisation du complexe de liaisons hydrogène et attribution des bandes du Gelator C18'

Tout d'abord, le spectre FTIR du Gelator C18' a été déterminé par spectroscopie FTIR-ATR. Une attribution des différentes bandes a été proposée par analogie avec des composés analogues (Figure 4.22). Les bandes d'absorption d'intérêt pour observer le phénomène d'auto-association supramoléculaire de ces molécules par liaisons hydrogène sont essentiellement les bandes des Amides I et II (autour de 1510-1650 cm⁻¹) et de l'amide A (située entre 3000 et 3400 cm⁻¹). La bande Amide I correspond à la vibration d'élongation (stretching) de la liaison C=O. La bande Amide II correspond à la vibration d'élongation de liaison C-N et de la vibration de rotation (bending) de la liaison N-H. Enfin la bande Amide A, correspond aux vibrations d'élongation des liaisons N-H et N-H₂ (symétrique et antisymétrique).

Afin de comprendre l'auto-association des molécules de Gelator C18', un calcul de DFT (Differential Functional Theory) a été mené dans le vide sur deux molécules de Gelator C18'. La DFT est une méthode de calcul quantique permettant d'élucider de manière exacte la structure électronique de molécules. Pour des raisons de temps de calcul, la chaîne alkyle du Gelator C18' a été réduite à 2 carbones. La conformation la plus énergétiquement favorable de ces deux molécules de Gelator C18' a été calculée. Il est important de noter que ces résultats sont à un stade préliminaire et mériteraient une étude

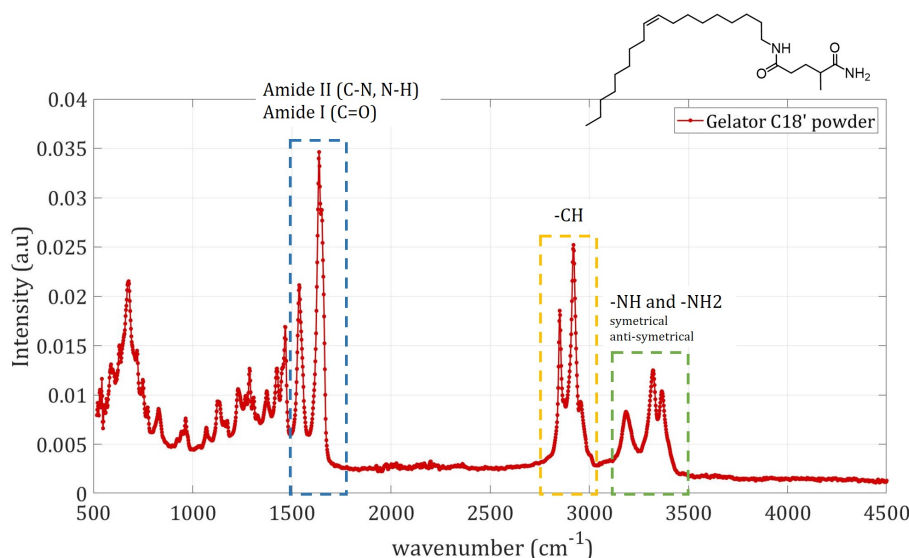


FIGURE 4.22 – Spectre FTIR du Gelator C18' et attribution des bandes d'absorption. (Résolution : 4 cm⁻¹).

plus poussée, notamment en considérant un nombre important de molécules de Gelator C18' et en augmentant la taille de la chaîne alkyle. Néanmoins ce résultat constitue une première étape dans la compréhension du mécanisme d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18'. Le dimère de Gelator C18' le plus stable énergétiquement est présenté sur la figure 4.23. Il apparaît que ce dimère est formé par un réseau complexe de liaisons hydrogène. D'une part, on retrouve les liaisons intermoléculaires entre les fonctions amides primaires (1-B' et 2-A sur le schéma). Compte tenu de la torsion des molécules dans l'espace, deux autres liaisons hydrogène intermoléculaires peuvent intervenir entre l'amide primaire du premier gelator (NH₂) et le carbonyle de l'amide secondaire (3-B et 2'-C sur le schéma). D'autre part, la structure est aussi stabilisée grâce à des liaisons intramoléculaires entre le carbonyle de l'amide primaire et l'amide secondaire (NH) (liaisons 1-4 et A-D).

Grâce à cette modélisation, il est possible de calculer le spectre FTIR issu de cette structure et ainsi de le comparer au spectre expérimental de la poudre de Gelator C18' afin de confirmer la structure de ce complexe. La figure suivante (Figure 4.24) présente pour la zone de l'Amide A, d'une part le spectre calculé en DFT du complexe (graphique a.) avec les attributions de bandes, et d'autre part le spectre expérimental du Gelator C18' (graphique b.). En comparant la position relative des pics (et non la valeur exacte du nombre d'onde ni l'intensité), il apparaît que les deux spectres sont similaires. Il est alors vraisemblable que la poudre de Gelator C18' à l'état cristallin soit constituée de molécules de Gelator C18' empilées grâce à un réseau rigide de liaisons hydrogène semblable à celui présenté sur la figure 4.23.

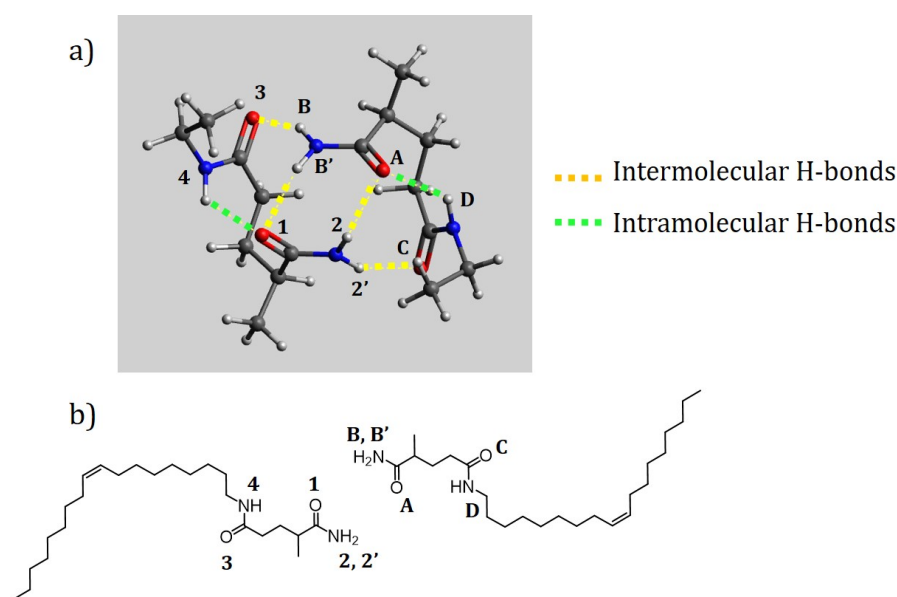


FIGURE 4.23 – En a) Modélisation par DFT (méthode M06-2X/aug-cc-pVDZ) de la conformation la plus stable d'un dimère de molécules de Gelator C18' (énergie d'interaction calculée : 16.7 kcal/mol). Réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. En b) Représentation schématique de deux molécules de Gelator C18' pour plus de clarté. Chaque atome impliqué dans le réseau de liaison hydrogène est signifié par une série de chiffres (Molécule n°1) ou de lettres (Molécule 2).

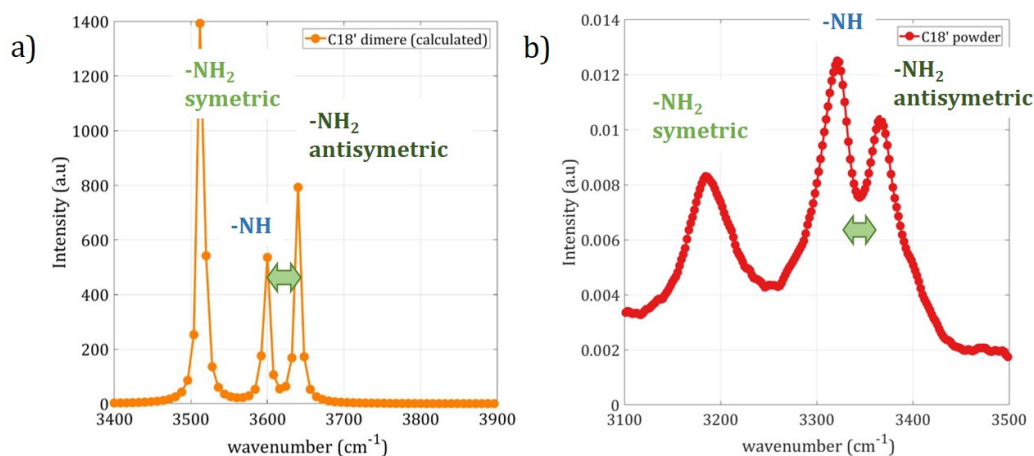


FIGURE 4.24 – FTIR de la région de l'amide A. En a) Spectre calculé du complexe et attribution des bandes. En b) Spectre expérimental de la poudre de Gelator C18' et proposition d'attribution des bandes d'absorption.

4.4.2.2 Effet du solvant sur l'auto-association des molécules de Gelator C18'

Une fois le complexe de liaisons hydrogène élucidé à l'état solide, il est alors intéressant de comprendre comment celui-ci évolue à l'état gélifié lorsque l'environnement du Gelator C18' est modifié par la présence de solvants de natures chimiques différentes.

Les organogels étudiés par FTIR ont été formulés à 2 wt% dans les solvants suivants :

les alcanes linéaires, les aromatiques, les alkylbenzenes, les acétates et les salicylates. Les gels de carbonate de glycérol et d'éthylène glycol n'ont pas pu être étudiés compte tenu de la superposition des bandes propres à la fois au solvant et au gel. La figure suivante (Figure 4.25) présente les spectres FTIR focalisés sur la zone de l'amide A (NH, NH₂) des différents organogels. L'étude se concentre sur la zone de l'amide A, puisque pour les zones de l'amide I et II peu ou pas de différence n'a été observée sur le déplacement (shift) des bandes d'absorption en fonction du solvant. La figure 4.26 récapitule l'indexation des bandes d'absorption dans la zone d'amide A pour tous les gels ainsi que pour la poudre de Gelator C18'. Pour les cinq classes de solvants étudiées, il est possible de discerner globalement deux comportements intéressants. Le premier concerne les gels formulés dans les solvants peu polaires et peu protiques tels que les alcanes, les alkylbenzènes et les aromatiques (graphiques a., b. et c.). Les bandes d'absorption de ces gels dans la zone de l'amide A présentent des différences significatives de shifts en comparaison avec ceux du spectre de la poudre de Gelator C18' (Figure 4.26 a.). D'autre part, les gels formulés dans les solvants polaires tels que les salicylates et les acétates (graphes d. et e.) montrent des pics d'absorption identiques à ceux de la poudre (Figure 4.26 b.). Dans ce cas de figure, il est alors probable que le réseau de liaisons hydrogène soit similaire à celui identifié dans la poudre de Gelator C18'. [82] Dans le cas des solvants peu protiques, la différence observée entre les positions des pics peut être due à l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène plus lâche que celui observé dans la poudre. Cependant, cette hypothèse doit être vérifiée par d'autres essais. En effet, il serait alors judicieux d'étudier le spectre FTIR du Gelator C18' dans un état complètement dissocié (en solution) et de le comparer aux précédents résultats. D'autre part, pour les gelators présentant une longue chaîne carbonée il est possible d'étudier les pics d'absorbance relatifs à la zone des vibrations rotationnelles des groupements methyl (autour de 1330-1400 cm⁻¹). En effet, en fonction de leur conformation (trans, gauche etc), des shifts peuvent être observés. On peut alors évaluer si les chaînes alkyles sont empilées de manière ordonnée ou totalement destructurée [228]. Malheureusement, cette étude n'a pas pu être effectuée dans le cadre de ce manuscrit puisqu'avec la technique expérimentale mise en place, les pics d'intérêt de la zone des groupements methyl, sont généralement saturés en intensité compte tenu de la superposition des signaux du gelator et des solvants.

4.4.3 Stabilité thermique des organogels (T_{melt})

La stabilité thermique des organogels a été déterminée par rhéologie en étudiant l'évolution des modules viscoélastiques (G' et G'') des gels lors d'une rampe croissante de température à 2°C/min. Pour chaque organogel, la température de fonte correspondants à la transition gel-sol (T_{melt}) a été déterminée selon le protocole décrit dans le chapitre

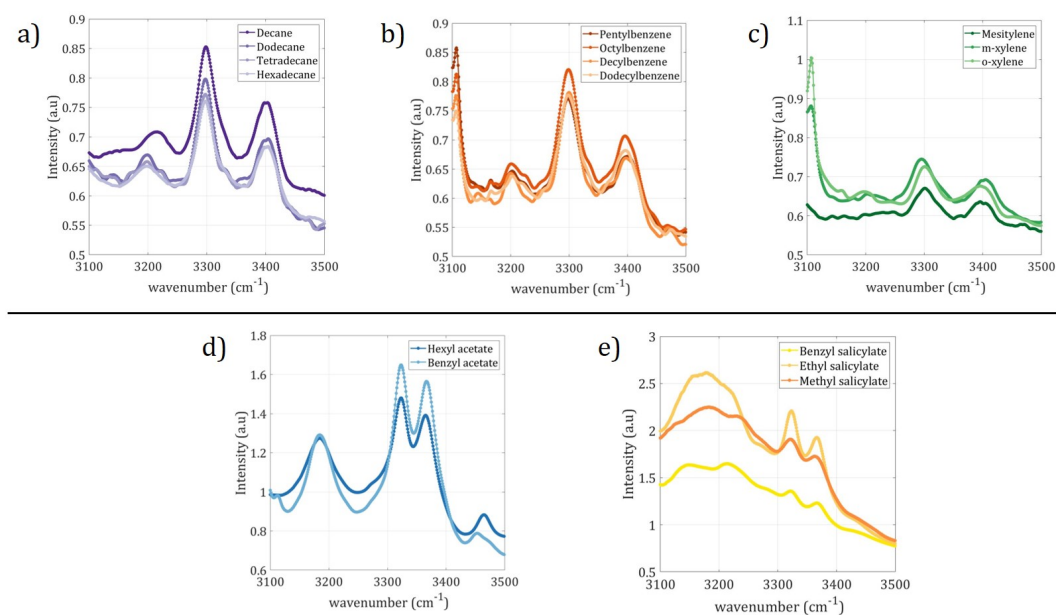


FIGURE 4.25 – Spectres FTIR des organogels de Gelator C18' formulés à 2 wt% dans les solvants suivants : a) alcanes linéaires, b) alkylbenzenes, c) aromatiques, c) acétates et d) salicylates (la bosse observée à environ 3200 cm^{-1} est la bande d'absorption du groupement hydroxyle des salicylates).

a)				b)			
Echantillon	NH ₂ (sym)	NH	NH ₂ (asym)	Echantillon	NH ₂ (sym)	NH	NH ₂ (asym)
Gelator C18' (solide)	3184	3321	3366	Gelator C18' (solide)	3184	3321	3366
Gel décane	3216	3299	3403	Gel hexyl acetate	3184	3323	3365
Gel dodécane	3199	3298	3405	Gel benzyl acetate	3185	3323	3365
Gel tétradécane	3199	3298	3404	Gel methyl salicylate	<i>d</i>	3323	3366
Gel hexadécane	3198	3298	3404	Gel ethyl salicylate	<i>d</i>	3323	3366
Gel pentylbenzene	3202	3298	3401	Gel benzyl salicylate	<i>d</i>	3323	3366
Gel octylbenzene	3201	3299	3395				
Gel decylbenzene	3199	3300	3397				
Gel dodecylbenzene	3203	3299	3396				
Gel o-xylene	<i>c</i>	3301	3396				
Gel m-xylene	<i>c</i>	3295	3405				
Gel mesitylene	<i>c</i>	3301	3395				

FIGURE 4.26 – Position des trois bandes d'absorption (ν en cm^{-1}) de la zone amide A. Incertitude : $\pm 2\text{ cm}^{-1}$. En a) Comparaison entre le Gelator C18' et les gels formulés dans les alcanes, alkylbenzenes et aromatiques. En vert : $\nu(\text{NH})_{gel} < \nu(\text{NH})_{C18'}$. En rouge : $\nu(\text{NH}_2)_{gel} > \nu(\text{NH}_2)_{C18'}$. En b) Comparaison entre le Gelator C18' et les gels formulés dans les acétates et les salicylates. Les valeurs manquantes résultent d'un pic d'absorption peu défini (*c*) ou d'une région bloquée par l'absorption du solvant (*d*).

2. Cette température caractéristique de chaque système {solvant-Gelator C18'} renseigne sur la stabilité thermique des gels et donc implicitement sur le type et la portée des interactions gelator-solvant maintenant l'intégrité du réseau de fibrilles.

L'évolution du module G' de chaque gel en fonction de la température est présenté sur la figure 4.27. À partir de ces graphiques, la température de fonte T_{melt} du matériau est déterminée. Les valeurs sont regroupées sur les graphiques de la figure 4.28. Selon la classe de solvant considérée, les organogels présentent des différences notables de stabilité thermique. Comme pour les précédentes caractérisations, selon la polarité et la proticité du solvant, on peut identifier des comportements différents des organogels vis à vis de la température.

Solvants à faible polarité et proticité : Alcanes, Alkylbenzenes, Aromatiques

Les gels formulés dans les alcanes présentent des températures de fonte relativement élevées (autour de 100°C), montrant alors la grande stabilité de ces matériaux. Cependant dans les solvants aromatiques (de polarité similaire aux alcanes), les gels montrent une chute drastique de leurs températures de fonte (entre 60 et 70°C) et sont donc moins stables thermiquement. Cette importante différence de stabilité laisse sous entendre que dans ces deux types de gels, différentes interactions gelator-solvant semblent exister, ce qui engendre une organisation à l'échelle moléculaire sensiblement différente ou alors une différence de stabilité des zones de jonction des fibrilles. Dans ces solvants, les forces de dispersion sont prédominantes et ceux-ci peuvent alors interagir avec la partie oleyle de la molécule de Gelator.

Afin de comprendre l'origine de cette grande différence de stabilité, l'analyse des gels formulés dans les alkylbenzenes se révèle pertinente. En effet, ces solvants possèdent à la fois un groupement benzyl et une chaîne alkyle linéaire dont on peut faire varier la longueur. On peut alors corrélérer la stabilité thermique de ces gels en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle. Le graphique a. de la figure 4.28 présente ces résultats pour les trois familles de solvant : alcanes, aromatiques et alkylbenzenes. Il apparaît alors que plus la taille de la chaîne alkyle du solvant est importante, plus les organogels formulés sont stables thermiquement. Les gels formulés dans les alcanes étant les plus stables. On peut noter la singularité du point correspondant au gel de pentylbenzene, placé en dehors de la tendance, qui rappelle les disparités de points de fusion des alcanes pairs et impairs dûes à une différence d'empilement des molécules à l'état cristallin. Malheureusement, les solvants à chaînes carbonées impaires n'ont pas pu être étudiés dans le cadre de ce manuscrit.

Ainsi, pour ces familles de solvant où seules les interactions dispersives ont lieu, le

groupement benzène du solvant semble avoir un effet délétère sur la cohésion du réseau supramoléculaire du gel. En plus des interactions de liaisons hydrogène entre les amides primaires, les forces dispersives entre le gelator et les alcanes semblent renforcer le réseau supramoléculaire ce qui expliquerait pourquoi ces gels sont plus stables thermiquement. Dans les solvants aromatiques, cette interaction n'étant pas de la même portée, le réseau est principalement maintenu par les liaisons hydrogène. Dans la partie suivante, on proposera alors des mécanismes d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' tenant compte de ces observations.

Solvants de polarité moyenne à élevée : Acétates, Salicylates, Carbonate de glycérol / Ethylène glycol

Dans les solvants polaires et protiques tels que les acétates et les salicylates, les gels présentent des températures de fonte plus basses que dans les alcanes (entre 60 et 80°C pour les acétates et salicylates). On peut par ailleurs étudier l'effet de la taille de la molécule de solvant sur la stabilité thermique des gels. Pour les acétates (graphique b. Figure 4.28), en passant d'acétate d'hexyle (C6) à acétate de n-decyle (C10), on constate que la stabilité thermique du gel est améliorée (augmentation de la lipophilie du solvant). Cependant de manière analogue à ce qui a été observé pour les alcanes et les aromatiques, le remplacement d'une chaîne alkyle C10 (décyl acetate) par un groupement benzyl (acétate de benzyle) a un effet délétère sur la stabilité thermique du gel. Pour les salicylates (graphique c. Figure 4.28), un autre comportement est observé. Les gels formulés dans le salicylate de benzyle sont plus stables thermiquement que ceux formulés dans le salicylate de méthyle ou le salicylate d'éthyle. Pour expliquer ce résultat, on peut faire l'hypothèse que le groupement benzyl induit une gêne stérique au niveau de l'hydroxyle du salicylate de benzyle, rendant la molécule plus lipophile, ce qui expliquerait la meilleure stabilité thermique observée pour ce gel. Enfin, les gels formulés dans les solvants très protiques montrent des températures de fonte étonnamment élevées compte tenu de la polarité et de la proticité des solvants (89°C pour le carbonate de glycérol et 72°C pour l'éthylène glycol). Afin de proposer une hypothèse expliquant ce comportement d'autres points expérimentaux de solvants appartenant à cette classe seraient nécessaires. Il est vraisemblable que ces résultats soient corrélés à la morphologie de ces gels très différente des autres gels.

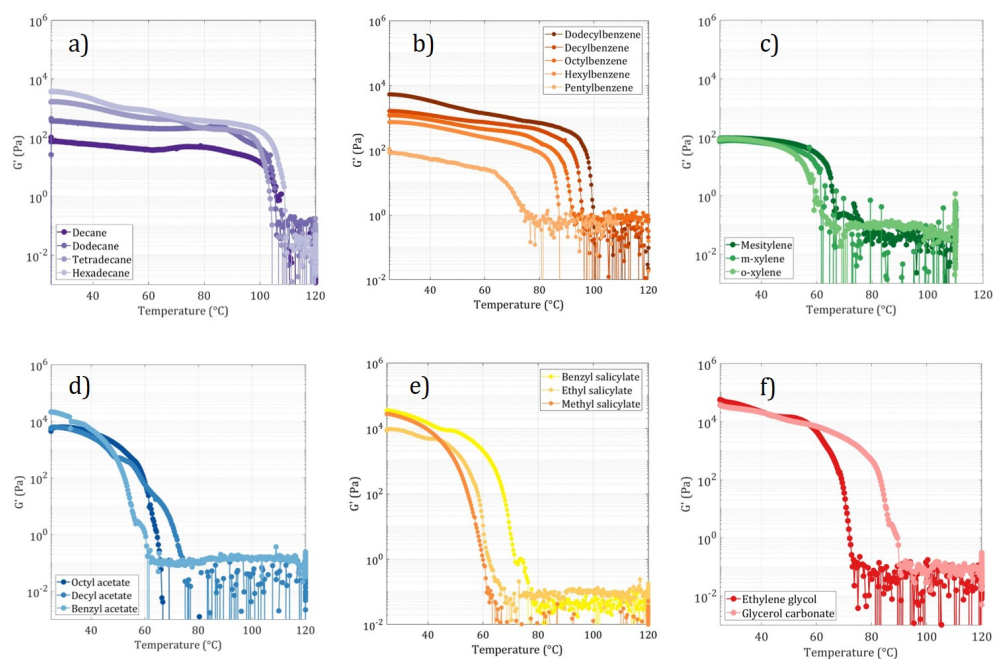


FIGURE 4.27 – Évaluation par rhéologie (suivi de G' en fonction de la température) de la stabilité thermique des organogels formulés à 2 wt% dans différents solvants : a) Alcanes linéaires, b) Alkylbenzenes, c) Aromatiques, d) Acétates, e) Salicylates et f) Carbonate de glycérol et éthylène glycol.

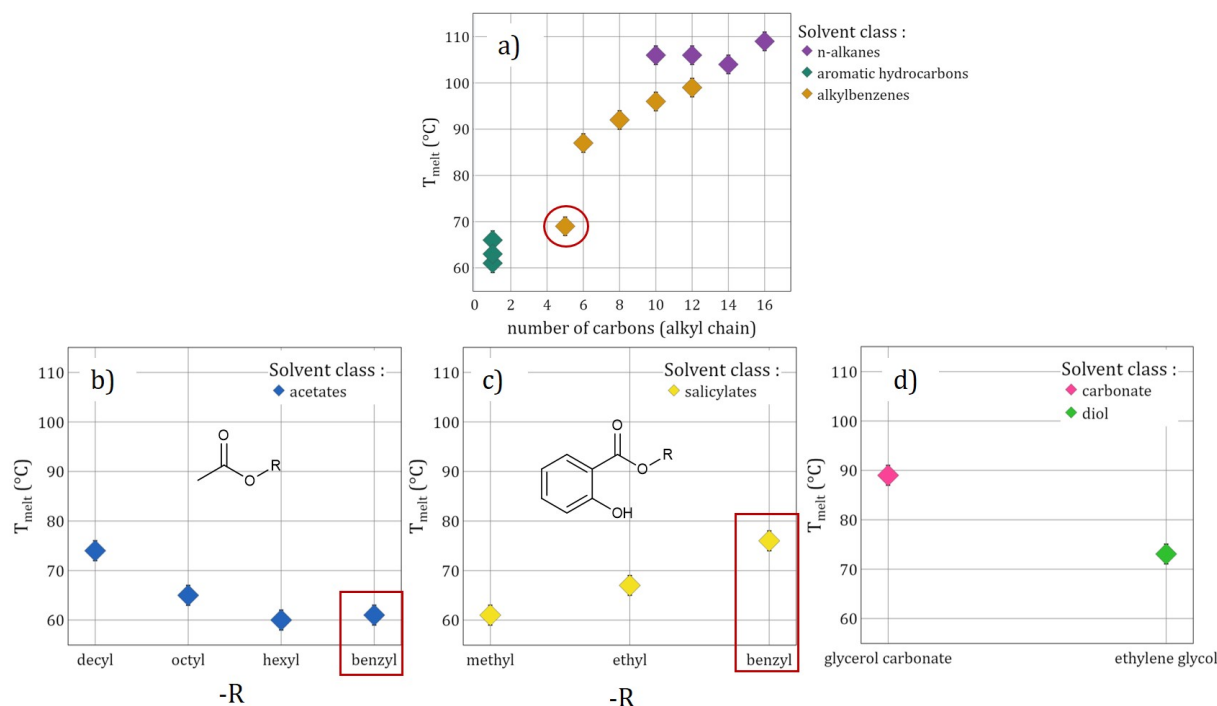


FIGURE 4.28 – Températures de fonte (T_{melt}) des organogels en fonction du type de solvant (incertitude : $\pm 2^\circ\text{C}$). En a) Pour les gels formulés dans les alcanes, alkylbenzenes et aromatiques: Dépendance de T_{melt} en fonction de la taille de la chaîne carbonée du solvant. De b) à d) T_{melt} en fonction de la structure du solvant pour les acétates, salicylates et carbonate/diol.

4.5 Lien structure-propriétés mécaniques des organogels et mécanisme d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du solvant

Les différentes techniques d'analyse physico-chimique présentées dans les paragraphes précédents ont permis de dégager des résultats intéressants quant aux propriétés mécaniques et structurales des organogels en fonction du type de solvant. Le solvant conditionne le type d'interaction avec les molécules de Gelator C18', dictant alors le mode d'agrégation supramoléculaire de ces molécules et formant in fine des fibrilles aux propriétés diverses et variées. Celles-ci vont alors pouvoir former un réseau macroscopique immobilisant le solvant dont on va pouvoir étudier les propriétés mécaniques notamment l'élasticité (bulk) et la résistance à la déformation. Ainsi dans les prochains paragraphes, nous proposerons une analyse des résultats en deux temps. D'une part, nous tenterons d'établir une corrélation entre la rhéologie des organogels et leur structure microscopique,

afin de comprendre l'origine des propriétés mécaniques observées. Dans un second temps, nous proposerons des scénarii d'auto-association supramoléculaire des molécules de Gelator C18' en fonction de la nature du solvant, qui pourraient potentiellement expliquer les différences de stabilité thermique et de structure moléculaire des différents organogels.

4.5.1 Corrélation entre la structure des organogels et leurs propriétés mécaniques

4.5.1.1 Préambule

Dans cette partie, nous proposerons une discussion sur l'origine de l'élasticité et de la résistance à la déformation des organogels à la lumière de leur structure microscopique. Il est important de rappeler que la structure microscopique des organogels dépend fortement de la vitesse de refroidissement imposée lors de leur formation. En effet, les travaux de Rogers *et al.* [62] ont montré que pour le Gelator 12-HSA dans l'huile de colza, le mécanisme de formation des fibrilles suivant un modèle de cristallisation par nucléation/croissance était dépendant de la vitesse de refroidissement imposée. À faible vitesse de refroidissement ($< 5^\circ\text{C}/\text{min}$), la cristallisation est contrôlée par le transfert de masse, les fibrilles formées sont longues avec peu de ramification. À l'inverse, pour des vitesses de refroidissement élevée ($> 5^\circ\text{C}/\text{min}$), la cinétique de formation des fibrilles est limitée par le temps, les fibrilles sont plus courtes et montrent beaucoup de ramifications. Un réseau ramifié de fibrilles permet d'emprisonner le solvant de manière plus efficace et des travaux ont alors montré que cette ramification du réseau pouvait contribuer à améliorer la rigidité du gel [54].

Dans ce manuscrit, les gels étudiés par rhéologie et par microscopie n'ont pas pu être formulés avec la même vitesse de refroidissement pour des raisons de faisabilité technique et par manque de temps. En rhéologie, le refroidissement a été contrôlé avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour les gels analysés en microscopie (cryo-MEB), les gels ont été formulés par refroidissement à température ambiante par la convection de l'air. Les deux courbes de refroidissement (air vs. $10^\circ\text{C}/\text{min}$) sont présentées sur le graphique suivant (Figure 4.29). En toute rigueur, l'analyse structure-propriétés mécaniques doit se faire dans les mêmes conditions opératoires, nous proposerons tout de même cette analyse mais de manière qualitative puisque les rampes de refroidissement ne sont pas identiques.

En perspective de ce travail, nous avons pu néanmoins commencer une étude sur l'effet de la rampe de refroidissement sur l'élasticité des organogels. Les modules élastiques des différents organogels ont été mesurés lors d'une rampe imposée à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et ceux-ci ont été comparés à ceux obtenus à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces premiers résultats sont disponibles en Annexe C.2. Selon la classe de solvant impliquée, les différences sont plus moins marquées,

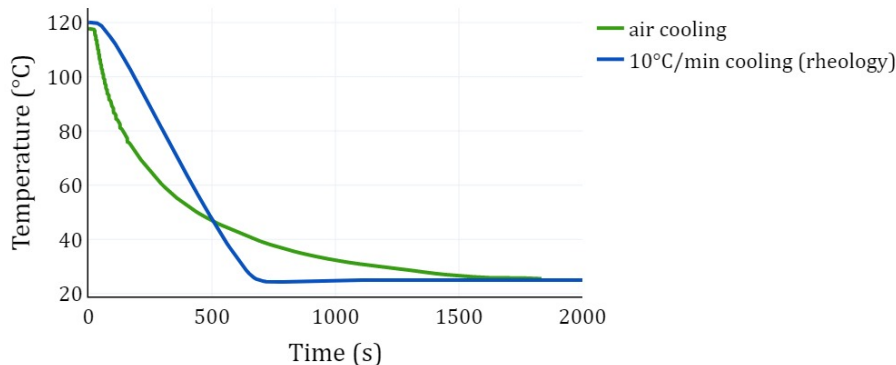


FIGURE 4.29 – Refroidissement d’un gel de Gelator C18’ à 2 wt% dans l’acétate d’octyle, lors d’une trempe thermique contrôlée à 10°C/min (mesure au rhéomètre) et d’autre part lors d’un refroidissement non contrôlé à l’air.

les gels formulés dans les acétates et les salicylates semblent être les plus sensibles au changement de rampe de refroidissement. Cependant, une analyse structurale en microscopie de ces gels (formulés dans les mêmes conditions opératoires) est nécessaire avant de pouvoir conclure.

4.5.1.2 Lien structure - propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques macroscopiques d’un matériau hétérogène dépendent de sa structure à différentes échelles. La microscopie cryo-MEB a montré que les organogels de Gelator C18’ présentent une structure fibrillaire. Le module élastique des gels (bulk) peut alors dépendre du module intrinsèque de chaque fibrille, de la taille des fibrilles ou de la fraction massique de Gelator C18’ au sein de chaque fibrille. Les analyses en WAXS montrent que tous les gels (formulés à une même concentration massique) sont constitués d’un arrangement similaire de molécules de Gelator (exceptés les gels formulés dans l’o-xylene, et certains alkylbenzenes), ainsi la densité de Gelator C18’ au sein des fibrilles devrait être quasiment identique quel que soit le gel. Afin de comprendre l’origine de la différence d’élasticité (facteur 100 sur le module entre un gel d’o-xylene et un gel de carbonate de glycéril), les diamètres des fibrilles des différents gels ont été calculés et regroupés avec les valeurs du module élastique de chaque gel ainsi que le paramètre de Hansen δ_h de chaque solvant (à titre indicatif), dans le tableau suivant (Figure 4.30). Une tendance générale se dessine, les gels formés dans les solvants protiques forment des objets de taille plus importante et présentent les modules élastiques les plus élevés.

En s’intéressant à la littérature d’autres matériaux peu denses similaires à la structure de ces organogels, tels que les matériaux cellulaires (mousses) ou les suspensions de

cellulose par exemple, l'élasticité (bulk) de ces matériaux est attribuée à des origines différentes. Par exemple, les travaux de Kraynik et Warren [229] ont montré grâce à un modèle d'analyse micro-mécanique, que l'élasticité bulk des mousses cellulaires peu denses était proportionnelle à l'élasticité intrinsèque des bords de Plateau et dépend principalement de la fraction volumique en pores. Cependant, à fraction volumique constante, le module élastique de ces mousses est indépendant de la taille et de la forme des bords de Plateau, ce qui ne semble pas être le cas des organogels de Gelator C18'. Pour les suspensions de nanofibrilles de cellulose [230], au dessus de la concentration critique d'enchevêtrement, ces suspensions montrent une augmentation de leur module élastique avec l'augmentation du rapport d'aspect des fibrilles ou la diminution de leur diamètre. Ce résultat est opposé à celui constaté pour les gels de Gelator C18'. Pour les organogels de notre étude, il semblerait que l'évolution du module élastique observée soit liée intrinsèquement à chaque système gelator/solvant. En effet, compte tenu de la nature du solvant, des interactions interfibrillaires de portées différentes peuvent avoir lieu. Ainsi les différences observées lors de la mesure des diamètres des fibrilles pourraient être liées aux propriétés intrinsèques que possèdent chaque système gelator/solvant, il en est de même alors avec le module élastique mesuré de ces matériaux. En perspective, des mesures par nanoindentation en AFM seraient intéressantes afin de caractériser localement les propriétés mécaniques de chaque fibrille, et de conclure sur l'élasticité de ces matériaux.

Solvant	δ_h (MPa ^{0.5})	Diamètre moyen fibrille (μm)	G' (Pa)
Dodecane	0	0,0425	$3,5 \cdot 10^2$
Decylbenzene	2,1	0,0278	$1,6 \cdot 10^3$
o-xylene	3,1	0,068	$1,3 \cdot 10^2$
Octyl acetate	5,1	0,075	$1,0 \cdot 10^4$
Methyl salicylate	13,9	0,075 0,196	$2,7 \cdot 10^4$
Ethyl salicylate	9,3	0,281	$1,5 \cdot 10^4$
Glycérol carbonate	17,4	1,0	$5,0 \cdot 10^4$
Ethylène glycol	26	0,9	$4,7 \cdot 10^4$

FIGURE 4.30 – Diamètres moyens des fibrilles et module élastique (G') des organogels de Gelator C18' dans divers solvants caractérisés par le paramètre de Hansen δ_h .

Même s'il est difficile de conclure de manière quantitative sur l'évolution du module élastique de ces matériaux en fonction de leur structure, nous pouvons proposer qualitativement des corrélations structures-propriétés mécaniques de ces organogels. Ces matériaux montrent une grande variété de propriétés mécaniques et de morphologies, et le solvant

joue un rôle essentiel pour expliquer ces disparités.

En effet, les gels formés dans des solvants peu protiques tels que les alcanes et les aromatiques montrent en cryo-MEB une structure 3D fibrillaire constituée de fibrilles à l'allure relativement flexible, organisées sous la forme d'une structure répétable sur plusieurs microns, telles que des stries dans le dodécane ou une structure cellulaire pour l'o-xylène. On peut faire l'hypothèse qu'une structure ainsi organisée explique la grande résistance à la déformation de ces matériaux comme le montrent les valeurs de déformations critiques mesurées pour ces gels ($\gamma_c \simeq 65\%$ pour l'o-xylène et $\gamma_c \simeq 5\%$ pour le dodécane). De plus, cette apparente flexibilité pourrait expliquer les valeurs relativement basses des modules élastiques des gels dans ces classes de solvant. Le cas du gel de phényldécane est intéressant puisque la morphologie de ce gel montre des fibrilles regroupées en pelotes et formant une structure alvéolaire moins bien organisée que celles du gel de l'o-xylène ou du gel de dodécane, ainsi ce gel montre une moins bonne résistance à la déformation ($\gamma_c \simeq 0.8\%$).

Les gels formulés dans les solvants polaires/protiques tels que l'acétate d'octyle, le salicylate de méthyle et le salicylate d'éthyle, montrent une perte d'organisation de leur structure. Ces matériaux sont constitués d'un enchevêtrement de longues fibrilles. Ainsi, sans organisation spatiale de ces fibrilles, ces gels montrent de plus faibles valeurs de déformations critiques ($\gamma_c \simeq 0.1 - 0.9\%$).

Enfin, pour les solvants très protiques tels que le carbonate de glycérol et l'éthylène glycol, les gels montrent des structures complètement différentes des précédentes. Les gels sont constitués de plaquettes de tailles significativement supérieures à celles des fibrilles des gels précédents, formant alors un réseau percolant. Ces plaquettes montrent une apparente rigidité qui pourrait expliquer les valeurs élevées des modules élastiques mesurés. Ces plaquettes ne montrent pas de zones de jonction ou de points d'enchevêtrement, mais des zones de contact frictionnel. Ainsi la plasticité observée sur ces matériaux ductiles semble provenir d'un phénomène de glissement entre les plaquettes à leurs points de contact ce qui explique les très faibles valeurs de déformations critiques mesurées ($\gamma_c \simeq 0.05\%$).

4.5.2 Scénarii d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' en fonction du type de solvant

La formation d'organogels basé sur l'auto-association supramoléculaire des molécules de Gelator C18' résulte d'un équilibre entre les interactions entre les molécules de gelator et les interactions entre les molécules de gelator et les molécules de solvant. De fortes interactions gelator-gelator conduisent à une précipitation du gelator en solution. À l'inverse, des interactions solvant-gelator prédominantes mènent à un phénomène de solu-

bilisation du gelator dans le solvant. Ainsi, en changeant la nature du solvant mis en jeu, la portée de ces interactions intermoléculaires est modifiée et cela conduit à des organogels aux propriétés intrinsèques variées (telles que leur structure, leur stabilité thermique ou leurs propriétés mécaniques). Afin de comprendre ces disparités, il est judicieux d'étudier d'une part le mécanisme d'auto-association des molécules de Gelator C18' puis de comprendre comment le solvant selon sa nature chimique peut interagir avec cet assemblage supramoléculaire.

4.5.2.1 Mécanisme d'auto-association du Gelator C18'

En considérant uniquement l'auto-association des molécules de Gelator C18', la spectroscopie FTIR couplée à la DFT ainsi que la diffusion des rayons X (WAXS) ont permis d'élucider l'arrangement de ces molécules. Le calcul quantique par DFT a mis en évidence une auto-association de ces molécules grâce à un réseau complexe de liaisons hydrogène entre les amides (primaires et secondaires) du gelator. Ce résultat a été confirmé par la spectroscopie FTIR. La diffusion des rayons X aux grands angles a montré que les molécules de Gelator C18' dans la poudre formaient un réseau cristallin constitué d'un empilement lamellaire de ces molécules d'un pas smectique équivalent à deux fois la longueur d'une molécule de gelator (selon un calcul effectué sur la molécule de Gelator C18' après minimisation stérique). Il est alors possible d'envisager un premier scénario d'auto-association de ces molécules comme le montre le schéma présenté en figure 4.31. Les interactions entre les molécules de Gelator proviennent d'une part des liaisons hydrogène entre les fonctions amide et d'autre part des interactions dispersives de Van Der Waals de nature attractive entre les chaînes oleyles, permettant un empilement lamellaire de ces molécules.

4.5.2.2 Mécanisme d'auto-association du Gelator C18' en fonction du type de solvant

Dans la formation d'organogels, le solvant selon sa nature chimique va pouvoir interagir avec une ou plusieurs fonctions de la molécule de Gelator C18'. On peut alors proposer différents cas de figures selon la structure du solvant. D'après le profil de diffusion des organogels, les gels cristallins conservent une structure lamellaire similaire à celle observée dans la poudre de Gelator C18'. Ainsi, on peut supposer que le schéma générique de l'auto-association du Gelator C18' soit valide pour ce type de gels. On peut également le compléter à l'échelle mésoscopique pour expliquer la formation des fibrilles (Figure 4.32). Il est important de noter que l'épaisseur des fibrilles et leur forme dépend essentiellement de la direction adoptée par la croissance des fibrilles. En effet, l'empilement des molécules

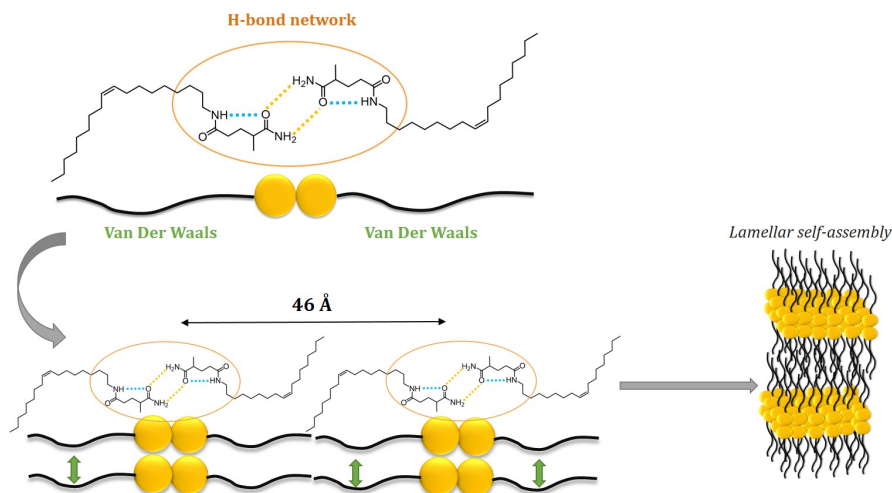


FIGURE 4.31 – Proposition de scénario d’auto-association supramoléculaire du Gelator C18’ à plusieurs échelles.

de Gelator peut se faire dans deux directions : soit selon les interactions de Van der Waals (chaînes oyleles) ou soit selon les interactions par liaisons hydrogène. Afin de former des fibrilles présentant une anisotropie, une des deux directions est privilégiée. Cependant, dans le cadre de ce manuscrit, cet aspect n’a pas été étudié. C’est pourquoi sur le schéma présenté sur la figure 4.32, la direction adoptée pour la croissance des fibrilles a été choisie arbitrairement (en l’occurrence selon la direction des interactions de Van Der Waals). Pour étudier la croissance des fibrilles, des techniques de cristallographie couplées à de la diffraction électronique peuvent s’avérer pertinentes comme le montrent les travaux de Dasgupta *et al.* [231]

1. Organogels dans les solvants apolaires : Alcanes, Aromatiques et Alkylbenzenes.

Les organogels dans les solvants apolaires et aprotiques ont un aspect macroscopique similaire, ce sont des gels transparents, et très élastiques. Cependant, les résultats d’analyse de l’auto-association supramoléculaire sont différents dans ces trois classes de solvants. Dans ces solvants, les interactions gelator-solvant sont purement dispersives et se font avec la chaîne oylele du Gelator C18’. Les analyses de la structure cristalline de ces gels montrent que dans les alcanes, le Gelator C18’ garde une organisation de type lamellaire, tandis que dans l’o-xylene celle-ci est perdue. Pour expliquer ce phénomène, on peut faire l’hypothèse que dans le cas des alcanes linéaires, les molécules de solvant peuvent s’insérer entre les chaînes de Gelator C18’ à l’interface des fibrilles, et tenir grâce à des interactions de London attractives [232–234]. L’importante stabilité thermique de ces gels ($T_{melt} > 100^{\circ}\text{C}$) suggère que l’interaction alcane-chaîne oylel s’ajoute en plus des

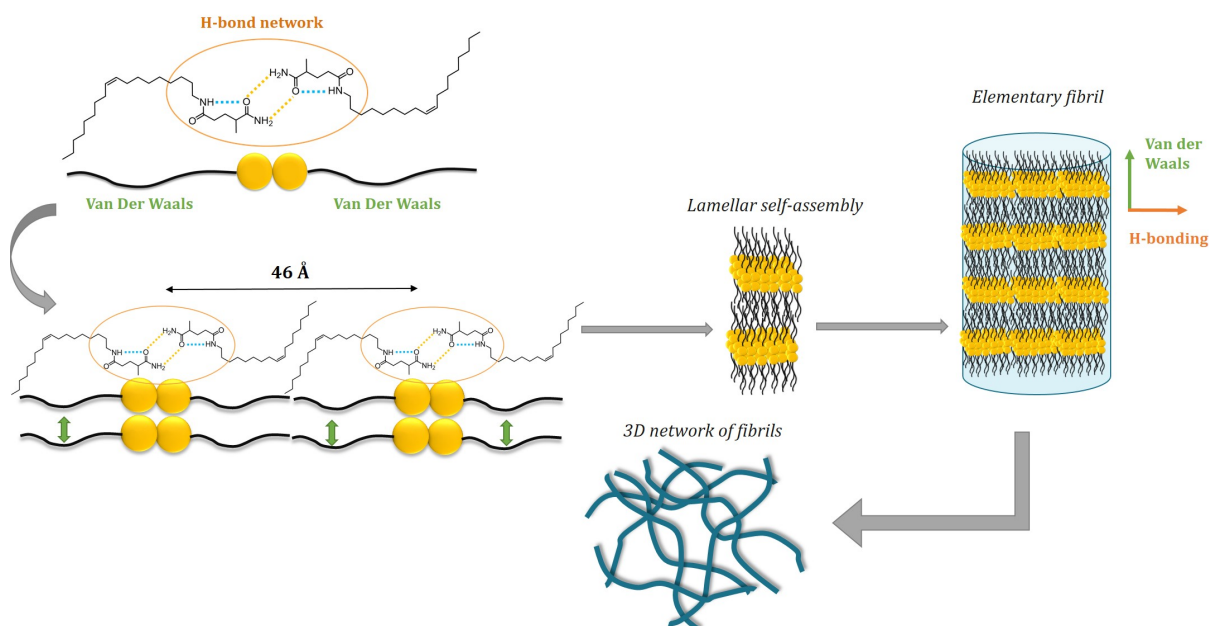


FIGURE 4.32 – Proposition de scénario d'auto-association du Gelator C18' de l'échelle moléculaire à l'échelle mésoscopique (formation de fibrilles).

interactions par liaisons hydrogène entre les amides du Gelator C18'. Ainsi, plus d'énergie est à fournir pour casser ce réseau, ce qui explique les fortes valeurs de températures de transition gel-sol. Dans l'*o*-xylène, afin de permettre l'intercalation des molécules de solvant, les chaînes de Gelator C18' adoptent une conformation différente, ce qui induit un désordre. En faisant l'hypothèse que l'interaction π -chaîne oyleyle ne soit pas aussi forte que l'interaction chaîne oyleyle-alcane, le réseau de Gelator C18' est donc perturbé et la structure cristalline lamellaire est perdue. C'est pourquoi le gel d'*o*-xylène est considéré comme amorphe. Dans le cas des alkylbenzenes, un comportement différent est obtenu selon la taille de la chaîne alkyle substituée. En effet, pour des gels formulés dans le phényldodécane, la structure cristalline du gel est conservée, l'empilement lamellaire n'est pas affecté. De plus ces gels montrent une stabilité thermique proche de celle obtenue pour les gels d'alcane. En revanche, lorsque la taille de la chaîne est diminuée (de C10 à C5), les gels ne montrent plus d'organisation cristalline, ils sont considérés comme amorphes. Ces gels se rapprochent alors du comportement des gels dans les solvants aromatiques, puisque le groupement phényle devient prédominant face à la chaîne alkyle. Cette hypothèse est alors vérifiée par la mesure des températures de fonte des matériaux : plus la chaîne alkyle du solvant diminue et moins ces gels sont stables thermiquement, ce qui traduit une baisse de la portée de l'interaction attractive entre la chaîne alkyle du solvant et chaîne oyleyle du Gelator C18'. La figure suivante (Figure 4.33) propose un schéma simplifié récapitulant l'organisation à l'échelle moléculaire des gels de Gelator C18' formulés dans ces différentes

classes de solvant.

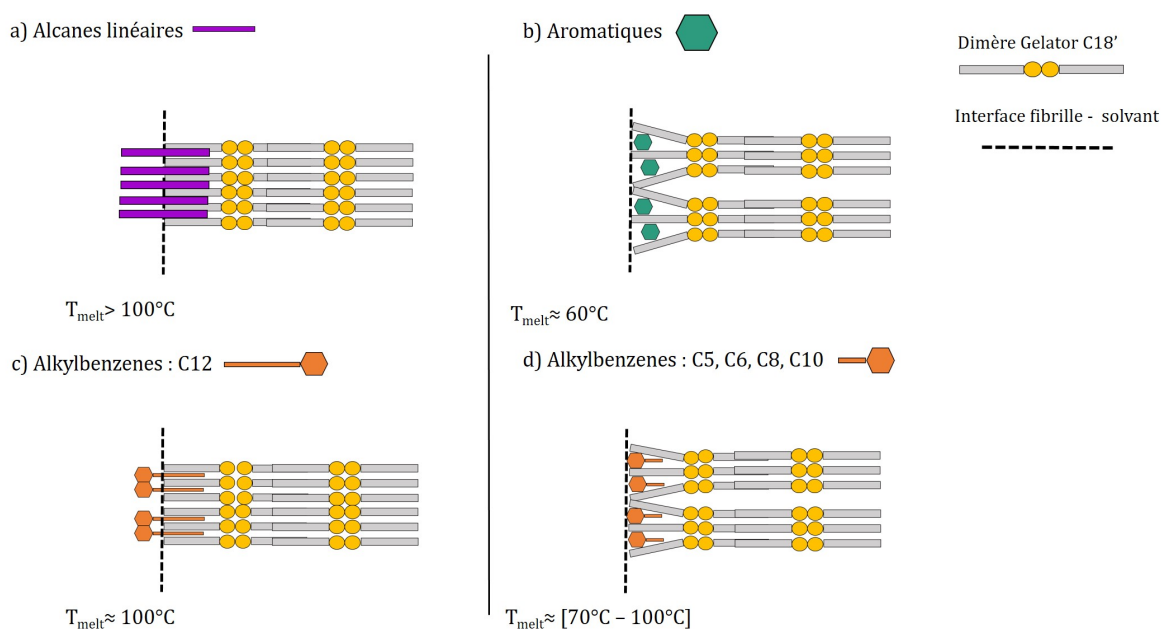


FIGURE 4.33 – Schéma simplifié de l'interaction à l'interface de la fibrille de Gelator C18' avec les différents solvants apolaires : a) les alcanes linéaires, b) les aromatiques et c), d) les alkylbenzenes. Les températures de transition de phase gel-sol des gels correspondants sont également ajoutées.

2. Organogels dans les solvants polaires/protiques : Acétates et Salicylates.

Une augmentation de la polarité ou de la proticité du solvant peut avoir un effet délétère sur l'auto-association du Gelator C18' puisque les interactions solvant-gelator par liaisons hydrogène peuvent rentrer en compétition avec les interactions gelator-gelator et provoquer la solubilisation du Gelator C18'. C'est le cas avec les solvants de la famille des alcools ou des amides comme vu dans le chapitre précédent. Cependant, dans les esters (acétates et salicylates), solvants polaires et protiques, le Gelator C18' forme des gels. D'après les résultats de FTIR et de WAXS, ces organogels montrent une organisation moléculaire similaire à celle retrouvée dans la poudre de Gelator C18', ce qui suppose que l'auto-association du Gelator C18' n'est pas altérée en présence de ces solvants. Ainsi, les gels sont purement cristallins et le solvant ne semble pas pénétrer à l'intérieur des fibrilles mais interagir à leur surface. [20, 235]. Les températures de fonte de ces gels sont relativement plus basses que celles observées dans les alcanes puisque dans ces solvants, la cohésion du gel est maintenue principalement par les interactions entre les molécules de Gelator C18'. Les gels formés montrent des fibrilles de tailles plus élevées (environ 100-200

nm) ce qui peut expliquer l'apparence légèrement turbide de ces matériaux.

3. Organogels dans les solvants très polaires/protiques : Carbonate de glycérol et Ethylène glycol.

Les gels formés dans le carbonate de glycérol ou l'éthylène glycol montrent des profils très différents que les précédents gels. D'une part, la taille importante des objets formés dans ces solvants (entre 1 et 10 μm) ainsi que l'aspect pâteux de ces gels, suggère de fortes interactions entre le Gelator C18' par rapport aux interactions solvant-gelator. Ce résultat est confirmé par les analyses de l'organisation moléculaire de ce type de matériaux (WAXS), puisque le gel de carbonate de glycérol montre une structure moléculaire identique à celle de la poudre cristalline de Gelator C18', un empilement compact de molécules de Gelator C18'. On peut alors faire l'hypothèse que les gouttelettes observées sur les plaquettes de gels de carbonate de glycérol en cryo-MEB soient expliquées par un effet de mauvais mouillage du solvant à la surface des plaquettes constituées exclusivement de Gelator C18', et synonyme d'une mauvaise affinité entre ce solvant et le Gelator C18'. Dans ces solvants, le comportement du Gelator C18' peut alors s'apparenter à un état quasi-précipité, où le gel observé est une suspension de plaquettes cristallines de Gelator C18'. Le schéma suivant récapitule alors pour les deux classes de solvants polaires/protiques, les deux scénarios d'interactions (Figure 4.34). Pour les solvants très polaires, l'interface fibrille-solvant n'est pas perméable aux molécules de solvant, le Gelator C18' adopte une configuration proche d'un état cristallisé et précipité. Pour les solvants peu polaires et protiques (esters), une interaction en surface des fibrilles peut tout de même avoir lieu grâce aux groupements alkyles de ces solvants. Afin de sonder la perméabilité de cette interface, l'analyse de la dimension fractale en SAXS de ces objets (par le biais de la loi de Porod) peut s'avérer intéressante [38, 77, 107]. On peut alors déterminer si l'interface fibrille-solvant est lisse ou diffuse ce qui peut renseigner sur les interactions solvant-gelator à cette interface. Malheureusement, cette étude n'a pas pu être abordée dans le cadre de ce manuscrit.

4.6 Conclusion du chapitre

Les travaux de ce chapitre ont proposé une analyse systématique et complète des organogels de Gelator C18' grâce à de nombreuses techniques expérimentales : Rhéologie, FTIR, WAXS, modélisation moléculaire, microscopie optique et électronique (cryo). Ainsi, l'effet du solvant sur les propriétés de ces matériaux a pu être élucidé et des scénarii d'auto-association supramoléculaire du Gelator C18' ont pu être proposés. En prenant

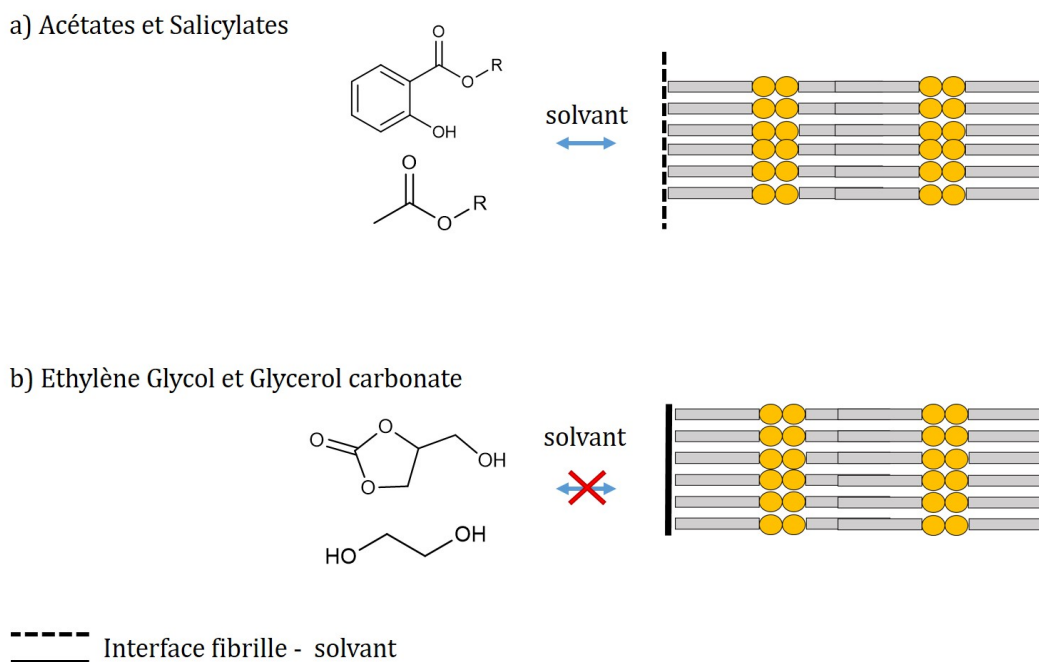


FIGURE 4.34 – Schéma simplifié de l'interaction entre les molécules de Gelator C18' et les solvants polaires / protiques: a) les esters : Acétates et Salicylates, b) Glycérol carbonate et Ethylène glycol. L'interface fibrille-solvant est plus ou moins perméable à l'interaction avec le solvant.

du recul sur ces résultats, il apparaît que le Gelator C18' s'autoassocie grâce à des liaisons hydrogène entre les groupements amides. Selon la polarité et la proticité du solvant, des modifications de ce réseau sont attendues. Pour les solvants apolaires et aprotiques, ce sont les interactions de London purement dispersives qui sont alors prépondérantes. Dans ces solvants, les gels formés montrent une organisation hiérarchisée avec de bonnes résistances mécaniques malgré leurs modules élastiques relativement faibles. Les interactions dispersives jouent un rôle important dans la stabilité du réseau de Gelator C18', celles-ci apportent une stabilité supplémentaire dans le cas des gels d'alcane grâce à des interactions attractives alcanes-chaîne oleyle. En revanche, pour les gels formulés dans les solvants aromatiques (o-xylène), le solvant s'interpénètre dans le réseau de Gelator C18' et perturbe l'arrangement moléculaire des gelator, ainsi les gels résultant sont amorphes. Dans les solvants polaires et protiques, l'arrangement supramoléculaire des molécules de Gelator n'est pas perturbé. Il apparaît que selon la structure du solvant, celui-ci peut interagir à la surface des fibrilles (cas des esters) ou ne pas interagir avec elles (pour les carbonates/diol), où de trop grandes différences de natures chimiques existent entre le Gelator C18' et le solvant. Pour ces solvants, on constate une corrélation entre le diamètre des fibrilles, les propriétés mécaniques et la proticité (ou polarité) du solvant. Plus la proticité du solvant est élevée, plus les fibrilles sont épaisses et d'allures plus rigides

ou cassantes, ce qui explique les valeurs relativement élevées des modules élastiques élevés de ces gels ainsi que leur faible résistance mécanique. Pour les solvants très polaires ou protiques, les gels montrent un comportement proche d'une suspension de plaquettes cristallisées de Gelator C18'. Ainsi, il est possible de résumer l'ensemble des propriétés (structurales et mécaniques) des organogels de Gelator C18' en fonction de la nature du solvant, comme le montre la figure 4.35.

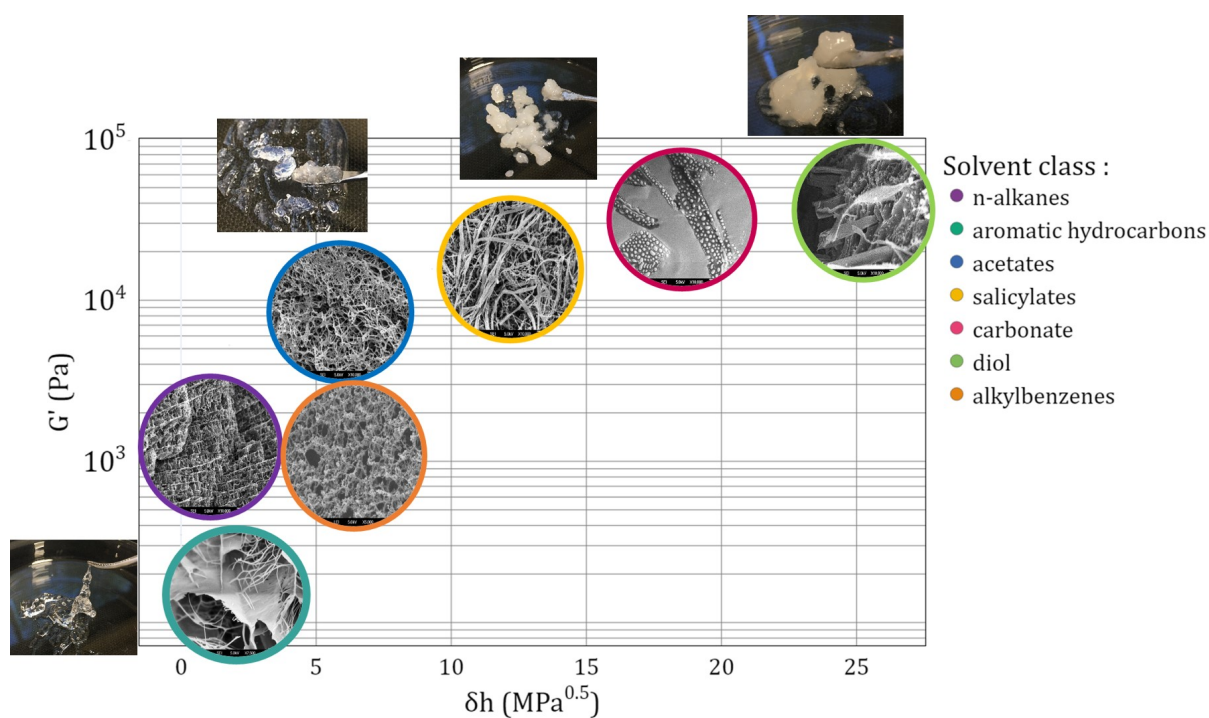


FIGURE 4.35 – Schéma récapitulatif des propriétés structurales et mécaniques des organogels de Gelator C18' en fonction du solvant.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse constitue une première étude des propriétés gélifiantes des Gelators N-alkyldiamides dans les solvants organiques. Ces molécules synthétisées par Solvay en 2013, ont montré des propriétés intéressantes et de par la diversité des solvants gélifiables, elles peuvent être utilisées en tant qu'agent de contrôle de rhéologie pour de nombreuses applications telles que les formulations agrochimiques mais aussi pour la cosmétique, les formulations de produits d'entretien ou des peintures. Les travaux de cette thèse proposent une approche globale de l'étude du phénomène de gélification d'une de ces molécules, le Gelator N-oleyldiamide (C18'), afin d'explicitier le rôle du solvant dans la formation des organogels et leurs propriétés finales.

Afin de répondre à cette problématique, la stratégie mise en place a consisté dans un premier temps à faire une analyse qualitative du phénomène grâce à des tests de gélification conduits dans une large base de données de solvants. L'effet du solvant été rationalisé par le biais d'échelles (Hansen, Kamlet-Taft, Catalán), ce qui a permis de déterminer des zones préférentielles de gélification (Chapitre 3). Ce phénomène pouvant être décrit par une combinaison d'interactions gelator-solvant de nature différentes, une approche computationnelle peut s'avérer intéressante. Des algorithmes de classification en machine learning ont alors permis de prédire l'impact de chaque paramètre de solvant sur le phénomène de gélification du Gelator C18'. D'après les résultats, la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène (accepteur ou donneur) semble être le facteur le plus important à considérer pour expliquer la formation d'organogels de C18'. Cela vérifie l'hypothèse d'auto-association des gelators C18' par liaisons hydrogène entre les fonctions amides. Les gels sont formés dans des solvants peu polaires et peu protiques. Dans une moindre mesure, le caractère dipersif du solvant (interactions de Van Der Waals de type London) a un effet positif dans la formation de gel. Cela est expliqué par la présence de la longue chaîne alkyle du Gelator C18' (polarisable) possédant alors une bonne affinité dans ce type de solvants. Ainsi, l'utilisation d'échelles de solvants s'est avérée efficace pour rationaliser d'une manière globale, la formation d'organogels issus du Gelator C18'.

Cette première étude exhaustive a permis de dégager des classes de solvants intéressantes pour une étude plus systématique et détaillée des organogels de Gelator C18'.

dans le Chapitre 4. Cette étude a fait appel à un panel de techniques analytiques multi-échelles : La rhéologie pour l'étude des propriétés mécaniques, la cryo-MEB pour l'analyse structurale et la FTIR/DFT et WAXS pour l'investigation des mécanismes d'auto-association supramoléculaires à l'échelle moléculaire. Tous ces résultats ont montré que l'auto-assemblage du Gelator C18' était dépendant de la structure du solvant, et que le phénomène de gélification résultait d'une délicate balance d'interactions entre gelators d'une part et entre solvant et gelator d'autre part. En effet, il a été montré que selon la nature du solvant, celui-ci a la possibilité d'interférer ou non dans le mécanisme d'auto-association du gelator. Ces interactions solvant-gelator peuvent être stabilisatrices comme dans le cas des alcanes linéaires ou au contraire défavorables à la stabilité du gel dans le cas des aromatiques. Enfin lorsque le solvant n'interfère très peu ou pas avec les molécules de gelator, les gels ont alors un aspect proche du précipité (cas des solvants très protiques), les interactions entre molécules de gelators sont alors majoritaires, les organogels formés sont proches d'une suspension de cristaux. Ces interactions solvant-gelator conditionnent alors la formation des fibrilles de gelators formant le réseau tridimensionnel, en particulier leur forme et leur rigidité. Par conséquent, les organogels de gelator C18' montrent des comportements différents en termes d'élasticité et de résistance à la déformation. Le schéma suivant (Figure 4.36) récapitule ainsi l'ensemble des aspects couverts par ces travaux de thèse sur l'effet du solvant sur les propriétés des organogels de N-oleyldiamides. Cette grande variété des propriétés structurales et mécaniques des organogels des N-oleyldiamides ainsi que la versatilité de solvants gélifiables, permettra in fine de cibler plus précisément de potentielles applications industrielles.

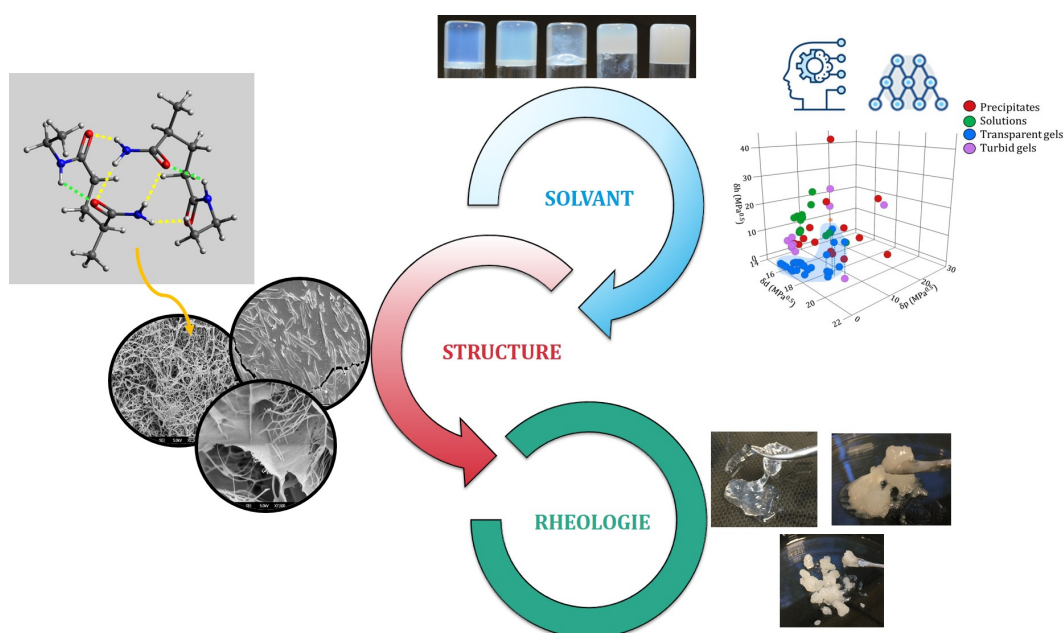


FIGURE 4.36 – Les effets de solvant sur les organogels issus des N-oleyldiamides.

Perspectives de recherche

Ce travail de thèse ouvre la porte à de nombreux axes de recherche supplémentaires pour la compréhension des N-alkyldiamides. Dans un premier temps, des analyses complémentaires telles que du SAXS au Synchrotron ou des calculs de modélisation moléculaire plus poussés (Wet et Dry Martini, DFT) peuvent être utiles pour analyser de manière plus poussée le mécanisme d'auto-association supramoléculaire du gelator C18' en présence de solvant. Il serait également intéressant de conduire une étude similaire sur les gelators C6 et C12 afin de comparer les propriétés de gélification. L'effet de la taille de la chaîne alkyle change la balance lipophile/hydrophile du gelator, modifiant ainsi la propension à la gélification de ces molécules. Bien que ces travaux de thèse se soient focalisés sur l'effet du solvant sur les organogels, l'aspect thermodynamique de la formation des organogels serait intéressant à étudier. Les organogels étant des systèmes hors équilibre, l'influence du protocole est primordiale, notamment la vitesse de refroidissement. D'autres routes peuvent être envisagées telles que la bascule de solvant, plus pertinente d'un point de vue industriel. Dans cette optique, il serait également judicieux d'étudier l'interaction des gels de N-alkyldiamides avec d'autres colloïdes tels que des surfactants, des co-solvants ou encore des poudres (chargées ou non), dans le but de se rapprocher de formulations réelles beaucoup plus complexes, incorporant un agent de contrôle de rhéologie en plus des différents adjuvants.

Annexe A

Synthèse des Gelators N-alkyldiamides C6, C12 et C18'

A.1 N-hexyldiamide : Gelator C6

Dans un ballon tetracol de 500 mL équipé d'un condenseur et d'une agitation mécanique et sous argon, 63,57 g de methylglutarimide (MGI) (0,5 mol, 1 eq) et 50,60 g (0,5 mol, 1 eq) de n-hexylamine sont ajoutées. Le mélange réactionnel est chauffé à 100°C pendant 4 heures. Le mélange est refroidit à 80°C et 320 mL de methylethylcétone (MEK) sont ajoutés. Après retour à température ambiante, le mélange cristallise. Celui-ci est alors filtré et le solide est lavé deux fois avec 100 mL d'acétate d'éthyle. Le solide est récupéré afin de séparer les deux isomères par recristallisation. Le ratio d'isomères est calculé par RMN et celui est de 54/46 à l'issue de la synthèse (isomère 4/isomère 2). Le solide est repris dans 1L de MEK puis chauffé à 80°C et filtré à chaud sur fritté. Le liquide obtenu est laissé à refroidir à température ambiante sous agitation. Après des recristallisations successives, le solide d'intérêt (enrichi en isomère 4, selon un ration 97/3) est récupéré avec un rendement de 19%. Chaque isomère portant un carbone asymétrique, deux énantiomères sont présents pour chaque isomère. Cependant, aucune séparation des énantiomères n'a été faite. Le gelator C6 est constitué d'un mélange racémique d'isomères selon un ratio 97/3 (enrichi en isomère 4).

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) 0,88 (m, 3H), 1,1 (t, 3H), 1,22 (m, 6H), 1,42 (q, 2H), 1,69 (m, 2H) 1,83 (t, 1H), 2,17 (m, 2H), 2,38 (m, 1H), 3,17 (m, 2H), 5,36 (s, 1H), 6,60 (s, 1H), 5,97 (s, 1H).

A.2 N-dodecyldiamide : Gelator C12

Dans un ballon tetracol de 500 mL équipé d'un condenseur et d'une agitation mécanique et sous argon, 88,99 g de methylglutarimide (MGI) (0,7 mol, 1 eq) et 129,75 g (0,7 mol, 1 eq) de n-dodecylamine sont ajoutées. Le mélange réactionnel est chauffé à 100°C pendant 5 heures. A 100°C, 400 mL de methylethylcétone (MEK) sont ajoutés. Après retour à température ambiante, le mélange cristallise. Celui-ci est alors filtré et le solide est lavé deux fois avec 100 mL d'acétate d'éthyle. Le solide est récupéré afin de séparer les deux isomères par recristallisation. Le ratio d'isomères est calculé par RMN et celui est de 58/42 à l'issue de la synthèse (isomère 4/isomère 2). Le solide est repris dans 1L de MEK puis chauffé à 80°C et filtré à chaud sur fritté. Le liquide obtenu est laissé à refroidir à température ambiante sous agitation. Après des recristallisations successives, le solide d'intérêt (enrichi en isomère 4, selon un ration 97/3) est récupéré avec un rendement de 19%. Le gelator C12 est constitué d'un mélange racémique d'isomères selon un ratio 97/3 (enrichi en isomère 4).

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) 0,81 (m, 3H), 1,19 (m, 3H), 1,21 (m, 20H), 1,42 (m, 2H), 1,68 (m, 4H) 1,83 (m, 1H), 2,17 (m, 2H), 2,28 (m, 1H), 3,15 (m, 2H), 5,30 (s, 1H), 5,71 (s, 1H), 5,98 (s, 1H).

A.3 N-oleyldiamide : Gelator C18'

Dans un ballon tetracol de 1L équipé d'un condenseur et d'une agitation mécanique et sous argon, 63,57 g de methylglutarimide (MGI) (0,5 mol, 1 eq) et 127,06 g (0,95 mol, 1 eq) de n-oleyamine sont ajoutées. Le mélange réactionnel est chauffé à 110°C pendant 2 heures. A 80°C, 350 mL de methylethylcétone (MEK) sont ajoutés. Après retour à température ambiante, le mélange cristallise. Celui-ci est alors filtré et le solide est lavé deux fois avec 100 mL d'acétate d'éthyle. Le solide est récupéré afin de séparer les deux isomères par recristallisation. Le solide est repris dans 1L de MEK puis chauffé à 70°C et filtré à chaud sur fritté. Le liquide obtenu est laissé à refroidir à température ambiante sous agitation. Après des recristallisations successives, le solide d'intérêt (enrichi en isomère 4, selon un ration 96/4) est récupéré avec un rendement de 19%. Le gelator C18' est constitué d'un mélange racémique d'isomères selon un ratio 96/4 (enrichi en isomère 4).

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) 0,81 (m, 3H), 1,20 (m, 30H), 1,57 (t, 2H), 1,57 (s, 4H), 1,71 (m, 1H) 1,93 (m, 5H), 2,18 (m, 2H), 2,38 (m, 1H), 3,16 (q, 2H), 5,30 (s, 1H), 5,53 (s, 1H), 5,92 (s, 1H).

Annexe B

Gélification du gelator C18' dans des mélanges de solvants : Approche machine learning

Comme mentionné dans le chapitre 3, le manque de données expérimentales peut parfois induire des biais dans les calculs du machine learning. Afin de générer plus de points expérimentaux, nous avons conduit des tests de gélification dans des mélanges binaires de solvants (50:50, 20:80, 80:20). En connaissant les paramètres de solvants respectifs de chaque solvant, nous avons pu estimer les paramètres du mélange binaire par combinaison linéaire des paramètres des deux solvants, pondérés par la fraction massique de chaque solvant. La molécule de gelator utilisée dans le cadre de cette étude, est un gelator C18' mais issue d'une autre synthèse. La pureté des molécules joue un rôle prédominant dans les phénomènes d'auto-association supramoléculaire. Lorsque des comparaisons de propriétés gélifiantes sont proposées, il est important de comparer des lots de gelators identiques ou issus d'un même protocole de synthèse. Le lot de gelator mentionné ici a été vraisemblablement synthétisé à partir d'une oleylamine d'une pureté moindre (90 %) que celle utilisée pour la synthèse du gelator C18' décrite dans le reste du manuscrit (98 %). Il s'est avéré que cette différence de pureté des réactifs est non négligeable sur les propriétés de gélification du gelator. Cela a occasionné des différences de comportement du gelator C18' dans certains solvants. Cependant, pour des raisons de disponibilité en matière première, nous avons utilisé ce lot de pureté moindre (disponible en plus grande quantité) pour effectuer ces essais de tests de gélification dans les mélanges de solvants. Il est important de souligner que compte-tenu de cette différence de pureté entre les deux lots de gelator C18', les résultats peuvent ne pas correspondre à ceux obtenus dans le chapitre 3. Néanmoins il est intéressant de vérifier si le phénomène de gélification peut être décrit et prédit par l'approche mélange de solvants.

De manière similaire au protocole établi dans le chapitre 3, nous avons appliqué les modèles Random Forest (RF) et Support Vector Machine (SVM) sur différents jeux de données, chacun faisant intervenir une échelle de solvant. Les échelles de solvants sont les paramètres de Hansen originaux (δ_d , δ_p , δ_h), les paramètres de Hansen élargis (δ_d , δ_p , δ_{ha} , δ_{hd}) et les paramètres de Catalán (SP, SdP, SA, SB). Par manque de données, l'échelle des paramètres de Kamlet-Taft n'a pas pu être utilisée. Le tableau suivant (Tableau B.1) présente les scores de précision des différents modèles de prédictions pour les trois échelles de solvants. Les scores de précision obtenus sont en général légèrement supérieurs à ceux obtenus dans le chapitre 3. Globalement, l'augmentation de la taille du jeu de données a permis d'améliorer la robustesse des modèles.

Echelle de solvant	Taille du dataset	Scores de précision	
		<i>RF</i>	<i>SVM</i>
Hansen	128	0.739	0.766
Hansen - élargis	82	0.644	0.659
Catalán	66	0.798	0.670

TABLE B.1 – Comparaison des scores de précision obtenus avec les algorithmes RF et SVM obtenus avec les paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h) et les paramètres de Hansen élargis (δ_d , δ_p , δ_{hd} , δ_{ha})

L'interprétation de ces modèles a été étudiée par le biais des valeurs de Shapley pour le modèle Random-Forest. En appliquant la même démarche que celle adoptée dans le Chapitre 3, nous avons déterminé l'importance relative de chaque variable, ainsi que leur impact respectif (positif ou négatif) sur la prédiction de la classe "gels transparents", pour les différentes échelles de solvant. Les figures B.1, B.2 et B.3 présentent respectivement les résultats pour les échelles de Hansen, Hansen élargie et Catalán. Pour les paramètres de Hansen, le paramètre δ_p semble être le plus important pour la prédiction par rapport aux deux autres paramètres δ_d et δ_h (Graphique a). Concernant l'impact des paramètres sur le modèle (graphique b), les valeurs faibles de δ_p ont un impact élevé et positif dans la formation de gels. Dans une moindre mesure, les valeurs faibles du paramètre δ_h ont un impact moyen et positif dans la formation de gels. Inversement, les valeurs élevées du paramètre δ_d contribuent positivement à la formation de gels. On notera que ces résultats sont légèrement différents que ceux observés dans le chapitre 3. Même si les conclusions concernant l'impact positif ou négatif des variables sont similaires, l'importance relative des variables est modifiée.

Lorsque l'on considère l'échelle de solvant de Hansen élargie aux paramètres δ_{ha} et δ_{hd} , les résultats montrent que ces deux paramètres ont un poids plus important dans la prédiction que δ_p . On retrouve les mêmes conclusions que dans le chapitre 3, des solvants

peu protiques (faibles valeurs de δ_{ha} et δ_{hd}) favorisent la formation de gels. Dans une moindre mesure, les solvants peu polaires et polarisables favorisent également la formation de gels. Pour les paramètres de Catalán, les résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans le chapitre 3 et avec ceux obtenus avec les paramètres de Hansen.

La construction d'un modèle de classification dépend fortement de la combinaison des variables utilisées en tant que descripteurs. C'est pourquoi lorsqu'on remplace une variable par une autre, par exemple le remplacement de δ_h par δ_{ha} et δ_{hd} , les importances relatives de chaque variable peuvent en être impactées. Dans ce cas précis, la variable δ_p est reléguée en troisième position par ordre d'importance, derrière respectivement δ_{ha} et δ_{hd} .

Concernant l'utilisation de mélanges de solvants pour exemplifier la base de données de solvants, les résultats de machine learning montrent une bonne robustesse en faisant l'hypothèse de départ que les descripteurs des mélanges de solvant puissent être calculés par combinaison linéaire à partir des descripteurs des solvants purs. Même si la molécule de gelator utilisée n'est pas identique à celle étudiée dans les solvants purs (du manuscrit) pour des raisons de pureté durant la synthèse, des conclusions similaires peuvent être tirées de l'analyse des propriétés de gélification du gelator C18'. Afin d'améliorer la robustesse des modèles, il serait judicieux de quantifier la gélification par d'autres mesures analytiques que l'observation visuelle, telles que la détermination de concentrations critiques de gélification, des mesures de rhéologie (viscosité, seuil, modules viscoélastiques) etc.

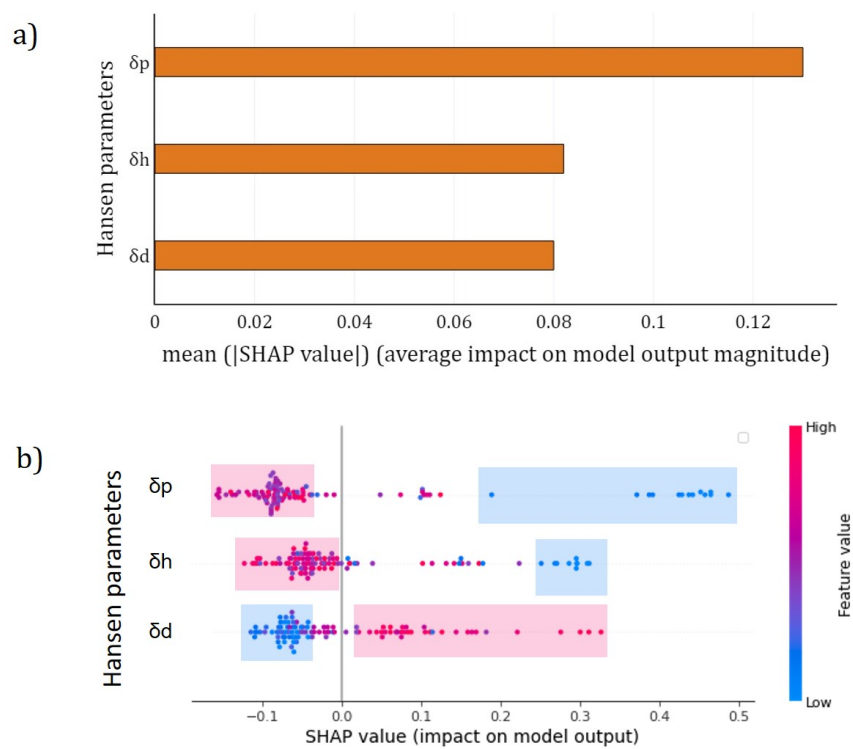


FIGURE B.1 – Valeurs de Shap déterminées pour l'algorithme Random Forest pour la prédiction de la classe "Gel transparents" selon l'échelle des paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h). En a) Importance relative des variables. En b) Graphique bilan donnant l'importance et l'impact (positif ou négatif) de chaque variable sur la prédiction de la classe "Gels transparents".

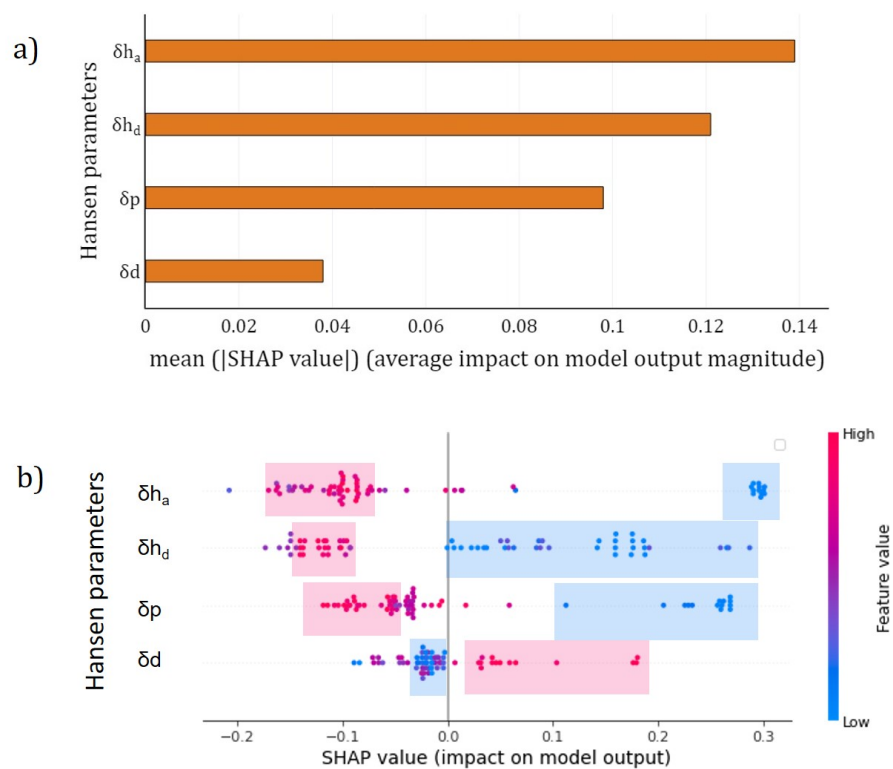


FIGURE B.2 – Valeurs de Shap déterminées pour l'algorithme Random Forest pour la prédiction de la classe "Gel Transparents" selon l'échelle élargie des paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_{hd} , δ_{ha}). En a) Importance relative des variables. En b) Graphique bilan donnant l'importance et l'impact (positif ou négatif) de chaque variable sur la prédiction de la classe "Gels Transparents".

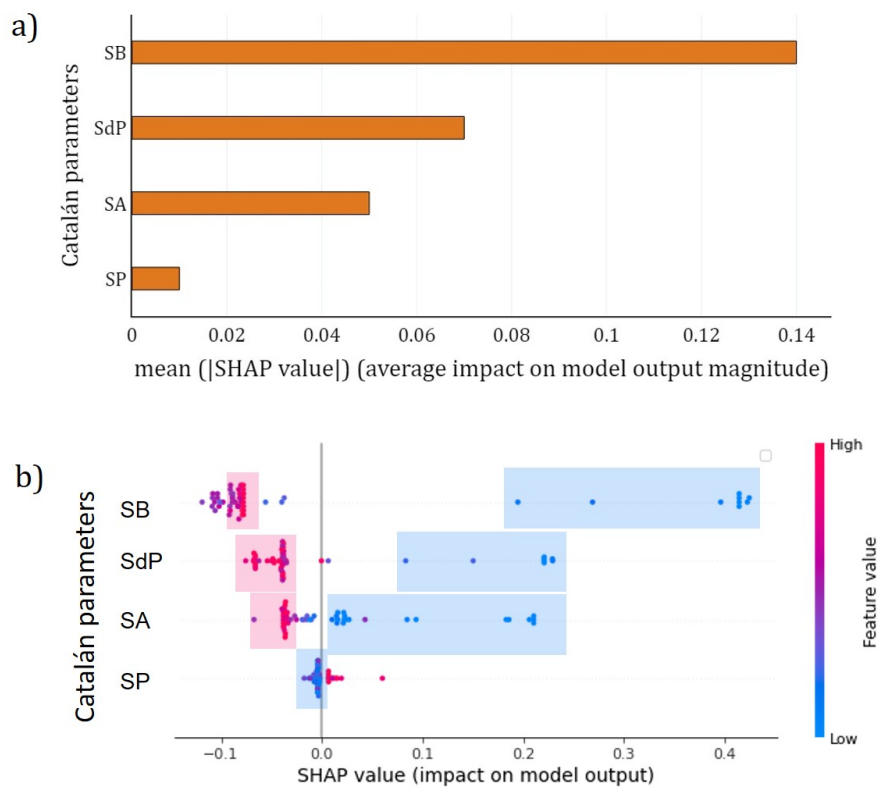


FIGURE B.3 – Valeurs de Shap déterminées pour l'algorithme Random Forest pour la prédiction de la classe "Gel Transparents" selon l'échelle élargie des paramètres de Catalán (SP, SdP, SA, SB). En a) Importance relative des variables. En b) Graphique bilan donnant l'importance et l'impact (positif ou négatif) de chaque variable sur la prédiction de la classe "Gels Transparents".

Annexe C

Rhéologie : Données supplémentaires

C.1 Modules viscoélastiques des organogels à 2 wt% : Calcul d'incertitudes

Les valeurs des modules viscoélastiques des organogels présentés dans le chapitre 4 correspondent à la valeur moyenne des modules (\bar{G}' et \bar{G}'') obtenues sur 3 échantillons indépendants. Le tableau présenté sur la figure C.1 récapitule pour chaque gel la valeur moyenne du module élastique et du module visqueux (respectivement \bar{G}' et \bar{G}'') ainsi que l'écart-type correspondant σ pour chaque module.

C.2 Module visqueux G'' en fonction des trois paramètres de Hansen

La figure C.2 présente les corrélations entre le module visqueux G'' des organogels et les paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h).

C.3 Effet de la rampe de refroidissement sur le module élastique des organogels

L'effet de la rampe de refroidissement ($2^\circ\text{C}/\text{min}$ vs. $10^\circ\text{C}/\text{min}$) sur la valeur du module élastique de chaque organogel a été déterminée. Les résultats sont présentés en Figure C.3.

Solvant	$\bar{G}' \pm \sigma$ (Pa)	$\bar{G}'' \pm \sigma$ (Pa)
décane	417 ± 61	29 ± 4
dodécane	350 ± 16	36 ± 5
tetradécane	1500 ± 41	101 ± 11
hexadécane	4787 ± 718	123 ± 9
Pentylbenzene	79 ± 2	17 ± 5
Octylbenzene	1456 ± 197	119 ± 12
Decylbenzene	1598 ± 12	104 ± 15
Dodecylbenzene	5257 ± 497	237 ± 17
o-xylene	133 ± 8	40 ± 6
m-xylene	94 ± 14	23 ± 3
mesitylene	98 ± 4	30 ± 5
Hexyl acétate	5702 ± 108	332 ± 22
Octyl acétate	10866 ± 319	442 ± 18
Decyl acétate	8009 ± 235	457 ± 34
Benzyl acétate	21476 ± 1395	1194 ± 53
Methyl salicylate	27266 ± 1353	1517 ± 64
Ethyl salicylate	15632 ± 2004	901 ± 53
Benzyl salicylate	31478 ± 2911	1248 ± 123
Glycérol carbonate	50000 ± 3034	4974 ± 156
Ethylène glycol	47171 ± 3186	4375 ± 142

FIGURE C.1 – Valeurs moyennes des modules viscoélastiques \bar{G}' , \bar{G}'' et écarts-types correspondants σ , de chaque organogel de Gelator C18' formulé à 2 wt% dans les différents solvants.

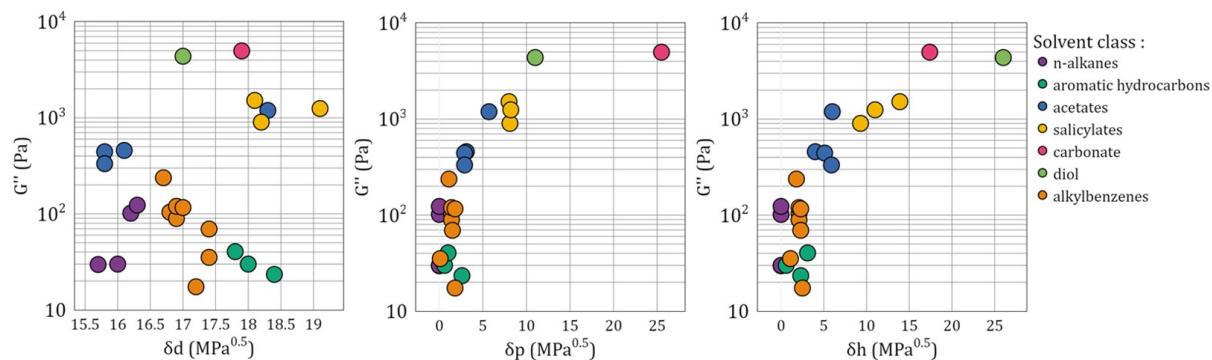


FIGURE C.2 – Module visqueux G'' des organogels en fonction des paramètres de Hansen (δ_d , δ_p , δ_h).

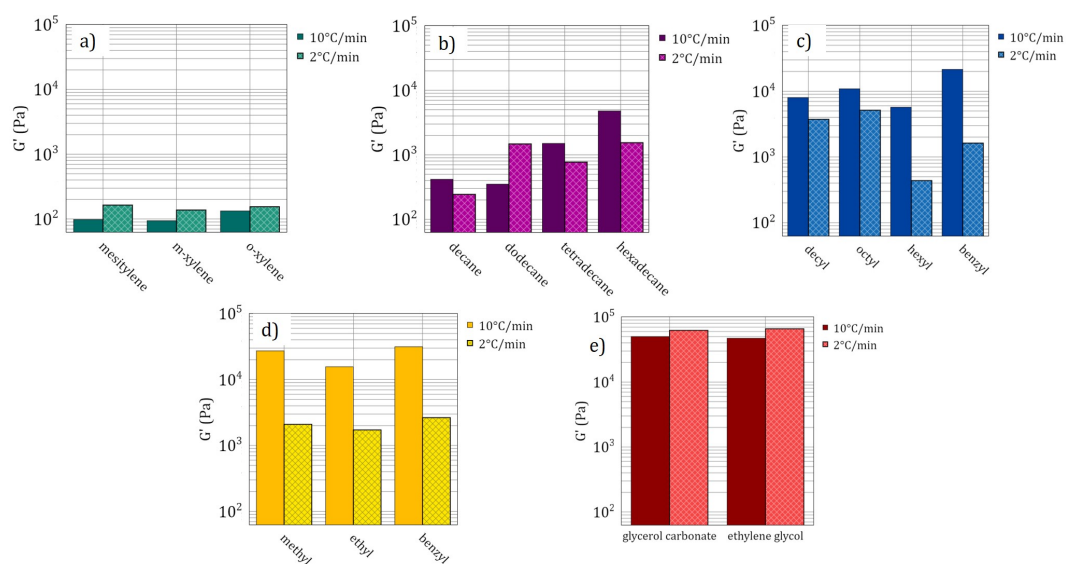


FIGURE C.3 – Comparaison des modules élastiques des organogels formulés à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et $2^\circ\text{C}/\text{min}$ dans a) les solvants aromatiques, b) les alcanes linéaires, c) les acétates, d) les salicylates et e) le carbonate de glycérol et l'éthylène glycol.

Bibliographie

- [1] J. Lloyd and D. In, “Colloid chemistry,” *red. Alexander J.*), *The Chemical Catalog Co., New York*, vol. 1, 1926.
- [2] IUPAC, “IUPAC - gel (G02600).” <https://goldbook.iupac.org/terms/view/G02600>.
- [3] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, and O. Kramer, “Towards a phenomenological definition of the term ‘gel’,” *Polymer Gels and Networks*, vol. 1, pp. 5–17, Jan. 1993.
- [4] K. Nishinari, “Some Thoughts on The Definition of a Gel,” in *Gels: Structures, Properties, and Functions*, pp. 87–94, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [5] R. G. Weiss and P. Terech, *Molecular gels: materials with self-assembled fibrillar networks*. Dordrecht: Springer, 2006.
- [6] D. Collin, R. Covis, F. Allix, B. Jamart-Grégoire, and P. Martinoty, “Jamming transition in solutions containing organogelator molecules of amino-acid type: rheological and calorimetry experiments,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 10, p. 2947, 2013.
- [7] C. Daniel, C. Dammer, and J.-M. Guenet, “On the definition of thermoreversible gels: the case of syndiotactic polystyrene,” *Polymer*, vol. 35, pp. 4243–4246, Sept. 1994.
- [8] J.-M. Guenet, *Organogels*. SpringerBriefs in Materials, Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [9] V. M. P. Vieira, L. L. Hay, and D. K. Smith, “Multi-component hybrid hydrogels – understanding the extent of orthogonal assembly and its impact on controlled release,” *Chemical Science*, vol. 8, no. 10, pp. 6981–6990, 2017. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [10] A. J. Holder, N. Badiei, K. Hawkins, C. Wright, P. R. Williams, and D. J. Curtis, “Control of collagen gel mechanical properties through manipulation of gelation conditions near the sol–gel transition,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 4, pp. 574–580, 2018.

-
- [11] L. V. Angelova, P. Terech, I. Natali, L. Dei, E. Carretti, and R. G. Weiss, "Cosolvent Gel-like Materials from Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)s and Borax," *Langmuir*, vol. 27, pp. 11671–11682, Sept. 2011. Publisher: American Chemical Society.
- [12] Y. E. Shapiro, "Structure and dynamics of hydrogels and organogels: An NMR spectroscopy approach," *Progress in Polymer Science*, vol. 36, pp. 1184–1253, Sept. 2011.
- [13] P. J. Flory, "Introductory lecture," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 57, pp. 7–18, 1974.
- [14] J. Rajkumar, R. Gv, T. Sastri K, and S. Burada, "Recent Update On Pronosomal Gel As Topical Drug Delivery System," *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, vol. 12, p. 54, Jan. 2019.
- [15] S. Murdan, G. Gregoriadis, and A. T. Florence, "Sorbitan monostearate/polysorbate 20 organogels containing niosomes: a delivery vehicle for antigens?," *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 8, pp. 177–185, July 1999.
- [16] J. Fricke, "Aerogels and their applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147-148, pp. 356–362, Jan. 1992.
- [17] A. Soleimani Dorcheh and M. H. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 199, pp. 10–26, Apr. 2008.
- [18] A. Shakeel, U. Farooq, D. Gabriele, A. G. Marangoni, and F. R. Lupi, "Bigels and multi-component organogels: An overview from rheological perspective," *Food Hydrocolloids*, vol. 111, p. 106190, Feb. 2021.
- [19] M. George and R. G. Weiss, *Low Molecular-Mass Organic Gelators*, pp. 449–551. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.
- [20] D. J. Abdallah, S. A. Sirchio, and R. G. Weiss, "Hexatriacontane Organogels. The First Determination of the Conformation and Molecular Packing of a Low-Molecular-Mass Organogelator in Its Gelled State," *Langmuir*, vol. 16, pp. 7558–7561, Oct. 2000.
- [21] A.-L. Fameau and M. A. Rogers, "The curious case of 12-hydroxystearic acid — the Dr. Jekyll & Mr. Hyde of molecular gelators," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 45, pp. 68–82, Feb. 2020.
- [22] N. Nandi and D. Vollhardt, "Molecular Interactions in Amphiphilic Assemblies: Theoretical Perspective," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, pp. 351–360, May 2007. Publisher: American Chemical Society.

-
- [23] T. Tachibana and H. Kambara, "Enantiomorphism in the Helical Aggregate of Lithium 12-Hydroxystearate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 87, pp. 3015–3016, July 1965. Publisher: American Chemical Society.
- [24] J. Gao, S. Wu, and M. A. Rogers, "Harnessing Hansen solubility parameters to predict organogel formation," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 12651–12658, June 2012. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [25] Y. Lan and M. A. Rogers, "12-Hydroxystearic acid SAFiNs in aliphatic diols – a molecular oddity," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 42, pp. 8031–8038, 2015. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [26] M. Zhang and R. G. Weiss, "Self-Assembled Networks and Molecular Gels Derived from Long-Chain, Naturally-Occurring Fatty Acids," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, pp. 239–255, 2016.
- [27] B. O. Okesola, V. M. P. Vieira, D. J. Cornwell, N. K. Whitelaw, and D. K. Smith, "1,3:2,4-Dibenzylidene -sorbitol (DBS) and its derivatives – efficient, versatile and industrially-relevant low-molecular-weight gelators with over 100 years of history and a bright future," *Soft Matter*, vol. 11, no. 24, pp. 4768–4787, 2015.
- [28] J. Li, K. Fan, X. Guan, Y. Yu, and J. Song, "Self-Assembly Mechanism of 1,3:2,4-Di(3,4-dichlorobenzylidene)-d-sorbitol and Control of the Supramolecular Chirality," *Langmuir*, vol. 30, pp. 13422–13429, Nov. 2014. Publisher: American Chemical Society.
- [29] F. Fages, F. Vögtle, and M. Žinic, "Systematic Design of Amide- and Urea-Type Gelators with Tailored Properties," in *Low Molecular Mass Gelator*, Topics in Current Chemistry, pp. 77–131, Berlin, Heidelberg: Springer, 2005.
- [30] X. Luo, C. Li, and Y. Liang, "Self-assembled organogels formed by monoalkyl derivatives of oxamide," *Chemical Communications*, pp. 2091–2092, 2000. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [31] M. Lescanne, P. Grondin, A. d'Aléo, F. Fages, J.-L. Pozzo, O. M. Monval, P. Reinheimer, and A. Colin, "Thixotropic Organogels Based on a Simple N-Hydroxyalkyl Amide: Rheological and Aging Properties," *Langmuir*, vol. 20, pp. 3032–3041, Apr. 2004. Publisher: American Chemical Society.
- [32] R. Schmidt, M. Schmutz, M. Michel, G. Decher, and P. J. Mésini, "Organogelation Properties of a Series of Oligoamides," *Langmuir*, vol. 18, pp. 5668–5672, July 2002. Publisher: American Chemical Society.
- [33] R. Schmidt, M. Schmutz, A. Mathis, G. Decher, M. Rawiso, and P. J. Mésini, "New Synthetic Oligoamide Gelators: Structural Study by X-ray and Neutron Scatte-

- ring,” *Langmuir*, vol. 18, pp. 7167–7173, Sept. 2002. Publisher: American Chemical Society.
- [34] K. Tomioka, T. Sumiyoshi, S. Narui, Y. Nagaoka, A. Iida, Y. Miwa, T. Taga, M. Nakano, and T. Handa, “Molecular Assembly and Gelating Behavior of Didodecanoylamides of ω -Alkylidenediamines,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 11817–11818, Nov. 2001.
- [35] V. Kocasoy, B. Dedeoglu, O. Demir-Ordu, and V. Aviyente, “Influence of odd–even effect and intermolecular interactions in 2D molecular layers of bisamide organogelators,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 61, pp. 35195–35204, 2018. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [36] M. George, G. Tan, V. T. John, and R. G. Weiss, “Urea and Thiourea Derivatives as Low Molecular-Mass Organogelators,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 11, no. 11, pp. 3243–3254, 2005.
- [37] K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, M. Kimura, and H. Shirai, “Formation of Organogels by Intermolecular Hydrogen Bonding between Ureylene Segment,” *Chemistry Letters*, vol. 25, pp. 885–886, Oct. 1996. Publisher: The Chemical Society of Japan.
- [38] Y. Jeong, K. Hanabusa, H. Masunaga, I. Akiba, K. Miyoshi, S. Sakurai, and K. Sakurai, “Solvent/Gelator Interactions and Supramolecular Structure of Gel Fibers in Cyclic Bis-Urea/Primary Alcohol Organogels,” *Langmuir*, vol. 21, pp. 586–594, Jan. 2005.
- [39] J. H. v. Esch, F. Schoonbeek, M. d. Loos, H. Kooijman, A. L. Spek, R. M. Kellogg, and B. L. Feringa, “Cyclic Bis-Urea Compounds as Gelators for Organic Solvents,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 5, no. 3, pp. 937–950, 1999.
- [40] M. d. Loos, J. v. Esch, R. M. Kellogg, and B. L. Feringa, “Chiral Recognition in Bis-Urea-Based Aggregates and Organogels through Cooperative Interactions,” *Angewandte Chemie*, vol. 113, no. 3, pp. 633–636, 2001.
- [41] J. Brinksma, B. L. Feringa, R. M. Kellogg, R. Vreeker, and J. van Esch, “Rheology and Thermotropic Properties of Bis-Urea-Based Organogels in Various Primary Alcohols,” *Langmuir*, vol. 16, pp. 9249–9255, Nov. 2000. Publisher: American Chemical Society.
- [42] A. Prathap and K. M. Sureshan, “Sugar-Based Organogelators for Various Applications,” *Langmuir*, vol. 35, pp. 6005–6014, May 2019. Publisher: American Chemical Society.

-
- [43] R. Wang, C. Geiger, L. Chen, B. Swanson, and D. G. Whitten, "Direct Observation of SolGel Conversion: The Role of the Solvent in Organogel Formation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 2399–2400, Mar. 2000.
- [44] G. Dalkas, A. B. Matheson, H. Vass, A. Gromov, G. O. Lloyd, V. Koutsos, P. S. Clegg, and S. R. Euston, "Molecular Interactions behind the Self-Assembly and Microstructure of Mixed Sterol Organogels," *Langmuir*, vol. 34, pp. 8629–8638, July 2018. Publisher: American Chemical Society.
- [45] E. Ressouche, S. Pensec, B. Isare, G. Ducouret, and L. Bouteiller, "Rational Design of Urea-Based Two-Component Organogelators," *ACS Macro Letters*, vol. 5, pp. 244–247, Feb. 2016.
- [46] A. R. Hirst and D. K. Smith, "Two-Component Gel-Phase Materials—Highly Tunable Self-Assembling Systems," *Chemistry – A European Journal*, vol. 11, no. 19, pp. 5496–5508, 2005.
- [47] L. E. Buerkle and S. J. Rowan, "Supramolecular gels formed from multi-component low molecular weight species," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 18, p. 6089, 2012.
- [48] D. M. Zurcher and A. J. McNeil, "Tools for Identifying Gelator Scaffolds and Solvents," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 80, pp. 2473–2478, Mar. 2015.
- [49] P. Terech and R. G. Weiss, "Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels," *Chemical Reviews*, vol. 97, pp. 3133–3160, Dec. 1997.
- [50] R. Oda, "Safin Gels with Amphiphilic Molecules," in *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks* (R. G. Weiss and P. Terech, eds.), pp. 577–609, Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.
- [51] Y. A. Shchipunov, E. V. Shumilina, and H. Hoffmann, "Lecithin Organogels with Alkylglucosides," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 199, pp. 218–221, Mar. 1998.
- [52] S. Raut, S. S. Bhadoriya, V. Uplanchiwar, V. Mishra, A. Gahane, and S. K. Jain, "Lecithin organogel: A unique micellar system for the delivery of bioactive agents in the treatment of skin aging," *Acta Pharmaceutica Sinica B*, vol. 2, pp. 8–15, Feb. 2012.
- [53] R. Yu, N. Lin, W. Yu, and X. Y. Liu, "Crystal networks in supramolecular gels: formation kinetics and mesoscopic engineering principles," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 42, pp. 7986–8010, 2015.
- [54] R. Wang, X.-Y. Liu, J. Xiong, and J. Li, "Real-Time Observation of Fiber Network Formation in Molecular Organogel: Supersaturation-Dependent Microstructure and

- Its Related Rheological Property,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 7275–7280, Apr. 2006.
- [55] J. F. Toro-Vazquez and J. D. Pérez-Martínez, “Chapter 3: Thermodynamic Aspects of Molecular Gels,” in *Molecular Gels*, pp. 57–87, Aug. 2018.
- [56] A. De la Peña-Gil, F. M. Álvarez Mitre, M. M. González-Chávez, M. A. Charó-Alonso, and J. F. Toro-Vazquez, “Combined effect of shearing and cooling rate on the rheology of organogels developed by selected gelators,” *Food Research International*, vol. 93, pp. 52–65, Mar. 2017.
- [57] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. I General Theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, pp. 1103–1112, Dec. 1939. Publisher: American Institute of Physics.
- [58] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, pp. 212–224, Feb. 1940. Publisher: American Institute of Physics.
- [59] M. Avrami, “Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, pp. 177–184, Feb. 1941. Publisher: American Institute of Physics.
- [60] N. Markovic, M. Ginic-Markovic, and N. K. Dutta, “Mechanism of solvent entrapment within the network scaffolding in organogels: thermodynamic and kinetic investigations,” *Polymer International*, vol. 52, pp. 1095–1107, July 2003.
- [61] Z. Meng, L. Yang, W. Geng, Y. Yao, X. Wang, and Y. Liu, “Kinetic Study on the Isothermal and Nonisothermal Crystallization of Monoglyceride Organogels,” *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1–7, 2014.
- [62] M. A. Rogers and A. G. Marangoni, “Non-Isothermal Nucleation and Crystallization of 12-Hydroxystearic Acid in Vegetable Oils,” *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 4596–4601, Dec. 2008. Publisher: American Chemical Society.
- [63] R. S. Ho Lam and M. A. Rogers, “Experimental validation of the modified Avrami model for non-isothermal crystallization conditions,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 3, pp. 866–875, 2011.
- [64] C. L. Esposito, P. Kirilov, and V. G. Roullin, “Organogels, promising drug delivery systems: an update of state-of-the-art and recent applications,” *Journal of Controlled Release*, vol. 271, pp. 1–20, Feb. 2018.
- [65] M. A. Cerqueira, L. H. Fasolin, C. S. F. Picone, L. M. Pastrana, R. L. Cunha, and A. A. Vicente, “Structural and mechanical properties of organogels: Role of oil and gelator molecular structure,” *Food Research International*, vol. 96, pp. 161–170, June 2017.

-
- [66] X. Huang, P. Terech, S. R. Raghavan, and R. G. Weiss, "Kinetics of 5-Cholestan-3-yl *N*-(2-Naphthyl)carbamate/ *n*-Alkane Organogel Formation and Its Influence on the Fibrillar Networks," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 4336–4344, Mar. 2005.
- [67] H. Takeno and M. Kozuka, "Effects of Cooling Rates on Self-Assembling Structures of 12-Hydroxystearic Acid in an Ionic Liquid," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2017, p. e4762379, Sept. 2017. Publisher: Hindawi.
- [68] J. Gao, S. Wu, T. J. Emge, and M. A. Rogers, "Nanoscale and microscale structural changes alter the critical gelator concentration of self-assembled fibrillar networks," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 22, p. 4507, 2013.
- [69] P. M. Silva, A. J. Martins, L. H. Fasolin, and A. A. Vicente, "Modulation and Characterization of Wax-Based Olive Oil Organogels in View of Their Application in the Food Industry," *Gels*, vol. 7, p. 12, Jan. 2021.
- [70] M. A. Rogers, A. K. Smith, A. J. Wright, and A. G. Marangoni, "A Novel Cryo-SEM Technique for Imaging Vegetable Oil Based Organogels," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 84, pp. 899–906, Oct. 2007.
- [71] Y.-Y. Chen, H. Wang, D.-W. Zhang, J.-L. Hou, and Z.-T. Li, "Organogels formed by substituent-free pyrene-appended oligo(*m*-phenylene ethynylene)s," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 60, pp. 12088–12091, 2015.
- [72] A. Brizard, R. Oda, and I. Huc, "Chirality Effects in Self-assembled Fibrillar Networks," in *Low Molecular Mass Gelator*, vol. 256, pp. 167–218, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. Series Title: Topics in Current Chemistry.
- [73] S. K. M. Nalluri, N. Shivarova, A. L. Kanibolotsky, M. Zelzer, S. Gupta, P. W. J. M. Frederix, P. J. Skabara, H. Gleskova, and R. V. Ulijn, "Conducting Nanofibers and Organogels Derived from the Self-Assembly of Tetrathiafulvalene-Appended Dipeptides," *Langmuir*, vol. 30, pp. 12429–12437, Oct. 2014.
- [74] H.-S. Hwang, S. Kim, K. O. Evans, C. Koga, and Y. Lee, "Morphology and networks of sunflower wax crystals in soybean oil organogel," *Food Structure*, vol. 5, pp. 10–20, July 2015.
- [75] R. Wang, C. Geiger, L. Chen, B. Swanson, and D. G. Whitten, "Direct Observation of SolGel Conversion: The Role of the Solvent in Organogel Formation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 2399–2400, Mar. 2000.
- [76] H. Takeno, A. Maehara, D. Yamaguchi, and S. Koizumi, "A Structural Study of an Organogel Investigated by Small-Angle Neutron Scattering and Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, pp. 7739–7745, July 2012.

- [77] H. Takeno, "Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering and Small-Angle Neutron Scattering Studies of Nanomaterials," in *X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization* (C. S. Kumar, ed.), pp. 717–760, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [78] M. F. Abreu, D. R. dos Santos, C. E. N. Gatts, R. Giacomini, S. L. Cardoso, and P. C. M. L. Miranda, "Small-angle X-ray scattering structural study of the nanofiber self-assembly process in supramolecular gels based on glucopyranosides," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 47, pp. 1284–1297, Aug. 2014.
- [79] P. Terech, G. Clavier, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, B. Demé, and J.-L. Pozzo, "Structural variations in a family of orthodialkoxyarenes organogelators," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 302, pp. 633–642, Oct. 2006.
- [80] D. Dasgupta, S. Srinivasan, C. Rochas, A. Thierry, A. Schröder, A. Ajayaghosh, and J. M. Guenet, "Insight into the gelation habit of oligo(para-phenylene vinylene) derivatives: effect of end-groups," *Soft Matter*, vol. 7, no. 6, p. 2797, 2011.
- [81] Y. Zhang and R. G. Weiss, "How do H-bonding interactions control viscoelasticity and thixotropy of molecular gels? Insights from mono-, di- and tri-hydroxymethylated alkanamide gelators," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 486, pp. 359–371, Jan. 2017.
- [82] N. Zweep, A. Hopkinson, A. Meetsma, W. R. Browne, B. L. Feringa, and J. H. van Esch, "Balancing Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions in Cyclohexane-Based Bisamide and Bisurea Organogelators," *Langmuir*, vol. 25, pp. 8802–8809, Aug. 2009.
- [83] T. Tuttle, "Computational Approaches to Understanding the Self-assembly of Peptide-based Nanostructures," *Israel Journal of Chemistry*, vol. 55, no. 6-7, pp. 724–734, 2015.
- [84] R. Van Lommel, W. M. De Borggraeve, F. De Proft, and M. Alonso, "Computational Tools to Rationalize and Predict the Self-Assembly Behavior of Supramolecular Gels," *Gels*, vol. 7, p. 87, Sept. 2021. Number: 3 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [85] D. L. Blair, "Chapter 2:Viscoelastic Properties: The Rheology of Soft Solids," in *Molecular Gels*, pp. 28–56, Aug. 2018.
- [86] S. R. Raghavan and B. H. Cipriano, "Gel Formation: Phase Diagrams Using Table-top Rheology and Calorimetry," in *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks* (R. G. Weiss and P. Terech, eds.), pp. 241–252, Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.

-
- [87] P. Terech, D. Pasquier, V. Bordas, and C. Rossat, "Rheological Properties and Structural Correlations in Molecular Organogels," *Langmuir*, vol. 16, pp. 4485–4494, May 2000. Publisher: American Chemical Society.
- [88] V. A. Mallia and R. G. Weiss, "Structural bases for mechano-responsive properties in molecular gels of (R)-12-hydroxy-N-(hydroxyalkyl)octadecanamides. Rates of formation and responses to destructive strain," *Soft Matter*, vol. 11, no. 25, pp. 5010–5022, 2015.
- [89] X. Huang, S. R. Raghavan, P. Terech, and R. G. Weiss, "Distinct Kinetic Pathways Generate Organogel Networks with Contrasting Fractality and Thixotropic Properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 15341–15352, Nov. 2006. Publisher: American Chemical Society.
- [90] L. Porcar, D. Pozzo, G. Langenbacher, J. Moyer, and P. D. Butler, "Rheo–small-angle neutron scattering at the National Institute of Standards and Technology Center for Neutron Research," *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, p. 083902, Aug. 2011.
- [91] S. K. Dutta, A. Mbi, R. C. Arevalo, and D. L. Blair, "Development of a confocal rheometer for soft and biological materials," *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, p. 063702, June 2013.
- [92] K. M. Schmoller, P. Fernández, R. C. Arevalo, D. L. Blair, and A. R. Bausch, "Cyclic hardening in bundled actin networks," *Nature Communications*, vol. 1, p. 134, Dec. 2010. Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group.
- [93] A. G. Marangoni and N. Garti, "An Overview of the Past, Present, and Future of Organogels," in *Edible Oleogels*, pp. 1–17, Elsevier, 2011.
- [94] L. S. K. Dassanayake, D. R. Kodali, and S. Ueno, "Formation of oleogels based on edible lipid materials," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 16, pp. 432–439, Oct. 2011.
- [95] A. J. Martins, A. A. Vicente, L. M. Pastrana, and M. A. Cerqueira, "Oleogels for development of health-promoting food products," *Food Science and Human Wellness*, vol. 9, pp. 31–39, Mar. 2020.
- [96] S. Sahoo, N. Kumar, C. Bhattacharya, S. S. Sagiri, K. Jain, K. Pal, S. S. Ray, and B. Nayak, "Organogels: Properties and Applications in Drug Delivery," *Designed Monomers and Polymers*, vol. 14, pp. 95–108, Jan. 2011. Publisher: Taylor & Francis.
- [97] J. H. Jung, Y. Ono, K. Hanabusa, and S. Shinkai, "Creation of Both Right-Handed and Left-Handed Silica Structures by SolGel Transcription of Organogel Fibers

- Comprised of Chiral Diaminocyclohexane Derivatives,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 5008–5009, May 2000.
- [98] J. Hwa Jung, M. Amaike, and S. Shinkai, “Sol–gel transcription of novel sugar-based superstructures composed of sugar-integrated gelators into silica: creation of a lotus-shaped silica structure,” *Chemical Communications*, vol. 0, no. 23, pp. 2343–2344, 2000. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [99] K. Sugiyasu, N. Fujita, and S. Shinkai, “Fluorescent organogels as templates for sol–gel transcription toward creation of optical nanofibers,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 27-28, pp. 2747–2754, 2005. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [100] A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, and C. Vijayakumar, “Organogels as scaffolds for excitation energy transfer and light harvesting,” *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 1, pp. 109–122, 2008. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [101] Y. Gao, L. Shi, S. Lu, T. Zhu, X. Da, Y. Li, H. Bu, G. Gao, and S. Ding, “Highly Stretchable Organogel Ionic Conductors with Extreme-Temperature Tolerance,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, pp. 3257–3264, May 2019.
- [102] R. Jacquot, P. Marion, P. Herve, B. Olivier, and A. Sehgal, “N-alkyldiamide compounds and gels comprising the same,” June 11 2020. US Patent App. 16/091,199.
- [103] “The Network Challenge: Oil Dispersion Development.” <http://news.agropages.com/News/Detail-14626.htm>. Section: Canola.
- [104] “Phase Contrast Microscope Alignment.” <https://www.microscopyu.com/tutorials/phase-contrast-microscope-alignment>.
- [105] B. Bai, Z. Li, H. Wang, M. Li, Y. Ozaki, and J. Wei, “Exploring the difference in xerogels and organogels through in situ observation,” *Royal Society Open Science*, vol. 5, no. 1, p. 170492, 2018. Publisher: Royal Society.
- [106] D. Schwaller, S. Zapién-Castillo, A. Carvalho, J. Combet, D. Collin, L. Jacomine, P. Kékicheff, B. Heinrich, J.-P. Lamps, N. P. Díaz-Zavala, and P. J. Mésini, “Gel-to-gel non-variant transition of an organogel caused by polymorphism from nanotubes to crystallites,” *Soft Matter*, vol. 17, pp. 4386–4394, Apr. 2021. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [107] K. Sakurai, Y. Jeong, K. Koumoto, A. Friggeri, O. Gronwald, S. Sakurai, S. Okamoto, K. Inoue, and S. Shinkai, “Supramolecular Structure of a Sugar-Appended Organogelator Explored with Synchrotron X-ray Small-Angle Scattering,” *Langmuir*, vol. 19, pp. 8211–8217, Sept. 2003. Publisher: American Chemical Society.
- [108] S. Craig and C. D. Beaton, “A simple cryo-SEM method for delicate plant tissues,” *Journal of Microscopy*, vol. 182, no. 2, pp. 102–105, 1996.

-
- [109] M. E. McCully, M. J. Canny, C. X. Huang, M. E. McCully, M. J. Canny, and C. X. Huang, “Cryo-scanning electron microscopy (CSEM) in the advancement of functional plant biology. Morphological and anatomical applications,” *Functional Plant Biology*, vol. 36, pp. 97–124, Feb. 2009. Publisher: CSIRO PUBLISHING.
- [110] A. Cavalier, D. Spehner, and B. M. Humbel, *Handbook of Cryo-Preparation Methods for Electron Microscopy*. CRC Press, 2008. Pages: 682.
- [111] B. Wowk, “Thermodynamic aspects of vitrification,” *Cryobiology*, vol. 60, pp. 11–22, Feb. 2010.
- [112] R. Aston, K. Sewell, T. Klein, G. Lawrie, and L. Grøndahl, “Evaluation of the impact of freezing preparation techniques on the characterisation of alginate hydrogels by cryo-SEM,” *European Polymer Journal*, vol. 82, pp. 1–15, Sept. 2016.
- [113] R. G. Weiss, “The Past, Present, and Future of Molecular Gels. What Is the Status of the Field, and Where Is It Going?,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 7519–7530, May 2014.
- [114] “SAXS - What is Small And Wide Angle X-ray Scattering.” <https://www.xenocs.com/knowledge-base/saxs/>.
- [115] “Small angle X-ray scattering (SAXS) | Rigaku Global Website.” <https://www.rigaku.com/techniques/small-angle-x-ray-scattering-saxs>.
- [116] V. Bergeot, T. Tassaing, M. Besnard, F. Cansell, and A.-F. Mingotaud, “Anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide: parameters influencing the reactivity,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 28, pp. 249–261, Mar. 2004.
- [117] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. Wiley, 1994.
- [118] B. Mao, *Dynamics of agar-based gels in contact with solid surfaces: gelation, adhesion, drying and formulation*. PhD thesis, 2017.
- [119] B. Mao, T. Divoux, and P. Snabre, “Normal force controlled rheology applied to agar gelation,” *Journal of Rheology*, vol. 60, no. 3, pp. 473–489, 2016.
- [120] R. Beniazza, N. Bayo, D. Jardel, R. Rust, B. Mao, T. Divoux, M. Schmutz, F. Castet, G. Raffy, A. Del Guerzo, N. D. McClenaghan, T. Buffeteau, and J.-M. Vincent, “A fluorinated sodium l-proline derivative as low molecular weight gelator for perfluorocarbons,” *Chem. Commun.*, vol. 56, pp. 8655–8658, 2020.
- [121] Q. Barral, *Superposition d’écoulements orthogonaux dans des fluides complexes: mise en place de l’expérience, application aux suspensions et aux fluides à seuil*. PhD thesis, 2011.

- [122] P. de Caro, M. Bandres, M. Urrutigoity, C. Cecutti, and S. Thiebaud-Roux, "Recent Progress in Synthesis of Glycerol Carbonate and Evaluation of Its Plasticizing Properties," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, 2019.
- [123] L. Breiman, "Random forests," *Machine learning*, vol. 45, no. 1, pp. 5–32, 2001.
- [124] A. C. Müller and S. Guido, *Introduction to machine learning with Python: a guide for data scientists*. " O'Reilly Media, Inc.", 2016.
- [125] S. M. Lundberg and S.-I. Lee, "A unified approach to interpreting model predictions," *Advances in neural information processing systems*, vol. 30, 2017.
- [126] C. Molnar, *Interpretable Machine Learning: A Guide For Making Black Box Models Explainable*. Independently published, Feb. 2022.
- [127] Y. Marcus, *The properties of solvents*, vol. 4 of *Wiley series in solution chemistry*. Wiley, 1999.
- [128] G. Wypych, *Handbook of solvents*. ChemTec Publishing, 2 ed., 2014.
- [129] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH, 3 ed., 2004.
- [130] D. Kang, J. Dai, and J. Yuan, "Changes of structure and dipole moment of water with temperature and pressure: A first principles study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 2, 2011.
- [131] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, 2009.
- [132] B. Cabane and S. Henon, *Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Humensis, 2015.
- [133] G. Ghosh, "Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals," *Optics Communications*, vol. 163, no. 1, pp. 95–102, 1999.
- [134] S. Kang, S. Nakajima, Y. Arakawa, G.-i. Konishi, and J. Watanabe, "Large extraordinary refractive index in highly birefringent nematic liquid crystals of dinaphthylidiacetylene-based materials," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 27, pp. 4222–4226, 2013.
- [135] T. Brunet, A. Merlin, B. Mascaro, K. Zimny, J. Leng, O. Poncelet, C. Aristégui, and O. Mondain-Monval, "Soft 3D acoustic metamaterial with negative index," *Nature Mater*, vol. 14, no. 4, pp. 384–388, 2015.

-
- [136] V. Dorodnitsyn and B. Van Damme, "Two-dimensional fluid-filled closed-cell cellular solid as an acoustic metamaterial with negative index," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 13, p. 134302, 2016.
- [137] H. Cumming and C. Rücker, "Octanol–Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ^1H NMR Method," *ACS Omega*, vol. 2, no. 9, pp. 6244–6249, 2017. Publisher: American Chemical Society.
- [138] N. An, F. Van Der Mei, and A. Voutchkova-Kostal, "Global Model for Octanol–Water Partition Coefficients from Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectra," *Molecular Informatics*, vol. 33, no. 4, pp. 286–292, 2014.
- [139] L. K. Schnackenberg and R. D. Beger, "Whole-Molecule Calculation of Log P Based on Molar Volume, Hydrogen Bonds, and Simulated ^{13}C NMR Spectra," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 45, no. 2, pp. 360–365, 2005.
- [140] K. Valkó, "General Approach for the Estimation of Octanol/Water Partition Coefficient by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography," *Journal of Liquid Chromatography*, vol. 7, no. 7, pp. 1405–1424, 1984.
- [141] S.-y. Han, J.-q. Qiao, Y.-y. Zhang, L.-l. Yang, H.-z. Lian, X. Ge, and H.-y. Chen, "Determination of n-octanol/water partition coefficient for DDT-related compounds by RP-HPLC with a novel dual-point retention time correction," *Chemosphere*, vol. 83, no. 2, pp. 131–136, 2011.
- [142] C. I. Cappelli, E. Benfenati, and J. Cester, "Evaluation of QSAR models for predicting the partition coefficient (logP) of chemicals under the REACH regulation," *Environmental Research*, vol. 143, pp. 26–32, 2015.
- [143] A. Breindl, B. Beck, T. Clark, and R. C. Glen, "Prediction of the n-Octanol/Water Partition Coefficient, logP, Using a Combination of Semiempirical MO-Calculations and a Neural Network," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 3, no. 3, pp. 142–155, 1997.
- [144] Y. In, H. H. Chai, and K. T. No, "A Partition Coefficient Calculation Method with the SFED Model," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 45, no. 2, pp. 254–263, 2005. Publisher: American Chemical Society.
- [145] H. van de Waterbeemd, D. A. Smith, K. Beaumont, and D. K. Walker, "Property-Based Design: Optimization of Drug Absorption and Pharmacokinetics," *J. Med. Chem.*, vol. 44, no. 9, pp. 1313–1333, 2001.
- [146] F. Esteves, C. Moutinho, and C. Matos, "Correlation between octanol/water and liposome/water distribution coefficients and drug absorption of a set of pharmacologically active compounds," *Journal of Liposome Research*, vol. 23, no. 2, pp. 83–93, 2013. Publisher: Taylor & Francis.

- [147] T. Hartmann and J. Schmitt, "Lipophilicity – beyond octanol/water: a short comparison of modern technologies," *Drug Discovery Today: Technologies*, vol. 1, no. 4, pp. 431–439, 2004.
- [148] H. Geyer, G. Politzki, and D. Freitag, "Prediction of ecotoxicological behaviour of chemicals: Relationship between n-octanol/water partition coefficient and bioaccumulation of organic chemicals by alga *Chlorella*," *Chemosphere*, vol. 13, no. 2, pp. 269–284, 1984.
- [149] R. W. Gossett, D. A. Brown, and D. R. Young, "Predicting the bioaccumulation of organic compounds in marine organisms using octanol/water partition coefficients," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 14, no. 10, pp. 387–392, 1983.
- [150] W. M. Meylan, P. H. Howard, R. S. Boethling, D. Aronson, H. Printup, and S. Gouchie, "Improved method for estimating bioconcentration/bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 664–672, 1999.
- [151] D. E. McREE, *3 - COMPUTATIONAL TECHNIQUES*. Academic Press, 1999.
- [152] C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects: An Introduction," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 11, no. 1, pp. 105–113, 2007.
- [153] A. Marini, A. Muñoz-Losa, A. Biancardi, and B. Mennucci, "What is Solvatochromism?," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 51, pp. 17128–17135, 2010. Publisher: American Chemical Society.
- [154] D. González-Arjona, G. López-Pérez, M. Domínguez, and A. González, "Solvatochromism: A Comprehensive Project for the Final Year Undergraduate Chemistry Laboratory," *Journal of Laboratory Chemical Education*, vol. 2016, pp. 45–52, 2016.
- [155] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, and F. Bohlmann, "Über pyridinium-n-phenol-betaeine und ihre verwendung zur charakterisierung der polarität von lösungsmitteln," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 661, no. 1, pp. 1–37, 1963.
- [156] C. Reichardt, "Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 21, pp. 147–153, Jan. 1992. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [157] C. Reichardt, "Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators," *Chem. Rev.*, vol. 94, pp. 2319–2358, Dec. 1994.
- [158] M. J. Kamlet and R. W. Taft, "The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, pp. 377–383, Jan. 1976.

- [159] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, and R. W. Taft, "The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, pp. 6027–6038, Aug. 1977.
- [160] R. W. Taft and M. J. Kamlet, "The solvatochromic comparison method. 2. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, pp. 2886–2894, May 1976.
- [161] M. J. Kamlet, T. N. Hall, J. Boykin, and R. Taft, "Linear solvation energy relationships. 6. additions to and correlations with the π^* scale of solvent polarities," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 15, pp. 2599–2604, 1979.
- [162] P. G. Jessop, D. A. Jessop, D. Fu, and L. Phan, "Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry," *Green Chem.*, vol. 14, no. 5, p. 1245, 2012.
- [163] V. Wyatt, D. Bush, J. Lu, J. Hallett, C. Liotta, and C. Eckert, "Determination of solvatochromic solvent parameters for the characterization of gas-expanded liquids," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 36, pp. 16–22, Nov. 2005.
- [164] C. Laurence, P. Nicolet, and M. Helbert, "Polarity and basicity of solvents. Part 2. Solvatochromic hydrogen-bonding shifts as basicity parameters," *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no. 7, pp. 1081–1090, 1986. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [165] S. K. Shukla, N. D. Khupse, and A. Kumar, "Do anions influence the polarity of protic ionic liquids?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 2754–2761, Feb. 2012. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [166] J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martin-Villamil, and J.-G. Rodríguez, "Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene," *Liebigs Annalen*, vol. 1995, no. 2, pp. 241–252, 1995.
- [167] J. Catalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez, J.-L. G. De Paz, and J. G. Rodríguez, "A Generalized Solvent Basicity Scale: The Solvatochromism of 5-Nitroindoline and Its Homomorph 1-Methyl-5-nitroindoline," vol. 1996, no. 11, pp. 1785–1794, 1996.
- [168] J. Catalán and C. Díaz, "A Generalized Solvent Acidity Scale: The Solvatochromism of o-tert-Butylstilbazolium Betaine Dye and Its Homomorph o,o-Di-tert-butylstilbazolium Betaine Dye," *Liebigs Annalen*, vol. 1997, no. 9, pp. 1941–1949, 1997.
- [169] J. Catalán and H. Hopf, "Empirical treatment of the inductive and dispersive components of solutesolvent interactions: The solvent polarizability (σ_p) scale," *European Journal of Organic Chemistry*, no. 22, pp. 4694–4702, 2004.

- [170] J. Catalán, “Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 17, pp. 5951–5960, 2009.
- [171] C. M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient, Their Importance in Surface Coating Formulation*. PhD thesis, 1967.
- [172] J. Hildebrand and R. Scott, “The solubility of nonelectrolytes,” *Reinhold Publ. Corp.*, 1950.
- [173] J. Hildebrand and R. Scott, “Regular solutions,” *Prentice-Hall*, 1962.
- [174] “Hildebrand | Hansen Solubility Parameters.” <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/Hildebrand-parameters.php>.
- [175] R. F. Blanks and J. M. Prausnitz, “Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems,” *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 3, pp. 1–8, Feb. 1964.
- [176] C. M. Hansen, “The Three Dimensional Solubility Parameter-Key to Paint Component Affinities : I. Solvents, Plasticizers, Polymers and Resins,” *J. Paint Technol.*, vol. 39, pp. 104–117, 1967.
- [177] C. M. Hansen, “The Three Dimensional Solubility Parameter-Key to Paint Component Affinities : II. Dyes, Emulsifiers, Mutual Solubility and Compatibility and Pigments,” *J. Paint Technol.*, vol. 39, pp. 505–511, 1967.
- [178] C. M. Hansen, “The Universality of the Solubility Parameter,” *Product R&D*, vol. 8, pp. 2–11, Mar. 1969. Publisher: American Chemical Society.
- [179] C. M. Hansen, “Paint testing manual,” *American Society for Testing and Materials*, vol. 17, p. 389, 1995.
- [180] C. M. Hansen, ed., *Hansen solubility parameters: a user’s handbook*. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2. ed ed., 2007.
- [181] C. M. Hansen and K. Skaarup, “The Three Dimensional Solubility Parameter-Key to Paint Component Affinities : III. independant calculation of the parameter components,” *J. Paint Technol.*, vol. 39, pp. 511–514, 1967.
- [182] C. M. Hansen and A. Beerbower, “Solubility parameters,” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp. 889–910, 1971.
- [183] E. Stefanis and C. Panayiotou, “Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method,” *Int J Thermophys*, vol. 29, pp. 568–585, Apr. 2008.
- [184] “Factor 4| Hansen Solubility Parameters.” <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/4factor.php>.

-
- [185] Y. Lan, M. G. Corradini, R. G. Weiss, S. R. Raghavan, and M. A. Rogers, "To gel or not to gel: correlating molecular gelation with solvent parameters," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 17, pp. 6035–6058, 2015.
- [186] Y. Lan, M. G. Corradini, X. Liu, T. E. May, F. Borondics, R. G. Weiss, and M. A. Rogers, "Comparing and Correlating Solubility Parameters Governing the Self-Assembly of Molecular Gels Using 1,3:2,4-Dibenzylidene Sorbitol as the Gelator," *Langmuir*, vol. 30, pp. 14128–14142, Dec. 2014.
- [187] B. Hu, W. Sun, B. Yang, H. Li, L. Zhou, and S. Li, "Application of Solvent Parameters for Predicting Organogel Formation," *AAPS PharmSciTech*, vol. 19, pp. 2288–2300, July 2018.
- [188] A. R. Hirst and D. K. Smith, "Solvent Effects on Supramolecular Gel-Phase Materials: Two-Component Dendritic Gel," *Langmuir*, vol. 20, pp. 10851–10857, Dec. 2004.
- [189] W. Edwards, C. A. Lagadec, and D. K. Smith, "Solvent–gelator interactions—using empirical solvent parameters to better understand the self-assembly of gel-phase materials," *Soft Matter*, vol. 7, no. 1, pp. 110–117, 2011.
- [190] K. Hanabusa, M. Matsumoto, M. Kimura, A. Kakehi, and H. Shirai, "Low Molecular Weight Gelators for Organic Fluids: Gelation Using a Family of Cyclo(dipeptide)s," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 224, pp. 231–244, Apr. 2000.
- [191] M. Bielejewski, A. Łapiński, R. Luboradzki, and J. Tritt-Goc, "Solvent Effect on 1,2-O-(1-Ethylpropylidene)--d-glucopyranose Organogel Properties," *Langmuir*, vol. 25, pp. 8274–8279, July 2009. Publisher: American Chemical Society.
- [192] M. Bielejewski, A. Łapiński, R. Luboradzki, and J. Tritt-Goc, "Influence of solvent on the thermal stability and organization of self-assembling fibrillar networks in methyl-4,6-O-(p-nitrobenzylidene)--d-glucopyranoside gels," *Tetrahedron*, vol. 67, pp. 7222–7230, Sept. 2011.
- [193] J. Kaszyńska, A. Łapiński, M. Bielejewski, R. Luboradzki, and J. Tritt-Goc, "On the relation between the solvent parameters and the physical properties of methyl-4,6-O-benzylidene--d-glucopyranoside organogels," *Tetrahedron*, vol. 68, pp. 3803–3810, May 2012.
- [194] G. Zhu and J. S. Dordick, "Solvent Effect on Organogel Formation by Low Molecular Weight Molecules," *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 5988–5995, Dec. 2006. Publisher: American Chemical Society.
- [195] H. Shen, L. Niu, K. Fan, J. Li, X. Guan, and J. Song, "Application of Solubility Parameters in 1,3:2,4-Bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol Organogel in Binary Organic Mixtures," *Langmuir*, vol. 30, pp. 9176–9182, Aug. 2014.

- [196] C. Liu, M. Corradini, and M. A. Rogers, "Self-assembly of 12-hydroxystearic acid molecular gels in mixed solvent systems rationalized using Hansen solubility parameters," *Colloid Polym Sci*, vol. 293, pp. 975–983, Mar. 2015.
- [197] N. Yan, Z. Xu, K. K. Diehn, S. R. Raghavan, Y. Fang, and R. G. Weiss, "Pyrenyl-Linker-Glucono Gelators. Correlations of Gel Properties with Gelator Structures and Characterization of Solvent Effects," *Langmuir*, vol. 29, pp. 793–805, Jan. 2013.
- [198] K. K. Diehn, H. Oh, R. Hashemipour, R. G. Weiss, and S. R. Raghavan, "Insights into organogelation and its kinetics from Hansen solubility parameters. Toward a priori predictions of molecular gelation," *Soft Matter*, vol. 10, no. 15, p. 2632, 2014.
- [199] M. Zhang, S. Selvakumar, X. Zhang, M. P. Sibi, and R. G. Weiss, "Structural and Solubility Parameter Correlations of Gelation Abilities for Dihydroxylated Derivatives of Long-Chain, Naturally Occurring Fatty Acids," *Chem. Eur. J.*, vol. 21, pp. 8530–8543, June 2015.
- [200] A. Singh, F.-I. Auzanneau, M. G. Corradini, G. Grover, R. G. Weiss, and M. A. Rogers, "Molecular Nuances Governing the Self-Assembly of 1,3:2,4-Dibenzylidene-sorbitol," *Langmuir*, vol. 33, pp. 10907–10916, Oct. 2017.
- [201] M. Raynal and L. Bouteiller, "Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 29, pp. 8271–8273, 2011. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [202] J. Bonnet, G. Suissa, M. Raynal, and L. Bouteiller, "Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: dos and don'ts," *Soft Matter*, vol. 10, no. 18, p. 3154, 2014.
- [203] J. Bonnet, G. Suissa, M. Raynal, and L. Bouteiller, "Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: influence of gelator structure," *Soft Matter*, vol. 11, no. 11, pp. 2308–2312, 2015.
- [204] D. R. Nunes, M. Raynal, B. Isare, P.-A. Albouy, and L. Bouteiller, "Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: improved methodology," *Soft Matter*, vol. 14, pp. 4805–4809, June 2018. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [205] D. Rosa Nunes, M. Reche-Tamayo, E. Ressouche, M. Raynal, B. Isare, P. Foury-Leylekian, P.-A. Albouy, P. Brocorens, R. Lazzaroni, and L. Bouteiller, "Organogel Formation Rationalized by Hansen Solubility Parameters: Shift of the Gelation Sphere with the Gelator Structure," *Langmuir*, vol. 35, pp. 7970–7977, June 2019. Publisher: American Chemical Society.
- [206] S. Abbott, C. M. Hansen, and H. Yamamoto, *HSPIP : Hansen Solubility Parameters in Practice*. hansen-solubility.com ed., 2015.

-
- [207] M. Boczar, Boda, and M. J. Wójcik, “Theoretical modeling of infrared spectra of hydrogen-bonded crystals of salicylic acid,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 64, no. 3, pp. 757–760, 2006.
- [208] S. Aparicio and R. Alcalde, “On the Structure of Liquid Methyl Salicylate: the Role of Intramolecular Hydrogen Bonding,” *European Journal of Chemistry*, vol. 1, pp. 162–167, Sept. 2010. Number: 3 Publisher: Atlanta Publishing House LLC.
- [209] P. Zhou, M. R. Hoffmann, K. Han, and G. He, “New Insights into the Dual Fluorescence of Methyl Salicylate: Effects of Intermolecular Hydrogen Bonding and Solvation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, pp. 2125–2131, Feb. 2015. Publisher: American Chemical Society.
- [210] A. Mitsuzuka, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami, “Infrared Spectroscopy of Intramolecular Hydrogen-Bonded OH Stretching Vibrations in Jet-Cooled Methyl Salicylate and Its Clusters,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, pp. 9779–9784, Nov. 1998. Publisher: American Chemical Society.
- [211] F. Delbecq, G. Adenier, Y. Ogue, and T. Kawai, “Gelation properties of various long chain amidoamines: Prediction of solvent gelation via machine learning using Hansen solubility parameters,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 303, p. 112587, Apr. 2020.
- [212] M. G. Corradini and M. A. Rogers, “Molecular gels: improving selection and design through computational methods,” *Current Opinion in Food Science*, vol. 9, pp. 84–92, June 2016.
- [213] J. K. Gupta, D. J. Adams, and N. G. Berry, “Will it gel? Successful computational prediction of peptide gelators using physicochemical properties and molecular fingerprints,” *Chemical Science*, vol. 7, no. 7, pp. 4713–4719, 2016. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [214] M. J. Louwerse, A. Maldonado, S. Rousseau, C. Moreau-Masselon, B. Roux, and G. Rothenberg, “Revisiting Hansen Solubility Parameters by Including Thermodynamics,” *Chemphyschem*, vol. 18, no. 21, 2017.
- [215] A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg, and J. McKelvey, “Hydrogen bonding ability of the amide group,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, pp. 3794–3800, June 1974.
- [216] F. Rouyer, S. Cohen-Addad, R. Höhler, P. Sollich, and S. M. Fielding, “The large amplitude oscillatory strain response of aqueous foam: Strain localization and full stress Fourier spectrum,” *The European Physical Journal E*, vol. 27, pp. 309–321, Nov. 2008.
- [217] T. Shikata, D. Ogata, and K. Hanabusa, “Viscoelastic Behavior of Supramolecular Polymeric Systems Consisting of N , N' , N'' -Tris(3,7-dimethyloctyl)benzene-

- 1,3,5-tricarboxamide and *n*-Alkanes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 508–514, Jan. 2004.
- [218] S. Liu, W. Yu, and C. Zhou, “Solvents effects in the formation and viscoelasticity of DBS organogels,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 3, pp. 864–874, 2013. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [219] G. Liu, X. Hong, and S. C. E. Tsang, “Rheological studies of alkylamine-ethylene glycol organogel: Chain length dependent structural diversity,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 434, pp. 1–8, Oct. 2013.
- [220] P. K. Bhattacharjee, D. A. Nguyen, G. H. McKinley, and T. Sridhar, “Extensional stress growth and stress relaxation in entangled polymer solutions,” *Journal of Rheology*, vol. 47, p. 269, Dec. 2002. Publisher: The Society of RheologySOR.
- [221] J. Jones and C. Marques, “Rigid polymer network models,” *Journal de Physique*, vol. 51, no. 11, pp. 1113–1127, 1990.
- [222] E. N’Gouamba, *Rhéologie des suspensions aqueuses de noir de carbone et de fluides à seuil modèles dans leur régime solide*. PhD thesis, 2020.
- [223] M. A. Rogers and A. G. Marangoni, “Solvent-Modulated Nucleation and Crystallization Kinetics of 12-Hydroxystearic Acid: A Nonisothermal Approach,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 8556–8566, Aug. 2009. Publisher: American Chemical Society.
- [224] J. A. Morales-Rueda, E. Dibildox-Alvarado, M. A. Charó-Alonso, and J. F. Toro-Vazquez, “Rheological Properties of Candelilla Wax and Dotriacontane Organogels Measured with a True-Gap System,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 86, no. 8, pp. 765–772, 2009.
- [225] J. F. Toro-Vazquez, J. Morales-Rueda, A. Torres-Martínez, M. A. Charó-Alonso, V. A. Mallia, and R. G. Weiss, “Cooling Rate Effects on the Microstructure, Solid Content, and Rheological Properties of Organogels of Amides Derived from Stearic and (R)-12-Hydroxystearic Acid in Vegetable Oil,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 7642–7654, June 2013. Publisher: American Chemical Society.
- [226] C. Efthymiou, M. A. K. Williams, and K. M. McGrath, “Revealing the structure of high-water content biopolymer networks: Diminishing freezing artefacts in cryo-SEM images,” *Food Hydrocolloids*, vol. 73, pp. 203–212, Dec. 2017.
- [227] A. J. Martins, M. A. Cerqueira, L. H. Fasolin, R. L. Cunha, and A. A. Vicente, “Beeswax organogels: Influence of gelator concentration and oil type in the gelation process,” *Food Research International*, vol. 84, pp. 170–179, June 2016.
- [228] A. M. Pierce, P. J. Maslanka, A. J. Carr, and K. S. McCain, “Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Examine Structure in Bisurea Organogels,” *Applied*

-
- Spectroscopy*, vol. 61, pp. 379–387, Apr. 2007. Publisher: SAGE Publications Ltd STM.
- [229] W. E. Warren and A. M. Kraynik, “Linear Elastic Behavior of a Low-Density Kelvin Foam With Open Cells,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 64, pp. 787–794, Dec. 1997.
- [230] G. Cinar Ciftci, P. A. Larsson, A. V. Riazanova, H. H. Øvrebø, L. Wågberg, and L. A. Berglund, “Tailoring of rheological properties and structural polydispersity effects in microfibrillated cellulose suspensions,” *Cellulose*, vol. 27, pp. 9227–9241, Nov. 2020.
- [231] D. Dasgupta, A. Thierry, C. Rochas, A. Ajayaghosh, and J. M. Guenet, “Key role of solvent type in organogelation,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 33, p. 8714, 2012.
- [232] M. Giese and M. Albrecht, “Alkyl-Alkyl Interactions in the Periphery of Supramolecular Entities: From the Evaluation of Weak Forces to Applications,” *ChemPlusChem*, vol. 85, no. 4, pp. 715–724, 2020.
- [233] D. Danovich, S. Shaik, F. Neese, J. Echeverría, G. Aullón, and S. Alvarez, “Understanding the Nature of the CH · · · HC Interactions in Alkanes,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, pp. 1977–1991, Apr. 2013.
- [234] D. J. Abdallah and R. G. Weiss, “n-Alkanes Gel n-Alkanes (and Many Other Organic Liquids),” *Langmuir*, vol. 16, pp. 352–355, Jan. 2000. Publisher: American Chemical Society.
- [235] M. George and R. G. Weiss, “Chemically Reversible Organogels: Aliphatic Amines as “Latent” Gelators with Carbon Dioxide,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 10393–10394, Oct. 2001.

Effets de solvant sur les propriétés des organogels N-alkyldiamides

Résumé : Ces travaux de thèse s'inscrivent dans la recherche de nouveaux adjuvants de formulation pour le contrôle de la rhéologie des suspensions en phase solvant. Les molécules dérivées des N-alkyldiamides ont la capacité de former des gels supramoléculaires en phase solvant qu'on appelle organogels. Il apparaît que la nature du solvant joue un rôle décisif dans les interactions intermoléculaires et sur les propriétés finales structurales et rhéologiques des gels. Le but de cette thèse est d'étudier les effets de solvant sur les organogels formés par l'auto-association des molécules N-oleyldiamides. Dans un premier temps, une analyse des propriétés de gélification des N-oleyldiamides par l'utilisation d'échelles de solvants a permis de mettre en évidence des zones de gélification spécifiques. Une sélection de solvants a ensuite été proposée pour conduire une étude systématique des organogels. Ces matériaux ont été analysés sous différents angles grâce à un panel de techniques afin d'établir des corrélations structure et propriétés mécaniques en fonction du type de solvant impliqué ainsi que des scénarii d'auto-association supramoléculaire. En perspective, ces travaux de thèse constituent une base intéressante pour les acteurs industriels à la recherche d'un nouvel agent de contrôle de rhéologie.

Mots-clés : organogels – solvant – rhéologie – cryo MEB – auto-association supramoléculaire – échelles de solvant

Solvent effects on N-alkyldiamide organogels properties

Abstract: This thesis is part of research on new kinds of rheological modifiers for non-aqueous formulations. The investigation has resulted in the study of supramolecular organogels made by the self-assembly of N-alkyldiamide molecules in organic solvents. The solvent mediates the different intermolecular interactions. This work is a comprehensive study of the solvent effects in the structural and mechanical features of the organogels made of N-oleyldiamide molecules. First, gelification properties of the N-oleyldiamides were studied in regard to solvent scales and specific gelification zones were highlighted. Based on these results, a further systematic study of their respective organogels was conducted. These materials have been characterized thanks to a combination of various techniques to assess their structure and mechanical properties relationships with regards to the solvent nature and finally supramolecular self-assembly scenarii have been proposed. Knowledge of the mechanical and structural properties of these organogels in various solvents could allow the identification of relevant industrial applications.

Keywords: organogels – solvent – rheology – cryo SEM – supramolecular self-assembly - solvent scales

Laboratoire du Futur (LOF)

UMR 5258, 178 Avenue du Dr. Schweitzer, 33600 Pessac, France.