

Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles très hydrophobes anioniques et application au contrôle de la rhéologie de fluides complexes

Christille Le Chatelier-Brunet

▶ **To cite this version:**

Christille Le Chatelier-Brunet. Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles très hydrophobes anioniques et application au contrôle de la rhéologie de fluides complexes. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . pastel-00001735

HAL Id: pastel-00001735
https://pastel.hal.science/pastel-00001735

Submitted on 28 Feb 2007

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.

THESE DE DOCTORAT

de l'université Paris VI

Spécialité :
CHIMIE PHYSIQUE

Présentée par :
Christille LE CHATELIER-BRUNET

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse :

Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles très hydrophobes anioniques et application au contrôle de la rhéologie de fluides complexes

Soutenue le 30 septembre 2005 devant le jury composé de

M. T. Aubry	Rapporteur
M. J.P. Caritey	
M. C. Chassenieux	
M. A. Fradet	
Mme F. Lafuma	
M. P. Maroy	
M. J. Selb	Rapporteur

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de Schlumberger. Que Pierre Maroy soit particulièrement remercié de la confiance qu'il m'a accordée au long de cette thèse ainsi que pour les nombreux recentrages et discussions scientifiques fructueuses. Que Jean-Philippe Caritey soit également remercié pour avoir suivi, étape par étape mon travail, y compris au niveau administratif, ce qui n'a pas toujours été facile.

Je tiens à remercier Monsieur Joseph Selb et Monsieur Thierry Aubry d'avoir accepté de juger ce travail et également pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir autour du manuscrit et lors de la soutenance.
Je tiens également à remercier Monsieur Alain Fradet d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible si Françoise Lafuma ne m'avait pas fait confiance lors de mon DEA. Nous avons ensuite travaillé ensemble pendant 4 années, années au cours desquelles Françoise a été directrice du laboratoire, directrice de thèse et enfin collègue de bureau. Je garde de ces années un souvenir ému et c'est en grande partie grâce à Françoise qui a su rendre agréable le quotidien, dans nos discussions professionnelles et de temps en temps plus personnelles. Je remercie particulièrement Françoise pour son soutien dans les derniers mois de ma thèse, notamment pour les répétitions, dans des conditions parfois chaotiques.

Evidemment Christophe Chassenieux a tenu une grande place dans ce travail de thèse. D'abord puisque nous avons commencé ensemble le travail en DEA et que ce dernier a été à l'origine de ma thèse. Ensuite parce que j'ai passé quatre années à travailler avec lui. Et je peux maintenant dire que Christophe a su m'encadrer en suivant mon travail de près tout en me laissant une grande liberté. J'aimerais insister sur les qualités d'humour de Christophe qui rendent le travail infiniment plus facile et surtout et avant tout sur sa grande disponibilité, même pendant la rédaction pendant laquelle Christophe avait déjà la tête dans un autre laboratoire. Enfin, je ne pourrais jamais dresser la liste de tous les moments que nous avons passés à rire ou à refaire le monde et pour cela un immense merci !!!

J'aimerais remercier l'ensemble des permanents du laboratoire (escalier C et escalier H confondus) qui ont contribué à rendre ces années agréables tant d'un point de vue scientifique que d'un point de vue plus personnel. Je ne saurais écrire ces quelques phrases sans remercier François Lequeux, qui malgré sa charge récente de directeur du laboratoire a souvent pris le temps de « se poser » pour discuter ou relire mon manuscrit et dégager des idées toujours intéressantes.
J'ai appris avec Guylène la rhéologie et je la remercie sincèrement pour la patience dont elle a fait preuve et l'intérêt qu'elle a porté à mon sujet au cours de ces années. Un grand merci également pour les discussions plus personnelles que nous avons pu avoir ensemble.
Agnès a en charge la RMN et la chromatographie et je la remercie pour sa gentillesse qui n'a d'égal que son efficacité…
Un merci spécial également à Isabelle qui a en charge les aspects administratifs du laboratoire.

Corinne est arrivée au laboratoire un an avant moi et l'a quitté un an avant moi. Elle a été mon prédécesseur en tant qu'étudiante de Christophe. Je voudrais la remercier pour tous les moments que nous avons partagés depuis septembre 2000, mais surtout et avant tout pour son amitié même dans les moments difficiles.

J’ai eu l’occasion de travailler avec des stagiaires venus d’horizons différents. Damien et Noël en immersion, Charles, Mélanie, Damien, David, Pascale, Marie, Laurence. Merci à chacun d’entre vous d’avoir contribué à ce travail.

J’aimerais ensuite remercier l’ensemble des étudiants du laboratoire dont la liste ne serait être exhaustive. Pardon à ceux que j’oublie. Alexandre, Angélina, Arnaud, David P., David B., Florent, François (j’attends toujours de savoir ce que signifie l’expression croiser portes et fenêtres !), Klara, Laurence, Rania, Sihame et bien sûr tous ceux de « l’escalier H ».
Merci également à Dom, Fanny et Laure d’avoir écouté mes états d’âme pendant ces années.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans une pensée pour ceux qui me sont le plus proches, par ordre d’arrivée, Edouard, Agnès et Augustin et je pense que si ce travail a abouti c’est en grande partie grâce à eux.

INTRODUCTION

LE PRECURSEUR 11

1. PRINCIPALES UTILISATIONS DES COPOLYMERES ALTERNES D'ANHYDRIDE MALEIQUE ... 13

2. SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE 13

2.1. DISSOCIATION EN DEUX ETAPES 13

2.2. CONFORMATION 14

2.3. VISCOSITE 15

2.4. AGREGATION INTERMOLECULAIRE 17

2.5. CONCLUSION 18

3. CARACTERISATION 18

3.1. COMPOSITION 18

3.2. MESURE DE LA MASSE MOLAIRE. 19

3.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique 19

3.2.2. La diffusion de la lumière 21

4. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTIONS DE SMA 22

4.1. COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE 22

4.2. CONCENTRATION CRITIQUE D'ENCHEVETREMENT 23

4.3. DEPENDANCE DE LA VISCOSITE AVEC LA CONCENTRATION 25

4.4. PROPRIETES VISCOELASTIQUES 26

4.5. DIFFUSION DE LA LUMIERE 27

4.6. DIFFUSION DE NEUTRONS 28

REFERENCES 31

SYNTHESE ET CARACTERISATION 33

1. POURQUOI CE CHOIX DU PRECURSEUR ? 34

2. ORIGINE DES PRODUITS DE DEPART 35

2.1. LES AMINES 35

2.2. LE COPOLYMERE PRECURSEUR 35

3. SYNTHESE 36

4. NOTATIONS 36

5. CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS....36

6. STATISTIQUE DES COPOLYMERES....38

7. MISE EN SOLUTION....39

7.1. NOTATIONS....39

7.2. PROTOCOLE....40

7.3. REMARQUES....40

REFRENCES....42

STRUCTURATION DES SOLUTIONS....43

INTRODUCTION....44

1. CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE....44

1.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS....44

1.1.1. Influence de la filtration....44

1.1.2. Influence de l'ajout de sel....44

1.2. RESULTATS DE DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIERE....45

1.2.1. Incrément d'indice de réfraction....45

1.2.2. Résultats....45

2. ETUDE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (SANS)....49

2.1. THEORIE ET LONGUEURS DE CORRELATION DANS LES POLYELECTROLYTES....49

2.2. PREPARATION DES SOLUTIONS....52

2.3. ANALYSE ET INTERPRETATION....52

2.3.1. Qui est responsable de la diffusion ?....52

2.3.2. Pic de structure....54

2.3.3. Loi de dilution....55

2.3.4. Comportement aux plus grandes échelles d'observation....57

2.3.5. Effet de sel ajouté....59

2.3.6. Cas particulier pour des échelles d'observation comprises entre le pic de corrélation et le domaine asymptotique....60

3. DISCUSSION....62

REFERENCES....66

ASSOCIATIFS ET POLYSAVONS....69

INTRODUCTION **70**

1. MESURES EN ECOULEMENT **70**

1.1. PROTOCOLE DE MESURE 70

1.2. RESULTATS 71

2. MESURES EN REGIME DYNAMIQUE **76**

2.1. DEPENDANCE EN FREQUENCE 76

2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION 77

2.3. SUPERPOSITIONS TEMPS-TEMPERATURE 78

2.4. GRANDEURS CARACTERISTIQUES ACCESSIBLES 82

2.4.1. Module au plateau 82

2.4.2. Temps de relaxation 83

2.4.3. Evolution des paramètres caractéristiques 83

3. BILAN DES RESULTATS EXPERIMENTAUX **85**

4. DISCUSSION **86**

4.1. LE 10DM: LE POLYMERE ASSOCIATIF CLASSIQUE 86

4.2. LE 20DM: UN ASSOCIATIF A TOPOLOGIE COMPLEXE 87

4.3. LE 40DM: LA TRANSITION ASSOCIATIF→POLYSAVON 88

4.4. SCHEMA DE LA STRUCTURATION 92

CONCLUSION **93**

REFERENCES **94**

LE POLYMERE FORTEMENT MODIFIE **97**

1. INTRODUCTION **99**

2. ETUDE DE SOLUTIONS « DILUEES » **99**

2.1. COURBES D'ECOULEMENT 99

2.2. VARIATION DE LA VISCOSITE A GRADIENT NUL AVEC LA CONCENTRATION 100

3. PROPRIETES RHEOLOGIQUES EN DYNAMIQUE **102**

3.1. MISE EN EVIDENCE DU REGIME LINEAIRE 102

3.2. MODULES EN FONCTION DE LA FREQUENCE 104

3.2.1. Protocole de mesure 104

3.2.2. Résultats 104

4. MESURES DE SEUIL **108**

4.1. MESURES PAR RAMPE DE CONTRAINTE. 109

4.1.1. Protocole de mesure 109

4.1.2. Résultats....110
4.2. MESURES EN RHEOLOGIE DYNAMIQUE....111
4.3. DETERMINATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE PAR DES MESURES DE FLUAGE.113
4.3.1. Protocole de mesure....113
4.3.2. Résultats....113
4.4. COMPARAISON DES VALEURS DE SEUIL OBTENUES PAR LES DIFFERENTES METHODES....115
5. INFLUENCE DE PARAMETRES EXTERNES SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES....116
5.1. INFLUENCE DU TAUX DE NEUTRALISATION....116
5.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE....117
5.2.1. Protocole de mesure....118
5.2.2. Résultats....118
5.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL....120
6. CONCLUSION SUR LES EXPERIENCES DE RHEOLOGIE....123
7. DISCUSSION....123
7.1. PERTINENCE DE L'ANALOGIE 60DM-SUSPENSIONS COLLOÏDALES....123
7.1.1. Calcul de la fraction d'empilement compact....124
7.1.2. Modélisation d'une suspension de sphères dures....125
7.2. "STRAIN HARDENING" ET CHANGEMENT DE STRUCTURATION....130
RERERENCES....133
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES....133
ANNEXES....137

Introduction

INTRODUCTION

L'industrie pétrolière est une grande consommatrice de fluide « intelligents » ou stimulables, c'est-à-dire dont les propriétés macroscopiques (rhéologiques, aux interfaces, etc…) peuvent être modulées réversiblement via des paramètres externes (température, pression, cisaillement…). A ce titre, ces fluides interviennent dans trois grandes étapes[1] :

- *La construction du puits*. Elle est accomplie à travers la formation rocheuse à l'aide d'une tête rotative et d'un fluide de forage (la boue).
- *La stimulation du réservoir*. Une fois le puits construit, la production d'hydrocarbure peut être considérablement limitée par la faible perméabilité naturelle de la roche ou par la diminution de cette perméabilité causée par l'endommagement de la roche au cours du forage. La formation de fractures hydrauliques est l'un des procédés de stimulation du réservoir les plus utilisés pour surmonter les limitations de la production.
- *La récupération du pétrole*. La plupart de la production d'hydrocarbure est assurée en balayant le réservoir avec de l'eau pour déplacer ou « pousser » l'hydrocarbure vers le puits de production. Toutefois, avec sa faible viscosité, l'eau passe préférentiellement à travers les chemins de forte perméabilité et une grande quantité d'hydrocarbure est ainsi laissée dans la formation rocheuse. Un des enjeux de la récupération du pétrole est alors de pouvoir bloquer ces zones de forte perméabilité pour permettre une production accrue de pétrole en provenance des zones de plus faible perméabilité.

Compte tenu du contexte économique actuel, l'optimisation du rendement de chacune de ces étapes est essentielle. Les polymères amphiphiles constituent alors des partenaires de choix pour réaliser de tels fluides intelligents. Ils consistent plus précisément en une chaîne hydrosoluble comportant des unités hydrophobes qui se rassemblent au sein de microdomaines en milieu aqueux. Les propriétés macroscopiques qui en découlent sont souvent antinomiques,

les fluides pouvant par exemple présenter une viscosité importante au repos tout en étant très facilement pompables. Les structures chimiques mises en œuvre et les champs d'application dans le domaine pétrolier sont multiples[2].

Nous pouvons par exemple noter que des systèmes à base de polyacrylate de sodium modifiés hydrophobiquement présentent une gélification réversible sous cisaillement[3]. Dans ce cas, le cisaillement permet la transformation réversible de microdomaines intrachaînes en microdomaines interchaîne entraînant l'augmentation de la viscosité du fluide sous cisaillement. Ces polymères pourraient permettre l'amélioration du rendement des zones balayées. En effet, lorsqu'un fluide rhéo-épaississant balaye une zone de forte porosité ou une fracture, le cisaillement est localement important, ce qui doit ralentir ou stopper sa progression dans la formation rocheuse. A contrario, dans les zones de plus faible perméabilité, le fluide conserve une faible viscosité. L'utilisation de tels polymères doit également permettre de réduire le phénomène de digitation visqueuse, observé lorsqu'un fluide pousse un fluide plus visqueux, comme par exemple à l'interface entre le fluide de récupération et le pétrole.

Les fluides utilisés dans l'industrie pétrolière doivent souvent faire face à des températures élevées pouvant atteindre 200°C. Des polymères présentant une température critique inférieure de démixtion L.C.S.T. (Lower Critical Solution Temperature) constitués d'un squelette hydrosoluble et de greffons polymères thermosensibles[4, 5] (comme le polyoxyéthylène(POE) ou le polyoxypropylène (POP)) sont développés pour permettre le maintien de la viscosité d'une solution aqueuse sur une gamme étendue de température ou l'augmentation de la viscosité d'une solution aqueuse dans une gamme de température désirée.

Enfin, des copolymères d'acide acrylique et d'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique[6] trouvent une application dans la stabilisation des boues à base d'huile. En effet, dans certains cas, ces dernières sont préférées aux boues à base d'eau et le stabilisant (le polymère) doit permettre à la fois la formation d'une émulsion inverse stable et son inversion rapide par application d'un stimulus (ici l'ajout d'eau) durant le processus de lavage des déblais.

Dans le cadre de ce travail, l'objectif est de développer un fluide utilisé durant l'étape de construction du puits et qui doit présenter un seuil d'écoulement. En d'autres termes, l'étude vise à élaborer un polymère amphiphile chargé négativement présentant en solution une viscosité très importante au-dessous d'une certaine contrainte et qui s'écoule très facilement une fois cette contrainte dépassée. Nous justifions dans la suite l'intérêt qu'à l'industrie pétrolière à disposer de tels systèmes et nous détaillons le plan de notre étude.

Eléments sur la construction d'un puits[7]

C'est la première étape dans la récupération du pétrole. Le forage du puits à travers la roche est mené grâce à la technique du forage rotatif qui nécessite l'utilisation d'un fluide de forage appelé boue. Ce dernier évacue les déblais et les ramène à la surface (Figure 1).

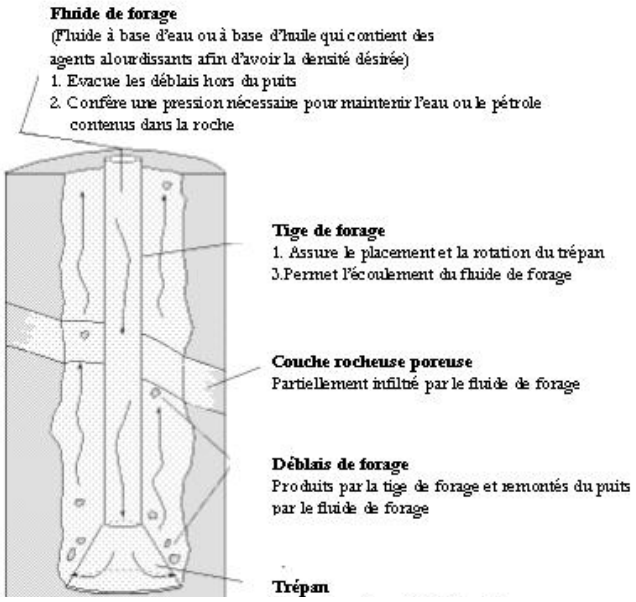


Figure 1 : Forage d'un puits de pétrole d'après[8]

La boue doit satisfaire plusieurs conditions parmi lesquelles elle doit notamment avoir[9]:

- Une densité suffisante pour contrebalancer la pression présente au fond du puits et éviter la fracturation de la roche
- Une viscosité importante au repos pour empêcher les déblais produits par le trépan de sédimenter pendant les arrêts de forage
- Une viscosité sous cisaillement suffisamment faible pour permettre l'injection de la boue à travers l'outil de forage et éviter une différence de pression trop importante, ce qui pourrait induire une fracturation de la formation
- La capacité à former un gâteau ou « cake » de filtration, c'est-à-dire une couche imperméable à la paroi du puits pour empêcher le fluide de forage de pénétrer dans la formation rocheuse ou inversement les fluides contenus dans la roche de polluer la boue.

L'ensemble des propriétés désirées pour une boue peut être atteint en jouant sur trois types d'agents de formulation :

- **Les agents alourdissants** dont le rôle est d'ajuster la densité de la boue. Ils doivent avoir une densité élevée pour atteindre une masse volumique élevée à l'aide d'un minimum de produit. En effet, lors du forage, la pression hydrostatique exercée par la boue doit être supérieure en tout point de la zone à celle des fluides contenus dans la roche pour qu'ils ne pénètrent pas dans le forage en cas d'arrêt des pompes de circulation de boue. Ces agents alourdissants sont en général des minéraux insolubles avec une densité élevée comme la baryte (sulfate de baryum), le galène (sulfure de plomb) ou l'hématite.

- **Les colloïdes minéraux** qui confèrent à la boue la rhéologie recherchée, c'est-à-dire une forte viscosité au repos, voire la formation d'un gel physique et un caractère rhéofluidifiant donnant une faible viscosité sous fort cisaillement. En effet, le fluide porteur (la boue) doit permettre le transport de particules solides. Ces dernières peuvent être de deux types : soit des débris de roches qu'il est nécessaire de véhiculer du fond du puits jusqu'à la surface soit des agents alourdissants. Ces fluides sont, lors d'une opération de forage susceptibles d'être utilisés en situation statique sur des durées de l'ordre de quelques heures, voire plus. Comme les particules solides sont plus denses que le fluide porteur, il est nécessaire que le fluide porteur ait un seuil d'écoulement afin d'éviter la sédimentation des particules solides. D'autre part, il faut limiter les pertes de charges. Ces dernières sont fonction du débit de la boue, qu'on ne peut pas trop diminuer car il faut évacuer les déblais, éviter la sédimentation des particules solides et refroidir les outils et de la viscosité apparente du mélange. Or, cette dernière est la somme de la viscosité plastique et d'un terme qui est le rapport de la contrainte seuil sur le cisaillement. On a donc intérêt à avoir une contrainte seuil élevée pour suspendre les déblais et une viscosité plastique faible pour diminuer les pertes de charge.

  Ces colloïdes minéraux sont en général des argiles inorganiques dont la nature dépend des caractéristiques de la boue. Les colloïdes minéraux les plus utilisés sont la bentonite, l'attapulgite, la kaolinite et la sépiolite. Dans certains cas, on peut également trouver des boues à base de polymère.

- **Les polymères[10]**. Ils sont un élément clé de la formulation des boues. Ils sont utilisés :

  -pour modifier la rhéologie du mélange comme viscosifiants (leur masse molaire et leur charge permettent d'ajuster la viscosité du mélange conférée en grande partie par

la présence d'argiles) ou comme dispersants des argiles. Ils peuvent être des polyacrylamides, du guar ou des dérivés du guar.

-comme agent réducteur de filtrat qui permet la formation d'un gâteau de filtration sur les parois du puits et évite la perte de fluide dans les terrains traversés. Ce sont en général de la gomme de guar, des dérivés cellulosiques ou du polystyrène sulfonate.

Il est donc nécessaire d'avoir une forte viscosité voire un seuil d'écoulement au repos pour éviter le dépôt de particules solides et une faible viscosité à fort cisaillement (l'ordre de grandeur des cisaillements mis en jeu est typiquement de 100 à 500 s^{-1}).

Lorsque le puits est foré à la profondeur désirée, la tige de forage est enlevée et un cuvelage est mis en place dans le trou. Le fluide de forage utilisé pour évacuer les déblais est toujours en place et doit être évacué pour permettre la mise en place du coulis de ciment dans l'annulaire compris entre le cuvelage et la paroi du puits. Cette opération est primordiale car elle doit permettre la fixation du cuvelage dans le puits et l'isolation afin d'éviter la perte incontrôlée de pétrole.

Une bonne isolation signifie notamment l'évacuation complète du fluide de forage hors de l'annulaire lorsque le laitier de ciment est mis en place. Lorsque l'on pousse directement la boue de forage avec le laitier, du fluide résiduel non évacué est au contact du laitier de ciment. Lorsque ce dernier prend, il relargue des ions calcium qui font précipiter les argiles contenues dans la boue, ce qui crée un annulaire de fluide entre le cuvelage et la paroi rocheuse. Ceci engendre une mauvaise isolation qui peut à son tour entraîner certains problèmes comme la production indésirable de fluides, la perte d'hydrocarbures dans les zones de faible pression ou la corrosion du cuvelage par exemple. Afin d'éviter tout contact entre la boue et le ciment, on intercale entre les deux un « spacer ». Ce dernier permet d'entraîner la boue résiduelle, c'est-à-dire de nettoyer les parois. Dans l'ordre, le laitier de ciment pousse le spacer, qui lui-même pousse la boue. Une opération de cimentation fait donc intervenir trois fluides. En situation de puits horizontal, il faut impérativement respecter la hiérarchie de viscosité : le fluide déplaçant doit avoir une viscosité apparente plus élevée que le fluide déplacé, sinon, on s'expose à des phénomènes de digitation visqueuse.

Les boues ont un fort seuil et une faible viscosité, les spacers et les laitiers de ciment une forte viscosité et peu ou pas de seuil. Il faut donc un additif qui confère aux spacers et aux laitiers un seuil et le minimum de viscosité.

La présence d'un seuil d'écoulement est donc importante dans les boues et dans certaines situations particulières pour les laitiers de ciment et les spacers, comme en situation de puits horizontaux. Dans notre cas, l'utilisation de polymères est envisagée pour conférer du seuil aux spacers.

Plan de l'étude

Le cahier des charges impose de synthétiser un additif qui confère du seuil aux spacers. La propriété de seuil est en général une propriété que possèdent les suspensions colloïdales de particules solides, les émulsions concentrées et les mousses aqueuses. Cette propriété réside alors dans le caractère concentré, c'est-à-dire proche de la fraction d'empilement compact, des suspensions. La formulation d'un spacer faisant intervenir une grande variété d'ingrédients, il apparaît difficile que l'additif qui confère le seuil soit présent en quantité aussi importante dans la formulation. C'est pourquoi nous nous orientons vers une formulation polymère. Dans les formulations polymère, le seuil est obtenu avec une quantité moindre d'additif, ce qui constitue une voie privilégiée que nous allons suivre « culturellement ».

De plus, le caractère anionique des polynaphtalènes sulfonates utilisés comme dispersants dans la formulation des spacers impose de travailler avec des additifs neutres ou anioniques.

Une famille de polymères cationiques comprenant des unités aromatiques et des unités tensioactives a été développée au laboratoire. Les proportions respectives de chacune des unités sont modulables à façon. Pour une composition bien définie, dont la formule chimique est donnée Figure 2, ces polymères présentent en solution dans l'eau, et pour des quantités relativement faible de polymères, un seuil d'écoulement[11].

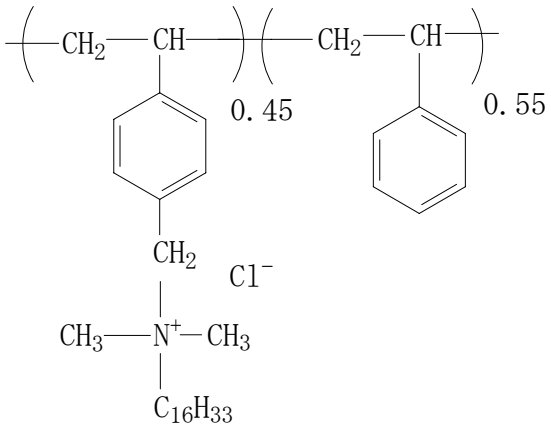


Figure 2 : Structure chimique générale des copolymères cationiques

L'interaction avec des formulations contenant des composés anioniques, notamment les polynaphtalènes sulfonates utilisés comme dispersants dans les spacers, rend ces polymères cationiques inutilisables dans le cadre de l'application industrielle visée.

L'objectif de ce travail est alors la synthèse et l'étude d'une nouvelle famille de polymères anioniques qui possède des propriétés de seuil dans l'eau. En nous basant sur la formule des copolymères cationiques, nous envisageons de synthétiser des copolymères possédant à la fois des unités aromatiques, des unités alkyles et des charges négatives. Nous procédons à partir d'un copolymère précurseur alterné de styrène et d'anhydride maléique sur lequel nous greffons les unités alkyles (Figure 3).

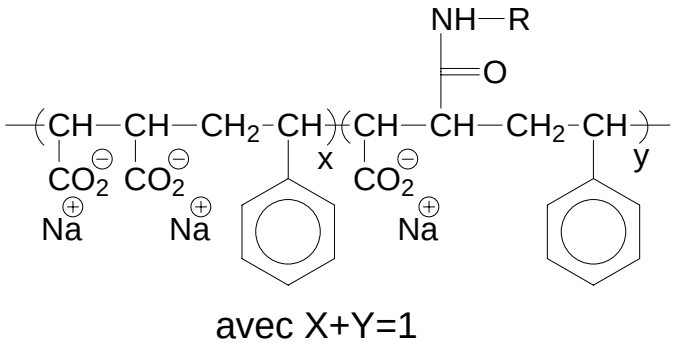


Figure 3 : Structure chimique générale d'un SMA modifié hydrophobiquement.

Cette étude s'articule en quatre parties :

La première partie de ce manuscrit est dédiée à l'étude du copolymère précurseur et à sa modification hydrophobe. Pour appréhender par la suite le comportement des polymères modifiés et saisir dans quelles mesures le greffage entraîne des modifications de comportement, un prérequis nécessaire est la connaissance de celui du polymère précurseur, notamment de ses propriétés physico-chimiques. Nous détaillons ensuite l'obtention de polymères à hydrophobie contrôlée.

La structure locale est à la base des propriétés macroscopiques. Elle fait l'objet de la deuxième partie qui est consacrée à l'étude de la structuration des solutions de polymères, en utilisant la diffusion de la lumière et la diffusion de neutrons. Nous étudions notamment l'influence de l'hydrophobie sur la dimension et la forme des objets formés en solution.

Dans la troisième partie, nous nous attachons à décrire et comprendre l'influence de l'hydrophobie sur les propriétés rhéologiques des solutions de polymère faiblement et

moyennement greffés. Nous mettons en évidence que l'augmentation de l'hydrophobie permet le passage d'un comportement type polymère associatif à un comportement type polysavon. Nous tentons de comprendre en quoi le taux de greffage influence la topologie des réseaux formés.

Dans la quatrième et dernière partie, nous étudions les propriétés rhéologiques des solutions du polymère le plus greffé. Ces solutions sont des gels au-delà d'une concentration critique en polymère. Ces gels possèdent une contrainte-seuil au-delà de laquelle les systèmes se mettent à couler. Nous expliquons en quoi les mesures en rhéologie dynamique d'une part et en écoulement d'autre part sont révélatrices d'un comportement type « microgel » et analysons la pertinence de cette analogie. Cela nous permet de valider l'origine de la présence du seuil d'écoulement. Nous nous intéressons également à l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction de paramètres tels que la température. Les solutions de ces polymères possèdent en effet un caractère thermoépaississant (totalement inattendu car aucun greffon à LCST n'est présent dans la structure chimique des polymères étudiés) que nous étudions ainsi que d'autres paramètres.

RERERENCES

1. Maitland, G.C., *Oil and gas production.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2000. **5**(5-6): p. 301-311.

2. Volpert, E., et al., *Adsorption of hydrophobically associating polyacrylamides on clay.* Langmuir, 1998. **14**(7): p. 1870-1879.

3. Cadix, A., et al., *Control of the reversible shear-induced gelation of amphiphilic polymers through their chemical structure.* Macromolecules, 2005. **38**(2): p. 527-536.

4. Lalloret, F., et al., *Reversible thermoassociation of water-soluble polymers.* Revue De L Institut Francais Du Petrole, 1997. **52**(2): p. 117-128.

5. Durand, A., Hourdet D., and Hervé M., *Thermogelation in Aqueous Polymer Solutions*, in *Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers*, C.L. McCormick, Ed., ACS Symposium Series 780, Chap. **11**, 181-207, 2000.

6. Monfreux, N., *Stabilisation d'émulsions par des polymères amphiphiles: contrôle de l'inversion, caractérisation granulométrique et rhéologie.* 1998, Université Paris 6.

7. Nelson, E.B., *Well cementing.* 1990, Houston: Schlumberger Educational Services.

8. http://www.gly.uga.edu/railsback/1121PetroleumDrilling.jpeg.

9. Feret, B., *Interactions dans les systèmes montmonrillonite / carboxyméthylcellulose: application aux fluides de forage.* 1992, Université Paris 6.

10. *Water-soluble Polymers for Petroleum Recovery.* Plenum ed, ed. G.A. Stahl and D.N. Schulz. 1988, New York.

11. Chassenieux, C., et al., *Amphiphilic copolymers of styrene with a surfactant-like comonomer: gel formation in aqueous solution.* Journal of Molecular Structure, 2000. **554**(1): p. 99-108.

Le précurseur

LE PRECURSEUR

LE PRECURSEUR **11**

1. PRINCIPALES UTILISATIONS DES COPOLYMERES ALTERNES D'ANHYDRIDE MALEIQUE **13**

2. SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE **13**

2.1. DISSOCIATION EN DEUX ETAPES 14

2.2. CONFORMATION 14

2.3. VISCOSITE 15

2.4. AGREGATION INTERMOLECULAIRE 17

2.5. CONCLUSION 18

3. CARACTERISATION **18**

3.1. COMPOSITION 18

3.2. MESURE DE LA MASSE MOLAIRE 19

3.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique 19

3.2.2. La diffusion de la lumière 21

4. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTIONS DE SMA **22**

4.1. COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE 22

4.2. CONCENTRATION CRITIQUE D'ENCHEVETREMENT 23

4.3. DEPENDANCE DE LA VISCOSITE AVEC LA CONCENTRATION 25

4.4. PROPRIETES VISCOELASTIQUES 26

4.5. DIFFUSION DE LA LUMIERE 27

4.6. DIFFUSION DE NEUTRONS 28

REFERENCES **31**

Cette partie est dédiée au copolymère précurseur, un copolymère alterné de styrène et d'anhydride maléique que nous appellerons dans la suite SMA. Nous donnons le motif de répétition de son unité monomère en Figure 1 :

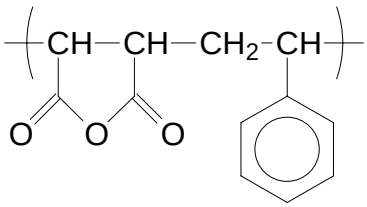


Figure 1 : Formule chimique générale du copolymère précurseur (SMA).

Dans cette étude, la majeure partie des expériences est réalisée lorsque le copolymère est totalement neutralisé dans l'eau, c'est-à-dire que le motif de son unité monomère est celui qui est donné Figure 2 :

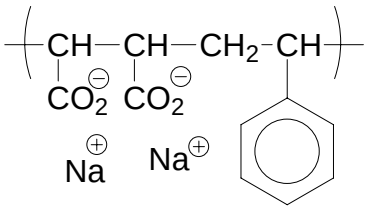


Figure 2 : Formule chimique générale du copolymère totalement neutralisé.

Ce copolymère présente a priori un caractère amphiphile relativement marqué, dû à la présence sur la chaîne de charges anioniques et d'unités aromatiques hydrophobes. Dans l'eau, les monomères hydrophobes du polymère cherchent alors à diminuer le contact avec le solvant en s'associant avec leurs homologues hydrophobes de la même molécule (agrégation intramoléculaire) ou d'une autre molécule (agrégation intermoléculaire). Une question que l'on peut alors se poser au regard de la formule chimique est la suivante: le SMA totalement neutralisé se comporte-t-il plutôt comme un polyélectrolyte hydrophile, c'est-à-dire un polyélectrolyte en situation soit de bon solvant soit de solvant θ ou comme un polyélectrolyte hydrophobe, c'est-à-dire un polyélectrolyte en situation de mauvais solvant ?

Nous détaillons dans un premier temps les utilisations classiques des SMAs. Dans un deuxième temps, nous donnons des éléments bibliographiques sur les copolymères alternés d'anhydride maléique. Enfin, nous nous attachons à caractériser le polymère précurseur faisant l'objet de ce travail et à étudier ses propriétés physico-chimiques en solution.

1. Principales utilisations des copolymères alternés d'anhydride maléique

Les copolymères alternés d'anhydride maléique et de styrène font partie d'une famille de copolymères plus large basée sur l'anhydride maléique et un comonomère hydrophobe. Lorsque ces polymères sont en solution dans l'eau et que les anhydrides sont hydrolysés en acides maléiques ou neutralisés en maléate de sodium, c'est le caractère fortement amphiphile qui en découle qui leur confère des propriétés dispersantes et émulsifiantes. Ils peuvent alors être utilisés pour stabiliser des matières hydrophobes (des pigments, des particules solides ou des liquides), ce qui permet leur utilisation dans de nombreuses applications par exemple dans le domaine des encres et des peintures ou de la photographie[1]. Les applications précédemment citées concernent des polymères de faible masse molaire. A contrario, lorsque la masse molaire est plus élevée, les polymères peuvent être utilisés comme floculants. Certains de ces copolymères sont également utilisés comme viscosifiants dans des formulations aqueuses. Ils interviennent par exemple dans les formulations des fluides de fracturation[2] pour la récupération assistée du pétrole. En outre, un grand nombre d'applications concerne davantage les propriétés de surface : ces polymères sont couramment utilisés comme agents anti-incrustants, dans le traitement des sols pour améliorer la brillance[3, 4] et dans certaines formulations pour améliorer les qualités d'impression du papier. Dans les applications que nous avons citées, nous nous sommes toutefois limités aux utilisations en milieu solvant.

2. Situation bibliographique

Dans la littérature, les études réalisées sur les copolymères alternés d'acide maléique et d'un comonomère hydrophobe portent essentiellement sur des polymères de grande masse molaire. Le comonomère hydrophobe est en général le styrène, l'α-méthylstyrène ou un dérivé alkylvinyléther. Ces polymères présentent des comportements singuliers :

-la dissociation de l'acide maléique qui se fait en deux étapes,
-un changement conformationnel induit par le pH,
-un maximum de viscosité à la demi-neutralisation,
-les possibilités d'agrégation intermoléculaire.

2.1. Dissociation en deux étapes

Tous les copolymères à base d'acide maléique présentent un mécanisme de dissociation en deux étapes avec un saut important de pH à la demi-neutralisation. Les constantes d'ionisation successives sont suffisamment distinctes pour considérer qu'à la fin de la neutralisation du premier acide, pratiquement aucun acide maléique n'est ionisé deux fois[5]. C'est la contribution électrostatique qui est responsable de ce saut de pH important[6]. La constante diélectrique est localement abaissée lorsqu'un groupement maléique est ionisé deux fois car une quantité importante d'eau est liée via des liaisons hydrogène[7, 8]. La double ionisation du groupement voisin est alors défavorable et les groupements doublement ionisés ont tendance à se répartir de manière alternée sur la chaîne.

Dans la littérature, on trouve différentes notations pour le taux de neutralisation: α ou β désignent le taux de neutralisation global, c'est-à-dire la proportion d'acides neutralisés. On aura α (ou β) = 1 lorsque toutes les unités acides sont sous la forme basique. On peut également trouver des notations comme α_1 et α_2, qui indiquent les neutralisations respectives du premier et du second acide. Dans ce cas là, α_1=1 correspond à la fin de la neutralisation du premier acide et α_2=1 à la fin de la neutralisation du second acide.

2.2. Conformation

Certains copolymères d'acide maléique et d'un comonomère hydrophobe (styrène ou alkylvinyléthers comprenant 4 à 8 carbones) présentent une transition conformationnelle induite par le pH[5, 9-11]. Ce comportement singulier s'observe également dans le cas de l'acide polyméthacrylique.

Ce changement de conformation a notamment été étudié par titrage des copolymères. La Figure 3 (a et b) présente le pK_a en fonction du taux de neutralisation α (Figure 3 a) et α_1 (Figure 3 b) et fait apparaître un maximum suivi d'une légère diminution du pK.

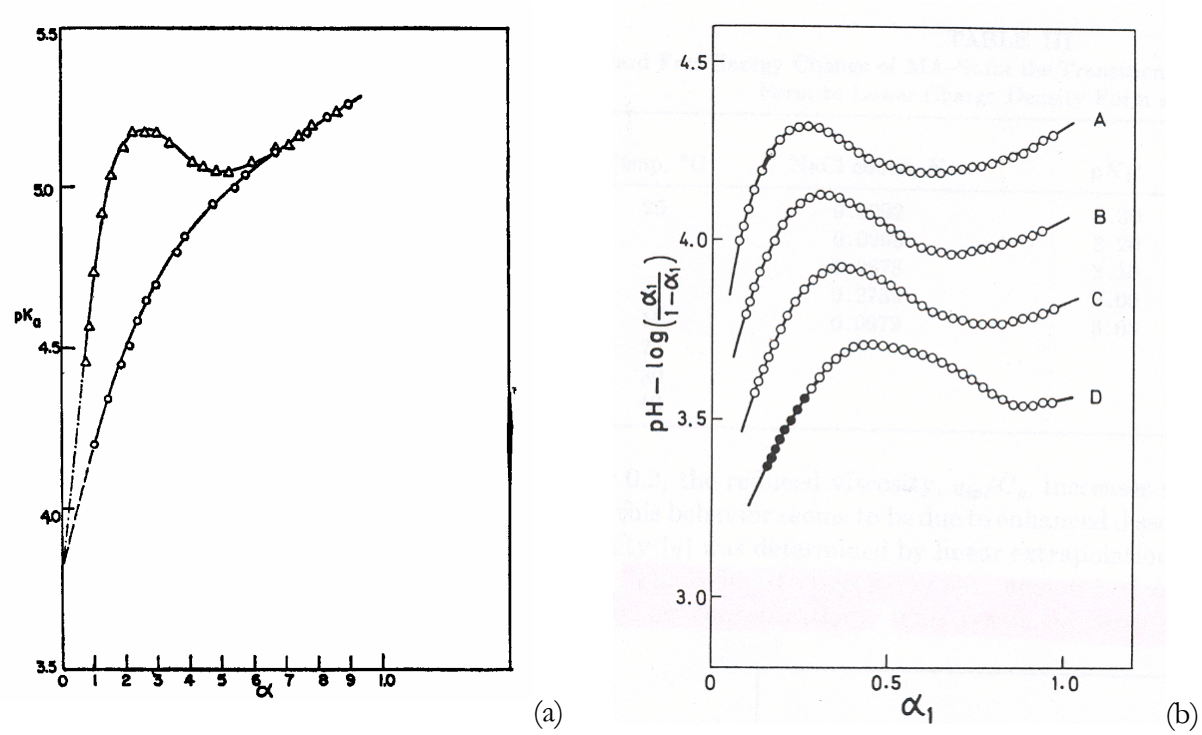


Figure 3 : (a) Courbe de titrage de copolymères d'acide maléique et d'éthylvinyléther (o) et de butyvinyllether (Δ) tiré de Dubin et al. [10]. α correspond ici à notre notation α_1, c'est-à-dire à la neutralisation du premier acide. (b) Courbe de titration de copolymères SMA dans l'eau à différentes forces ioniques : A (NaCl= 0.0092N), B (NaCl=0.0298N), C (NaCl=0.0878 N), D (NaCl= 0.2739N) tiré de Ohno et al. [9].

A faible taux de neutralisation, la chaîne de polymère adopte une conformation compacte. Les valeurs de viscosité intrinsèque sont inférieures à celles calculées en solvant Θ [5]. Cette conformation globulaire est stabilisée par des interactions hydrophobes intramoléculaires[9] dans le cas des SMAs comme dans le cas des copolymères d'acide maléique et d'alkylvinyléther. La transition conformationnelle a lieu pour des α de l'ordre de 0,3 pour les SMAs et pour des α d'autant plus élevés que le comonomère alkylvinyléther est hydrophobe. Le polymère adopte alors pour $0,3<\alpha<0,5$ une conformation en pelote, d'autant plus gonflée que le polymère est chargé.

2.3. Viscosité

Les copolymères alternés d'anhydride maléique et d'un comonomère hydrophobe (un alkylvinyléther, le styrène ou l'isobutylène) montrent en viscosité un comportement singulier. La viscosité intrinsèque passe par un maximum à la demi-neutralisation ($\alpha=0,5$), c'est-à-dire, lorsque tous les acides maléiques sont neutralisés une fois[5, 6, 12, 13]. Ce comportement est tout à fait inhabituel pour des polyacides qui voient leur viscosité intrinsèque augmenter graduellement avec le taux de neutralisation. A fort taux de neutralisation ($\alpha>0,5$), la diminution de viscosité est

probablement due à l'augmentation de la fraction de contre-ions condensés qui diminue les répulsions électrostatiques entre charges voisines d'une même macromolécule[12].

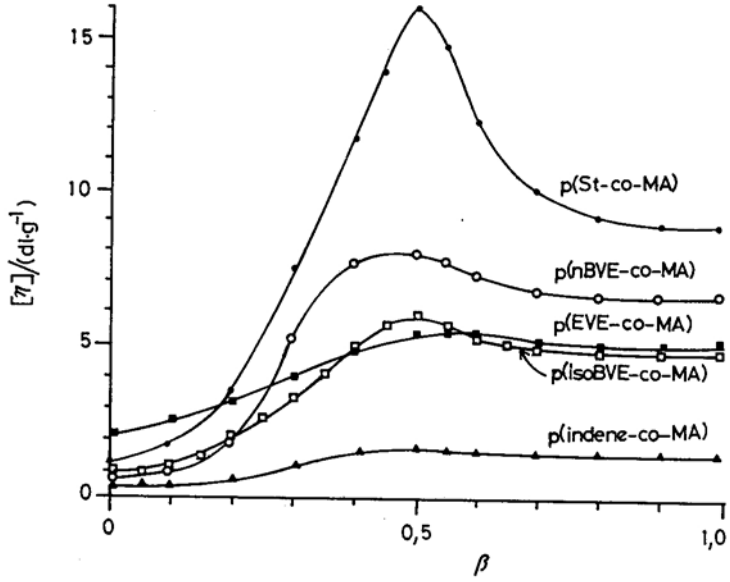


Figure 4 : Viscosité intrinsèque en fonction du degré de neutralisation β (NaCl=0,01mol/L) pour différents copolymères d'anhydride maléique et d' indene, d'isobutylvinyléther (isoBVE), d'ethylvinyléther (EVE), de n-butylvinyléther (nBVE) ou de styrène (St). D'après Miyamoto[12].

Conclusion sur la conformation des copolymères alternés d'anhydride maléique et d'un comonomère hydrophobe (le styrène, l'isobutylène ou un alkylvinyléther) : la conformation de ces copolymères est inhabituelle pour des polyacides. Elle peut être représentée par le schéma suivant (Figure 5):

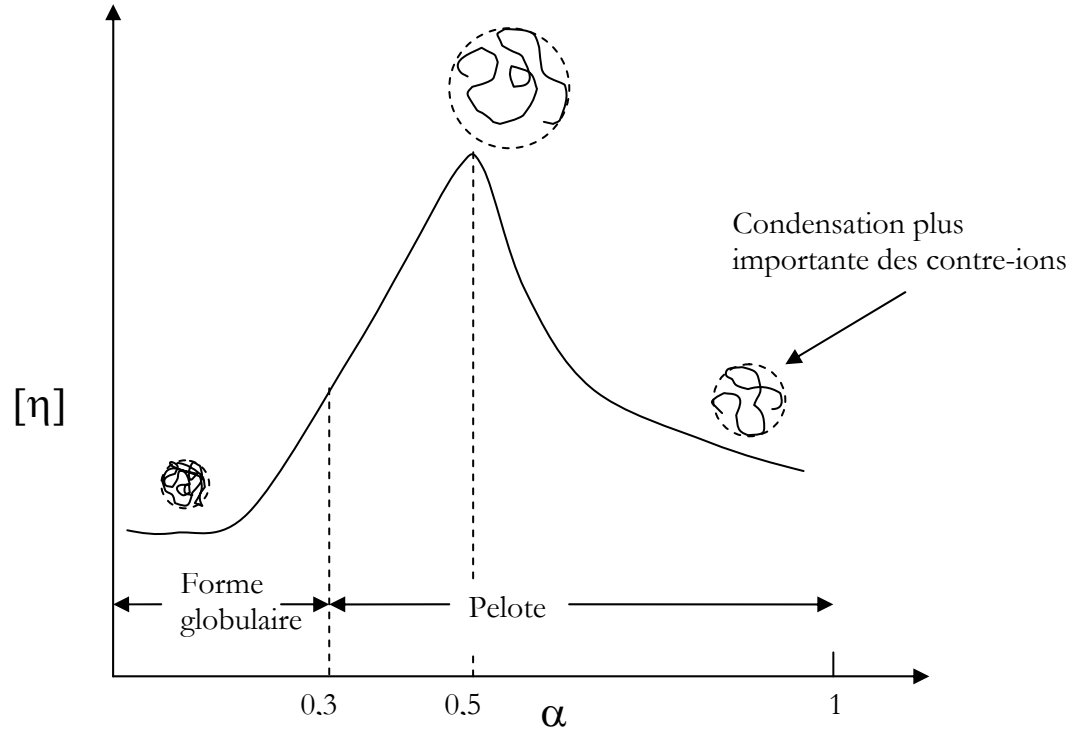


Figure 5 : Représentation schématique du changement conformationnel qui apparaît avec le degré de neutralisation pour des copolymères alternés d'anhydride maléique et d'un comonomère hydrophobe. La valeur de α pour la transition globule → pelote est donnée dans le cas du SMA.

2.4. Agrégation intermoléculaire

Les copolymères alternés d'anhydride maléique et d'un comonomère hydrophobe présentent, dans certains cas (comme dans la conformation globulaire), une agrégation intramoléculaire. Quelques études évoquent la possibilité d'agrégation intermoléculaire :

Barone[14] montre la présence d'agrégats intermoléculaires pour des copolymères d'acide maléique et de 2,4,4, triméthylpent-1-ène à faible pH, c'est-à-dire lorsque les acides ne sont presque pas ionisés. Les copolymères sont alors sous leur forme compacte, mais certaines unités hydrophobes sont à l'extérieur des microdomaines hydrophobes et peuvent former des agrégats intermoléculaires.

Shih[15] montre que les copolymères d'anhydride maléique et de styrène ou d'octadécène sont structurés, à ionisation complète des acides en micelles cylindriques comprenant plusieurs chaînes. C'est vraisemblablement la longueur des greffons aliphatiques qui permet ces associations.

Chitanu[16] montre sur des copolymères d'acide maléique et de vinylacétate de masse molaire en masse 100 000 $g.mol^{-1}$, que pour des concentrations suffisamment élevées et une force ionique non négligeable, une agrégation intermoléculaire peut avoir lieu.

Enfin, les études reportées sur les copolymères alternés de styrène et d'anhydride maléique prédisent une agrégation intermoléculaire à très faible ionisation des acides[17, 18]. L'intérieur des agrégats est composé de groupements phényles tandis que les charges provenant des groupements carboxyles ionisés se répartissent à la périphérie. La littérature reporte que l'intérieur des agrégats est gelé. Lorsque le pH est plus élevé, les copolymères se comportent comme des polyélectrolytes hydrophobes très chargés[19].

2.5. Conclusion

Les copolymères de styrène et d'anhydride maléique, comme d'autres copolymères à base d'anhydride maléique présentent un comportement complexe lorsque le degré de neutralisation varie. La transition conformationnelle globule-pelote qui apparaît avec le degré de neutralisation est le phénomène le plus marquant. Un paramètre est crucial pour cette transition : l'hydrophobie du comonomère. A fort taux de neutralisation, on peut considérer que le SMA se comporte comme un polyélectrolyte fortement chargé. Il sera intéressant de comparer dans le cas de SMAs hydrophobiquement modifiés les structurations avec celle des SMAs non modifiés.

3. Caractérisation

Le copolymère que nous avons utilisé est un copolymère commercial alterné de styrène et d'anhydride maléique. Il nous est fourni par Sp[2] sous la forme donnée Figure 1. La masse molaire moyenne en masse indiquée par le fournisseur est de 350 000 $g.mol^{-1}$. La caractérisation des copolymères de styrène et d'anhydride maléique est assez complexe. Elle est réalisée lorsque le polymère est sous la forme styrène / anhydride maléique.

3.1. Composition

Les rapports de réactivité du styrène et de l'anhydride maléique sont quasiment nuls, ce qui donne pour les copolymères de styrène et d'anhydride maléique une forte tendance à l'alternance. Le fournisseur indique qu'une proportion comprise entre 10 et 15% des unités anhydrides maléiques est monométhylestérifiée. Nous déterminons cette proportion par RMN ^1H dans le THF deutéré en utilisant le rapport de l'intégration des protons de l'ester (3.6ppm) sur celle des unités aromatiques (7-7.5ppm) (voir le spectre en Figure 8). Nous obtenons un pourcentage de 13.5%, ce qui correspond à ce qui est indiqué par le fournisseur. Par ailleurs, la ratio styrène/ anhydride maléique est déterminé en prenant le rapport de l'intégration des protons aromatiques sur celle des protons de la chaîne polymérique. Nous trouvons un rapport 50/50 ce qui correspond à la valeur attendue.

3.2. Mesure de la masse molaire.

3.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique

Le but est d'obtenir la distribution en masse molaire du précurseur SMA. Nous réalisons la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF avec un chromatographe équipé d'un système de double détection et d'un étalonnage universel. Il convient de préciser que les colonnes sont au nombre de 5 et de type styrène-divinylbenzène. Comme le montre la Figure 6, le chromatogramme réalisé sur le copolymère SMA ne possède pas de retour à la ligne de base.

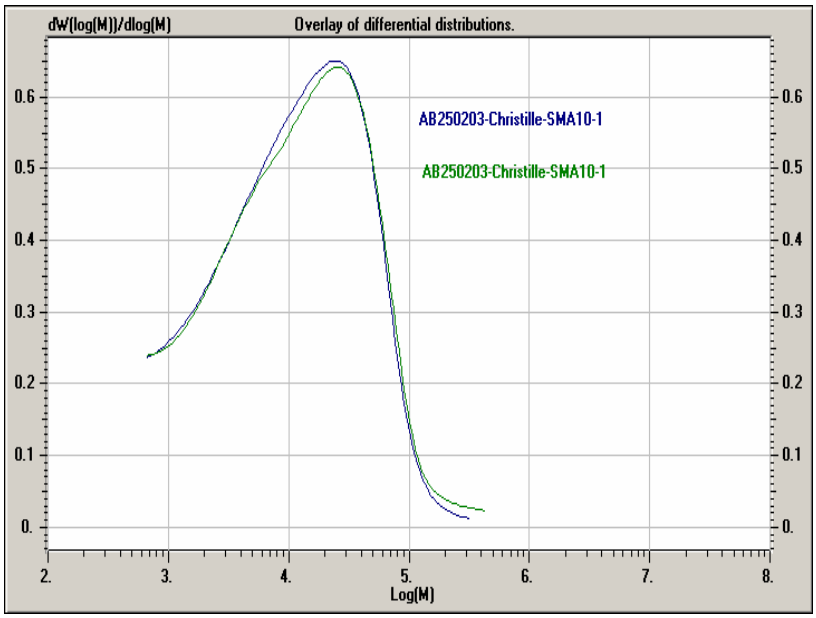


Figure 6: Chromatogramme du SMA

Cette anomalie d'élution est due à l'adsorption préférentielle du polymère sur le matériau de remplissage de la colonne, comme montré dans la littérature par Tacx et al[20]. Ces derniers reportent en effet que la présence d'anhydrides maléiques hydrolysés perturbe l'élution dans le THF. Plus la proportion d'anhydrides maléiques dans le copolymère est importante, plus l'hydrolyse est importante. Les anomalies sont de type adsorption (sur les sites actifs du matériel) et répulsion (due à l'apparition de charges à la surface du matériel). Dans notre cas, le copolymère possède 50mol% d'anhydride maléique. Les anomalies d'élution sont donc relativement importantes.

Pour y remédier, nous recyclisons les quelques fonctions acides maléiques hydrolysées en chauffant le polymère. Mais, nous n'obtenons pas de meilleur résultat en SEC. Cet échec peut provenir du fait que certains acides se recyclisent en formant des anhydrides intermoléculaires. On ne peut pas non plus contrôler la présence de réactions « parasites » comme la décarboxylation qui provient de la recyclisation de deux acides en un ester cyclique[21]. Nous

sommes donc réduits à travailler avec le copolymère à l'état brut, c'est-à-dire avec une petite proportion d'anhydrides maléiques hydrolysés.

Une seconde possibilité pour anhililer les anomalies d'exclusion consiste à méthyler les fonctions anhydride maléique. Le protocole de méthylation a été mis au point par Couvreur et al[22] et présente l'avantage de ne pas utiliser le diazométhane, explosif, mais le triméthylsilyldiazométhane. Ce protocole utilisé pour méthyler des copolymères statistiques ou à blocs de styrène et d'acide acrylique présente l'avantage d'obtenir une modification quasi-totale des unités acides acryliques. Dans notre cas, les acides acryliques provenant de l'hydrolyse des anhydrides maléiques devraient être méthylés ainsi que les anhydrides. Le mécanisme de méthylation est donné Figure 7.

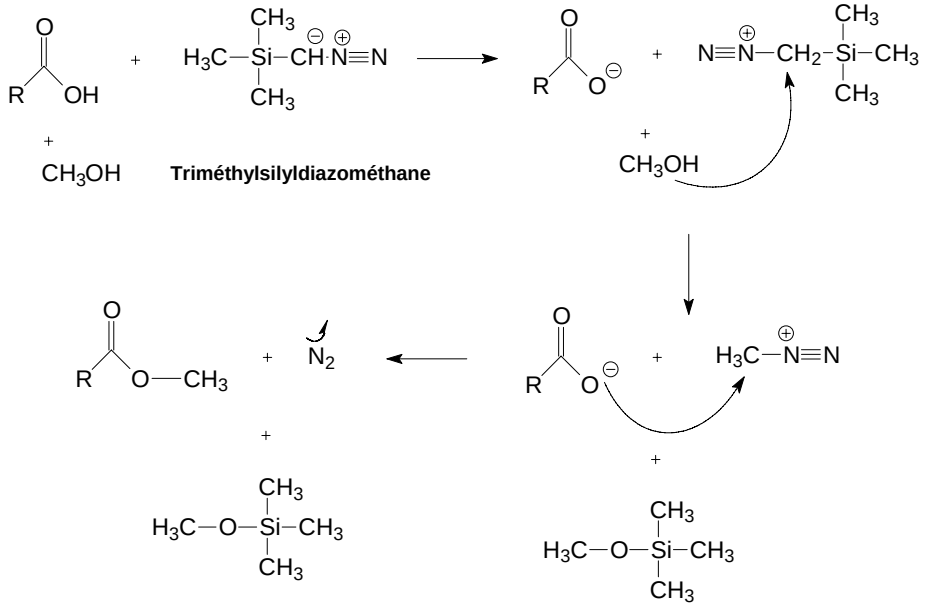


Figure 7 : Mécanisme de méthylation de fonction acides acryliques à l'aide du triméthylsisyldiazométhane.

Protocole :

200mg de SMA sont dissous dans un mélange de THF et d'eau (respectivement 38mL et 2mL) par agitation magnétique pendant 2H. On ajoute alors la solution d'agent de méthylation goutte à goutte dans le mélange. La coloration jaune disparaît. L'ajout de triméthylsilyldiazométhane est stoppé lorsque la coloration jaune persiste. Puis un léger excès d'agent de méthylation est ajouté et le mélange est laissé à agiter pendant 3H à température ambiante. La solution est ensuite séchée à l'étuve (30°C) pendant une nuit.

Le polymère ainsi méthylé est caractérisé par RMN ^{1}H dans le DMSO deutéré. Les spectres des polymères bruts et méthylés sont présentés sur la Figure 8 :

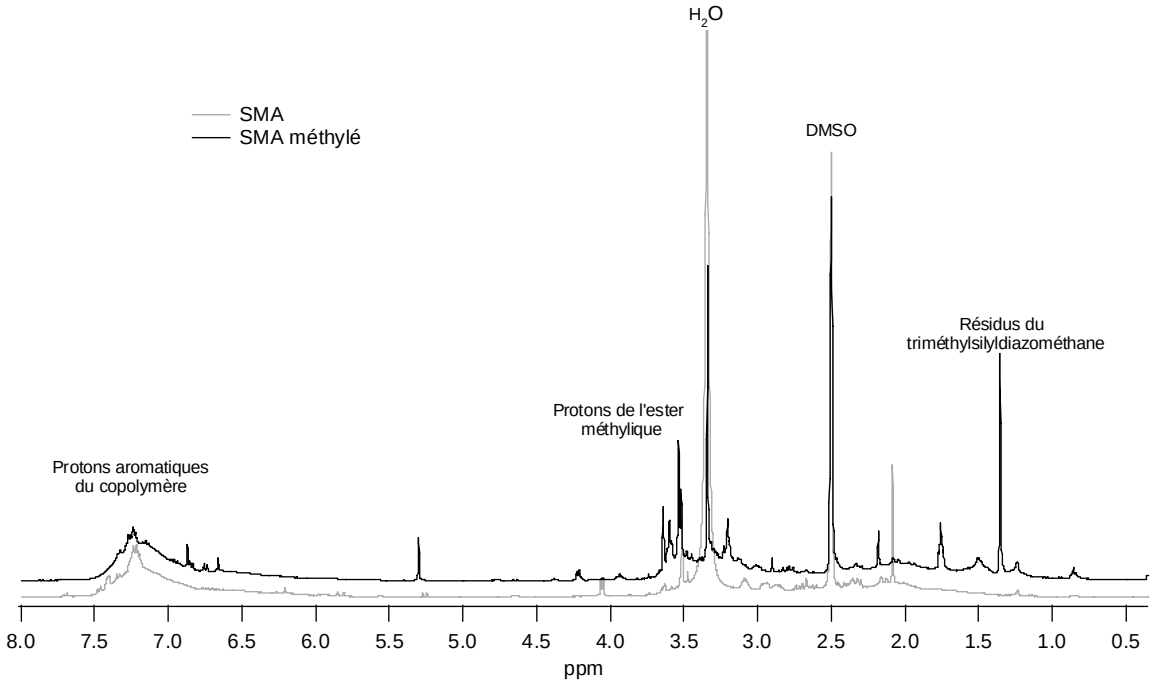


Figure 8 : Spectres RMN ^1H du SMA méthylé avec le TMSdiazométhane en présence d'eau et du SMA non méthylé

En calculant les rapports d'intégration des protons de l'ester méthylique sur celui des styrènes, nous obtenons un rendement de méthylation de l'ordre de 60mol%. La méthylation n'est donc pas totale. Néanmoins, elle se traduit en SEC par une légère amélioration de l'allure du chromatogramme. Malgré tout, le polymère partiellement méthylé continue à présenter des anomalies d'élution. La chromatographie d'exclusion stérique s'avère donc difficile à conduire sur les SMAs. C'est pourquoi nous devons avoir recours à une autre méthode.

3.2.2. La diffusion de la lumière

Les notions et notations relatives à la diffusion de la lumière sont détaillées dans l'annexe **Diffusion de rayonnement.**

Nous rappelons que la masse molaire moyenne en masse indiquée par le fournisseur est de 350 000 $g.mol^{-1}$. Nous caractérisons le copolymère précurseur en diffusion statique de la lumière (SLS) dans le THF. Les conditions de détermination de l'incrément d'indice de réfraction (égal à 0.14 $mL.g^{-1}$) ainsi que les explications relatives au traitement des données de diffusion de la lumière sont données dans l'annexe **Diffusion de rayonnement.**

La Figure 9 représente la variation du rapport KC_p/R_0 avec la concentration.

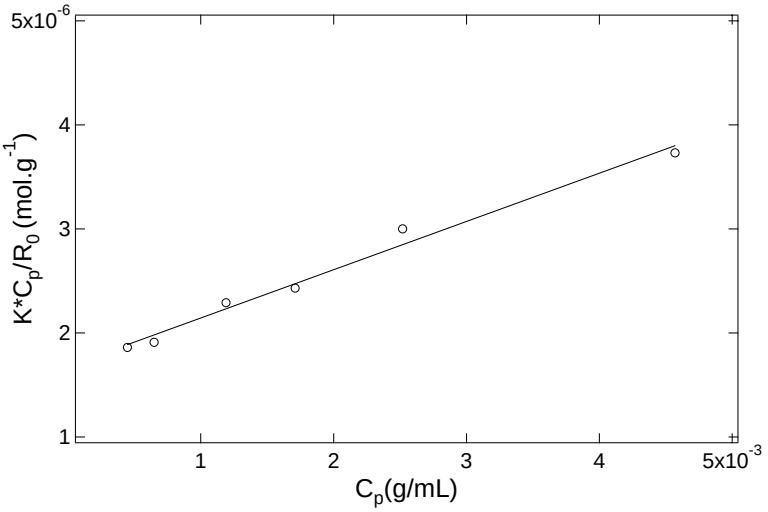


Figure 9 : Variation du rapport KC_p/R_0 du polymère précurseur dans le THF avec la concentration.

On en déduit la masse molaire moyenne en poids du copolymère qui vaut 600 000 g.mol^{-1} à 15% près (Figure 9). Le degré de polymérisation moyen en masse $DP_w=M_w/M_{mono}$ où M_w est la masse molaire moyenne en poids et M_{mono} est la masse de l'unité monomère donnée Figure 1 vaut 2950.

4. Propriétés physico-chimiques des solutions de SMA

4.1. Comportement macroscopique

Nous étudions le comportement des solutions de SMA sur une large gamme de concentration en polymère, en sel et en taux de neutralisation. Les solutions sont préparées en dissolvant le polymère dans les quantités de soude et d'eau adéquates. Le protocole de mise en solution est détaillé dans le chapitre Synthèse et caractérisation.

Les solutions à α=1 sont limpides, transparentes et incolores jusqu'à des concentrations d'environ 100g.L^{-1}. Pour des concentrations plus élevées, les solutions restent transparentes mais sont légèrement jaunes.

Pour une concentration en polymère de 20g.L^{-1}, nous obtenons la solubilité pour des taux de neutralisation α >0,2.

Enfin, la solubilité est conservée sur toute la gamme de concentration en polymère à α=1 jusqu'à la concentration de saturation en sel dans l'eau (6,25 mol.L^{-1} à 25°C).

4.2. Concentration critique d'enchevêtrement

La Figure 10 représente la viscosité spécifique réduite $\eta_{red} = (\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s C_P})$ et la viscosité inhérente $\eta_{inh} = \frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_s}\right)}{C_P}$ en fonction de la concentration en polymère pour le SMA dans l'eau pure.

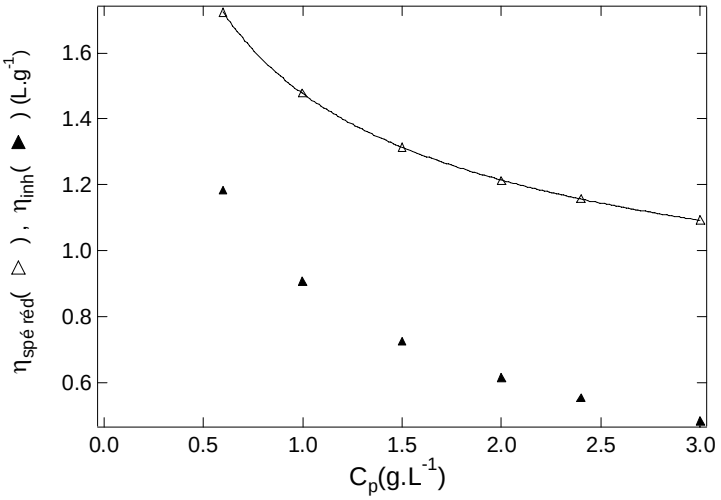


Figure 10 : Variations de la viscosité spécifique réduite et de la viscosité inhérente pour le SMA à α=1 dans l'eau pure. La droite en trait plein est l'ajustement avec la loi de Fuoss.

La remontée de la viscosité spécifique réduite observée est typique des systèmes de polyélectrolytes dans l'eau pure. Elle est attribuée à un écrantage de plus en plus faible des charges et donc à une extension plus prononcée des pelotes de polymère lorsque la concentration diminue.

Cet effet polyélectrolyte est décrit par Fuoss sous la forme de l'équation empirique :

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s C_P} = \frac{A}{1 + BC_P^{1/2}}$$

qui s'applique à beaucoup de solutions de polyélectrolytes. L'ajustement avec cette loi empirique (en trait plein) est de bonne qualité et permet de conclure quant à la nature polyélectrolyte du SMA.

L'ajout de sel permet d'écranter les répulsions électrostatiques et de retomber sur le comportement de polymère neutre. Les résultats de la viscosimétrie capillaire réalisée sur le SMA dans l'eau salée à 50mM et à 100mM sont présentés Figure 11 :

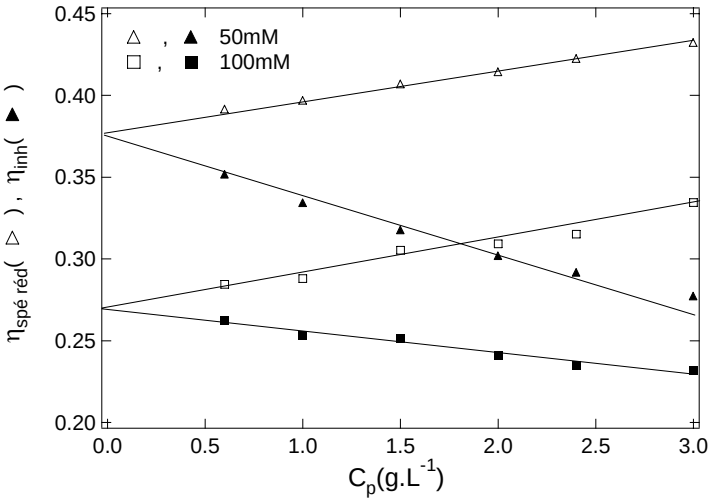


Figure 11 : Variations de la viscosité spécifique réduite et de la viscosité inhérente avec la concentration en polymère pour deux salinités différentes : 50mM et 100mM.

Les concentrations en sel sont suffisantes pour écranter totalement l'électrostatique car nous n'observons plus la remontée aux faibles concentrations. Les grandeurs accessibles sont par ailleurs regroupées dans le Tableau 1.

Salinité (mM)	$[\eta]$ ($L.g^{-1}$)	k_h	C^* ($g.L^{-1}$)
50	0,38	0,12	2,6
100	0,27	0,27	3,7

Tableau 1 : Résultats de viscosimétrie capillaire du SMA dans l'eau à différentes salinités.

La viscosité intrinsèque diminue quand on augmente la concentration en sel. Cela va dans le sens d'une compaction des chaînes. Par ailleurs, les valeurs du coefficient de Huggins k_h augmentent avec la concentration en sel, ce qui signifie que l'on diminue la qualité thermodynamique du solvant. Cet effet a déjà été observé sur des copolymères d'anhydride maléique et de propène[23]. Malgré tout, d'après les valeurs de k_h, le SMA reste en bon solvant (k_h vaut 0,3 pour un polymère en bon solvant, 0,5 pour un polymère en solvant Θ). Le SMA dans l'eau se comporte donc plutôt comme un polyélectrolyte hydrophile.

La concentration critique d'enchevêtrement (C_p^*) est la concentration à partir de laquelle les chaînes se recouvrent. Elle peut être estimée à partir de la relation $[\eta]C_p^*=1$, $[\eta]$ étant la viscosité intrinsèque. Lorsque la concentration en sel augmente, les chaînes se compactent et la concentration critique d'enchevêtrement augmente d'autant. La valeur de la concentration C_p^* dans l'eau pure peut être estimée inférieure aux valeurs données dans le Tableau 1. Nous

pourrons comparer l'ordre de grandeur de ces valeurs avec celle que nous trouvons dans le paragraphe suivant pour le SMA dans l'eau pure.

4.3. Dépendance de la viscosité avec la concentration

Les mesures de viscosité sont représentées en viscosité spécifique $\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$, ($\eta_s$ étant la viscosité du solvant) afin de s'affranchir de la contribution du solvant. La Figure 12 présente la variation de la viscosité spécifique du polymère précurseur avec la concentration. On note trois régimes distincts :

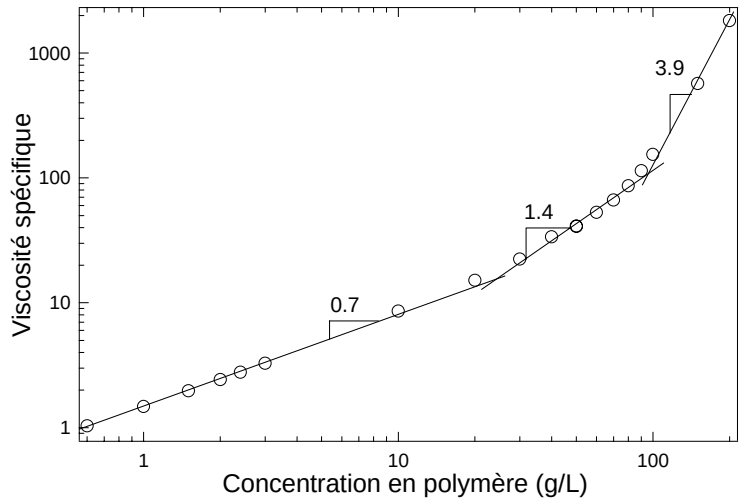


Figure 12 : Dépendance de la viscosité spécifique avec la concentration en polymère dans l'eau pure

- **I** Pour des concentrations faibles, (C_p<28g.L^{-1}), la viscosité suit une loi de puissance $\eta \sim C_p^{\beta}$ avec β=0.75. Cette valeur est supérieure à celle prédite par Dobrynin pour des polyélectrolytes dans le régime semi-dilué non enchevêtré ou le régime dilué (β=1/2).
- **II** Pour des concentrations intermédiaires (28<C_p<100g.L^{-1}), la viscosité varie comme $C_p^{3/2}$ On observe un bon accord entre la loi de puissance prédite par Dobrynin pour des polyélectrolytes dans le régime semi-dilué enchevêtré (β=3/2) et la valeur expérimentale.
- **III** Pour des concentrations plus élevées (C_p>100g.L^{-1}), la viscosité varie comme C_P^{β} avec (β=3.9). La valeur de l'exposant obtenue correspond à ce qui est attendu pour des polymères neutres en bon solvant et en régime enchevêtré. Le 0Dm est un polymère chargé, toutefois à des concentrations importantes, l'auto-écrantage est

élevé, ce qui nous amène à considérer que le comportement de ce polymère au-dessus de 100g.L^{-1} est celui d'une solution de polymère neutre en régime enchevêtré

Les résultats expérimentaux permettent d'estimer la concentration d'enchevêtrement critique C_e, qui marque le passage entre le régime semi-dilué non enchevêtré et le régime semi-dilué enchevêtré (**I→II**) qui vaut 28g.L^{-1}. Par ailleurs, la concentration critique d'enchevêtrement peut être estimée en prenant la concentration pour laquelle la viscosité de la solution vaut 2 fois celle du solvant, c'est-à-dire lorsque la viscosité spécifique est égale à 1. C_p* vaut 0,6 g.L^{-1}, ce qui est inférieur mais du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées précédemment pour le SMA en solution salée.

4.4. Propriétés viscoélastiques

Les modules visqueux et élastiques sont mesurés en fonction de la fréquence de sollicitation pour différentes températures. Le comportement est Maxwellien quelle que soit la température. Les courbes peuvent être superposées en une courbe maîtresse à une température de référence (Figure 13) (ici 25°C) en décalant les modules horizontalement (a_T) et verticalement (b_T).

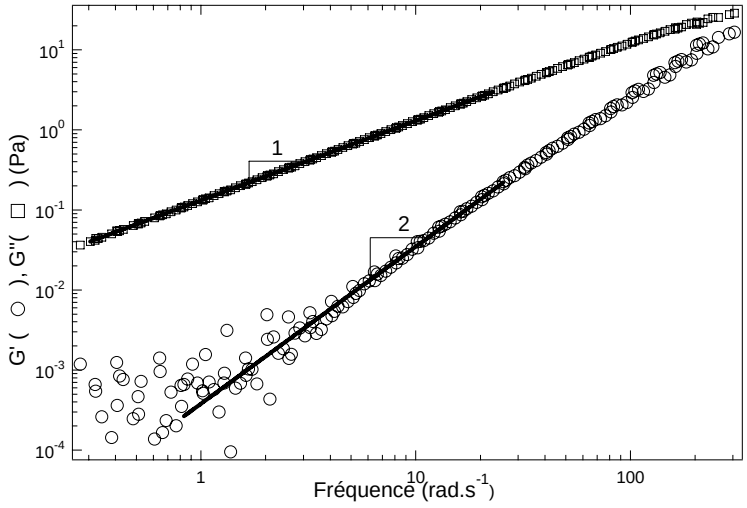


Figure 13 : Courbes maîtresses obtenues pour le précurseur dans l'eau à 100g.L^{-1} à la température de 25°C.

La Figure 14 représente les variations des coefficients a_T et b_T avec la température.

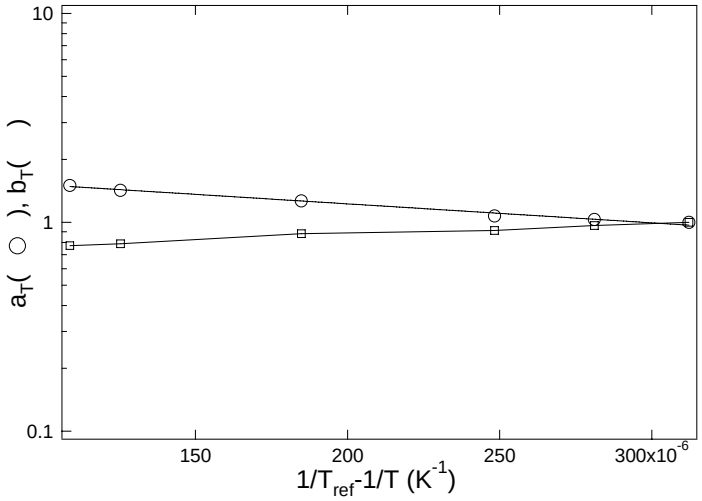


Figure 14 : Dépendance de a_T et b_T avec l'inverse de la température pour une solution de 0Dm à 10%.

Le logarithme de a_T, $\ln(a_T)$, suit une décroissance linéaire avec 1/T soit une loi type Arrhenius. La pente de la droite $\ln(a_T)=f\left(\frac{1}{T_{ref}}-\frac{1}{T}\right)$ donne l'énergie d'activation : 32kJ.mol^{-1} soit 13kT à température ambiante. La superposition temps température pour une concentration de 200g.L^{-1} donne une énergie d'activation de 60kJ.mol-1 soit 25kT à température ambiante.

Les modules visqueux et élastiques varient respectivement linéairement et avec le carré de la fréquence de sollicitation ce qui est typique d'un comportement liquide. En conclusion, le précurseur dans l'eau pure à α=1 ne possède pas de propriétés viscoélastiques, même à forte concentration.

4.5. Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière du SMA dans l'eau pure fait apparaître un comportement typique de polyélectrolyte, à savoir l'existence de deux modes de relaxation. De sorte à écranter l'électrostatique, les mesures sont menées en milieu salé. La Figure 15 représente la masse molaire apparente en fonction de la concentration en polymère du SMA totalement neutralisé (Figure 2) dans l'eau à une concentration en sel de 100mM.

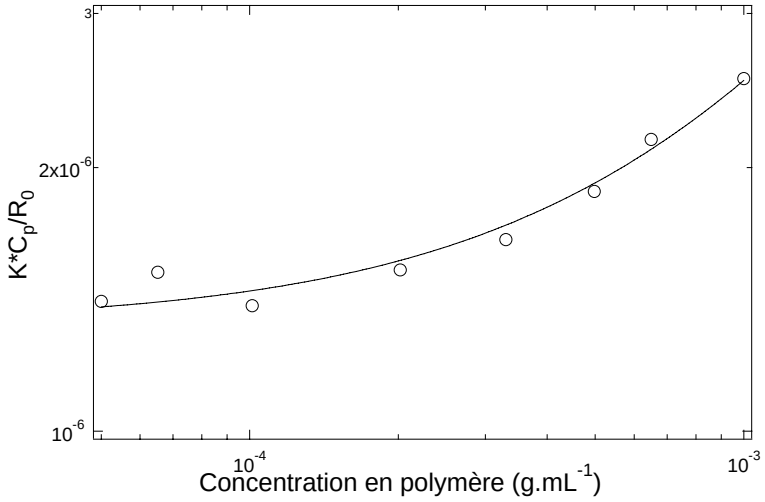


Figure 15 : Variation de la masse molaire apparente avec la concentration en polymère pour une solution de SMA dans l'eau à une concentration en sel NaCl de 100mM.

Les grandeurs calculées à partir de l'ajustement (Figure 15) sont regroupées dans le *Tableau 2*.

M_w (g.mol^{-1})	750 000
A_2 (mol.mL.g^{-2})	1,2.10^{-3}
R_G (nm)	52
C^* (g/L)$^{\#}$	2,1

Tableau 2 : Valeurs calculées d'après la diffusion statique de la lumière. $\# C^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3}\pi R_G^3 N_a}$

La masse molaire est estimée à 750 000 g.mol^{-1}. La masse molaire calculée est celle du polymère sous forme de sel de sodium. Le degré de polymérisation moyen en masse $DP_w=M_w/M_{mono}$ calculé à partir de la formule chimique du polymère totalement neutralisé (Figure 2) vaut 2860, ce qui correspond, à l'erreur expérimentale près, au DP_w du précurseur SMA sous forme styrène / anhydride maléique mesuré dans le THF au 3.2.2 Il sera par ailleurs à comparer avec les DP_w obtenus pour les polymères hydrophobiquement modifiés. Enfin, le polymère est en bon solvant d'après la valeur du A_2.

4.6. Diffusion de neutrons

Dans les chapitres suivants, un aspect important du travail sera de regarder l'influence de l'hydrophobie sur la structuration en solution aqueuse et sur la rhéologie. Cela implique au préalable d'avoir réalisé cette étude sur le polymère précurseur. En diffusion de neutrons, la présence d'un pic de corrélation révèle l'existence d'une longueur de corrélation autour de laquelle la solution est organisée. La signification physique de cette longueur de corrélation sera discutée dans le chapitre structuration des solutions. Di Cola *et al*[24] réalisent la diffusion de

neutrons sur des solutions de SMA et observent un pic large vers 0,1Å^{-1} pour une solution concentrée à 0,22 mole de monomère par litre de solution soit une concentration de 58g.L^{-1} (Figure 16).

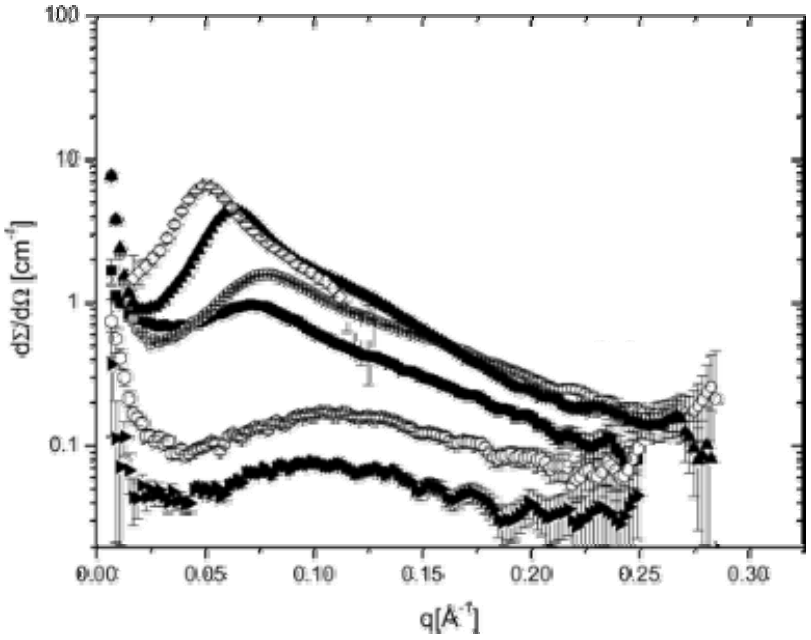


Figure 16 : Profils de diffusion de neutrons de copolymères alternées d'anhydride maléique et de différents comonomères hydrophobes. De bas en haut de styrène (◗), de diisobutylène (⬡), de n-C_8 alcène(■),de n-C_{14} alcène (◇), de n-C_{12} alcène (▲),de n-C_{10} alcène (○). Tiré de di Cola et al.[24]. La concentration est de 0,22 mol de monomère par litre de solution.

Nous n'observons pas de pic de corrélation sur nos échantillons (Figure 17), le contraste étant très faible. Nous avons cependant réalisé les expériences à des concentrations plus faibles que celles de l'article de di Cola *et al.*

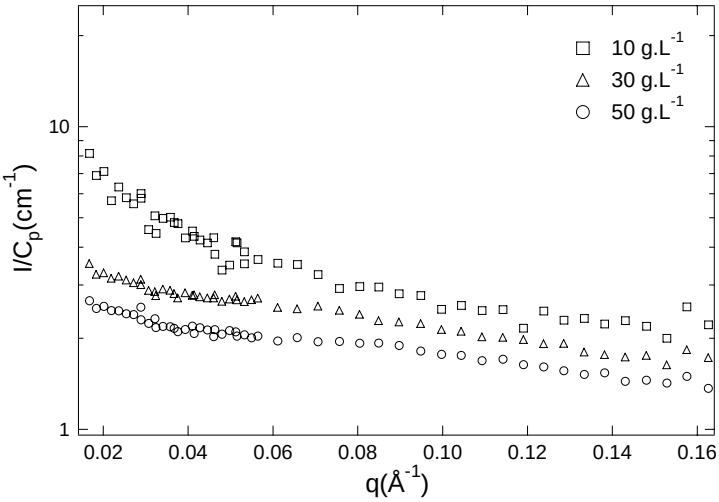


Figure 17 : Profils de diffusion du SMA à différentes concentrations en polymère.

Toutefois, en se basant sur les résultats obtenus par di Cola et al., la longueur de corrélation $\xi_c = \frac{2\pi}{q^*}$ où q* est la position du pic, suit une loi de variation en $C^{-\alpha}$ où α=0,45±0,05 en accord avec les 0,5 prévus par la théorie pour des polyélectrolytes hydrophiles.

Le SMA en solution aqueuse à α=1 se comporte comme un polyélectrolyte en situation de bon solvant dans l'eau pure. Nos données et la littérature indiquent que, dans ces conditions, le polymère n'est pas agrégé et qu'il se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile.

REFERENCES

1. Tan, J., K.M. Schroeder, and D.A. Delaina, *Method of dispersing water insoluble photographically useful compounds.* (October 29, 2002): U.S. 6,472,136.
2. DeMartino, R.N., *Mixture of hydroxypropylcellulose and poly(maleic anhydride/alkene-1) as a hydrocolloid gelling agent.* (October 23, 1979). **U.S. 4,172,055**.
3. Verbrugge, C.J., *Waxy maleic anhydride alpha olefin terpolymers.* (November 9, 1982). **U.S. 4,358,573**.
4. Sandvick, P.E., *Cleaning and polishing compositions.* (September 23, 1986). **U.S. 4,613,646**.
5. Dubin, P.L. and U.P. Strauss, *Hydrophobic bonding in alternating copolymers of maleic acid.* J. Phys. Chem., 1970. **74**(14): p. 2842-2847.
6. Kitano, T., S. Kawaguchi, and N. Anazawa, *Dissociation behaviour of an alternating copolymer of isobutylene and maleic acid by potentiometric titration and intrinsic viscosity.* Macromolecules, 1987. **20**: p. 2498-2506.
7. Begala, A.J. and U.P. Strauss, *Dilatometric studies of counterion binding by polycarboxylates.* J. Phys. Chem., 1972. **76**(2): p. 254-260.
8. Groot, J.d., et al., *Hydrogen bonding in poly(maleic acid) upon charging: A solvent Deuteron NMR and Fourier Transform infrared study.* Macromolecules, 1999. **32**: p. 3118-3121.
9. Ohno, N., et al., *Conformational transition of the copolymer of maleic acid and styrene in aqueous solution.* J. Polym. Sci, 1973. **II**: p. 413-425.
10. Dubin, P.L. and U.P. Strauss, *Hydrophobic hypercoilong in copolymers of maleic acid and alkyl vinyl ethers.* J. Phys. Chem., 1967. **71**(8): p. 2757-2759.
11. Ohno, N., et al., *Conformational transition of copolymer of maleic acid and styrene in aqueous solution. III.* J. Polym. Sci, 1978. **16**: p. 513-521.
12. Miyamoto, S., Y. Ishii, and H. Ohnuma, *Intrinsic viscosity of polyelectrolytes having hydrophobic side-residues.* Makromol. Chem, 1981. **182**: p. 483-500.
13. Ohno, N. and S. Sugai, *Isotope effects on hydrophobic interaction in hydrophobic polyelectrolytes.* Macromolecules, 1985. **18**: p. 1287-1291.
14. Barone, G., N.d. Virgilio, and E. Rizzo, *Intramolecular and intermolecular aggregations in aqueous solutions of maleic anhydride copolymers.* J. Polym. Sci, 1974. **44**: p. 1-10.

15. Shih, L.B., E.Y. Sheu, and S.H. Chen, *Cylindrical micelles formed by a charged comb-shaped copolymer in aqueous solutions studied by a small angle scattering.* Macromolecules, 1988. **21**: p. 1387-1391.

16. Chitanu, G.C., et al., *Static and dynamic light scattering of maleic acid copolymers.* Polymer, 2000. **41**: p. 3683-3692.

17. Kuppers, J.R., *Conformation of Styrene-Maleic Acid Copolymer in Aqueous HCl Solutions.* J. Polym. Sci, 1964. **2**: p. 5239-5246.

18. Claracq, J., et al., *Rigid interior of Styrene-maleic anhydride copolymer aggregates probed by fluorescence spectroscopy.* Langmuir, 2002. **18**: p. 3829-3835.

19. Dumousseaux, C., *Comportement en solution aqueuse de polyélectrolytes hydrophobes de faible masse moléculaire*. 2002, Université Pierre et Marie Curie: Paris.

20. Tacx, J.C.J.F., N.L.J. Meijerink, and K. Suen, *Inhibition of anomalous exclusion of styrene-maleic anhydride copolymers.* Polymer, 1996. **37**(19), p. 4307-4310.

21. Switala-Zeliazkow, M., *Thermal degradation of copolymers of styrene with dicarboxylic acids I. Alternating styrene-maleic acid copolymer.* Polymer Degradation and Stability, 2001. **74**(3): p. 579-584.

22. Couvreur, L., et al., *Direct Synthesis of Controlled Poly(styrene-co-acrylic acid)s of Various Compositions by Nitroxide-Mediated Random Copolymerization.* Macromol. Chem. Phys., 2003. **204**(17): p. 2055-2063.

23. Reinhardt, S., V. Steinert, and K. Werner, *Investigations on the dissociation behaviour of hydrolyzed alternating copolymers of maleic anhydride and propene .2. Viscometric behaviour.* European Polymer Journal, 1996. **32**(8): p. 939-942.

24. Di Cola, E., et al., *Structure and dynamics in aqueous solutions of amphiphilic sodium maleate-containing alternating copolymers.* Macromolecules, 2004. **37**(22): p. 8457-8465.

Synthèse et caractérisation

SYNTHESE ET CARACTERISATION

SYNTHESE ET CARACTERISATION **33**

1. POURQUOI CE CHOIX DU PRECURSEUR ? **34**

2. ORIGINE DES PRODUITS DE DEPART **35**

2.1. LES AMINES 35

2.2. LE COPOLYMERE PRECURSEUR 35

3. SYNTHESE **36**

4. NOTATIONS **36**

5. CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS **36**

6. STATISTIQUE DES COPOLYMERES **38**

7. MISE EN SOLUTION **39**

7.1. NOTATIONS 39

7.2. PROTOCOLE 40

7.3. REMARQUES 40

REFRENCES **42**

L'anhydride est un groupement très réactif qui peut donner lieu à des réactions d'estérification, d'amidification, où à des hydrolyses.

Dans ce travail, nous synthétisons une famille de polymères amphiphiles très hydrophobes anioniques par modification hydrophobe d'un polymère précurseur SMA, dont la caractérisation a fait l'objet du chapitre 1. Les unités hydrophiles qui assurent la solubilité dans l'eau sont des carboxylates tandis que les unités hydrophobes sont soit des unités styrène soit des unités amide grasse.

Pour cette famille de polymère, nous disposons de plusieurs degrés de liberté que nous pouvons faire varier à façon : la proportion d'amines grasses, leur longueur, le taux de charges et la masse molaire du copolymère précurseur. La structure chimique des polymères modifiés hydrophobiquement dans l'eau est représentée Figure 1 :

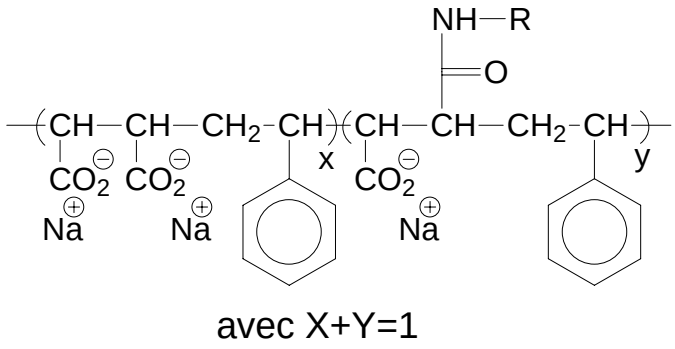


Figure 1 : Formule chimique générale des copolymères synthétisés. Le polymère est représenté ici pour α=1, soit la quantité maximale de charges.

L'obtention des polymères se déroule en deux étapes : la première étape consiste au greffage de l'amine sur le squelette précurseur. La seconde étape consiste à faire apparaître des charges sur le squelette précurseur. Cette étape se déroule conjointement à la mise en solution.

Par la suite, nous justifions d'abord le choix du polymère précurseur, puis nous donnons les caractéristiques des produits utilisés, le protocole de synthèse, les notations et la caractérisation des produits obtenus. Nous discutons ensuite de la statistique du greffage et enfin nous évoquons le protocole de mise en solution.

1. Pourquoi ce choix du précurseur ?

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, nous envisageons d'obtenir via une chimie simple un polymère anionique qui soit l'équivalent de polymères cationiques qui possèdent des groupements hydrophobes styrène et des groupements amphiphiles

chlorométhylstyrène modifiés par une amine longue. Dans notre cas, la charge ne pourra pas être portée par le même groupement que l'amine longue, ce qui revient à synthétiser un copolymère comportant des unités styrènes, des charges et des amines longues. La chimie de greffage d'une amine sur une fonction acide acrylique nécessite un agent de couplage pour activer la réactivité de la fonction acide. C'est pourquoi nous utilisons la fonction anhydride qui est beaucoup plus réactive vis-à-vis des réactions de greffage. Comme nous souhaitons la présence d'unités aromatiques dans le copolymère, l'utilisation d'un copolymère alterné de styrène et d'anhydride maléique paraît être un choix judicieux. La littérature rapporte des réactions de greffage sur des copolymères à base d'anhydride maléique. McCormick obtient dans l'éthylacétate un greffage quantitatif d'amines primaires sur un copolymère alterné d'anhydride maléique et d' éthylvinyléther[1]. Dans le THF, la réaction de greffage d'amines primaires sur le même copolymère est totale[2-4]. Sur des SMAs de faible masse, la réaction de greffage d'amines primaires en C_4 ou en C_{12} est également totale[5, 6].

2. Origine des produits de départ

2.1. *Les amines*

Différentes amines primaires paires linéaires sont utilisées lors de la réaction de greffage. Leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Amine	Nombre de carbones	Fournisseur	Pureté
Octylamine	8	Fluka	>99%
Dodécylamine	12	Fluka	>98%
Hexadécylamine	16	Fluka	>99%
Octadécylamine	18	Fluka	>98%

Tableau 1 : Principales caractéristiques des amines utilisées.

Ces amines sont utilisées sans purification ultérieure.

2.2. *Le copolymère précurseur*

Le copolymère précurseur utilisé est un copolymère alterné de styrène et d'anhydride maléique dont la caractérisation a été discutée dans le chapitre **Le précurseur**.

3. Synthèse

Nous utilisons le protocole d'amidification d'un copolymère à base d'anhydride maléique en milieu organique rapporté par Kramer et al[3] dans le cas d'un copolymère d'anhydride maléique et d'alkylvinyléther. Le schéma de la réaction est le suivant :

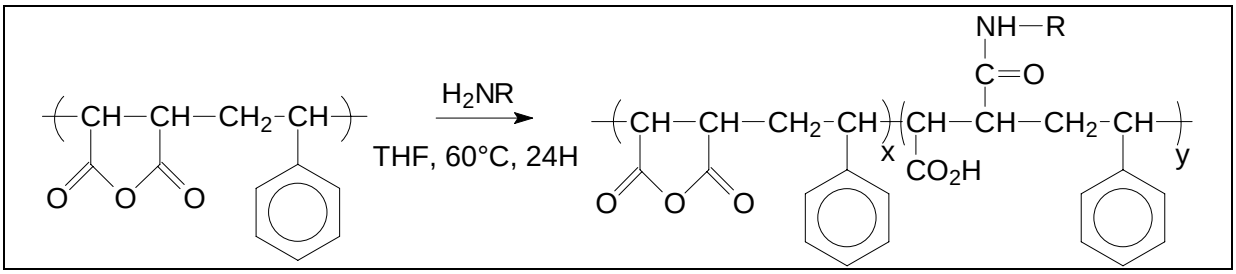


Figure 2 : Schéma de la réaction de modification.

Le mode opératoire est donné ci-dessous dans le cas d'une modification du copolymère précurseur modifié à 60 mol% par la dodécylamine :

- Dissolution du SMA : *Dans un tricol de 500mL, surmonté d'un réfrigérant, on place 6g (57mmol) de SMA dans 150mL de THF. Le tout est porté à 60°C pendant 2h sous agitation magnétique pour permettre la dissolution complète du polymère.*
- Réaction avec l'amine : *3,30g (18mmol) de dodécylamine dissous à chaud dans 50mL de THF sont introduits dans le milieu réactionnel sous agitation. La température de 60°C et l'agitation magnétique sont maintenues pendant 24h.*
- Récupération de polymère : *Le mélange réactionnel est ensuite précipité dans 4,5L d'éther, filtré sur fritté n°4 puis séché sous vide pendant 24h. La poudre obtenue est alors finement broyée et séchée à nouveau pendant 24h. Le rendement de précipitation obtenu est de l'ordre de 80mol%.*

4. Notations

Dans la suite de ce travail, nous noterons 100yDm un SMA modifié à 100ymol% par des chaînes dodécyles (en C12). Par exemple, un SMA modifié à 60mol% par la dodécylamine sera noté 60Dm. Ocm, Dm, Hm et Om désignent respectivement les greffages avec des chaînes en C8, C12, C16 et C18.

5. Caractérisation des produits obtenus

Pour déterminer le taux de greffage des polymères, nous avons utilisé deux techniques : la RMN ^{1}H et l'analyse élémentaire (effectuée au service d'analyse de Vernaison du CNRS).

L'allure des spectres RMN dans le THF d_8 ainsi que l'attribution des pics est donnée sur la Figure 3 dans le cas d'un 60Dm.

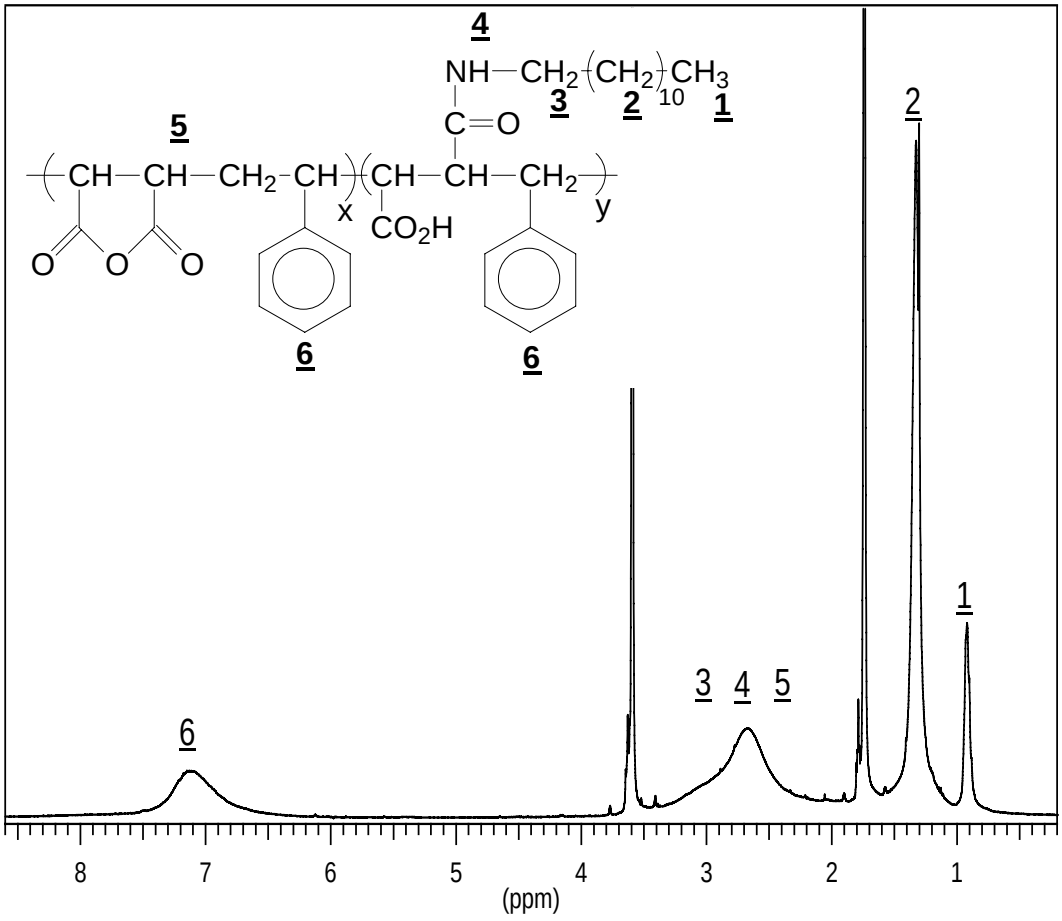


Figure 3 : Spectre RMN ^1H du polymère 60Dm dans le THF deutéré.

Les déplacements chimiques des pics des protons du polymère sont regroupés dans le Tableau 2. On calcule le taux de greffage y par comparaison entre l'intégration du massif correspondant aux protons **1** ou **2** et celle correspondant aux protons **3**.

Protons	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
δ (ppm)	0,9	1,3	3,4	2-3,5		6,6-7,5

Tableau 2 : Valeurs de déplacement chimiques des protons des polymères synthétisés.

Le taux de greffage y par analyse élémentaire est déterminé en utilisant le rapport du pourcentage d'azote sur celui du carbone ou le rapport du pourcentage d'azote sur celui de l'oxygène.

Les valeurs théoriques d'une part et expérimentales obtenues par RMN ^1H et analyse élémentaire d'autre part sont regroupées dans le Tableau 3 :

FAMILLE	POLYMERE	Y THEORIQUE	Y RMN	Y ANALYSE
Dérivés avec chaînes en C12	10Dm	0,10	0,11	
	20Dm	0,20	0,22	0,27
	40Dm	0,40	0,42	0,44
	60Dm	0,60	0,62	0,70
	75Dm	0,75	0,77	
Dérivés greffés à 60mol%	60Ocm	0,60	0,64	
	60Dm	0,60	0,62	0,70
	60Hm	0,60	0,60	
	60Om	0,60		

Tableau 3 : Caractéristiques des différents polymères modifiés.

L'accord entre les taux théoriques et ceux déterminés par la RMN ^{1}H est très bon. Nous pouvons considérer que la réaction de greffage est quantitative. En revanche, les valeurs déterminées par analyse élémentaire sont systématiquement supérieures à celles qui sont attendues théoriquement. Cela peut être attribué à la présence de solvant ou de résidus.

En conclusion, nous prendrons comme taux expérimental vrai celui qui est obtenu par RMN ^{1}H et d'après les valeurs obtenues nous pouvons considérer que la réaction est quantitative.

Dans la suite du manuscrit, nous détaillerons uniquement les propriétés en solution des copolymères greffés avec la dodécylamine.

6. *Statistique des copolymères*

Nous déterminons par RMN ^{1}H que le greffage est quantitatif. Nous souhaitons maintenant avoir une indication sur la répartition des unités amines le long du squelette. Lorsque le greffage d'une amine est réalisé sur un copolymère précurseur d'acide polyacrylique, le déplacement chimique des carbones du groupement carboxylate de sodium en RMN ^{13}C est sensible à leur environnement. Ainsi, Magny et al[7] déterminent par déconvolution du massif correspondant aux carboxylates de sodium la proportion des triades, c'est-à-dire la répartition des groupements amides le long de la chaîne Dans notre cas, le copolymère précurseur étant un copolymère alterné, il est difficile de déterminer la répartition des unités amides le long du squelette.

Cependant la littérature rapporte que le greffage d'amine grasses sur des copolymères alternés d'anhydride maléique et de vinyléther en milieu organique (THF ou éthylacétate) peut être considéré comme statistique[1] en raison d'un milieu de synthèse homogène et bon solvant pour le copolymère précurseur. Toutefois, aucune preuve expérimentale n'est donnée. Le THF étant un bon solvant pour les SMAs, nous considérons donc que le greffage est statistique.

7. Mise en solution

La seconde étape consiste à faire apparaître les charges sur le squelette du polymère. C'est ce qui permet la solubilisation des copolymères. Nous apportons un soin particulier à cette étape. En effet, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, les paramètres que nous faisons varier ont une importance déterminante sur les mesures rhéologiques des échantillons. En particulier, une faible variation du taux de neutralisation modifie de manière conséquente les propriétés rhéologiques de l'échantillon, par exemple sa viscosité ou son module élastique. De plus, nous observons que la viscosité ou le module élastique des échantillons varie dans les jours qui suivent sa mise en solution. Nous procédons donc à des mesures systématiques afin de savoir combien de temps est nécessaire pour attendre un état d'équilibre.

7.1. Notations

Concentration:

La concentration en polymère est notée C_p et exprimée en g par litre de solution.

Degré de neutralisation

Le degré de neutralisation α est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{[NaOH]}{[COOH] + [COO^-]}$$

Ce paramètre est accessible expérimentalement car il correspond au rapport entre le nombre de moles de soude ajoutées et le nombre de moles d'unités acide carboxylique et d'unités carboxylate dans la solution.

Dans la plupart des expériences, les polymères sont à un taux de neutralisation unitaire, ce qui signifie que toutes les unités provenant des anhydrides sont sous la forme maléate ou carboxylate, ce qui correspond à la structure donnée Figure 4 :

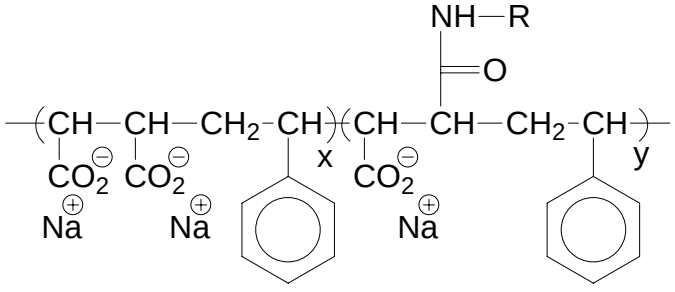


Figure 4 : Structure des copolymères SMA hydrophobiquement modifiés après neutralisation

7.2. Protocole

Les copolymères hydrophobiquement modifiés sont sous forme de poudre. Il faut les hydrolyser et les neutraliser pour les solubiliser. La procédure est la suivante :

1. Pesée de la poudre de polymère.
2. Ajout de la quantité de soude 1M nécessaire pour neutraliser une partie ou la totalité des unités anhydrides maléiques et des acides carboxyliques. Dans le même temps, ajout d'eau ultrapure milliQ (résistivité 18,6 mΩ) pour atteindre la concentration désirée.
3. Agitation vigoureuse pendant 6h à 60°C dans un flacon hermétiquement fermé.
4. Attente pendant plusieurs jours (une semaine pour les échantillons les moins hydrophobes et un mois pour les échantillons les plus hydrophobes) pour atteindre un état d'équilibre.

Les échantillons sont le plus souvent préparés directement par pesée. Cependant, pour les échantillons les plus dilués, nous procédons par dilution d'une solution plus concentrée. Nous avons vérifié par une mesure de viscosimétrie que l'on obtenait la même valeur de viscosité quand l'échantillon est préparé par pesée directe ou par dilution.

7.3. Remarques

- Au cours de la neutralisation, les esters méthyliques sont saponifiés. Nous montrons en effet sur le spectre présenté en Figure 5 que le signal correspondant aux protons de l'ester a quasiment disparu (à 10% près).

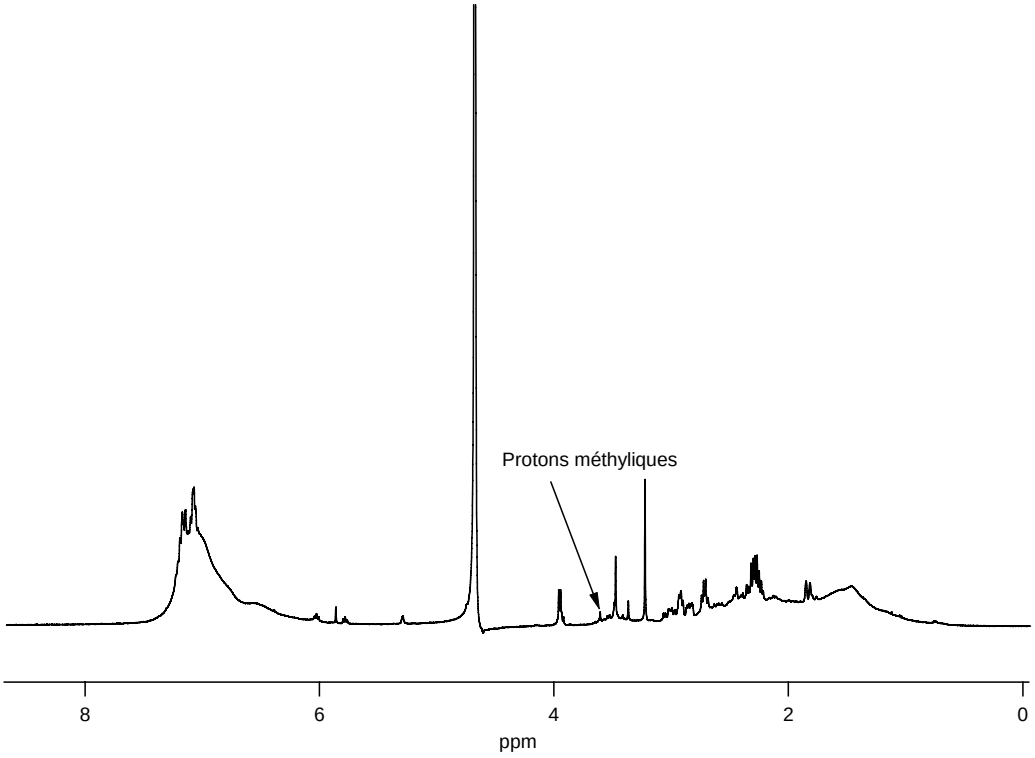


Figure 5 : Spectre RMN ^1H du précurseur SMA neutralisé dans NaOD en solution dans D_2O.

- Le pH des échantillons à α=1 est compris entre 10 et 12. Les pKas correspondant à la première et à la seconde acidité d'un copolymère d'anhydride maléique et d'un comonomère hydrophobe étant respectivement de 3,5 et 6,5, nous pouvons légitimement considérer que tous les groupements provenant de l'acide maléique sont sous la forme carboxylate.

Nous avons utilisé des copolymères précurseurs alternés de styrène et d'anhydride maléique pour réaliser un greffage par des amines grasses. De plus, les méthodes d'analyse montrent que le greffage est quantitatif. Nous pouvons faire varier les paramètres contrôlant l'hydrophobie simplement, soit en modifiant le taux de greffage, soit en modifiant la longueur de l'amine. Nous mettons au point un protocole de mise en solution des échantillons qui permet d'obtenir un état d'équilibre et par conséquent des mesures reproductibles. L'essentiel des résultats donnés dans cette thèse concernera l'influence du taux de greffage lorsque l'amine est la dodécylamine.

REFRENCES

1. McCormick C.L. and Chang Y., *Water-Soluble Copolymers. 58. Associative Interactions and Photophysical Behavior of Amphiphilic Terpolymers Prepared by Modification of Maleic Anhydride/ Ethyl Vinyl Ether Copolymers.* Macromolecules, 1994. **27**. p. 2151-2158.

2. Hu Y., Kramer M.C., Boudreaux C.J., and McCormick C.L., *Watre-soluble Copolymers. 62. Non radiative Energy Transfer Studies of pH- and Salt-Responsive Associations in Hydrophobically Modified, Hydrolyzed Maleic Anhydride-Ethyl Vinyl Ether Copolymers.* Macromolecules, 1995. **28**. p. 7100-7106.

3. Kramer M.C., Steger J.R., Hu Y., and McCormick C.L., *Water-soluble copolymers: 66.*

Phase transfer studies of structural and environnemental effects on domain organization in aqueous solutions of hydrophobically modified poly(sodium maleate-alt-ethyl vinyl ether)s. Polymer, 1996. **37**(20). p. 4539-4546.

4. Hu Y., Smith L., Richardson M., and McCormick C., *Water Slouble Polymers. 74. pH Responsive Microdomains in Labeled n-octylamide-Substituted Poly(sodium maleate-alt-ethyl vinyl ethers): Synthesis, Steady-State Fluorescence, and Nonradiative Energy Transfer Studies.* Macromolecules, 1997. **30**. p. 3526-3537.

5. Kuo P.-L., Ni S.-C., and Lai C.-C., *Functional Polymers for Colloidal Applcations (III°: Strcutural Effects of Lipophile-Modified Styrene-Maleic Anhydride Copolymers on Dispersing Polar and non Polar Particles.* J. Appl. Polym. Sci., 1992. **45**. p. 611.

6. Kuo P.-L. and Hung M.-N., *Functional Polymers for Colloidal Applcations (IV°: Agregate Formation of Lipophile-Grafted Water-Soluble Copolymers in aqueous solution.* J. Appl. Polym. Sci., 1993. **48**. p. 1571.

7. Magny B., Lafuma F., and Iliopoulos I., *Determination of Microstructure of Hydrophobically Modified Water-Soluble Polymers by C-13 Nmr.* Polymer, 1992. **33**(15). p. 3151-3154.

Structuration des solutions

STRUCTURATION DES SOLUTIONS

STRUCTURATION DES SOLUTIONS **43**

INTRODUCTION **44**

1. CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE **44**

1.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS 44

1.1.1. Influence de la filtration 44

1.1.2. Influence de l'ajout de sel 44

1.2. RESULTATS DE DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIERE 45

1.2.1. Incrément d'indice de réfraction 45

1.2.2. Résultats 45

2. ETUDE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (SANS) **49**

2.1. THEORIE ET LONGUEURS DE CORRELATION DANS LES POLYELECTROLYTES 49

2.2. PREPARATION DES SOLUTIONS 52

2.3. ANALYSE ET INTERPRETATION 52

2.3.1. Qui est responsable de la diffusion ? 52

2.3.2. Pic de structure 54

2.3.3. Loi de dilution 55

2.3.4. Comportement aux plus grandes échelles d'observation 57

2.3.5. Effet de sel ajouté 59

2.3.6. Cas particulier pour des échelles d'observation comprises entre le pic de corrélation et le domaine asymptotique 60

3. DISCUSSION **62**

REFERENCES **66**

Introduction

Dans ce chapitre, nous analysons les résultats obtenus en diffusion de la lumière et en diffusion de neutrons aux petits angles afin d'en extraire des paramètres nécessaires à la compréhension de la structuration.

Dans un premier temps, nous donnons les résultats relatifs à la diffusion de la lumière, puis dans un deuxième temps, ceux relatifs à la diffusion de neutrons.

1. Caractérisation par diffusion de la lumière

1.1. Préparation des échantillons

1.1.1. Influence de la filtration

Afin d'éliminer les poussières éventuellement présentes dans les échantillons, les solutions sont filtrées sur filtre Anotop 0.2μm. Il est important de s'assurer que la filtration ne modifie pas la concentration en polymère de l'échantillon. Pour ce faire, nous réalisons les spectres UV des échantillons avant et après filtration. La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques est responsable du maximum d'absorbance présent à 210 nm. L'amplitude de ce maximum est identique avant et après filtration, ce qui indique qu'au cours de cette dernière, il n'y a pas de perte de polymère.

1.1.2. Influence de l'ajout de sel

L'étude par diffusion dynamique de la lumière (DDL) des solutions de polyélectrolytes dans l'eau pure fait classiquement apparaître deux modes de relaxation :

-un mode dit « rapide » qui correspond à la dynamique couplée des chaînes et des petits contre ions qui l'entourent et dont le coefficient de diffusion est par conséquent plus petit que celui de la chaîne neutre équivalente.

-un mode dit « lent » dont l'origine reste encore sujet à discussion. Aujourd'hui aucune théorie ne permet de prédire l'existence du mode lent, mais il est souvent attribué à l'existence (contre-intuitive) de domaines multichaînes d'origine électrostatique[1-4]. La proportion de ces domaines tend à disparaître lorsque l'on augmente la force ionique.

L'exploitation des données en diffusion statique de la lumière n'est possible que si la dynamique présente un unique mode de relaxation. Les échantillons 0Dm, 20Dm et 40Dm présentent dans l'eau pure deux modes de relaxation. Nous réalisons donc la diffusion de la lumière dans l'eau salée avec NaCl pour ces trois polymères. En revanche, le 60Dm ne présente dans l'eau pure qu'un seul mode de relaxation. Ce comportement singulier peut être mis sur le compte de la nature très hydrophobe du polymère qui doit engendrer une condensation

importante des contre-ions. Par ailleurs, les solutions de 60Dm à 100mM sont légèrement turbides, ce qui n'autorise pas leur étude à cette salinité. En conclusion, les mesures de diffusion de la lumière relatives au 60Dm sont menées dans l'eau pure et présentent un seul mode de relaxation parfaitement diffusif.

1.2. Résultats de diffusion statique de la lumière

1.2.1. Incrément d'indice de réfraction

Afin de réaliser des mesures en intensité absolue, il est nécessaire de connaître l'incrément d'indice de réfraction des polymères. Cette mesure est délicate à réaliser[5]. En conséquence, nous prenons pour le 0Dm dans l'eau salée, $\left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T} = 0{,}18 mL.g^{-1}$ donnée pour les SMA dans l'eau à 25°C[6].

Par ailleurs, il est montré sur des squelettes à base d'acide acrylique et de diméthylacrylamide greffées par de la dodécylacrylamide que ni la salinité, ni le taux de greffage, ni le taux de charges n'ont d'influence sur la valeur du $\left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T}$ [7].

En conséquence, nous prendrons pour tous les polymères hydrophobiquement modifiés la valeur de $\left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T}$ égale à 0,18mL.g^{-1}.

1.2.2. Résultats

Les mesures de diffusion statique de la lumière permettent de mesurer les masses molaires moyennes en masse M_w des objets en solution, les seconds coefficients du Viriel A_2 ainsi que les rayons de giration R_g. Les détails des calculs permettant d'obtenir ces paramètres sont donnés dans l'annexe 2 : **Diffusion de rayonnement**.

Le motif de répétition du polymère noté 100xDm dans l'eau est présenté en Figure 1 :

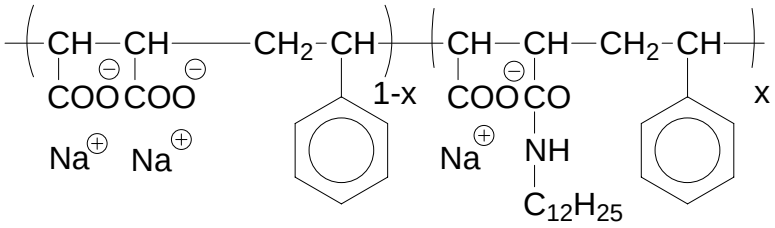


Figure 1 : Motif de répétition de l'unité monomère du polymère 100xDm dans l'eau.

En conséquence, la masse molaire M_w mesurée en diffusion de la lumière correspond à celle des objets formés par les chaînes dont le motif de répétition est celui qui est représenté sur la Figure 1.

Les masses molaires des unités monomères M_0 sont regroupées dans le Tableau 1.

	M_0 (g.mol^{-1})
0Dm	264
20Dm	295
40Dm	325
60Dm	354

Tableau 1 : Masses molaires des unités monomères dans l'eau.

Influence de la concentration en sel

Nous prenons comme exemple le 40Dm. A 50mM en sel, les interactions électrostatiques sont complètement écrantées. Les résultats à une salinité de 100mM sont cohérents avec ceux trouvés pour une salinité de 50mM. En effet, les masses molaires trouvées aux deux salinités sont comparables aux erreurs expérimentales près. De plus, les rayons de giration et hydrodynamique de la pelote de polymère sont peu affectés par la variation de la concentration en sel. Par ailleurs, les spectres des temps de relaxation montrent une distribution monomodale. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 2 ci-dessous :

	M_w (g.mol^{-1})	DP_w	R_G (nm)	C* (g.L^{-1})#	A_2 (mole.mL.g^{-2})	D_0 (m^2.s^{-1})	R_h (nm)	k_d (mL.g^{-1})	R_G/R_h
50mM	1 070 000	3280	33	11,8	2,0.10^{-4}	1,5.10^{-11}	16	35	2,0
100mM	1 120 000	3390	30	16,2	1,5.10^{-4}	1,6.10^{-11}	15	12	2,0

Tableau 2 : Résultats de diffusion de la lumière du 40Dm pour deux salinités. $\#C^* = \dfrac{M_w}{\frac{4}{3}\pi R_G^3 N_a}$.

Nous pouvons penser que pour ces deux salinités les interactions électrostatiques sont totalement écrantées et que le polymère se comporte comme un polymère neutre. Dans ce cas, le rééchelonnement de polymère neutre (en C_p/C^*) devrait s'appliquer alors que celui de polyélectrolyte (en C_p/C_s) non. La Figure 2 présente ces deux rééchelonnements et on constate en effet que les courbes aux deux salinités se superposent après une renormalisation par C_p/C^*.

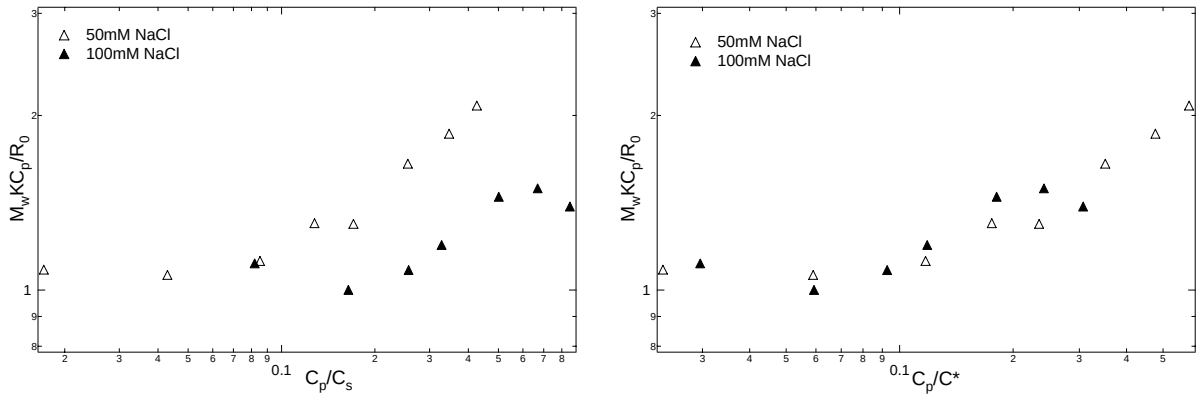


Figure 2 : M_wKC_p/R_0 en fonction de la concentration en 40Dm renormalisée : par rapport à C_s à gauche et par rapport à C à droite.*

Ainsi, les interactions électrostatiques sont écrantées et le polymère se comporte dans cette gamme de salinité comme un polymère neutre. Les mêmes résultats sont obtenus pour les 0Dm et 20Dm, ce qui permettra leur comparaison.

Influence de l'hydrophobie

Les résultats obtenus en diffusion statique de la lumière sont rassemblés au sein du *Tableau 3*:

	M_w (g.mol^{-1})	DP_w	R_G (nm)	A_2 (mole.mL.g^{-2})	C* (g.L^{-1})$^{\#}$	D_0 (m^2.s^{-1})	R_h (nm)	k_d (mL.g^{-1})	R_G/R_h
0Dm	750 000	2860	52	$1{,}2.10^{-3}$	2,1	$7{,}9.10^{-12}$	31	107	1,7
20Dm	1 080 000	3650	48	$2{,}8.10^{-4}$	3,4	$1{,}2.10^{-11}$	21	105	2,3
40Dm	1 070 000	3280	33	2.10^{-4}	11,8	$1{,}5.10^{-11}$	35	12	2,0
60Dm	917 000	2590	28	$1{,}3.10^{-3}$	15	$1{,}5.10^{-11}$	16	315	1,7

Tableau 3 : Résultats de diffusion statique de la lumière pour différents taux de greffage.0Dm 100mM NaCl, 20Dm 50mM NaCl, 40Dm 50mM NaCl, 60Dm dans l'eau pure. $^{\#}$ $C^* = \dfrac{M_w}{\frac{4}{3}\pi R_G^3 N_a}$

- Nous constatons que le précurseur n'est pas agrégé dans l'eau. En effet, son degré de polymérisation moyen en masse vaut 2860, comparable à la valeur de 3000 mesurée pour ce même polymère dans le THF (voir le chapitre **Le précurseur**). Pour les polymères modifiés 40Dm et 60Dm, les DP_w sont, à

l'erreur expérimentale près, identiques à celui du copolymère précurseur, ce qui signifie que les objets diffusants ne sont pas constitués de plusieurs chaînes. Par contre, nous notons une légère tendance à l'agrégation pour le 20Dm pour lequel la valeur du DP_w est sensiblement plus élevée que celle du précurseur.

- Si l'effet de la modification hydrophobe en terme de masse molaire des objets diffusants est faible, sa conséquence sur leur taille et donc sur leur conformation est importante. Les valeurs des rayons de giration et hydrodynamiques des polymères décroissent lorsque l'hydrophobie augmente, ce qui signifie que l'hydrophobie croissante compacte les objets. Ce résultat est cohérent avec les mesures de viscosité menées dans les chapitres suivants. Les valeurs des rapports R_G/R_h sont comprises entre 1,7 et 2,3, ce qui est proche de la valeur de 1,5 attendue pour des pelotes gaussiennes. Toutefois, nous pouvons noter que l'augmentation de l'hydrophobie entraîne une diminution du rapport R_G/R_h, ce qui implique là encore une structure de plus en plus compacte. Il convient d'insister sur l'éventuelle influence de la polydispersité sur le ratio R_G/R_h.

Les Figure 3 et Figure 4 présentent respectivement les valeurs de M_wKC_p/R_0 et de D/D_0 en fonction de C_p et de C_p/C^* pour les différents taux de modification hydrophobe.

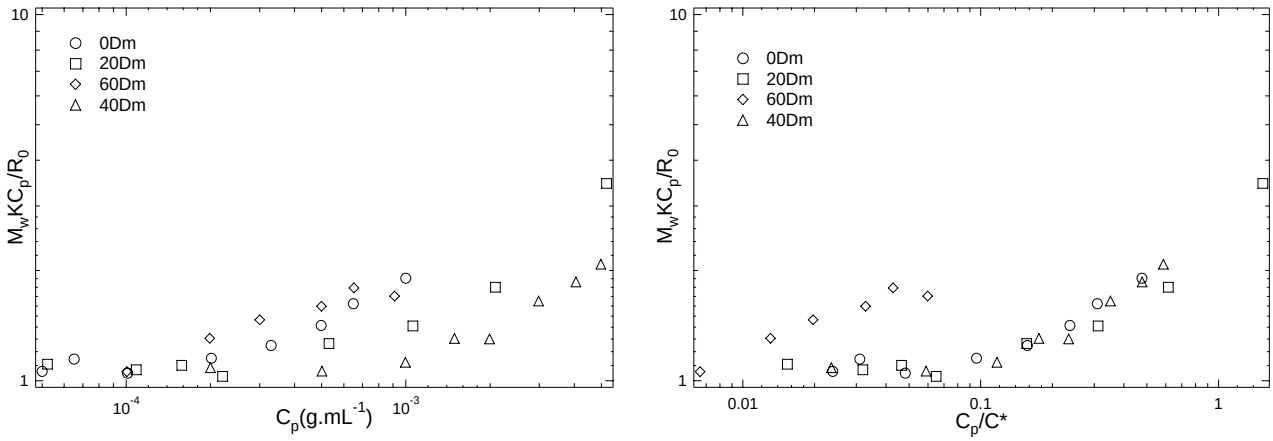


Figure 3 : Résultats de diffusion statique de la lumière. M_wKC_p/R_0 en fonction de C_p (à gauche) et de la variable C_p/C^* (à droite).

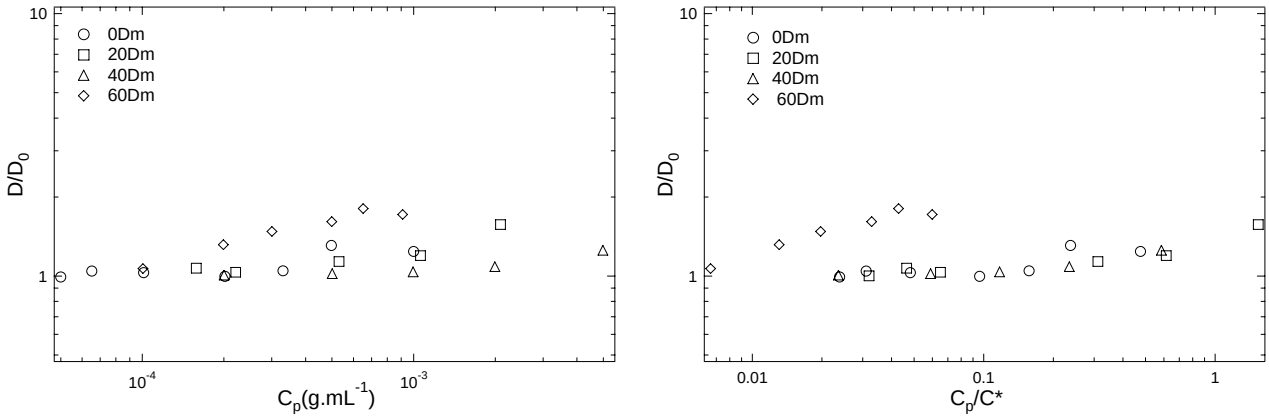


Figure 4 : Résultats de dynamique : D/D_0 en fonction de C_p (à gauche) et de la variable C_p/C^* (à droite).

Le rééchelonnement de polymère neutre est correct pour les échantillons de 0Dm, 20Dm et 40Dm puisque les valeurs de M_wKC_p/R_0 et de D/D_0 se superposent sur une unique courbe en fonction de la variable C_p/C^*. Cela implique par ailleurs, que la modification hydrophobe n'engendre pas de modification complète de la structure.

En revanche, le rééchelonnement ne fonctionne pas pour le 60Dm, bien qu'il ne se comporte pas comme un polyélectrolyte dans l'eau pure. Les interactions électrostatiques jouent encore un rôle important.

2. Etude par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

Les SMAs hydrophobiquement modifiés sont des polyélectrolytes portant des greffons hydrophobes. Leur étude en diffusion de neutrons peut apporter des informations sur la structure locale et sur la forme des objets en solution. Avant de regarder les résultats expérimentaux, nous établissons le bilan des comportements attendus pour des polyélectrolytes en solution diluée et semi-diluée.

2.1. Théorie et longueurs de corrélation dans les polyélectrolytes

La nature de la longueur de corrélation dans les polyélectrolytes dépend du caractère hydrophile ou hydrophobe du polyélectrolyte et du régime de concentration dans lequel on se situe.

Pour les polyélectrolytes hydrophiles, c'est-à-dire en situation de bon solvant ou de solvant θ et en régime dilué, il est suggéré que la conformation de la chaîne est identique à celle

obtenue à dilution infinie. La distance qui sépare deux chaînes impliquant N monomères est donc :

$$D \sim C_p^{-1/3} N^{1/3}$$

De part leur charge, les polyélectrolytes s'organisent en solution aqueuse. Il en découle un certain ordre caractérisé par l'existence d'une longueur de corrélation entre les chaînes. De nombreuses théories prédisent comment varie cette longueur de corrélation (ξ) en fonction de la concentration et de la nature chimique des chaînes. Les principaux résultats sont résumés ici :

- En régime dilué, les polyélectrolytes hydrophiles s'organisent selon un ordre liquide les chaînes étant en interaction répulsive. La longueur caractéristique du système est la distance entre chaînes, de sorte que la longueur de corrélation $\xi_c^{\text{dilué}}$ varie comme:

$$\xi_c^{dilué} \sim C_p^{-1/3} N^{1/3}$$

- En régime semi-dilué, le modèle de de Gennes considère que les chaînes s'enchevêtrent pour former un réseau isotrope[8]. Il postule l'existence d'une longueur de corrélation $\xi_c^{\text{semi-dilué}}$ qui caractérise tout le système. $\xi_c^{\text{semi-dilué}}$ correspond à la fois à la distance à laquelle les chaînes se repoussent et à l'échelle en dessous de laquelle on considère que la chaîne a la même conformation qu'en régime dilué. La longueur de corrélation varie selon:

$$\xi_c^{semi-dilué} \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2}$$

où a est la taille du monomère.

Dans la pratique, la concentration C_p^* qui sépare les deux régimes est très faible et ce d'autant plus que le nombre de monomères par chaîne est élevé. Expérimentalement, on n'a donc souvent accès qu'au régime semi-dilué dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles.

Pour les polyélectrolytes hydrophobes, c'est-à-dire en situation de mauvais solvant, il ne faut pas considérer uniquement l'électrostatique mais également l'hydrophobie.

- En régime dilué, si l'on considère le cas d'une chaîne neutre, elle va adopter une conformation de globule compact, les monomères s'attirant entre eux. Si maintenant nous ajoutons des charges sur la chaîne, la conformation va résulter d'une compétition entre l'énergie électrostatique qui tend à repousser les monomères chargés les uns des autres et l'énergie interfaciale qui tend à réduire les contacts défavorables entre les monomères et le solvant. Deux grandes écoles de théoriciens s'affrontent pour expliquer la conformation de la chaîne de polymère qui en résulte.

Celle de Khokhlov qui considère que la conformation que va adopter la chaîne est celle d'un cigare et celle qui considère le modèle dit du collier de perles (proposé pour la première fois par Kantor et Kandar). Cette dernière compare l'ajout de charges sur un polymère en mauvais solvant aux instabilités successives que subit une goutte de liquide plongée dans l'air ou dans un liquide non miscible que l'on charge. Lorsque l'on charge le polymère, il apparaît ainsi une conformation dite en collier de perles, constituée de petits globules compacts séparés par une corde. Les « perles » ne peuvent pas s'éloigner à l'infini car les segments sont connectés. Il existe aujourd'hui beaucoup d'évidences théoriques (simulation, loi d'échelle prévue…) qui s'accordent pour affirmer que la conformation en collier de perles est la plus probable. Toutefois, force est de constater le faible nombre d'évidences expérimentales[9-12].

- Le régime semi-dilué est atteint lorsque la longueur des colliers de perles est égale à la distance qui les sépare. Le raisonnement est alors le même que dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles. Pour une concentration supérieure à C_p^*, les chaînes s'interpénètrent en formant un réseau isotrope et l'on peut caractériser tout le système par une longueur de corrélation ξ_C. On peut visionner l'espace comme une solution semi-diluée de blobs de corrélation. Il faut distinguer deux régimes suivant la concentration: le régime de la corde et le régime de la perle. Dans le premier cas (régime de la corde), chaque blob de corrélation contient un collier de perles de longueur ξ_C. On a alors N_C monomères de taille a par blob. En considérant que les perles on peu d'influence sur la longueur du collier, on peut écrire :

$$\xi_c^{corde} \sim aN_C$$

Comme les blobs remplissent l'espace de manière isotrope, on a

$$C_P \sim \frac{N_C}{\left(\xi_C^{corde}\right)^3}$$

En combinant ces deux équations, on peut estimer la longueur de corrélation :

$$\xi_c^{corde} \sim a^{-1/2} C_P^{-1/2}$$

On retrouve la même variation que dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles.

La longueur de corrélation diminuant lorsque la concentration augmente, il arrive un moment où un blob de taille ξ contient en moyenne une perle. Le régime de la perle est alors atteint et le nombre de monomères pas blob est assimilé au nombre de blobs par perle, qui est indépendant de la concentration. Comme les blobs, là encore, sont répartis uniformément dans l'espace, on a :

$$C_P \sim \frac{N_C}{\xi_C^3}$$

soit une variation de ξ_C en $C_P^{-1/3}$, ce qui est la signature d'une suspension de sphères en milieu dilué.

Les résultats des lois d'échelles prédites sont récapitulées dans le Tableau 5:

	Hydrophile	Hydrophobe
Dilué	$\xi_c^{dilué} \sim C_p^{-1/3} N^{1/3}$	Pas de loi d'échelle
Semi-dilué	$\xi_c^{semi-dilué} \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2}$	$\xi_c^{corde} \sim a^{-1/2} C_P^{-1/2}$
		$\xi_c^{perle} \sim C_P^{-1/3}$

Tableau 5 : Lois d'échelles prévues pour la longueur de corrélation dans les solutions de polyélectrolytes.

2.2. Préparation des solutions

Nous préparons les échantillons trois semaines à l'avance afin de nous assurer de la dissolution complète du polymère. La mise en solution est réalisée dans un mélange D_2O /NaOD afin d'optimiser le contraste. Nous n'avons pas exploré de concentrations supérieures à 100g.L^{-1} en polymère car il devient difficile de solubiliser les échantillons.

2.3. Analyse et interprétation

Pour étudier l'influence de l'hydrophobie sur la structuration des polymères en solutions semi-diluées, nous faisons varier l'hydrophobie des polymères en jouant sur leur taux de greffage. L'augmentation du taux de greffage provoque une diminution du taux de charge. L'essentiel des résultats concerne la variation de la structuration pour les différents taux de greffage à différentes concentrations. Nous donnons également quelques résultats qui concernent la variation de la structuration avec la concentration en sel.

2.3.1. Qui est responsable de la diffusion ?

Nous essayons d'estimer le facteur de contraste de chacun des monomères qui composent nos systèmes par rapport à l'eau lourde afin de déterminer quelles corrélations apparaissent de manière prépondérante sur les spectres.

Le Tableau 6 résume les facteurs de contraste K par rapport à l'eau lourde pour les différents monomères constituant les SMAs hydrophobiquement modifiés dans l'eau. Ces derniers sont calculés à partir des longueurs de diffusion b et des volumes molaires V pour chaque unité monomère par la relation suivante :

$$K_{/D_2O} = b_{monomère} - b_{D_2O}\frac{V_{monomère}}{V_{D_2O}}$$

La difficulté consiste à évaluer le volume molaire de chaque motif. Pour le styrène, nous prendrons la valeur calculée par C. Dumousseaux à partir de copolymères de styrène et d'anhydride maléique. Cette valeur est tout à fait compatible avec la valeur du volume molaire du styrène donnée dans la littérature (entre 93 et 98 $cm^3.mol^{-1}$)[11]. Pour l'acide maléique ionisé deux fois, là encore nous prendrons la valeur calculée par C. Dumousseaux dans sa thèse. Enfin, nous estimons le volume molaire du monomère du motif anhydride maléique modifié hydrophobiquement par la dodécylamine en ajoutant deux volumes: celui de la dodécylamine[13] et celui du motif anhydride maléique ionisé une fois. Cette méthode a déjà été employée par F. Petit dans sa thèse pour estimer le volume molaire d'un motif alkylacrylamide hydrogéné ou fluoré[14].

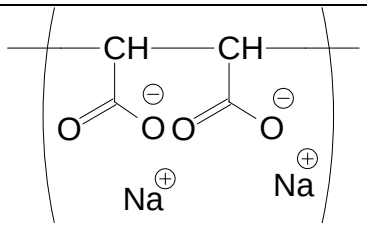
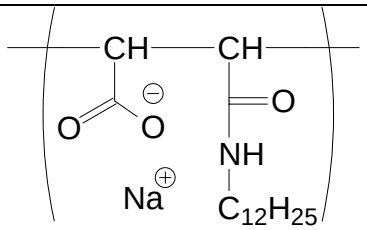
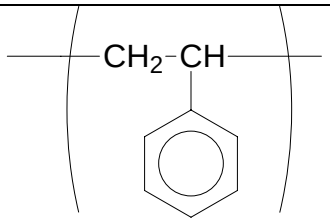
Motif	Longueur de diffusion (10^{-12} cm)	V ($cm^3.mol^{-1}$)	$K_{/D2O}$ (10^{-12}cm)
D_2O	1,91	18	
	4,37	50,9	-1,03
	2,84	211,4	-19,59
	2,33	95,3	-7,78

Tableau 6 : Longueurs de diffusion et volumes molaires des différentes unités monomères utilisées.

On rappelle que l'intensité diffusée est proportionnelle à K^2, aussi comme l'indiquent les valeurs données dans le Tableau 6, le contraste par rapport à D_2O provient essentiellement des unités anhydride maléique hydrophobiquement modifiées et sous la forme basique. Ce sont donc elles qui sont majoritairement responsables des signaux observés.

2.3.2. Pic de structure

Nous étudions l'effet de la concentration pour les trois polymères 20Dm, 40Dm et 60Dm pour des concentrations variant de 2.10^{-3} à 4.10^{-2} monomol.L^{-1} (1 monomol.L^{-1}=1 mole de monomère par litre de solution), soit 5g.L^{-1} à 100g.L^{-1} en poids. Les spectres donnant la variation de l'intensité diffusée I avec le vecteur de diffusion q présentent tous un maximum d'intensité plus ou moins marqué dont la position est notée q^*. Ce maximum correspond à un pic de structure représentatif d'un certain ordre dans la solution et auquel correspond une longueur de corrélation ξ_c, définie par :

$$\xi_c \approx \frac{2\pi}{q^*}$$

Nous présentons l'allure des profils de diffusion obtenus en intensité absolue pour les trois polymères 20Dm (Figure 5), 40Dm (Figure 6) et 60Dm (Figure 7). Nous rappelons que dans le cas du 0Dm à des concentrations équivalentes, les valeurs d'intensité sont très faibles. C'est donc bien la modification hydrophobe qui et responsable pour les polymères modifiés de valeurs d'intensité plus importante pour des concentrations équivalentes.

Quelle que soit la structure chimique, l'influence de la concentration est identique sur la forme, l'intensité et la position du pic de structure, à savoir, quand C_p augmente :

(i) l'intensité au maximum $I/C_p(q^*)$ décroît. Dans le cas du 60Dm, le pic a même tendance à disparaître

(ii) la largeur du pic augmente

(iii) la position du pic q^* est déplacée vers les vecteurs d'onde plus grands.

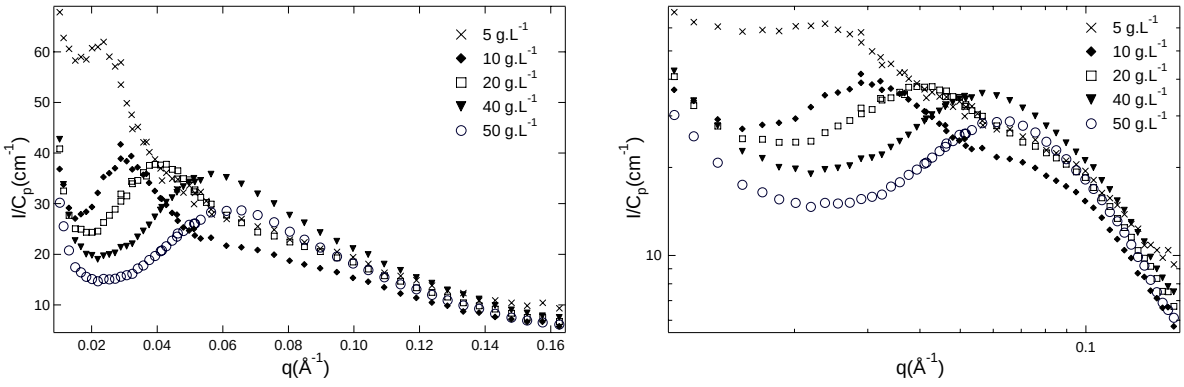


Figure 5 : Evolution de l'intensité en unités I/C_p en fonction du vecteur de diffusion q pour le 20Dm à différentes concentrations en représentation lin-lin à gauche et log-log à droite.

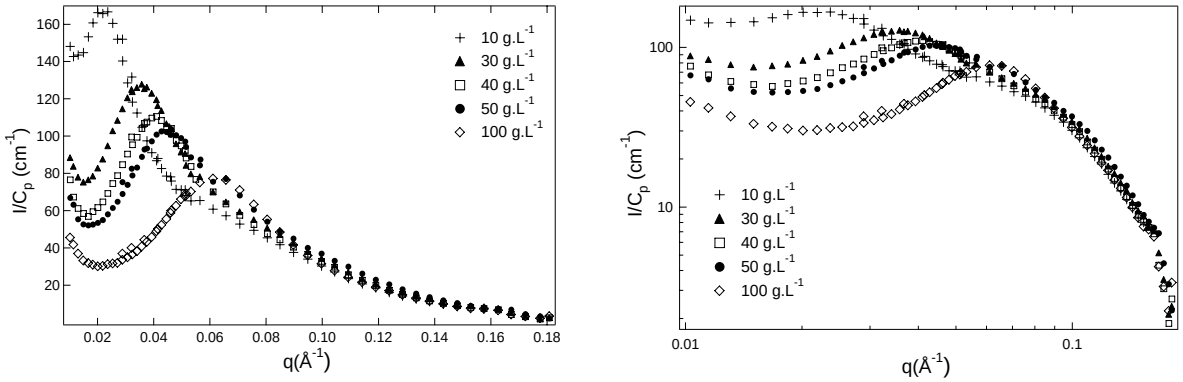


Figure 6 : Evolution de l'intensité diffusée en unités $I(q)/C_p$ en fonction du vecteur de diffusion q pour le 40Dm à différentes concentrations en représentation lin-lin à gauche et log-log à droite.

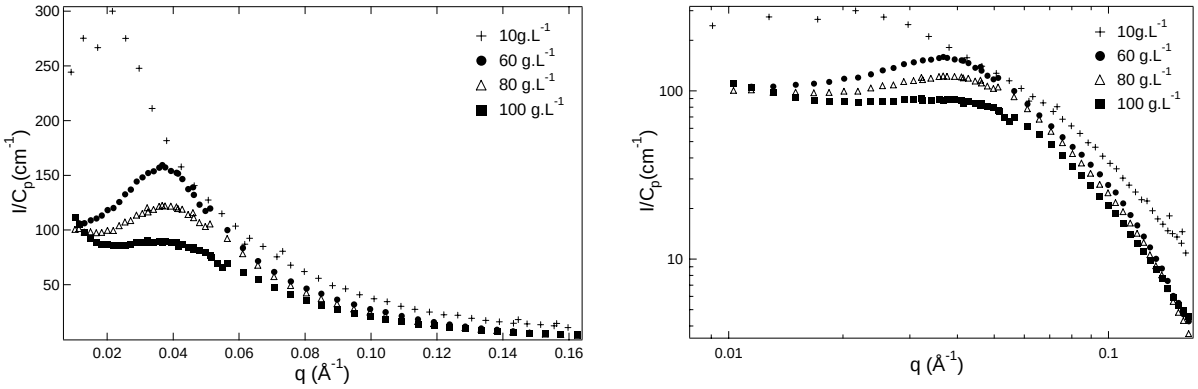


Figure 7 : Evolution de l'intensité diffusée en unités $I(q)/C_p$ en fonction du vecteur de diffusion q pour le 60Dm à différentes concentrations en représentation lin-lin à gauche et log-log à droite.

Nous pouvons donc conclure qu'à mesure que la concentration augmente, on induit une décroissance des fluctuations de concentration, une perte de la structure et une diminution de la longueur de corrélation associée au pic. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes ou hydrophiles, ce phénomène est associé à une augmentation de la force ionique du milieu qui entraîne un auto-écrantage du système et par conséquent une perte des corrélations entre chaînes. A concentration identique, le pic est d'autant plus intense que l'hydrophobie est élevée et cette observation est cohérente avec le calcul de contraste mené dans le paragraphe 2.3.1.

2.3.3. Loi de dilution

Classiquement, on suit la dépendance en concentration de la position du pic; cette dépendance est appelée loi de dilution.

La Figure 8 représente la variation avec la concentration de la position du pic de corrélation q*. Ces résultats expérimentaux sont comparés avec les deux comportements limites présentés dans le paragraphe 2.1 au sujet des polyélectrolytes hydrophiles et hydrophobes.

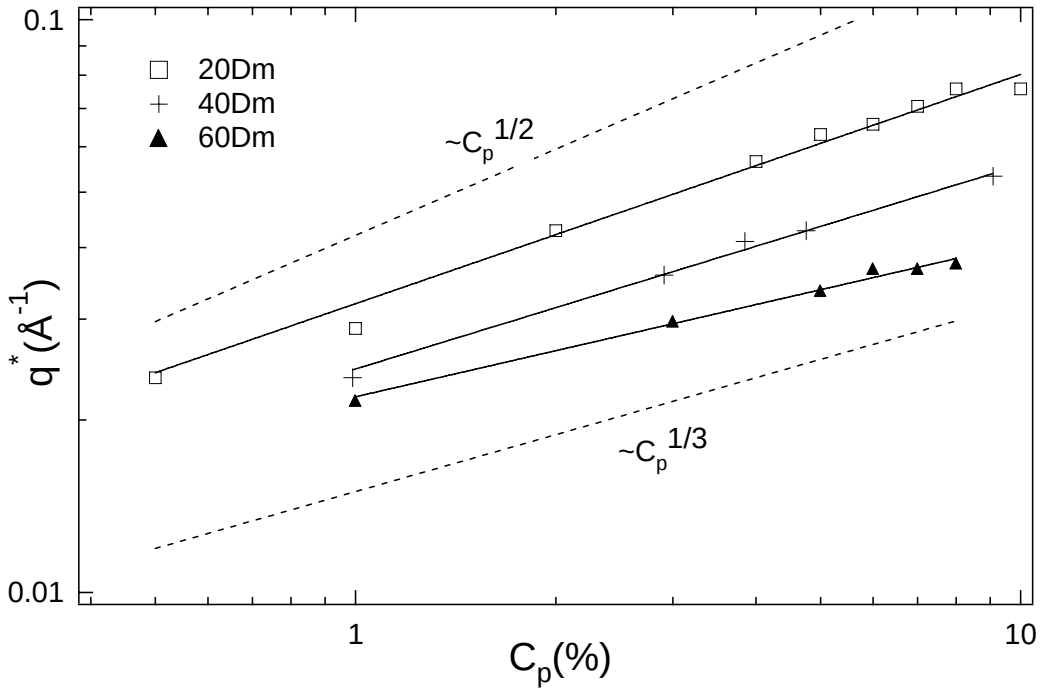


Figure 8 : Position du pic de corrélation q en fonction de la concentration pour différents taux d'hydrophobicité. Les droites en traits pointillés sont des guides pour les yeux de pente 1/2 et 1/3.*

Dans tous les cas, sur le domaine de concentration étudié, la variation de la position du pic de corrélation avec la concentration est donnée par une loi d'échelle du type $C_p^{-\alpha}$. Les valeurs des exposants α sont regroupées dans le Tableau 7.

Polymère	Exposant α
0Dm	0,45±0,05#
20Dm	0,40±0,02
40Dm	0,36±0,02
60Dm	0,26±0,02

Tableau 7 : Valeurs de l'exposant pour la dépendance en concentration de la longueur de corrélation obtenue par diffusion de neutrons aux petits angles pour différentes hydrophobies ; # d'après[15].

On constate que l'hydrophobie croissante induit une diminution sensible de l'exposant de la loi de dilution α.

Pour le polymère précurseur, l'exposant est proche de ½, c'est ce qui est attendu pour un polyélectrolyte hydrophile en régime semi-dilué. Cet exposant prédit théoriquement est par exemple obtenu dans le cas de l'acide poly(acrylamido 2-méthyl -1-propane) sulfonique (poly-

AMPS) quel que soit son taux de charge[16] ou dans le cas de polystyrène sulfonate totalement chargé[9].

Pour les 20Dm et 40Dm, l'exposant vaut respectivement 0,41 et 0,36. La théorie prévoit dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes, une loi de variation en $C_P^{1/2}$ puis en $C_P^{1/3}$ suivant qu'on se situe dans le régime de la corde ou dans le régime de la perle. Expérimentalement, une telle transition n'a jamais été observée mais on obtient plutôt une variation de ξ comme $C_p^{-\alpha}$ où l'exposant α (compris entre 1/2 et 1/3) diminue lorsque l'hydrophobie augmente. C'est le cas des polystyrènes sulfonates dont le taux de charge varie entre 30% et 90 %[9]. Les 20Dm et 40Dm se comportent donc comme des polyélectrolytes hydrophobes.

En revanche, pour le 60Dm, l'exposant α clairement inférieur à 1/3 n'a pas de sens au regard des théories sur les polyélectrolytes. Il est certes proche de 1/3, toutefois, l'erreur sur les mesures est trop faible pour s'en satisfaire. Cette valeur peut être attribuée soit à la polydispersité du système, soit à sa déformabilité avec une augmentation de la concentration soit enfin à l'existence d'une microséparation de phase au sein du système. Nous revenons sur ces trois points dans la partie discussion située à la fin de ce chapitre.

2.3.4. Comportement aux plus grandes échelles d'observation

Nous établissons le comportement asymptotique des profils de diffusion en regardant leur variation avec le vecteur de diffusion aux grandes valeurs de q, c'est-à-dire aux petites échelles d'observation. En pratique, cela consiste déterminer l'exposant β qui relie l'intensité diffusée à $1/q^{\beta}$. Cela permet d'avoir une idée de la structure locale des objets comme nous le décrivons dans l'annexe : **Diffusion de rayonnement**.

- La Figure 9 présente les profils de diffusion pour les échantillons de 20Dm. Si la valeur de β est constante avec la concentration et est égale à 2, les profils ne se superposent pas, même s'ils sont normalisés par la concentration, ce qui signifie que localement la structure du système varie avec la concentration.

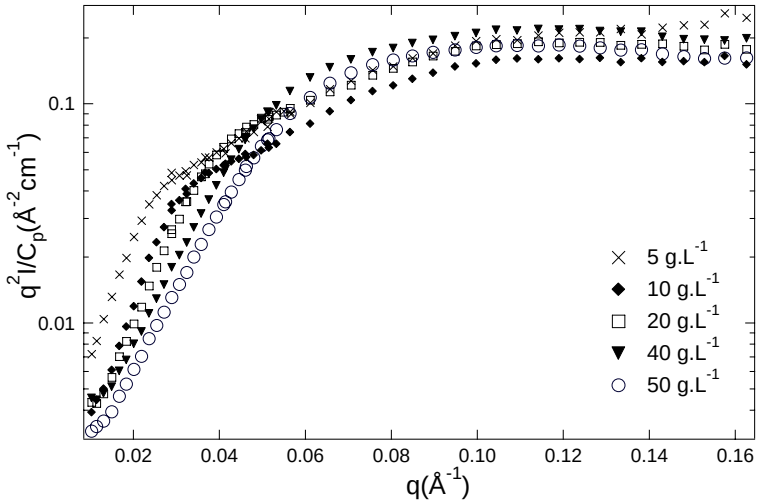


Figure 9 Profil asymptotique des échantillons de 20Dm en représentation q^2I en fonction de q.

- Pour les échantillons de 40Dm, les profils se superposent parfaitement quelle que soit la concentration, ce qui indique que la structure locale n'est pas modifiée quand le système est concentré. L'intensité dans le domaine des grands vecteurs de diffusion varie comme $1/q^3$.

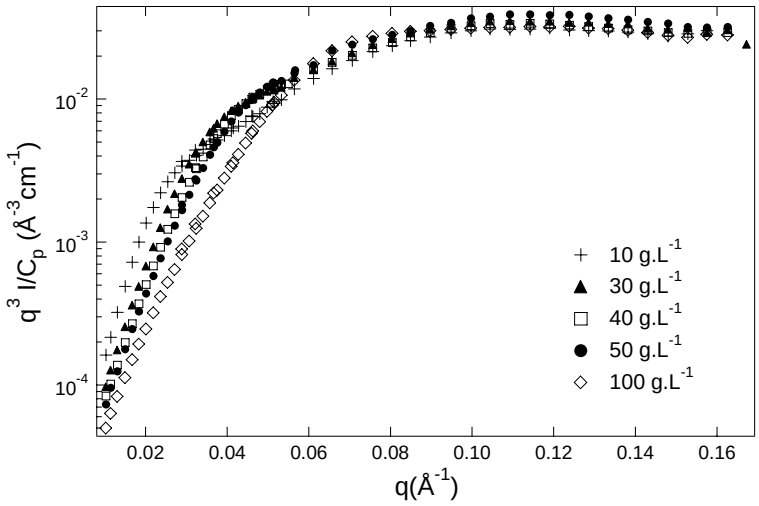


Figure 10 : Profil asymptotique des échantillons de 40Dm en représentation q^3I en fonction de q.

- Exceptée la plus petite concentration (10g.L^{-1}), les profils se superposent parfaitement et l'intensité varie comme $1/q^4$.

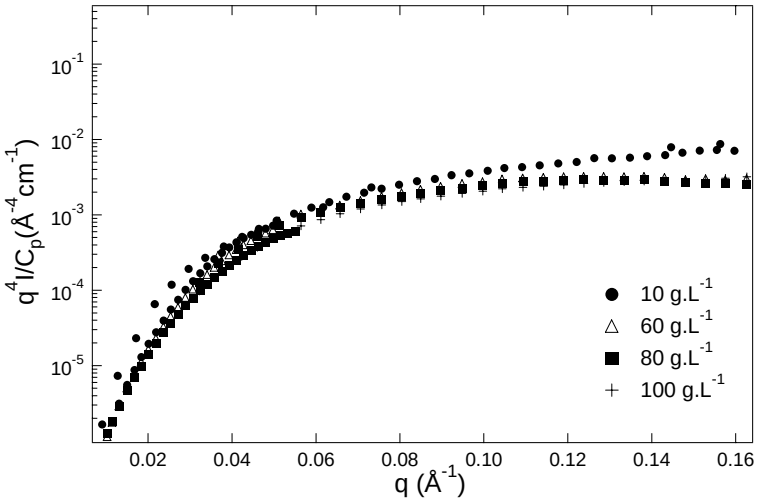


Figure 11 : Profil asymptotique des échantillons de 60Dm en représentation q^4I en fonction de q.

Le Tableau 8 donne les valeurs des exposants β pour les différents polymères modifiés.

Polymère	20Dm	40Dm	60Dm
β	2	3	4

Tableau 8 : Valeurs des exposants des comportements asymptotiques pour les différents polymères.

Lorsque l'hydrophobie augmente, β augmente également. La valeur de 2 est typique de ce qui est attendu pour une conformation gaussienne tandis que la valeur de 4 est caractéristique de l'existence d'une interface franche entre le milieu diffusant et son environnement. L'augmentation de l'hydrophobie semble donc conduire à une compaction de plus en plus importante du milieu diffusant. Quand les profils asymptotiques de diffusion se superposent pour toutes les concentrations, les corrélations deviennent alors indépendantes de la concentration dans ce domaine de vecteur d'onde. Une telle variation continue de l'exposant β de 2,1 à 4 avec l'hydrophobie croissante du polymère a été observée par Braun *et al.*[17] sur des copolymères poly(NIPAM/NaAMPS) faiblement chargés dont l'hydrophobie est modulée avec la température, compte tenu du caractère thermosensible du PNIPAM.

2.3.5. Effet de sel ajouté

Jusqu'à présent, les effets de concentration ont été étudiés en l'absence de sel, c'est-à-dire dans le cas où la force ionique du milieu est dominée par les contre-ions libres. En présence de sel ajouté, la force ionique est augmentée et les interactions électrostatiques sont écrantées.

La Figure 12 présente les profils de diffusion pour un échantillon de 40Dm concentré à 50g.L^{-1} en l'absence et en présence de sel (NaCl).

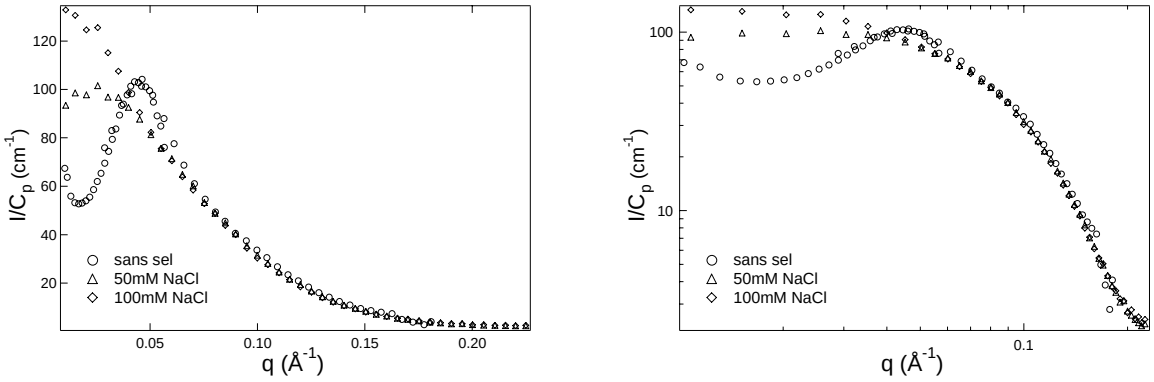


Figure 12 : Evolution des profils de diffusion en unités absolues pour le 40Dm concentré à 50g.L^{-1} à différentes concentrations en sel.

Si l'addition du sel n'a pas d'influence sur le comportement asymptotique, en revanche elle provoque la disparition du pic de diffusion. De plus, l'intensité à vecteur d'onde nul augmente avec la concentration en sel, ce qui est attendu pour un système plus compressible à la suite de l'écrantage de ses charges. Lorsque la concentration en sel est suffisante pour écranter toutes les interactions électrostatiques, le signal est celui de chaînes neutres.

La disparition du pic nous conforte dans l'opinion que la nature du pic de corrélation a bien une origine électrostatique.

2.3.6. Cas particulier pour des échelles d'observation comprises entre le pic de corrélation et le domaine asymptotique

Pour les systèmes 20Dm et 40Dm et pour des concentrations inférieures à 50g.L^{-1}, les courbes I(q)=f(q) font apparaître entre le pic de corrélation et le domaine asymptotique un épaulement plus ou moins marqué qui peut être mieux visualisé en représentations qI(q)=f(q) et q^2I(q)=f(q) (Figure 13).

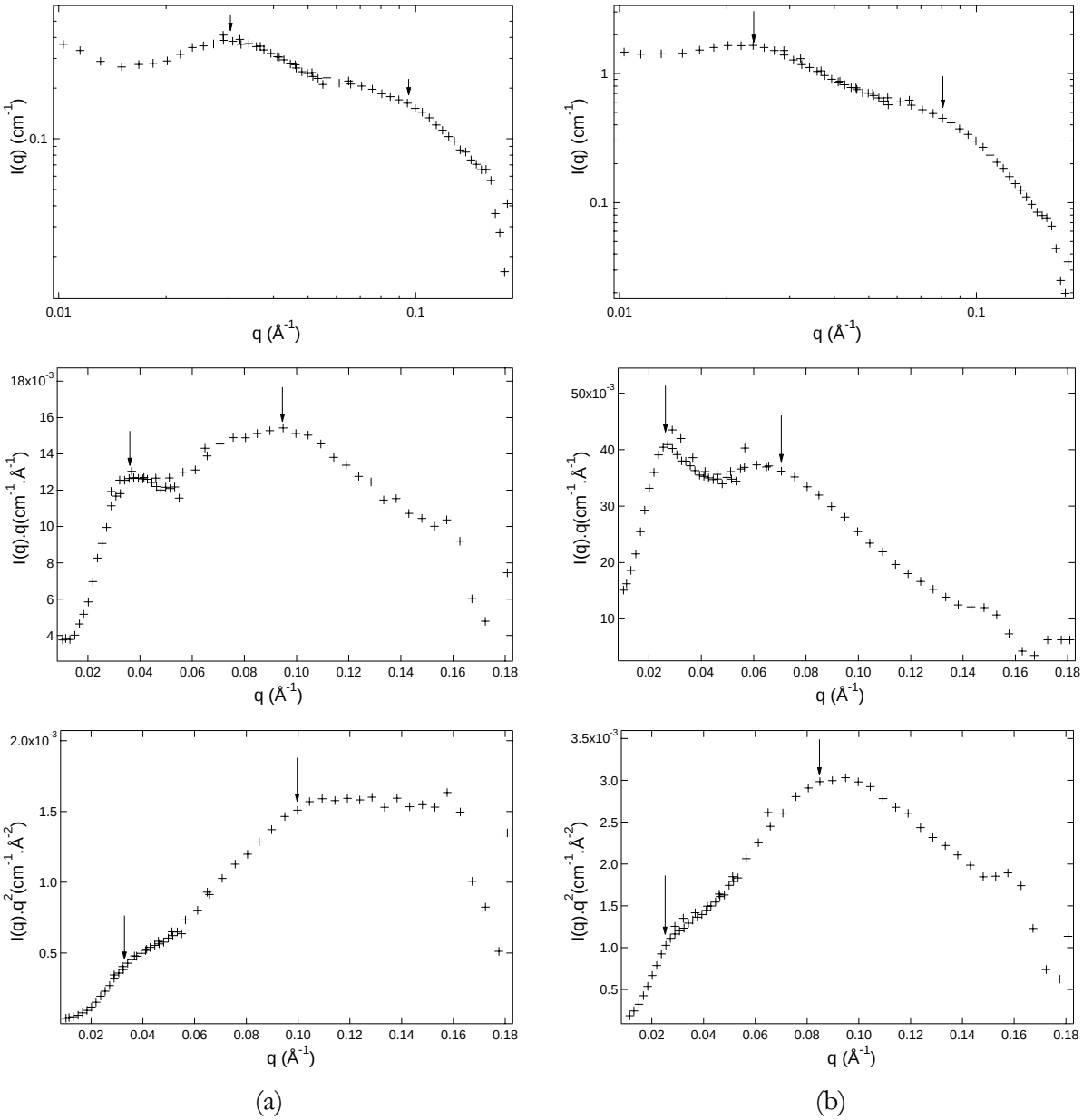


Figure 13 : Visualisation d'un épaulement pour une solution de 20Dm 10g.L^{-1} (a) et de 40Dm à 10g.L^{-1}(b).

Pour le 20Dm, la position de cet épaulement semble être invariante avec la concentration. La longueur de corrélation associée est d'environ 6,5nm.

Pour le 40Dm, l'épaulement est moins marqué et on peut lui associer une longueur de corrélation de 9nm environ.

Un tel épaulement est souvent rencontré pour des polyélectrolytes hydrophobiquement modifiés et des polyélectrolytes hydrophobes. Toutefois, son sens physique n'est pas éclairci. Si l'intensité du pic de corrélation est très dépendante de la concentration, l'influence de cette dernière sur l'intensité associée à l'épaulement est beaucoup moins marquée. Aussi, on peut estimer que l'épaulement reflète le facteur de forme des objets diffusants comme l'a suggéré Florence Petit[14]. Dans notre cas, nous avons vérifié que cet épaulement était conservé malgré

l'ajout de sel, ce qui tend à étayer cette hypothèse. A ce titre, comme l'a proposé Florence Petit, nous pourrions suggérer un modèle cœur-écorce pour en rendre compte : le cœur étant constitué des greffons hydrophobes et l'écorce consistant en la chaîne de polyélectrolyte gonflée par le solvant. Pour obtenir des informations quantitatives de ce modèle, il faut faire des hypothèses sur la taille de chacun des constituants, ainsi que sur leurs profils de diffusion. Ces éléments sont inconnus de nous et il nous paraît déraisonnable comme le souligne Florence Petit d'essayer de modéliser quantitativement la structure de nos systèmes. Dans le cas de polyélectrolytes hydrophobes (étoiles de polystyrènes sulfonates), l'épaulement a été attribué à l'interpénétration des bras des étoiles se comportant dès lors comme un polyélectrolyte en régime dilué pour lequel $q^*_{\text{épaulement}}$ varie comme $C_p^{1/2}$. La gamme de concentration pour laquelle le phénomène est observé dans notre cas est trop faible pour valider une quelconque loi d'échelle. Le fait sur lequel on souhaite malgré tout insister, c'est que, lorsque la concentration augmente, l'épaulement et le pic de corrélation ont tendance à ne faire qu'un.

3. Discussion

Nous tentons de remonter, grâce à l'analyse en diffusion de la lumière et diffusion de neutrons aux petits angles à la structure des objets. Nous pouvons estimer le nombre de greffons alkyles par chaîne de polymère compte tenu du degré de polymérisation en masse mesuré pour le précurseur en faisant l'hypothèse d'un indice de polymolécularité égal à 2. Ainsi, les 20Dm, 40Dm, 60Dm portent respectivement 300, 600 et 900 greffons dodécyles. Les agrégats formés par ces polymères en milieu dilué impliquent grossièrement une seule chaîne, ce qui signifie qu'ils sont constitués de plusieurs microdomaines hydrophobes si on considère pour ces derniers un nombre d'agrégation égal à environ 50[14] et si on fait l'hypothèse que tous les greffons sont agrégés, ce que nous avons vérifié par des mesures de RMN.

Ce sont ces microdomaines hydrophobes qui sont majoritairement responsables du contraste observé en diffusion de neutrons. On peut alors estimer l'impact de la modification hydrophobe sur la conformation de la chaîne polyélectrolyte et sur la structuration a plus grande échelle en distinguant trois cas de figures.

- Cas du 20Dm : Pour ce polymère, les microdomaines sont organisés de manière lâche, ce qui implique une structuration de polyélectrolyte plutôt hydrophile comme l'indique le comportement asymptotique en $1/q^2$ qui est synonyme d'un arrangement gaussien de la chaîne. La dépendance en $1/q$ qui correspondrait au régime cylindrique associé à une conformation étirée de la chaîne n'a pas pu être observée

dans notre cas car le domaine de concentration étudié correspond au régime semi-dilué. Toutefois, la topologie locale du système varie avec la concentration puisque les profils asymptotiques ne se superposent pas. En terme de structure, le 20Dm se comporte comme un polyélectrolyte faiblement modifié type acrylate de sodium[14], c'est-à-dire proche du comportement d'un polyélectrolyte hydrophile.

- Cas du 40Dm : Ici, l'organisation des microdomaines est plus compacte que dans le cas du 20Dm ce qui se traduit par des tailles plus faibles et un comportement asymptotique marqué par un exposant plus grand. Toutefois, le caractère polyélectrolyte du système demeure : il faut nécessairement ajouter du sel en diffusion de la lumière ce qui se traduit en neutron par une perte de la corrélation entre les agrégats. L'hydrophobie plus grande du 40Dm se traduit pas une loi de dilution proche de ce qui est attendu pour un polyélectrolyte hydrophobe. Ces deux points sont en accord avec l'exposant de 0,36 trouvé pour la loi de dilution, qui se rapproche de celui de 1/3 obtenu dans le cas de polyélectrolytes hydrophobes. Du comportement de polyélectrolyte plutôt hydrophile des 0Dm et 20Dm, on bascule dans un comportement de polyélectrolyte hydrophobe.

Dans les deux cas, dans la zone d'échelle d'observation, un épaulement est visualisable sur une gamme de concentration assez restreinte pour ne pas être masqué dans le pic de structure. Nous mettons en avant que la position de cet épaulement n'est que très faiblement affectée par la concentration, ce qui indique la nature pic de forme de cet épaulement. Par ailleurs, dans la gamme de vecteur de diffusion où cet épaulement est observé, la taille est tout à fait compatible avec une taille de micelle de greffons alkyles. Cet épaulement correspond donc vraisemblablement à un pic de forme des microdomaines hydrophobes.

- Cas du 60Dm: Il constitue un système vraiment différent de ses homologues 20Dm et 40Dm puisque la présence d'un régime de Porod en diffusion de neutron témoigne d'une interface franche entre et les objets diffusants et le milieu environnant. Compte tenu de la très faible proportion de charges portées par le polymère, le caractère électrostatique du système est faiblement marqué et on peut s'interroger quant à la nature électrostatique du pic de corrélation mesuré en diffusion de neutrons. L'image que l'on a du système est celle d'un colloïde relativement dense comportant plusieurs microdomaines hydrophobes qui conduisent à une compaction importante de la chaîne, le tout étant stabilisé par

quelques charges. Le pic de corrélation serait le résultat d'un ordre liquide et on s'attend à une loi de dilution de type $q^* \propto C_p^{1/3}$. Expérimentalement on trouve un exposant plus petit : 0,26. Pour en rendre compte, on peut invoquer la polydispersité des systèmes, leur possible déformation avec la concentration ou encore l'existence d'une microséparation de phase entre les charges et les chaînons hydrophobes. En ce qui concerne la polydispersité, Denis Bendejacq[18]. a montré sur des micelles de copolymères diblocs polyacide acrylique-co-polybutylacrylate que la polydispersité des cœurs polybutylacrylate lorsqu'elle était prise en compte permettait de faire passer l'exposant de la loi de dilution de 0,26 à 0,38, la polydispersité des cœurs ayant pu être déterminée en ajustant le facteur de forme des micelles aux grands vecteurs d'onde. Dans notre cas, nos objets sont moins simples que les micelles précédentes, une telle démarche paraît difficile à entreprendre. Une seconde explication qui nous paraît plus probante provient de l'étude des résultats obtenus par Stieger *et al.*[19] sur des microgels de poly-Nisopropylacrylamide (PNIPAM) réticulés pour lesquels l'exposant de la loi de dilution vaut 0,26. Cette valeur est attribuée à la déformation des objets qui se compriment lorsque l'on augmente la concentration. Nous verrons dans le chapitre **Les polymères fortement modifiés** que l'image d'un microgel pour comprendre les propriétés rhéologiques du 60Dm est pertinente.

Enfin, il convient d'évoquer la possibilité d'une microséparation de phase pour expliquer la loi de dilution. Les propriétés d'un polyélectrolyte faiblement chargé résident dans la balance subtile entre les interactions hydrophobes attractives et les interactions coulombiennes répulsives. Des modèles théoriques prévoient pour ces polyélectrolytes en situation de suffisamment mauvais solvant une microséparation de phase. En effet, une macroséparation de phase serait trop défavorable du point de vue entropique pour les contre-ions qui doivent satisfaire l'électroneutralité globale. Il est donc prévu la formation en régime semi-dilué d'une phase dense et d'une phase diluée en polymère séparées par une interface nette. Le facteur de structure doit montrer au moins un maximum correspondant à une longueur caractéristique. Braun *et al.* observent sur des copolymères d'isopropylacrylamide (NIPAM) et de 2-acrylamidométhylpropanesulfonate de sodium (NaAMPS) une telle microséparation de phase initiée par la température. A basse température, les chaînes se comportent comme des chaînes neutres en conformation gaussienne, ce qui donne en diffusion de neutrons une intensité décroissante lorsque le vecteur de diffusion augmente et un comportement asymptotique en $1/q^2$. A plus haute température, le système se structure en milieu à deux densités et un ordre local apparaît, ce qui se traduit en

diffusion de neutrons par une loi de Porod en $1/q^4$ et l'apparition d'un unique pic, synonyme d'un ordre local. Pour les polymères 60Dm, la présence d'un pic de corrélation et d'une loi de Porod peuvent être compris dans le même esprit : une microséparation de phase entre deux milieux de densité différentes formant des microdomaines corrélés entre eux à courte distance.

Conclusion : La diffusion de lumière sur les solutions de SMAs hydrophobiquement modifiés permet de mettre en évidence que les polymères ne forment pas d'agrégats dans l'eau. Le copolymère précurseur est en bon solvant et sa modification hydrophobe conduit à des agrégats en solvant Θ qui se compacifient à mesure que le taux d'hydrophobe augmente. De la même manière, l'augmentation du taux de modification permet d'établie en terme de structure la séquence polyélectrolyte hydrophile→ polyélectrolyte hydrophobe→colloïde type microgel lorsque l'on considère les lois de dilution et les comportements asymptotiques mesurés en diffusion de neutrons aux petits angles sur une large gamme de concentration qui correspond au régime semi-dilué. Il apparaît clairement que ce sont les micro en mesure de modéliser leur forme compte tenu du trop grand nombre de paramètres ajustables. Si localement aucune information tangible n'a pu être obtenue sur la structure de ces microdomaines, il apparaît qu'à plus grande échelle, les agrégats sur lesquels ils sont basés interagissent via des interactions électrostatiques. Cela se traduit par un pic de corrélation qui dépend intimement de l'hydrophobie des polymères comme attendu et observé pour des polyélectrolytes hydrophiles et hydrophobes.

REFERENCES

1. Sedlak, M., *Dynamic light scattering from binary mixtures of polyelectrolytes. I. Influence of mixing on the fast and slow polyelectrolyte mode behavior.* Journal of Chemical Physics, 1997. **107**(24): p. 10799-10804.

2. Sedlak, M., *Mechanical properties and stability of multimacroion domains in polyelectrolyte solutions.* Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(12): p. 5236-5245.

3. Schmitz, K.S. and D.J. Ramsay, *A Qels Sef Study on High Molecular-Weight Poly(Lysine) - Field-Strength Dependent Apparent Diffusion-Coefficient and the Ordinary Extraordinary Phase-Transition.* Macromolecules, 1985. **18**(5): p. 933-938.

4. Sedlak, M., *Long-time stability of multimacroion domains in polyelectrolyte solutions.* Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(12): p. 5246-5255.

5. Sauvage, E., et al., *Amphiphilic maleic acid-containing alternating copolymers - 2. Dilute solution characterization by light scattering, intrinsic viscosity, and PGSE NMR spectroscopy.* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2004. **42**(19): p. 3584-3597.

6. Kuppers, J.R., *Conformation of Styrene-Maleic Acid Copolymer in Aqueous HcL Solutions.* J. Polym. Sci, 1964. **2**: p. 5239-5246.

7. Cadix, A., *Synthèse et caractérisation des propriétés de polymères amphiphiles rhéo-épaississants.* Thèse de l'université Paris VI, 2002.

8. Degennes, P.G., et al., *Remarks on Polyelectrolyte Conformation.* Journal De Physique, 1976. **37**(12): p. 1461-1473.

9. Baigl, D., et al., *Correlation length of hydrophobic polyelectrolyte solutions.* Europhysics Letters, 2003. **62**(4): p. 588-594.

10. Baigl, D., M. Sferrazza, and C.E. Williams, *On the pearl size of hydrophobic polyelectrolytes.* Europhysics Letters, 2003. **62**(1): p. 110-116.

11. Heinrich, M., *Structure de solutions aqueuses de polyélectrolytes en étoile.* 1998, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

12. Essafi, W., *Structure des polyélectrolytes fortement chargés.* 1996, Université Pierre et Marie Curie: Paris.

13. http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/DO/dodecylamine.html.

14. Petit, F., Thèse de l'université Paris VI, 1996.

15. Di Cola, E., et al., *Structure and dynamics in aqueous solutions of amphiphilic sodium maleate-containing alternating copolymers.* Macromolecules, 2004. **37**(22): p. 8457-8465.

16. Essafi, W., F. Lafuma, and C.E. Williams, *Structural evidence of charge renormalization in semi-dilute solutions of highly charged polyelectrolytes.* European Physical Journal B, 1999. **9**(2): p. 261-266.

17. Braun, O., F. Boue, and F. Candau, *Microphase separation in weakly charged hydrophobic polyelectrolytes.* European Physical Journal E, 2002. **7**(2): p. 141-151.

18. Bendejacq, D., Communication personnelle.

19. Stieger, M., et al., *Are thermoresponsive microgels model systems for concentrated colloidal suspensions? A rheology and small-angle neutron scattering study.* Langmuir, 2004. **20**(17): p. 7283-7292.

Associatifs et polysavons

ASSOCIATIFS ET POLYSAVONS

ASSOCIATIFS ET POLYSAVONS **69**

INTRODUCTION **70**

1. MESURES EN ECOULEMENT **70**

1.1. PROTOCOLE DE MESURE 70

1.2. RESULTATS 71

2. MESURES EN REGIME DYNAMIQUE **76**

2.1. DEPENDANCE EN FREQUENCE 76

2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION 77

2.3. SUPERPOSITIONS TEMPS-TEMPERATURE 78

2.4. GRANDEURS CARACTERISTIQUES ACCESSIBLES 82

2.4.1. Module au plateau 82

2.4.2. Temps de relaxation 83

2.4.3. Evolution des paramètres caractéristiques 83

3. BILAN DES RESULTATS EXPERIMENTAUX **85**

4. DISCUSSION **86**

4.1. LE 10DM: LE POLYMERE ASSOCIATIF CLASSIQUE 86

4.2. LE 20DM: UN ASSOCIATIF A TOPOLOGIE COMPLEXE 87

4.3. LE 40DM: LA TRANSITION ASSOCIATIF→POLYSAVON 88

4.4. SCHEMA DE LA STRUCTURATION 92

CONCLUSION **93**

REFERENCES **94**

Introduction

Dans le chapitre **Structuration des solutions**, nous avons discuté la structuration mésoscopique des systèmes synthétisés. Quel que soit le taux de modification hydrophobe, les objets formés dans l'eau sont en moyenne constitués d'une seule chaîne. Lorsque l'hydrophobie augmente, la structuration devient plus compacte et l'on passe d'un comportement de polyélectrolyte hydrophile à un comportement de polyélectrolyte hydrophobe.

Dans ce chapitre, nous regardons dans quelle mesure l'hydrophobie influence les propriétés macroscopiques des 10Dm, 20Dm et 40Dm. L'étude des propriétés rhéologiques du 60Dm fait, quant à elle, l'objet du chapitre suivant.

Nous étudions notamment les propriétés en écoulement ainsi que les propriétés en dynamique. Dans la discussion, nous montrons que les propriétés rhéologiques permettent de mettre en lumière une transition que nous essayons de comprendre d'un point de vue structural à l'aide de la littérature et du chapitre précédent. Nous proposerons un schéma pour la structuration des trois polymères 10Dm, 20Dm et 40Dm.

1. Mesures en écoulement

Les mesures en écoulement permettent d'une part de visualiser le comportement rhéologique d'une solution à une concentration donnée (newtonienne, rhéofluidifiante…) et d'autre part, de pouvoir suivre l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration.

L'obtention de la courbe viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère nécessite la mesure de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour chaque concentration. Certaines précautions sont à prendre afin de s'assurer de la validité des mesures.

1.1. Protocole de mesure

Les courbes d'écoulement sont réalisées sur les échantillons de 10Dm, de 20Dm et de 40Dm pour des concentrations variant de $1 g.L^{-1}$ à $100 g.L^{-1}$. L'aspect des échantillons est très varié sur cette gamme de concentration et de taux d'hydrophobie : pour les concentrations les plus faibles, les solutions sont peu visqueuses. Pour des concentrations plus élevées dans le cas du 10Dm et du 20Dm, les échantillons présentent un aspect viscoélastique. Les mesures sont donc réalisées pour les faibles concentrations avec le viscosimètre capillaire ou avec le Low Shear 30 de Contraves et pour les échantillons plus concentrés sur le RFSII. Les fonctionnements de ces trois appareils sont détaillés dans l'annexe **Rhéologie**.

Pour les mesures réalisées avec le Low Shear 30 de Contraves ou le RFSII, nous réalisons des rhéogrammes à l'équilibre, c'est-à-dire que nous soumettons l'échantillon à des gradients de cisaillement successifs pour chaque gradient de cisaillement, nous attendons que la viscosité atteigne une valeur plateau avant d'appliquer la valeur de gradient de cisaillement suivante. La valeur de viscosité prise correspond à la valeur au plateau newtonien.

1.2. Résultats

La Figure 1 présente la viscosité spécifique $\eta_{spé}$ en fonction de la concentration en polymère pour les 10Dm, 20Dm et 40Dm. La viscosité spécifique du précurseur est donnée à titre de comparaison.

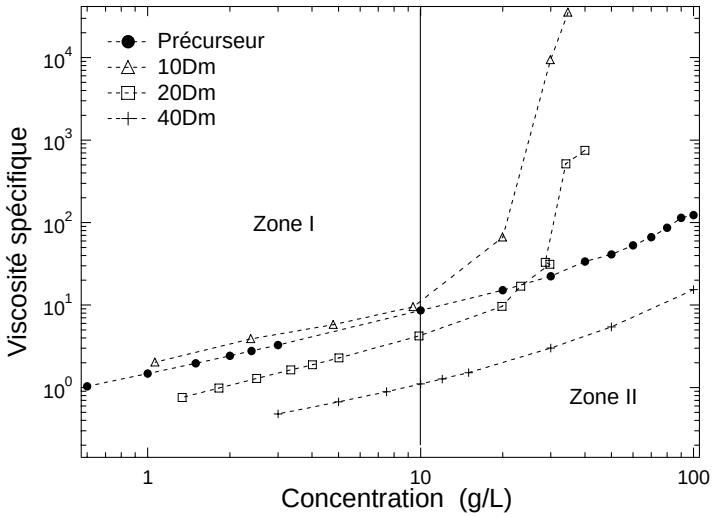


Figure 1 : Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration pour le précurseur (●), le 10Dm (Δ) et le 20Dm (□) et le 40Dm (+).

Nous observons deux zones. La zone I située à gauche de la figure correspond à la gamme de concentration pour laquelle tous les échantillons sont newtoniens. La zone II correspond à la zone des concentrations pour lesquelles la viscosité dépend du gradient de cisaillement (excepté pour le 40Dm). La concentration qui marque la séparation entre les deux zones est de l'ordre de $10 g.L^{-1}$. Nous détaillons le comportement observé pour chacune des deux zones.

-zone I

Dans ce domaine de concentration, les valeurs de viscosité du 10Dm sont semblables à celles qui sont mesurées pour le précurseur. Pour le 20Dm, les valeurs de viscosité sont légèrement inférieures à celle du précurseur. Enfin, le 40Dm voit sa viscosité diminuer d'une décade par rapport à celle du précurseur. Par ailleurs, il est difficile de descendre à des concentrations plus faibles car la viscosité devient trop basse pour être mesurée avec précision.

Au vu de ces résultats, nous reportons trois éléments importants :

- Il semble qu'un taux de greffage minimal soit nécessaire pour compacter la chaîne.
- Une fois ce taux « critique » dépassé, la compaction est d'autant plus importante que le taux de modification est élevé.
- Quel que soit le taux de greffage du polymère, dans cette zone de concentration, la courbe viscosité spécifique en fonction de la concentration a la même allure.

Classiquement, pour des polyélectrolytes portant des greffons hydrophobes, la compaction des pelotes de polymères par rapport au squelette précurseur est associée à la formation d'associations intramoléculaires[1]. Le 10Dm, n'a donc peu ou pas d'associations intramoléculaires, contrairement aux 20Dm et 40Dm. A nouveau, un taux minimal de chaînes C_{12} est nécessaire pour conduire à la compaction des chaînes. Cette valeur minimale est le résultat d'un équilibre entre l'enthalpie gagnée par le rassemblement de chaînes alkyles au sein d'un microdomaine hydrophobe et l'entropie conformationnelle perdue par la chaîne polyélectrolyte qui est forcément contrainte lors de la formation d'un agrégat intramoléculaire, cette entropie étant forcément fonction du nombre de charges portées par la chaîne.

Nos donnons les rhéogrammes correspondant aux concentrations étudiées dans la zone I sur la Figure 2 pour le 10Dm. Le caractère est de type newtonien pour toutes les concentrations et un comportement similaire est observé pour le 20Dm et le 40Dm.

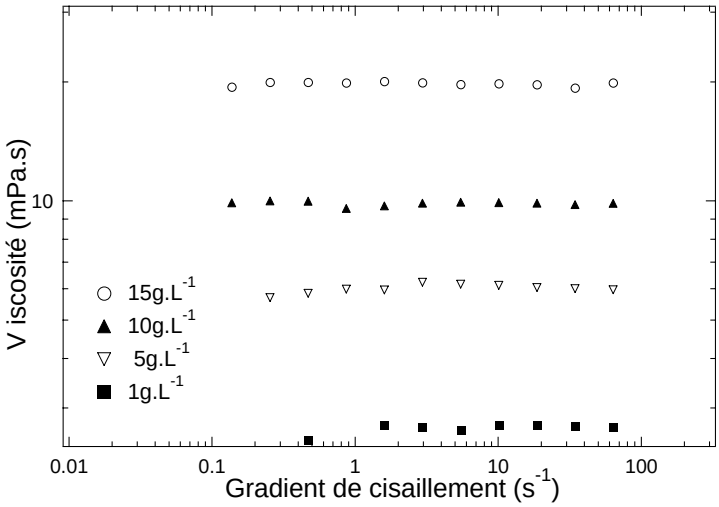


Figure 2 : Courbes d'écoulement pour le 10Dm.

-zone II

Dans cette zone, le taux de modification hydrophobe a des conséquences importantes en terme de viscosité sur les systèmes et permet là encore de mettre en évidence différents comportements.

Examinons d'abord le cas du 40Dm. Sur toute la gamme de concentration explorée, c'est-à-dire jusqu'à des concentrations de 100g.L^{-1}, les valeurs de viscosité sont inférieures de pratiquement une décade à celles du précurseur. La modification hydrophobe à 40% entraîne donc une compaction constante sur près de deux décades de concentration. Ce sont les interactions intramoléculaires formées qui sont responsables de cette compaction. On parle alors pour le 40Dm d'un comportement de polysavon en référence à la définition de Laschewsky[2].

Pour les 10Dm et 20Dm, la modification hydrophobe a un effet totalement différent : la viscosité se met à augmenter rapidement à partir d'une concentration que l'on notera C_η. La Figure 3 représente les variations des viscosités spécifiques du 10 et du 20Dm en fonction de la concentration.

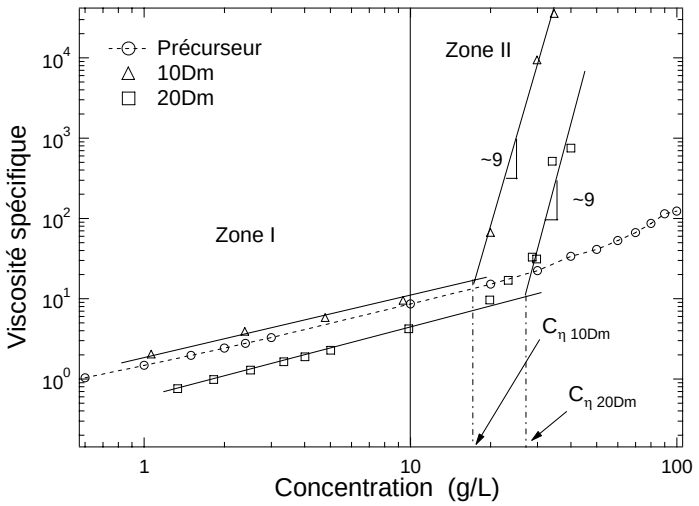


Figure 3 : Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration pour le précurseur (o), le 10Dm (Δ) et le 20Dm (□).

Sur cette figure sont indiquées les concentrations C_η ainsi que les lois d'échelles observées au-delà de C_η. La valeur de C_η est du même ordre de grandeur que le C_e (concentration d'enchevêtrement) du précurseur et elle est par ailleurs d'autant plus élevée que le taux de greffage est important ($C_{\eta\ 10Dm}$~15g.L^{-1} et $C_{\eta\ 20Dm}$~30g.L^{-1}). Au-delà de C_η, la viscosité suit ensuite une loi de puissance identique pour les deux polymères et de l'ordre de $\eta \sim C_P^{\ 9}$.

Dans le cas du 20Dm, la forte dépendance de la viscosité avec la concentration peut s'expliquer par la transformation d'associations intramoléculaires en associations intermoléculaires. La théorie de Rubinstein *et al[3-5]* prévoit une dépendance en $C_P^{\ 5,9}$ en régime semi-dilué non-

enchevêtré et $C_p^{8,5}$ en régime semi-dilué enchevêtré. Dans cette zone de concentration, le précurseur est en régime semi-dilué enchevêtré et il existe un bon accord entre l'exposant théorique et celui qui est expérimentalement observé.

Le cas du 10Dm est plus difficile à rendre compte car d'une part la viscosité se met à augmenter sur une gamme de concentration telle que le précurseur passe du régime semi-dilué non-enchevêtré au régime semi-dilué enchevêtré. D'autre part, l'absence de compaction aux faibles concentrations implique qu'il n'y a pas ou peu d'agrégations intramoléculaires susceptibles de se transformer en associations intermoléculaires. Toutefois, l'exposant coïncide avec ce qui est attendu théoriquement en régime semi-dilué enchevêtré pour une transformation d'associations intramoléculaires en associations intermoléculaires comme pour le 20Dm.

Les figures Figure 4 et Figure 5 présentent l'allure générale des courbes d'écoulement dans la zone II. Il est observé que pour les concentrations les plus faibles, seule une rhéofluidification a lieu. En revanche, lorsque la concentration augmente, un rhéoépaississement d'amplitude modérée (viscosité multiplié par un facteur 2 à 5) précède la rhéofluidification. Ce rhéoépaississement est observé dans d'autres systèmes associatifs neutres à base de polyacrylamides[6, 7] ou chargés[8, 9] et peut se comprendre comme une transformation d'associations intramoléculaires en associations intermoléculaires sous cisaillement. En conséquence, ce phénomène s'observe dans la zone où la topologie du réseau n'est pas totalement gouvernée par les associations intermoléculaires et où il reste suffisamment d'associations intramoléculaires à mobiliser pour une telle transformation.

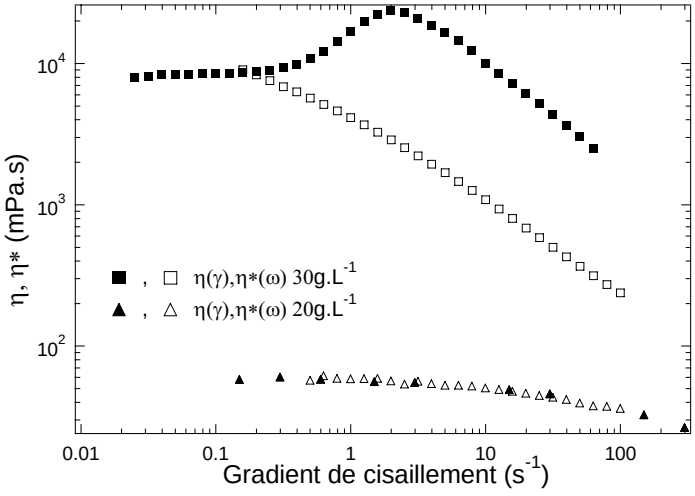


Figure 4 : Courbe d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ et de viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ du 10Dm concentré à 20g.L^{-1}(▲, △) et à 30g.L^{-1}(■,□).

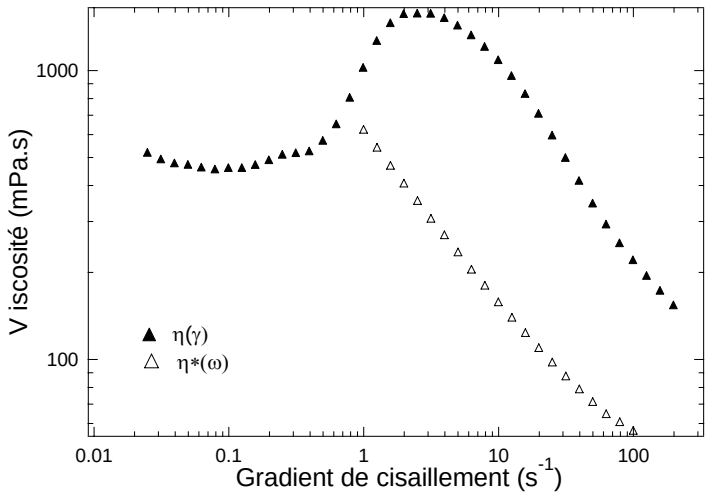


Figure 5 : Courbe d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ *et de viscosité complexe* $\eta^*(\omega)$ *du 20Dm à 35g.L-1.*

Dans les systèmes enchevêtrés, les corrélations entre la dynamique et les mesures en écoulement sont assez bien décrites à travers la règle empirique de Cox-Merz. Cette dernière consiste à superposer la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$, fonction du gradient de cisaillement avec le module de la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$, fonction de la pulsation. Pour les mélanges et les solutions enchevêtrées de polymères, ces deux fonctions coïncident. En particulier, la transition entre le plateau newtonien et le régime de rhéofluidification se produit à $\dot{\gamma}_c = \omega_c$ où ω_c est la pulsation pour laquelle G'(ω) et G"(ω) sont égaux. Mais cette loi n'est en général plus utilisable pour des systèmes plus complexes, en particulier pour les solutions de polymères associatifs[10, 11].

La comparaison entre la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ et le module de la viscosité complexe illustre la vérification de la règle de Cox-Merz pour le 10Dm lorsque la seule rhéofluidification est observée. En revanche, la règle ne s'applique plus lorsqu'un rhéoépaississement est présent. Cette non satisfaction de la règle de Cox-Merz est un résultat que l'on retrouve fréquemment dans les systèmes associatifs. Par exemple, Jimenez-Regalado *et al[6].* obtiennent une superposition des mesures en écoulement et en oscillatoire uniquement dans la zone des faibles gradients de cisaillement (des faibles fréquences). Notons toutefois, qu'ici, les valeurs de viscosité complexe et en écoulement sont du même ordre de grandeur à basse pulsation ou bas gradient de cisaillement, mais il n'a pas été possible de descendre à des pulsations plus basses car le couple mesuré est alors trop faible.

2. *Mesures en régime dynamique*

Les mesures en régime dynamique permettent de visualiser le comportement d'échantillons dans la zone de faibles déformations sinusoïdales. Les protocoles utilisés sont donnés dans l'annexe **Rhéologie**. Ces mesures en régime dynamique sont envisagées pour les solutions de 10Dm et de 20Dm qui p

ossèdent des propriétés viscoélastiques. En revanche, aucune mesure de viscoélasticité n'est réalisée sur les solutions de 40Dm qui, tout comme celles du précurseur, restent visqueuses quelle que soit leur concentration.

2.1. Dépendance en fréquence

La Figure 6 montre un résultat typique de dépendance en fréquence des modules élastiques et visqueux pour une solution de 10Dm concentrée à 80g.L^{-1}.

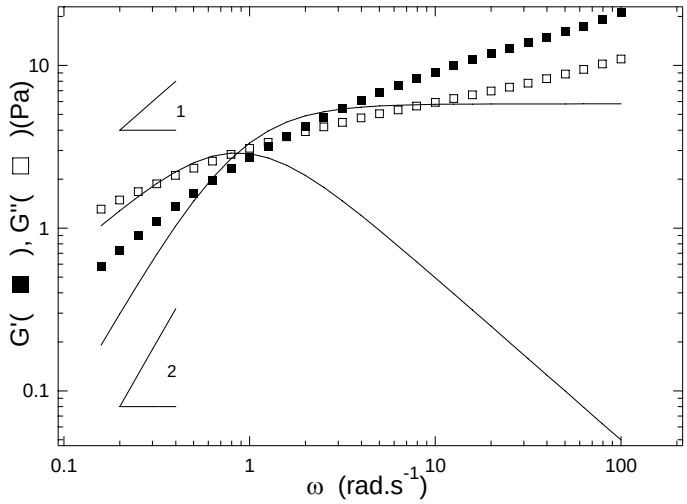


Figure 6 : Evolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence pour le 10Dm concentré à 80g.L^{-1}Les lignes représentent les ajustements par un modèle de Maxwell à un unique mode de relaxation (G_0=5,8Pa, τ_c=5,4s).

A basse fréquence le comportement est proche de celui d'un liquide maxwellien pour lequel les modules élastiques G' et visqueux G" varient respectivement comme ω^2 et ω^1. Les courbes G'(ω) et G"(ω) se croisent pour une pulsation notée ω_c. La grandeur $\frac{2\pi}{\omega_c}$ est souvent prise comme temps caractéristique du système. La comparaison entre les valeurs expérimentales des courbes G'(ω) et G"(ω) et celles calculées d'après le modèle de Maxwell montrent une déviation significative par rapport au modèle sur toute la gamme de pulsation. L'absence de plateau pour G' et de maximum pour G" témoignent de temps de relaxation plus rapides se superposant au processus lent de relaxation. L'existence de ce phénomène est couramment rencontrée avec les

polymères associatifs dont les processus de relaxation impliquent plusieurs temps caractéristiques. Le temps caractéristique obtenu dérivé de la pulsation ω_c est le plus petit des temps de relaxation. Néanmoins, de ce fait c'est celui qui est le plus significatif de la dynamique du système et rend compte du temps de relaxation terminal nécessaire au système pour relaxer une contrainte macroscopique.

Le comportement expérimental présenté Figure 6 est général à tous les échantillons. La variation des modules G'(ω) et G"(ω) avec la pulsation ω présentent un écart par rapport au modèle de Maxwell. Expérimentalement, nous trouvons que G'(ω) varie comme ω^{α} avec α compris entre 1.7 et 1.3. et que G"(ω) varie comme ω^{α} avec α compris entre 0,8 et 1. Cet écart par rapport au modèle de Maxwell ne nous autorise pas à prendre les temps de relaxation et modules au plateau obtenus d'après ce modèle comme paramètres caractéristiques. Nous choisirons plutôt comme paramètres le module G_c au point de croisement des courbes G'(ω) et G"(ω) et le temps de relaxation τ_c associé.

2.2. Influence de la concentration

La Figure 7 montre la dépendance en fréquence des modules élastiques et visqueux du 10Dm pour différentes concentrations en polymère. L'augmentation de la concentration se traduit par un ralentissement de la dynamique du système et un accroissement des modules.

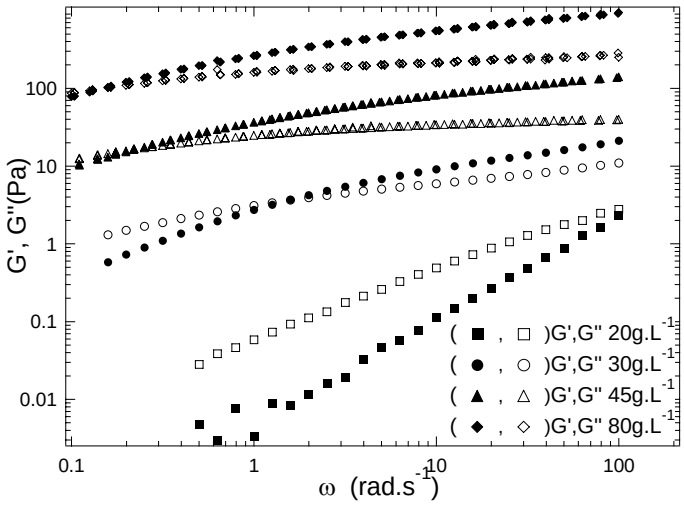


Figure 7 : Evolution des modules G' et G" en fonction de la pulsation ω pour différentes concentrations en polymère 10Dm.

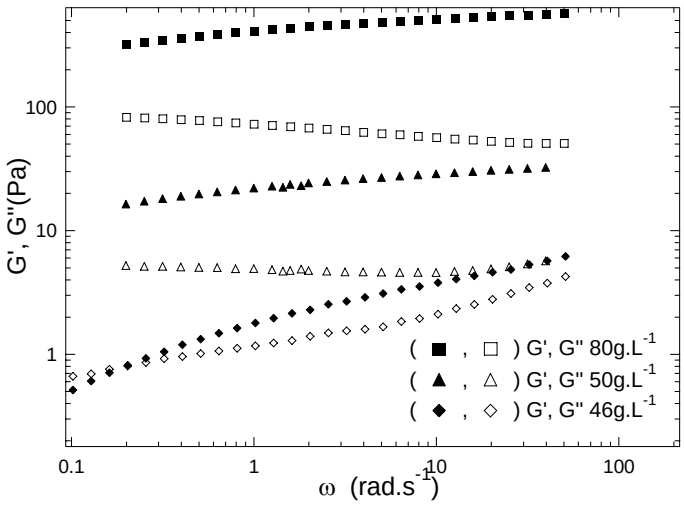


Figure 8 : Evolution des modules G' et G" en fonction de la pulsation ω pour différentes concentrations en polymère 20Dm.

Une évolution similaire est obtenue pour le 20Dm (Figure 8). Nous voyons que l'augmentation de la concentration provoque rapidement sur le 20Dm la sortie du point de croisement hors de la fenêtre d'observation. Afin d'accéder à ce point de croisement, nous réalisons des superpositions temps-température.

2.3. Superpositions temps-température

Afin d'étendre la gamme de fréquences explorées, nous réalisons des superpositions temps-température. Cette opération consiste à superposer les variations en fréquence de G' (respectivement de G") obtenues à différentes températures en effectuant une translation horizontale a_T et une translation verticale b_T de manière à obtenir une courbe maîtresse pour G' (respectivement G").

Deux exemples de superposition temps-température sont donnés sur la Figure 9 pour le 10Dm et sur la Figure 10 pour le 20Dm. La température de référence est prise égale à 25°C et les mesures sont réalisées pour des températures variant entre 5°C et 45°C.

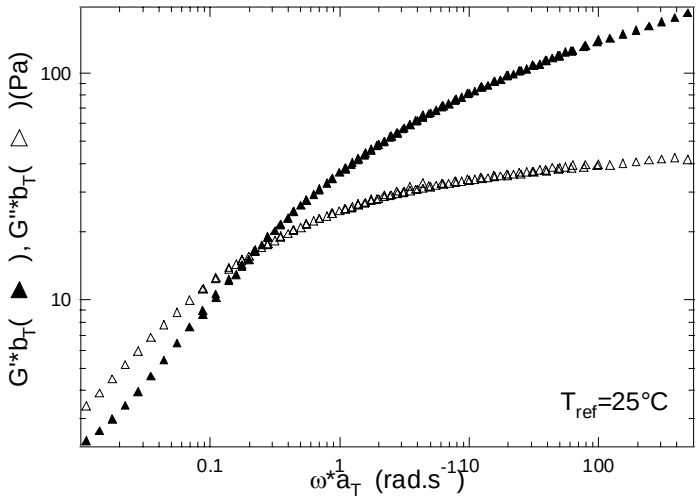


Figure 9 : Courbes maîtresses de G' et G" obtenues par superposition temps-température pour le 10Dm 45g.L^{-1}. $T_{réf}$=25°C.

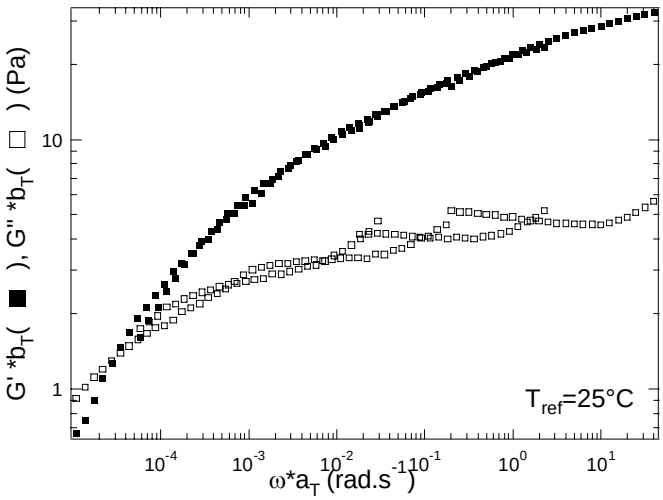


Figure 10 : Courbes maîtresses de G' et G" obtenues par superposition temps-température pour le 20Dm 50g.L^{-1}. $T_{réf}$=25°C.

Un bon ajustement est obtenu pour les modules élastiques et visqueux du système 10Dm et pour le module élastique G' du 20Dm. En revanche, l'ajustement n'est pas satisfaisant pour le module visqueux du 20Dm. Une telle évolution a été observée dans des systèmes combinés de guar complexé par un tensioactif (acide 3-(monododécyléther de dodécaéthylène méthoxyamido) phénylboronique)[12]. Dans ce cas, ce mauvais ajustement peut être compris à l'aide de l'argument suivant : le système est composé d'agrégats sur lesquels la température n'a pas le même effet que sur les processus de relaxation locaux (temps courts) de la chaîne entre deux de ces agrégats.

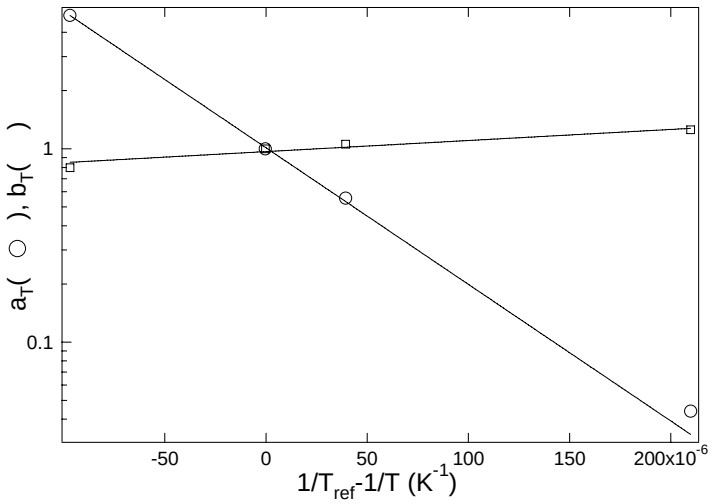


Figure 11 : Evolution des coefficients de décalage a_T et b_T avec la température pour le 10Dm concentré à 45g.L^{-1}.

Le coefficient b_T varie peu avec la température, ce qui implique une faible variation du module et donc du nombre de chaînes élastiquement actives avec la température.

Lorsqu'il est porté en fonction de l'inverse de la température, le logarithme du facteur de déplacement horizontal a_T (déplacement en fréquence d'un spectre obtenu à la température T par rapport à la température de référence T_{ref}) suit une loi linéaire avec la température (Figure 11), ce que l'on traduit par une loi d'Arrhenius :

$$a_T = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

A l'aide des coefficients de décalage horizontaux a_T, nous pouvons déterminer une énergie d'activation pour plusieurs concentrations et pour les deux systèmes. Les valeurs obtenues pour le 10Dm et le 20Dm à différentes concentrations sont reportées sur la Figure 12 .

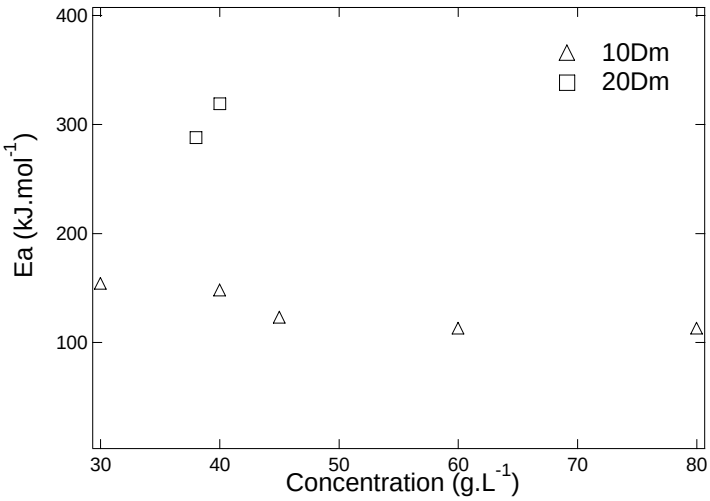


Figure 12 : Variation de l'énergie d'activation E_a en fonction de la concentration en 10Dm(△) et en 20Dm(□).

Les valeurs d'énergie d'activation sont de l'ordre de 100 à 150kJ.mol^{-1} (soit 40 à 60kT à température ambiante) pour le 10Dm et varient peu avec la concentration. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur mais légèrement plus élevées que celles qui sont obtenues pour des systèmes associatifs téléchéliques comme le montrent les valeurs données dans le Tableau 1. Les valeurs sont de l'ordre de 40 à 70kJ.mol^{-1} pour des systèmes téléchéliques de polyoxyéthylène avec des greffons alkyles dont la longueur varie de 12 à 16. En revanche les valeurs d'énergie d'activation sont tout à fait comparables avec celles qui sont obtenues par Petit *et al.[13]* pour des polymères en peigne, comme les acides polyacryliques de masse molaire 150 000 g.mol^{-1} faiblement greffés (à 1%) avec des chaînes octadécylamines.

Les valeurs d'énergie d'activation pour le 20Dm sont de l'ordre de 300kJ.mol^{-1} soit 120kT à température ambiante. Ces valeurs sont sensiblement plus élevées que celles qui sont obtenues pour les systèmes associatifs donnés dans le Tableau 1. Nous notons cependant que pour un taux de greffage de 10% de dodécylamine sur un squelette d'acide polyacrylique de masse 150 000 g.mol^{-1}, Petit *et al.* obtiennent une valeur de 300kJ.mol^{-1} soit 120kT à température ambiante. Ces valeurs élevées peuvent être imputées au fait que le taux de greffage relativement important implique le désengagement d'un grand nombre de greffons pour permettre à la chaîne de relaxer.

Système	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
C_{12}-POE-C_{12}[14]	42
C_{16}-POE-C_{16}	58
C_{18}-POE-C_{18}	67
PA150 10C_{12}[13]	300
PA150 1C_{18}[13]	100
Hydroxypropyl guar-borate[15]	
pH=8,68	105
pH=9,45	94

Tableau 1 : Valeurs d'énergies d'activation obtenues pour différents systèmes associatifs.

2.4. Grandeurs caractéristiques accessibles

A partir des résultats obtenus en régime dynamique, nous pouvons accéder à certaines grandeurs caractéristiques, à savoir le module au plateau et le temps de relaxation. Ils permettent de mieux caractériser la topologie des réseaux formés.

2.4.1. Module au plateau

-L'analyse à basse pulsation selon un modèle de Maxwell avec un unique temps de relaxation ne peut pas être utilisée ici car, comme le montrent les ajustements au paragraphe 2.1, même l'analyse à basse pulsation n'est pas satisfaisante.

-Une autre façon de caractériser l'élasticité du réseau consiste à utiliser la valeur du module $G_c=G'(\omega_c)=G''(\omega_c)$ au point de croisement. Lorsqu'il n'y a pas de point de croisement dans la gamme de pulsation étudiée, la superposition temps-température permet d'obtenir la valeur du module G_c.

-Pour compléter l'analyse précédente, nous définirons donc $G_{0,6.28rad.s^{-1}}$, le module élastique obtenu à 6,28rad.s^{-1} soit 1Hz. Lorsque le système est associé, le module élastique tend vers un plateau aux pulsations élevées. Ce plateau peut être imputé soit aux enchevêtrements (il est alors appelé G_2 d'après le modèle de Leibler et Rubinstein) soit aux enchevêtrements et aux points collants (il est alors appelé G_1)[16]. Lorsque le polymère est dans un état associé, la valeur du plateau est le reflet du nombre de chaînes élastiquement actives.

2.4.2. Temps de relaxation

Nous utilisons comme temps caractéristique, le temps de croisement $\tau_c=2\pi/\omega_c$ pour caractériser la dynamique de nos systèmes. De la même manière que pour G_c, lorsque le point de croisement n'est pas accessible dans la fenêtre habituelle de pulsation, la superposition temps-température permet d'y avoir accès.

Ce temps ne peut pas être attribué directement au temps de vie d'un greffon dans un microdomaine hydrophobe comme dans le cas des polymères téléchéliques car le désengagement d'un greffon ne permet pas la relaxation de la contrainte macroscopique[17]. Il existe à priori une coopérativité plus importante car la relaxation de la contrainte nécessite le désengagement simultané de plusieurs greffons. Nous reviendrons sur la signification physique de ce temps de relaxation dans la discussion de ce chapitre.

2.4.3. Evolution des paramètres caractéristiques

Les résultats obtenus pour l'évolution des différents paramètres caractéristiques suivant les procédés décrits dans les paragraphes précédents sont rassemblés Figure 13 pour les modules G_c et $G_{0,6.28rad.s^{-1}}$ et sur la Figure 14 pour les temps au point de croisement τ_c.

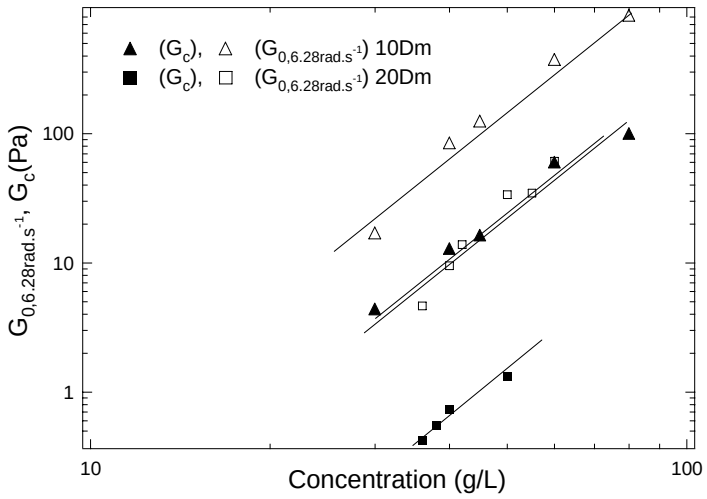


Figure 13 : Evolution des modules $G_{0,6.28rad.s^{-1}}$ et G_c en fonction de la concentration pour les 10Dm (▲, △) et 20Dm(■,□) .

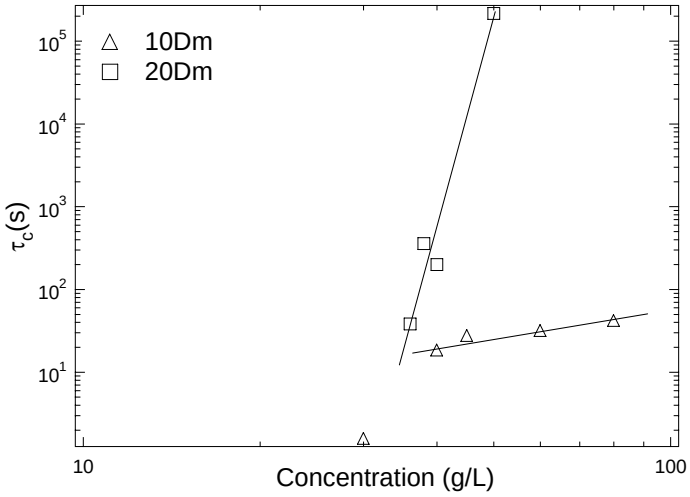


Figure 14 : Evolution du temps au point de croisement avec la concentration en polymère pour les 10Dm(△) et 20Dm(□).

-Modules

Quel que soit le taux d'hydrophobe, les modules G_c et $G_{0,6.28rad.s^{-1}}$ augmentent avec la concentration, ce que signifie que le nombre de chaînes élastiquement actives augmente avec la concentration.

Par ailleurs, sur la Figure 13, nous voyons clairement que les modules G_c et $G_{0,6.28rad.s^{-1}}$ suivent les mêmes lois d'échelles avec la concentration. Cela nous indique que l'image que l'on a de l'élasticité ne dépend pas du module que l'on choisit pour caractériser le réseau.

Dans le domaine de concentrations étudiées, les modules G_c et $G_{0,6.28rad.s^{-1}}$ varient comme $C_p^{3.3}$. En régime semi-dilué enchevêtré, dans une dynamique de reptation collante, le module au plateau G_0 varie théoriquement comme $\sim C_p^{2.3}$, quel que soit le domaine de concentration dans lequel on se situe. Les modules observés expérimentalement ne sont pas trop éloignés de ce qui est prévu théoriquement.

-Temps caractéristique

Le temps caractéristique augmente avec la concentration en polymère, ce qui indique un ralentissement de la dynamique.

Pour le 10Dm, le τ_c varie légèrement avec la concentration avec un exposant voisin de 1. En référence aux travaux de Semenov et Rubinstein sur les polymères associatifs non ioniques[4], la faible dépendance du taux caractéristique avec la concentration suggère un système fortement

associé. Il est difficile de se prononcer sur la validité du point correspondant à la plus faible concentration. Ce dernier peut correspondre soit à une mesure inexacte, soit à un système se comportant différemment à plus faible concentration.

Pour le 20Dm, l'augmentation du temps caractéristique avec la concentration est très marquée : l'exposant est de l'ordre de 30. Il convient toutefois de noter que la gamme de concentration est très étroite. Par conséquent, cette valeur est approximative. L'ordre de grandeur de cet exposant ne correspond pas à ce qui est attendu pour des systèmes associatifs. Toutefois, nous pouvons noter qu'une forte dépendance du temps caractéristique, d'après les travaux de Rubinstein et Semenov[4] est attribué à la transformation d'associations intramoléculaires en associations intermoléculaires.

Nous pouvons donc postuler que dans le régime dans lequel nous étudions la dynamique des systèmes, le 10Dm est déjà fortement associé via des interactions intermoléculaires alors que le 20Dm voit sa dynamique gouvernée par la transformation d'associations intramoléculaires en associations intermoléculaires.

-Viscosité

Dans le même régime de concentration, lorsque l'on regarde la grandeur $G_c\tau_c$, on trouve qu'elle varie comme $\sim C_p^{4}$ pour le 10Dm et comme $\sim C_p^{33}$ pour le 20Dm. Cette grandeur est homogène à une viscosité et dans le cas du 10Dm, cela correspond à ce qui est attendu pour un état associé en régime semi-dilué enchevêtré. En revanche, pour le 20Dm, la forte dépendance du temps caractéristique avec la concentration rend impossible toute comparaison avec ce qui est théoriquement prévu.

3. Bilan des résultats expérimentaux

La modification hydrophobe entraîne une compaction des objets que l'on peut comprendre par l'augmentation de l'hydrophobie d'une part et par une diminution du nombre de charges provoquant une diminution de la rigidité des chaînes d'autre part. Ces dernières peuvent ainsi s'accommoder plus facilement de liaisons intramoléculaires.

Lorsque le taux de modification reste inférieur à 20%, on note l'apparition d'associativité à partir de concentrations proches du C_e. D'un point de vue macroscopique, cela se traduit par une augmentation de la viscosité avec la concentration et l'apparition de propriétés viscoélastiques.

L'évolution de ces propriétés avec la concentration met en évidence que le 10Dm se comporte comme un polymère associatif type acide polyacrylique peu greffé. Le 20Dm se

comporte également comme un polymère associatif mais l'étude de l'évolution du temps de croisement et de l'énergie d'activation montrent que la topologie de son réseau est totalement différente.

Enfin, si l'on continue à augmenter le taux de modification, les objets formés sont très compacts et le comportement est de type polysavon.

4. Discussion

Nous sommes en présence de trois systèmes synthétisés à partir d'un unique copolymère précurseur dont le comportement dans l'eau est de type polyélectrolyte hydrophile. D'un point de vue chimique, les trois polymères diffèrent les uns des autres par leur taux de greffage : 10%, 20% et 40%. Un second paramètre varie conjointement à ce taux de greffage : le taux de charge, le premier variant comme l'inverse du second. Tout ce qui est greffé comme amine en plus est ce qui disparaît comme charges. A ce titre, l'augmentation du greffage correspond à une « double » augmentation de l'hydrophobie. Du point de vue des propriétés macroscopiques, chacun des trois systèmes possède un comportement qui lui est propre.

La discussion s'articulera donc autour comme suit : dans un premier temps, nous tenterons de relier le comportement du 10Dm avec celui de polymères associatifs « classiques » pour déterminer si il peut être considéré comme tel. Logiquement, nous en viendrons aux différences entre le 10Dm et le 20Dm et nous essayerons de donner une explication au niveau topologique pour la transition 10Dm→20Dm. Enfin, nous confronterons le comportement structural et macroscopique du 40Dm avec le comportement d'un polysavon. Nous nous appuierons sur la littérature pour comprendre la transition 20Dm→40Dm en terme d'hydrophobie. A l'issue de cette discussion, nous proposons un schéma envisageable de structuration pour chacun des trois systèmes.

4.1. le 10Dm: le polymère associatif classique

Le 10Dm (10% de greffage) correspond au moins greffé des trois systèmes. A faible concentration, le greffage n'entraîne pas de compaction de la chaîne par rapport au précurseur. En revanche, la viscosité augmente rapidement à partir d'une concentration critique C_η qui vaut ~15g.L^{-1}. Le 10Dm est ainsi typiquement un polyélectrolyte hydrophobiquement modifié. Selon la définition classique[2], le polyélectrolyte hydrophobiquement modifié est un polymère basé sur un squelette ionique et contenant une faible fraction de groupements hydrophobes, qui, en solution semi-diluée forment des agrégats interchaînes probablement de type micellaire, ce qui

induit une connectivité du système et l'apparition d'un réseau. Cette définition correspond bien à ce que l'on observe expérimentalement pour le 10Dm. Dans la zone d'apparition des propriétés de réseau, c'est-à-dire de l'apparition des propriétés viscoélastiques, la dynamique est considérablement ralentie par rapport à celle du précurseur. Dans le régime enchevêtré, le comportement du 10Dm peut être décrit par une dynamique de reptation collante selon le modèle de Leibler[16]. Le temps caractéristique expérimentalement observé τ_c est alors comparable avec le temps de relaxation terminal T_d qui représente le temps que met la chaîne pour repter hors de son tube. Ce dernier est lui-même relié au temps de vie d'un point collant dans un microdomaine hydrophobe. L'énergie d'activation E_a mesurée est compatible avec les valeurs obtenues pour d'autres systèmes de polymères associatifs en peigne. Elle est sensiblement plus élevée que pour des polymères associatifs téléchéliques. Cette différence s'explique notamment par le fait que la structure téléchélique implique la relaxation de la contrainte dès qu'un point collant se désengage d'un microdomaine hydrophobe alors que dans le cas des polymères associatifs en peigne, la topologie des nœuds de réticulation est très différente. Elle implique nécessairement le désengagement simultané de plusieurs greffons hydrophobes hors d'un microdomaine pour permettre à la contrainte de relaxer.

Le cas du 10Dm est donc d'un point de vue structural relativement bien compris, puisque son comportement macroscopique est proche de celui d'autres systèmes associatifs classiques d'une part et que d'autre part les grandeurs caractéristiques observées pour ce système sont proches de celles qui sont théoriquement prévues pour des systèmes associatifs.

4.2. Le 20Dm: Un associatif à topologie complexe

Lorsque l'on augmente le taux de modification hydrophobe, c'est-à-dire pour un taux de greffage de 20%, nous obtenons un comportement différent de celui du 10Dm. A faible concentration, nous observons une compaction significative du système par rapport au polymère précurseur, compaction qui provient de la diminution du nombre de charges d'une part et de l'augmentation du nombre de greffons alkyles d'autre part. Il devient alors à double titre plus aisé d'investir un plus grand nombre de greffons hydrophobes dans des agrégats intrachaînes. Cette compaction a un effet double : d'une part, elle entraîne la formation d'objets plus petits que dans le cas du précurseur et du 10Dm, ce qui est montré par diffusion de la lumière, d'autre part les greffons monopolisés pour former des agrégats intramoléculaires ne sont plus disponibles pour former des liaisons intermoléculaires. Ces deux effets ont une même conséquence : ils retardent d'autant la concentration à partir de laquelle on peut former des liaisons intermoléculaires.

Dans le régime où la viscosité augmente brutalement, à une concentration donnée, la viscosité du 20Dm est toujours inférieure à celle du 10Dm. Si, comme nous l'évoquons dans le

paragraphe 1, l'augmentation rapide de la viscosité est associée à la transformation d'associations intramoléculaires en associations intermoléculaires, il n'en demeure pas moins qu'il subsiste un nombre conséquent d'associations intramoléculaires. Cela implique donc que la topologie du 20Dm est plus complexe que celle du 10Dm car plusieurs types de nœuds de réticulation existent. Il y a nécessairement au moins ou bien des nœuds mixtes intramoléculaires / intermoléculaires ou bien un mélange de nœuds de réticulation intramoléculaires et de nœuds de réticulation intermoléculaires voire les deux, ce qui peut expliquer l'obtention de modules élastiques plus petits que dans le cas du 10Dm. Nous pouvons également comprendre la mauvaise qualité de la superposition temps-température par La complexité de la topologie des nœuds de réticulation si les différents microdomaines hydrophobes ne réagissent pas de la même manière avec la température. Par ailleurs, la présence de nœuds mixtes intramoléculaires / intermoléculaires implique une coopérativité plus importante, ce qui coïncide avec la valeur très élevée de l'énergie d'activation trouvée.

La transition 10Dm → 20Dm peut alors être présentée comme le passage d'une topologie à un unique niveau de nœuds de réticulation à une topologie plus complexe impliquant une variété dans les structures formées par les greffons s'associant. Ce changement de topologie peut se comprendre d'un point de vue chimique par la moins grande rigidité de la chaîne lorsque l'on augmente le taux de greffage (diminution du taux de charges) et le plus grand nombre de greffons, ces deux facteurs permettant à la chaîne de former dès les plus faibles concentrations des associations intramoléculaires dans le cas du 20Dm, ce qui, à priori n'est pas le cas du 10Dm.

4.3. Le 40Dm: la transition associatif→polysavon

Le 40Dm est le plus greffé des trois systèmes étudiés dans ce chapitre. Il est caractérisé d'un point de vue macroscopique par une viscosité inférieure d'une décade à celle de son précurseur sur deux décades en concentrations et d'un point de vue mésoscopique par un rayon de giration deux fois plus faible que celui du précurseur (30nm contre 52nm pour le précurseur). Ce comportement est typique de celui d'un polysavon au sens de Laschewsky[2]. Nous rappelons la définition donnée pour un polysavon : c'est un polymère dont la viscosité est particulièrement faible à cause d'un volume hydrodynamique faible, ceci étant dû à des interactions hydrophobes intramoléculaires. C'est son volume hydrodynamique en solution diluée qui différencie le polysavon du polyélectrolyte et sa viscosité en milieu semi-dilué qui le différencie du polyélectrolyte hydrophobiquement modifié. Si d'un point de vue chimique, le polysavon est souvent obtenu par polymérisation d'un tensioactif et donc par conséquent aisément identifiable, il est en réalité difficile de classer un polymère dans l'une ou l'autre des catégories uniquement au

regard de sa formule chimique. Ce sont en réalité le plus souvent les propriétés macroscopiques qui permettent de faire la part des choses. Il est néanmoins possible de faire le lien entre les propriétés macroscopiques des polymères et la chimie des systèmes en ce qui concerne les fenêtres de composition permettant d'avoir l'un ou l'autre des comportements. Deux principaux paramètres délimitent les domaines d'existence des polyélectrolytes ou des polyélectrolytes hydrophobiquement modifiés d'une part et les polysavons d'autre part : la distribution des monomères hydrophobes et la balance hydrophile / hydrophobe. En ce qui concerne la distribution des monomères hydrophobes le long de la chaîne, il est admis qu'une répartition statistique favorise un comportement polysavon alors qu'une répartition en micro-blocs implique davantage l'apparition d'un caractère polymère associatif[18, 19]. Pour la balance hydrophile /hydrophobe, il est admis que l'augmentation de l'hydrophobie peut provoquer une transition polyélectrolyte ou polymère associatif vers polysavon. L'étude de cette transition en fonction des deux paramètres chimiques précédemment cités est par exemple relatée par Strauss *et al[20, 21]* pour des dérivés quaternisés de polyvinylpyridine par le bromure de dodécyle et de le bromure d'éthyle. Les auteurs précisent que la transition d'un comportement polymère associatif → polysavon se produit dans une gamme très étroite de composition, ce qui suggère l'existence d'une concentration critique en chaînes alkyles pour former des associations intramoléculaires. En général, la transition polymère associatif→polysavon se produit pour des taux de greffage relativement élevés. Par exemple, Petit *et al*[22] étudient des dérivés hydrogénés et fluorés de polyacrylates de sodium en faisant varier le taux de greffage jusqu'à 10% Au-delà, les polymères ne sont plus solubles dans l'eau. Pour les taux de greffage étudiés, les deux types de polymères (hydrogénés et fluorés) présentent un caractère associatif dans le régime semi-dilué. Il faut donc pouvoir être capable de balayer une large gamme de taux de greffage tout en maintenant la solubilité dans l'eau, ce qui n'est pas toujours possible. Nos systèmes présentent la particularité de conserver leur solubilité, même à de forts taux de greffage. Nous observons alors une transition polymère associatif → polysavon lorsque le taux de greffage augmente de 20% à 40%. Comment cette transition peut-elle être comprise en terme de structure des systèmes dans l'eau ?

Le caractère polysavon résulte de la formation de micelles polymères qui ont la même structure générale que des micelles de tensioactif dans l'eau. Ce concept de micelle polymère est introduit par Strauss *et al.*[23] et les modèles évoquant la possible structure des ces micelles reste encore matière à discussion. Deux principaux modèles sont proposés: le modèle de micelle « locale » (Figure 15 (a)) et de modèle de micelle « moléculaire » (Figure 15 (c)).

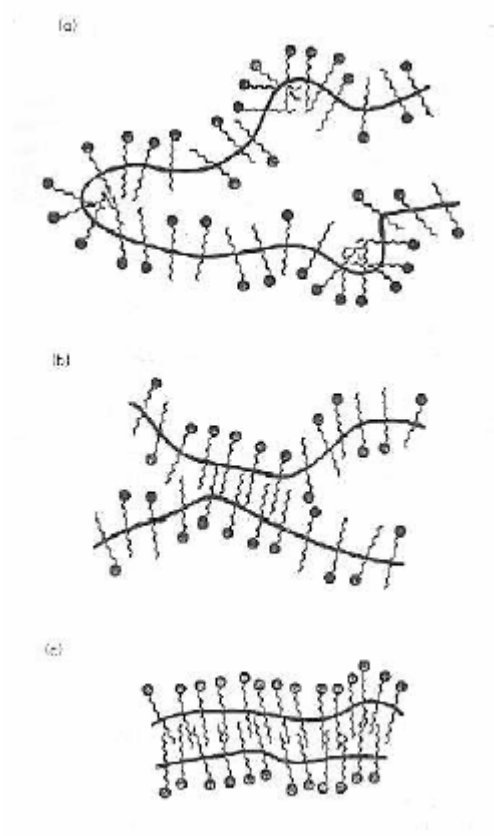


Figure 15 : Illustration des différents modèles d'agrégation des polysavons. (a) Micelle locale, (b) micelle régionale, (c) micelle moléculaire[24].

Le premier modèle, introduit par les travaux de Strauss consiste à considérer l'association d'un nombre limité des greffons voisins d'une même chaîne. De ce fait, il nécessite une grande flexibilité de chaîne afin de pouvoir rassembler les greffons au sein du même domaine intramoléculaire. Quant au modèle de micelle « moléculaire »[25-27], il requiert une flexibilité moindre de la chaîne. Il rassemble hypothétiquement tous les greffons hydrophobes d'une chaîne au sein d'un même microdomaine hydrophobe. Entre les deux, on parle de micelle « régionale » (Figure 15 (b)). Le modèle de micelle « locale » permet d'envisager la structure en collier de perles prédite du point de vue théorique par Dobrynin et Rubinstein pour des polyélectrolytes hydrophobiquement modifiés[28]. Les perles correspondent aux micelles polymères et peuvent être plus ou moins rapprochées et plus ou moins denses selon les paramètres (géométriques et énergétiques) de la chaîne de polymère. Nous mentionnons également les modèles de Borisov et Halperin[29-31] qui prévoient trois types d'arrangements pour les micelles polymère (Figure 16) :

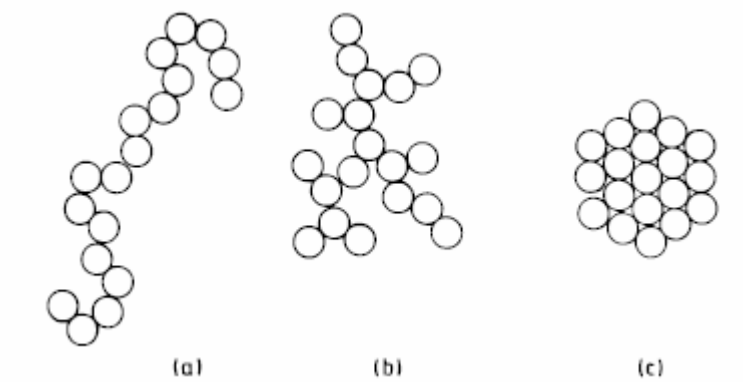


Figure 16 : Trois configurations possibles pour l'arrangement de micelles de polysavon : (a) collier de perles linéaire, (b) collier de perles branché, (c) globule de micelles[29].

-un collier de perles linéaire (Figure 16 (a)) lorsque les interactions entre les micelles sont répulsives

-un collier de perles branché (Figure 16 (b))

-un globule constitué des perles lorsque les interactions entre les micelles sont attractives (Figure 16 (c)).

Ces prédictions théoriques se limitent toutefois aux cas des polysavons en milieu fortement salé où l'électrostatique est complètement écrantée. Ils décrivent donc davantage la structuration de polymères neutres.

L'ensemble des arrangements évoqués ici restent des modèles, et il n'y a pour le moment aucune observation directe de l'une ou l'autre des structurations.

Une des principales différences entre les polysavons d'une part et les tensioactifs ou les polymères associatifs d'autre part semble être l'absence ou la présence d'une concentration critique à partir de laquelle les greffons hydrophobes s'associent en microdomaines intramoléculaires pour les polymères et en micelles pour les tensioactifs classiques. En effet, comme nous l'avons précédemment dit, les polysavons, contrairement aux polymères associatifs possèdent un taux de greffage plus élevé. Cela entraîne par conséquent, que même à faible concentration en polymère, localement, c'est-à-dire à l'échelle d'une chaîne, il y a suffisamment de greffons pour pouvoir former une micelle en intramoléculaire. En revanche, lorsque le taux de greffage est faible et à faible concentration en polymère, il n'y a localement pas assez de greffons pour former une micelle polymère. Nous pouvons ainsi aisément comprendre les cas du 10Dm et celui du 40Dm, pour lesquels les comportements sont respectivement typiques d'un polymère associatif et d'un polysavon. Dans le cas du 20Dm, la compaction entraîne nécessairement la

présence d'agrégats intramoléculaires dès les faibles concentrations avec une certaine proportion de greffons libres pour former des associations intermoléculaires.

Quelle est la nature des microdomaines formés ?

Sur des copolymères de maléate de sodium et d'alkylvinyléther, Binana-Limbelé et Zana montrent que la taille des microdomaines hydrophobes formés par des copolymères de maléate de sodium et d'alkylvinyléther en C_{10} ou C_{16} ne varie ni avec le taux de neutralisation, ni avec la concentration en polymère[32, 33]. En revanche, les analyses en fluorescence montrent que ces microdomaines, dont le nombre d'agrégation se situe autour de 15 pour le copolymère de maléate de sodium et de décylvinyléther, sont très polydisperses en taille, ce qui constitue une différence primordiale avec les micelles de tensioactifs, pour lesquelles le nombre d'agrégation est bien défini et la polydispersité des agrégats faible.

Si la structure des agrégats formés par les greffons hydrophobes semble être du même type que celle des micelles de tensioactif, la RMN montre que la dynamique d'échange entre l'état libre d'un greffon et son état associé dans une micelle polymérique est considérablement ralentie par rapport au processus d'échange entre les tensioactifs dans l'état libre et dans l'état micellaire[34].

4.4. Schéma de la structuration

Nous pouvons donc proposer un schéma possible illustrant la structuration de ces trois polymères en solution semi-diluée (Figure 17).

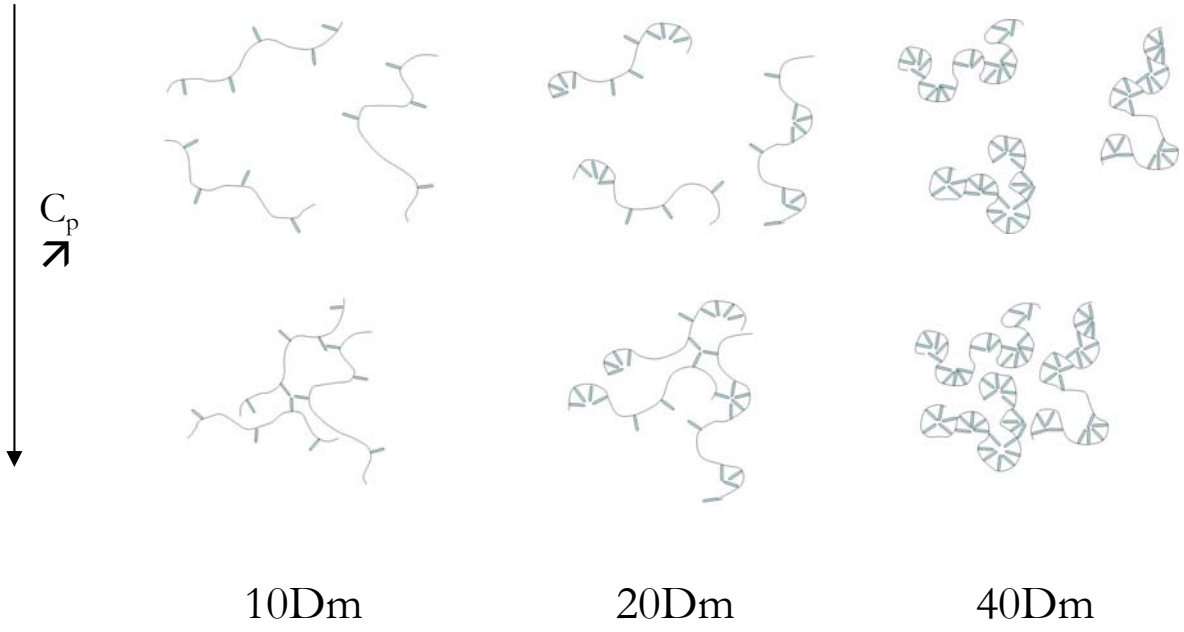


Figure 17 : Schéma d'agrégation en fonction du taux de greffage et de la concentration.

Ce schéma se lit à deux dimensions :

-horizontalement et de gauche à droite, l'hydrophobie augmente. Les associations intramoléculaires apparaissent au dépend des associations intermoléculaires.

-verticalement de haut en bas, la concentration augmente. L'objet de base demeure le même, à savoir la chaîne seule mais leur plus grande proximité permet la formation des liaisons interchaînes.

Ce schéma permet de rendre compte de l'évolution des propriétés viscoélastiques des différents systèmes en milieu dilué et en milieu semi-dilué, c'est-à-dire la présence d'une compaction ou pas par rapport au polymère précurseur aux faibles concentrations et l'apparition ou non de propriétés viscoélastiques pour des concentrations plus élevées.

Conclusion : La modification hydrophobe d'un copolymère à base de styrène et d'anhydride maléique provoque en terme des propriétés rhéologiques des changements considérables. En effet, la variation de l'hydrophobie permet le passage continu d'un caractère type « polymère associatif » à un comportement intermédiaire pour lequel le système conserve son associativité avec cependant une compaction importante aux faibles concentrations et pour finir à un comportement typique de polysavon. En nous appuyant sur la chimie de notre système et sur les études précédemment réalisées sur des copolymères amphiphiles, nous sommes en mesure de proposer un schéma d'association pour les trois systèmes, qui tient compte à la fois du nombre de greffons alkyles croissant et de la diminution du nombre de charges.

REFERENCES

1. Cadix A., Chassenieux C., Lafuma F., and Lequeux F., *Control of the reversible shear-induced gelation of amphiphilic polymers through their chemical structure.* Macromolecules, 2005. **38**(2). p. 527-536.

2. Laschewsky A., *Molecular concepts, self-organisation and properties of polysoaps*, in *Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 Nmr*. 1995, Advance in polymer science, **124**, SPRINGER-VERLAG BERLIN: Berlin 33. p. 1-86.

3. Rubinstein M. and Semenov A.N., *Thermoreversible gelation in solutions of associating polymers. 2. Linear dynamics.* Macromolecules, 1998. **31**(4). p. 1386-1397.

4. Rubinstein M. and Semenov A.N., *Dynamics of entangled solutions of associating polymers.* Macromolecules, 2001. **34**(4). p. 1058-1068.

5. Semenov A.N. and Rubinstein M., *Thermoreversible gelation in solutions of associative polymers. 1. Statics.* Macromolecules, 1998. **31**(4). p. 1373-1385.

6. Jimenez-Regalado E., Selb J., and Candau F., *Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains.* Macromolecules, 1999. **32**(25). p. 8580-8588.

7. Jimenez-Regalado E., Selb J., and Candau F., *Effect of surfactant on the viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker associating polyacrylamides.* Langmuir, 2000. **16**(23). p. 8611-8621.
8. Tam K.C., Guo L., Jenkins R.D., and Bassett D.R., *Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions.* Polymer, 1999. **40**(23). p. 6369-6379.

9. Kujawa P., Rosiak J.M., Selb J., and Candau F., *Micellar synthesis and properties of hydrophobically associating polyampholytes.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2001. **202**(8). p. 1384-1397.

10. Barmar M., Kaffashi B., and Barikani M., *Investigating the effect of hydrophobic structural parameters on the thickening properties of HEUR associative copolymers.* European Polymer Journal, 2005. **41**(3). p. 619-626.

11. Mewis J., Kaffashi B., Vermant J., and Butera R.J., *Determining relaxation modes in flowing associative polymers using superposition flows.* Macromolecules, 2001. **34**(5). p. 1376-1383.

12. Bavouzet B., *Synthèse et utilisation de tensioactifs complexants pour le contrôle des interactions polymère/tensioactifs.* Thèse de l'université Paris VI, 1999.

13. Petit F., *Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes*, 1996, Thèse de l'université Paris VI.

14. Annable T., Buscall R., Ettelaie R., and Whittlestone D., *The Rheology of Solutions of Associating Polymers - Comparison of Experimental Behavior with Transient Network Theory.* Journal of Rheology, 1993. **37**(4). p. 695-726.

15. Kesavan S. and Prudhomme R.K., *Rheology of Guar and Hpg Cross-Linked by Borate.* Macromolecules, 1992. **25**(7). p. 2026-2032.

16. Leibler L., Rubinstein M., and Colby R.H., *Dynamics of Reversible Networks.* Macromolecules, 1991. **24**(16). p. 4701-4707.

17. Aubry T. and Moan M., *Rheological Behavior of a Hydrophobically Associating Water-Soluble Polymer.* Journal of Rheology, 1994. **38**(6). p. 1681-1692.

18. Magny B., *Polyelectrolytes associatifs: méthodes de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué.* Thèse de l'université Paris VI, 1992.

19. Chang Y.H. and McCormick C.L., *Water-Soluble Copolymers .49. Effect of the Distribution of the Hydrophobic Cationic Monomer - Dimethyldodecyl(2-Acrylamidoethyl)Ammonium Bromide on the Solution Behavior of Associating Acrylamide Copolymers.* Macromolecules, 1993. **26**(22). p. 6121-6126.

20. Strauss U.P. and Gershfeld N.L., *The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap .1. Viscosity and Solubilization Studies on Copolymers of 4-Vinyl-N-Ethylpyridinium Bromide and 4-Vinyl-N-Normal-Dodecylpyridinium Bromide.* Journal of Physical Chemistry, 1954. **58**(9). p. 747-753.

21. Strauss U.P., Gershfeld N.L., and Crook E.H., *The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap .2. Viscosity Studies of Poly-4-Vinylpyridine Derivatives in Aqueous Kbr Solutions.* Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**(5). p. 577-584.

22. Petit F., Iliopoulos I., Audebert R., and Szonyi S., *Associating polyelectrolytes with perfluoroalkyl side chains: Aggregation in aqueous solution, association with surfactants, and comparison with hydrogenated analogues.* Langmuir, 1997. **13**(16). p. 4229-4233.

23. Strauss U.P. and Jackson E.G., *Polysoaps .1. Viscosity and Solubilization Studies on an N-Dodecyl Bromide Addition Compound of Poly-2-Vinylpyridine.* Journal of Polymer Science, 1951. **6**(5). p. 649-659.

24. Anton P., Koberle P., and Laschewsky A., *Recent Developments in the Field of Micellar Polymers.* Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 1993. **194**(1). p. 1-27.

25. Kammer U. and Elias H.G., *Association of Soaps .5. Synthesis and Polymerization of Soaps of Type N-Methacryloyl-11-Alkylaminoundecanoic Acid.* Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1972. **250**(4). p. 344

26. Hamad E. and Qutubuddin S., *Theory of Micelle Formation by Amphiphilic Side-Chain Polymers.* Macromolecules, 1990. **23**(19). p. 4185-4191.

27. Hamad E. and Qutubuddin S., *Association of Side-Chain Polymers - the Self-Consistent Field Approach.* Journal of Chemical Physics, 1992. **96**(8). p. 6222-6228.

28. Dobrynin A.V. and Rubinstein M., *Hydrophobically modified polyelectrolytes in dilute salt-free solutions.* Macromolecules, 2000. **33**(21). p. 8097-8105.

29. Borisov O.V. and Halperin A., *Micelles of polysoaps: The role of bridging interactions.* Macromolecules, 1996. **29**(7). p. 2612-2617.

30. Borisov O.V. and Halperin A., *Micelles of Polysoaps.* Langmuir, 1995. **11**(8). p. 2911-2919.

31. Borisov O.V. and Halperin A., *Polysoaps: Extension and compression.* Macromolecules, 1997. **30**(15). p. 4432-4444.

32. Binanalimbele W. and Zana R., *Fluorescence Probing of Microdomains in Aqueous-Solutions of Polysoaps .1. Use of Pyrene to Study the Conformational State of Polysoaps and Their Comicellization with Cationic Surfactants.* Macromolecules, 1987. **20**(6). p. 1331-1335.

33. Binanalimbele W. and Zana R., *Fluorescence Probing of Microdomains in Aqueous-Solutions of Polysoaps .2. Study of the Size of the Microdomains.* Macromolecules, 1990. **23**(10). p. 2731-2739.

34. Petit F., Iliopoulos I., and Audebert R., *Aggregation of associating polymers studied by F-19 nmr.* Polymer, 1998. **39**(3). p. 751-753.

Le polymère fortement modifié

LE POLYMERE FORTEMENT MODIFIE

LE POLYMERE FORTEMENT MODIFIE 97

1. INTRODUCTION 99

2. ETUDE DE SOLUTIONS « DILUEES » 99

2.1. COURBES D'ECOULEMENT 99

2.2. VARIATION DE LA VISCOSITE A GRADIENT NUL AVEC LA CONCENTRATION 100

3. PROPRIETES RHEOLOGIQUES EN DYNAMIQUE 102

3.1. MISE EN EVIDENCE DU REGIME LINEAIRE 102

3.2. MODULES EN FONCTION DE LA FREQUENCE 104

3.2.1. Protocole de mesure 104

3.2.2. Résultats 104

4. MESURES DE SEUIL 107

4.1. MESURES PAR RAMPE DE CONTRAINTE. 108

4.1.1. Protocole de mesure 108

4.1.2. Résultats 109

4.2. MESURES EN RHEOLOGIE DYNAMIQUE 110

4.3. DETERMINATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE PAR DES MESURES DE FLUAGE 112

4.3.1. Protocole de mesure 112

4.3.2. Résultats 112

4.4. COMPARAISON DES VALEURS DE SEUIL OBTENUES PAR LES DIFFERENTES METHODES 114

5. INFLUENCE DE PARAMETRES EXTERNES SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES 115

5.1. INFLUENCE DU TAUX DE NEUTRALISATION 115

5.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 116

5.2.1. Protocole de mesure 117

5.2.2. Résultats 117

5.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL 119

6. CONCLUSION SUR LES EXPERIENCES DE RHEOLOGIE 122

7. DISCUSSION 122

7.1. PERTINENCE DE L'ANALOGIE 60DM-SUSPENSIONS COLLOÏDALES 122

7.1.1. Calcul de la fraction d'empilement compact 123

7.1.2. Modélisation d'une suspension de sphères dures 124

7.2. "STRAIN HARDENING" ET CHANGEMENT DE STRUCTURATION 129

RERERENCES 131

1. Introduction

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques des systèmes dont le taux de greffage n'excède pas 40%. Comme nous l'avons souligné précédemment, il est en général impossible d'obtenir des systèmes à très fort taux de greffage pour lesquels la solubilité dans l'eau est maintenue. Dans le cas des SMAs hydrophobiquement modifiés, on peut atteindre des taux de greffage allant jusqu'à 60%, tout en conservant la solubilité. Les propriétés rhéologiques de ces polymères fortement greffés en solution sont étonnantes et c'est ce que nous développons dans ce chapitre.

Ce chapitre est divisé en plusieurs paragraphes : nous donnons d'abord les résultats concernant l'étude des solutions diluées de 60Dm, puis nous abordons la rhéologie des solutions plus concentrées avec l'étude en rhéologie dynamique (paragraphe 3) et l'étude du seuil d'écoulement (paragraphe 4). Nous étudions ensuite comment les propriétés rhéologiques peuvent être modulées grâce à des paramètres externes. Enfin, nous discutons les résultats obtenus avant de conclure.

2. Etude de solutions « diluées »

Nous étudions la viscosité de solutions « diluées » de 60Dm d'une part en donnant les rhéogrammes pour ces solutions, d'autre part en portant la viscosité spécifique du 60Dm en fonction de la concentration en polymère.

2.1. *Courbes d'écoulement*

Nous reportons sur la Figure 1 la variation de la viscosité η en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour des concentrations en polymère comprises entre $10 g.L^{-1}$ et $45 g.L^{-1}$.

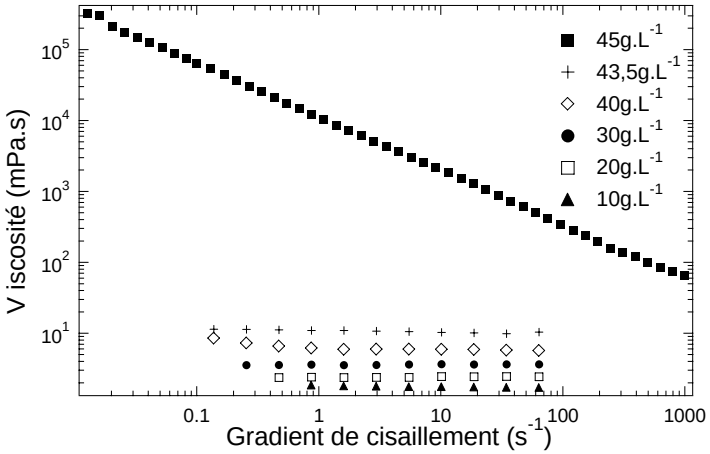


Figure 1 : courbes d'écoulement du 60Dm pour différentes concentrations en polymère.

Cette figure présente deux types de comportements :

- Pour des concentrations inférieures ou égales à 43,5g/L, la viscosité est constante sur toute la gamme de gradient de cisaillement explorée. Le comportement est newtonien. De plus, la viscosité augmente régulièrement avec la concentration. Les systèmes sont à l'équilibre et leur structure est peu modifiée par l'écoulement.
- Pour la concentration de 45 g/L, le comportement en écoulement est radicalement différent. La viscosité est augmentée de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celle qui correspond aux concentrations plus faibles. Par ailleurs, le plateau newtonien n'est plus accessible expérimentalement. La viscosité décroît fortement avec le gradient de cisaillement. Les rhéogrammes correspondant aux concentrations plus élevées que $45g.L^{-1}$ ne sont pas représentés sur cette figure car on voit apparaître une contrainte seuil et un caractère élastique. La donnée de la viscosité n'a plus alors de réelle signification. Nous reviendrons aux propriétés élastiques dans les paragraphes 3 et 4.

L'aspect le plus surprenant relève de la fenêtre de concentrations très étroite dans laquelle le comportement des solutions est radicalement modifié. En effet, la viscosité augmente de trois ordres de grandeur lorsque la concentration augmente seulement de 3%.

2.2. Variation de la viscosité à gradient nul avec la concentration

Pour les valeurs de concentration présentant un plateau newtonien, nous représentons la valeur de la viscosité spécifique $\eta_{spé}$ en fonction de la concentration en polymère. L'évolution de la viscosité spécifique du 60Dm est présentée Figure 2. Afin de comparer avec l'évolution

observée pour les autres systèmes, nous ajoutons sur cette figure les courbes correspondant aux viscosités du précurseur, du 20Dm et du 40Dm.

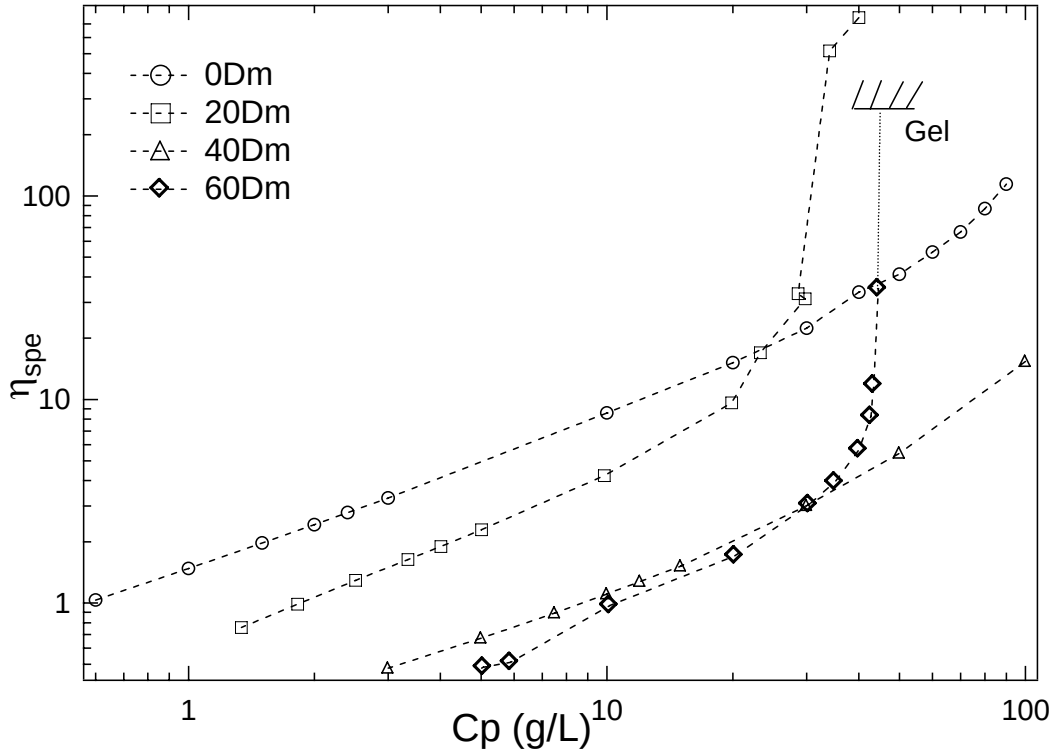


Figure 2 : Evolution de la viscosité spécifique de solutions de 0Dm et de 60Dm en fonction de la concentration en polymère à 25°C.

- Pour les concentrations les plus faibles, nous observons que l'ajout d'hydrophobes supplémentaires entraîne à nouveau une compaction, plus importante que pour l'homologue 40Dm. L'effet reste néanmoins moins prononcé dans le passage du 40Dm au 60Dm que dans le cas du passage du 20Dm au 40Dm. Cela peut se comprendre d'une part par la présence sur la chaîne d'un plus grand nombre de greffons hydrophobes, ce qui permet de former davantage d'associations intramoléculaires et d'autre part par le nombre moins important de charges, qui favorise une flexibilité plus importante des chaînes. Cela résulte d'une compétition entre le gain d'enthalpie qu'a la chaîne à rassembler ses greffons au sein de microdomaines intramoléculaires et la perte d'entropie due à la contrainte pour courber la chaîne. A nouveau, dans le cas des solutions diluées de 60Dm, la viscosité spécifique suit la même dépendance en concentration que celle du précurseur (et des autres polymères modifiés).

- Pour une concentration qui est du même ordre de grandeur que la concentration d'enchevêtrement C_e du précurseur, la viscosité augmente rapidement. En réalité, elle diverge. Cette augmentation brutale de viscosité peut se comprendre de plusieurs façons :

i) Comme dans le cas d'un polymère associatif classique, par une transformation de liaisons intramoléculaires en liaisons intermoléculaires lorsque la concentration augmente. Dans ce cas, la concentration pour laquelle la transition a lieu est d'autant plus grande que l'hydrophobie du système est élevée[1]. Cela correspond à l'évolution que nous observons lorsque l'on compare les systèmes d'hydrophobie croissante : 10Dm, 20Dm et 60Dm. Toutefois, les 10Dm et 20Dm exhibent des exposants de lois d'échelle pour la dépendance en concentration de la viscosité qui sont proches des exposants théoriques prévus. Le 60Dm quant à lui, voit sa viscosité diverger ; l'exposant α de la loi d'échelle $\eta \sim C_P^{\alpha}$ est donc infini. Comme nous le mentionnons dans le chapitre **Associatifs et polysavons**, les exposants attendus pour des polymères associatifs sont de ~9 au maximum. La transition est donc trop abrupte pour considérer qu'elle correspond à une transformation de liaisons intramoléculaires en liaisons intermoléculaires.

ii) Comme la viscosité varie selon : $\eta \sim G_0\tau$, une valeur infinie de viscosité implique soit un module infini, soit un temps de relaxation viscoélastique infini, ce qui signifierait un caractère permanent des nœuds de réticulation du système, comme dans le cas des gels chimiques. Il convient donc d'avoir une idée très précise du comportement dynamique grâce à des mesures rhéologiques, qui font l'objet du prochain paragraphe.

3. Propriétés rhéologiques en dynamique

3.1. Mise en évidence du régime linéaire

Le comportement linéaire est lié à l'aptitude du matériau à se déformer sans modifier sa structure microscopique. L'étude en régime de viscoélasticité linéaire peut être considérée comme une étude « au repos ». Pratiquement, c'est l'étude dans la zone des faibles déformations. Nous étudions les solutions dont la concentration est supérieure ou égale à 45g.L^{-1}.

L'échantillon est soumis à un déformation oscillante $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ de pulsation constante ω (6,28 rad.s^{-1}) et d'amplitude variable γ_0. La Figure 3 présente les modules G' et G" en fonction de l'amplitude de la déformation γ_0 pour différentes concentrations en polymère.

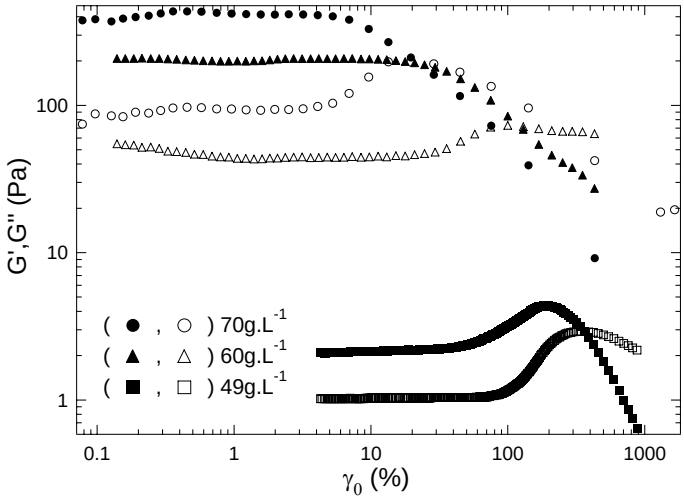


Figure 3 : Modules élastiques G' et visqueux G" en fonction de la déformation γ_0 à une fréquence de 1Hz pour différentes concentrations de 60Dm.

Pour de faibles amplitudes de déformation, les modules G' et G" sont constants. Cela correspond au domaine de viscoélasticité linéaire. A partir d'une certaine déformation, le module G" augmente avant de passer par un maximum puis diminue. Pour la concentration la plus faible, G' passe également par un maximum ce qui traduit un rhéoépaississement de la solution. Ce rhéoépaississement disparaît pour les concentrations plus élevées. Ce comportement est observé pour de nombreux polymères associatifs[2-5] ou dans des latex de polystyrène[6]. Dans le cas des polymères associatifs, ce rhéoépaississement est attribué à la transformation sous cisaillement de liaisons intramoléculaires en liaisons intermoléculaires. Pour les latex de polystyrène, le rhéoépaississement peut être interprété comme une réponse élastique non linéaire du squelette rigide du gel à une déformation élongationnelle.

Nous reportons sur la Figure 4 les valeurs de la déformation critique γ_{crit}, qui correspond au maximum de G" en fonction de la concentration en 60Dm. Cette déformation peut être considérée comme la déformation critique qui entraîne la déstructuration macroscopique du gel.

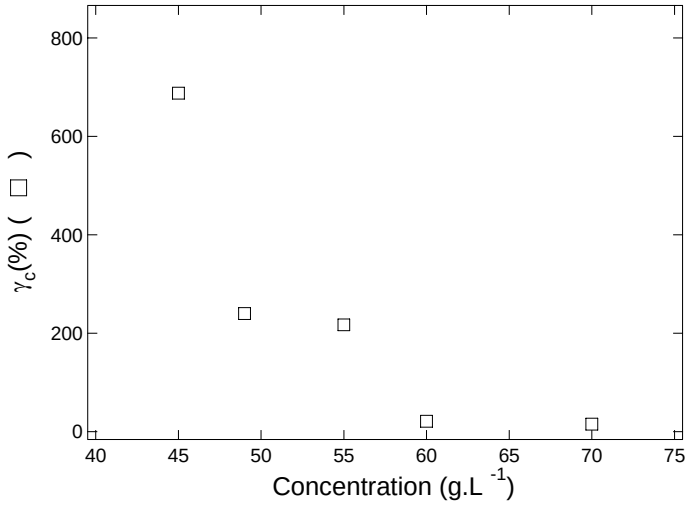


Figure 4 : Déformation critique en fonction de la concentration en polymère.

La déformation critique chute de façon dramatique lorsque la concentration augmente. Nous formons des systèmes de plus en plus élastiques (car le module élastique augmente) mais de plus en plus fragiles.

3.2. Modules en fonction de la fréquence

3.2.1. Protocole de mesure

Les propriétés en rhéologie linéaire sont déterminées par un balayage en fréquence à une déformation donnée. Les expériences sont reproductibles d'un prélèvement à l'autre et d'un échantillon à l'autre. Nous avons veillé à la bonne solubilisation du polymère en prenant un échantillon âgé d'un mois et à la thermostatation systématique de l'échantillon pendant 5 minutes dans l'entrefer. L'amplitude de la déformation (de la contrainte) à laquelle nous réalisons le balayage en fréquence doit être située dans le domaine linéaire, c'est-à-dire dans le domaine où les modules ne dépendent pas de la déformation (ou de la contrainte) appliquée. Pratiquement, nous réalisons toujours un balayage en déformation (en contrainte) à une fréquence de 1Hz pour déterminer la zone de réponse viscoélastique. Le balayage en fréquence est ensuite réalisé à une déformation correspondant au plateau de viscoélasticité linéaire.

3.2.2. Résultats

Nous étudions le comportement des solutions de 60Dm en fonction de la fréquence de sollicitation. La Figure 5 présente les modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence pour deux concentrations qui donnent les deux comportements limites : 45g.L^{-1} et 70g.L^{-1}.

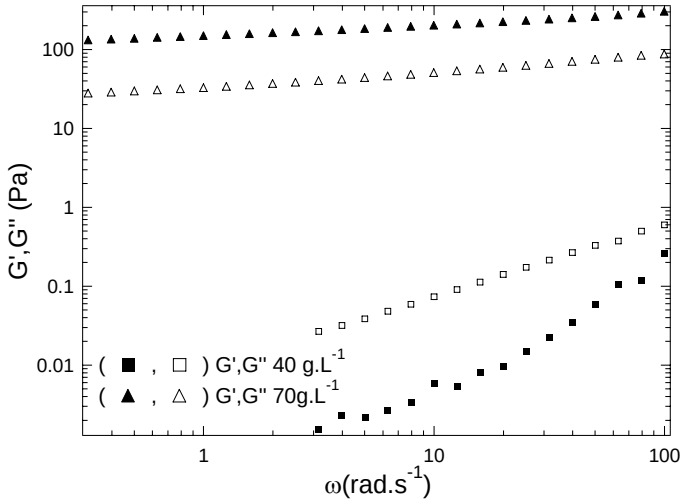


Figure 5 : Module élastique et module visqueux en fonction de la fréquence pour le 60Dm à 40g.L^{-1} et à 70g.L^{-1}.

Les deux comportements sont très différents :

- à 40g.L^{-1} on mesure un comportement de type liquide avec des modules élastiques et visqueux variant respectivement comme ω^2 et ω^1. Cette observation est cohérente avec les mesures en milieu dilué (2) pour lesquelles on est capable de mesurer une viscosité à 40g.L^{-1}.
- à 70g.L^{-1}, le comportement mesuré est typique d'un gel avec un module élastique quasiment plat sur la gamme de fréquence étudiée.

Entre ces deux concentrations limites, nous regardons l'influence de la concentration sur l'évolution des modules élastique et visqueux. Les résultats sont respectivement donnés en Figure 6 et Figure 7.

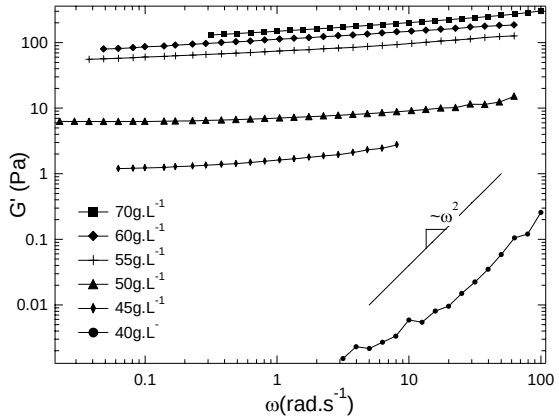


Figure 6 : Evolution du module élastique G' avec la fréquence sous une contrainte inférieure à la contrainte seuil pour différentes concentrations de 60Dm.

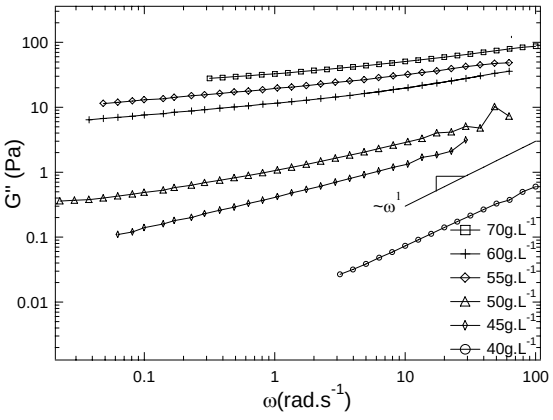


Figure 7 : Evolution du module visqueux G" avec la fréquence sous une contrainte inférieure à la contrainte seuil pour différentes concentrations de 60Dm.

Excepté pour la concentration de 40g.L^{-1} pour laquelle le comportement est de type liquide, le polymère a un comportement type gel : le module élastique est supérieur au module visqueux pour toutes les concentrations ; de plus, il est pratiquement indépendant de la fréquence de sollicitation. Nous n'observons pas de temps de relaxation sur la gamme de fréquence étudiée. La divergence de viscosité observée au paragraphe 2.2 peut être alors attribuée à un temps de relaxation infini, ou du moins beaucoup plus grand que le plus grand temps accessible par l'expérience, ce qui implique une topologie inhabituelle du réseau formé par le polymère.

Nous portons sur la Figure 8 les variations de la viscosité spécifique et du module élastique à 1Hz en fonction de la concentration en polymère.

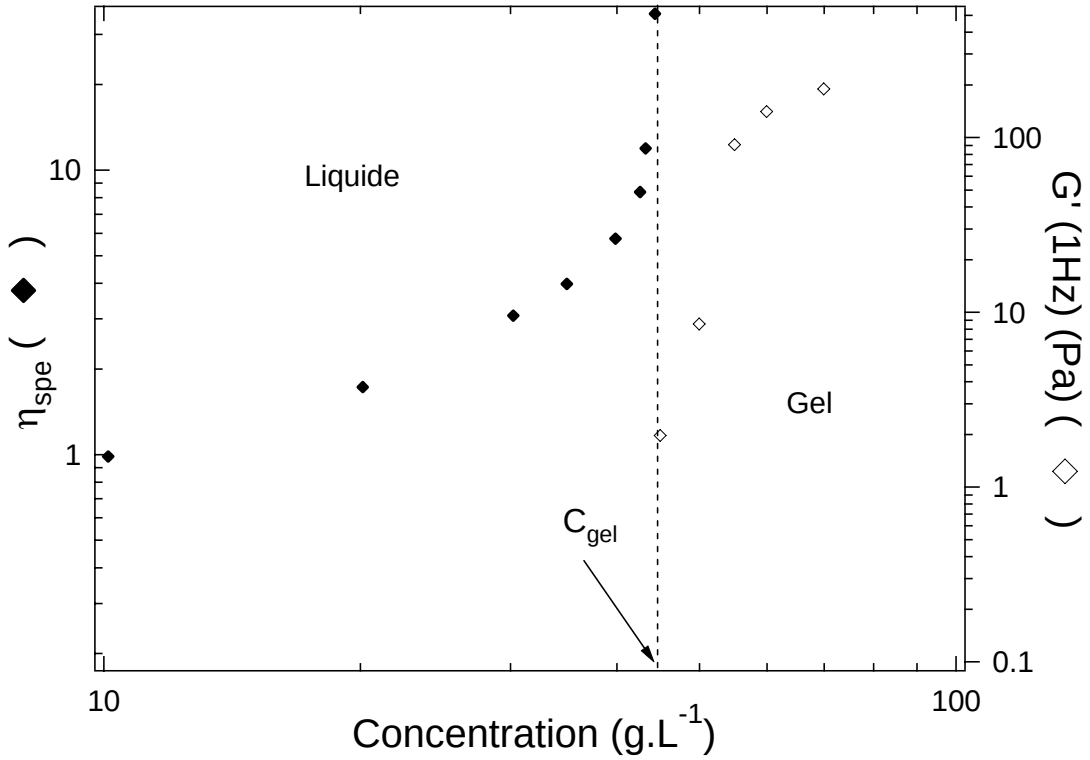


Figure 8 : Evolution de la viscosité spécifique (à gauche) et du module G'(1Hz) (à droite) en fonction de la concentration en polymère pour le 60Dm. La ligne en pointillés sépare les domaines liquide et gel.

La divergence de viscosité est concomitante avec l'apparition des propriétés élastiques. En effet, c'est au moment de l'augmentation de viscosité et pour une concentration que nous appelons C_{gel} par analogie aux gels chimiques (C_{gel}~45g.L^{-1}) que l'on voit apparaître un module élastique. Ce dernier augmente brusquement au moment de la transition puis semble tendre vers une valeur plateau. Là encore, comme dans les gels chimiques, nous avons des valeurs finies de module élastique.

Afin de comparer le comportement du 60Dm avec celui des 10Dm et 20Dm, nous superposons sur la Figure 9 les valeurs de G' obtenues pour le 60Dm à 1Hz avec les valeurs de

G_0 obtenues pour les 10Dm et 20Dm. Excepté pour la concentration de 40g.L^{-1} pour laquelle le 60Dm est liquide, nous pouvons considérer que les valeurs de G' reflètent une valeur plateau car le module élastique est pratiquement constant sur toute la gamme de fréquence étudiée.

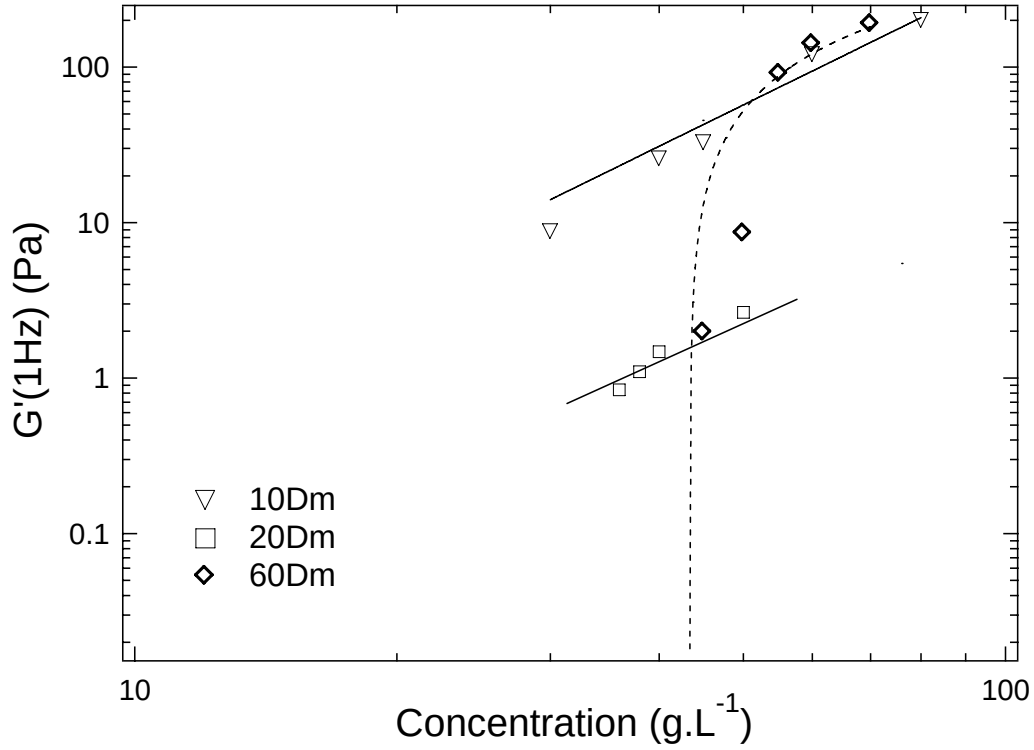


Figure 9 : Evolution du module G'(1Hz) en fonction de la concentration en polymère pour les 10Dm, 20Dm et 60Dm.

Le comportement du 60Dm diffère totalement de celui des 10Dm et 20Dm pour lesquels nous observons une variation du G_0 en loi de puissance. Les valeurs vers lesquelles tend le G_0 à forte concentration sont du même ordre de grandeur que celle du 10Dm où les nœuds du réseau sont intermoléculaires. Néanmoins, la topologie du réseau 60Dm n'est absolument pas équivalente car la dynamique est singulièrement ralentie.

4. Mesures de seuil

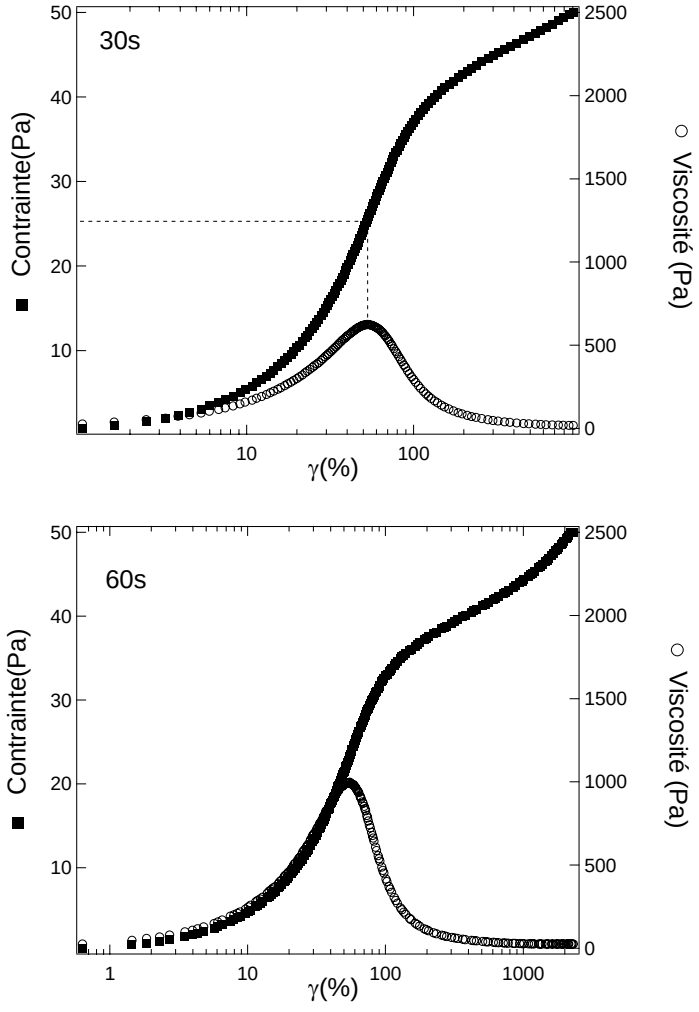
Le paragraphe précédent montre la variation brusque du comportement dynamique des solutions de 60Dm lorsque la concentration augmente. Parallèlement à ce changement, une contrainte seuil apparaît dans le domaine gel. Dans ce domaine, les échantillons de 60Dm évoluent dans le temps. De plus, la valeur d'une contrainte seuil dépend du protocole de mesure utilisé. Il est donc plus prudent mesurer des contraintes seuil par différentes méthodes afin de pouvoir comparer l'ordre de grandeur des valeurs obtenues.

4.1. Mesures par rampe de contrainte.

4.1.1. Protocole de mesure

Une première méthode pour déterminer la valeur de la contrainte seuil d'un échantillon est d'appliquer une rampe de contrainte jusqu'à une valeur maximale choisie. Dans notre cas la contrainte est incrémentée de façon linéaire et le temps de montée est rapide (2 minutes au maximum).

Afin de connaître la sensibilité de la mesure à la durée de l'expérience, le système 60Dm 55g.L^{1} a été étudié avec des temps de montée de 30s, 60s et 120s. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 10.



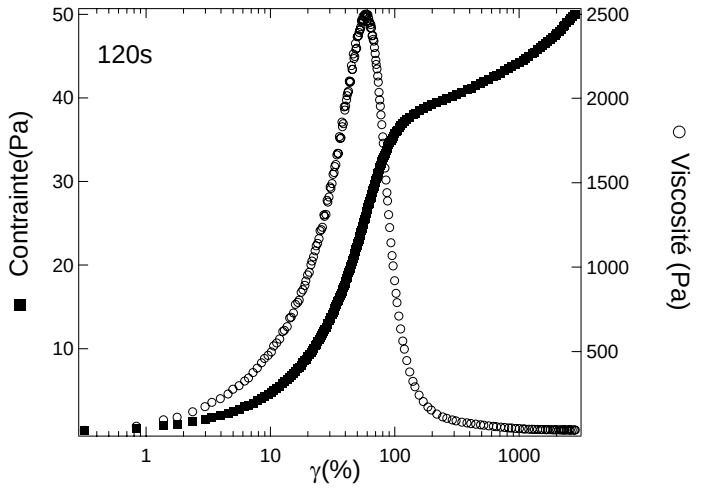


Figure 10 : Influence du temps de montée sur la détermination du seuil d'écoulement pour un échantillon de 60Dm concentré à 55g.L^{-1}. De haut en bas, les temps de montée sont respectivement de 30s, 60s et 120s.

Nous observons, quel que soit le temps de montée, un maximum de viscosité pour une contrainte dont la valeur varie entre 23 et 26Pa selon la durée de l'expérience. Cela permet de mettre en évidence l'existence d'un seuil d'écoulement, la valeur de la contrainte seuil (σ_y) étant la contrainte associée au maximum de viscosité. Les valeurs de contrainte seuil mesurées par cette méthode sont peu dépendantes du temps de montée avec une incertitude que nous pouvons estimer de l'ordre de 10%.

Dans la suite des expériences, nous prenons un temps de montée de 120s, expérience pour laquelle le maximum de viscosité est le plus prononcé.

4.1.2. Résultats

Des rampes en contrainte sont réalisées pour des concentrations variant entre 42g.L^{-1} et 70g.L^{1}. Toutes les courbes contrainte en fonction de la déformation ont la même allure que celles qui sont présentées sur la Figure 10. Les valeurs des contraintes seuil mesurées par cette méthode sont représentées sur la Figure 11 en fonction de la concentration.

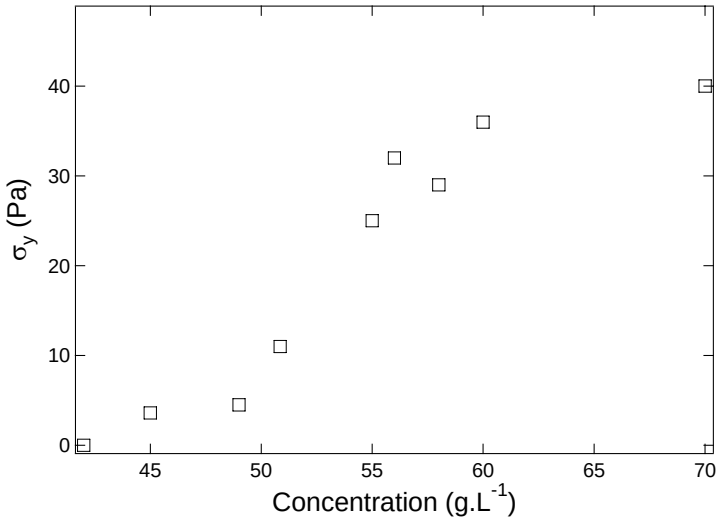


Figure 11 : Valeurs de contrainte seuil en fonction de la concentration pour le 60Dm.

La valeur de la concentration pour laquelle une contrainte seuil apparaît correspond à C_{gel}. La courbe décrit ensuite une augmentation brutale de la contrainte seuil lorsque la concentration en polymère augmente. Les valeurs de contrainte seuil semblent ensuite croître moins rapidement pour atteindre de la même manière que le module élastique une valeur plateau.

4.2. Mesures en rhéologie dynamique

Les mesures en rhéologie dynamique de l'amplitude de la déformation en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée sont une autre méthode pour déterminer une valeur de seuil d'écoulement.

La Figure 12 représente l'allure typique des variations des modules G' et G" et de la déformation mesurée en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée à une fréquence égale à 1Hz. Cette courbe est obtenue pour un échantillon de 60Dm concentré à 49g.L^{-1}. Toutes les concentrations conduisent au même type de résultats.

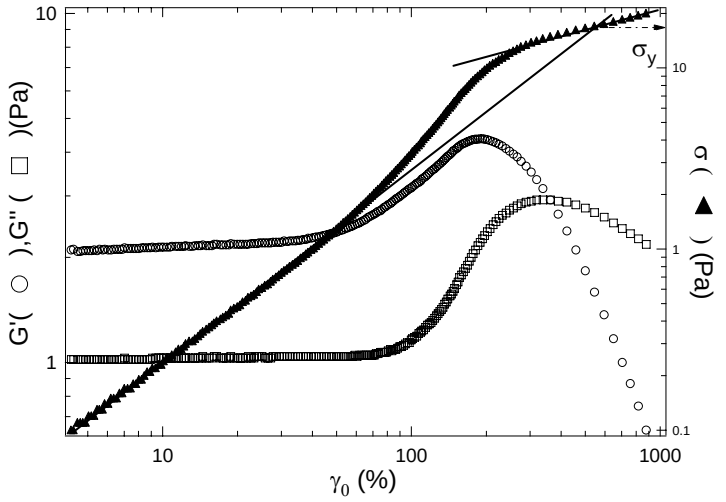


Figure 12 : Variations de l'amplitude de la contrainte appliquée σ et des modules G' et G" en fonction de l'amplitude de la déformation mesurée pour un échantillon de 60Dm concentré à 49g.L^{-1}. La fréquence de sollicitation est égale à 1Hz.

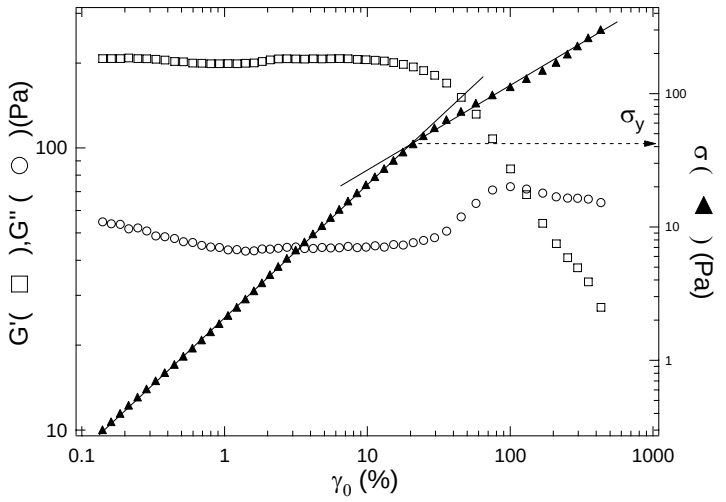


Figure 13 : Variation de l'amplitude de la contrainte appliquée σ et des modules G' et G" en fonction de l'amplitude de la déformation mesurée pour un échantillon de 60Dm concentré à 60g.L^{-1}. La fréquence de sollicitation est égale à 1Hz.

Aux faibles déformations et faibles contraintes, l'amplitude de la contrainte varie linéairement avec l'amplitude de la déformation. Le comportement de l'échantillon est proche de celui d'un solide élastique. Dans la limite opposée des grandes valeurs d'amplitude de contrainte, la relation entre la déformation et la contrainte n'est plus linéaire et peut se décrire de manière phénoménologique par une loi de puissance avec un exposant inférieur à 1. L'échantillon est alors déstructuré et son comportement proche de celui d'un liquide.

Le seuil d'écoulement peut être défini comme la valeur de la contrainte pour laquelle l'échantillon passe d'un comportement de solide élastique à un comportement liquide. La valeur de cette contrainte seuil est notée σ_y sur les Figure 12 et Figure 13. Dans ces deux cas précis, σ_y

peuvent respectivement être estimées à 17Pa et 41Pa. Davantage de résultats sont présentés dans le paragraphe 4.4.

4.3. Détermination du comportement mécanique par des mesures de fluage

Les mesures de fluage constituent une méthode efficace pour déterminer la contrainte seuil d'un échantillon.

4.3.1. Protocole de mesure

Une mesure de fluage consiste à appliquer à l'échantillon une contrainte donnée pendant un temps donné et à regarder l'évolution de la complaisance $J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma}$ en fonction du temps. Pour déterminer une contrainte seuil, il suffit d'appliquer des contraintes successives de valeur croissante. Comme l'échantillon est sensible à ce qu'il a subi précédemment, nous chargeons dans l'entrefer un nouvel échantillon avant d'appliquer une nouvelle valeur de contrainte.

4.3.2. Résultats

La Figure 14 présente l'allure typique de courbes de fluage dans le cas d'une solution de 60Dm concentrée à 50g.L^{-1}.

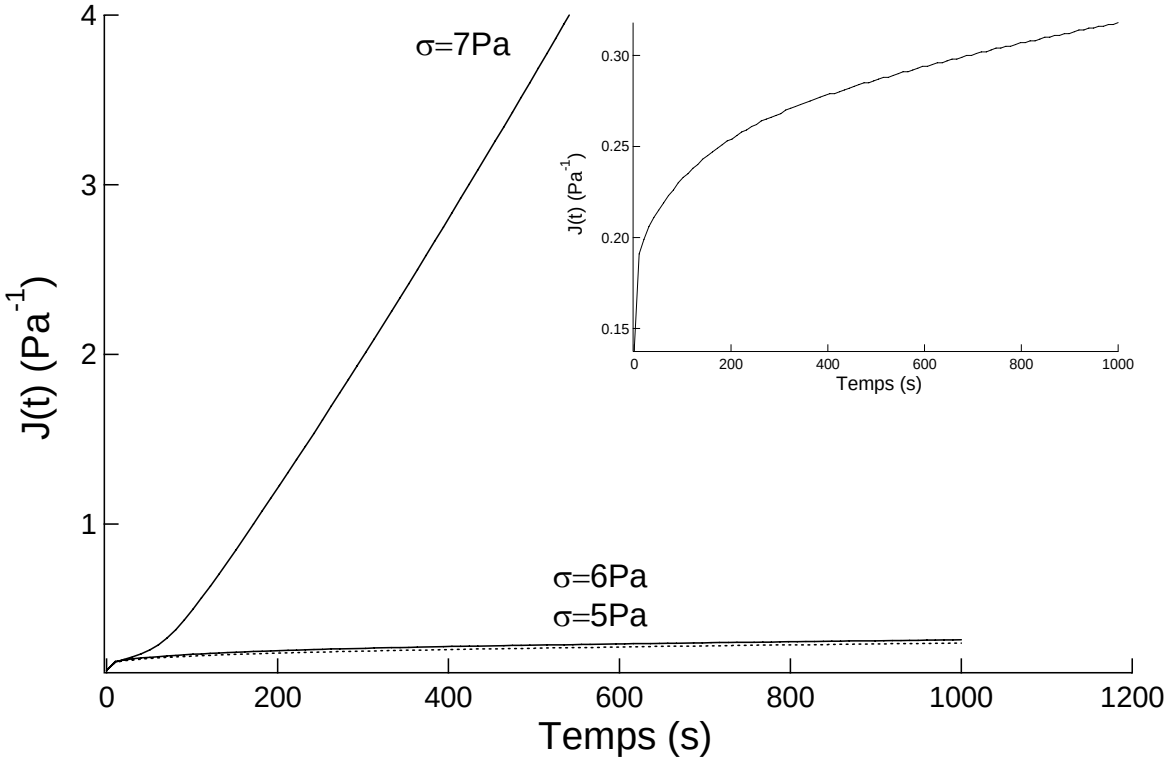


Figure 14 : Variation de la réponse en déformation normalisée par la contrainte de sollicitation en fonction du temps pour un échantillon de 60Dm concentré à 50g.L^{-1}. De bas en haut, la contrainte vaut 5Pa, 6Pa et 7Pa. En encart, variation de la réponse en déformation normalisée à la contrainte de sollicitation en fonction du temps pour une contrainte de 6Pa.

Tant que la valeur de la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil, la complaisance croît lentement avec le temps sans jamais atteindre de valeur plateau (Figure 14, encart). Lorsque la contrainte appliquée est égale ou supérieure à la contrainte seuil, la complaisance augmente linéairement avec le temps.

Le Tableau 1 récapitule les valeurs de contrainte seuil obtenues par fluage.

Concentration (g.L^{-1})	Contrainte seuil (Pa)
49	7
55	19
60	35
70	48

Tableau 1 : Valeurs de contraintes seuil mesurées par fluage pour le 60Dm.

Lorsque la concentration en polymère augmente, la valeur de la contrainte seuil augmente également.

4.4. Comparaison des valeurs de seuil obtenues par les différentes méthodes

La Figure 15 récapitule les valeurs de contrainte seuil obtenues par les trois méthodes utilisées dans ce travail en fonction de la concentration en polymère.

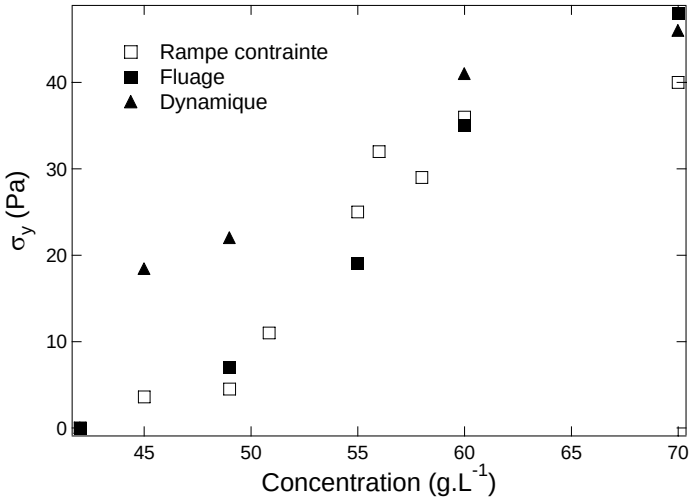


Figure 15 : Valeurs de contrainte seuil obtenues par rampe de contrainte, par fluage et par rhéologie en dynamique en fonction de la concentration en polymère pour le 60Dm.

Nous observons un très bon accord entre les trois méthodes, excepté pour les faibles valeurs de contraintes seuil, pour lesquelles la valeur obtenue par rhéologie dynamique est systématiquement plus grande que celles obtenues par les deux autres méthodes. Nous pouvons attribuer cet écart à la présence d'un « strain hardening » qui perturbe la détermination de la mesure de seuil en dynamique. Les mesures à plus forte concentration confortent cette hypothèse : quand il n'y a plus de rhéoépaississement, les mesures de seuil obtenues par les trois méthodes sont en très bon accord.

Conclusion intermédiaire :

Les solutions de 60Dm présentent une divergence de viscosité lorsque l'on augmente la concentration en polymère. Cette divergence brutale est concomitante avec l'apparition de propriétés élastiques. Au dessus de la concentration de transition sol-gel, la dynamique des systèmes est celle de gels, c'est-à-dire que l'on n'observe pas de temps de relaxation et un module indépendant de la fréquence. Ce comportement diffère totalement de celui des polymères associatifs classiques pour lesquels les solutions sont des fluides viscoélastiques. Dans la zone « gel », les systèmes possèdent une contrainte seuil que nous sommes capables de mesurer de plusieurs manières. Nous avons réussi à obtenir un seuil d'écoulement avec des polymères amphiphiles très hydrophobes anioniques, ce qui est l'objectif principal de ce travail. Cette

propriété est assez inhabituelle avec les solutions de polymères amphiphiles et nous tenterons d'expliciter dans le paragraphe 7 l'influence de la structuration locale sur le seuil d'écoulement. Finalement, la valeur de ce seuil est modulable avec des paramètres externes comme précisé dans le paragraphe suivant.

5. *Influence de paramètres externes sur les propriétés rhéologiques*

Comme nous le mentionnons au paragraphe 3.2.1, il convient de prendre certaines précautions afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. Nous évoquons notamment le temps de solubilisation qui doit être suffisant pour permettre une bonne homogénéité de l'échantillon ou la concentration en polymère dont une très faible variation aboutit à des variations de viscosité très importantes. Il faut également veiller à contrôler le taux de neutralisation identique d'un échantillon à l'autre, la force ionique ainsi que la température de travail. Dans ce paragraphe, nous donnons des résultats qui concernent l'influence de ces paramètres sur la rhéologie et qui permettent d'une part de comprendre pourquoi l'obtention de la reproductibilité est délicate et d'appréhender d'autre part la structuration du système plus clairement.

5.1. Influence du taux de neutralisation

L'influence du taux de neutralisation est étudiée pour un échantillon de 60Dm à 50g.L^{-1}.

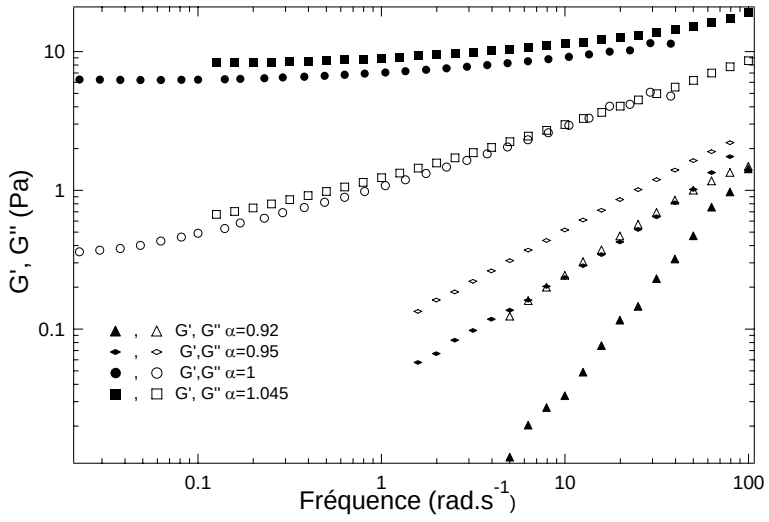


Figure 16 : Evolution des modules élastiques et visqueux pour un échantillon de 60Dm concentré à 50g.L^{-1} à différents taux de neutralisation.

La Figure 16 présente les variations des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence pour différents taux de neutralisation. Le comportement observé est celui d'un liquide

pour les taux de neutralisation de 0.92 e 0.95. Pour les taux de neutralisation de 1 et 1.045, le comportement est de type gel avec un module qui ne varie pratiquement pas avec la fréquence.

Là encore, nous assistons donc à une transition sol-gel, mais cette dernière est provoquée par l'augmentation du taux de neutralisation. En effet, l'augmentation du taux de neutralisation entraîne l'apparition de davantage de charges sur le squelette, ce qui a pour conséquence d'accroître la répulsion électrostatique entre les monomères. Les objets formés par les chaînes de polymère auront donc tendance à voir leur rayon hydrodynamique et leur volume augmenter. Ainsi, en nous plaçant à une concentration donnée, nous pouvons nous situer d'un côté ou de l'autre de la transition sol-gel en jouant uniquement sur la valeur du taux de neutralisation.

Ce résultat permet de comprendre pourquoi il est difficile d'obtenir des mesures reproductibles, notamment si on ne contrôle pas avec exactitude la molarité de la soude utilisée.

Nous notons que pour $\alpha>1$ l'ajout de soude ne modifie plus le nombre de charges sur le squelette de la chaîne. Il peut être simplement considéré comme une augmentation de la force ionique au même titre que l'ajout de sel. Nous mettrons donc en parallèle l'effet d'ajout de soude pour $\alpha>1$ et l'effet d'ajout de sel que nous décrivons au paragraphe 5.3.

5.2. Influence de la température

Nous rappelons que la mise en solution des échantillons comprend une étape de chauffage à 60°C. Nous remarquons sur certains échantillons dont la concentration est proche de C_{gel} l'apparition d'un thermoépaississement. Cet effet est totalement inattendu car il est en général observé sur des systèmes possédant des greffons non solubles dans l'eau au-delà d'une certaine température appelée Lower Critical Solution Temperature (LCST) qui s'assemblent en microdomaines hydrophobes et forment un réseau tridimensionnel. Ce n'est absolument pas le cas pour le 60Dm qui ne possède pas de greffons à LCST. Cet effet de thermoépaississement est illustré sur la Figure 17 pour un échantillon de 60Dm concentré à $42 g.L^{-1}$ pour lequel nous voyons que l'échantillon est liquide à température ambiante et gel à 60°C.

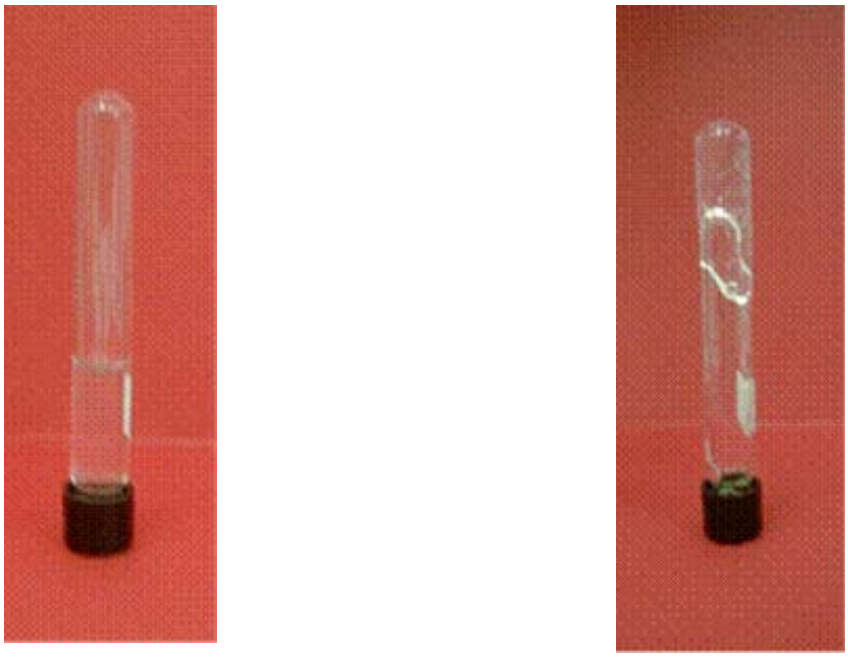


Figure 17 : Photos représentant un échantillon de 60Dm concentré à 42g.L^{-1} à température ambiante à gauche et à 60°C à droite.

5.2.1. Protocole de mesure

Le dispositif utilisé pour réaliser les mesures en température est celui qui est décrit dans l'annexe **Rhéologie**. La présence de l'huile permet de s'assurer de l'absence de séchage. Le protocole type est un balayage en température de 20°C à 60°C en 1200s, ce qui correspond à une vitesse de chauffe de 2°C par minute.

Le balayage en température est réalisé à 1Hz à une contrainte donnée qui dépend de l'échantillon et qui, si l'échantillon est gel à température ambiante est telle que l'on se situe dans le domaine linéaire de viscoélasticité.

Nous réalisons des rampes en température à différentes vitesses de chauffe. Les résultats obtenus sont indépendants de cette vitesse de chauffe ce qui nous autorise à considérer que nous sommes dans un état de pseudo-équilibre.

5.2.2. Résultats

Sur la Figure 18, sont représentés les modules élastiques et visqueux ainsi que la viscosité complexe du 60Dm concentré à 50g.L^{-1} en fonction de la température.

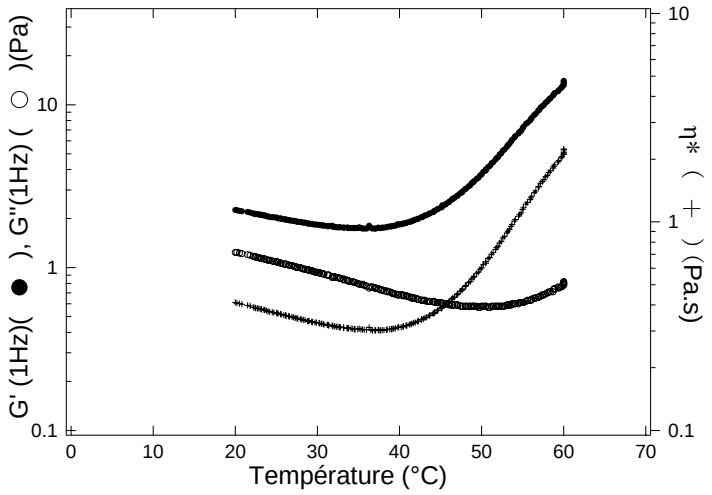


Figure 18 : Evolution des modules élastiques et visqueux et de la viscosité complexe en fonction de la température pour un échantillon de 60Dm à 50g.L^{-1}.

Le module élastique G' commence par diminuer avec la température, atteint un minimum pour 35.5°C puis augmente jusqu'à 60°C. Le module visqueux G" diminue jusqu'à 50°C puis augmente légèrement à partir de cette température. La viscosité complexe suit quant à elle la même évolution que le module élastique. Nous choisissons de représenter par la suite uniquement le module élastique.

Nous étudions le thermoépaississement de solutions dont la concentration est comprise entre 42g.L^{-1} et 60g.L^{-1}.

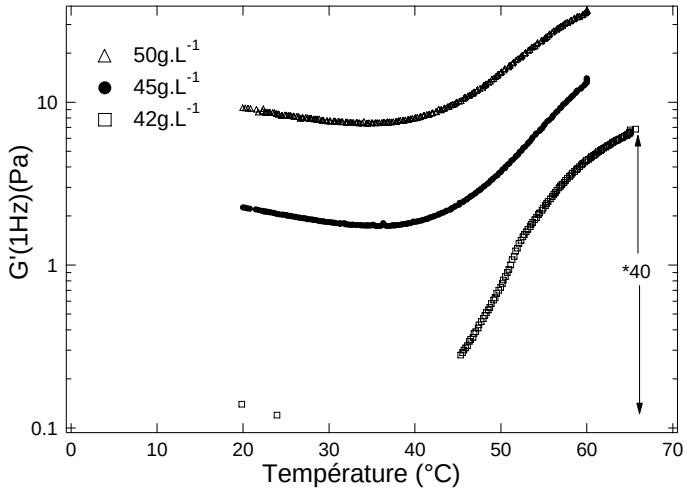


Figure 19 : Evolution du module élastique avec la température pour différentes concentrations de 60Dm.

Sur la Figure 19 , nous visualisons l'évolution du module G' en fonction de la température pour différentes concentrations en polymère. Deux cas sont à distinguer :

i) L'échantillon est déjà un gel à température ambiante. C'est le cas des échantillons concentrés à 45g.L^{-1} et 50g.L^{-1} pour lesquels le module élastique varie d'un facteur 5 à un facteur 3. L'amplitude de ce thermoépaississement est d'autant plus importante que la concentration est faible. Le minimum du module élastique ne semble pas être dépendant de la concentration en polymère.

ii) L'échantillon à 42g.L^{-1} est liquide à température ambiante. Le rhéomètre sur lesquelles sont effectuées les expériences ne permet pas de mesurer des modules aussi faibles. Pour obtenir les points à température ambiante, nous utilisons le rhéomètre RFSII à déformation imposée qui permet d'obtenir une valeur de module. Dans ce cas, l'amplitude du thermoépaississement est beaucoup plus importante que lorsque l'échantillon est déjà gel. Pour l'échantillon concentré à 42g.L^{-1}, l'amplitude est d'un facteur 40.

Dans les deux cas, l'élévation de la température entraîne une augmentation du caractère élastique. Nous reviendrons dans le paragraphe 7 sur les hypothèses permettant d'expliquer cette augmentation.

Lors du balayage retour, dans les mêmes conditions que le balayage aller, le module élastique ne relaxe pas. Ceci est inhabituel pour les systèmes présentant un thermoépaississement[7-10]. En effet, il est souvent observé, un retour identique à l'aller ou, au plus avec une légère hystérèse. Toutefois, le caractère de ce thermoépaississement n'est pas irréversible puisque le module élastique mesuré après avoir laissé l'échantillon dans l'entrefer pendant 24H est identique à celui qui est mesuré initialement.

5.3. Influence de la concentration en sel

Nous envisageons également l'influence du sel sur les propriétés rhéologiques d'échantillons de 60Dm.

Sur des échantillons déjà gels dans l'eau pure, le seuil semble être augmenté avec l'ajout de sel. La limpidité parfaite des échantillons est conservée jusqu'à une concentration de 25mM en sel. Au-delà, les systèmes sont des gels turbides et monophasiques. Pour des concentrations en sel plus élevées (>200mM), les échantillons sont biphasiques.

Nous réalisons les mesures jusqu'à une concentration en sel de 25mM, concentration jusqu'à laquelle le système reste parfaitement limpide.

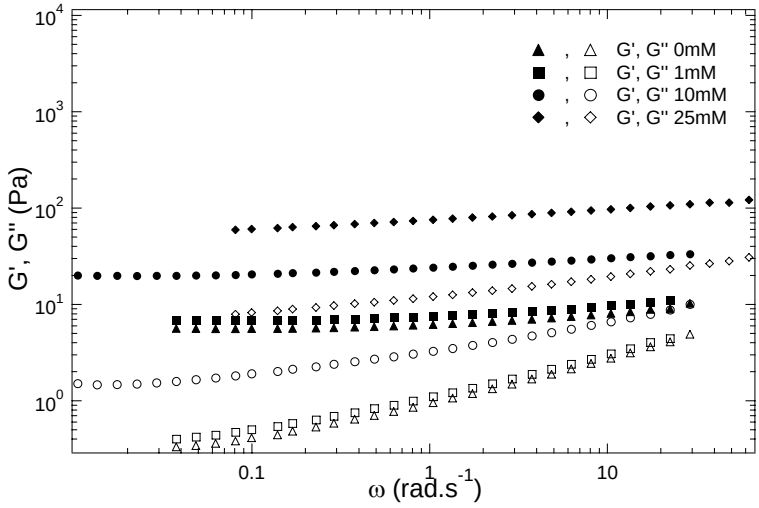


Figure 20 : Modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence pour un 60Dm concentré à 50g.L^{-1} à différentes concentrations en sel

Sur la Figure 20 sont reportées les évolutions des modules G' et G" en fonction de la fréquence pour un échantillon de 60Dm concentré à 50g.L^{-1}. L'ajout de sel provoque l'augmentation des modules élastiques et visqueux. Les courbes conservent la même dépendance en fréquence. Cette augmentation du module avec la concentration en sel est qualitativement assimilable à celle qui est observée lors de l'ajout de soude pour des taux de neutralisation supérieurs à 1. D'un point de vue quantitatif, lorsque α vaut 1,045, cela correspond à un excès de force ionique de 8mM. Le module élastique de l'échantillon 60Dm à 50g.L^{-1} avec α valant 1,045 est compris entre les modules élastiques des échantillons de 60Dm concentrés à 50g.L^{-1} à des salinités de 1mM et de 10mM. Ces résultats nous confortent dans l'hypothèse que l'effet observé pour $\alpha>1$ est bien un effet de force ionique. Cette augmentation des modules s'accompagne, comme le montre la Figure 21 d'une augmentation de la valeur de la contrainte seuil.

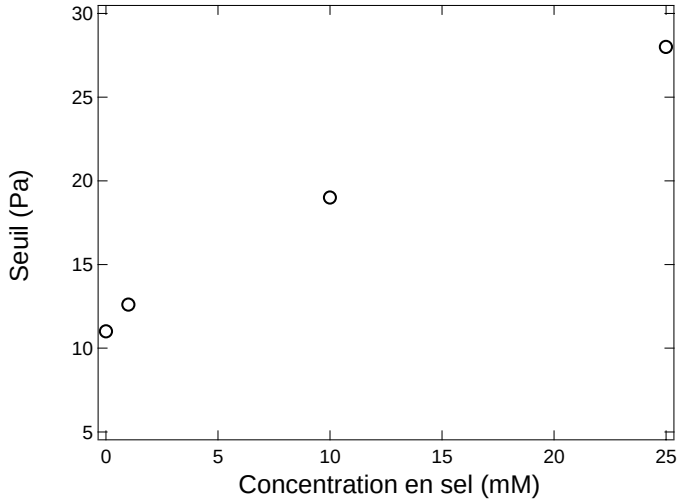


Figure 21 : Valeur de la contrainte seuil déterminée par rampe de contrainte en fonction de la concentration en sel NaCl pour un échantillon de 60Dm concentré à 50g.L$^{-1.}$

L'ajout de sel modifie également le comportement en température des échantillons. Les mesures sont réalisées suivant le protocole décrit au paragraphe 5.2.1.

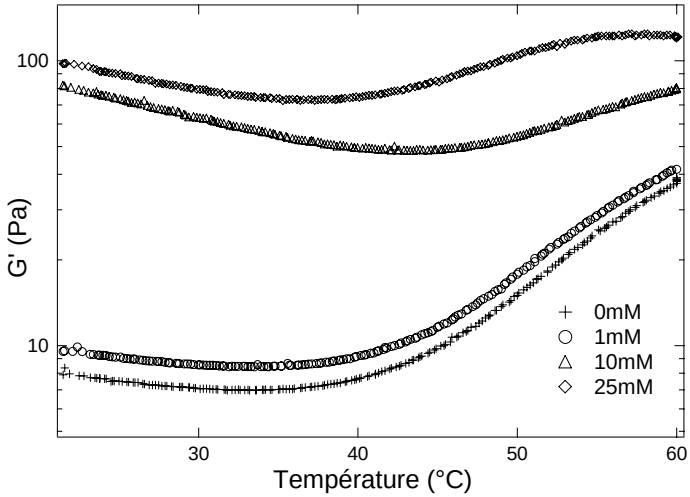


Figure 22 : Module élastique en fonction de la température à différentes concentrations en sel pour un échantillon de 60Dm concentré à 50g.L^{-1}.

La Figure 22 présente les modules élastiques en fonction de la température pour un échantillon de 60Dm 50g.L^{-1} à différentes concentrations en sel. Pour une concentration en sel de 1mM, nous n'observons pas de changement par rapport à la courbe obtenue dans l'eau pure. En revanche, pour les concentrations de 10mM et 25mM, l'allure de la courbe est modifiée : nous retrouvons le résultat obtenu avec les mesures en fréquences, à savoir que le module élastique à température ambiante est considérablement augmenté par rapport à celui qui est obtenu dans l'eau pure. Par ailleurs, l'amplitude du thermoépaississement diminue. L'ajout de sel a les mêmes répercussions sur la rhéologie qu'une augmentation de concentration, c'est-à-dire une

augmentation de fraction volumique apparente des objets formés en solution par les chaînes de polymère.

6. Conclusion sur les expériences de rhéologie

Nous montrons que nous sommes capables de synthétiser des polymères qui présentent un seuil d'écoulement en solution dans l'eau, via une chimie simple. Moyennant beaucoup de précautions, les mesures sont reproductibles. La valeur du seuil évolue avec la concentration et peut être modulée par l'ajout de sel, le degré de neutralisation et la température. Il apparaît que le système ne se comporte pas comme un polymère associatif classique. En ce sens, sa structuration qui a fait l'objet du chapitre II semble être responsable de ses propriétés. En solution, le 60Dm se structure en objets compacts possédant une interface franche avec le solvant et dont la loi de dilution est proche de ce qu'on attend pour une suspension d'objets colloïdaux. A l'échelle macroscopique, il existe également de fortes similitudes entre les propriétés rhéologiques du 60Dm et le comportement de suspensions colloïdales concentrées. Dans le paragraphe suivant, nous discutons de la pertinence de cette analogie.

7. Discussion

Comme nous le soulignons ci-dessus, il existe, du point de vue expérimental, des similitudes entre le comportement du 60Dm et celui de suspensions colloïdales. La discussion portera sur la pertinence de cette analogie. Nous commencerons par situer les différences de comportement entre le 60Dm et les systèmes moins greffés dont l'étude a été menée dans le chapitre **Associatifs et polysavons**. Nous attacherons une attention particulière à l'influence de la structuration du système lorsqu'on le concentre.

7.1. Pertinence de l'analogie 60Dm-suspensions colloïdales

Le comportement observé pour les 10Dm et 20Dm a fait l'objet du chapitre : **Associatifs et polysavons** et est celui qui est classiquement observé dans les systèmes de polyélectrolytes modifiés avec des greffons hydrophobes. L'augmentation de la concentration, comprise comme une transformation de liaisons intramoléculaires en liaisons intermoléculaires, provoque l'augmentation de la viscosité et l'apparition concomitante de propriétés viscoélastiques dues à la formation de nœuds de réticulation intermoléculaires. De plus, le ralentissement de la dynamique provoqué par l'augmentation de la concentration peut être modélisé par un mécanisme de reptation collante proposé par Leibler et Rubinstein.

Pour le 60Dm, le comportement est radicalement différent : l'augmentation de la concentration provoque une transition sol-gel, c'est-à-dire une divergence de la viscosité, l'apparition de propriétés élastiques et l'absence sur la gamme de fréquence observée de temps terminal de relaxation. Le mécanisme d'agrégation / structuration du 60Dm avec la concentration n'est en conséquence pas équivalent à celui d'un polyélectrolyte modifié hydrophobiquement. La transition sol/gel qui apparaît s'apparente davantage à ce qui est attendu pour un gel chimique ou pour une suspension colloïdale concentrée. La dynamique des polymères dans le domaine gel n'est plus dirigée par le temps de vie des greffons au sein d'un microdomaine hydrophobe ni par d'éventuelles reptations collantes de chaînes cherchant à se désengager du réseau, mais est directement liée au caractère colloïdal des objets. En ce sens, une telle topologie des agrégats a été validée par les mesures structurales présentées au chapitre **Structuration des solutions**. La divergence de la viscosité peut donc s'expliquer par le fait que l'on ait atteint la fraction d'empilement compact des objets Φ_{gel}, qui vaut 0,58[11] pour une suspension désordonnée de sphères dures. En effet, Pusey et van Megen ont observé l'apparition d'une phase verre amorphe au-dessus de cette fraction volumique alors que ce qui est prévu théoriquement est l'apparition d'une seule phase de type cristal au-delà d'une fraction volumique qui vaut 0,64.

7.1.1. Calcul de la fraction d'empilement compact

Une première approche qui nous permettrait de valider cette notion de suspension de sphères dures est d'établir une relation entre la concentration en polymère Cp et la fraction volumique des objets Φ. Pour ce faire, nous considérons que les particules formées par le 60Dm en solution en milieu dilué ne voient pas de modification de leurs caractéristiques (en terme de masse molaire et de taille) lorsque l'on augmente la concentration.

La fraction volumique en objets est donnée par l'équation :

$$\Phi = \frac{V_{agrégats}}{V_{total}}$$

$$\Phi = \frac{m_{pol} / V_{total}}{m_{pol} / V_{agrégats}}$$

où $V_{agrégats}$ est le volume occupé par les agrégats, V_{total} est le volume total et m_{pol} la masse de polymère. Si l'on fait l'hypothèse qu'un agrégat est une sphère dure de rayon R_h, le rapport $m_{pol}/V_{agrégat}$ est donné par l'équation :

$$m_{pol} / V_{agrégats} = \frac{M_w}{N_a \frac{4}{3} \pi R_h^3}$$

Il en découle la relation :

$$\Phi = \frac{C_p N_a \frac{4}{3}\pi R_h^3}{M_w}$$

Nous pouvons par conséquent déterminer la fraction volumique en objets connaissant la concentration en polymère et les paramètres structuraux (M_w et R_h) du 60Dm dans l'eau pure.
A la concentration C_{gel}, la fraction volumique Φ_{gel} vaut 0,5, ce qui respecte l'ordre de grandeur attendu pour la fraction d'empilement compact de systèmes désordonnés de sphères dures. De ce premier raisonnement, nous pouvons déduire que c'est bien le caractère colloïdal des agrégats de 60Dm qui gouverne les propriétés rhéologiques et non d'éventuelles interactions (type liaisons intermoléculaires) entre les objets qui peuvent être vus dans le domaine dilué comme des agrégats colloïdaux n'impliquant qu'une seule chaîne, au sein desquels les greffons hydrophobes sont rassemblés en microdomaines hydrophobes intramoléculaires.

7.1.2. Modélisation d'une suspension de sphères dures

Pour pousser plus en avant cette analogie, et afin de valider ou d'infirmer l'hypothèse d'une suspension de sphères dures, nous mesurons l'évolution de la viscosité de solution de 60Dm à faibles concentrations et nous la comparons à celle qui est attendue pour des suspensions de sphères dures.

En milieu dilué, les variations expérimentales de la viscosité d'une suspension colloïdale peuvent être reliées à la concentration en colloïdes par une équation polynomiale du second ordre :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + \beta_1 C_P + \beta_2 C_P^2 \qquad \textit{Équation 1}$$

β_1 représente la viscosité intrinsèque de la solution et β_2 la contribution des interactions de paire. Nous rappelons que η est la viscosité de la solution et η_s celle du solvant pur.

Cette équation peut également s'écrire en fonction de la fraction volumique en objets. C'est l'équation de Batchelor[12] :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + \gamma_1 \Phi + \gamma_2 \Phi^2 \qquad \textit{Équation 2}$$

Le coefficient γ_1 traduit la contribution des objets isolés à la viscosité et le coefficient γ_2 traduit celle des interactions entre deux particules qui se traduisent par des collisions dans la solution.

Nous disposons de deux conditions expérimentales pour étudier le comportement de solutions de 60Dm :

-dans l'eau pure

-dans NaCl 1mM

Nous mesurons les variations de la viscosité relative dans le régime des faibles concentrations dans l'eau pure et dans NaCl 1mM. Les résultats sont présentés en Figure 23. Nous ajustons les courbes expérimentales avec une fonction polynomiale de degré 2, typique de l'équation 1.

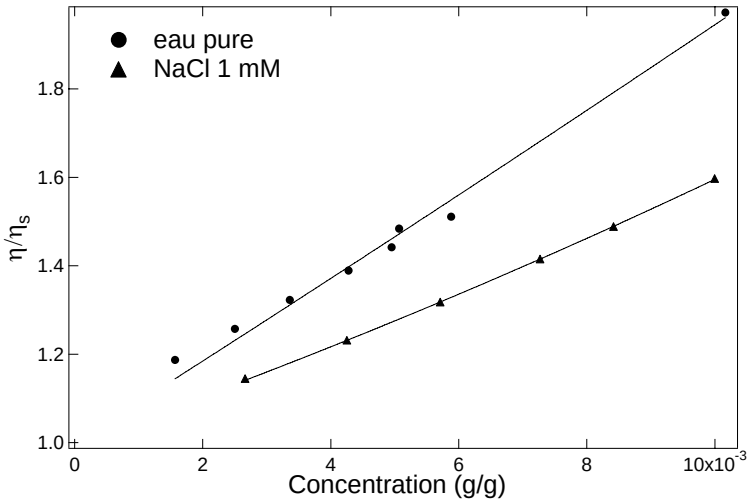


Figure 23 : Variation de la viscosité relative du 60Dm en fonction de la concentration en polymère. Les lignes en traits pleins correspondent aux ajustements des points expérimentaux par une équation de la forme donnée équation 2.

Les valeurs des coefficients β_1 et β_2 sont consignées dans le Tableau 2.

Nous supposons maintenant que les objets formés par le 60Dm dans l'eau sont des sphères dures et nous prendrons comme valeur de γ_1, celle trouvée par Einstein qui vaut 5/2[13].

Le coefficient k est calculé d'après la relation $k=\Phi/C_p=\beta_1/\gamma_1$.

γ_2 est alors ensuite déterminé selon la relation $\gamma_2=\beta_2/k^2$. L'ensemble des résultats est donné dans le Tableau 2**.**

60Dm	β_1 ($\Delta\beta_1$)	β_2 ($\Delta\beta_2$)	γ_1	γ_2	k
Eau pure	91.67 (± 5.7)	280.79 (± 741)	5/2	0.21	36.67
NaCl 1mM	50.59 (± 0.5)	894.11 (± 66.9)	5/2	1.99	20.24

Tableau 2 : Valeurs des coefficients β_1 et β_2 correspondant aux ajustements des points expérimentaux présentés Figure 23

Valeurs des coefficients γ_1 et γ_2

Valeur du coefficient de proportionnalité k entre ϕ et C_P.

Les valeurs obtenues pour le coefficient γ_2 sont éloignées de la valeur que l'on attend pour un système de sphères dures, qui a été calculée par Batchelor et qui vaut 6,2[12].
Nous pouvons alors conclure que le 60Dm ne se comporte pas dans les solvants utilisés comme une suspension de sphères dures ce que nous pouvons expliquer de plusieurs manières.

- Lorsque l'on sale (1mM NaCl) les solutions de 60Dm, l'effet est considérable sur les paramètres obtenus : γ_2 augmente. Cela suppose donc que les propriétés des objets formés dépendent fortement de la force ionique. Lorsque nous travaillons dans l'eau pure ou à très faible concentration en sel, la contribution des polymères à la force ionique est très importante. Autrement dit, lorsque l'on modifie la concentration du système, la force ionique n'est pas constante. La variation continue de la force ionique jusqu'à l'auto-écrantage, qui découle d'une augmentation de la concentration en polymère, peut donc affecter profondément la forme et/ ou la taille des objets et la nature de leurs interactions. A ce titre, dans le chapitre **Structuration des solutions**, la concentration la plus faible en polymère fait apparaître un comportement asymptotique différent de celui des concentrations plus élevées, pour lesquelles nous pouvons alors estimer que le système est totalement écranté. Pour valider ou non l'approche sphères dures, il faudrait donc fixer la force ionique en ajoutant beaucoup de sel mais cela conduit à une diminution importante de la qualité thermodynamique du solvant et à une agrégation accrue.

- Le coefficient γ_1 fixé à 5/2 pour des sphères dures prend des valeurs différentes si les objets sont plus allongés comme des ellipsoïdes ou des cylindres.

Il résulte des ces deux remarques que l'approche d'objets déformables serait plus pertinente que l'approche de sphères dures.

Si localement la diffusion de neutrons aux petits angles indique que la structure des colloïdes n'est pas affectée par la concentration, nous n'avons pas de preuve du maintien de la structure des agrégats colloïdaux de 60Dm sur toute la gamme de concentration concernée. Nous pouvons seulement dire que localement, cette structure est maintenue au-dessus de $60 g.L^{-1}$. Par ailleurs, nous ne savons pas estimer la déformabilité des agrégats colloïdaux sous cisaillement ou avec l'augmentation de la concentration. Toutefois, à ce titre, nous pouvons (compte tenu de la structure des systèmes) estimer que les objets possèdent une certaine déformabilité puisqu'il n'existe aucun nœud de réticulation permanent en leur sein. De plus, la loi de dilution obtenue d'après les données expérimentales de diffusion de neutrons varie avec un exposant 0,26, ce qui est inférieur à 1/3 et ce qui peut être la signature d'un système déformable[14].

Lorsque l'on concentre le système 60Dm, nous pouvons penser que nous formons des objets qui se rapprochent les uns des autres et finissent par atteindre leur fraction d'empilement compact pour une fraction volumique en objets de 0,5 et se déforment au-delà de cette fraction d'empilement compact, comme le schématise la Figure 24 :

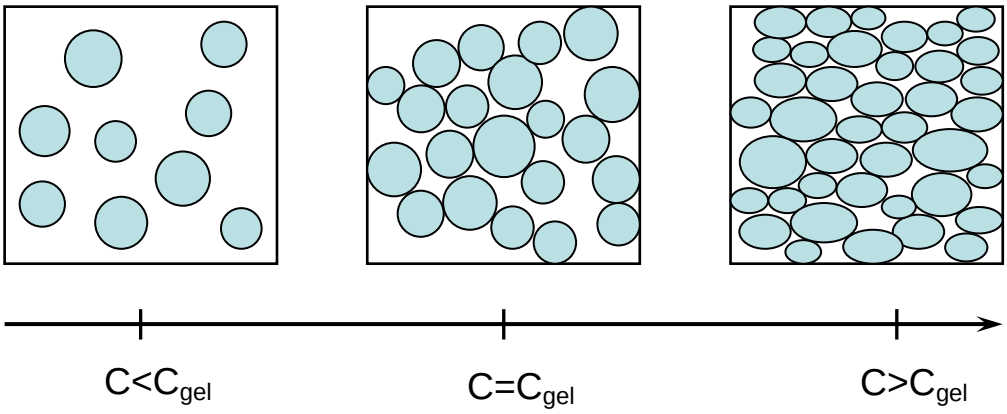


Figure 24 : Représentation schématique de l'organisation de la solution avec la concentration.

Le paramètre pertinent du système 60Dm est donc la fraction volumique occupée par les agrégats colloïdaux à une concentration donnée. Cette dernière peut être modulée en jouant sur des paramètres externes qui influent directement sur les propriétés en terme de taille des agrégats colloïdaux:

- La température. Lorsque l'on augmente la température, un thermoépaississement marqué apparaît dont l'effet est d'autant moins marqué que la concentration est faible. Cela peut être compris comme une augmentation à C_p finie de la fraction volumique occupée par les objets donc comme leur gonflement. Une augmentation

de température à Φ légèrement inférieure à Φ_{gel} de fait entraîne le passage à $\Phi \geq \Phi_{gel}$, donc une augmentation de la viscosité. On peut penser qu'il y a transfert du solvant à l'intérieur des colloïdes. La diffusion dynamique de la lumière sur une solution diluée de 60Dm ne permet pas de mettre en évidence une différence de rayon hydrodynamique à 20°C et à 60°C. Néanmoins, il faut noter qu'une très faible différence de rayon hydrodynamique engendre une différence importante en terme de fraction volumique.

- Le degré de neutralisation. Quand ce dernier augmente, les objets à une concentration fixée occupent plus de place et la gélification est plus précoce.

- La salinité. On joue peut être sur la nature des interactions entre les colloïdes.

Un autre fait expérimental semble confirmer l'image colloïdale du système que l'on peut se faire du système: au-dessus de la concentration C_{gel}, le module de perte G" varie comme $\omega^{1/2}$ à haute fréquence. Ce comportement est prévu théoriquement par Liu *et al.*[15] pour des émulsions concentrées et observé expérimentalement par Cohen-addad *et al.*[16] sur des mousses commerciales, par Borrega *et al.*[17] sur des microgels réticulés chimiquement et par Derec *et al.*[18] sur des suspensions de silice stabilisées par du polyoxyéthylène. En outre, comme dans le cas d'autres suspensions colloïdales, telles que celles précédemment citées, la gélification s'accompagne de l'apparition d'un seuil d'écoulement, synonyme d'un certain désordre structurel, c'est-à-dire que le système est piégé dans un état hors équilibre qui évolue indéfiniment lorsqu'il n'est pas soumis à une contrainte extérieure. Cela a pour conséquence une évolution dans le temps des systèmes lorsqu'ils sont étudiés au-dessous de σ_y, valeur minimale de la contrainte permettant au système de couler. Expérimentalement, cela constitue un important champ de recherche actuel[19]. Nous avons cherché en ce sens à connaître l'évolution temporelle du 60Dm (Figure 25).

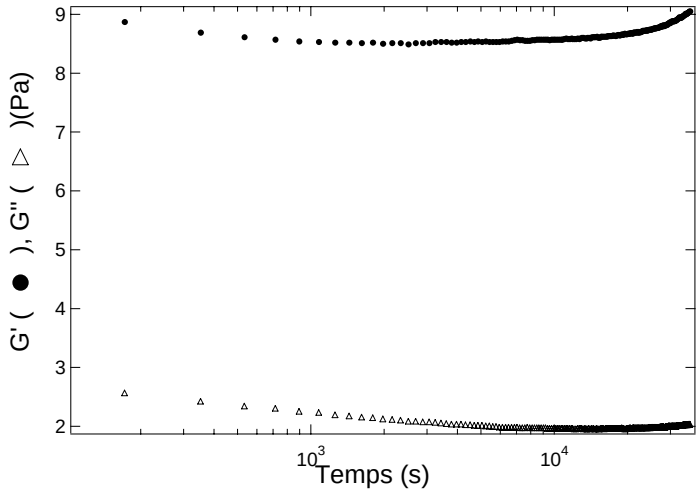


Figure 25 : Evolution des modules G' et G" sous application d'une contrainte de 0,3Pa à la fréquence de 1Hz pour un échantillon de 60Dm concentré à 50g.L^{-1}.

Il apparaît clairement que ce système évolue dans le temps. Toutefois, sa relaxation est si lente que, compte tenu du mode de préparation des échantillons, l'évolution des modules n'excède pas quelques pour cent en une dizaine d'heures.

Le système 60Dm possède donc de fortes similitudes avec les systèmes colloïdaux concentrés : une transition sol-gel à une fraction volumique correspondant à la fraction d'empilement compact de systèmes colloïdaux désordonnés, un module de perte qui varie comme $\omega^{1/2}$ et un seuil d'écoulement au-delà de la fraction d'empilement compact. En réalité, le système ne peut pas être considéré comme un système de sphères dures.

7.2. "Strain hardening" et changement de structuration

Les systèmes possédant un seuil d'écoulement ont sous déformation oscillante d'amplitude croissante une zone linéaire suivie d'une fracture macroscopique du gel. Dans le cas du 60Dm, nous observons un « strain hardening » ou un épaississement sous déformation entre le domaine linéaire et le domaine de fracture. Ce phénomène est observable dans une zone de concentration proche de C_{gel}. Ce phénomène, attribué au renforcement du gel sous déformation est connu dans le cas de bon nombre de systèmes de biopolymères. Par ailleurs, des simulations informatiques permettent de prévoir un « strain hardening » dans le cas de gels de particules modèles. Enfin, jusqu'à maintenant, l'étude la plus poussée sur le strain hardening est menée par Gisler sur des gels fractals colloïdaux[6]. Elle postule l'existence d'agrégats fractals interconnectés dont la taille varie sous déformation. Ce modèle a pu être appliqué à des latex de polystyrène dans un mélange d'eau et d'eau lourde.

Par analogie, on peut donc imaginer que dans le cas du 60Dm, ce sont les objets eux-mêmes qui se déforment. Nous avons montré dans le chapitre **Structuration des solutions** que les agrégats de 60Dm sont compacts, qu'ils contiennent une seule chaîne et nécessairement plusieurs microdomaines hydrophobes. Sous déformation, c'est peut être l'arrangement des microdomaines entre eux qui est modifié, comme le montre la Figure 26. Appliquer une déformation sinusoïdale à une solution de 60Dm produit le même effet que le concentrer, on obtient dans les deux cas un système déformé.

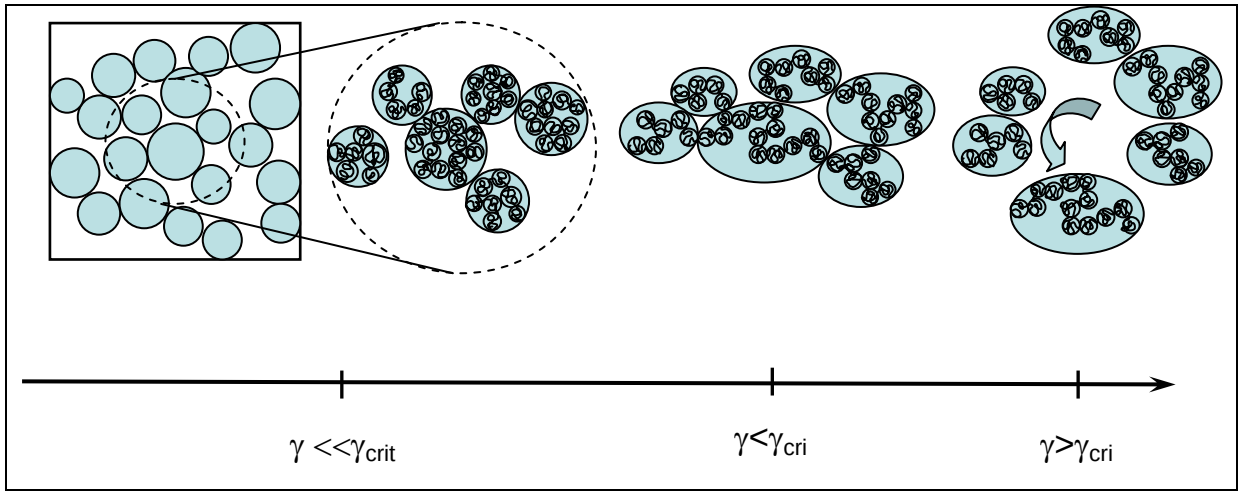


Figure 26 : Représentation schématique de l'organisation de la solution pour une concentration poche de C_{gel} en fonction du cisaillement. De gauche à droite, les objets ne sont pas déformés sous cisaillement faible, puis à cisaillement plus élevé ils sont déformés, ce qui entraîne un strain hardening avant d'être déstructurés (à droite).

Des mesures en rhéo-optique, que nous ne présentons pas dans ce travail, ont montré une biréfringence sous écoulement, ce qui conforte l'hypothèse d'une anisotropie développée sous déformation ou sous écoulement.

Conclusion :

Le système 60Dm ne se comporte pas comme les polymères moins greffés. Il présente une véritable transition sol-gel tout comme les microgels chimiquement réticulés. Dans le domaine gel, le système possède une contrainte seuil. Les systèmes présentant un tel type de comportement sont en général classifiés comme des dispersions colloïdales concentrées. Le 60Dm ne peut pas être considéré comme une suspension colloïdale de sphères dures. En revanche, nous pouvons considérer qu'il se comporte comme une suspension colloïdale d'objets mous. Ces objets peuvent se déformer soit avec la concentration (ils se compactent) soit grâce à des paramètres extérieurs (force ionique, température, degré de neutralisation) soit encore sous application d'une déformation sinusoïdale d'amplitude croissante.

RERERENCES

1. Cadix A., Chassenieux C., Lafuma F., and Lequeux F., *Control of the reversible shear-induced gelation of amphiphilic polymers through their chemical structure.* Macromolecules, 2005. **38**(2). p. 527-536.

2. Chassenieux C., Fundin J., Ducouret G., and Iliopoulos I., *Amphiphilic copolymers of styrene with a surfactant-like comonomer: gel formation in aqueous solution.* Journal of Molecular Structure, 2000. **554**(1). p. 99-108.

3. Tam K.C., Farmer M.L., Jenkins R.D., and Bassett D.R., *Rheological properties of hydrophobically modified alkali-soluble polymers - Effects of ethylene-oxide chain length.* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1998. **36**(13). p. 2275-2290.

4. Tam K.C., Guo L., Jenkins R.D., and Bassett D.R., *Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions.* Polymer, 1999. **40**(23). p. 6369-6379.

5. Mewis J., Kaffashi B., Vermant J., and Butera R.J., *Determining relaxation modes in flowing associative polymers using superposition flows.* Macromolecules, 2001. **34**(5). p. 1376-1383.

6. Gisler T., Ball R., and Weitz D.A., *Strain hardening of fractal colloidal gels.* Physical Review Letters, 1999. **82**(5). p. 1064-1067.

7. Lalloret F., Hourdet D., and Audebert R., *Aqueous solution behavior of new thermoassociative polymers.* Colloid and Polymer Science, 1995. **273**(12). p. 1163-1173.

8. Bossard F., Tsitsilianis C., Yannopoulos S.N., et al., *A novel thermothickening phenomenon exhibited by a triblock polyampholyte in aqueous salt-free solutions.* Macromolecules, 2005. **38**(7). p. 2883-2888.

9. Bokias G., Mylonas Y., Staikos G., et al., *Synthesis and aqueous solution properties of novel thermoresponsive graft copolymers based on a carboxymethylcellulose backbone.* Macromolecules, 2001. **34**(14). p. 4958-4964.

10. Durand A. and Hourdet D., *Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Relation between the chemical structure and the rheological properties.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2000. **201**(8). p. 858-868.

11. Pusey P.N. and Vanmegen W., *Observation of a Glass-Transition in Suspensions of Spherical Colloidal Particles.* Physical Review Letters, 1987. **59**(18). p. 2083-2086.

12. Batchelor G.K., *Effect of Brownian-Motion on Bulk Stress in a Suspension of Spherical-Particles.* Journal of Fluid Mechanics, 1977. **83**(NOV). p. 97-117.

13. Einstein A., Annales de physique, 1906. **19**. p. 289.

14. Stieger M., Pedersen J.S., Lindner P., and Richtering W., *Are thermoresponsive microgels model systems for concentrated colloidal suspensions? A rheology and small-angle neutron scattering study.* Langmuir, 2004. **20**(17). p. 7283-7292.

15. Liu A.J., Ramaswamy S., Mason T.G., et al., *Anomalous viscous loss in emulsions.* Physical Review Letters, 1996. **76**(16). p. 3017-3020.

16. Cohen-Addad S., Hoballah H., and Hohler R., *Viscoelastic response of a coarsening foam.* Physical Review E, 1998. **57**(6). p. 6897-6901.

17. Cloitre M., Borrega R., Monti F., and Leibler L., *Glassy dynamics and flow properties of soft colloidal pastes.* Physical Review Letters, 2003. **90**(6) Art 068303.

18. Derec C., Ducouret G., Ajdari A., and Lequeux F., *Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles.* Physical Review E, 2003. **67**(6) Art 061403.

19. Cipelletti L., Manley S., Ball R.C., and Weitz D.A., *Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels.* Physical Review Letters, 2000. **84**(10). p. 2275-2278.

Conclusion et perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le comportement en solution aqueuse des polymères associatifs et notamment leur rhéologie est régi par l'association des groupements hydrophobes portés par ces molécules. La compréhension de ces phénomènes macroscopiques nécessite avant tout la compréhension des phénomènes microscopiques et particulièrement de la structuration des agrégats hydrophobes, ce qui permet d'établir des relations structure / propriétés. Dans ce but, il est intéressant de pouvoir avoir à disposition une série de polymère d'architecture moléculaire bien contrôlée et de faire varier l'hydrophobie, par exemple par le biais du taux de greffage, de la longueur de greffons…Le contrôle de l'addition de chaînons hydrophobes permet le ralentissement de la dynamique du système, ce qui se traduit en terme de rhéologie par l'obtention de gels physiques ou de fluides viscoélastiques. En revanche, obtenir un fluide à seuil d'écoulement se révèle être une tâche plus ardue.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié une famille de polymères obtenus par une réaction de modification à partir d'un copolymère alterné de styrène et d'anhydride maléique comme agent de contrôle de rhéologie, notamment dans le but de conférer aux milieux des propriétés de seuil d'écoulement. L'intérêt de cette voie de synthèse réside dans la facilité de sa mise en oeuvre et le contrôle aisé du taux de greffage, c'est-à-dire de l'hydrophobie des polymères.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le polymère précurseur alterné de styrène et d'anhydride maléique du point de vue de sa composition et de ses propriétés physicochimiques. Ce dernier en solution se comporte comme un polyélectrolyte en bon solvant malgré la présence d'unités styrènes.

Dans un second temps, nous avons fait varier le taux de greffage, ce qui a requis la mise au point du protocole de greffage et de récupération. La solubilité des polymères dans l'eau n'étant possible

qu'après neutralisation des unités acides, il a fallu également insister sur cette étape pour permettre l'obtention de mesures répétables.

Nous avons alors réalisé une étude systématique en diffusion de rayonnement (lumière et neutrons) et en rhéologie en fonction du taux de greffage, ce qui nous a permis de distinguer trois types de comportements :

-à faible taux de greffage (environ 10%), il y a, pour des concentrations supérieures au C_e, formation d'associations intermoléculaires conduisant à une augmentation rapide des modules élastiques et des temps de relaxation avec des lois d'échelle en accord avec celles prévues par la théorie. Lorsque le taux de greffage atteint 20%, la modification entraîne une compaction accrue du système dans le milieu et un retardement des propriétés associatives. Nous avons mis en évidence une topologie des gels plus complexe au regard des valeurs d'énergie d'activation (de l'ordre de 300kJ.mol^{-1}). Nous attribuons cette augmentation de la complexité du réseau au fait qu'une chaîne doit désengager plusieurs greffons d'un agrégat pour relaxer la contrainte. En terme de structure, les agrégats impliquent un peu plus d'une chaîne et forment des objets plus petits que ceux formés par le précurseur d'où la compaction observée. En diffusion de neutrons, nous avons montré que nous sommes principalement sensibles au signal provenant des chaînons alkyles et la distribution des agrégats qu'ils forment est assez molle, dans le sens où il n'y a pas d'interface nette entre l'objet et le reste de la solution.

-lorsque l'on augmente le taux de modification hydrophobe, la compaction est accélérée. Pour des greffages de 40%, les objets formés sont tellement compactés que l'on n'observe jamais de transition. Les polysavons obtenus sont plus compacts que le 20Dm et les objets formés n'impliquent qu'une seule chaîne, ce qui est cohérent avec l'image d'un nombre minimal de greffons alkyles pour former un microdomaine. En neutrons, l'augmentation du nom

-enfin, nous avons montré que la réaction de modification poussée à des taux de greffage élevés permettait l'obtention d'un système soluble possédant les caractéristiques rhéologiques analogues à celles de systèmes colloïdaux concentrés, comme une transition sol-gel et l'apparition d'une contrainte seuil dans le domaine gel. Nous montrons que le comportement rhéologique de ces polymères n'est pas, contrairement à ceux de moindre taux de greffage, régi par les associations

hydrophobes, mais par le caractère colloïdal des objets formés. Nous avons pu alors estimer la fraction volumique en objets et montrer que ce paramètre est le paramètre clé du système.

- en dessous de Φ_{gel}, les objets formés sont compacts et la solution se comporte comme un liquide visqueux.
- à partir de Φ_{gel}, les objets atteignent leur fraction d'empilement compact et les concentrer au-delà de Φ_{gel} revient à déformer les objets. Les propriétés linéaires et non-linéaires des objets ont été étudiées de manière approfondie en fonction de la concentration. Les solutions possèdent des propriétés élastiques et des seuils d'écoulement.
- pour une concentration donnée en polymère, nous pouvons jouer sur la fraction volumique des objets, en modifiant différents paramètres comme la salinité, le taux de charges ou la température.

Ce travail a permis de mettre en évidence une séquence de comportements rhéologiques : polymère associatif - polysavon – microgel que nous pouvons illustrer comme sur la Figure 1.

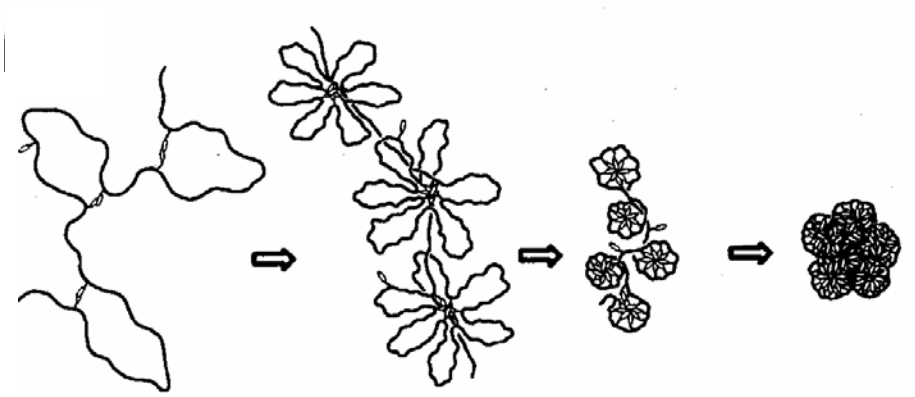


Figure 1 : Illustration de l'effet des associations hydrophobes sur la topologie d'agrégats à base de polymères modifiés hydrophobiquement solubles dans l'eau possédant uniquement des associations hydrophobes intramoléculaires, d'après Hashidzume et al.[1][1]

(1) Hashidzume, A.; Noda, T.; Morishima, Y. *Stimuli-responsive water-soluble and amphiphilic polymers*, 2001; Vol. 780.

Nous montrons qu'un prérequis nécessaire commun aux SMAs modifiés hydrophobes et aux copolymères cationiques de styrène et de chlorométhylstyrène modifiés par une amine quaternaire pour l'obtention d'un seuil d'écoulement est la présence d'un fort taux de pattes alkyles. Une perspective intéressante de ce travail consiste à élargir les propriétés rhéologiques du 60Dm à d'autres types de polymères. Il peut par exemple être envisageable de s'appuyer sur la structure de ces copolymères cationiques afin de réaliser des copolymères anioniques dont la charge est portée par le groupement alkyle.

Annexes

ANNEXE 1 : RHEOLOGIE

Evaluer les propriétés rhéologiques de nos systèmes est indispensable mais il convient de prendre un certain nombre de précautions. Cette annexe est consacrée à la description des techniques expérimentales utilisées pour étudier le comportement rhéologique des échantillons.

Nous menons trois types d'expériences : des études en régime permanent (ou écoulement), des études en rhéologie dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire et enfin des expériences de fluage.

1. Etude en régime permanent

Lorsqu'un fluide est soumis à un ensemble de forces, il peut se mettre en mouvement. Ce mouvement dépend bien sûr de l'intensité et de la nature des forces appliquées. Les rhéomètres sur lesquels nous travaillons en régime permanent sont capables d'appliquer une contrainte telle que le cisaillement soit laminaire. Dans ce cas, le fluide s'écoule en couches infiniment minces, parallèles et qui glissent les unes par rapport aux autres sans transport de matière. Les forces de frottement qui résultent de ce glissement sont appelées forces de cisaillement. Rapportée à l'unité de surface sur laquelle s'appliquent les forces de frottement, on peut définir une contrainte de cisaillement, appelée σ (qui s'exprime en Pa). A la variation de position des couches les unes par rapport aux autres, correspond une déformation, γ, dont la dérivée par rapport au temps, $\dot{\gamma}$ est appelée vitesse de cisaillement. Il s'exprime en s^{-1} et correspond à la variation de la vitesse entre les deux couches limites. Il est égal au quotient de la vitesse divisée par l'épaisseur de l'échantillon. La contrainte de cisaillement est reliée à la vitesse de cisaillement par la relation :

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma}$$

où η (en Pa.s) est constante pour les fluides newtoniens. La courbe représentant σ en fonction de $\dot{\gamma}$ est appelée rhéogramme.

2. Rhéologie en régime dynamique (ou oscillatoire ou linéaire)

Lorsque l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale

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

où ω est la fréquence de sollicitation et γ_0 l'amplitude de la déformation.

la contrainte qui en résulte est alors déphasée par rapport à la déformation et s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

où δ est l'angle de déphasage.

La réponse viscoélastique du système peut s'écrire

$$\sigma/\gamma_0 = G'(\omega)\sin(\omega t) + G''(\omega t)\cos(\omega t)$$

où G' et G"sont respectivement appelés module élastique et module visqueux.

Les expériences de viscoélasticité réalisées sont soit des balayages en déformation, soit des balayages en fréquence. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de vérifier que l'on se situe bien dans le domaine de viscoélasticité linéaire, c'est-à-dire la zone dans laquelle la contrainte et la déformation sont proportionnelles, ce qui correspond expérimentalement à la zone des faibles déformations.

3. Fluage-Recouvrance

Une expérience de fluage consiste à appliquer aux échantillons des contraintes d'amplitude variable et à analyser les variations au cours du temps de la déformation qui en résulte. Classiquement, la grandeur étudiée est la complaisance J(t), c'est-à-dire la déformation mesurée normalisée par la contrainte appliquée en fonction du temps. La recouvrance est définie comme la période pendant laquelle la contrainte est stoppée. On peut alors observer les variations de la complaisance J(t).

4. Les rhéomètres utilisés

4.1. Viscosimétrie capillaire

Les viscosimètres capillaires sont les viscosimètres recommandés pour étudier la viscosité de fluides newtoniens, c'est-à-dire de fluides dont la viscosité ne dépend pas du gradient de cisaillement. Pratiquement, ce viscosimètre est réservé aux échantillons faiblement concentrés.

Le capillaire utilisé est de type Ubbelhode. Il est commercialisé par Schott sous le nom 531 01 0a. Il est entièrement automatisé permet de réaliser des dilutions automatiques. Son diamètre est de 0.53mm, ce qui autorise des mesures de viscosité comprises entre 0.8 et 5 cP. Toutes les mesures sont réalisées, à 25°C. Le contrôle de la température est assuré en plongeant le tube capillaire dans un bain où circule de l'eau dont la température est maintenue à 25° par le biais d'un régulateur Schott CT52. L'ordre de grandeur du gradient de cisaillement subi par les fluides est estimé à 1400 s^{-1} (calculé dans le cas de l'eau coulant à 25°C dans ce capillaire). La précision de la mesure dépend essentiellement de la précision sur le temps de chute. Le temps d'écoulement est mesuré automatiquement entre le moment où le bord inférieur du ménisque atteint le bord supérieur de la marque annulaire et le moment où le bord inférieur du ménisque atteint le bord supérieur de la marque annulaire inférieure. Chaque mesure est répétée 10 fois pour obtenir une meilleure précision. On estime que la mesure est précise à 0.5s près. L'incertitude sur les viscosités relatives s'écrit :

$$\frac{\Delta(\eta/\eta_s)}{\eta/\eta_s} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta t_s}{t_s}.$$

Dans notre cas, les temps de chute étant supérieurs à 180s, l'incertitude ne dépasse pas 1%.

4.2. Le Low Shear de Contraves 30 (LS30)

Le Low Shear de Contraves 30 est un rhéomètre à vitesse imposée équipé d'une géométrie Couette. Ce rhéomètre est bien adapté aux échantillons de faible viscosité (<100cP) pour des gradients de cisaillement compris entre 0.016 s^{-1} et 107 s^{-1}. Expérimentalement, dans la gamme de concentration étudiée avec le LS30, le plateau newtonien est atteint pour tous les échantillons.

4.3. Le rhéomètre Haake RS150

Ce rhéomètre est un rhéomètre à contrainte imposée. Nous l'avons utilisé en géométrie cône-plan. L'échantillon est placé entre le stator (partie inférieure fixe) et le rotor (partie supérieure mobile). Le rotor est monté sur un dispositif de palier à air pour assurer son centrage et éviter toute friction de l'axe. Il est entraîné par un moteur inductif à couple imposé de faible inertie. La résolution angulaire de cet appareil est très faible (de l'ordre de quelques microradians) et permet donc la détection de très faibles déformations.

Le rhéomètre est muni d'un régulateur de température à effet Peltier qui permet un contrôle rapide et précis de la température.

Les mesures sont reproductibles avec certaines précautions. Il est en particulier impératif que l'échantillon ne sèche pas pendant toute la durée de l'expérience.

- Pour les mesures à « température ambiante » et de courte durée le dispositif anti-évaporation schématisé Figure 1 est suffisant. Il permet de surcroît de contrôler l'aspect visuel de l'échantillon (séchage ou éjection) au cours de la mesure.
- Pour les mesures du durée plus importante ou les rampes de température, le précédent dispositif est insuffisant. Nous avons alors (Figure 2) recouvert l'échantillon d'une huile de silicone Brookfield de viscosité 9cP. Nous avons vérifié que la présence d'huile ne perturbe pas la mesure.

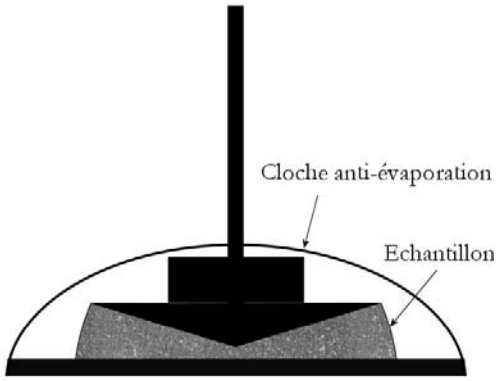


Figure 1 : Schéma du dispositif anti-évaporation avec cloche.

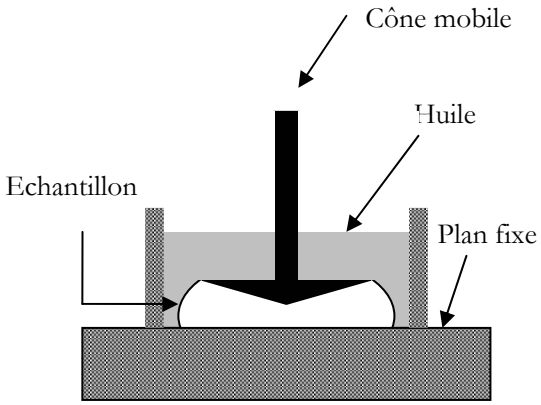


Figure 2 : Schéma du dispositif anti-évaporation avec huile

Un inconvénient de l'appareil est la dégradation des mesures dynamiques pour des fréquences supérieures à 10Hz par suite de l'inertie de la tête de mesure. Les caractéristiques de la géométrie sont regroupées dans le Tableau 1.

Outil	Diamètre (mm)	Angle (°)
CP strié	35	2

Tableau 1 : Caractéristiques de la géométrie cône-plan utilisée.

Ce rhéomètre a été principalement utilisé ici pour les mesures en écoulement et les rampes en température.

4.4. Le rhéomètre Rheometrics RFSII

Le RFSII est un rhéomètre à déformation imposée. La thermostatation est assurée par un bain d'eau circulant autour de la géométrie inférieure mobile pendant que la géométrie supérieure est fixe. Les mesures réalisées avec cet appareil sont principalement des mesures de

viscoélasticité. Nous avons utilisé plusieurs géométries dont les caractéristiques sont consignées dans le Tableau 2.

	Géométries Cône plan			Géométrie Couette
Angle (rad)	0.04	0.04	Diamètre extérieur (mm)	17
Diamètre (mm)	25	50	Diamètre intérieur (mm)	16.5
Surface	Sablée	Sablée	Hauteur (mm)	13

Tableau 2 : Caractéristiques des géométries utilisées

La géométrie Couette a été utilisée pour les superpositions temps-température car elle permet d'éviter le séchage sur une plus grande gamme de température. Les géométries cône-plan sont utilisées pour les autres types de mesures, le cône-plan 50mm étant plus adapté pour les échantillons les plus fluides et le cône–plan 25mm pour les échantillons les plus concentrés.

Quelques précautions sont nécessaires afin d'assurer la bonne reproductibilité des expériences. Lors de l'introduction de l'échantillon dans l'entrefer, la thermostatation est assurée pendant 15 minutes avant de commencer toute mesure. Par ailleurs, un capteur mesure la force normale. Pour les échantillons le plus élastiques, cette force normale est non nulle lorsque l'échantillon vient d'être introduit dans l'entrefer. Il faut donc attendre avant de commencer toute expérience que cette force normale ait relaxée.

Conclusion : Cette annexe montre qu'il est nécessaire d'apporter des précautions particulières aux mesures rhéologiques expérimentales afin d'obtenir des résultats reproductibles et entachés de la plus petite erreur expérimentale possible.

ANNEXE 2 : DIFFUSION DE RAYONNEMENT

ANNEXE 2 : DIFFUSION DE RAYONNEMENT 143

1. PRINCIPE GENERAL D'UNE EXPERIENCE DE DIFFUSION DE RAYONNEMENT 144

2. FACTEUR DE FORME ET FACTEUR DE STRUCTURE 145

2.1. AMPLITUDE DIFFUSEE PAR N DIFFUSEURS ELEMENTAIRES 145

2.2. INTENSITE DIFFUSEE PAR UN SOLUTION MACROMOLECULAIRE 146

3. DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIERE 147

3.1. INTENSITE DIFFUSEE 147

3.2. FACTEUR DE RAYLEIGH 148

3.3. PARAMETRES OBTENUS PAR DIFFUSION ELASTIQUE DE LA LUMIERE 149

4. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE 150

5. APPAREILLAGE 152

6. DIFFUSION DE NEUTRONS [1] 153

6.1. FACTEUR DE CONTRASTE 153

6.2. LE DOMAINE ASYMPTOTIQUE 154

6.3. TRAITEMENT DES DONNEES 154

6.4. APPAREILLAGE 156

REFERENCES 157

Les techniques de diffusion de rayonnement sont largement exploitées pour obtenir des informations sur la structuration des polymères en solution, notamment la manière dont les objets s'organisent et interagissent. Nous utilisons la diffusion de la lumière et la diffusion de neutrons qui diffèrent d'une part par la nature de l'interaction rayonnement matière qu'elles mettent en jeu et d'autre part, par l'échelle d'observation qu'elles permettent de sonder. Nous présentons sur la Figure 1 les échelles d'observation respectives pour ces deux techniques.

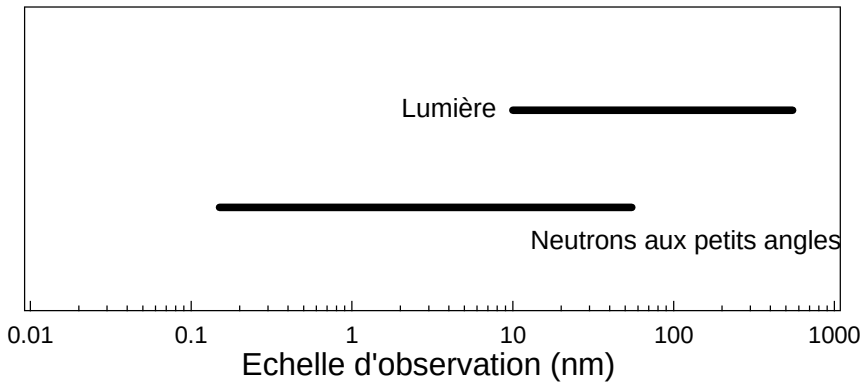


Figure 1 : Echelle d'observation des différentes techniques de diffusion de rayonnement.

Nous présentons dans cette annexe le principe général d'une expérience de diffusion de rayonnement. Nous donnons dans le cas général l'expression de l'intensité diffusée. Enfin, nous traitons successivement la diffusion statique et dynamique de la lumière et enfin la diffusion des neutrons aux petits angles.

1. Principe général d'une expérience de diffusion de rayonnement

Le principe d'une expérience de diffusion consiste à mesurer la répartition spatiale de la diffusion produite par un échantillon soumis à un rayonnement (Figure 2).

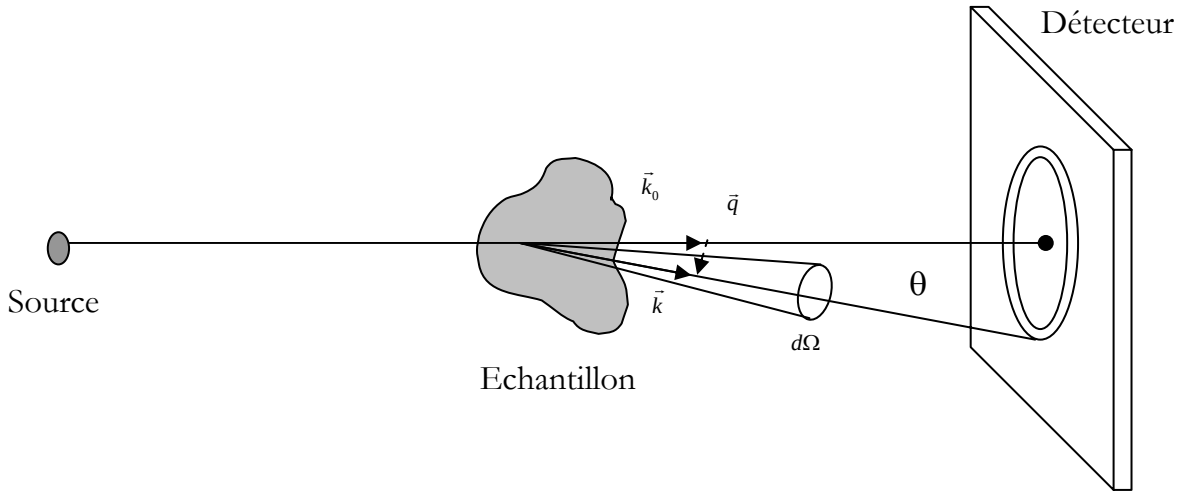


Figure 2 : Schéma de principe d'une expérience de diffusion de neutrons.

L'angle de diffusion défini par les vecteurs d'onde $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ est noté θ. Le vecteur de diffusion $\vec{q}$ vaut $\vec{k} - \vec{k}_0$. Lors d'une expérience de diffusion élastique, c'est-à-dire sans transfert d'énergie, $\left\|\vec{k}_0\right\| = \left\|\vec{k}\right\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement. Le module du vecteur d'onde vaut alors $q = \frac{2\pi}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$.

2. Facteur de forme et facteur de structure

2.1. *Amplitude diffusée par N diffuseurs élémentaires*

L'amplitude diffusée par N points matériels identiques est la somme des N amplitudes diffusées par chacun des N points matériels déphasés suivant leurs positions relatives. Pour une distance $\vec{R} >> \vec{r}_i$, où $\vec{r}_i$ représente la position du centre de la particule i, l'amplitude de l'onde sphérique diffusée par les N diffuseurs en un point défini par le vecteur $\vec{R}$ à l'infini ($\vec{R}$ étant le vecteur échantillon-détecteur) s'écrit :

$$\vec{A}(\vec{q}) = \frac{\vec{A}_0}{R}\exp\left\{i.\left(\vec{k}.\vec{R} - \omega t\right)\right\}\sum_{i=1}^{N} f_i \exp\left(i\vec{q}.\vec{r}_i(t)\right) \quad \textit{Équation 1}$$

avec f_i le pouvoir diffusant du diffuseur i et $\vec{A}_0$ l'amplitude de l'onde incidente.

2.2. Intensité diffusée par un solution macromoléculaire

L'intensité diffusée représente la moyenne temporelle et spatiale (déterminée par le détecteur) du carré de l'amplitude de l'onde diffusée. Lorsque la solution qui diffuse est une solution de macromolécules, l'intensité peut s'exprimer comme le produit d'un facteur de forme et d'un facteur de structure de la solution. Lorsque les particules sont à symétrie sphérique, on peut écrire :

$$I(q) = A_0^2 f^2 \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \exp i\vec{q}.\vec{r}_{ij}(t) \sum_{k=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} \exp i\vec{q}.\vec{r}_{kl}(t) \right\rangle_T = A_0^2 f^2 NP(q)S(q) \quad \textit{Équation 2}$$

$$\text{avec } \vec{r}_{ij}(t) = \vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t) \text{ et } \vec{r}_{kl}(t) = \vec{r}_k(t) - \vec{r}_l(t).$$

$<>_T$ représente la moyenne sur la durée de l'expérience T, A_0^2 une constante, P(q) le facteur de forme de la macromolécule, S(q) le facteur de structure de la solution, N le nombre de macromolécules (i,j) présentes dans la solution, et n le nombre de diffuseurs élémentaires identiques (k,l) constituant une macromolécule, c'est-à-dire le nombre de monomères (Figure 3).

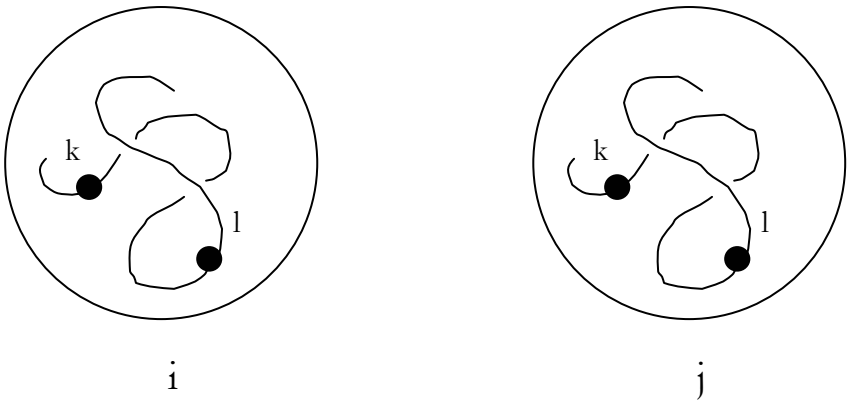


Figure 3 : Représentation de deux macromolécules (i,j) constituées de diffuseurs élémentaires (k,l)

Pour des particules en mouvement, les vecteurs $\vec{r}$ sont fonction du temps, c'est pourquoi l'intensité est moyennée sur un temps T très grand devant les temps caractéristiques du système. Pour un système ergodique, les diffuseurs explorent la totalité des configurations dans la durée de l'expérience, donc la moyenne temporelle est égale à la moyenne spatiale.

Le facteur de structure normé de la solution S(q) s'écrit pour $i \neq j$:

$$S(q) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\ \sum_{j=1}^{N} \exp i\vec{q}.\vec{r}_{ij}(t) \quad \textit{Équation 3}$$

Il mesure les corrélations spatiales entre les N macromolécules i et j et donne ainsi des informations sur la structure de la solution.

Lorsque i=j, on définit le facteur de forme P(q) de l'objet individuel :

$$P(q) = \sum_{k=1}^{n}\ \sum_{l=1}^{n} \exp i\vec{q}.\vec{r}_{kl}(t) \ \textit{avec}\ \vec{r}_{kl}(t) = \vec{r}_k(t) - \vec{r}_l(t) \quad \textit{Équation 4}$$

Il mesure les corrélations entre les diffuseurs élémentaires k et l de l'objet. Nous avons ainsi accès à des informations sur la forme, la taille et la masse molaire des macromolécules ainsi que sur les corrélations intramoléculaires.

3. Diffusion statique de la lumière

Dans une expérience de diffusion de la lumière, les photons qui arrivent sur un atome interagissent avec le cortège électronique. D'un point de vue macroscopique, une onde lumineuse est une onde électromagnétique dont l'effet sur une molécule isolée de polarisabilité α induit un moment dipolaire P proportionnel à α et au champ incident E_0. Le champ électromagnétique diffusé dans l'espace E_d est alors proportionnel à α. Le contraste est donc relié à la polarisabilité.

3.1. Intensité diffusée

Le champ électromagnétique diffusé dans l'espace par un ensemble de diffuseurs N s'écrit :

$$\vec{E}_d(q,t) = \sum_{i=1}^{N} a_i \exp\left(i\vec{q}.\vec{r}_i(t)\right)\exp\left(-i\omega t\right) \quad \textit{Équation 5}$$

avec a_i l'amplitude du champ électrique diffusé par le ième diffuseur et $\vec{r}_i(t)$ sa position à l'instant t. Comme nous l'expliquons dans l'introduction, a_i est fonction de la polarisabilité de la molécule.

En solution, les molécules sont soumises au mouvement brownien, l'intensité diffusée fluctue donc au cours du temps, et il faut prendre une moyenne sur la durée de l'expérience T. L'intensité résultante s'écrit alors :

$$I(q) = \langle I(q,t)\rangle_T = \left\langle \left\| \vec{E}_d(q,t) \right\|^2 \right\rangle_T \quad \textit{Équation 6}$$

$$I(q) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} a_i \exp\left(i\vec{q}.\vec{r}_i(t)\right)\sum_{j=1}^{N} a_j \exp\left(i\vec{q}.\vec{r}_j(t)\right) \right\rangle_T \quad \textit{Équation 7}$$

3.2. Facteur de Rayleigh

Lors d'une expérience de diffusion de la lumière, on mesure l'intensité diffusée. Elle est en général exprimée en terme de facteur de Rayleigh R (cm^{-1}), c'est-à-dire en unités absolues :

$$R(q) = \frac{4\pi^2 n_{solvant}^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T}^2}{N_A \lambda^4} C_p M_w P(q) S(q) = K C_p M_w P(q) S(q) \quad \textit{Équation 8}$$

avec $n_{solvant}$ l'indice de réfraction du milieu, $\left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T}$ l'incrément d'indice de réfraction du milieu, N_A le nombre d'Avogadro, λ la longueur d'onde et C_p la concentration en polymère exprimée en $g.mL^{-1}$. K la constante de diffusion est une grandeur regroupant les paramètres optiques du système et vaut :

$$K = \frac{4\pi^2 n_{solvant}^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T}^2}{N_A \lambda^4} \quad \textit{Équation 9}$$

Le rapport de Rayleigh s'écrit :

$$R(q) = \frac{(I_s - I_{solvant})}{I_i V} R^2 \quad \textit{Équation 10}$$

où I_s est l'intensité diffusée par la solution, $I_{solvant}$ est l'intensité diffusée par le solvant, I_i est l'intensité incidente, V le volume diffusant et R la distance échantillon détecteur. Les grandeurs I_i, R et V ne sont pas faciles à mesurer, c'est pourquoi on calcule le facteur de Rayleigh de manière indirecte en utilisant une référence, (dans notre cas le toluène) dont le rapport de Rayleigh est connu et ne présente pas de dépendance angulaire au niveau de son intensité diffusée. Le rapport de Rayleigh de la solution peut donc se réécrire :

$$R(q) = \frac{(I_s - I_{solvant})}{I_{ref}} \frac{V_{ref}(q)}{V(q)} R_{ref}(q) \quad \textit{Équation 11}$$

avec I_{ref} l'intensité diffusée par la référence, R_{ref} le rapport de Rayleigh de la référence, V_{ref} le volume diffusant de la référence. Dans le corps de la thèse, nous noterons R_0 le rapport de Rayleigh extrapolé à angle nul.

En pratique, on peut écrire :

$$V(q)\sin\theta = V_{ref}(90°)$$
$$V(q)\sin\theta = V(90°)$$

Les volumes de diffusion pris à 90° pour la solution (V(90°)) et la référence (V_{ref}(90°)) ne sont égaux que si les indices de réfraction de chacun $n_{solvant}$ et n_{ref} sont égaux. On doit en effet tenir compte des problèmes d'optique liés au trajet de la lumière entre la solution et le photomultiplicateur. La correction classique proposée dans la littérature est la suivante :

$$\frac{V(90°)}{V_{ref}(90°)} = \left(\frac{n_{ref}}{n_{solvant}}\right)^2 \quad \textit{Équation 12}$$

Le rapport de Rayleigh R(q) s'écrit donc de la manière suivante :

$$R(q) = \frac{I - I_{solvant}}{I_{ref}}\left(\frac{n_{solvant}}{n_{ref}}\right)^2 R_{ref}(q) \quad \textit{Équation 13}$$

- R_{ref} vaut 0,33.10^{-4} cm^{-1}. $I_{solvant}$ est pris comme étant égale à 0,1I_{tol} lorsque les systèmes sont étudiés dans l'eau.
- La mesure d'incrément d'indice de réfraction $\left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T}$ du polymère précurseur dans le THF a été effectuée au laboratoire Polymères Colloïdes Interfaces du Mans par réfractométrie différentielle en lumière blanche et vaut 0,14 mL.g^{-1}. La valeur du $\left(\frac{\partial n}{\partial C_p}\right)_{\rho,T}$ pour les polymères précurseur et modifiés dans l'eau a été prise égale à 0,18 mL.g^{-1} comme nous le détaillons dans le chapitre **Structuration des solutions**.

3.3. Paramètres obtenus par diffusion élastique de la lumière

D'un point de vue pratique, les grandeurs accessibles par diffusion statique de la lumière sont :

- la masse molaire moyenne en masse M_w des objets
- leur rayon de giration R_G. Cette grandeur est définie par la relation : $R_G = \sqrt{\langle R_G^2 \rangle}$ avec $\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{n^2}\sum_{k=1}^{n} r_k^2$ où n est le nombre de diffuseurs élémentaires k appartenant à la macromolécule.
- le second coefficient du Viriel A_2.

Pour cela, on reprend l'équation

$$\frac{KC_p}{R(q)} = \frac{1}{M_w P(q) S(q)} \quad \textit{Équation 14}$$

Dans le régime dit de Guinier et défini par la relation $qR_G << 1$, P(q) peut s'écrire de la manière suivante :

$$P(q)_{q\to 0} \approx 1 - \frac{q^2}{3}\left\langle R_G^2 \right\rangle \quad \textit{Équation 15}$$

L'équation est valide pour les solutions diluées et des vecteurs de diffusion q tels que $qR_G<<1$.

$$\frac{KC_p}{R(q)} = \left[\frac{1}{M_w} + 2A_2C_p + \ldots\right]\left[1 + q\frac{R_G^2}{3} + ..\right] \quad \textit{Équation 16}$$

D'un point de vue pratique, on mesure le rapport $\frac{KC_p}{R(q)}$ à différentes concentrations et différents angles. Puis on reporte ces points en représentation dit de Zimm soit $\frac{KC_p}{R(\theta, C_p)}$ en fonction de $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + kC_p$ (où k est une constante arbitraire).

D'après l'équation 16, l'extrapolation à concentration nulle donne M_w et R_G et celle à angle nul M_w et A_2.

4. *Diffusion dynamique de la lumière*

En solution, les particules sont animées d'un mouvement brownien, ce qui implique que la position de ces diffuseurs dépend du temps. De ce fait, il existe un léger déplacement $\Delta\omega_i$ de la pulsation ω de l'onde incidente. Le rapport $\Delta\omega/\omega_i$ est très faible (de l'ordre de 10^{-12}) et on parle alors de diffusion quasi-élastique.

La diffusion dynamique de la lumière s'intéresse aux fluctuations de l'intensité diffusée autour de sa valeur moyenne. Ces fluctuations d'intensité sont relatives aux fluctuations locales de densité et de concentration dans le milieu. Expérimentalement, nous avons accès à la fonction d'auto corrélation $G_2(t,q)$:

$$G_2(t,q) = \langle I(\tau).I(\tau+t)\rangle_\tau \quad \textit{Équation 17}$$

Cette fonction mesure les corrélations d'intensité entre les instants τ et les instants τ+t où t représente la fenêtre d'observation. Lorsque la molécule ne bouge pas entre les instants τ et τ+t, la corrélation est maximale alors que si la molécule s'est déplacée, la corrélation est minimale.

Nous avons par exemple :

Pour t=0 $G_2(0,q) = \langle I^2 \rangle_\tau$

Pour x$\rightarrow\infty$, $G_2(\infty,q) = \langle I \rangle_\tau^2$

La fonction G_2 est donc une fonction décroissante de t.

Les grandeurs physiques caractérisant le milieu diffusant sont reliées à la fonction d'autocorrélation de champ diffusé appelée G_1. Lorsque la distribution d'intensité est gaussienne autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$, c'est-à-dire que le volume diffusant peut être divisé en petites parties statistiquement indépendantes, la relation de Siegert permet de relier la fonction d'auto corrélation de champ électrique $G_1(t,q)$ à la fonction d'autocorrélation $G_2(t,q)$ via la relation:

$$G_2(t,q) = \langle I \rangle_t^2 + |G_1(t,q)|^2 \quad \textit{Équation 18}$$

Nous posons $g_1(t,q)$ et $g_2(t,q)$ les fonctions d'autocorrélation normalisées de $G_1(t,q)$ et $G_2(t,q)$ qui sont définies par :

$$g_1(t,q) = \frac{G_1(t,q)}{\langle I \rangle^2} \quad \textit{Équation 19}$$

$$g_1(t,q) = \frac{G_2(t,q)}{\langle I \rangle^2} = 1 + |g_1(t,q)|^2 \quad \textit{Équation 20}$$

Lorsque $q.R_G << 1$, les particules sont considérées comme des points matériels et la perte de corrélation n'est due qu'à la diffusion par translation et D, le coefficient de diffusion mutuel apparent, s'exprime par la relation :

$$D = D_0(1 + k_d C_p + ...) \quad \textit{Équation 21}$$

avec D_0 : le coefficient de diffusion translationnel.

k_d : le second coefficient du Viriel dynamique

Dans le cas des solutions très diluées, il vient

$$|g_1(t,q)|^2 = \exp(-D_0 q^2 t) \quad \text{Équation 22}$$

$G_2(t,q)$ est donc, dans ces conditions une fonction exponentielle décroissante dont le temps de relaxation τ dépend de la taille de la macromolécule :

$$\tau = \frac{1}{D_0 q^2} \quad \text{Équation 23}$$

Le rayon hydrodynamique effectif R_h d'une particule de forme quelconque de coefficient de diffusion translationnel connu D_0, c'est-à-dire le rayon d'une sphère dure ayant le même coefficient de diffusion peut être défini via la relation de Stokes Einstein :

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} \quad \text{Équation 24}$$

5. Appareillage

Les expériences sont menées sur un système ALV couplé à un LASER ion-argon SpectraPhysics M2000 polarisé verticalement. Le faisceau est focalisé sur le centre de la cellule de diffusion grâce à un système optique (lentille + diaphragme). Le faisceau diffusé est collecté par une fibre optique qui éclaire directement une partie de la surface active du photomultiplicateur (PM). La corrélation de photons est assurée par un système ALV-5000 multibit et multitau. Il est composé de 256 canaux répartis de manière logarithmique. Le corrélateur compte le nombre de pulses délivrés par le PM au temps t' pendant une période Δt et le multiplie par le nombre de pulses comptés sur la même période au temps $t=k\Delta t$ qui correspond au temps de décalage. Ces produits sont ajoutés et mis dans le canal n°k. L'opération est répétée 10^6 fois et réalisée en parallèle pour différents canaux.

Conditions expérimentales :

Nous travaillons à une longueur d'onde de λ=514,5nm. Nous avons exploré la gamme angulaire 30°-140° grâce à un goniomètre. Les vecteurs de diffusion q sondés sont compris entre 8.10^{-3} et 3.10^{-2} nm^{-1}. Le bain de décaline (adaptateur d'indice) dans lequel plonge la cellule est thermostaté à 25°C par un bain extérieur au système.

Il est nécessaire d'apporter un soin particulier à la préparation des solutions afin de s'affranchir de la présence d'éventuelles poussières. Les cellules sont préalablement lavées à l'éthanol et séchées. Les solutions sont préparées à partir d'une solution mère à $5gL^{-1}$ et filtrées

avec un filtre Whatman 0,2µm. Nous avons vérifié que la préparation d'une solution directement à la concentration désirée donnait des résultats identiques.

6. Diffusion de neutrons [1]

6.1. *Facteur de contraste*

Le facteur de contraste en neutrons, noté $\Delta\rho^2$ correspond, dans le cas d'un système composé d'un polymère dans un solvant, à la différence au carré des densités de longueurs de diffusion ρ_p du polymère et ρ_s du solvant. La densité de longueur de diffusion d'un composé i s'écrit :

$$\rho_i = \frac{\sum_{\alpha} a_\alpha N_a}{v_i} \quad \textit{Équation 25}$$

N_a étant le nombre d'Avogadro, v_i le volume molaire du composé i, a_α la longueur de diffusion cohérente de l'atome α_i.

Nous calculons les valeurs de ρ pour l'eau, le D_2O, le composé 0Dm et le composé 20Dm. Le volume molaire des polymères est pris égal à 1. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1 :

Composé	ρ (10^{10} cm^{-2})
H_2O	-0,561
D_2O	6,406
0Dm	1,494
20Dm	1,3150

Tableau 1 : Densité de longueur diffusion de différents composés

$$\left(\rho_{0Dm} - \rho_{D_2O}\right)^2 = 24{,}13.10^{20}\, cm^{-4}$$

$$\left(\rho_{0Dm} - \rho_{H_2O}\right)^2 = 4{,}22.10^{20}\, cm^{-4}$$

$$\left(\rho_{20Dm} - \rho_{D_2O}\right)^2 = 25{,}9010^{20}\, cm^{-4}$$

$$\left(\rho_{20Dm} - \rho_{H_2O}\right)^2 = 3{,}519.10^{20}\, cm^{-4}$$

L'intensité diffusée étant proportionnelle à $\Delta\rho^2$, ces résultats montrent qu'en terme de contraste, l'utilisation du D_2O est préférable à celle de l'eau légère. De plus l'eau est un diffuseur incohérent, et à ce titre l'eau lourde est également préférable à l'eau légère.

6.2. Le domaine asymptotique

Le domaine asymptotique est adapté au cas où le vecteur d'onde q est suffisamment grand devant l'inverse d'une dimension structurale caractéristique des « briques », tout en restant dans le domaine de la diffusion aux petits angles, soit q≤0,4Å^{-1}. Dans ces échelles, on ne voit plus que les corrélations intraparticulaires. En pratique, l'intensité diffusée suit une loi $I \propto q^{-\alpha}$ où l'exposant dépend de la forme de l'objet et reflète sa compacité. Par exemple,

- $I(q) \propto q^{-1}$ pour des bâtonnets ou des chaînes vermiculaires
- $I(q) \propto q^{-2}$ pour des disques ou pour une répartition gaussienne, par exemple une pelote gaussienne de polymère
- $I(q) \propto q^{-4}$ pour des particules compactes. On ne voit que des interfaces planes séparant deux milieux de densités de longueur de diffusion distinctes. De manière plus précise, l'intensité dans le domaine asymptotique est donnée par la loi de Porod :

$$\lim_{q\to\infty} I(q) = \frac{2\pi}{q^4}\Delta\rho^2 S_V \quad \textit{Équation 26}$$

où S_V est l'aire spécifique, c'est-à-dire la surface par unité de volume des interfaces entre les deux milieux.

6.3. Traitement des données

Il est très utile de réaliser des mesures absolues de l'intensité diffusée. Il est en effet possible d'en tirer des informations comme par exemple la masse moléculaire ou la surface spécifique d'un soluté. Le traitement des données vise à obtenir des mesures d'intensité absolue à partir des mesures expérimentales.

Expression de l'intensité diffusée

L'intensité diffusée dans la direction q par un échantillon X quelconque peut être décrite de la manière suivante :

$$I_X(q) = A\Phi_0 e_X T_X \Delta\Omega\left[V^{-1}\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)\right]_X \quad \textit{Équation 27} \text{ où}$$

- A est l'aire de la section du faisceau incident ou de l'échantillon
- Φ_0 le flux de neutrons incidents sur ce dernier

- $\Delta\Omega$ est l'angle solide de collection du détecteur de surface S. $\Delta\Omega$ vaut S/D^2 et D la distance entre l'échantillon et le détecteur.

Soustraction du bruit de fond et normalisation à la transmission

Le spectre du bruit de fond traduisant la contribution de l'espace environnant le montage est soustrait de chacune des courbes de diffusion et les spectres résultants sont ensuite divisés par la transmission de l'échantillon pour pouvoir être comparés entre eux.

$$I_X^{(1)}(q) = \left[\frac{I_X(q) - I_{BdF}}{T_X} \right] \quad \textit{Équation 28}$$

Soustraction des contributions de la cellule

Si l'échantillon est contenu dans une cellule de mesure, la diffusion de cette dernière est soustraite de celle de l'ensemble.

$$I_X^{(2)}(q) = I_X^{(1)}(q) - I_{CV}^{(1)}(q) \quad \textit{Équation 29}$$

Correction des variations d'efficacité des détecteurs

Tous les spectres sont ensuite ramenés à la même épaisseur d'échantillon. Ils sont ensuite divisés par celui d'un diffuseur incohérent de référence. En général, il s'agit d'un échantillon d'eau légère de 1mm d'épaisseur.

$$I_X^{(3)}(q) = \frac{e_{ref} I_X^{(2)}(q)}{e_X I_{\mathrm{Re}f}^{(2)}(q)} \quad \textit{Équation 30}$$

Soustraction d'un témoin

La soustraction d'un témoin est très souvent nécessaire pour éliminer la diffusion indésirable, qu'elle soit incohérente ou non. Par exemple, pour obtenir le spectre de diffusion d'un soluté seul, on utilisera comme témoin le solvant seul. Le spectre du témoin est mesuré dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon puis traité comme un échantillon et enfin soustrait à $I_X^{(3)}(q)$. Les transmissions de l'échantillon et de son témoin doivent être identiques. Il est courant de choisir le solvant comme échantillon.

$$I_X^{(4)}(q) = I_X^{(3)}(q) - I_{Tem}^{(3)}(q) \quad \textit{Équation 31}$$

On arrive à une expression de l'intensité absolue de l'échantillon X qui vaut :

$$I_X^{(4)} = \frac{\dfrac{I_X}{e_X T_X} - \dfrac{I_{solv}}{e_{solv} T_{solv}}}{\dfrac{I_{\mathrm{Re}f}(q)}{e_{\mathrm{Re}f} T_{\mathrm{Re}f}} - \dfrac{I_{CV}(q)}{e_{CV} T_{CV}}} \quad \textit{Équation 32}$$

Obtention des unités absolues

Pour obtenir la valeur absolue de spectres précédemment normalisés au diffuseur de référence, il suffit de multiplier $I_X^{(4)}$ par la valeur expérimentale de $\left[V^{-1}\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)\right]_{ref}$ soit dans notre cas, par $F=\frac{\langle H_2O\rangle}{C(\lambda)}$.

6.4. Appareillage

Nous avons effectué deux séries d'expériences. Les mesures ont été réalisées dans des cellules bouteilles HELLMA pour les solutions liquides d'épaisseur 1mm ou 2mm et dans des cellules composées de deux disques de quartz séparées par un entrefer de 1mm pour les gels. Les échantillon sont préparés au moins un mois à l'avance.

Pour chacune des campagnes, nous avons utilisé deux configurations qui nous permettent d'avoir accès à des vecteurs de diffusion compris entre 0,01 et 0,2 $Å^{-1}$.

- Les expériences menées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Salay) ont été réalisées sur PAXE avec Laurence Noirez. Le faisceau de neutrons est fourni par le réacteur Orphée. Le multidétecteur XY est un compteur à trifluorure de bore BF_3 de 64x64 cellules de 1x1cm^2. Il peut se déplacer de manière continue à l'intérieur d'une enceinte sous vide de 5m de long. La gamme de q explorée varie de 2.10^{-2} à 5.10^{-1} $Å^{-1}$. Les résultats sont traités sous PARESU.
- La seconde série d'expériences a été menée à l'IFF (Jülich, Allemagne) sur KWS2 avec Martine Heinrich. Nous avons utilisé deux configurations différentes. La longueur d'onde a été fixée à 7 $Å^{-1}$ et la distance échantillon-détecteur à 1,4m et 4m. Ces configurations permettent d'explorer une gamme de q variant de 10^{-2} à 2.10^{-1} $Å^{-1}$.

REFERENCES

1. J.P. Cotton, F.N., *Diffusion de neutrons aux petits angles*. Journal de physique IV Proceedings, 1999. **9**.

ANNEXE 3 : AUTRES POLYMERES

La présence d'unités carboxylates est nuisible à certaines des applications industrielles visées. En effet, les milieux avec lesquels ces polymères sont amenés à être en présence sont riches en ions calcium. Ils provoquent immédiatement la perte de solubilité des SMA modifiés hydrophobiquement. Nous essayons donc de synthétiser des homologues de ces copolymères mais avec un autre type de charges. Plusieurs structures sont envisagées à base de charges sulfonates.

Aucune des voies explorées n'a permis d'obtenir un seuil d'écoulement mais il nous a semblé nécessaire de regrouper dans cette annexe l'ensemble des résultats obtenus.

1. Polymères sulfonés

Nous visons un polymère sulfoné contenant la même proportion d'unité styrène, d'unités alkyles hydrophobes et la même quantité de charges que le copolymère hydrophobiquement modifié à base de SMA qui présente un seuil d'écoulement. La structure générale de ce copolymère est donnée Figure 1:

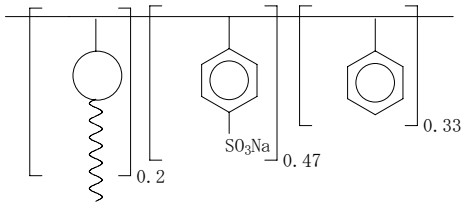


Figure 1 : Formule chimique générale du polymère sulfoné visé.

1.1. Stratégies de synthèse

- La première voie envisageable est une synthèse en deux étapes : une copolymérisation styrène/ alkyl hydrophobes suivie d'une sulfonation partielle de unités styrène. La seconde étape permet de faire apparaître les charges sur la chaîne.

Elle ne semble pas envisageable avec des acrylamides hydrophobes car la sulfonation est un traitement trop dur. En revanche, les méthacrylates sont plus résistants vis-à-vis de la réaction de sulfonation. Les méthacrylates sont utilisés préférentiellement aux acrylates hydrophobes qui sont plus fragiles vis-à-vis des réactions d'hydrolyse.

- La seconde voie possible est une terpolymérisation directe des trois monomères styrène/ N-acrylamide (N=12 ou 16) et styrène sulfonate. Dans cette voie, l'utilisation de l'acrylamide hydrophobe est autorisée car les conditions de synthèse sont douces.

La Figure 2 récapitule les deux voies de synthèse :

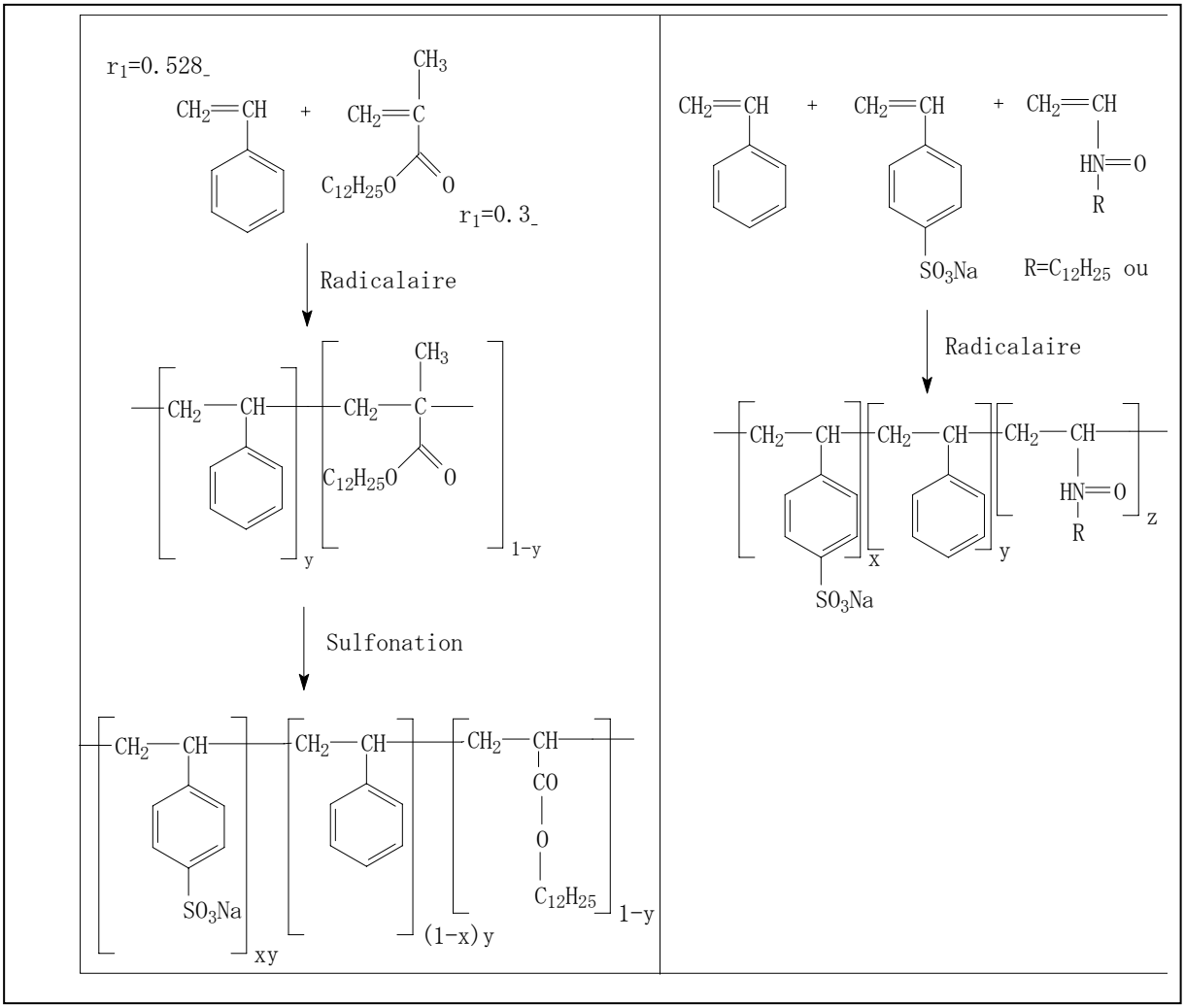


Figure 2 : Différentes voies de synthèse en vue de l'obtention de copolymères sulfonés. A gauche, synthèse en deux étapes : copolymérisation puis sulfonation partielle des unités styrène. A droite, terpolymérisation directe.

1.2. Matériel et synthèse

1.2.1. Réactifs

Le Tableau 1 donne la liste des réactifs employés pour les deux voies de synthèses :

Réactifs	Pureté	Fournisseur
Styrène	99%	Acros
Dodécylméthacrylate	#	Polyscience
Styrène sulfonate de sodium	90%	Lancaster
Dodécylacrylamide	Bonne	ENSCP
Hexadécylacrylamide	Mauvaise	ENSCP
Azobisisobutyronitrile	99%	Acros

Tableau 1 : Réactifs utilisés pour l'obtention de copolymères sulfonés.

1.2.2. Protocoles expérimentaux

Copolymérisation + sulfonation

- **Copolymérisation styrène/ méthacrylate hydrophobe** Le protocole de copolymérisation est donné pour le polymère utilisé ensuite lors de la réaction de sulfonation.

Dans un ballon tricol de 100mL, nous introduisons le dodécylméthacrylate (5,7g, 22mmol, 1éq.) et le styrène (9,3g, 89mmol, 4éq.). Le dodécylméthacrylate et le styrène sont mélangés en portant le milieu réactionnel sous agitation magnétique à reflux à 70°C pendant 30 minutes et sous atmosphère azotée. Nous ajoutons ensuite l'amorceur AIBN (46mg, 0.0125éq.) préalablement dissout dans du toluène (2,3g) goutte à goutte dans le ballon. On laisse la réaction se poursuivre pendant 5h. Le contenu du ballon est ensuite dilué dans 20mL de toluène puis précipité dans 2.8L d'éthanol absolu. Le polymère blanc obtenu est alors séché sous vide pendant une nuit. Le rendement est de 30%.

- **Sulfonation** Le protocole utilisé ici est donné par Damien Baigl et al[1] pour la sulfonation du polystyrène. Le protocole est donné pour la sulfonation d'un copolymère contenant 74mol% de styrène et 26mol% de dodécylméthacrylate.

Dans un tricol, on introduit le copolymère de styrène et de dodécylméthacrylate (0.765g, 1éq., 5.7mmol) et 16.7mL de dichloroéthane. Le mélange réactionnel est porté sous agitation magnétique à reflux à 50°C pendant 1H sous atmosphère azotée. L'anhydride acétique (1.17g, 2éq., 11.4mmol) et l'acide sulfurique (1.24g, 2.2éq., 12.54mmol) sont introduits successivement et goutte-à-goutte. Des prélèvements sont réalisés toutes les demi-heures. Le milieu prélevé est trempé dans un bain de glace. Le dichloroéthane est évaporé et le polymère

est dissout dans le DMSO. Le pH est porté à 12 par ajout de soude 1M et l'ensemble est dialysé pendant 2 semaines.

Terpolymérisation styrène / styrène sulfonate / alkylacrylamide

La terpolymérisation directe de trois monomères est envisagée : le styrène, le styrène sulfonate et un acrylamide hydrophobe en C_{12} ou C_{16}. Le protocole de synthèse est détaillé ci-dessous :

Dans un tricol sont introduits 0.83g (7.98mmol, 0.8éq.) de styrène, 2.49g (12.1mmol, 1.2éq.) de styrène sulfonate de sodium et 2.41g (10.1mmol, 1éq.) de dodécylacrylamide et 12mL de DMSO. Le milieu réactionnel est laissé à réagir pendant 30min à 65°C sous atmosphère azotée et agitation magnétique. 13mg d'AIBN (0.0075éq.) préalablement dissouts dans quelques gouttes de DMSO sont alors ajouté goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel est laissé à réagir à 65°C pendant 24H. On ajoute alors du DMSO et on précipite dans 2.8L d'éther. L'opération de précipitation est renouvelée une fois afin d'éliminer les monomères résiduels.

1.3. Méthodes de caractérisation des polymères

1.3.1. En composition

La RMN ^1H dans le Diméthylsulfoxide (DMSO) deutéré permet de déterminer la proportion relative de chacun des monomères styrène, styrène sulfonate, et méthacrylate (ou acrylamide hydrophobe).

Nous donnons la démarche suivie dans le cas d'un copolymère de styrène et de dodécylméthacrylate partiellement sulfoné. La formule correspondant à un copolymère précurseur de y mol% de styrène et de (1-y) mol% de dodécylméthacrylate sulfoné à un taux x est donnée en Figure 3.

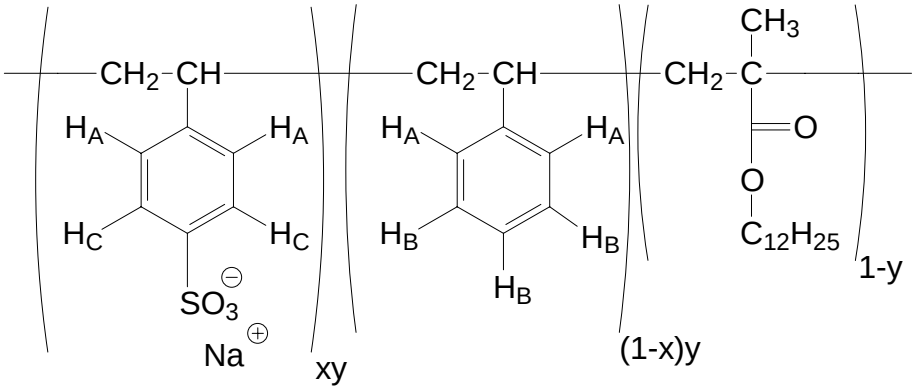


Figure 3 : Structure chimique générale d'un copolymère de styrène et de dodécylméthacrylate sulfoné à un taux x.

Les déplacements chimiques des protons sont donnés dans le Tableau 2.

Protons	δ (ppm)	Intégration
H_A	6.6	2y
H_B	7.1	3(1-x)y
H_C	7.4	2xy
Aliphatiques	0.9-1.7	25(1-y)

Tableau 2 : Déplacements chimiques et intégration des protons pour un copolymère styrène / dodécylméthacrylate sulfoné.

Le calcul des valeurs x et y se fait en deux étapes :

-**Calcul de y :** le rapport d'intégration du massif des protons aromatiques sur celui des protons aliphatiques du méthacrylate (ou de l'acrylamide) permet de calculer une valeur de y.

- **Calcul de x :** pour calculer le taux de sulfonation x, on regarde uniquement le massif des protons aromatiques. Ce massif présente trois pics correspondant aux protons de type A, B et C.

La partie du spectre RMN correspondant à ce massif est montré sur la

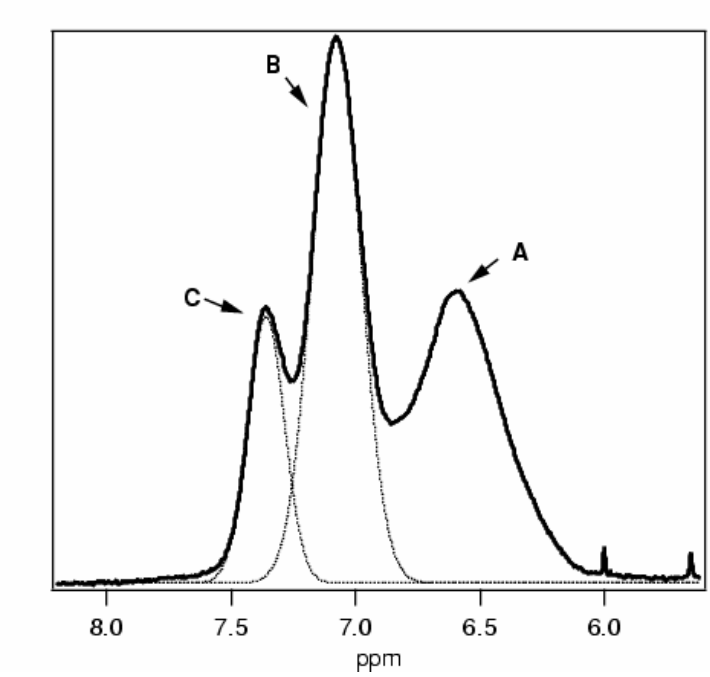


Figure 4 : Partie du spectre RMN ^1H dans le DMSO correspondant au massif des aromatiques pour un copolymère de styrène et de dodécylméthacrylate partiellement sulfoné. Les pics correspondant aux différents protons A, B et C sont indiqués.

Une déconvolution en deux gaussiennes de la partie du massif correspondant aux protons B et C permet d'obtenir les intégrations respectives de chacun des pics, c'est-à-dire une valeur x.

1.3.2. En masse molaire

Pour les polymères synthétisés par le biais de la copolymérisation puis de la sulfonation, la chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer une masse molaire à la fin de la première étape. De plus, au vu des rapports de réactivité des deux monomères, le copolymère a une tendance à l'alternance. En revanche, pour le terpolymère, on ne peut déterminer ni la masse molaire, ni la répartition des monomères.

1.4. Résultats

1.4.1. Copolymères sulfonés

Synthèse du copolymère styrène/ dodécylméthacrylate

La RMN ^{1}H du copolymère contenant théoriquement 80mol% de styrène et 20mol% de dodécylméthacrylate donne un polymère de composition 74% en styrène et 26% de dodécylméthacrylate. Le copolymère 80/20 conduit à un polymère dont la masse molaire est déterminée par SEC et estimée à M_w= 30 000 g.mol^{-1} et d'indice de polydispersité I_p=2.6. Le chromatogramme est donné en Figure 5.

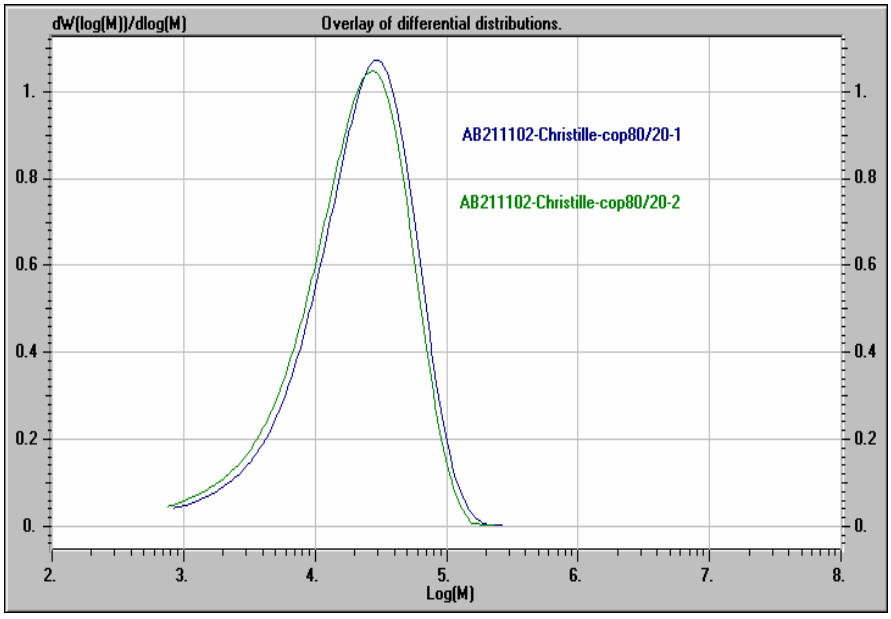


Figure 5 : Chromatogramme d'un copolymère de styrène et de dodécylméthacrylate

Etude de la sulfonation

Nous visons un polymère qui contient au total 47% de charges, ce qui signifie que 59% des unités styrènes du copolymère précurseur doivent être sulfonées. Une étude cinétique de la réaction de sulfonation est menée en réalisant des prélèvements toutes les demi-heures et ce, jusqu'à deux heures à partir desquelles une réaction de désulfonation est observée. La Figure 6

présente le taux de sulfonation obtenu en fonction du temps de réaction pour 2.2éq d'agent sulfonant.

Après un démarrage rapide, le taux de sulfonation ne varie que lentement avec le temps de réaction. L'allure de la courbe est conforme à nos attentes. En revanche, le taux de sulfonation obtenu est deux fois moindre que celui qui est attendu, c'est-à-dire celui qui est obtenu dans le cas de la sulfonation du polystyrène.

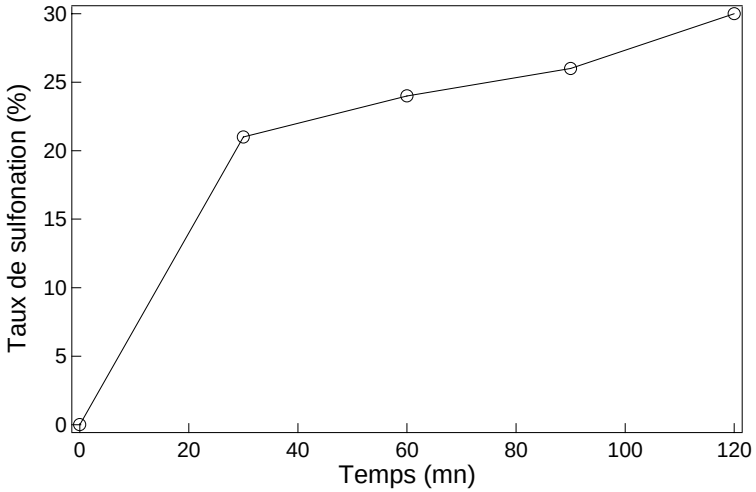


Figure 6 : Taux de sulfonation en fonction du temps de réaction.

En triplant la quantité d'agent sulfonant, nous obtenons seulement une augmentation de 9% du taux de sulfonation. Le polymère n'est pas dégradé malgré les conditions dures de la sulfonation. En divisant la quantité de solvant par deux pour augmenter l'efficacité de la sulfonation, nous n'obtenons que 5% de différence.

Ces résultats semblent montrer qu'il existe un degré limite de sulfonation, estimé à 35%, ce qui n'est pas le cas pour le polystyrène. Nous supposons que seule une fraction des unités styrène est disponible pour la sulfonation et que cela peut être dû à la conformation du polymère dans le dichloroéthane.

Solubilité et viscosité des polymères

Le polymère est d'autant plus soluble que la fraction d'unités sulfonées est importante. En dessous de 16% de styrène sulfonate, le polymère n'est pas soluble. Lorsque les polymères sont solubles, leur viscosité augmente avec le taux de sulfonation, traduisant une plus grande rigidité des chaînes. Toutefois, nous n'obtenons pas de seuil d'écoulement pour des concentrations

allant jusqu'à 7%wt. Cela ne semble pas réellement surprenant compte tenu du fait que l'on est loin du taux de sulfonation souhaité (35% contre 59% désirés).

1.4.2. Les terpolymères

Deux synthèses ont été menées, l'une avec l'hexadécylacrylamide et l'autre avec le dodécylacrylamide. Le polymère obtenu avec l'hexadécylacrylamide est très difficile à purifier et présente en solution des particules non solubles. En revanche, la synthèse à partir du dodécylacrylamide donne un composé de composition 53.5% en styrène sulfonate, 16.5% en styrène et 30% en dodécylacrylamide. Ce polymère est soluble dans l'eau jusqu'à une concentration de 150g/L. L'étude de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère (Figure 7) fait apparaître un comportement type polyélectrolyte avec une variation de la viscosité comme C_p^{α} avec α=1/2 puis 3/2.

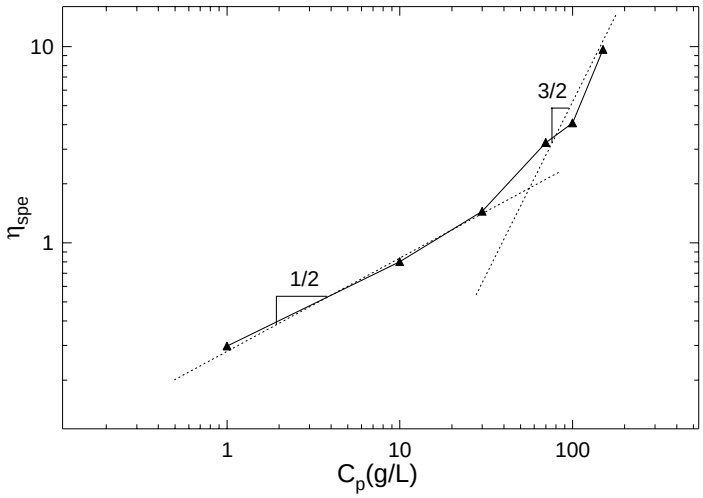


Figure 7 : Evolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère pour un terpolymère contenant 53.5% de styrène sulfonate, 16% de styrène et 30% de dodécylacrylamide.

Conclusion : Les tests réalisés avec ces polymères n'ont pas donné les résultats escomptés, à savoir la présence d'un seuil d'écoulement. Nous pouvons penser que l'enchaînement des monomères, ici statistique n'est pas anodin sur les propriétés macroscopiques des systèmes. En effet, dans le cas des SMAs hydrophobiquement modifiés, le caractère alterné du précurseur et la présence systématique d'une charge à côté d'un greffon alkyle donnent un certain ordre, tout comme dans les polymères cationiques pour lesquels la charge est portée par le même groupement que le greffon alkyle.

REFERENCES

(1) Baigl, D.; Seery, T. A. P.; Williams, C. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2318-2326.

Résumé

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'influence de la modification hydrophobe sur les propriétés en solution aqueuse d'un copolymère alterné de styrène et d'anhydride maléique. La chimie mise en œuvre garantit de couvrir une large gamme de taux de modification hydrophobe tout en permettant de conserver la solubilité des systèmes. Des mesures combinées de diffusion de rayonnement et de rhéologie ont permis de mettre en œuvre pour ces polyélectrolytes modifiés hydrophobiquement la séquence : polyélectrolyte→ polymère asociatif→ polsavon → microgel quand l'hydrophobie croît. Une attention particulière est portée au système le plus hydrophobe qui peut être décrit comme une suspension colloïdale concentrée ; cela se traduit par l'apparition d'une contrainte seuil pour des fractions volumiques proches de la fraction d 'empilement compact. Le rhéologie de ces « microgels physiques » a été étudiée en fonction de différents paramètres (taux de charges, ajout de sel, température…) qui permettent à concentration fixée de moduler la fraction volumique des agrégats formés. Ces polymères constituent des partenaires de choix pour l'industrie pétrolière

Mots-clés : polymère associatif, polysavon, diffusion de rayonnement, rhéologie, seuil d'écoulement.

Abstract

This work deals with the influence of the hydrophobic modification on the solution properties in water of an alternated copolymer based on styrene and maleic anhydride. It appears that a wide range of hydrophobic content can be covered keeping the solubility in water of the hydrophobically modified copolymers. With increasing the hydrophobic content, the sequence: polyelectrolyte/associating polymers/polysoaps/microgels has been discriminated thanks to the use of scattering techniques combined with rheological measurements. The more hydrophobic system draws a special attention since its properties may be reminiscent of what is encountered with concentrated colloidal dispersions, for instance the solutions exhibit yield stress values. This latter fact has been attributed to the formation of microgel like particles that form a gel once they have filled the whole space. Interestingly, the value for the concentration where the closed packing is reached may be varied by playing with external parameter (temperature, salt, charge content…) that deeply affect the volume fraction of the microgel. The presence of yield stress values makes these systems valuable for oil recovery.

Key words: associative polymer, polysoap, scattering techniques, rheology, yield stress.