HAL
open science

Encapsulation de molécules hydrophobes par des polyélectrolytes amphiphiles : relation structure-propriétés

Clémentine Locatelli-Champagne

To cite this version:

Clémentine Locatelli-Champagne. Encapsulation de molécules hydrophobes par des polyélectrolytes amphiphiles : relation structure-propriétés. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . pastel-00733037

HAL Id: pastel-00733037

https://pastel.hal.science/pastel-00733037

Submitted on 17 Sep 2012

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'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Mme Clémentine LOCATELLI-CHAMPAGNE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

ENCAPSULATION DE MOLECULES HYDROPHOBES PAR DES POLYELECTROLYTES AMPHIPHILES : RELATION STRUCTURE-PROPRIETES

Soutenue le 13 Décembre 2011

devant le jury composé de :

M. Paul CLEGG (Examinateur)
M. Michel CLOITRE (Directeur de thèse)
M. Olivier GUERRET (Invité)
M. Dominique HOURDET (Président du jury)
M. Ludwik LEIBLER (Examinateur)
Mme. Laurence RAMOS (Rapporteur)
M. Michel RAWISO (Rapporteur)
M. J.-Marc SUAU (Invité)

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

Table de matières

Introduction et objectifs **9**

PARTIE I **15**

Copolymères en solution **15**

CHAPITRE 1 ..... **17**

Synthèse et caractérisation des copolymères **17**

I - Synthèse et purification des copolymères 18

II - Caractérisation de la composition des chaînes 20

III - Préparation des solutions de copolymères 22

IV - Caractérisation de la masse molaire des copolymères 23

V - Titration des solutions de copolymère par une base forte 27

VI - Conclusion 30

CHAPITRE 2 ..... **33**

Détection d'agrégats hydrophobes par fluorescence **33**

I - Introduction 34

II - Experimental section 35

III - Results 37

IV - Discussion 41

V - Conclusions 45

CHAPITRE 3 ..... **49**

Propriétés d'agrégation des copolymères ASE dans l'eau **49**

I - Introduction 50

II - Theoretical background 51

III - Experiments 52

IV - Results and discussion 56

CHAPITRE 4 ..... **69**

Structuration des copolymères HASE en solution **69**

I – Techniques expérimentales 70

II – Propriétés d'agrégation des tensioactifs libres 71

III – Comportement en solution des copolymères HASE totalement neutralisé 74

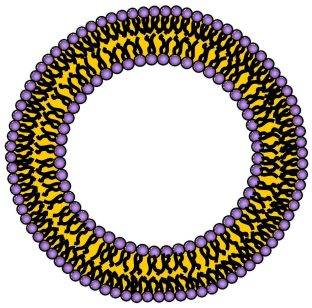
IV – Comportement en solution des copolymères HASE partiellement neutralisés . 77
V – Conclusion ... 79
CHAPITRE 5 ... 81
Viscoélasticité des solutions de copolymères ASE ... 81
I - Positionnement du problème ... 82
II - Matériels et Méthodes ... 87
III - Etude des solutions du copolymère ASE51 totalement neutralisées ... 89
IV - Etude des solutions de polymères ASE de différentes compositions, totalement neutralisées ... 95
V - Etude des solutions du polymère ASE44 pour différents taux de neutralisation. 97
VI - Discussion ... 99
VII - Conclusion ... 105
CHAPITRE 6 ... 107
Viscoélasticité des solutions de copolymères HASE ... 107
I. Positionnement du problème ... 108
II - Matériel et Méthode ... 110
III – Rhéologie linéaire ... 113
IV - Rhéologie non-linéaire ... 116
V – Discussion ... 120
VI - Conclusion ... 127
PARTIE II ... 131
Emulsification et encapsulation ... 131
CHAPITRE 7 ... 133
Le procédé ... 133
I – Description du procédé ... 134
II – Observations microscopiques des émulsions et des encapsulations ... 138
III – Granulométrie ... 146
IV – Contrôle de la rhéologie du produit final ... 150
V – Stabilité ... 153
VI – Polyvalence du procédé ... 154
VII - Conclusion : Vers un concept de tensioactifs supportés ... 157
CHAPITRE 8 ... 161
Emulsification en milieu viscoélastique ... 161

I – Positionnement du problème 162
II – Emulsification d'huile silicone par les tensioactifs TA16B 168
III – Emulsification d'huile silicone par les copolymères ASE51 173
IV – Emulsification d'huile silicone par les copolymères HASE : l'importance de la phase continue 179
V – Emulsification d'huile silicone par les copolymères HASE : l'importance de la phase dispersée 187
VI – Rôle de la coalescence 191
VII – Rôle de la viscoélasticité de la phase continue 194
VIII – Quel émulsifiant pour quelle application ? 196
IX - Conclusion 199
Conclusion générale 203
ANNEXE 1 205
Spectres 1H RMN des copolymères 205
ANNEXE 2 211
Mesures de densités 211
ANNEXE 3 213
Mesures d'indices optiques 213

Introduction et objectifs

L'encapsulation est une technique de formulation qui consiste à disperser une substance active dans un solvant, généralement l'eau, en la protégeant par une enveloppe très fine. Elle permet de stabiliser des substances hydrophobes dans l'eau sous la forme de dispersions de particules. Elle permet aussi d'isoler un principe actif et de le protéger de son environnement jusqu'à sa libération ou au contraire de préparer des dispersions organiques agressives en phase aqueuse. Ces possibilités intéressent les industriels du bâtiment, de la cosmétique, de la détergence, des peintures, du papier, de la pharmaceutique, de l'agrochimie ou encore du textile. Grâce à cette technique il est possible de diminuer ou même de supprimer l'utilisation de solvants organiques, conformément aux réglementations environnementales en vigueur, d'optimiser les quantités de matières actives souvent coûteuses, de contrôler l'aspect et la texture de produits pour les adapter aux souhaits de la clientèle, d'apporter de nouvelles propriétés ou encore de faciliter la manipulation.

Ces nombreuses applications sont à l'origine d'une grande créativité qui a permis de développer de multiples solutions. Les molécules tensioactives sont des candidates naturelles à l'encapsulation de substances hydrophobes. Leur structure amphiphile leur confère la capacité de s'organiser aux interfaces, la partie hydrophobe résidant dans l'huile et la partie hydrophobe dans la phase continue aqueuse. Ceci est à l'origine de nombreuses phases organisées qui peuvent servir à piéger des composés hydrophobes et à les disperser. Les exemples les plus connus sont les liposomes[1] qui sont des phases

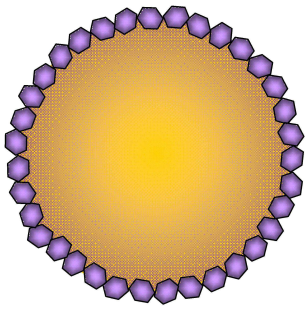


Liposome

[1] V. P. Torchilin, *Nature Review Durg Delivery* **2005**, 4, 145-160.

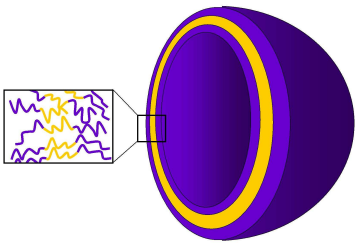
lamellaires bicouches ou multicouches courbées en objets sphériques. L'encapsulation par les liposomes est très utilisée en galénique ou en cosmétique où les quantités de matière active sont généralement modérées.

Les particules solides, colloïdales ou non-colloïdales, sont également bien connues pour s'adsorber à l'interface entre deux liquides immiscibles[2]. Cette propriété est à l'origine de techniques d'encapsulation originales qui se sont développées pendant ces dix dernières années. Le principe consiste à émulsionner le composé à disperser dans la phase continue en présence de particules colloïdales. Ces dernières s'adsorbent de façon irréversible et forment une membrane élastique constituée d'une monocouche de particules en contacts, qui sont liées par des forces de Van der Waals ou par frittage chimique ou thermique. Les interstices entre les particules confèrent une perméabilité qui peut être contrôlée. Les objets ainsi formés sont appelés « colloidosomes » ou émulsions de Pickering. Ils sont remarquablement stables mais leur réalisation nécessite souvent un contrôle de l'ancrage des particules aux interfaces et donc de la surface des particules. Cette voie d'encapsulation fait l'objet de très nombreuses recherches depuis ces dernières années.

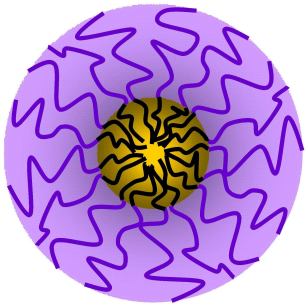


"Colloidosome"

L'utilisation de polymères est probablement la voie la plus explorée et la plus utilisée dans les applications. Les copolymères amphiphiles à blocs ou greffés sont connus pour s'auto-organiser et former des particules sphériques telles que des micelles ou des « polymersomes »[3], c'est à dire des phases lamellaires bicouches ou multicouches courbées en objets sphériques qui sont les homologues des liposomes. Le contrôle par la thermodynamique de l'assemblage des chaînes permet d'obtenir des particules petites, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et extrêmement stables. Les copolymères utilisés peuvent être synthétiques ou d'origine biologique.



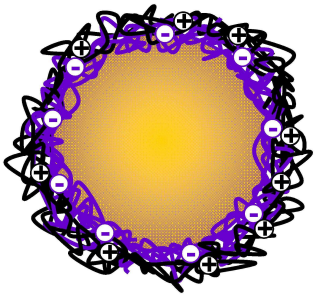
"Polymersome"



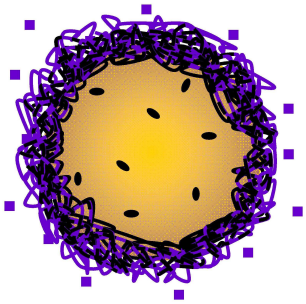
Micelle de copolymères à blocs

[2] A. D. Dinsmore ; M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch ; D. A. Weitz, *Science* **2002**, 298, 1006-1009.
[3] B. M. Discher, Y.-Y. Won, D. S. Ege, J. C-M. Lee, F. S. Bates, D. E. Discher, D. A. Hammer, *Science* **1999**, 284, 1143-1146.

Il est aussi possible d'encapsuler avec des polymères en utilisant la voie « émulsion », c'est-à-dire en appliquant une agitation mécanique intense pour disperser la substance hydrophobe sous forme de gouttelettes. Pour former des capsules autour de ces gouttelettes, il y a plusieurs procédés possibles. La coacervation[4] est une méthode où le polymère, initialement soluble dans la phase aqueuse, est précipité par un changement physico-chimique. Le polymère forme alors une couche autour des gouttelettes qui peut être gélifiée, par réticulation chimique, et forme une enveloppe élastique à la surface des particules obtenues. La capsule peut aussi être formée en ajoutant à un polymère chargé solubilisé dans la phase aqueuse, un polymère de charge opposée afin que le complexe qu'ils forment précipite et s'adsorbe à la surface des gouttes, ce procédé est appelé coacervation complexe[5]. Si le procédé est répliqué plusieurs fois par ajout successif de chacun des polymères, cela induit la formation d'une enveloppe multicouche. Une autre façon d'obtenir une capsule polymère à la surface des gouttes est de la synthétiser directement à l'interface par polycondensation[6]. Des monomères solubilisés dans la phase dispersée et des monomères solubilisés dans la phase aqueuse sont copolymérisés.

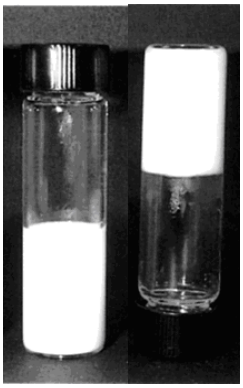


Coacervation complexe



Polycondensation

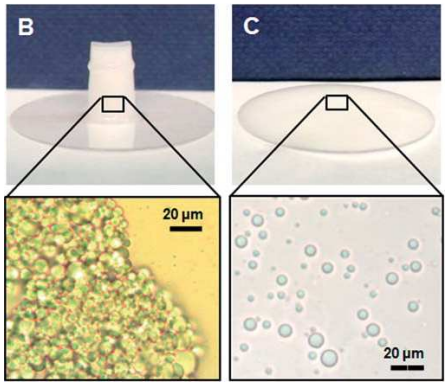
L'intérêt d'utiliser l'encapsulation par des polymères est de pouvoir profiter de la grande flexibilité des interactions spécifiques qu'ils permettent. Ceci conduit à des dispersions finales dont il est possible de moduler les propriétés d'écoulement, la texture ou la transparence par la simple action d'un stimulus externe. Cette problématique est bien illustrée par deux beaux exemples tirés de la littérature récente. Koh *et al*[7] ont



Dispersion préparée en utilisant le copolymère (NIPAm–co-MPEGMa) (à gauche) à température ambiante et (à droite) à 50 °C. Image extraite de la référence 7.

[4] R. Arshady, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 905-914.
[5] C. S. Peyratout, L. Dähne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3762-3783.
[6] R. Arshady, M. H. George, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, 33, 865-876.
[7] A. Y. C. Koh, B. R. Saunders, *Chem. Comm.* **2000**, 2461-2462.

utilisé un copolymère de (N-isopropyl acrylamide-co-méthacrylate d'oxyde d'éthylène) pour disperser du bromohexadecane dans l'eau à une fraction volumique de 30 %. Ils ont réussi à obtenir une dispersion liquide à température ambiante mais qui gélifie à 50 °C, lorsque les groupes N-isopropyl deviennent insolubles dans l'eau.



Photographies d'une dispersion (à gauche) à pH acide et (à droite) après addition d'une base. Image extraite de la référence 8.

De même, Weaver *et al*[8] ont préparé des dispersions en utilisant un copolymère branché (acide méthacrylique-co-méthacrylate d'oxyde d'éthylène-co-dodécane). De nouveau la dispersion, liquide à pH élevé, gélifie quand le pH est abaissé.

Ces exemples sont très originaux et prometteurs mais les difficultés liées à la disponibilité des copolymères et/ou au procédé utilisé sont des limites à l'utilisation à plus grande échelle de ces techniques.

L'objectif de cette thèse est de proposer une méthode d'encapsulation polyvalente qui constitue une « boîte à outils » qui réponde à des applications très variées. Le procédé doit permettre d'encapsuler de grandes quantités de substances hydrophobes avec de faibles quantités de polymère. Il doit être simple à mettre en œuvre, transposable industriellement et doit être polyvalent, c'est-à-dire que des substances hydrophobes très diverses doivent pouvoir être encapsulées sans avoir à ajouter de solvant organique. Le polymère doit être facilement disponible en grande quantité. Et enfin le procédé doit permettre d'adapter précisément les morphologies des dispersions aux exigences applicatives ainsi que de contrôler les propriétés d'écoulement du produit fini.

Pour répondre à ces critères, la société Coatex, partenaire industriel de cette thèse, a proposé d'utiliser une catégorie de copolymères inspirée d'additifs de rhéologie de nombreuses formulations telles que les peintures. Ces copolymères sont constitués d'un squelette polyélectrolyte et de groupements hydrophobes associatifs. Ils ont donc un caractère amphiphile et leur solubilité dans l'eau peut être modulée par un changement de pH ou de force ionique. Les degrés de liberté offerts par leur architecture, leur composition, la nature

[8] R. T. Woodward, L. Chen, D. J. Adams, J. V. M. Weaver, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5228-5234.

des monomères et le degré de polymérisation, constituent une boîte à outil unique pour optimiser le procédé.

Avec ce copolymère nous avons mis au point un procédé qui s'adapte à de multiples substances hydrophobes. Le procédé consiste à émulsionner de fines gouttelettes de substance à encapsuler dans une phase continue aqueuse contenant le polymère solubilisé. Ce dernier joue à la fois le rôle d'un émulsifiant et d'un agent de contrôle de la rhéologie. A l'issue de cette première étape le polymère est précipité en abaissant le degré d'ionisation du squelette ou par augmentation de la force ionique. L'encapsulation proprement dite s'apparente donc à une technique de coacervation simple. Les produits encapsulés se distinguent par une stabilité exceptionnelle au repos et sous cisaillement.

Dans ce mémoire nous décrivons en détail les recherches qui ont permis de comprendre et de rationaliser ce procédé : le rôle de l'architecture du copolymère, la morphologie des dispersions obtenues et leurs propriétés d'écoulement. Notre travail s'organise suivant deux axes qui constituent les deux parties de ce mémoire. Dans la première partie nous présentons une étude fondamentale qui a pour but de comprendre la relation entre l'architecture du groupement associatif du polymère et ses propriétés en solution, notamment sa microstructuration, ses propriétés interfaciales et ses propriétés rhéologiques. Dans le chapitre 1 nous caractérisons les polymères en présentant leur architecture et en déterminant leurs masses molaires, leurs compositions et leurs propriétés potentiométriques. Pour comprendre la structuration des copolymères dans l'eau, nous avons mis au point une méthode de spectroscopie que nous présentons dans le chapitre 2 à travers l'exemple du poly(N-isopropylacrylamide). Cette méthode, couplée à des mesures de tensions interfaciales, est mise en application dans le chapitre 3 pour comprendre la structuration des squelettes polyélectrolytes puis dans le chapitre 4 pour comprendre la structuration des copolymères. Les chapitres 5 et 6 sont dédiés à l'étude de la rhéologie, des squelettes polyélectrolytes d'abord et des copolymères ensuite.

La seconde partie du manuscrit est consacrée à la mise au point, à l'optimisation et à l'utilisation du procédé d'encapsulation dans de nombreuses applications. Le chapitre 7 détaille le protocole d'encapsulation proprement dit. Nous présentons la méthode d'observation par la microscopie confocale et la méthode d'analyse quantitative des tailles de particules. Nous discutons les propriétés finales des dispersions qui se distinguent par leur grande stabilité et leurs propriétés d'écoulement adaptables. Le chapitre 8 est dédié à la compréhension des paramètres qui déterminent les morphologies des encapsulations, c'est-à-

dire au rôle des copolymères dans l’eau lors de la déformation et de la rupture des gouttes de phase dispersée.

PARTIE I

Copolymères en solution

Cette première partie est consacrée au comportement en solution des copolymères amphiphiles qui constituent le fil directeur de cette thèse. Ces copolymères ont une architecture originale, qui comprend un squelette polyélectrolyte hydrophobe et des groupes latéraux associatifs.

Nous étudions en détail l'importance de cette architecture en ce qui concerne leur microstructure en solution, leurs propriétés interfaciales et leurs caractéristiques rhéologiques.

Cette étude constitue les fondations qui nous permettront de développer, comprendre et modéliser le procédé d'émulsification et d'encapsulation qui sera présenté dans la seconde partie du manuscrit.

CHAPITRE 1

Synthèse et caractérisation des copolymères

L'objectif de ce chapitre est de présenter les copolymères hydrosolubles utilisés dans ce travail. Ils se répartissent en deux familles qui ont en commun leur squelette polyélectrolyte hydrophobe composé d'un monomère hydrophobe et d'un monomère carboxylique ionisable. La première famille est connue sous l'acronyme ASE pour « Alkali-Swellable Emulsions ». Ces copolymères ASE sont utilisés comme additifs de contrôle de la rhéologie dans de nombreuses formulations industrielles comme par exemple dans les peintures. Leur pouvoir épaississant est directement lié à leur masse molaire. La deuxième famille de copolymères est couramment appelée HASE pour « Hydrophobically-modified Alkali-Swellable Emulsions ». Leurs propriétés rhéologiques sont dues pour une large part à l'incorporation de groupements hydrophobes insolubles sur les squelettes, ce qui leur confère un caractère dit « associatif ».

Nous allons ici décrire la synthèse qui permet d'obtenir ce type de copolymères puis nous détaillerons les compositions de chacun des huit copolymères synthétisés. Après avoir décrit la méthode utilisée pour préparer les solutions de copolymères nous présenterons leurs principales propriétés et en particulier leur masse molaire. Nous caractériserons ensuite leur comportement potentiométrique.

I - Synthèse et purification des copolymères

Les copolymères que nous avons utilisés dans cette thèse ont été synthétisés par la société Coatex par polymérisation radicalaire semi-continue en émulsion. Cette méthode de polymérisation consiste à avoir dans le réacteur un initiateur soluble dans l'eau, des micelles de tensioactifs servant de microréacteurs et des gouttelettes de monomères comme réservoirs. Les polymères ainsi synthétisés se présentent sous la forme de solutions de latex, c'est-à-dire de suspensions de particules contenant chacune plusieurs chaînes.

Les monomères utilisés sont l'acide méthacrylique (AMA) qui est un monomère ionisable, l'acrylate d'éthyle (AE) qui est un monomère hydrophobe et des macromonomères associatifs (MA). Ils sont représentés sur la figure 1. Les masses molaires de l'acide méthacrylique et de l'acrylate d'éthyle sont respectivement M_{AMA} = 86 g/mol et M_{AE} = 100 g/mol.

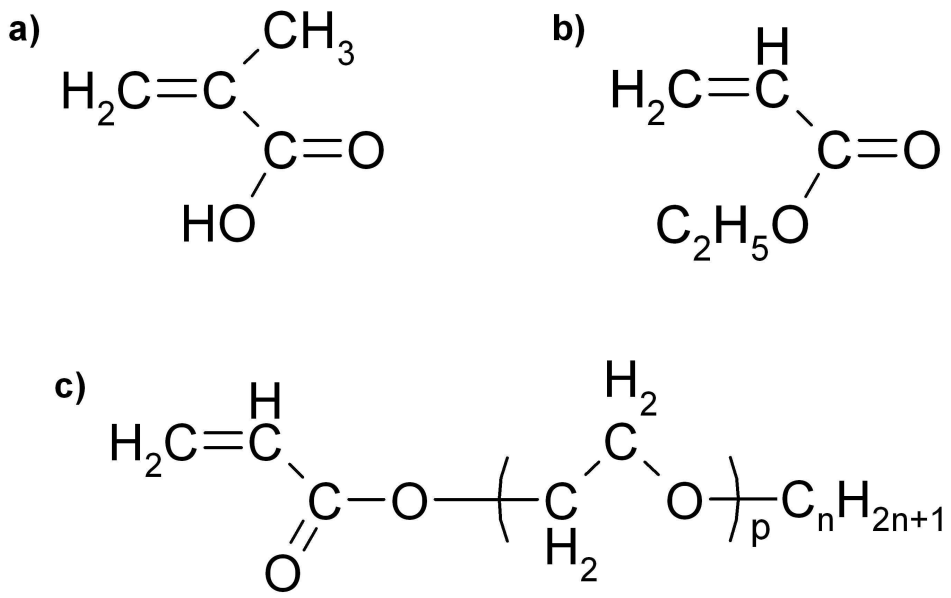


Figure 1 – Formules chimiques de l'acide méthacrylique (a), de l'acrylate d'éthyle (b) et du macromonomère associatif (c).

Les macromonomères associatifs sont composés de *p* unités d'oxyde d'éthylène, qui forment un espaceur hydrophile, terminé par une chaîne alkyle hydrophobe comportant *n* carbones (figure 1c). Les chaînes alkyles non-solubles dans l'eau peuvent s'associer entre elles, ce qui est à l'origine du terme « associatif » utilisé pour désigner les macromonomères et les copolymères qui les contiennent. Nous avons utilisé quatre types de macromonomères associatifs. Leurs caractéristiques et leurs architectures sont reportés dans le tableau 1.

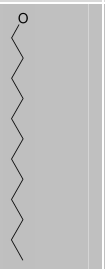
Macromonomère associatif	MA12B	MA12L	MA16B	MA16/18L
p (valeur moyenne)	30	23	25	25
n	12	12	16	mélange 16 et 18
M (g/mol)	1562	1254	1398	1412
Structure de la chaîne alkyle				

Tableau 1 – Compositions des macromonomères associatifs et formules chimiques des chaînes alkyles constituant la partie hydrophobe.

La longueur de l'espaceur de ces quatre macromonomères, en moyenne 25 unités d'oxyde d'éthylène, a été choisie pour optimiser les propriétés viscosimétriques des copolymères[1-4]. Chaque macromonomère est caractérisé par une partie hydrophobe spécifique qui peut avoir une architecture linéaire ou branchée. Les macromonomères MA12B comportent 12 carbones. Ce sont des chaînes linéaires sur lesquelles se trouvent des groupements méthyles en nombre et position indéterminés. Les macromonomères MA12L possèdent des chaînes alkyles linéaires de 12 carbones. Les macromonomères MA16B sont constitués de chaînes alkyles ramifiées, possédant une branche constituée de 6 carbones et une branche constituée de 8 carbones. Et enfin les macromonomères MA16/18L sont en fait un mélange de chaînes alkyles linéaires comportant 16 et 18 carbones.

La possibilité de disposer de macromonomères associatifs possédant différentes architectures constitue l'originalité des copolymères synthétisés et utilisées dans cette thèse. Des travaux se sont attachés à quantifier l'influence de la taille de l'espaceur hydrophile[1-4], l'influence de la longueur de la chaîne alkyle linéaire[2,5-8] ou encore l'influence de la composition du copolymère[9] mais l'importance de l'architecture n'a pas été explorée jusqu'ici.

A l'issue de la synthèse en émulsion, les solutions de latex obtenues ont été utilisées directement ou dialysées afin d'éliminer les produits issus de la synthèse (monomères résiduels, amorceurs, tensioactifs, sels). Les dialyses ont été réalisées en plaçant les solutions

de latex produites par la synthèse dans une membrane cellulosique tubulaire de taille de coupure entre 4 et 6 kDa (ZelluTrans from Roth) qui est immergée dans un bain d'eau Milli-Q durant un mois. L'eau est changée quotidiennement. Lorsque les solutions de latex ont été utilisées sans lavage, il sera fait référence aux échantillons par la notation NL (Non-Lavées). Les échantillons préparés à partir de solutions de latex dialysées ont été notées avec un D (Dialysées). De façon générale, les études décrites dans la partie I de ce manuscrit utilisent des solutions dites lavées. La partie II met en œuvre principalement des solutions non-lavées. Les fractions massiques en copolymère des solutions de latex, dialysées ou non-lavées, ont été déterminées grâce à une balance à extrait sec HR73 Halogen Moisture Analyser de Mettler Toledo. Ces fractions massiques sont appelées des extraits secs, notés *w*.

II - Caractérisation de la composition des chaînes

Les compositions des copolymères ont été déterminées par spectroscopie ^{1}H RMN avec un spectromètre Brucker Avance 400. Les échantillons ont été préparés en dissolvant une petite quantité de solution de latex dialysée puis lyophilisée, dans du méthanol deutéré D4 (Eurisotop, HDO + D_2O < 0,03 %). Les lyophilisations ont été faites avec un lyophilisateur Labconco Freezone 2.5. Deux exemples de spectres obtenus avec un copolymère non-associatif ASE et un copolymère associatif HASE sont présentés sur la figure 2.

Ces spectres sont analysés de la manière suivante :

- les pics de déplacements chimiques 3,2 et 4,8 ppm sont des pics liés aux impuretés du solvant deutéré et à la présence d'eau qui ne sont pas pris compte[10] ;
- le pic *a* de déplacement chimique 4 ppm correspond aux protons du CH_2 lié à l'oxygène de l'acrylate d'éthyle et aux protons du CH_2 lié à l'oxygène de la fonction ester du macromonomère associatif ;
- le pic *b* de déplacement chimique 3,6 ppm correspond aux protons des unités d'oxyde d'éthylène du macromonomère associatif quand il est copolymérisé ;
- et enfin le reste du spectre, c'est-à-dire les pics de déplacements chimiques compris entre 0,9 et 2,6 ppm, correspondent aux protons du copolymère n'appartenant pas aux unités d'oxyde d'éthylène et au CH_2 de l'acrylate d'éthyle lié à l'oxygène.

Les différentes sources d'erreur dans cette technique de caractérisation sont la présence d'impuretés dans l'échantillon, la résolution et l'identification des pics et le calcul des intégrales qui en découle. Cette dernière est dans notre cas la source d'erreur la plus importante. Nous estimons l'erreur relative totale inférieure à 10 %. Toutes les compositions indiquées dans la suite sont données avec cette marge d'erreur.

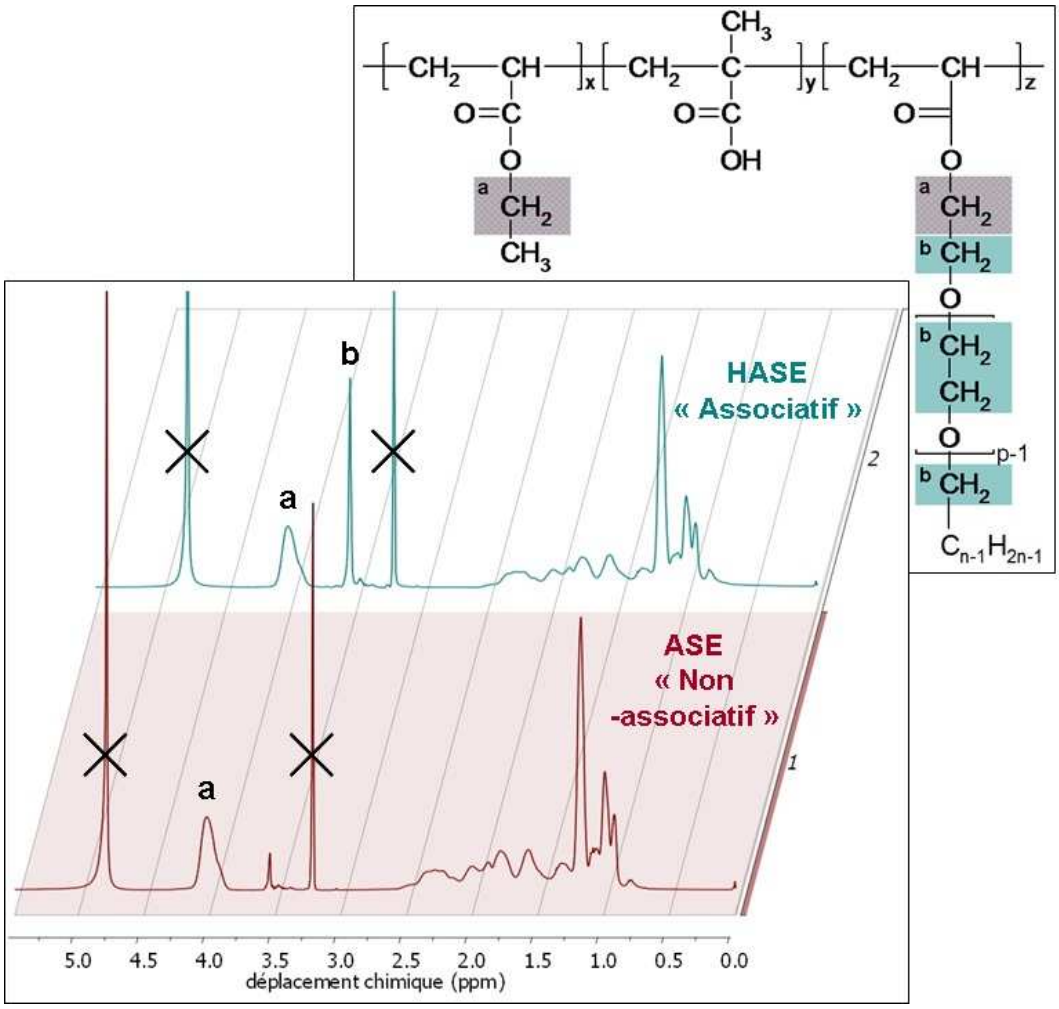


Figure 2 - Spectres ^{1}H RMN des copolymères ASE51 (1) et HASE50-16B (2) dans CD_3OD. Les croix figurent les pics dus au solvant. Encadré : Formule chimique des copolymères.

Nous avons caractérisé les deux familles de copolymères que nous allons étudier. La première famille est constituée des copolymères de type ASE sans macromonomère associatif dont le rapport AE/AMA a été varié dans une large proportion (tableau 2). La deuxième famille est constituée des copolymères de type HASE qui comportent des macromonomères associatifs. Ces copolymères ont été synthétisés en gardant la composition constante (proche de celles du copolymère ASE51 non modifié) mais en utilisant les quatre macromonomères associatifs que nous avons à notre disposition (tableau 3). Les spectres ^{1}H RMN de chacun des copolymères sont donnés en annexe 1 à titre de référence.

Comme nous le verrons dans la suite, nous avons trouvé utile de caractériser chaque copolymère non pas par le détail de sa composition et les masses molaires des différents monomères qui le constitue, mais par une masse molaire moyenne définie comme :

$$\overline{M} = f_{AMA}M_{AMA} + f_{AE}M_{AE} + f_{MA}M_{MA} \qquad (1)$$

où f_X et M_X respectivement les fractions molaires et les masses molaires des différents monomères.

Copolymères ASE	ASE27	ASE44	ASE51	ASE64
AMA/AE molaire (%)	26,5/73,5	44,2/55,8	51,1/48,9	64,4/35,6
AMA/AE massique (%)	23,7/76 ,3	40,5/59,5	47,3/52,7	60,9/39,1
$\overline{M}$ **(g/mol)**	96,3	93,8	92,8	91,0

Tableau 2 – Compositions molaires et massiques des copolymères non-associatifs ASE et masses molaires moyennes des monomères.

Copolymères HASE	HASE50-12B	HASE50-12L	HASE50-16B	HASE52-16/18L
AMA/AE/MA molaire (%)	50,2/49,3/0,5	50,0/49,3/0,7	50,4/49,0/0,6	52,3/47,1/0,7
AMA/AE/MA massique (%)	43,3/49,4/7,3	42,5/48,7/8,9	43,1/48,7/8,2	44,4/46,5/9,2
$\overline{M}$ **(g/mol)**	99,9	101,4	100,7	101,4

Tableau 3 – Compositions molaires et massiques des copolymères associatifs HASE et masses molaires moyennes des monomères.

III - Préparation des solutions de copolymères

Grâce à la connaissance des concentrations massiques en copolymères dans les solutions de latex et des compositions des chaînes, nous pouvons préparer des solutions dont la concentration en monomères et le degré de neutralisation des unités d'acides méthacryliques sont contrôlés. Dans un premier temps nous prélevons la quantité nécessaire de solution mère de latex. Puis nous ajoutons de l'eau Milli-Q de manière à ajuster la concentration et une solution de soude NaOH 1M de manière à ajuster le degré de neutralisation souhaité. Les solutions ainsi préparées sont laissées au repos entre 12 et 24 h avant d'être utilisées.

Le degré de neutralisation est défini comme le rapport entre le nombre de moles de soude ajoutées à la solution et le nombre de moles de fonctions carboxyliques disponibles :

$$\alpha = [NaOH]/[AMA] \qquad (2)$$

Il se calcule donc à l'aide de la formule :

$$\alpha = \frac{m_{NaOH}\,\rho_{NaOH}\,[NaOH]_0\,M_{AMA}}{mwf_{AMA}} \qquad (3)$$

où m_{NaOH} et m sont respectivement les masses de solution mère de soude NaOH 1 M et de solution mère de latex ajoutées, ρ_{NaOH} est la masse volumique de la solution mère de soude, $[NaOH]_0$ est la concentration de la solution mère de soude, f_{AMA} la fraction molaire d'acide méthacrylique et w la fraction massique de copolymère dans la solution mère (l'extrait sec).

La concentration des solutions a été caractérisée dans ce travail de deux façons différentes. La première partie du mémoire utilise principalement la concentration équivalente en monomères qui est définie par :

$$C = \frac{mw}{\overline{M}V} \qquad (4)$$

V est le volume de la solution qui se calcule à partir des masses volumiques ρ de chaque constituant (voir annexe 2) :

$$V = \rho_{H2O} m_{H2O} + \rho_{NaOH} m_{NaOH} + \rho m \qquad (5)$$

Dans la deuxième partie du manuscrit nous avons choisi d'utiliser les concentrations massiques afin de nous conformer aux études menées en parallèle dans les laboratoires de Coatex :

$$C = \frac{mw}{m + m_{H2O} + m_{NaOH}}. \qquad (6)$$

Dans certains cas nous avons eu besoin d'acidifier des solutions préalablement totalement neutralisées. Nous avons utilisé de l'acide phosphorique H_3PO_4 0,04 g/g ou de l'acide acétique CH_3COOH 1M. Pour caractériser l'état des copolymères dans les solutions acidifiées, le taux d'acidification β est déterminé par les formules :

$$\beta = \left[CH_3COO^-\right] / [AMA] \qquad (7)$$

$$\beta = \left(\left[H_2PO_4^-\right] + 2\left[HPO_4^{2-}\right] + 3\left[PO_4^{3-}\right]\right) / [AMA]. \qquad (8)$$

La détermination des concentrations des espèces ionisées CH_3COO^- ou $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} nécessitent de connaitre la quantité d'acide ajoutée, le pH de la solution acidifiée ainsi que les constantes d'équilibre des différentes dissociations des acides, les pK_a, puisque les acides utilisés sont des acides faibles. Comme précédemment les solutions acidifiées sont laissées au repos entre 12 et 24 h avant d'être utilisées.

IV - Caractérisation de la masse molaire des copolymères

Nous avions deux méthodes à notre disposition pour caractériser la masse molaire des chaînes : la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et la diffusion statique de la lumière

(DSL). Le copolymère ASE51 a été caractérisé en détail à l'aide de ces deux techniques. Les conditions de réaction dans les différentes synthèses ayant été identiques, nous avons considéré que tous les copolymères avaient des masses molaires similaires.

IV.1 - Chromatographie d'exclusion stérique

Le copolymère ASE51 est solubilisé dans une solution de LiBr 0,5 M à une concentration de $1{,}05\times10^{-3}$ g/g. De la soude est ajoutée de manière à ce que la solution soit totalement neutralisée (α = 1). Les masses molaires du polymère ont alors été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique sur une colonne Viscotek TDA 302 à 35 °C contre un standard de poly(oxyde d'éthylène). Les résultats obtenus par triple détection (viscosimètre, réfractomètre et diffusion de la lumière) sont : $M_n \sim 1{,}9\times10^5$ g/mol, $M_w \sim 5{,}1\times10^5$ g/mol et $I_p \sim 2{,}6$.

IV.2 - Diffusion statique de la lumière

Cette méthode expérimentale permet de caractériser la conformation d'une chaîne unique : sa masse molaire moyenne en poids, M_w, son rayon de giration, R_g, et son second coefficient du viriel, A_2, qui est une mesure quantitative des interactions polymère-solvant[11]. Pour cela il faut travailler avec des solutions très diluées afin de supprimer les interactions entre les chaînes et ajouter un sel comme le chlorure de sodium qui écrante les interactions électrostatiques. Nous avons utilisé des solutions de ASE51 totalement neutralisées (α = 1) de concentrations variant entre $9{,}3\times10^{-5}$ à $4{,}6\times10^{-4}$ g/g en présence de 0,1M de NaCl.

La méthode consiste à mesurer l'intensité diffusée par une solution à différents angles θ, $I(\theta)$, ainsi que l'intensité diffusée par le solvant, ici une solution aqueuse de NaCl 0,1M, $I_s(\theta)$, et l'intensité diffusée par une référence, ici le toluène, $I_0(\theta)$. En pratique l'intensité diffusée par une solution est exprimée en utilisant le rapport de Rayleigh exprimé comme :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta) - I_s(\theta)}{I_0(\theta)} I_0^a \qquad (9)$$

où I_0^a est le rapport de Rayleigh de la référence ($I_0^a = 1{,}3\times10^{-5} cm^{-1}$ à 25 °C). Il est nécessaire aussi de caractériser le pouvoir diffusant du polymère en solution en déterminant le facteur de contraste :

$$K = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda^4 N_a}\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 \qquad (10)$$

où C est la concentration en copolymère, λ est la longueur d'onde du faisceau incident (λ = 632,8 nm), n_s est l'indice de réfraction de l'eau saline (n_s = 1,3338), n est l'indice de réfraction de la solution de copolymère (voir annexe 3) et N_a est le nombre d'Avogadro.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil ALV/CGS-3 Compact Goniometer System muni d'un laser He-Ne. L'échantillon, de volume 3 mL, à analyser est placé dans un tube en borosilicate lui-même positionné sur le chemin du faisceau laser dans un récipient cylindrique contenant du toluène, dont l'indice de réfraction est proche de celui du borosilicate (n = 1,4941 à 25 °C). Ceci minimise les distorsions du volume diffusant induites par la réfraction du faisceau laser sur les parois du tube contenant la solution à étudier. Les expériences de diffusion sont réalisées à environ 25 °C en balayant les angles de 30 à 90 ° par pas de 5 °.

Les intensités diffusées par la solution de référence I_0 et par le solvant I_s sont une moyenne de trois enregistrements pendant 10 s. L'intensité de la solution I est la moyenne du signal accumulé pendant une durée de 300 s. Les résultats sont présentés sous la forme d'un diagramme dit de Zimm qui consiste à représenter la quantité KC/R en fonction de ($\sin^2(\theta/2) + kC$) où k est un paramètre arbitraire qui est choisi pour ajuster l'échelle de la présentation (figure 3).

L'équation de Zimm s'écrit :

$$\frac{KC}{R} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C\right)\left(1 + \frac{q^2R_g^2}{3}\right) \qquad (11)$$

où q est le vecteur d'onde qui se calcule :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \qquad (12)$$

En extrapolant les résultats à concentration nulle $C \to 0$ et à angle nul $\theta \to 0$, nous déterminons la masse molaire moyenne en poids suivant :

$$\frac{KC}{R} = \frac{1}{M_w}. \qquad (13)$$

Nous trouvons une masse molaire moyenne en poids du copolymère ASE51 totalement neutralisé (α = 1) dans NaCl 0,1 M de $M_w \sim 1{,}08\times10^6$ g/mol. De même en extrapolant les résultats à concentration nulle $C \to 0$, nous déterminons le rayon de giration des macromolécules :

$$\frac{KC}{R} = \frac{1}{M_w}\left(1 + \frac{q^2R_g^2}{3}\right) \qquad (14)$$

La pente de la droite $KC/R = f(\sin^2(\theta/2))$ nous permet de déterminer $R_g = 108 \pm 9$ nm. Et il est possible d'extrapoler les résultats à angle nul $\theta \rightarrow 0$ afin de déterminer le second coefficient du viriel :

$$\frac{KC}{R} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C \right). \qquad (15)$$

La pente de la droite $KC/R = f(C)$ nous donne $A_2 = 1{,}30\times10^{-3} \pm 2{,}41\times10^{-4}$ mol.cm^3.g^{-2}. Le second coefficient du viriel est positif, ce qui indique que le polymère est en bon solvant. Les valeurs obtenues pour le rayon de giration et la masse molaire sont proches de celles trouvées par Dai *et al*[12] pour des solutions de copolymères ASE contenant 50 % molaire d'unités acide méthacrylique dont les concentrations sont comprises entre 0,59 et 1,54 mg/mL, contenant 0,1 M de NaCl : $M_w \sim 6{,}05\times10^5$ g/mol, $R_g \sim 127$ nm. Sur le diagramme de Zimm qu'ils présentent, nous pouvons constater que le second coefficient du viriel est aussi positif.

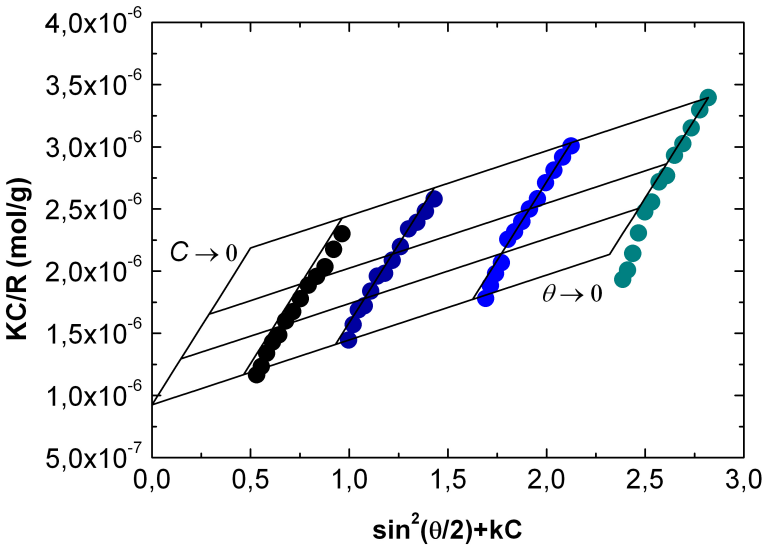


Figure 3 - Diagramme de Zimm de solutions de ASE51 $\alpha = 1$ dans 0,1 M NaCl : (●) 10^{-3} M ($9{,}3.10^{-5}$ g/mL), (●) 2.10^{-3} M ($1{,}9.10^{-4}$ g/mL), (●) $3{,}5.10^{-3}$ M ($3{,}3.10^{-4}$ g/mL) et (●) 5.10^{-3} M ($4{,}6.10^{-4}$ g/mL) avec k = 5000.

Les masses molaires M_w du copolymère obtenues avec les deux méthodes de caractérisation diffèrent d'un facteur deux. Plusieurs causes peuvent expliquer ce désaccord. Les mesures faites par la méthode de chromatographie d'exclusion stérique utilisent un étalon de poly(oxyde d'éthylène) comme référence. Ce polymère a peut être des interactions avec le solvant différentes de celles du copolymère ASE51 et donc une conformation différente. D'autre part la chromatographie d'exclusion stérique montre que le copolymère ASE51 est polydisperse ($I_p \sim 2{,}6$). Ce paramètre peut altérer les résultats des mesures faites par la

méthode de diffusion statique de la lumière. Et enfin les sels utilisés pour supprimer les interactions électrostatiques sont différents pour les deux méthodes : LiBr en chromatographie d'exclusion stérique et NaCl en diffusion statique de la lumière, et cela peut avoir une influence sur la détermination de la masse molaire[13]. D'après les résultats de ces deux méthodes le degré de polymérisation des chaînes obtenu lors des synthèses est compris entre 5000 et 10000.

V - Titration des solutions de copolymère par une base forte

Les solutions sont préparées en pesant la quantité de solution de latex nécessaire et en ajoutant de l'eau Milli-Q de manière à obtenir la concentration désirée. Le volume total préparé, 130 mL, est placé dans une enceinte fermée et maintenue à température grâce à une circulation d'eau dans sa double enveloppe alimentée par un bain thermostaté (Lauda RC6 CP). Cette enceinte permet l'arrivée d'azote dans la solution et son dégazement au cours de la titration et ainsi évite l'hydrolyse non-souhaitée du dioxyde de carbone qui pourrait fausser la mesure. Une seringue microlitre permet d'ajouter de petites quantités de solution de NaOH et ainsi de déprotoner les fonctions acides carboxyliques. La concentration de la solution de soude utilisée, 0,1 M, 1 M ou 5 M, est choisie en fonction de la concentration en copolymère de manière à ce que le volume augmente de moins de 1,5 % au cours de la titration. Un barreau magnétique assure l'homogénéisation de la solution et une sonde reliée à un pHmètre Metrohm 691 permet la mesure du pH. Ce dernier est calibré grâce à des solutions tampons Titrisol de pH 7 et 9 produites par Merck. Entre deux ajouts de soude, un temps d'agitation suffisamment long permet d'atteindre une valeur stable du pH alors relevée. Un schéma du montage est proposé sur la figure 4.

Les courbes de pH obtenues sont portées en fonction du taux de neutralisation des fonctions acides carboxyliques α défini plus tôt. Des mesures de pH ont été faites avec des solutions de copolymères HASE et ASE de squelettes identiques (figure 5a), avec des solutions de copolymères HASE préparées à partir de solutions mères de latex dialysées ou non-lavées (figure 5b), avec des solutions de copolymères ASE de différentes compositions (figure 5c) et avec des solutions de copolymères HASE de concentrations différentes (figure 5d).

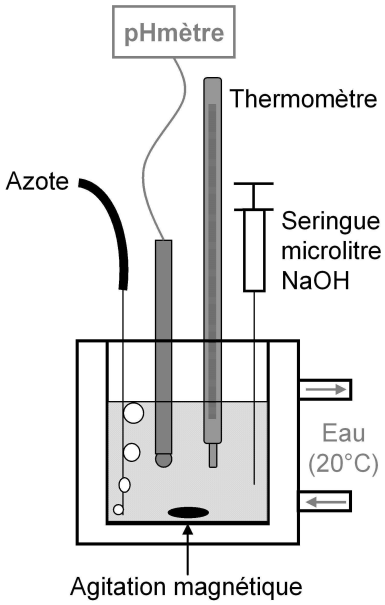


Figure 4 – Schéma de principe du montage utilisé pour les mesures potentiométriques de pH.

Les courbes de titration des différents copolymères commencent toujours par une augmentation importante du pH aux faibles degrés de neutralisation ($\alpha < 0{,}1$) suivi d'un plateau où le pH garde une valeur sensiblement constante jusqu'à des degrés de neutralisation proche de 1. A ce degré de neutralisation le pH augmente de manière significative puis atteint un second plateau où le pH est supérieur à 10. Ces courbes de titration sont différentes de la courbe de titration de l'acide méthacrylique dans l'eau. Borukhov *et al*[14] expliquent cette différence par la présence de corrélations entre les unités chargées du polyacide. Plus il y a de fonctions carboxyliques ionisées sur la chaîne, plus l'énergie nécessaire à la déprotonation d'une fonction acide supplémentaire est importante.

Quelle que soit la solution de copolymère titrée, la neutralisation totale des unités d'acide méthacrylique se signale par une augmentation rapide du pH qui a lieue à $\alpha = 1$. Ceci conforte la détermination de la composition des copolymères par spectroscopie ^{1}H RMN.

Les courbes de titration des solutions de copolymères HASE50-16B et ASE51, deux copolymères de squelettes identiques, sont très proches (figure 5a). Nous constatons donc que la présence de macromonomères associatifs MA16B sur le squelette ne change pas la titration de ce dernier.

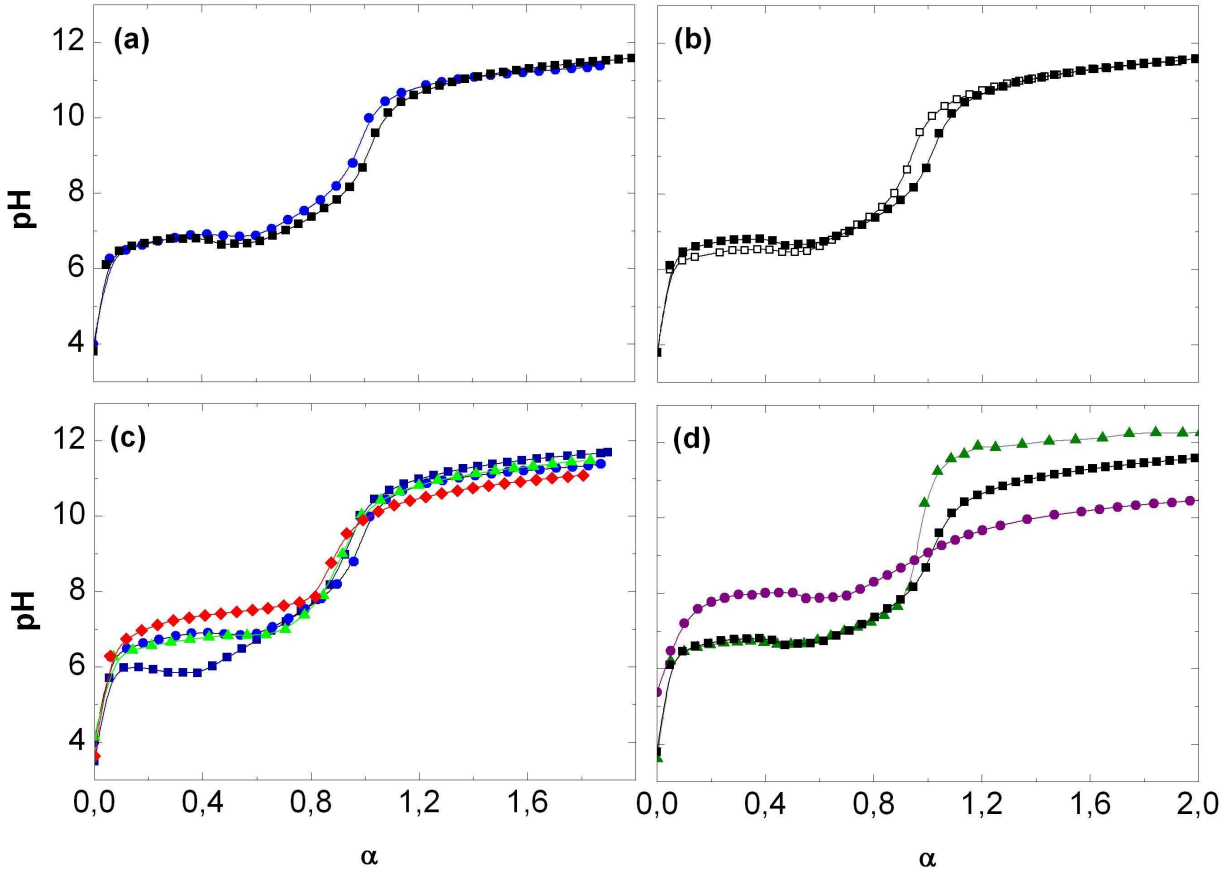


Figure 5 – Variation du pH au cours de la neutralisation des fonctions carboxyliques, α, contenues dans des solutions de copolymère.
(a) Solutions de copolymères HASE et ASE de squelettes identiques préparées à partir de solutions mères non-lavées : (■) HASE50-16B (10^{-3} g/g) et (●) ASE51 (10^{-3} g/g).
(b) Solutions de copolymère HASE50-16B (10^{-3} g/g) provenant de solutions mères de latex dialysées (□) et non-lavées (■).
(c) Solutions de copolymère ASE de différentes compositions préparées à partir de solutions mères non-lavées : (♦) ASE27 (10^{-3} g/g), (▲) ASE44 (10^{-3} g/g), (●) ASE51 (10^{-3} g/g) et (■) ASE64 (10^{-3} g/g).
(d) Solutions de copolymère HASE50-16B préparées à partir de solutions mères non-lavées à différentes concentrations : (●) 10^{-4} g/g, (■) 10^{-3} g/g et (▲) 5×10^{-3} g/g.

Les courbes de titration des solutions de copolymères HASE50-16B préparées à partir de solutions mères de latex dialysées ou non-lavées sont elles aussi très proches (figure 5b). Cela signifie que la titration des solutions de copolymère n'est pas influencée par la présence de produits issus de la synthèse à cette concentration.

A contrario, les courbes de titration de solutions d'ASE de différentes compositions ne se superposent pas (figure 5c). Plus le copolymère a une fraction d'acide méthacrylique élevée, plus le pH lors du premier plateau est faible et plus le pH lors du second plateau est élevé. Pour obtenir un degré de neutralisation égal, la solution qui contient le plus d'unités acide méthacrylique nécessite l'ajout de plus de soude et inversement. Or l'ajout de soude

entraine une augmentation de la concentration en ions sodium Na^+ dans la solution et donc une augmentation de la force ionique. Borukhov *et al*[13] ont montré que cela entraine une diminution du pH au premier plateau. Quant à la valeur du pH au second plateau, elle est fonction de la concentration en unités acide méthacrylique dans la solution, comme pour le monomère d'acide faible correspondant.

Enfin les courbes de titration de solutions de HASE50-16B de différentes concentrations ne se superposent pas elles non plus (figure 5d). Plus la concentration en copolymère est élevée dans la solution plus la valeur du pH au premier plateau est faible et plus la valeur du pH au second plateau est élevée. L'explication est la même que pour les solutions de ASE de différentes compositions. Plus la concentration en copolymère est élevée, plus il faut ajouter de soude pour atteindre un même degré de neutralisation, ce qui entraîne une augmentation de la force ionique et donc une diminution de la valeur du pH au premier plateau. Et plus la concentration en copolymère est élevée, plus la concentration en acides méthacryliques dans la solution est élevée, ce qui donne une valeur de pH au second plateau plus importante.

VI - Conclusion

Deux catégories de copolymères ont été synthétisés et caractérisés. Les copolymères non-associatifs ASE (acide méthacrylique-*co*-acrylate d'éthyle), dont la concentration molaire en acide méthacrylique varie de 27 à 64 % et les copolymères associatifs HASE (acide méthacrylique-*co*-acrylate d'éthyle-*co*-macromonomère associatif) dont les compositions sont maintenues constantes. Pour ces derniers, seule l'architecture du groupement hydrophobe du macromonomère associatif change, ce qui constitue leur originalité. Des chaînes alkyles linéaires et branchées sont employées dont nous attendons des comportements associatifs différents. La synthèse en émulsion de l'ensemble des copolymères permet d'obtenir une émulsion stable de particules de polymère dans l'eau, des solutions de latex. Ces particules se dissocient par ajout d'une base pour donner des solutions transparentes de copolymères caractérisées par leur degré de neutralisation α. La neutralisation complète des unités d'acide méthacrylique a bien lieu pour $\alpha = 1$, ce qui valide la composition trouvée par spectroscopie ^{1}H RMN. Les propriétés de neutralisation des copolymères sont très différentes de celles des monomères acides comme cela a déjà été observé expérimentalement et prédit théoriquement.

Références

[1] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *J. Polym. Sci. Part B* **1998**, 36, 2275-2290.

[2] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *Macromolecules* **2000**, 33, 7021-7028.

[3] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, 43, 3288-3298.

[4] K. C. Tam, W. K. Ng, R. D. Jenkins, *Polym. International* **2007**, 56, 569-575.

[5] V. Tirtaatmadja, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Macromolecules* **1997**, 30, 3271-3282.

[6] K. C. Tam, L. Guo, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *Polymer* **1999**, 40, 6369-6379.

[7] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Macromolec. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2312-2321.

[8] C. Wang, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1195-1204.

[9] A. A. Abdala, W. Wu, K. R. Olesen, R. D. Jenkins, A. E. Tonelli, S. A. Khan, *J.Rheol.* **2004**, 48, 979-994.

[10] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.

[11] W. Schärtl, Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions, *Springer*.

[12] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 2671-2677.

[13] A. Vrij, J. T. G. Overbeek, *J. Coll. Sci.* **1962**, 17, 570-588.

[14] I. Borukhov, D. Andelman, R. Borrega, M. Cloitre, L. Leibler, H. Orland, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11027-11034.

CHAPITRE 2

Détection d'agrégats hydrophobes par fluorescence

Dans ce chapitre, nous décrivons la technique de fluorescence que nous avons mise au point pour détecter la formation et la structure d'agrégats polymères dans l'eau. Cette technique utilise les propriétés de fluorescence et de solvatochromisme d'une sonde moléculaire, le Rouge du Nil. Nous l'avons validée quantitativement dans le cas du polymère thermosensible poly(N-isopropylacrylamide) qui possède une transition de LCST à température élevée. La méthode ainsi mise au point sera appliquée dans le chapitre suivant à l'étude de la microstructure des solutions des copolymères ASE.

Ce travail sera prochainement proposé à la publication avec le titre « Monitoring mesoglobules formation in PNIPAm solutions using Nile Red solvatochromism ».

I - Introduction

Poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAm) is a widely used and studied thermosensitive polymer. It is soluble in water at low temperature but phase separate when heated above the lower critical solubility temperature (LCST), typically in the range 30-40 °C[1-3]. This prototypical behaviour is shared by several other thermosensitive polymers such as poly(N-substituted acrylamides)[1], hydrophobically modified PNIPAm copolymers[4,5], poly(vinyl methyl ether)[6,7], poly(N-vinylcaprolactam)[8], and copolyethers[9]. The phase behaviour of PNIPAm, like that of other thermosensitive polymers, and the structures formed upon phase-separation originate from its amphiphilic-like character. The molecules involve a hydrocarbon hydrophobic main chain with hydrophilic amide groups in the side moieties resulting in a subtle balance among water-mediated interactions: intra- and inter-chain hydrogen bonding, or hydrophobic attraction. This makes PNIPAm polymers somewhat similar to biopolymers in structure and properties, which has led several authors to use it as a simple model for studying protein denaturation in aqueous solutions[10,11].

The phase behaviour of PNIPAm solutions at and above the LCST depends on the polymer concentration. In extremely dilute solutions, individual chains undergo a collapse from water-swollen coils to compact globules[12-14]. At higher concentration, the globules tend to aggregate into larger spherical entities, called mesoglobules, which grow up to some limiting size[3,15-18]. The mesoglobules are fairly monodisperse in size with a radius in the range 50–200 nm, and remain very well dispersed in suspension, without any sign of precipitation upon long periods of time. One potential interest of this remarkable phenomenon, if correctly understood and controlled, would be to spontaneously fabricate well-defined nanoparticles without the need of stabilizing agent. While the coil-to-globule transition has been widely studied, there is a dearth of research on the dilute and semi-concentrated regime where mesoglobules are formed. This is partly due to experimental difficulties related to in-situ investigations of the phase-separation of fairly concentrated PNIPAm solutions. Mesoglobule suspensions are generally turbid, restricting the use of static and dynamic light scattering to a limited range of concentrations where multiple light scattering can be neglected[3,16]. Recently, a combination of Diffuse Wave Spectroscopy and small-angle neutron scattering has been implemented to investigate mesoglobule formation from concentrated solutions[17]. Other

techniques include high sensitivity differential scanning calorimetry and pressure perturbation calorimetry[3,16], and ^{1}H NMR[19].

Photophysical techniques and in particular fluorescence measurements, which are known as exquisite tools in surfactant and associative polymer studies, have been scarcely used to monitor PNIPAm chain association. Fluorescence depolarization and nonradiative energy transfer measurements performed on fluorescently labeled PNIPAm have been employed to probe the local environment in mesoglobules[16]. The method is not totally non intrusive since the labelling of PNIPAm chains can increase the hydrophobicity of the polymer. Here we propose another route based on the use of the solvatochromic dye Nile Red. Nile Red is a hydrophobic fluorescent molecule which exhibits a great sensitivity to the characteristics of the microenvironment where it is embedded. It shows huge changes in fluorescence emission and spectra upon variations of local polarity[20,21], confinement[22,23] and hydrogen bonding strength[24,25]. This remarkable property has been exploited to study lipid polymorphism in membranes[26], protein conformation[27], micellar aggregates and vesicles of synthetic surfactants[28-32], and solid-state polymers[33].

In the following we take advantage of the unique properties of Nile Red solvatochromism to monitor mesoglobule formation in concentrated PNIPAm solutions. We detect accurately the LCST signaled by a huge increase of the fluorescence intensity. Above the LCST, the fluorescence spectra exhibit a remarkable two-band structure which reflects the complex microenvironment experienced by Nile Red molecules in the mesoglobules. The band situated at high wavelengths (*a*) originates from the fluorescence of dye molecules located at the surface of the mesoglobules. The second band which appears at lower wavelengths (*b*) is attributed to molecules distributed inside the mesoglobules. We show that the ratio I_a/I_b of the fluorescent intensities is a very sensitive measure of the state of aggregation of PNIPAm at and above the LCST. We propose a quantitative model which allows us to interpret the fluorescence spectra in relation with the geometry of the hydrophobic microdomains formed during phase separation.

II - Experimental section

II.1 - Materials

The poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) used in this study was synthesized by free-radical polymerization in aqueous solvent (0.2 M NaCl) according to the procedure described by Bokias *et al.*[34] The weight-averaged molar mass (M_w = 23.5 kg/mol) was measured by size exclusion chromatography at 40 °C in DMF solvent with 0.1 M LiBr. The PNIPAm solutions

were prepared by dissolving the requested amount of polymer in pure deionized water at room temperature under continuous mixing (20 °C). The weight concentration of the solutions investigated in the following is $C = 0.01$ g/g.

Nile Red was purchased from Sigma-Aldrich (ref. 72485). An ethanolic stock solution at the molar concentration of 2.5×10^{-3} M was prepared by adding the appropriate quantity of Nile Red powder to pure ethanol. Small volumes from the stock solution were added to the PNIPAm solution. The final concentration of Nile Red in the PNIPAm solutions is 2×10^{-6} M. After complete dissolution, the solutions were kept at rest and in the dark for 24 hours before use.

II.2 - Fluorescence measurements

The fluorescence properties of Nile Red in PNIPAm solutions were measured on a spectrofluorophotometer from Shimadzu Corporation (RF-5301PC Series) using an excitation wavelength of 543 nm. Emission spectra were recorded from 575 nm to 800 nm at 1 nm intervals. The photoreceptor is placed at 90 °C from the incident beam. The slit settings were 1.5 nm for both excitation and emission. The measuring cell (quartz cuvettes of 10×10 mm square section) was placed in a water-jacketed cell holder connected to a circulating water bath (Huber Polystat cc2). To ensure the homogeneity of the solutions, they were gently stirred using a magnetic bar stirrer. The temperature of the solution was measured within a 0.1 °C accuracy using a thermocouple placed against the window of the cuvettes. All measurements were performed at constant temperatures using the following protocol. Prior to any experiments, PNIPAm solutions were maintained at rest at 20 °C for 30 minutes. Then, they were placed in the cell holder of the spectrofluorophotometer, which had been pre-heated at the requested temperature, and allowed to equilibrate for another 30 minutes. At the end of the experiment, the solutions were removed from the cell holder and cooled down at 20 °C before beginning another measurement.

II.3 - Turbidity measurements

Above the LCST, the PNIPAm solutions become turbid because the incident light is multiply scattered by the mesoglobules. The ratio of the intensity transmitted through the sample to the incident intensity, i.e. the transmittance, provides a robust way to characterize the LCST. The transmittance of the solutions at different temperatures was measured at 620 nm on a Shimazu UV-2401PC spectrophotometer. The cell holder was connected to a circulating water bath and the temperature of the samples was measured with an accuracy of

0.1 °C using a thermocouple. The thermal history of the samples was the same as in the fluorescence measurements.

II.4 - Data Analysis

The fluorescence spectra are composed of one or two bands, depending on the environments experienced by Nile Red in PNIPAm solutions. To determine the positions and intensities of the bands, the spectra were fitted to a sum of two Lorentzian functions according to:

$$I_{\mathrm{f}} = \frac{2\bar{I}_{\mathrm{a}}}{\pi}\frac{w_{\mathrm{a}}}{4(\lambda - \lambda_{\mathrm{a}})^2 + w_{\mathrm{a}}^2} + \frac{2\bar{I}_{\mathrm{b}}}{\pi}\frac{w_{\mathrm{b}}}{4(\lambda - \lambda_{\mathrm{b}})^2 + w_{\mathrm{b}}^2} + \delta I \qquad (1)$$

$\bar{I}_{\mathrm{a}}$ and $\bar{I}_{\mathrm{b}}$ denote the total intensities emitted in the bands *a* and *b*, which are centered at wavelengths λ_{a} and λ_{b}, respectively; w_{a} and w_{b} are the widths of the bands at half height; δI is the base line, which varies with temperature. All analyses are performed using Origin 8 Pro using the in-built non linear fitting package. The determination of I_0 constitutes the main source of experimental inaccuracies. We estimated the uncertainty on $\bar{I}_{\mathrm{a}}$ and $\bar{I}_{\mathrm{b}}$ from the difference between the measured and calculated spectra. The experimental uncertainty on the wavelength values is given by the slit width $\Delta\lambda = \pm 1.5$ nm.

III - Results

III.1 - Transmission measurements

Figure 1 shows the temperature dependence of the intensity transmitted by the PNIPAm solution at C = 1 wt%.

At room temperature, the solution is optically clear but, at high temperatures, it is turbid because PNIPAm becomes insoluble in water. The temperature at which the transmission begins to drop has been identified to the LCST: $T_{\mathrm{c}} = 33.7 \pm 0.1$ °C. At temperatures higher than T_{c}, the transmission continues to decrease as the temperature quench increases.

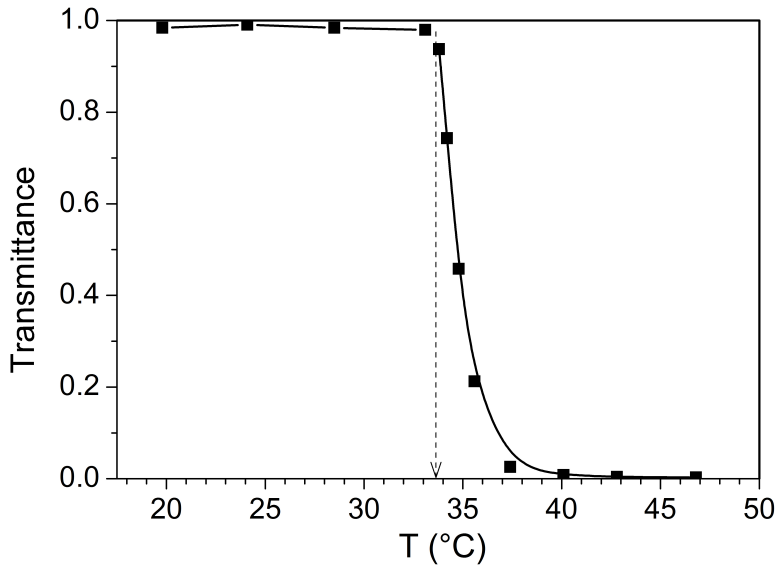


Figure 1 - Variations with temperature of the transmittance measured at λ = 620 nm of a PNIPAm solution (C = 0.01 g/g). The continuous line is a guide to the eyes; the dashed line indicates the position of the LCST (T_C = 33.7 °C ± 0.1 °C).

III.2 - Steady-state fluorescent measurements

The emission spectra of Nile Red in PNIPAm solutions at different temperatures through the LCST are shown in Figure 2. Above the LCST, the fluorescence rises rapidly as the temperature increases. Most importantly, the shape of the spectra suggests that there are composed of two bands that overlap together. In order to characterize precisely the positions and the intensities of the two bands, we have fitted the spectra to a sum of two Lorentzian functions as explained in section II.4. Figure 3 shows the deconvolution of the spectrum measured for T = 37.4 °C, using this technique.

We clearly identify the two bands that we denote by *a* and *b*, respectively. Band *a* has the highest intensity and is centered at the highest wavelength. Band *b* has a smaller intensity and is blue shifted by about 30 nm with respect to band *a*. Below the LCST, the spectra have a much lower intensity and are less well defined with a diminished signal to noise ratio (inset of Figure 2). However we can confidently state that they are composed of one single band that coincides with the band found for Nile Red in pure water, within the experimental uncertainties. The band can be fitted to a single Lorentzian function yielding its position, λ_0, and total intensity, $\bar{I}_0$.

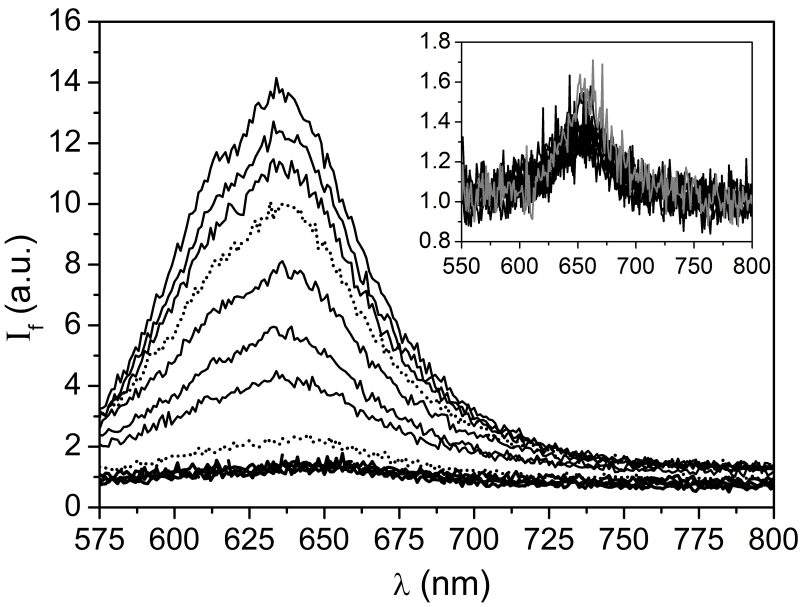


Figure 2 - Fluorescence spectra of Nile Red (2×10^{-6} M) in PNIPAm aqueous solutions (C = 0.01 g/g) at different temperatures. From top to bottom: T = 46.8, 42.8, 40.1, 37.4 (…), 34.8, 35.6, 34.2, 33.8 (…), 33.1, 28.5, 24.1, and 19.8° C. The inset shows that the spectra measured at temperatures below the LCST (T = 19.8, 24.1, 28.5, and 33.1 °C, black curves) are all superimposed to the spectrum of Nile Red in pure water (grey curve). The excitation wavelength is λ = 543 nm.

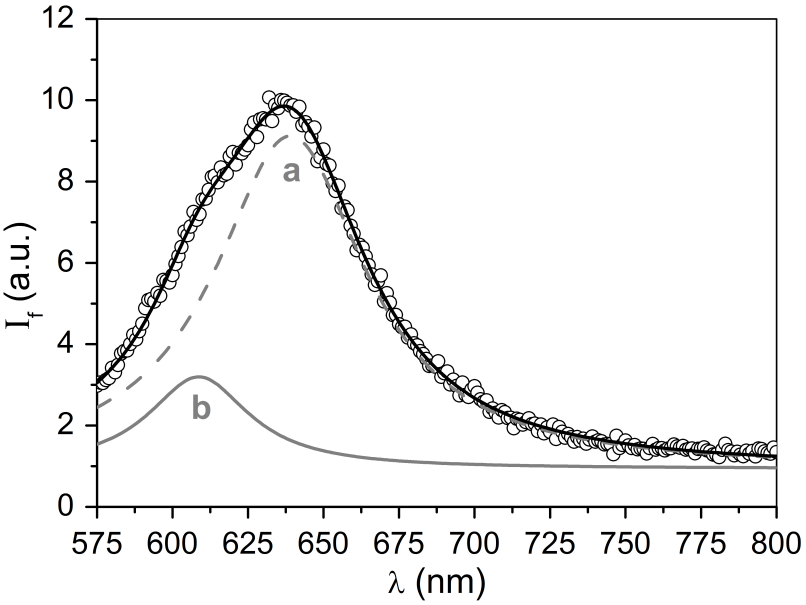


Figure 3 - Deconvolution of the emission spectrum measured at T = 37.4°C (see Figure 2) using a fit to a sum of two-Lorentzian functions. The dashed and solid lines refer to bands a and b, respectively. The fitted curve (thick dashed line) is compared with the experimental data (○).

In Figure 4, we have plotted the variations of the quantities $\bar{I}_0$, $\bar{I}_a$, and $\bar{I}_b$ as a function of the temperature.

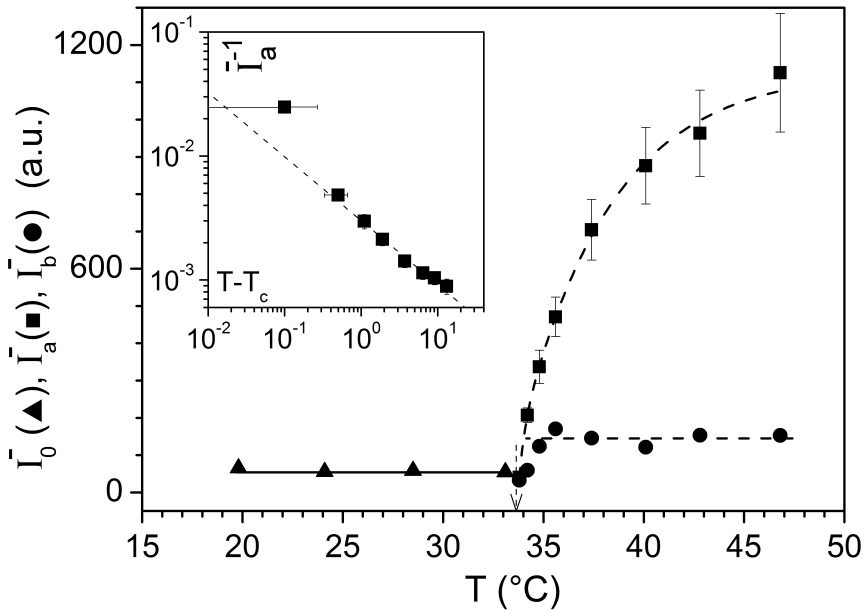


Figure 4 - Variations of the fluorescence intensity in the unique fluorescence band detected below the LCST $\bar{I}_0$ (▲) and in bands a $\bar{I}_a$ (■) and b $\bar{I}_b$ (●) above the LCST as a function of the temperature. The dashed arrow point to the values of the LCST determined independently (T_C = 33.7 °C); the lines are guides to the eyes. The inset shows that, above the LCST, the fluorescence intensity in band a is well described by a variation of the form: $\bar{I}_a \propto (T - T_C)^{0.5}$; the dashed line has a slope of 1/2.

Both $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ rises at a well-defined temperature which corresponds to the LCST determined from transmission measurements in Figure 1 : T_C = 33.7 ± 0.1 °C. Above the LCST, $\bar{I}_a$ continues to grow steadily while $\bar{I}_b$ remains constant. It is interesting to note that the increase of $\bar{I}_a$ above the LCST can be characterized by a square root variation of the form $\bar{I}_a \propto (T - T_c)^{0.5}$, as shown in the inset of Figure 4. Below the LCST, $\bar{I}_0$ keeps a small constant value. This shows that Nile Red fluorescence is a valuable technique to determine the LCST of concentrated PNIPAm aqueous solutions.

Figure 5 shows the variations with the temperature of the wavelengths λ_0, λ_a, and λ_b, which characterize the center wavelengths of the different bands observed below and above the LCST.

At low temperatures, λ_0 has the constant value λ_0 = 652 ± 2 nm, which is equal to the center wavelength of the single fluorescence band of Nile Red in pure water. λ_a and λ_b are significantly blue-shifted with respect to λ_0. Above the LCST, λ_a and λ_b are independent of

the temperature with λ_a = 638 ± 2 nm and λ_b = 606 ± 2 nm. The characteristics of the emission bands found below and above the LCST will be discussed in the next section.

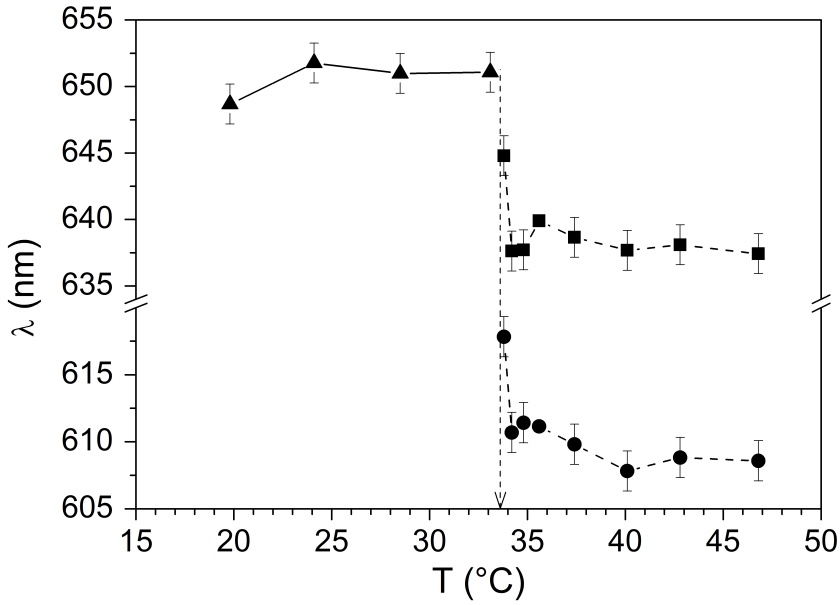


Figure 5 - Variations of the central band wavelengths λ_0 (▲) ($T < T_C$), λ_a (■) and λ_b (●) ($T > T_C$) as a function of the temperature. The dashed arrow points to the value of the LCST determined independently (T_C = 33.7 °C); the lines are guides to the eye.

IV - Discussion

IV.1 - Revisiting Nile Red solvatochromism

Nile Red is a solvatochromic fluorescent dye, the emission spectra of which severely depend on the polarity it experiences locally[20,21]. The phenomenon is illustrated in Figure 6, which shows the absorbance and emission spectra of Nile Red in aqueous ethanol solutions at different compositions.

As the water proportion increases from 0 to 0.8, yielding larger and larger polarity, the absorbance spectra are very similar apart from a shift towards higher wavelengths but the emission spectra are dramatically modified. The maximum fluorescence intensity decreases significantly and the emission maximum shifts to higher wavelengths. This is the essence of Nile Red solvatochromism: the fluorescence quantum yield decreases and the emission wavelengths undergo a red shift when the molecule experiences a more polar environment. In the literature, this behavior has been explained by the influence of the environment on charge transfer in the Nile Red molecule. Nile Red molecules consist of an electron donating diethylamino group connected to electron withdrawing aromatic system by a rotation free

single bond (inset of Figure 6). Upon photoexcitation, internal rotation of the diethylamino group with respect to the aromatic part of the molecule may cause an intramolecular charge transfer of electron which is accompanied by a twist between the donor and acceptor moieties[20,21,22]. The relaxation from the twisted intramolecular charge transfer (TICT) electronic state to the ground state is a non radiative process which manifests itself by a decrease of the quantum yield and a shift of the emission band to large wavelengths. The formation of the TICT state is favored by polar environments which stabilize the twisted conformation. Other factors contribute to Nile Red solvatochromism. The geometry of the microenvironment of the molecules matters since highly confined situations may restrict the rotation of one group about the other, thus inhibiting the TICT process[22,23]. The formation of hydrogen bonds between Nile Red molecules and protic solvent molecules also facilitates the deactivation process[24,25].

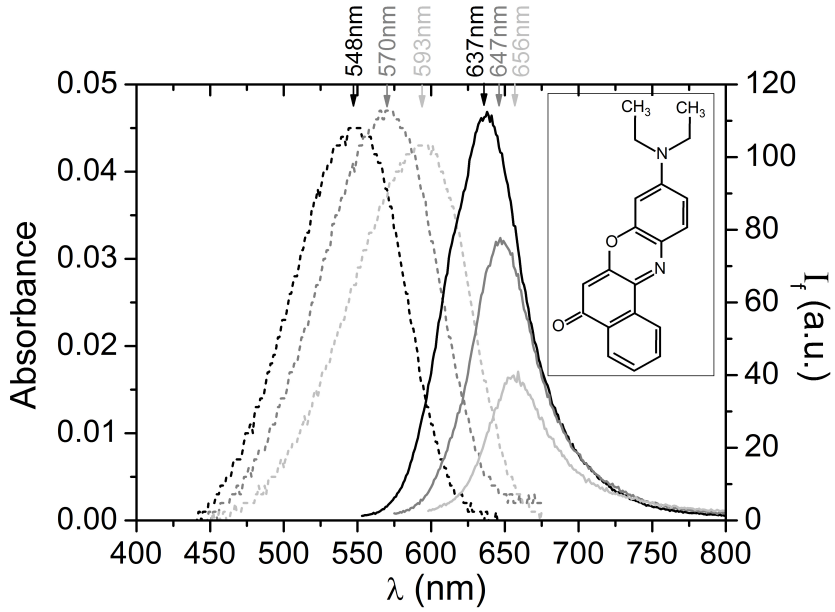


Figure 6 - Absorbance spectra (dashed curves) and fluorescence emission spectra (full curves) of Nile Red in ethanol/water mixtures with decreasing ethanol content. The respective volume fractions of ethanol and water in the mixtures are, from left to right: 100/0 (black curve), 60/40 (dark grey curves), and 20/80 (light grey curves). The Nile Red concentration is equal to 2.10^{-6} M. The inset shows the chemical structure of Nile Red molecule.

IV.2 - Monitoring PNIPAm phase separation

In this section, we take advantage of the strong dependence of the fluorescence quantum yield and spectra of Nile Red molecules on the polarity of their microenvironment to quantitatively monitor the structure of PNIPAm solutions undergoing phase separation. Below the LCST, since the PNIPAm chains are soluble in water, Nile Red molecules experience the same environment as in pure water so that their overall fluorescence is not

affected by the presence of PNIPAm. This is in agreement with the results shown in Figures 4 and 5 where both the intensity $\bar{I}_0$ and the wavelength λ_0 coincide with the values measured for Nile Red in pure water. Above the LCST, the PNIPAm chains become insoluble in water and are known to phase-separate by forming spherical mesoglobules[3,17]. In this range of concentration, the mesoglobules have a low water content and consist of nearly pure polymer chains[17]. They are thus highly hydrophobic. This causes a drastic decrease of the local polarity experienced by Nile Red molecules. Therefore, the fluorescence intensity is expected to rise above the LCST, in agreement with the observations reported in Figs 2 and 4. This provides us with a very sensitive method of detecting the LCST in thermosensitive water soluble polymers.

To go further, we must analyze in greater details the fluorescence spectra of Nile Red above the LCST. We consider that the two-band structure of the spectra reflect the fact that the Nile Red molecules are distributed among two different environments. Band *a*, which is situated at wavelengths ($\lambda_a \cong 638$ nm) close to, but significantly smaller than the emission band of Nile Red in pure water ($\lambda_0 \cong 652$ nm), originates from Nile Red molecules situated at the surface of the mesoglobules. These molecules experience an environment more polar than the core of the mesoglobules albeit not as polar as pure water. Band *b*, which is clearly blue-shifted with respect with band *a* ($\lambda_b \cong 606$ nm), is due to Nile Red molecules located inside the mesoglobules. These molecules are confined in the free volume between the PNIPAm chains forming the core of the mesoglobules and they experience a much lower dielectric constant. As discussed in the previous section, the combination of these two factors inhibits TICT electronic states, which tend to increase the quantum yield and shift the emission spectrum towards lower wavelengths.

It is possible to express quantitatively the total intensities emitted in bands *a* and *b*, $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$, respectively. We assume that $\bar{I}_a \sim n\rho_s Q_s S$ and $\bar{I}_b \sim n\rho_v Q_v V$ where *n* is the number of mesoglobules in the sample; ρ_S and ρ_V are the number densities of Nile Red at the surface and inside the mesoglobules, respectively; Q_S and Q_v are the quantum yields of Nile Red at the surface and inside the mesoglobules; *S* and *V* are the total surface area and volume of the mesoglobules. The quantities ρ_s, ρ_v, Q_s, and Q_v are not known a priori but we will make two simple assumptions regarding their variations above the LCST. First, since the quantum yields Q_s and Q_v are functions of the local polarity, they should not change significantly with temperature. Secondly, we assume that the partition coefficient of Nile Red between the surface and the interior of the mesoglobules is also independent of temperature so that ρ_s/ρ_v

can be considered as constant. With these hypothesis, we argue that the ratio $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ is proportional to the specific surface area *S*/*V* of the PNIPAm aggregates formed during phase separation. In conclusion, Nile Red fluorescence provides us with a powerful method not only to detect the occurrence of the LCST but also to characterize the geometry of the aggregates formed during phase separation.

IV.3 - Comparison with other studies

Figure 7 shows the variations of $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ with temperature above the LCST.

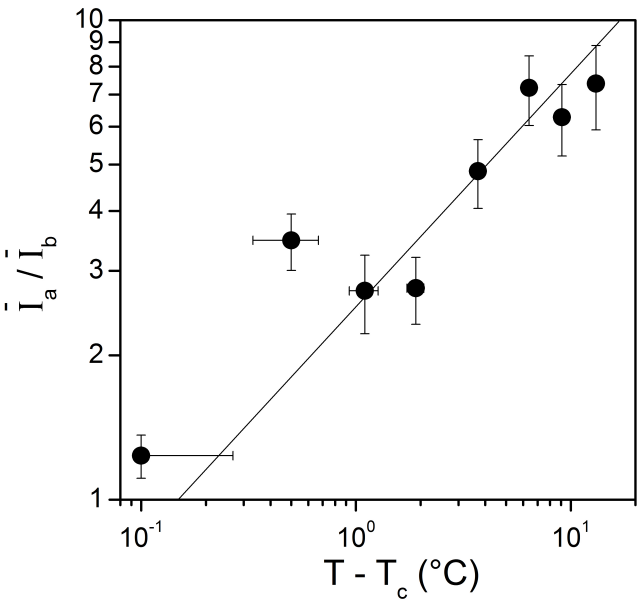


Figure 7 - Intensity ratio in bands a and b as a function of the reduced temperature (T_c = 33.7°C). The solid line has a slope of 1/2.

The experimental data are well described by a square root variation of the form: $\bar{I}_a / \bar{I}_b \propto (T\text{-}T_c)^{0.5}$, in coherence with the results presented in Fig. 4 for $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$. The specific surface area of the mesoglobules is expected to have the same non trivial variation as function of the temperature. To understand this result, we refer to a recent experimental investigation of the phase separation of concentrated aqueous solutions of PNIPAm. Balu *et al* used Small Angle Neutron Scattering, Diffusive Wave Spectroscopy, and confocal microscopy to characterize the phase separation and the structure of the mesoglobules formed above the LCST in concentrated aqueous solutions. They found that the mesoglobules are spherical particles with well-defined sharp surfaces and that their composition does not evolve with the temperature[17]. They also observed that the radius of the mesoglobules decreased as the

temperature quench increased according to a simple law of the form: $R = R_0 /(T / T_c - 1)^{1/2}$, where R_0 is a prefactor of the order of a few tens of nanometers. This variation was interpreted in terms of a spinodal decomposition mechanism which was arrested in the early stage. From this result, we deduce that the specific surface area of the mesoglobules must vary as: $S / V \propto (T - T_c)^{1/2}$. This form is in good agreement with the result dedueced from the analysis of the fluorescence spectra above the LCST.

V - Conclusions

We have shown that Nile Red solvatochromism can be exploited to monitor the phase separation of concentrated PNIPAm aqueous solutions. The LCST is signaled by a sharp increase of the fluorescence intensity. Above the LCST, the emission spectra split into a remarkable two-band structure which can be attributed to the Nile red molecules situated at the interface and in the bulk of the mesoglobules, respectively. A quantitative analysis based on some simple assumptions provides valuable information about the two dye populations, which can be related to the geometry on the aggregates formed during phase separation. Our findings corroborate the results of an independent study based on SANS and multiple light scattering. The method is very sensitive and easy to implement. Here it was applied for the first time to study the aggregation of a polymer in poor solvent. More generally, we think that it is of great potential interest to monitor the formation of hydrophobic microdomains in polymer solutions. A non exhaustive list of problems include polymer demixing in binary mixtures, block copolymer micellization, intra- and interchain aggregation of polyelectrolytes with hydrophobic backbones, and polymer-surfactant complexation.

Références

[1] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163-249.

[2] G. Zhang, C. Wu, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 195, 101-176.

[3] V. Aseyev, S. Hietala, A. Laukkanen, M. Nuopponen, O. Confortini, F. E. Du Prez, H. Tenhu, *Polymer* **2005**, 46, 7118-7131.

[4] P. Kujawa, F. Tanaka, F. M. Winnik, *Macromolecules* **2006**, 39, 3048-3055.

[5] T. Fujimoto, E. Yoshimoto, M. Annaka, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2009**, 136, 77-86.

[6] T. Nishi, T. K. Kwei, *Polymer* **1975**, 16, 285-290.

[7] F. Meeussen, Y. Bauwens, R. Moerkerke, E. Nies, H. Berghmans, *Polymer* **2000**, 41, 3737-3743.

[8] F. Meeussen, E. Nies, H. Berghmans, S. Verbrugghe, E. Goethals, F. Du Prez, *Polymer* **2000**, 41, 8597-8602.

[9] B. Trzebicka, P. Weda, A. Utrata-Wesolek, A. Dworak, C. Tsvetanov, *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* **2010**, 48, 4074-4083.

[10] E. I. Tiktopulo, V. E. Bychkova, J. Ricka, O. B. Ptitsyn, *Macromolecules* **1994**, 27 2879–2882.

[11] E. A. Maresov, A. N. Semenov, *Macromolecules* **2008**, 41, 9439, 9457.

[12] C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **1995**, 28, 5388-5390.

[13] C. Wu, S. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3053-3055.

[14] C. Wu, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 4092-4094.

[15] K. Chan, R. Pelton, J. Zhang, *Langmuir* **1999**, 15, 4018-4020.

[16] P. Kujawa, V. Aseyev, H. Tenhu, F. M. Winnik, *Macromolecules* **2006**, 39, 7686-7693.

[17] C. Balu, M. Delsanti, P. Guenoun, F. Monti, M. Cloitre , *Langmuir* **2007**, 23, 2404-2407.

[18] F. Monti, S.-Y. Fu, I. Iliopoulos, M. Cloitre, *Langmuir* **2008**, 24, 11474-11482.

[19] P. V. Yushmanov, I. Furó, I. Iliopoulos, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1972-1979.

[20] N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *Langmuir* **1994**, 10, 326-329.

[21] A. K. Dutta, K. Kamada, K. J. Ohta, *Photochem. Photobiol. A : Chem.* **1996**, 93, 57-64.

[22] A. K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 369-375.

[23] P. Hazra, D. Chakrabarty, A. Chakraborty, N. Sarkar, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 388 150-157.

[24] A. Cser, K. Nagy, L. Biczók, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 473-478.

[25] I. Levitsky, S. G. Krivoshlykov, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3441-3448.

[26] J. P. Neves Silva, M. E. C. D. Real Oliveira, P. J. G. J. Coutinho, *Photochem. Photobiol. A : Chem.* **2009**, 203, 32-39.

[27] E. Polverini, G. Cugini, F. Annoni, S. Abbruzzetti, C. Viappiani, T. Gensch, *Biochemistry* **2006**, 45, 5111-5121.

[28] C. Lin, J. Zhao, R. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 464, 77-81.

[29] G. Hungerford, E. M. S. Castanheira, M. E. C. D. Real Oliveira, M. da Garça Miguel, H. D. J. Burrows, *Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4061-4069.

[30] M. C. A. Stuart, J. C. van de Pas, J. B. F. N. Engberts, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 929-934.

[31] W. Mueller, K. Koynov, K. Fischer, S. Hartmann, S. Pierrat, T. Basché, M. Maskos, *Macromolecules*, **2009**, 42, 357-361.

[32] C. Lin, J. Zhao, *Dyes and Pigments* **2010**, 84, 223-228.

[33] A.-Y. Jee, S. Park, H. Kwon, M. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477, 112-115.

[34] G. Bokias, A. Durand, D. Hourdet, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1387-1392.

CHAPITRE 3

Propriétés d'agrégation des copolymères ASE dans l'eau

Dans ce chapitre, nous utilisons la technique de fluorescence qui vient d'être mise au point pour sonder la microstructure des copolymères à squelette hydrophobe ASE. Nous montrons que les chaînes s'agrègent en solution au-delà d'une concentration d'agrégation critique. Les résultats obtenus pour des copolymères de compositions différentes permettent de construire un diagramme d'état en fonction du taux de charge des polymères et de la concentration. Nous montrons aussi que les agrégats formés sont affectés par la présence de molécules tensioactives.

Ce travail sera prochainement proposé à la publication avec le titre « Chain dissolution and microphase separation in aqueous solutions of alkali-swellable copolymers : a fluorescence study".

I - Introduction

Alkali-swellable polymers form an important class of acrylic-based synthetic polymers which are produced at the industrial scale and used in many applications, mainly as rheology modifiers for water-borne paints and coatings[1]. These are long chain copolymers of ethyl acrylate and methacrylic acid, with some proportion of hydrophobic pendant groups. They are prepared by emulsion polymerization at low pH, which yields an acidic copolymer in the form of a low-viscosity dispersion of colloidal latex particles. Each particle contains many insoluble macromolecules in the collapsed state. When a base is added to the latex suspension, the carboxylic groups are ionized, causing the swelling of the particles and their disintegration into a homogeneous polyelectrolyte solution[2, 3]. Solutions of hydrophobically modified alkali-swellable copolymers (HASE), which comprise a small fraction of hydrophobic associative moieties, have attracted a lot of attention in the past decades in relation with the high thickening power of this class of additives[4-7] and the related microstructure[8]. By contrast, unmodified ethyl acrylate/methacrylic alkali-soluble copolymers (ASE) have been far less studied[9-11], although they pose fascinating questions and are widely used in applications.

Alkali-soluble copolymers of the ASE family belong to the broad class of hydrophobic polyelectrolytes[12,13]. Water is a bad solvent for the backbone and without other interactions, macroscopic phase separation would occur[12]. This is avoided by the presence of ionizable groups into the chain, which upon ionization, release counterions into the solution and leave electrostatic charges onto the backbone. The fixed charges repel each other and cause the expansion of the chain. The conformational and phase properties of hydrophobic polyelectrolytes result from this subtle competition between electrostatic and hydrophobic interactions, which is at the origin for a variety of new and unusual phenomena not totally understood yet. Theoretical models predict that weakly charged chains in poor solvent will collapse into spherical globules or necklace structures, undergo microphase separation or simply precipitate from solution[14]. On the experimental side, many studies have focused on a small number of model polyelectrolytes such as modified poly(N-isopropylacrylamide) copolymers, poly(acrylic) and poly(methacrylic) acids, poly(2-vinylpyridine), and sulfonated polystyrene. ASE copolymers have received no attention in spite of their great practical

importance, their wide availability, and the great variability of composition that they allow. They will constitute the subject of the present paper.

The specific polymers we examine here are copolymers of methacrylic acid (MAA) and ethyl acrylate (EA) with MAA/EA molar ratio varying between 0.27 and 0.64. We investigate the microstructure of aqueous solutions of these copolymers using a photophysical technique we have recently developed to monitor the phase separation of PNIPAm above the LCST[15]. This technique exploits the solvatochromic properties of Nile Red molecules. Nile Red is a hydrophobic fluorescent dye which is highly sensitive to the polarity of the local microenvironment it experiences[16,17]. The fluorescence quantum yield drastically decreases and the emission wavelengths undergo a red shift when the molecules probe a polar environment. In more hydrophobic environments reversely, the fluorescence intensity increases. This remarkable property has been exploited to study lipid polymorphism in membranes[18] protein conformation[19], micellar aggregates and vesicles of synthetic surfactants[20-24]. Here we use it to elucidate the microstructure of aqueous solutions of ASE copolymers of different compositions, over a wide range of concentrations and ionization degrees.

II - Theoretical background

The conformational properties and the microstructure of hydrophobic polyelectrolyte chains in dilute and semi-dilute solutions have stimulated intensive researches and several complementary descriptions of are now available. Let us begin with single chain properties, which appear to be very different from those of hydrophilic polyelectrolytes. The shape of hydrophobic polyelectrolytes is determined by a subtle competition between electrostatic interactions and hydrophobic interactions. Two types of conformational transitions have been predicted depending on the nature of the charge distribution along the backbone. For quenched polyelectrolytes with a frozen distribution of charges along the backbone, it has been predicted that chains can adopt a pearl-necklace conformation consisting of charged globules regularly distributed along the backbone and connected by narrow extended strings, as the solvent becomes poorer[25]. For annealed polyelectrolytes, where a fraction of units carries an ionisable function and the total charge is tuned by the neutralization degree, the pearl-necklace configuration should be unstable and a first order like transition from highly charged extended chains to weakly collapsed chains is predicted instead[26]. Both the pearl-necklace model[27-34] and the first order transition model[27,35,36] have received partial confirmation.

At higher concentrations, several theoretical models have predicted that weakly charged polyelectrolytes in poor solvent undergo microphase separation at large enough concentration to avoid the excessive loss of entropy that would take place if phase separation were to occur on a macroscopic scale[12,37]. Microphase separation leads to the formation of regions with high and low polymer concentrations, which have been predicted to be micellar-like aggregates in fairly dilute solutions or mesophases of various symmetries at higher concentrations. Over the years, these predictions have received some experimental support, in particular from the reasonable agreement between the structure factors measured in Small Angle Neutron Scattering experiments and in theories[38-42]. Joanny and Leibler[12] also derived a simple quantitative argument that accounts for the formation of micelles associated with microphase separation in salt free solutions. They calculated an expression of the critical aggregation concentration (ϕ_a) in terms of the fraction of charged monomers (f), the reduced temperature with respect the θ point (τ), and the polymerization degree (N):

$$\mathrm{Log}(\phi_a) \approx -\frac{N^{-1/3}\tau^{4/3}}{f} \qquad (1)$$

where ϕ denotes the polymer volume fraction. Although this relation involves a small number of experimentally accessible parameters, it has not yet been systematically tested to our knowledge. Recently, a general theory of phase separation was proposed to take into account the distribution of counterions associated with the pearl-necklace conformations of chains[43]. The theory predicts a relatively complex phase diagram with possibility of phase separation, when the polymer volume fraction ϕ, the fraction of charged monomers, f, and the reduced temperature are varied.

III - Experiments

III.1 - Polymer and sample preparation

The polymers used in this study are alkali-swellable copolymers made of ethyl acrylate (EA) and methacrylic acid (MAA). They were prepared by Coatex using a standard semicontinuous emulsion polymerization process. In order to remove unreacted monomers, surfactants and other impurities present in the emulsion, the polymer latexes obtained from the synthesis were dialyzed in cellulose tubular membrane ZelluTrans (MWCO : 4000-6000) for approximately one month, with Milli-Q quality water changed every day. After dialysis, the clean latex solid content of each emulsion was determined by thermogravimetry.

The composition of the polymers was determined by ^{1}H NMR with a Bruker Avance 400 spectrometer. The samples were prepared as follows. A small amount of polymer latexes were freeze-dried with a Labconco Freezone 2.5 apparatus and dissolved in methanol D4 (Eurisotop, HDO + D_2O < 0.03%). We studied four polymers denoted from their composition which differs by the EA/MA ratio, as shown in Table 1.

	Weight fraction MAA/EA	**Molar fraction MAA/EA**
ASE27	23.7/76.3	26.5/73.5
ASE44	40.5/59.5	44.2/55.8
ASE51	47.3/52.7	51.1/48.9
ASE64	60.9/39.1	64.4/35.6

Table 1 – Polymer compositions.

The molecular weight of the polymer ASE51 was determined by gel permeation chromatography (Viscoteck TDA 302) in the neutralized state and in the presence of 0.5 M LiBr salt. The molecular weight relative to poly(ethylene oxide) standards was found to be $M_w \cong 5.10^5$g/mol. The molecular weights of the other polymers are expected to be similar in magnitude since the synthesis procedure was identical for all the polymers.

Samples at different concentrations were prepared by diluting the stock solutions obtained after dialysis in filtered de-ionized water. The solutions were neutralized using 1 M NaOH. Upon neutralization, the methacrylic units are ionized and the electrostatics repulsive force of the negative charges along the polymer backbone causes the chain to expand, resulting in the solubilization of the polymers in aqueous solution. The degree of ionization of the chains is characterized by the degree of neutralization α = [NaOH]/[COOH], where [NaOH] and [COOH] denotes the molarities of added base and available methacrylic acid groups, respectively. In the following, the solutions are characterized by the molar concentration *C* (M). The molar concentrations were calculated from the mass concentrations using the molecular weight of the chains, their composition, the molar masses of ethyl acrylate and methacrylic acid, and the relative densities of the solutions.

III.2 - Steady state fluorescence measurements

The solvachromic dye Nile Red was purchased from Sigma Aldrich. We first prepared a stock solution of the solvatochromic dye Nile Red (Aldrich Aldrich) in ethanol at the molar concentration of 2.5×10^{-3} M. Small aliquots from the stock solution were added to the polymer solution and the mixture is vigorously mixed. The final concentration of Nile Red in the solutions is of the order of 2.10^{-6} M. They are kept at rest and in the dark for 24 hours prior to any further investigation.

Fluorescence measurements were performed with a spectrofluorophotometer from Shimadzu Corporation (RF-5301PC Series) using an excitation wavelength of 543 nm. Emission spectra were recorded from 550 nm to 800 nm at 1 nm intervals. The photoreceptor is placed at 90 °C from the incident beam. The slit settings were 1.5 nm for both excitation and emission. The measuring cell (quartz cuvettes of 10×10 mm square section) was placed in a water-jacketed cell holder connected to a circulating water bath maintained at 20 °C (Huber Polystat cc2).

The fluorescence spectra of NR in the polymer solutions comprise one or two bands, depending on the environments experienced by Nile Red in polymer solutions. To determine the positions and intensities of the bands, the spectra were fitted to a sum of two Lorentzian functions according to:

$$I_{\mathrm{f}} = \frac{2\bar{I}_{\mathrm{a}}}{\pi}\frac{w_{\mathrm{a}}}{4(\lambda - \lambda_{\mathrm{a}})^2 + w_{\mathrm{a}}^2} + \frac{2\bar{I}_{\mathrm{b}}}{\pi}\frac{w_{\mathrm{b}}}{4(\lambda - \lambda_{\mathrm{b}})^2 + w_{\mathrm{b}}^2} + \delta I \qquad (2)$$

$\bar{I}_{\mathrm{a}}$ and $\bar{I}_{\mathrm{b}}$ denote the total intensities emitted in the bands *a* and *b*, which are centered at wavelengths λ_{a} and λ_{b}, respectively; w_{a} and w_{b} are the widths of the bands at half height; δI is the base line, which varies with neutralization degree. All analyses are performed using Origin 8 Pro using the in-built non linear fitting package. The determination of δI constitutes the main source of experimental inaccuracies. The uncertainties on $\bar{I}_{\mathrm{a}}$ and $\bar{I}_{\mathrm{b}}$ were estimated from the difference between the measured and calculated spectra. The experimental uncertainty on the wavelength values is given by the slit width, $\Delta\lambda = \pm 1.5$ nm.

III.3 - Nile red fluorescence

Nile Red is a solvatochromic fluorescent dye molecule which exhibits a great sensitivity to the characteristics of the microenvironment where it is embedded. The Nile Red molecule consists of an electron donating diethylamino group connected to electron withdrawing aromatic system by a rotation free single bond. Upon photoexcitation, internal rotation of the

diethylamino group with respect to the aromatic part of the molecule may cause an intramolecular charge transfer of electron and a twist between the donor and acceptor moieties. The relaxation from the twisted intramolecular charge transfer (TICT) electronic state to the ground state is a non radiative process which causes a decrease of the quantum yield and a shift of the emission band to large wavelengths. The TICT state is favoured by the local polarity and the formation of hydrogen bonds between Nile Red and protic solvent molecules, and unfavoured by the confinement of the molecule in a restricted environment. The fluorescence spectra of Nile Red in a complex solution thus appear to be a very sensitive signature of the various environments experienced by the molecules. In a previous study, we used Nile Red solvatochromism to detect and monitor polymer aggregation in aqueous solution. The formation of hydrophobic domains is signalled by a significant increase of the emitted light and a specific fluorescence spectrum comprising two bands of emission. The band situated at high wavelengths (*a*) originates from the fluorescence of dye molecules located at the surface of the aggregates which experience greater local polarity and are less confined. The band at lower wavelengths (*b*) is attributed to molecules distributed inside the aggregates. The ratio I_a/I_b was shown to be very sensitive measure of the state of aggregation of polymers in solution. For aggregates of simple shapes, the ratio $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ is an estimate of the specific surface.

III.4 - Turbidity measurements

The dissolution of the latex particles upon neutralization was monitored by measuring the transmittance of the solutions, i.e. the ratio of the intensity transmitted through the sample to the incident intensity. The transmittance was measured at 620 nm on a Shimazu UV-2401PC spectrophotometer. The cell holder was connected to a circulating water bath to maintain the temperature of the samples at a temperature of 20° C.

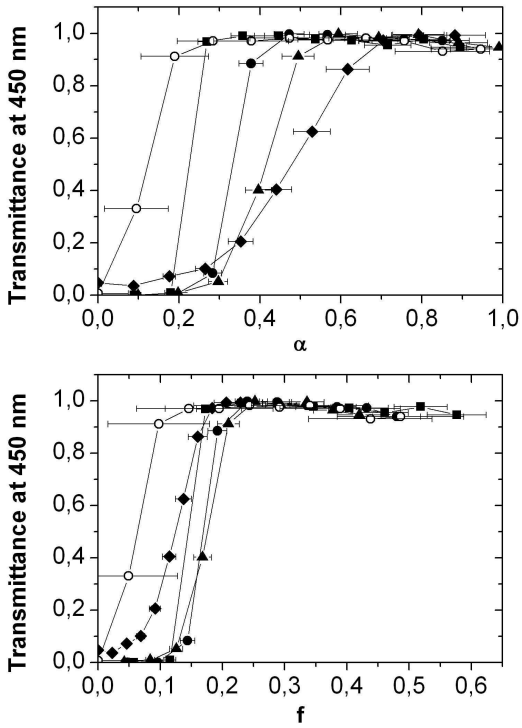
III.5 - Interfacial tension measurements

The interfacial tensions of the polymer solutions at different concentrations were measured with a custom-made apparatus based on the pendant drop method. A droplet of polymer solution hangs from a needle tip immersed in a low viscosity silicon oil bath (20 mPas). The geometry of the drop results from the competition between gravity force that distorts the drop from the spherical shape and interfacial forces that opposes to the deformation of the liquid interface. The interfacial tension is measured by analyzing the shape

of the drop at equilibrium. The only unknown parameters are the specific mass of the silicon oil and the polymer solutions which are measured independently. In our set up the pendant drops were imaged at high magnification using a CCD camera. Images were taken at regular time intervals until the shape of the drop did not evolve. The drop shape was analyzed using Matlab and fitted to the mathematical expression of the profile where the interfacial tension is the only varying parameter.

IV - Results and discussion

IV.1 - Latex dissolution and macroscopic phase separation



<u>Figure 1</u> - Transmittance measured at $\lambda = 450$ nm of 0.2 M polymer solutions as function of the neutralization degree α (up) and the charge fraction f (down); Each symbol refers to a particular composition: (■) ASE64; (●, ○) ASE51; (▲) ASE44; (♦) ASE27. For ASE51, full and open symbols refer to data obtained during neutralization (α and f increases) and acidification ((α and f decreases), respectively.

The emulsion polymerization technique produces acidic latex suspension (pH ≅ 3) where the insoluble polymer chains are aggregated into spherical nanoparticles of about 50 nm in diameter. As sodium hydroxide is added to the latex suspensions, they become less and less turbid before finally looking optically clear. At this point, the latexes have disintegrated and the initial suspension has turned into a polymer solution. To quantify these results we have measured the transmittance of the solutions, the ratio of the light intensity

transmitted through the samples to the incident light intensity. The results obtained for the four polymers used in this study are shown in Figure 1. We observe that the transmittance increases rapidly above a neutralization degree which depends on the MAA content. The rise of the transmittance occurs at lower values of α and is steeper for the polymers with a higher MAA content. We consider that the neutralization degree where the transmittance is equal to 1 marks the end of the latex dissolution process.

To rationalize these results we argue that the latex of the suspensions swell and disintegrate under the action of the electrostatic repulsion between the charges created during the ionization of the polymer. Therefore we anticipate that the parameter controlling the latex dissolution must be the actual fraction of charges monomers carried by the polymer. The latter is equal to $f = \alpha f_{MAA}$ where α is again the neutralization degree and f_{MAA} the fraction of acidic unit in the polymers. To test this prediction, we plot the variations of the transmittance against the variable f in Figure 1. Although the rescaling is not perfect, the different curves tend to collapse onto a single master within the experimental uncertainties. For $f \geq 0.2$, the transmittance of each solution is equal to 1, indicating that the latex dispersions have dissolved into polymer solutions.

To evaluate the solubility of the polymer at low charge densities, we add controlled amounts of HCl 0.1 M to the solutions obtained after total neutralization (α = 1). This reprotonates the ionized carboxylic groups and decreases the charge density carried by the polymer backbones. The polymers become insoluble and precipitate at low degrees of neutralization where the charge fraction vanishes. Figure 1 shows that the transmittance drops, signaling the onset of the macroscopic phase separation of the polymer, at a value of α which is slightly smaller than the one at which the latexes have dissolved. This experiment indicates that the particular latex structure build during the polymerization process slightly delays the dissolution of the chains. In the following, we only report data obtained for $f > 0.2$, where the polymer solutions are perfectly transparent and homogeneous without any sign of macroscopic phase separation.

IV.2 - Solution properties of ASE51 copolymer versus concentration

The emission spectra of Nile Red in fully neutralized ASE51 solutions (α = 1) at different concentrations ranging from the dilute to the overlap regime are shown in Figure 2. At the lowest concentrations investigated, the spectra have a very low intensity and a diminished signal to noise ratio (inset of Figure 2). However we can confidently state that

they are composed of one single band that is identical to the band of Nile Red in pure water, within the experimental uncertainties. This band can be fitted to a single Lorentzian function yielding its position, λ_0, and total intensity, $\bar{I}_0$. At a concentration $C = 0.06$ M, the fluorescence intensity starts to increase and the spectra can be distinguished from those in pure water. They are composed of two bands that overlap together. In order to characterize precisely their positions and intensities, we have fitted the spectra to a sum of two Lorentzian functions as explained in section III.4.

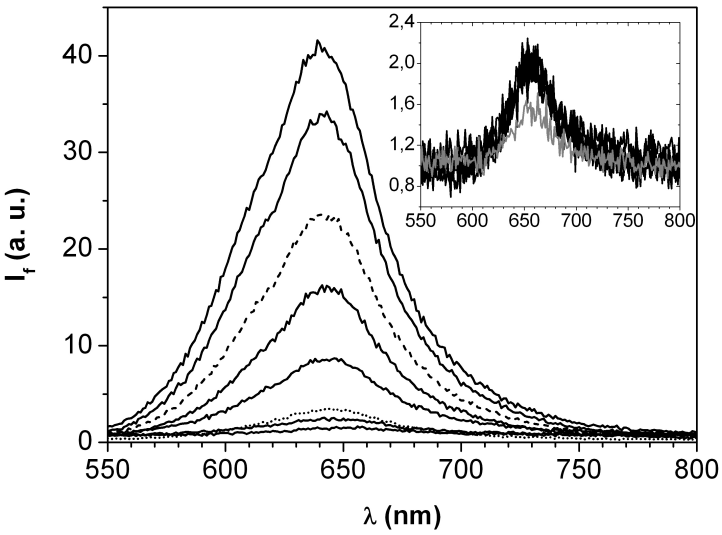


Figure 2 - *Fluorescence spectra of Nile Red (2×10^{-6} M) in fully neutralized ASE51 solutions ($\alpha = 1$) at different concentrations. From top to bottom: C = 0.5, 0.35, 0.25 (….), 0.15, 0.1, 0.08 (…..), 0.06, and 0.03 M. The inset shows that the spectra measured for $10^{-4} \leq C \leq 3\times10^{-3}$ M (black curves) are all superimposed to the spectrum of Nile Red in pure water (grey curve). The excitation wavelength is λ = 543 nm.*

Figure 3 shows the deconvolution of the spectrum measured for $C = 0.2$ M, using this technique. We clearly identify the two bands that we denote by *a* and *b*, respectively. Band *a* has the highest intensity and is centered at the highest wavelength. Band *b* has a smaller intensity and is blue shifted by about 30 nm with respect to band *b*.

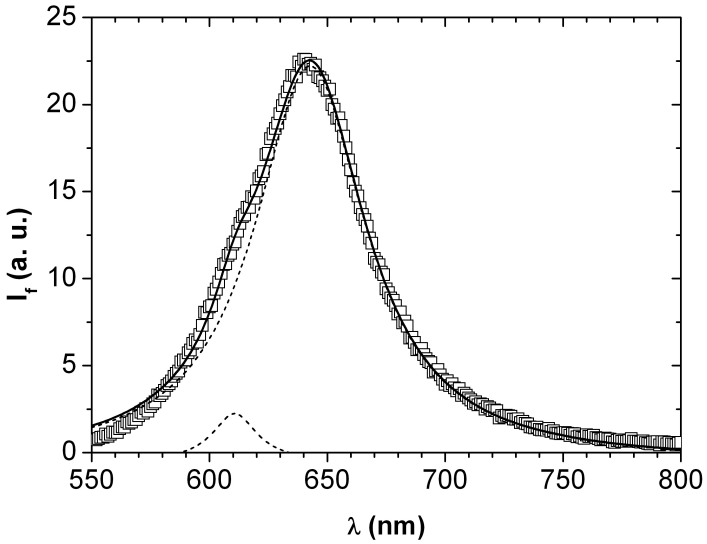


Figure 3 - Deconvolution of the fluorescence spectrum of a ASE51 solution (C = 0.2 M; $\alpha = 1$) using a fit to a sum of two-Lorentzian functions. The dashed and dotted lines refer to bands a and b, respectively. The fitted curve (thick dashed line) is compared to the experimental data (□).

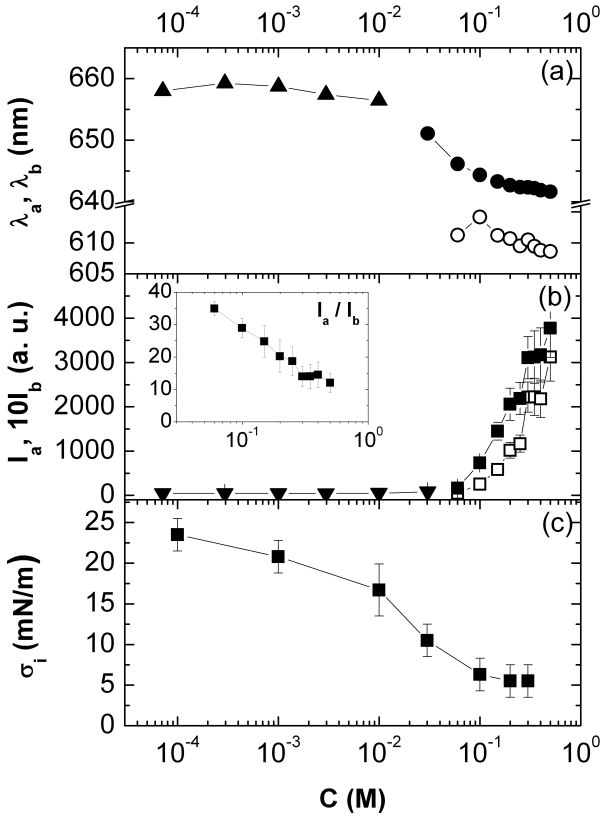


Figure 4 - Fluorescence and interfacial properties of ASE51 solutions ($\alpha = 1$) as a function of concentration. Graph a): variations with concentration of the center wavelengths of the unique band detected at low concentration λ_0 (▲), and of band a λ_a (●) and band λ_b (○) when they exist. Graph b): variations of the associated fluorescence intensities, $\bar{I}_0$ (▼), $\bar{I}_a$ (■), and $\bar{I}_b$ (□). Graph c): interfacial tension between polymer solutions and silicone oil.

In Figure 4a, we have plotted the variations of the wavelengths λ_0, and λ_a and λ_b, which characterize the centre positions of the bands present at low and large concentrations, respectively. At low concentration, λ_0 has the constant value $\lambda_0 = 658 \pm 2$ nm, which is equal to the centre wavelength of the single fluorescence band of Nile Red in pure water. λ_a and λ_b only exist in the range of concentration $C \geq 0.06$ M, where two bands *a* and *b* can be detected. Both λ_a and λ_b are significantly blue-shifted with respect to λ_0. At high concentrations, they tend to the constant values $\lambda_a = 638 \pm 2$ nm and $\lambda_b = 606 \pm 2$ nm, respectively.

Figure 4b presents the variations of the quantities $\bar{I}_0$, $\bar{I}_a$, and $\bar{I}_b$ with the concentration. At low concentration, $\bar{I}_0$ has a small constant value. Both $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ start to rise at a concentration C_a of about 6×10^{-2} M above which they keep on increasing rapidly. In the inset, we show the ratio $\bar{I}_a / \bar{I}_b$, which decreases when the concentration increases.

Figure 4c shows the variations of the steady state interfacial tension between oil and fully neutralized ASE51 solutions at different concentrations. The copolymer ASE51 is surface active and its behaviour is reminiscent of that of small molecular weight surfactants. With increasing concentration, a larger amount of polymer molecules adsorbs at the interface thereby decreasing the interfacial tension. At high concentration, the interfacial tension tends to a constant value which is about 6 mN/m. Interestingly, the concentration at which the interfacial tension levels off is well correlated to the concentration C_a where the fluorescence intensity increases.

The results presented in Figure 4 can be explained in light of the fluorescence properties of Nile Red solutions that have been recalled in Sect. II.2. At low polymer concentration, the observation that the fluorescence spectra of Nile Red cannot be distinguished from those in pure water indicates that the polymer chains are fully soluble and that there exist no hydrophobic domains in the solutions. Above $C_a \cong 0.03$ M, the complete modification of the spectra now composed of two emission bands and the sharp increase of the total intensities in bands (a) and (b) indicates the formation of hydrophobic microdomains where Nile Red molecules reside and can fluoresce with a high quantum yield. This occurs at a well defined concentration C_a, which will be termed critical aggregation concentration (CAC) in the following, by analogy with similar observations in surfactant solutions and thermosensitive polymers[44]. Band (a) situated at high wavelength originates from the fluorescence of dye molecules located at the periphery of the hydrophobic aggregates existing in the solution. Band (b) at lower wavelengths is due to the fluorescence of Nile Red

molecules inside aggregates. As the concentration increases above C_a, both $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ grows because there are more and more hydrophobic microdomains solutions. The ratio $\bar{I}_a / \bar{I}_b$, which is related to the specific surface of the aggregates, correlatively decreases, indicating that hydrophobic aggregates become larger and larger. These hydrophobic aggregates enhance the tension active properties of the polymer solutions, thus explaining the observed drop of the interfacial tension at the CAC.

IV.3 - Solutions properties of ASE polymers versus the number of charged monomers

We now analyze the properties of Nile Red in various ASE solutions as a function of the ionization degree. In the experiments reported below, the composition of the polymer is systematically varied (Table 1). The polymer concentration is kept to a constant value, $C = 0.2$ M, which, for all compositions, exceeds the critical aggregation concentration. Figure 5 shows the variations of $\bar{I}_a$, $\bar{I}_b$, λ_a, λ_b, and $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ as a function of the neutralization degree α. Although the exact amplitudes of each quantity vary with the polymer composition, they all reveal the same trends. As the neutralized degree increases, we observe that λ_a and λ_b shift to higher wavelengths, indicating that the local polarity probed by Nile Red molecules increases. Concomitantly, $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ decreases, and the ratio $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ increases, indicating that that there are less and less aggregates, that their effective size is smaller or that they contain more and more solvent. As we approach total neutralization, $\bar{I}_b$ becomes hardly detectable and we are left essentially with $\bar{I}_a$, which constitute the signature of Nile Red molecules exposed to a polarity intermediate to that of the solvent and the hydrophobic microdomains.

These results show that the number and structure of the hydrophobic aggregates above the critical aggregation concentration depend sensitively on the charge carried by the polymer chains. In Figure 5, we rationalize these observations by plotting the variations of $\bar{I}_a$, $\bar{I}_b$, λ_a, λ_b, and $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ as a function of the fraction of charged monomers on the polymer chains, f. This representation collapses the different quantities under investigation onto master curves within the experimental accuracy.

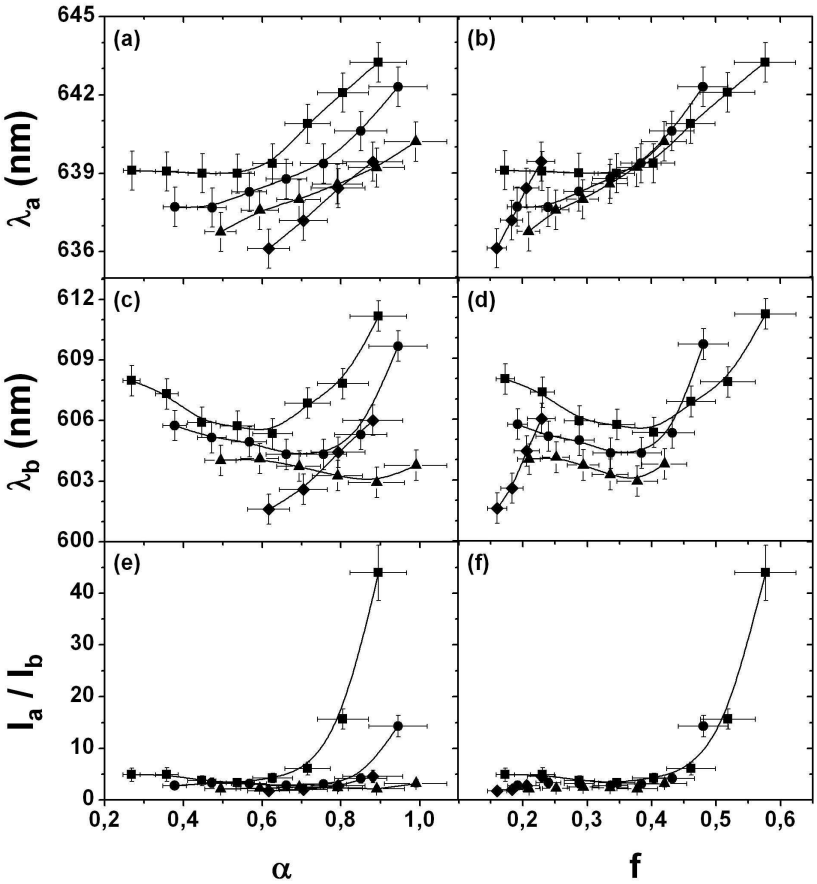


Figure 5 - Fluorescence properties of ASE copolymer solutions ($\alpha = 1$) as a function of neutralization degree α (left) and ionization degree f (right); (■) ASE64; (●) ASE51; (▲) ASE44; (♦) ASE27. Graphs (a) and (a'), (b) and (b'), (c) and (c') show the variations of λ_a, λ_b, as a function of α and f, respectively. Graphs show the variations of as a function of α and f, respectively. Graphs present the variations of $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ as a function of α and f, respectively.

IV.4 - Microphase separation in ASE copolymer solutions

So far we have obtained two important results regarding the solution properties of ASE copolymers: (i) fully neutralized ASE51 copolymer chains are soluble at low concentration and form hydrophobic microdomains above a concentration C_a, to which we have referred as the critical aggregation concentration (CAC); (ii) the fluorescence properties of the solutions, which ultimately reflects the morphology of the aggregates, are controlled by the fraction of ionized units, *f*. In the following, we show that these results can be rationalized in terms of microphase separation. For that purpose, we determined the critical aggregation concentration of the four polymers presented in Table 1 for different fractions of charged monomers, using the experimental protocol presented above. The neutralization rate was sampled using increments as small as $\Delta\alpha = 0.025$, thus providing very good resolution. For each sample, the critical aggregation concentration was signalled by the sharp increase of the overall

fluorescence intensity detected in bands *a* or *b*. The variations of the CAC as function of 1/*f* are reported in Figure 6 in semi-logarithmic coordinates. We observe that the data obtained for the different copolymers nicely collapse on a universal straight line, in agreement with relation (1). For most samples, the CAC can be determined indifferently from the intensity detected in band *a* or *b*. The fluorescence spectra of some samples prepared at high concentrations and large charge fractions seem to be singular, since band *a* appears at a concentration lower than band *b*. This suggests the existence of domains where Nile Red experiences a local polarity intermediate between that of pure water and that of the hydrophobic aggregates formed above the CAC. This observation will be revisited in the next section.

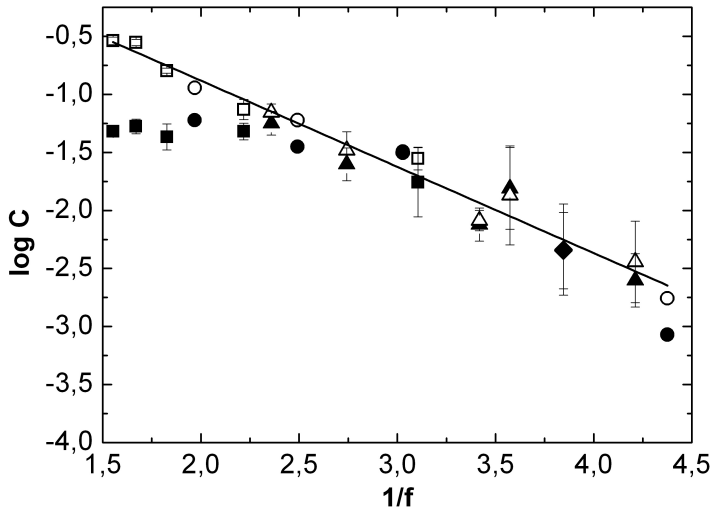
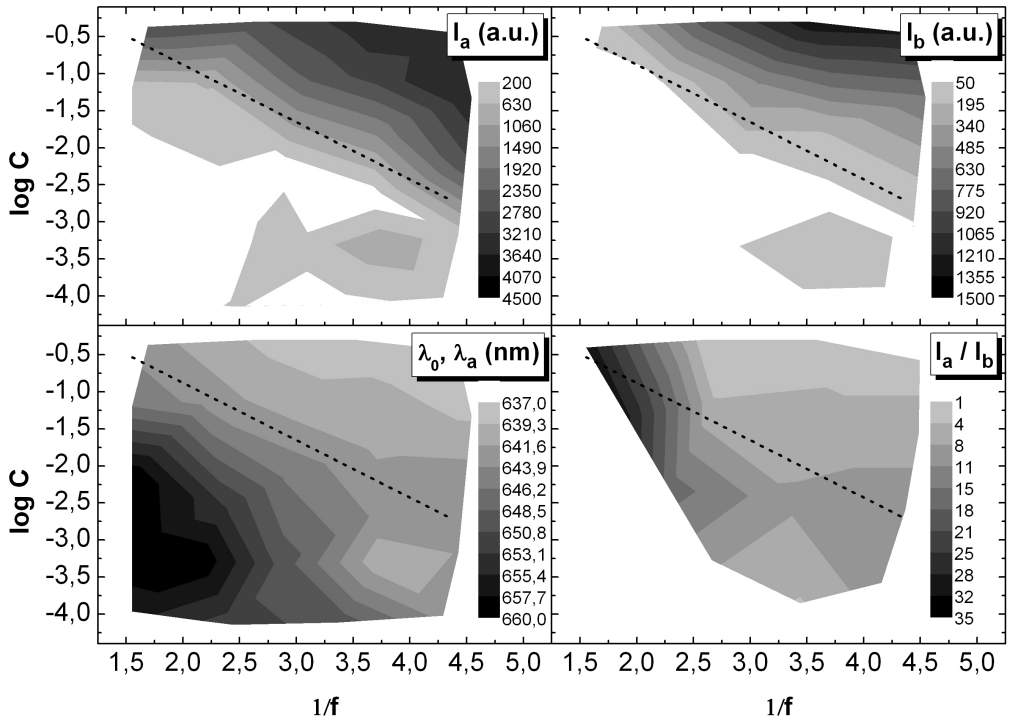


Figure 6 - Universal representation showing the collapse of the concentration values at which band a) (full symbols) and band b) (open symbols) are first detected; (□, ■) ASE64, (○, ●) ASE51; (△, ▲) ASE44, (◆, ◇) ASE27. The straight line exemplifies the linear variation Log(C) ≈ 1/f proposed in Equation 1.

IV.5 State diagram of ASE copolymer solutions

The approach presented in the previous section can be generalized to build a state diagram. This was achieved by plotting the intensities and the wavelengths of bands *a* and *b* obtained for different copolymer compositions, concentrations and *f* charged monomer fractions in the set of coordinates (Log*C*, f^{-1}). The concentration was sampled using logarithmic increments with a minimum of two values per decade at low concentrations and five values at and above the critical aggregation concentration. The neutralization rate was sampled using a constant increment equal to $\Delta\alpha = 0.025$. We found that all the results

collapse, independently of the polymer composition, and define a unique state diagram. This is shown in Figure 7 which presents contour plots of $\bar{I}_a$, $\bar{I}_b$, λ_0 and λ_a, and $\bar{I}_a / \bar{I}_b$. We clearly identify four different regions.



<u>Figure 7</u> - Contour maps of $\bar{I}_a$, $\bar{I}_b$, λ_0 and λ_a, and $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ measured for aqueous solutions of the four copolymers ASE presented in Table 1. The dashed line represents the positions of the critical aggregation concentration, i.e the microphase line, determined using the evolution of the fluorescence intensity in band b.

Above the line of microphase separation, $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ are large, λ_a and λ_b are significantly blue-shifted, which constitutes the clear signature of the hydrophobic microdomains associated with microphase separation. The characteristics of the aggregates can be tuned by the concentration or the charge fraction. When the concentration increases or the charge fraction decreases, $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ increases, $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ decreases, and λ_a is more blue-shifted, indicating that the number density and/or the size of the aggregates, and their polarity, increases.

At the bottom left-hand side of the diagram, i.e. at low concentration and high fractions of charges, it is impossible to ascribe values to $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ (Figures 7a-b) because the

fluorescence spectra comprise one single band centred at the wavelength λ_0 for pure water (Figure 7c). This indicates that the chains of the different copolymers are fully soluble in water. At higher concentration but still below the line of microphase separation, there is a small region where $\bar{I}_a$ is reasonably large, λ_a only slightly blue-shifted with respect to λ_0, and $\bar{I}_b$ negligible (see also Figure 7). These properties are indicative of a particular microstructure involving very small microdomains without sharp interfaces, and relatively higher polarity than the aggregates formed at the microphase separation. Presently we do not have a clear interpretation for this observation. It will be interesting to confirm the presence and elucidate the nature of this phase using other techniques like X-rays or neutron scattering.

At the bottom right-hand side, i.e. still at low concentrations but low charge fractions, we observe a small domain where significant, albeit small values of $\bar{I}_a$ and $\bar{I}_b$ can be detected; band *a* is moderately slightly blue-shifted with respect to its position in pure water, and $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ relatively large. This indicates that Nile Red molecules detect fairly hydrophobic microdomains of small size in the solutions, although the concentration is much lower than the critical aggregation concentration. In this region of the state diagram, the copolymers, which do not carry enough charges to be fully soluble in water, must have a partially collapsed conformation thereby creating locally a non-polar environment for Nile Red molecules. It is likely that the chains retain the same conformation at and above microphase separation although our technique cannot capture the difference between single chain and multichain contributions.

IV.6 - Interaction between hydrophobic aggregates and surfactants

In this section we show that the hydrophobic aggregates formed at large concentration and high charge fractions strongly interact with surfactants. Figure 8 shows the variations of the centre wavelength of band *a*, and of the ratio $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ with the charge fraction when small quantities of sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant are added to the copolymer solutions. In these experiments we took care that concentration of surfactant is much smaller that the critical micellar concentration of SDS which was determined independently. We also checked that the fluorescence of Nile Red in SDS solutions at the same equivalent concentration is completely negligible. We observe that the addition of surfactant to the ASE copolymer solutions is responsible for a red shift of band *a*, which indicates an increase of the local polarity, and a significant increase of $\bar{I}_a / \bar{I}_b$, which are the hallmarks of a decrease of the size

and/or number density of the aggregates. This shows that surfactant molecules adsorb on the aggregates and promote their dissolution. This may provide a way of tuning the position of the line of microphase separation.

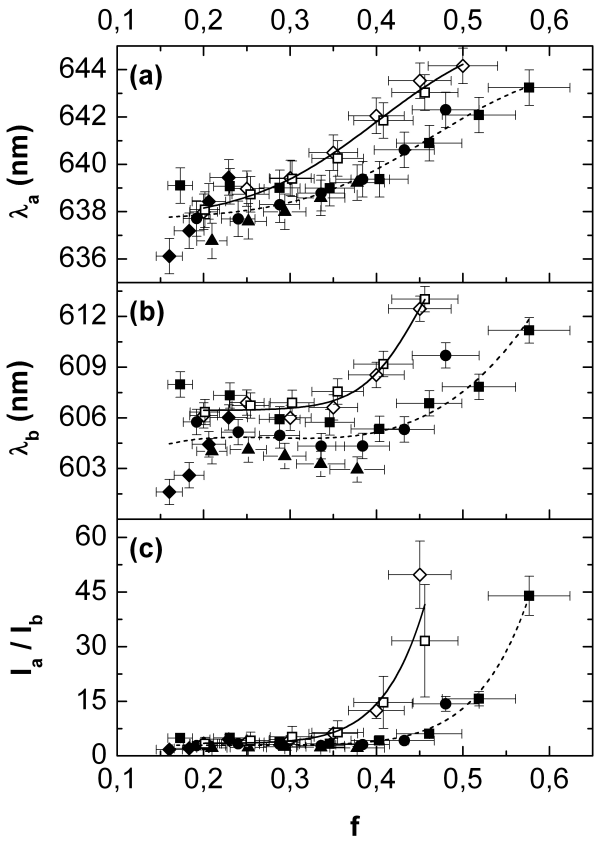


Figure 8 – Centre wavelengths of bands a and b, λ_a (a) and λ_b (b) respectively, and ratio of intensities $\bar{I}_a / \bar{I}_b$ (c) as a function of the charge fraction, in the presence of surfactant. The empty symbols correspond to ASE51 0.2M solutions with surfactants: (◊) SDS 1.1mM and (□) SDS 1.8mM. The full symbols and the dashed lines represents the typical variation obtained in Figure 5 for 0.2 M pure copolymer solutions.

References

[1] J.E. Glass, Polymers in aqueous media: performance through association, ACS Symposium Series 223, American Chemical Society, Washington DC, **1991**.

[2] K. Horiuchi, Y. Rharbi, A. Yekta, M. A. Winnik, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 1779-1787.

[3] C. Wang, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1195-1204.

[4] R. J. English, H. S. Gulati, R. D. Jenkins, S. A. Khana, *J. Rheol.* **1997**, 41, 427- 444.

[5] V. Tirtaatmadja, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Macromolecules* **1997**, 30, 3271–3282.

[6] K. C. Tam, M. L. Farmer, R. D. Jenlins, D. R. Bassett, *J. Polym. Sci.: Pol. Chem.* **1998**, 36, 2275-2290.

[7] K. C. Tam, W. K. Ng, R. D. Jenkins, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 604-612.

[8] K. Horiuchi, Y. Rharbi, J. G. Spiro, A. Yekta, M. A. Winnik, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *Langmuir* **1999**, 15, 1644-1650.

[9] O. Quadrat, L. Mrkvičková, E. Jasná, J. Šňupárek, *Colloid Polym. Sci.* **1990**, 268, 493-499.

[10] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 2671-2677.

[11] W. K. Ng, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Polymer* **2001**, 42, 249-259.

[12] J. F. Joanny, L. Leibler, *J. Phys. France* **1990**, 51, 545-557.

[13] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1999**, 32, 915-922.

[14] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 1049-1118.

[15] Preprint 2011

[16] N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *Langmuir* **1994**, 10, 326-329.

[17] A. K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **1996**, 93, 57-64.

[18] J. P. Neves Silva, M. E. C. D. Real Oliveira, P. J. G. Coutinho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 203, 32-39.

[19] E. Polverini, G. Cugini, F. Annoni, S. Abbruzzetti, C. Viappiani, T. Gensch, *Biochemistry* **2006**, 45, 5111-5121.

[20] C. Lin, J. Zhao, R. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 464, 77-81.

[21] G. Hungerford, E. M. S. Castanheira, M. E. C. D. Real Oliveira, M. da Garça Miguel, H. D. Burrows, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4061-4069.

[22] M. C. A. Stuart, J. C. van de Pas, J. B. F. N. Engberts, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 929-934.

[23] W. Mueller, K. Koynov, K. Fischer, S. Hartmann, S. Pierrat, T. Basché, M. Maskos, *Macromolecules*, **2009**, 42, 357-361.

[24] C. Lin, J. Zhao, *Dyes and Pigments* **2010**, 84, 223-228.

[25] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, S. P. Obukhov, *Macromolecules* **1996**, 29, 2974-2979.

[26] E. Raphaël, J. F. Joanny, *Europhys. Lett.* **1990**, 13, 623-627.

[27] M. Ueda, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2133-2136.

[28] A. Kiriy, G. Gorodyska, S. Minko, W. Jaeger, P. Stepanek, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13454-13462; S. Minko, A. Kiriy, G. Gorodyska, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3218-3219.

[29] R. Schweins, P. Lindner, K. Huber, *Macromolecules* **2003**, 36, 9564-9573.

[30] D. Baigl, R. Ober, D. Qu, A. Fery, C. E. Williams, *Europhys. Lett.* **2003**, 62, 588-594; D. Qu, D. Baigl, C. E. Williams, H. Möhwald, A. Fery, *Macromolecules* **2003**, 36, 6878-6883.

[31] L. J. Kirwan, G. Papastavrou, M. Borkovec, S. H. Behrens, *Nano Lett.* **2004,** 4, 149-152.

[32] M. N. Spiteri, C. E. Williams, F. Boué, *Macromolecules* **2007**, 40, 6679-6691.

[33] W. Essafi, M.-N. Spiteri, C. Williams, F. Boué, *Macromolecules* **2009**, 42, 9568-9580.

[34] S. Popa-Nita, C. Rochas, L. David, A. Domard, *Langmuir* **2009**, 25, 6460-6468.

[35] S. Wang and J. Zhao, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 091104.

[36] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso , F. Schosseler, *Europhys. Lett.* **2008**, 82, 28009.

[37] V. Borue, I. Erukhimovich, *Macromolecules* **1988**, 21, 3240–3249.

[38] F. Schosseler, A. Moussaid, J. P. Munch, S. J. Candau, *J. Phys. II* **1991**, 1, 1197-1220.

[39] F. Schosseler, F. Ilmain, S. J. Candau, *Macromolecules* **1991**, 24, 225-234.

[40] A. Moussaid, F. Schosseler, J. P. Munch, S. J. Candau, *J. Phys. II* **1991**, 3, 573-594.

[41] M. Shibayama, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 9392.

[42] O. Braun, F. Boué, F . Candau, *Eur. Phys. J. E.* **2002**, 7, 141-152.

[43] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Macromolecules* **2001**, 34, 1964-1972.

[44] L. E. Broomberg, D. P. Barr, *Macromolecules* **1999**, 32, 3649-3657.

CHAPITRE 4

Structuration des copolymères HASE en solution

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux propriétés interfaciales à l'équilibre des différents copolymères HASE. Ces propriétés sont importantes de part le rôle qu'elles jouent dans le procédé d'encapsulation. Dans le chapitre précédent nous avons montré l'impact de la concentration et du taux de charges portées par les chaînes sur l'agrégation du squelette ASE51. Nous souhaitons ici déterminer si les macromonomères associatifs modifient leur structuration. Pour cela nous étudions simultanément la formation des micelles des tensioactifs libres et les propriétés d'agrégation des copolymères HASE correspondants.

I – Techniques expérimentales

I.1 – Mesures de tension interfaciale

La tension interfaciale a été mesurée grâce à un montage que nous avons réalisé au laboratoire utilisant la technique de la goutte pendante[1]. Une goutte de solution de tensioactif ou de copolymère pendant au bout d'une aiguille non-biseautée est immergée dans de l'huile silicone de viscosité 20 mPa.s. La forme d'équilibre que va prendre alors la goutte, expression du bilan des forces de gravité qui l'étirent et des forces capillaires qui la maintiennent sphérique, est analysée. Alors si les densités des deux liquides, solution de tensioactif ou de copolymère et huile silicone (voir annexe 2), ainsi que le diamètre de l'aiguille sont connus, il est possible d'en déduire la tension interfaciale. L'acquisition des images de chaque goutte pendante a été faite à fort grossissement avec une caméra CCD. Une séquence d'image est enregistrée à des intervalles de temps régulier afin de s'assurer que la forme de la goutte correspond bien à un état stationnaire (figure 6a). L'analyse est ensuite faite en deux temps : extraction du profil des gouttes avec Image J (figure 6b) puis traitement mathématique du profil par un programme écrit avec Matlab afin de déterminer la tension interfaciale.

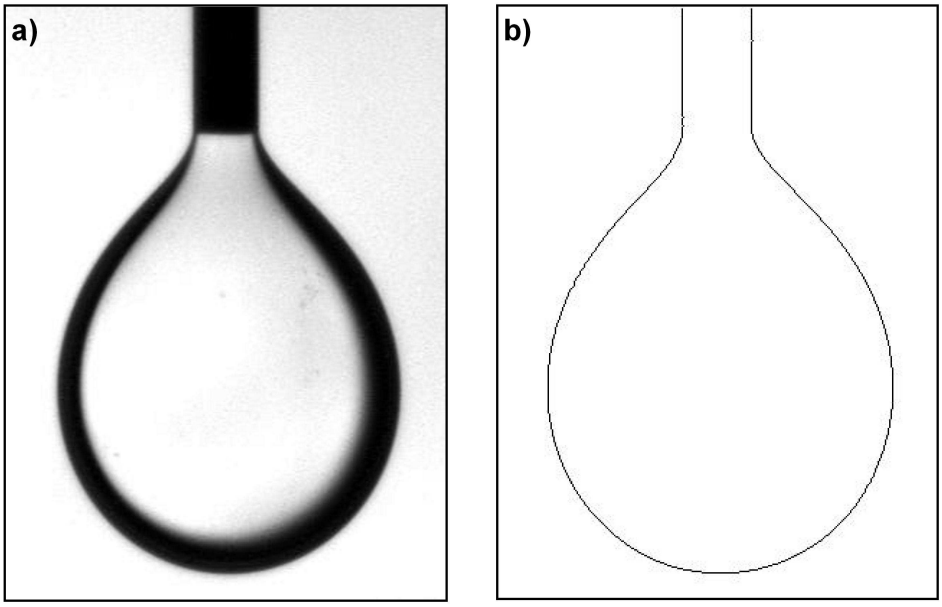


Figure 1 – (a) Image d'une goutte prise avec une caméra CCD et (b) son profil extrait avec le logiciel ImageJ.

La valeur mesurée avec une goutte d'eau immergée dans l'huile de silicone 20 mPa.s est σ_i = 27,8 ±2 mN/m.

I.2 – Mesures de fluorescence

La méthode utilisée pour déterminer la concentration micellaire des tensioactifs ou la concentration d'agrégation des copolymères est la spectrométrie. Elle consiste à ajouter aux solutions de tensioactif ou de copolymère de différentes concentrations, du Rouge du Nil, une molécule fluorescente hydrophobe sensible à la polarité de son environnement déjà utilisée dans les chapitres 2 et 3. Ses propriétés très intéressantes ont déjà été utilisées pour la détermination de CMC de tensioactifs[2]. En-dessous de la CMC, le signal de fluorescence du Rouge de Nil correspond à celui de la sonde dans l'eau, c'est-à-dire dans un environnement très polaire, alors qu'aux abords de la CMC la longueur d'onde et l'intensité d'émission changent brutalement puisque leur environnement change.

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés avec le même matériel et dans les mêmes conditions que dans le chapitre 3.

II – Propriétés d'agrégation des tensioactifs libres

Dans cette partie nous allons nous intéresser au comportement en solution des tensioactifs dont sont issus les macromonomères utilisés dans la synthèse des copolymères HASE (chapitre 1). Nous allons en particulier déterminer leur concentration micellaire au-delà de laquelle ces tensioactifs s'agrègent et forment des micelles.

II.1 – Le tensioactif TA16B

Nous avons utilisé les deux méthodes décrites plus haut pour déterminer la CMC des tensioactifs TA16B dont sont issus les macromonomères MA16B. Les spectres de fluorescence du Rouge du Nil sont caractérisés par l'apparition d'une bande unique dont l'intensité croît au-delà de la concentration micellaire critique. Les figures 2a et 2b présentent les variations avec la concentration de l'intensité totale dans la bande de fluorescence détectée ainsi que la longueur d'onde sur laquelle est centrée la bande de fluorescence. Au-delà de la CMC, l'intensité de fluorescence augmente rapidement et la valeur de λ se stabilise à une valeur constante. Nous déterminons ainsi CMC = $8{,}5\times10^{-5} \pm 1{,}5\times10^{-5}$ M.

La figure 2c montre que la tension interfaciale σ_i diminue avec la concentration en tensioactif puis se stabilise quand la concentration augmente. Nous déterminons ainsi que la CMC est d'environ 10^{-4} M. Nous en concluons que les deux méthodes permettent de déterminer la CMC du tensioactif TA16B.

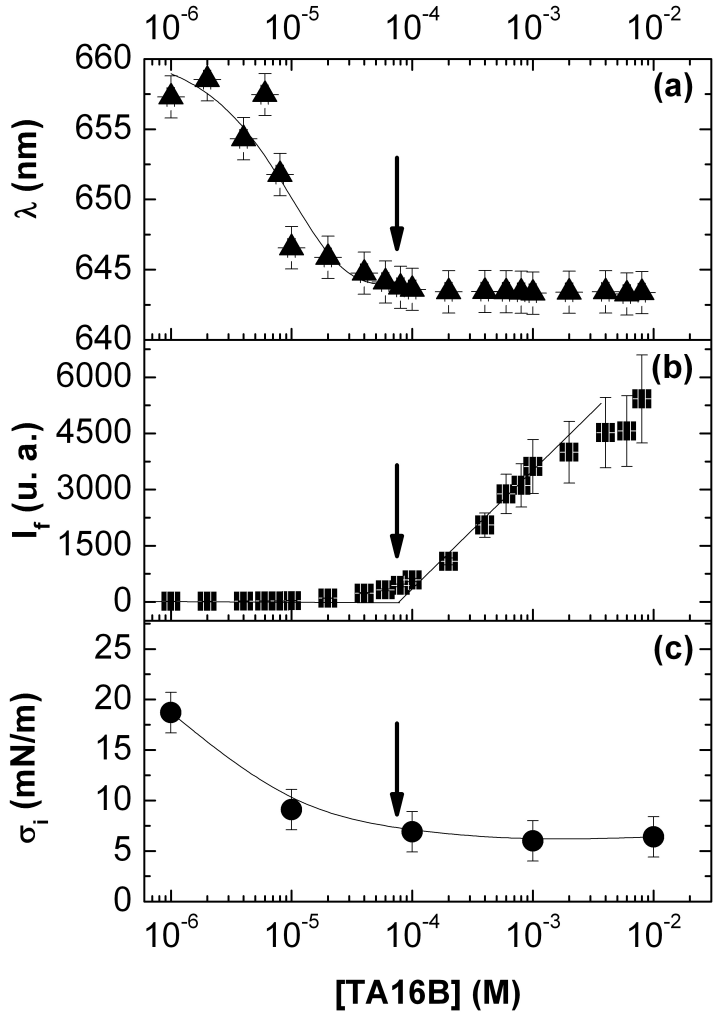


Figure 2 - (a) Longueur d'onde du pic d'émission et (b) intensité de fluorescence du Rouge du Nil dans les solutions de TA16B à différentes concentrations. (c) Tension interfaciale entre des solutions de TA16B à différentes concentrations et l'huile silicone 20mPa.s. Les lignes sont des guides pour les yeux. Les flèches indiquent la CMC.

II.2 – Comparaison des différents tensioactifs

Pour les autres tensioactifs nous avons utilisé uniquement la spectrofluorophotométrie, les deux méthodes de mesure donnant des résultats équivalents. Les spectres de fluorescence du Rouge du Nil dans les solutions de tensioactifs comportent un seul pic, quel que soit le tensioactif. Les intensités de fluorescence du Rouge du Nil des solutions de tensioactifs sont présentées sur la figure 3.

Les CMC ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau 1. Nous observons que les CMC des tensioactifs sont d'autant plus élevées que la chaîne alkyle qui constitue le tensioactif est courte et ramifiée. Ces deux effets ont déjà été décrits séparément dans la littérature. Lin et Marszall[3] ont montré que l'augmentation de la longueur du groupement

hydrophobe entraine une diminution de la CMC des tensioactifs et Varadaraj *et al*[4], qui ont travaillé avec des tensioactifs de type $C_{16}H_{33}$-$(OE)_5$-$SO_4^-Na^+$ avec différents degrés de ramification de la chaîne alkyle, ont observé que plus ce dernier est élevé, plus la CMC des tensioactifs est élevée.

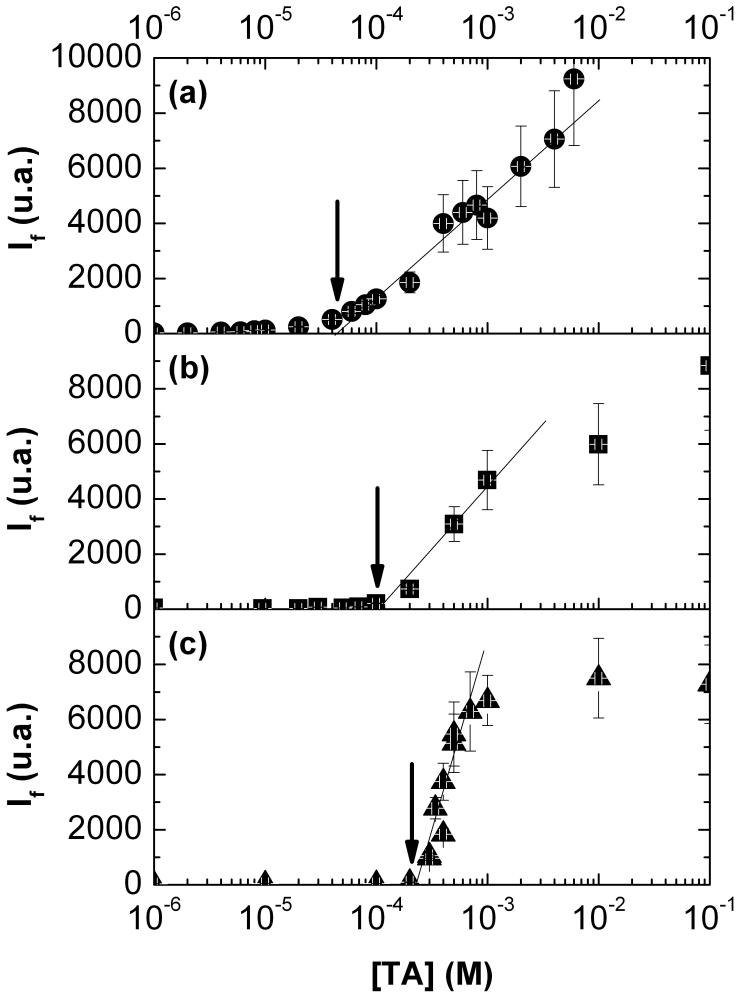


Figure 3 - Intensités de fluorescence du Rouge du Nil dans les solutions de (a) TA16/18L, (b) TA12L et (c) TA12B à différentes concentrations. Les lignes sont des guides pour les yeux. Les flèches indiquent les CMC respectives.

tensioactifs	TA12B	TA12L	TA16B	TA16/18L
CMC (M)	$3{,}5\times10^{-4}$ $\pm1{,}5\times10^{-4}$	$2{,}5\times10^{-4}$ $\pm0{,}5\times10^{-4}$	$8{,}5\times10^{-5}$ $\pm1{,}5\times10^{-5}$	7×10^{-5} $\pm2\times10^{-5}$

Tableau 1 – CMC des différents tensioactifs utilisés pour la fabrication des macromonomères associatifs.

III – Comportement en solution des copolymères HASE totalement neutralisé

III.1 – Etude du copolymère HASE50-16B

Les spectres de fluorescence du Rouge du Nil dans des solutions de HASE50-16B totalement neutralisées sont caractérisés par l'apparition de deux bandes à partir d'une concentration que nous interprétons comme la signature de la formation de domaines hydrophobes dans les solutions (figure 4). Les figures 5a et 5b présentent les variations avec la concentration des intensités des deux bandes de fluorescence détectées ainsi que les longueurs d'onde sur lesquelles sont centrées ces bandes de fluorescence. Comme au chapitre précédent, nous identifions la concentration d'agrégation critique à partir de laquelle nous détectons une augmentation des intensités I_a et I_b et un plateau des longueurs d'onde de fluorescence λ_a et λ_b. Nous déterminons ainsi CAC ~ 0,01 M. Il est important de noter que cette concentration est un ordre de grandeur plus faible que la concentration d'agrégation critique trouvée pour les chaînes sans macromonomère.

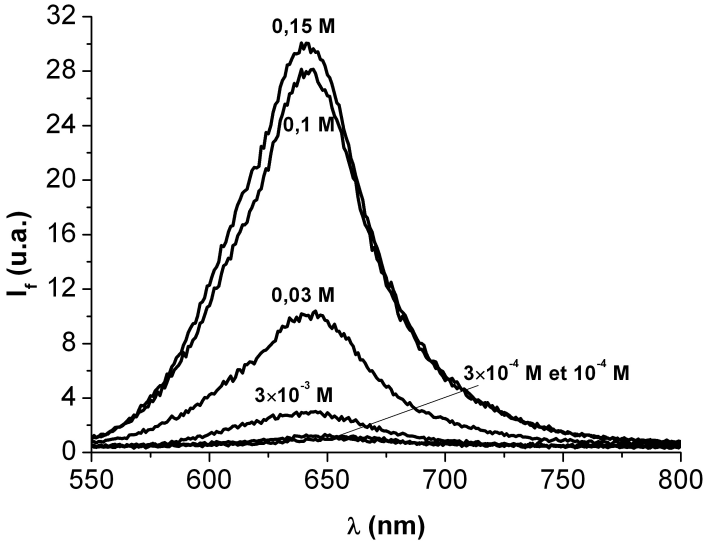


Figure 4 – Spectres de fluorescence du Rouge du Nil dans des solutions de HASE0-16B totalement neutralisées de différentes concentrations.

La tension interfaciale σ_{int}, présentée sur la figure 5c, diminue avec la concentration en copolymère puis se stabilise à une valeur de 8,1 mN/m à partir d'une concentration qui correspond à la CAC ~ 0,01 M. Nous en concluons que les deux méthodes permettent de déterminer la CAC des solutions de copolymère HASE50-16B totalement neutralisées.

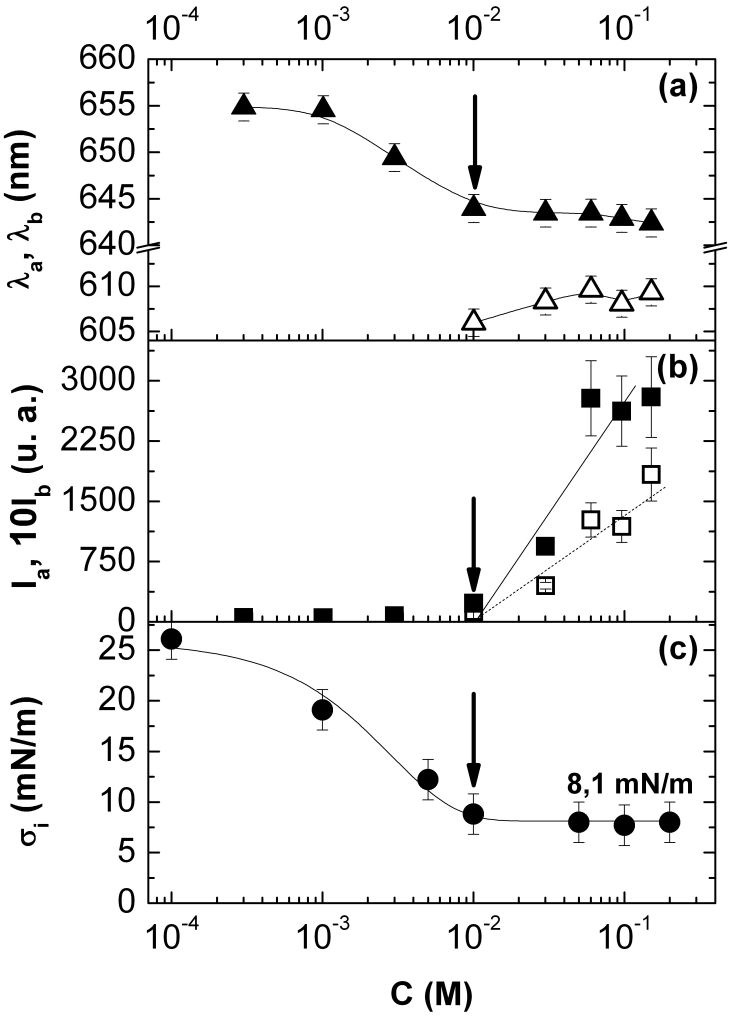


Figure 5 - (a) Longueurs d'onde des pics d'émission (▲) λ_a et (Δ) λ_b et (b) intensités de fluorescence (■) I_a et (□) I_b du Rouge du Nil dans les solutions de HASE50-16B totalement neutralisé de différentes concentrations. (c) Tension interfaciale entre des solutions de HASE50-16B totalement neutralisé de différentes concentrations et l'huile silicone 20mPa.s. Les lignes sont des guides pour les yeux. Les flèches indiquent la CAC.

III.2 – Concentrations d'agrégation critique des copolymères HASE

Les méthodes de détermination des CAC des copolymères étant équivalentes, dans la suite nous déterminons la concentration d'agrégation critique à partir des propriétés interfaciales uniquement. Ainsi pour les autres copolymères nous avons utilisé uniquement la méthode de la goutte pendante. Les mesures des tensions interfaciales pour les différentes solutions de HASE totalement neutralisées sont présentées en fonction de la concentration sur la figure 6.

Les CAC ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau 2.

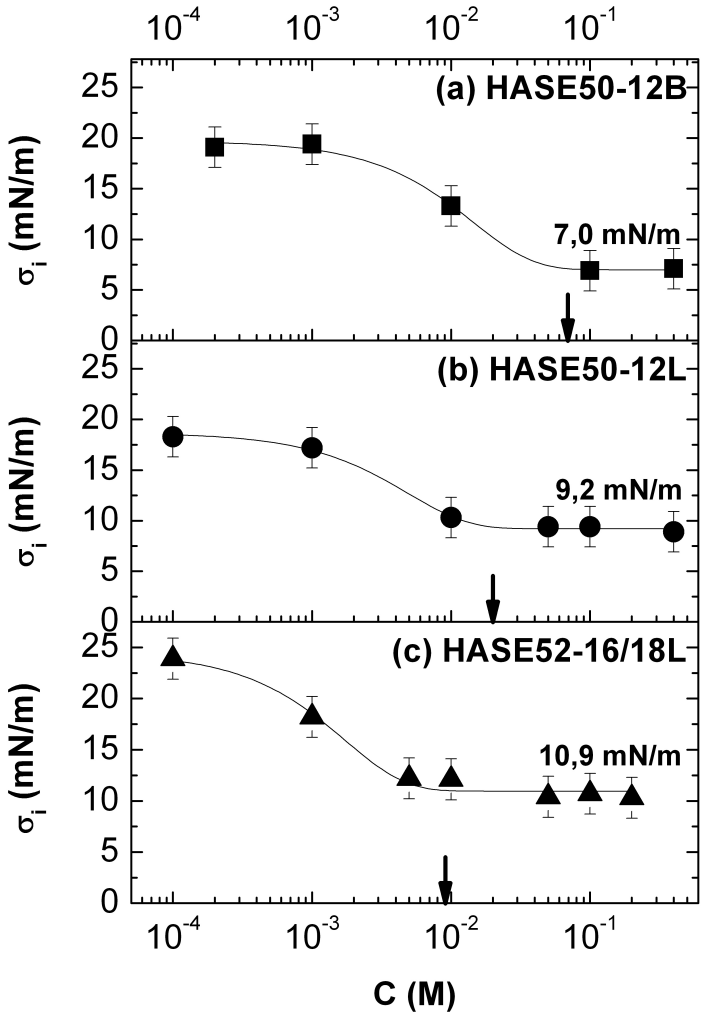


Figure 6 – Tensions interfaciales entre des solutions de copolymère totalement neutralisées et de l'huile silicone 20 mPa.s en fonction de la concentration en copolymère. Les lignes sont des guides pour les yeux. Les flèches indiquent les CAC respectives.

copolymères	HASE50-12B	HASE50-12L	HASE50-16B	HASE52-16/18L
CAC (M)	0,07	0,02	0,01	9×10^{-3}
$[MA]_{eq}$ (M)	$3,5\times10^{-4}$	$1,4\times10^{-4}$	6×10^{-5}	$6,3\times10^{-4}$

Tableau 2 – Concentrations d'agrégation des différents copolymères HASE et les concentrations équivalentes en macromonomères.

III.3 – Discussion

Nous observons que les CAC des quatre copolymères sont inférieures à la CAC du copolymère ASE51 en solution totalement neutralisé déterminée dans le chapitre 3. L'agrégation de copolymère HASE en solution totalement neutralisé a donc une origine différente de l'agrégation du squelette seul. Nous remarquons aussi que les CAC des

copolymères sont d'autant plus faibles que les groupements hydrophobes constituant les macromonomères associatifs contiennent de carbones et ont des architectures linéaires. Le classement croissant des CAC des copolymères suit le classement croissant des CMC des tensioactifs libres correspondants. Par exemple la CAC la plus élevée est celle du copolymère HASE50-12B et la CMC la plus élevée est celle du tensioactif TA12B. Dans le but d'approfondir cette corrélation nous avons calculé la concentration en macromonomères associatifs équivalent, $[MA]_{eq}$, dans les solutions de HASE à la concentration d'agrégation. Les valeurs obtenues, données dans le tableau 2, sont très proches des CMC des tensioactifs libres correspondant. Nous en concluons que la concentration d'agrégation des copolymères HASE correspond à la formation de domaines hydrophobes par association des groupements hydrophobes des macromonomères. Ce comportement vis-à-vis des propriétés d'agrégation nous laisse envisager que les copolymères HASE totalement neutralisés se comportent comme des tensioactifs supportés par un squelette polyélectrolyte hydrophobe. La longueur importante de l'espaceur hydrophile de poly(oxyde d'éthylène) du macromonomère est probablement ce qui permet au groupement hydrophile qui le termine de ne pas être affecté par le squelette et de former des domaines hydrophobes. Pour le vérifier il serait intéressant de mesurer les propriétés interfaciales pour différentes longueures de l'espaceur.

Nous observons aussi que la tension interfaciale au-delà de la CAC des solutions des quatre copolymères est toujours supérieure à celle du copolymère ASE51 (chapitre 3) qui est de 5,7 mN/m. De façon inattendue, le squelette polyélectrolyte hydrophobe diminue plus la tension interfaciale que les copolymères auxquels sont attachés des tensioactifs.

IV – Comportement en solution des copolymères HASE partiellement neutralisés

Nous avons préparé des solutions de copolymère ASE51 et HASE50-16B partiellement neutralisées ($\alpha \sim 0{,}45$) en ajoutant une quantité déterminée d'acide acétique (1 M) à des solutions totalement neutralisées de différentes concentrations.

Les spectres de fluorescence du Rouge du Nil de ces solutions se caractérisent par la présence de deux bandes d'émission quelle que soit la concentration. Les intensités de ces deux bandes augmentent brutalement au-delà de la concentration d'agrégation tandis que les longueurs d'onde diminuent légèrement (chapitre 3). En-dessous de la CAC, les deux émissions du Rouge du Nil nous indiquent que des domaines hydrophobes existent, les chaînes de copolymères sont repliées sur elles-mêmes car les charges sur les squelettes ne suffisent pas à les solubiliser. Et au-delà de la CAC des agrégats plus conséquents

apparaissent, certainement multi-chaînes, ce qui entraîne une augmentation des intensités des bandes ainsi que leur déplacement vers les longueurs d'onde plus faibles. Les figures 7a et 7b présentent les variations des intensités des deux pics ainsi que les longueurs d'onde sur lesquelles ils sont centrés pour les deux copolymères ASE51 et HASE50-16B partiellement neutralisés.

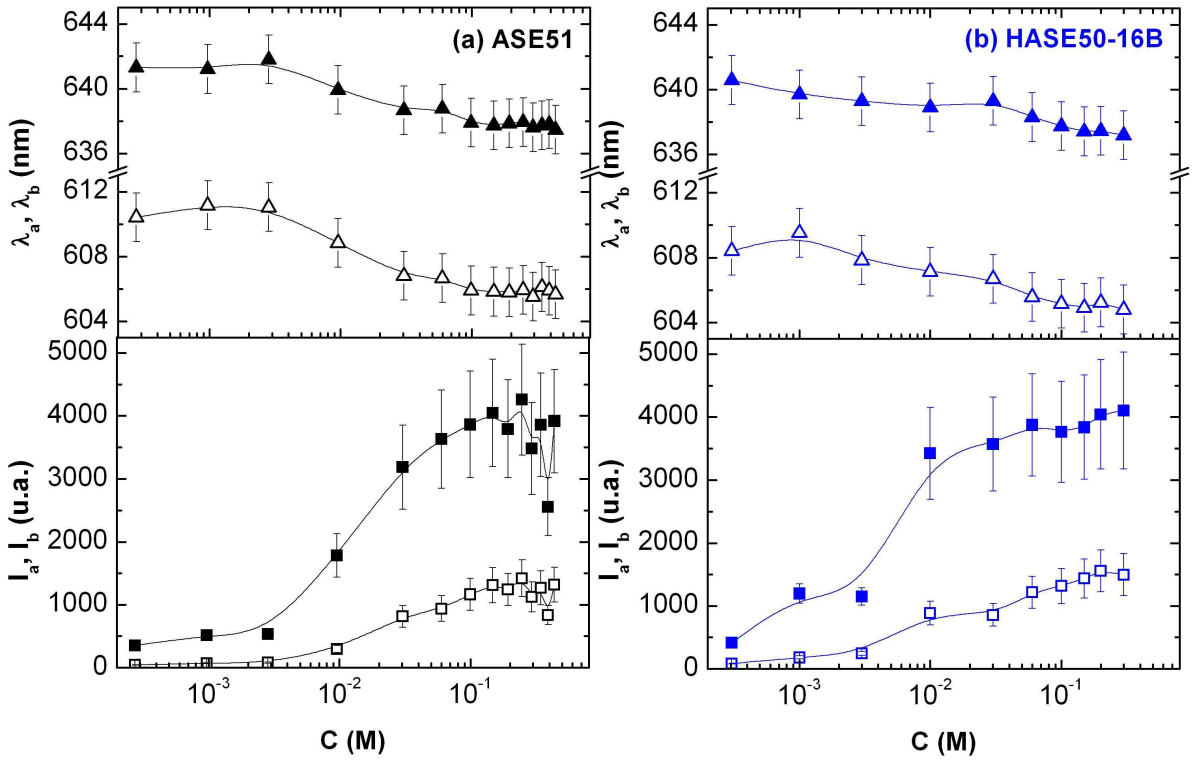


Figure 7 - Longueurs d'onde des pics d'émission (▲) λ_a et (Δ) λ_b et intensités des pics de fluorescence (■) I_a et (□) I_b du Rouge du Nil dans les solutions de (a) ASE51 et (b) HASE50-16B partiellement neutralisés de différentes concentrations.

Les quatre valeurs expérimentales, λ_a, λ_b, I_a et I_b, sont similaires pour les deux copolymères ASE51 et HASE50-16B partiellement neutralisés. La méthode de fluorescence nous indique que la structuration du copolymère HASE50-16B est identique à celle du copolymère ASE51.

Nous avons aussi mesuré les tensions interfaciales des mêmes solutions de copolymères partiellement neutralisés. Les résultats sont reportés sur la figure 8.

Comme pour les mesures de fluorescence, nous obtenons des résultats identiques, à la précision de la mesure, pour les solutions de copolymère ASE51 et HASE50-16B partiellement neutralisées.

Contrairement à ce que nous avons observé pour les solutions de copolymères HASE totalement neutralisées, lorsque le taux de charge est plus faible, l'agrégation de copolymère

HASE partiellement neutralisé a la même origine que de l'agrégation du squelette seul. L'agrégation des copolymères HASE fait alors intervenir l'agrégation du squelette lui-même.

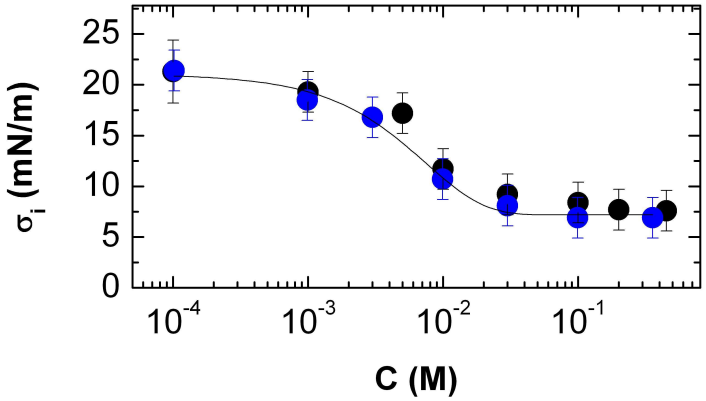


Figure 8 – Tensions interfaciales entre des solutions de copolymères (●) ASE51 et (●) HASE50-16B partiellement neutralisées et de l'huile silicone 20 mPa.s en fonction de la concentration en copolymère. La ligne est un guide pour les yeux.

V – Conclusion

La structuration en solution d'un copolymère HASE est dépendante du taux de charges portées par le squelette polyélectrolyte. Si les copolymères sont totalement neutralisés, c'est-à-dire si les squelettes comportent environ 50 % de monomères chargés, alors la structuration est contrôlée par les macromonomères qui s'associent comme les tensioactifs libres correspondants. A ce degré de neutralisation, la CMC des tensioactifs libres est inférieure à la CAC du squelette ASE51. Le concept de tensioactifs supportés par un polyélectrolyte hydrophobe prend ici tout son sens. *A contrario* si les copolymères sont partiellement neutralisés ($\alpha \sim 0{,}45$), c'est-à-dire que les squelettes comportent environ 23 % de monomères chargés, alors la structuration est contrôlée par la structuration du squelette lui-même. La CMC des tensioactifs libres est alors supérieure ou égale à la CAC du squelette ASE51. Suivant le taux de charge, la structuration des solutions est contrôlée par le squelette polyélectrolyte hydrophobe ou le macromonomère associatif.

Si les propriétés d'agrégation des copolymères HASE sont éclaircies dans ce chapitre, nous ne savons rien de leur structuration aux interfaces. Des études montrent que des copolymères associatifs s'organisent à l'interface de telle façon que cette dernière est connectée au volume. Millet *et al*[5,6] ont étudié des films de copolymères associatifs par rayons X et ont montré que ces derniers, au-delà d'une concentration donnée, forment un gel qui connecte la surface au volume. De la même façon nous ne connaissons pas les propriétés dynamiques de l'interface.

Références

[1] C. E. Stauffer, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 1933-1938.

[2] C. Lin, J. Zhao, R. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 464, 77-81.

[3] I. J. Lin, L. Marszall, *J. Colloid Interf. Sci.* **1976**, 57, 85-93.

[4] R. Varadaraj, J. Bock, P. Valint Jr., S. Zushma, R. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1671-1676.

[5] F. Millet, J. J. Benattar, P. Perrin, *Phys Rev. E* **1999**, 60, 2045-2050.

[6] F. Millet, J. J. Benattar, P. Perrin, *Macromolecules* **2001**, 34, 7076-7083.

CHAPITRE 5

Viscoélasticité des solutions de copolymères ASE

Dans ce chapitre, nous poursuivons l'étude du comportement en solution de copolymères polyélectrolytes « Alkali-Swellable » que nous avons entamée dans le chapitre 3. Ce dernier était consacré à la détermination de la conformation des chaînes dans les solutions et à la structure de celles-ci. Nous allons maintenant nous consacrer à l'étude du comportement rhéologique des solutions de ASE en fonction de la composition des chaînes, du taux de charge, et de la force ionique.

I - Positionnement du problème

I.1 - Introduction

Les premières études visant à rationaliser les propriétés rhéologiques des polyélectrolytes en solution remontent aux années 1950. R. M. Fuoss[1] observe ainsi que la diminution de la concentration de solutions de polyélectrolyte en régime semi-dilué est accompagnée d'une augmentation de la viscosité réduite, phénomène inédit et complètement inconnu pour les solutions de polymère neutre. Cette observation permet de réaliser qualitativement que la conformation des chaînes de polyélectrolytes varie avec la concentration en polymère. Les chaînes ont en effet la particularité de posséder une conformation étirée qui résulte des répulsions électrostatiques entre les charges fixes qu'elles portent. Plus la concentration est élevée, plus les charges fixes portées par les chaînes sont écrantées par les contres-ions, ce qui diminue l'étirement de ces dernières. Fuoss énonce alors la loi empirique portant son nom, qui donne la relation entre la viscosité et la concentration dans le régime semi-dilué : $\eta \approx C^{1/2}$. En 1976, De Gennes *et al*[2] posent les fondations théoriques qui permettent ensuite de comprendre la loi de Fuoss. Ils introduisent le concept clé de longueur de corrélation, ξ, grâce auquel il devient possible de décrire la structure des solutions dans les différents régimes de concentration. Depuis cette date, le comportement rhéologique des solutions de polyélectrolyte continue de stimuler de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Un des plus aboutis est celui de Rubinstein *et al*[3,4] que nous allons maintenant présenter.

I.2 - Conformation de la chaîne unique

La conformation locale d'une chaîne polyélectrolyte est fixée par la compétition entre les répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées par la chaîne et les interactions entre les monomères et le solvant. En régime très dilué, les chaînes sont décrites comme des chaînes étirées de blobs électrostatiques illustrées sur la figure 1. A l'intérieur d'un blob électrostatique les interactions polymère-solvant sont dominantes alors que les interactions entre blobs sont de nature électrostatique.

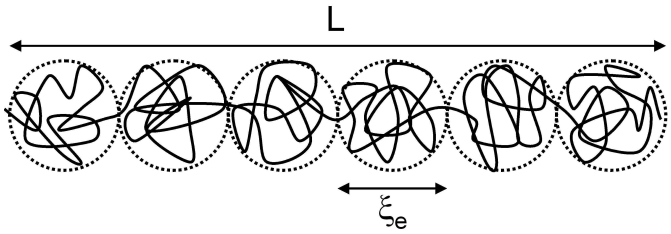


Figure 1 – Conformation d'une chaîne polyélectrolyte unique en solution très diluée.

La taille caractéristique des blobs, ξ_e, est déterminée par la compétition entre les interactions polymère-solvant et les répulsions électrostatiques. Si le polymère est en bon solvant ou en solvant θ, c'est-à-dire que $T \geq \theta$, alors cette compétition s'exprime comme :

$$\left(fg_e e\right)^2 / \varepsilon\xi_e \approx k_B T \,. \qquad (1)$$

Lorsque le polymère est en mauvais solvant, $T < \theta$, l'équation devient :

$$\left(fg_e e\right)^2 / \varepsilon\xi_e \approx \gamma\xi_e^2 \,. \qquad (2)$$

$\gamma \approx k_B T\tau^2 / b^2$ est une tension interfaciale qui exprime le coût énergétique associé à un contact défavorable monomère-solvant. f est le taux de charge de la chaîne, g_e le nombre d'unités monomèriques par blob, e la charge élémentaire de l'électron, ε la constante diélectrique du solvant, k_B la constante de Boltzmann, T la température, $\tau = (\theta - T)/\theta$ la température réduite et b la taille caractéristique d'un monomère. La conformation d'une portion de chaîne à l'intérieur d'un blob n'est pas perturbée par les interactions électrostatiques et dépend uniquement des interactions polymère-solvant, de sorte que :

$$\begin{aligned} \xi_e &\approx b g_e^{3/5} && \text{pour } T > \theta \\ \xi_e &\approx b g_e^{1/2} && \text{pour } T = \theta \\ \xi_e &\approx b\left(g_e/\tau\right)^{1/3} && \text{pour } T < \theta \,. \end{aligned} \qquad (3)$$

Les équations précédentes (1) à (3) permettent d'obtenir :

$$\begin{aligned} g_e &\approx \left(1/uf^2\right)^{5/7} && \text{pour } T > \theta \\ g_e &\approx \left(1/uf^2\right)^{2/3} && \text{pour } T = \theta \\ g_e &\approx \tau/uf^2 && \text{pour } T < \theta \,. \end{aligned} \qquad (4)$$

Dans ces expressions $u = l_B / b$ où $l_B = e^2 / \varepsilon k_B T$ est la longueur de Bjerrum, qui caractérise la distance à partir de laquelle l'énergie des interactions électrostatiques entre deux charges élémentaires est plus faible que l'énergie thermique $k_B T$. La taille caractéristique d'un blob électrostatique est alors :

$$\begin{aligned} \xi_e &\approx b\left(1/uf^2\right)^{3/7} && \text{pour } T > \theta \\ \xi_e &\approx b\left(1/uf^2\right)^{1/3} && \text{pour } T \leq \theta \,. \end{aligned} \qquad (5)$$

Nous en déduisons la longueur d'un bout à l'autre de la chaîne qui vaut $L = \xi_e N / g_e$, où N est le nombre d'unités monomèriques par chaîne :

$$L \approx Nb\left(uf^2\right)^{2/7} \quad \text{pour } T > \theta$$
$$L \approx Nb\left(uf^2\right)^{1/3} \quad \text{pour } T = \theta \qquad (6)$$
$$L \approx Nb\left(uf^2\right)^{2/3}\tau^{-1} \quad \text{pour } T < \theta .$$

Ainsi quelle que soit la qualité du solvant, la chaîne a une conformation en « bâtonnet ». Son extension est variable et peut être caractérisée par le paramètre $B = Nb / L$ qui est le rapport entre la longueur de la chaîne totalement étirée et sa longueur réelle :

$$B \approx \left(1/uf^2\right)^{2/7} \quad \text{pour } T > \theta$$
$$B \approx \left(1/uf^2\right)^{1/3} \quad \text{pour } T = \theta \qquad (7)$$
$$B \approx \left(1/uf^2\right)^{2/3}\tau \quad \text{pour } T < \theta .$$

I.3 - Régimes de concentration dans les solutions de polyélectrolytes

Pour introduire les différents régimes de concentration dans les solutions de polyélectrolytes, nous introduisons la concentration de recouvrement des chaînes C^*, qui correspond à la concentration à partir de laquelle la libre rotation des bâtonnets est gênée par les contraintes stériques :

$$C^* \approx N / L^3 \approx B^3 b^{-3} N^{-2} . \qquad (8)$$

Cette concentration est donc très faible lorsque les chaînes sont très étirées.

Le régime dilué est obtenu pour les concentrations C plus faibles que C^*. Généralement ce régime est difficile à atteindre dans les expériences.

Le régime semi-dilué apparaît lorsque la concentration devient égale à la concentration de recouvrement C^*. Pour décrire la structure des solutions, De Gennes a introduit une autre longueur caractéristique, appelée longueur de corrélation ξ. Aux échelles de longueur plus grandes que ξ, les interactions électrostatiques sont écrantées de sorte que les chaînes ont la conformation de chaînes statistiques. Aux échelles de longueur plus petites que ξ, les chaînes sont étirées et ont la même conformation qu'en régime dilué. Il est possible d'exprimer ξ comme une loi d'échelle en faisant l'hypothèse que ξ ne dépend pas du degré de polymérisation N : $\xi \approx bf(Cb^3)$ où $f(x) \sim x^m$. Or à la concentration C^* la longueur de

corrélation ξ est égale à la taille de la chaîne, donc $\xi(C^*) \approx L$, donc $\xi \approx L(C/C^*)^m$. Puisque ξ ne dépend pas de N et que $C^* \sim N^{-2}$ et $L \sim N$, la longueur de corrélation s'écrit :

$$\xi \approx (B/Cb)^{1/2}. \qquad (9)$$

Lorsque la concentration croît au-delà de C^*, les chaînes commencent à subir des contraintes topologiques jusqu'à la concentration d'enchevêtrement C_e, qui marque le début du régime semi-dilué enchevêtré. Il est important de noter qu'à des concentrations élevées, il peut arriver qu'on atteigne la concentration de recouvrement des blobs électrostatiques, C^{**}. Dans ce régime, les interactions électrostatiques sont totalement écrantées de sorte que les solutions s'apparentent à des polymères neutres.

I.4 - Viscosité des solutions de polyélectrolytes

La viscosité des solutions de polyélectrolyte dépend du régime de concentration dans lequel elles se situent. Nous utiliserons dans la suite la viscosité spécifique définie comme : $\eta_{spe} = (\eta - \eta_s)/\eta_s$ où η est la viscosité de la solution de polyélectrolyte et η_s la viscosité du solvant.

Dans le régime dilué, $C < C^*$, la viscosité spécifique varie linéairement avec la concentration et est inversement proportionnelle à la concentration de recouvrement[5] :

$$\eta_{spe} \approx C/C^*. \qquad (10)$$

Dans le régime semi-dilué non-enchevêtré, la mobilité des chaînes à des échelles plus grandes que ξ obéit au modèle de Rouse puisque les interactions électrostatiques sont écrantées. A des échelles plus petites que ξ, la dynamique est la même qu'en régime dilué. La forme de la viscosité spécifique prédite par Rubinstein *et al*[2,3] est :

$$\eta_{spe} \approx N\left(Cb^3/B^3\right)^{1/2}. \qquad (11)$$

Il faut noter ici que l'exposant 1/2 est le même que dans la loi empirique de Fuoss[4].

Dans le régime semi-dilué enchevêtré, la situation est encore plus complexe. A des échelles plus petites que ξ, la dynamique est encore celle observée dans le régime semi-dilué. A des échelles comprises entre la longueur de corrélation ξ et la distance entre enchevêtrements, les chaînes obéissent à la dynamique de Rouse. Enfin à des échelles de longueur au-delà de la distance entre enchevêtrements, la dynamique des chaînes est contrôlée par la reptation. La viscosité prédite par Rubinstein *et al*[2,3] a la forme :

$$\eta_{spe} \approx \left(Cb^3/B^3\right)^{3/2} N^3 C^*/C_e. \qquad (12)$$

Enfin dans le régime $C > C^{**}$, la relation entre viscosité spécifique et concentration est la même que pour les solutions de polymère neutre :

$$\eta_{spe} \approx C^{15/4}. \qquad (13)$$

I.5 - Expériences

S. Dou et R. H. Colby[6] ont étudié le comportement rhéologique de solutions de copolymère de chlorure de N-methyl-2-vinyl pyridium et de 2-vinyl pyridine (appelé PMVP-Cl par les auteurs) en bon solvant (l'éthylène glycol). La courbe de viscosité spécifique η_{spe} en fonction de la concentration extraite de cet article est donnée sur la figure 2.

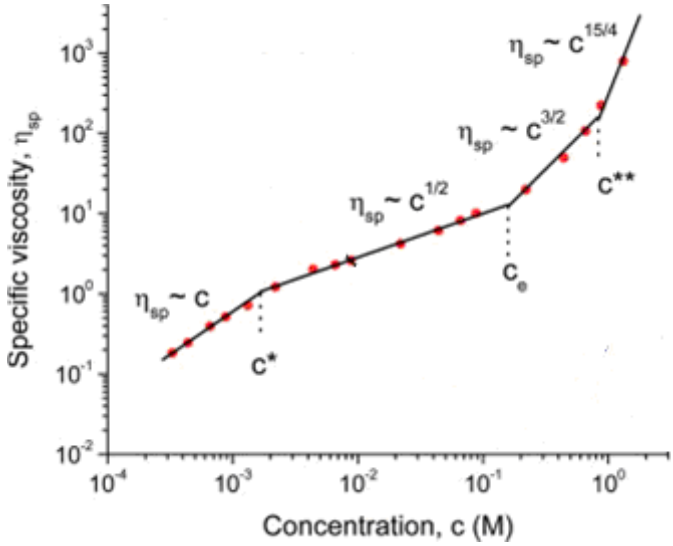


Figure 2 – Viscosité spécifique en fonction de la concentration de solutions de PMVP-Cl contenant 17 % de charges effectives sur la chaîne. Figure extraite de la référence 6.

Les données expérimentales suivent les lois d'échelle de la viscosité spécifique en fonction de la concentration énumérées précédemment pour chaque domaine de concentration (relations (10) à (13)). Le régime semi-dilué couvre deux décades de concentration, ce qui est très étendu puisque, pour les polymères neutres, ce régime est limité à une décade environ[7].

D'autres études se sont intéressées à la relation entre variation de la viscosité et domaines de concentration notamment pour des solutions de polyélectrolyte synthétique en bon solvant[8,9] ou en mauvais solvant[10-12], pour des solutions de protéine[13] et pour des solutions de sucre[14,15]. (Les références données ici ne constituent pas une liste exhaustive.)

Il existe aussi quelques études expérimentales qui se sont intéressées à la viscosité de solutions aqueuses de copolymère ASE[16-19]. Cependant ces études ont généralement pour objectif d'évaluer les viscosités des solutions de copolymère analogue modifié hydrophobe,

les HASE, qu'ils comparent aux solutions de ASE. L'étude de la variation de la viscosité de ces solutions en fonction du domaine de concentration et la comparaison avec un modèle théorique n'a donc pas été abordée dans ces travaux.

I.6 - Le rôle de la force ionique

Jusqu'à présent nous avons considéré que les solutions ne contiennent pas d'ions en dehors des contres-ions associés aux charges fixes portées par les chaînes. L'ajout de sel dans les solutions de polyélectrolyte diminue l'effet des interactions électrostatiques car les charges sont écrantées. L'approche en loi d'échelle proposée par Rubinstein *et al*[2,3] formalise l'influence d'un sel monovalent de concentration C_s sur une grandeur X dans une solution de polymère de concentration C en régime dilué ou semi-dilué à partir de la relation :

$$X / X_s \propto \left(1 + 2C_s / fC\right)^n \qquad (14)$$

où X_s représente la même grandeur pour la solution saline pure et n est un exposant. Le facteur 2 devant la concentration en sel C_s vient du fait que le sel est composé d'ions positifs et d'ions négatifs ($2C_s = C_+ + C_-$). Ainsi pour une solution semi-diluée non-enchevêtrée, la viscosité spécifique devient :

$$\eta_{spe} \approx N(Cb^3)^{1/2} B^{-3/2} (1 + 2C_s / fC)^{-3/4} \qquad (15)$$

Si la concentration en monomère est élevée par rapport à la concentration en sels (C » C_s) la relation (15) se réduit en (11). Inversement lorsque la concentration en sel est élevée (C « C_s) l'équation (15) conduit à :

$$\eta_{spe} \approx N(b/B)^{3/2} (2C_s)^{-3/4} f^{3/4} C^{5/4} . \qquad (16)$$

Il est intéressant de noter que l'exposant 5/4 est le même que dans le cas de solutions de polymère neutre en régime semi-dilué non-enchevêtré. La loi de Fuoss n'est pas valable dans ce cas. Cette relation a été vérifiée expérimentalement notamment avec des solutions de polystyrène sulfoné.

II - Matériels et Méthodes

II.1 - Les polymères étudiés

Les solutions de polymères utilisées dans cette étude ont été préparées à partir de solutions mères dialysées comme décrit dans le chapitre 1. La nomenclature qui désigne les différents copolymères est la même que précédemment. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le tableau 1.

ASE	**ASE27**	**ASE44**	**ASE51**	**ASE64**
f_{AMA} (molaire)	0,27	0,44	0,51	0,64

Tableau 1 – Compositions des ASE.

II.2 - Mesures rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des différentes solutions de polymères ont été mesurées avec un rhéomètre MCR501 (Anton Paar). Les expériences ont été réalisées avec une géométrie Couette à double entrefer (entrefer interne : 0,415 mm, entrefer externe : 0,464 mm, hauteur : 40 mm). Cette géométrie est équipée d'un système de régulation thermique Peltier permettant de varier la température entre -20 °C et 200 °C. Ici la température a été maintenue à 20 °C.

Deux types de mesures ont été effectuées. D'une part des mesures en écoulement permanent qui permettent de mesurer les variations de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement, $\eta(\dot{\gamma})$, aussi appelées courbes d'écoulement. Ces mesures sont de type non-linéaire dans la mesure où le matériau étudié subit de très grandes déformations. Pour chaque gradient de cisaillement, la valeur de viscosité a été relevée une fois le régime stationnaire atteint. Les mesures ont été réalisées par paliers en appliquant d'abord des gradients de cisaillement croissants puis des gradients de cisaillement décroissants.

Nous avons aussi caractérisé les propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence dans le régime linéaire. Dans ce cas, le rhéomètre applique une déformation périodique dont l'amplitude est comprise entre 5 et 10 % et la fréquence angulaire entre 0,01 rad/s et 100 rad/s. Ceci permet de mesurer la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire, $|\eta^*(\omega)|$. Ces fréquences ont été balayées par rampes décroissantes et, comme pour les mesures d'écoulement, les valeurs de viscosité complexe ont été relevées une fois atteint un régime stationnaire. Les déformations appliquées sont suffisamment faibles pour que les mesures correspondent au domaine linéaire, c'est-à-dire au domaine où la contrainte et la déformation sont proportionnelles. Dans les deux types de mesures, écoulement et oscillations, la limite de la mesure est fixée par la valeur minimale du couple que le rhéomètre peut détecter, qui est de 0,1 µN.m.

III - Etude des solutions du copolymère ASE51 totalement neutralisées

III.1 - Viscoélasticité linéaire et courbes d'écoulement

Nous avons mesurés les propriétés viscoélastiques linéaires et les courbes d'écoulement des solutions de ASE51 totalement neutralisées ($\alpha = 1$) à différentes concentrations. Les variations de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement, $\eta(\dot{\gamma})$, et celles de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire, $|\eta^*(\omega)|$, sont présentées sur la figure 3. Pour les plus faibles concentrations en monomère, il n'est pas possible de mesurer $|\eta^*(\omega)|$, les couples mis en jeu étant voisins ou inférieurs au couple limite du rhéomètre, de sorte que nous présentons uniquement les variations de $\eta(\dot{\gamma})$.

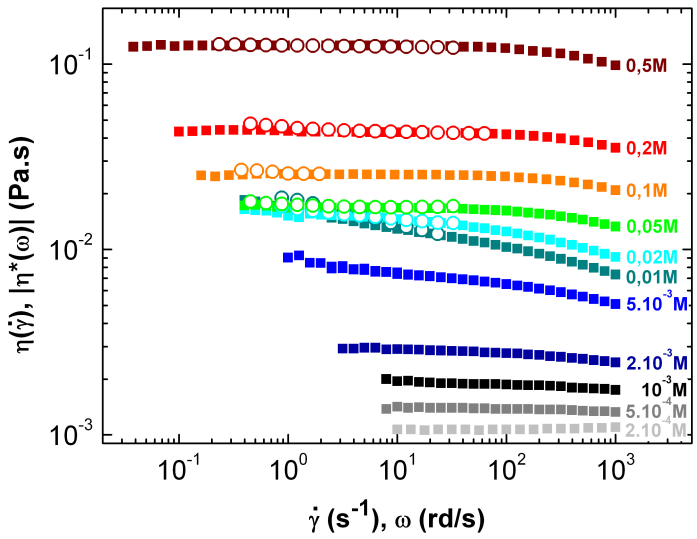


Figure 3 - Courbes d'écoulement de solutions de ASE51 $\alpha = 1$ sans ajout de sel à différentes concentrations.

Pour toutes les concentrations où les deux types de mesures ont pu être réalisées, les variations de $\eta(\dot{\gamma})$ et de $|\eta^*(\omega)|$ se superposent. Aux faibles concentrations, inférieures ou égales à 10^{-3} M, $\eta(\dot{\gamma})$ est constante quel que soit le gradient de cisaillement, ce qui indique que les solutions ont un comportement Newtonien. Aux concentrations les plus élevées, égales ou supérieures à 0,05 M, les solutions ont un comportement Newtonien aux bas gradients de cisaillement et un comportement rhéofluidifiant aux gradients de cisaillement élevés. En pratique nous observons que la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ diminue à partir d'un gradient de cisaillement de l'ordre de 100 s^{-1}.

Dans le régime des concentrations intermédiaires, c'est-à-dire comprises entre 5.10^{-3} M et 0,02 M, les variations de la viscosité en fonction de la fréquence et/ou du taux de cisaillement révèlent des propriétés inhabituelles. En effet, nous observons que les solutions présentent un comportement rhéofluidifiant sur l'ensemble de la gamme des gradients de cisaillement accessibles expérimentalement. Il n'est plus possible de détecter un plateau Newtonien aux bas gradients de cisaillement. De plus pour $\dot{\gamma} < 1\ s^{-1}$ ou $\omega < 1$ rad/s, nous remarquons que les viscosités de toutes les solutions ont des valeurs très proches. La viscosité de la solution de concentration 0,01 M semble même très légèrement supérieure à la viscosité de la solution de concentration 0,05 M.

Nous avons caractérisé de la même façon les solutions de ASE51 totalement neutralisées à différentes concentrations en présence de sel ajouté (NaCl à 0,1 M). Les variations de $|\eta^*(\omega)|$ et $\eta(\dot{\gamma})$ sont représentées sur la figure 4. De nouveau, il n'est pas possible de mesurer $|\eta^*(\omega)|$ aux concentrations les plus faibles pour lesquelles nous représentons uniquement les variations de $\eta(\dot{\gamma})$.

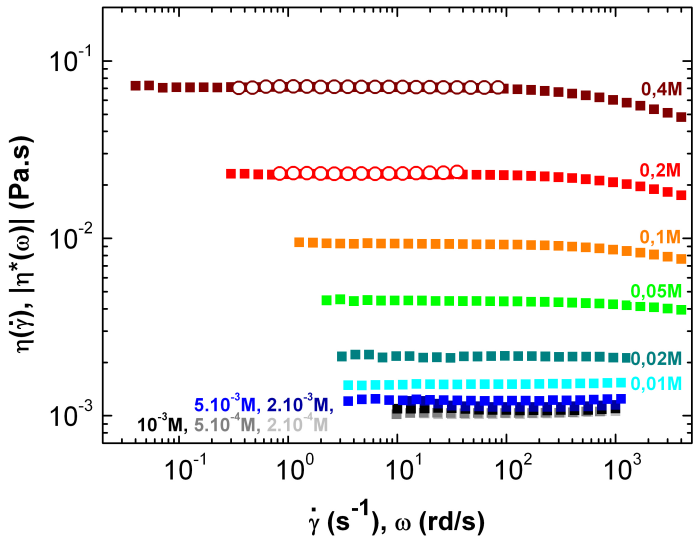


Figure 4 - Courbes d'écoulement de solutions de ASE51 $\alpha = 1$ contenant 0,1M de NaCl à différentes concentrations.

Comme pour les solutions sans sel ajouté, les variations de $\eta(\dot{\gamma})$ et de $|\eta^*(\omega)|$ se superposent à toutes les concentrations où les deux types de mesures ont pu être réalisées. Quelle que soit la concentration, $\eta(\dot{\gamma})$ et $|\eta^*(\omega)|$ présentent un plateau Newtonien aux faibles fréquences et faibles taux de cisaillement. A partir d'une concentration de l'ordre de

C = 0,05 M, nous observons une diminution nette de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ lorsque le gradient de cisaillement augmente, ce qui indique que les solutions ont un comportement rhéofluidifiant. De façon remarquable, les variations de $\eta(\dot{\gamma})$ et $|\eta^*(\omega)|$ sont régulières sur toute la gamme de concentration étudiée, y compris pour les concentrations intermédiaires où nous avions identifié que les solutions de ASE51 sans sel ajouté possédaient des comportements inhabituels. Enfin, en comparant les figures 3 et 4, nous notons que l'ajout de sel dans les solutions de ASE51 provoque une diminution importante de la viscosité à concentration égale.

III.2 - Analyse des résultats : rôle du sel et régimes de concentration

III.2.1 - Méthode d'analyse

Nous avons analysé les variations de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$, présentées sur les figures 3 et 4 de la façon suivante. Tout d'abord, chaque fois qu'il était possible, nous avons déterminé la viscosité Newtonienne limite des solutions en prenant la limite des courbes $\eta(\dot{\gamma})$ pour $\dot{\gamma} \to 0$. Etant donné que certaines courbes d'écoulement ne présentent pas de plateau Newtonien, nous avons aussi mesuré les viscosités à un taux de cisaillement de 1 s^{-1}. Cette valeur est généralement très proche de la viscosité Newtonienne limite lorsque celle-ci existe. Enfin, nous avons aussi mesuré la viscosité à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} situé dans le domaine où les solutions ont un comportement rhéofluidifiant. Il est commode de présenter les résultats en portant les variations de la viscosité spécifique en fonction de la concentration. Sur la figure 5 nous avons ainsi représenté les viscosités spécifiques Newtoniennes limites (η^0_{spe}), les viscosités spécifiques à 1 s^{-1} (η^1_{spe}) et les viscosités spécifiques à 1000 s^{-1} (η^{1000}_{spe}) de toutes les solutions que nous avons étudiées.

III.2.2 - Viscosités des solutions en présence de sel ajouté

La figure 5 montre que les viscosités spécifiques des solutions contenant 0,1M de NaCl ajouté, η^0_{spe}, η^1_{spe} et η^{1000}_{spe} sont égales pour toutes les concentrations étudiées. Sur pratiquement tout le domaine de concentration, elles augmentent avec la concentration en suivant une loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de 1,25. Cette variation se comprend facilement en se référant à la prédiction théorique présentée plus haut (équation (16)), selon laquelle la viscosité de solutions de polyélectrolytes contenant du sel ajouté doit

varier comme $\eta_{spe} \approx C^{5/4}$, dans le régime semi-dilué non-enchevêtré. La valeur de l'exposant $5/4 \equiv 1{,}25$ est celle trouvée expérimentalement. Aux concentrations les plus élevées, nous notons un léger écart à la loi de puissance qui indique probablement un changement de régime mais les données à notre disposition ne permettent pas de conclure.

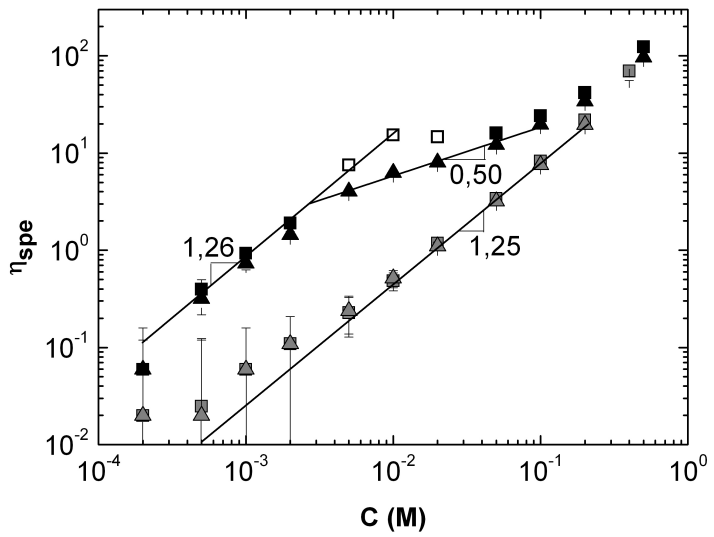


Figure 5 - Viscosités spécifiques des solutions de ASE51 $\alpha = 1$ sans sel ajouté (symboles noirs) et contenant 0,1 M de NaCl (symboles gris) à différents gradients de cisaillement : (■) η^0_{spe}, (□) η^1_{spe} et (▲) η^{1000}_{spe}. Les droites correspondent à des régressions des données expérimentales en lois de puissance dont les exposants sont annotés sur le graphe.

III.2.3 - Viscosités des solutions sans sel ajouté

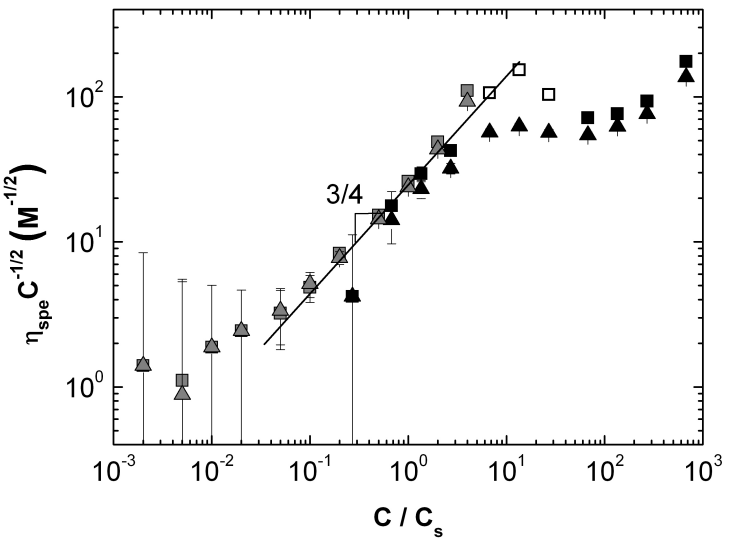
Dans notre analyse nous allons distinguer trois domaines de concentration.

Domaine des faibles concentrations (C < 0,002 M)

Lorsque la concentration est inférieure à 0,002 M, les trois viscosités spécifiques η^0_{spe}, η^1_{spe} et η^{1000}_{spe} sont égales à la précision des mesures. Elles augmentent avec la concentration selon une loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de 1,26. Cet exposant est significativement différent de la valeur 1 qui est attendu dans le régime dilué (équation (11)), de sorte que nous pouvons affirmer que les solutions ne se situent pas dans ce régime de concentration. Par analogie avec les résultats obtenus plus haut en présence de sel ajouté (section III.2.2) et en accord avec la prédiction théorique correspondante (équation (16)), nous interprétons ce résultat comme étant la signature d'un régime semi-dilué non-enchevêtré où les sels résiduels présents dans la solution jouent le rôle d'un sel ajouté. Il est possible d'estimer la concentration équivalente en sels résiduels, soit $f\,C \approx 2C_s$ où le taux de charge

se calcule comme $f = \alpha f_{AMA}$. Nous supposons ici que tous les contres-ions sont libres, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de phénomène de condensation de Manning, hypothèse sur laquelle nous reviendrons plus loin. Nous trouvons que la concentration équivalente en sels résiduels doit être de l'ordre de $C_s \approx 10^{-3}$ M.

Pour corroborer notre interprétation, nous représentons sur la figure 6 les variations de $\eta_{spe} C^{-1/2}$ en fonction de la concentration réduite C/C_s où C_s est la valeur que nous venons de déterminer. Les points expérimentaux se placent avec une bonne approximation sur une courbe qui indique une variation en loi de puissance avec un exposant 3/4. De plus cette courbe se superpose très bien avec la courbe obtenue pour les solutions de ASE51 en présence de NaCl à la concentration de 0,1 M. La variation trouvée sur la figure 6 correspond bien à une prédiction de la théorie en loi d'échelle donnée par la relation (16) ci-dessus.



<u>Figure 6</u> – Viscosités spécifiques des solutions de ASE5 $\alpha = 1$ sans sel ajouté (symboles noirs) et contenant 0,1 M de NaCl (symboles gris) à différents gradients de cisaillement représentées sous la forme de la loi d'échelle de l'équation (16) : (■) η^0_{spe}, (□) η^1_{spe} et (▲) η^{1000}_{spe}. La droite figure une loi de puissance d'exposant 3/4.

Pour terminer cette discussion il reste à s'interroger sur l'origine du sel résiduel présent dans les solutions. Il peut provenir des solutions mères de particules de polymère. Les dialyses opérées sur ces solutions sont certainement imparfaites et des sels venant de la synthèse peuvent être encore présents comme par exemple l'amorceur. Il peut aussi provenir du dioxyde de carbone de l'air qui se dissout dans les solutions sous forme d'acide carbonique[20].

Domaine des concentrations intermédiaires (0,005 ≤ C ≤ 0,2 M)

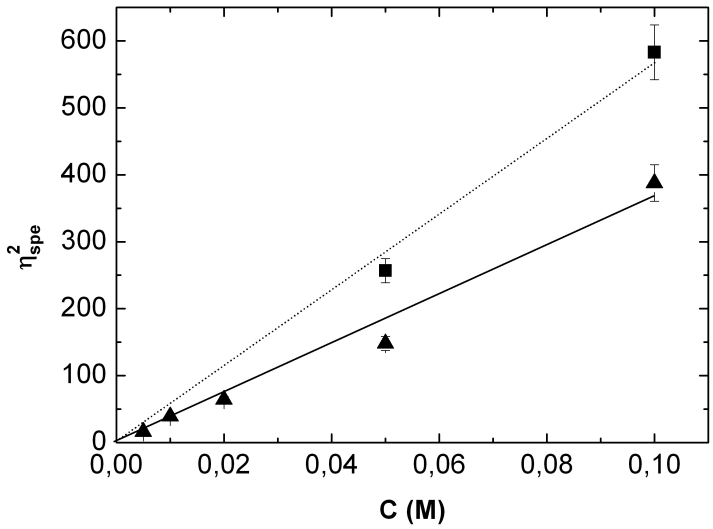


Figure 7 – Viscosités spécifiques des solutions de ASE51 $\alpha = 1$ sans sel ajouté à différents gradients de cisaillement représentées en fonction de la concentration : (■) η^0_{spe} et (▲) η^{1000}_{spe}. Les droites sont des régressions linéaires des points expérimentaux.

En pratique, ce régime de concentration se caractérise par deux observations expérimentales remarquables. D'une part pour les concentrations les plus faibles, le plateau Newtonien n'est pas accessible de sorte qu'il n'est pas possible de mesurer η^0_{spe} comme nous l'avons vu sur la figure 3. D'autre part les viscosités spécifiques η^1_{spe} et η^{1000}_{spe} ne coïncident pas systématiquement. Pour $0{,}005 \leq C \leq 0{,}02$ M, η^1_{spe} continue d'augmenter avec la concentration selon la loi de puissance observée aux plus faibles concentrations. A partir de $C = 0{,}01$ M, la valeur de η^1_{spe} n'augmente plus et atteint un plateau constant. Pour $0{,}05 \leq C \leq 0{,}1$ M, il est de nouveau possible de mesurer la viscosité Newtonienne limite η^0_{spe} et les trois viscosités spécifiques η^0_{spe}, η^1_{spe} et η^{1000}_{spe} sont alors égales à la précision des mesures. Il est intéressant de noter que pour toutes les concentrations situées dans ce régime, η^{1000}_{spe} augmente avec la concentration en suivant une loi de puissance d'exposant 0,5, conformément à la loi de Fuoss, comme le montre la figure 7. La loi de Fuoss est aussi vérifiée lorsque η^0_{spe} est mesurable, mais tombe systématiquement en défaut en ce qui concerne η^1_{spe}. Ces observations nous indiquent que ces solutions sont en régime semi-dilué non-enchevêtré.

Finalement à partir des résultats de la figure 5, il est possible d'estimer la concentration de recouvrement C^*. Pour cela nous extrapolons la régression linéaire de $\eta_{spe}^{1000} = f(C)$ qui est une loi de puissance d'exposant 1/2, comme la loi de Fuoss, jusqu'à ce qu'elle croise la droite $\eta_{spe} = 1$, qui correspond à la viscosité spécifique à la concentration C^*. Pour le polymère ASE51, nous trouvons $C^* = 3\times10^{-4}$ M.

En conclusion, les variations de la viscosité des polymères ASE51 avec la concentration se caractérisent par une violation de la loi empirique de Fuoss. Ceci distingue nos polymères de ceux qui ont été étudiés dans la littérature. Nous analyserons ce résultat remarquable dans la partie discussion de ce chapitre.

Domaine des concentrations élevées (C ≥ 0,2 M)

Aux concentrations les plus élevées, les viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} des solutions ne contenant pas de sel ajouté sont toutes égales. Elles augmentent rapidement avec la concentration. Cela indique que les chaînes de polyélectrolyte commencent à s'enchevêtrer. Pour déterminer précisément la concentration d'enchevêtrements, C_e, et la loi de puissance qui régit ce domaine de concentration, il serait intéressant de disposer de mesures dans une gamme de concentration beaucoup plus large.

Dans ce domaine de concentration, les viscosités spécifiques des solutions contenant du sel ajouté sont très proches des valeurs des viscosités spécifiques des solutions sans sel ajouté. Il y a deux explications à ce résultat. D'une part la concentration en contres-ions en solution commence à être plus élevée que la concentration en NaCl ajouté. D'autre part, dans le régime enchevêtré, les interactions électrostatiques entre les chaînes sont fortement écrantées par les chaînes voisines, ce qui diminue l'importance des interactions électrostatiques.

IV - Etude des solutions de polymères ASE de différentes compositions, totalement neutralisées

Dans cette section, nous allons comparer le comportement des solutions totalement neutralisées des copolymères ASE64, ASE44 et ASE27 que nous avons à notre disposition. Les courbes de la viscosité complexe avec la fréquence et de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement présentent les mêmes caractéristiques que celles obtenues pour le polymère ASE51. Nous avons caractérisé le comportement de chaque polymère par les trois viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} , dont les variations avec la concentration sont données sur la figure 8. Nous observons que l'allure des différentes courbes est la même à

quelques différences près. En particulier, nous distinguons encore trois domaines de concentration.

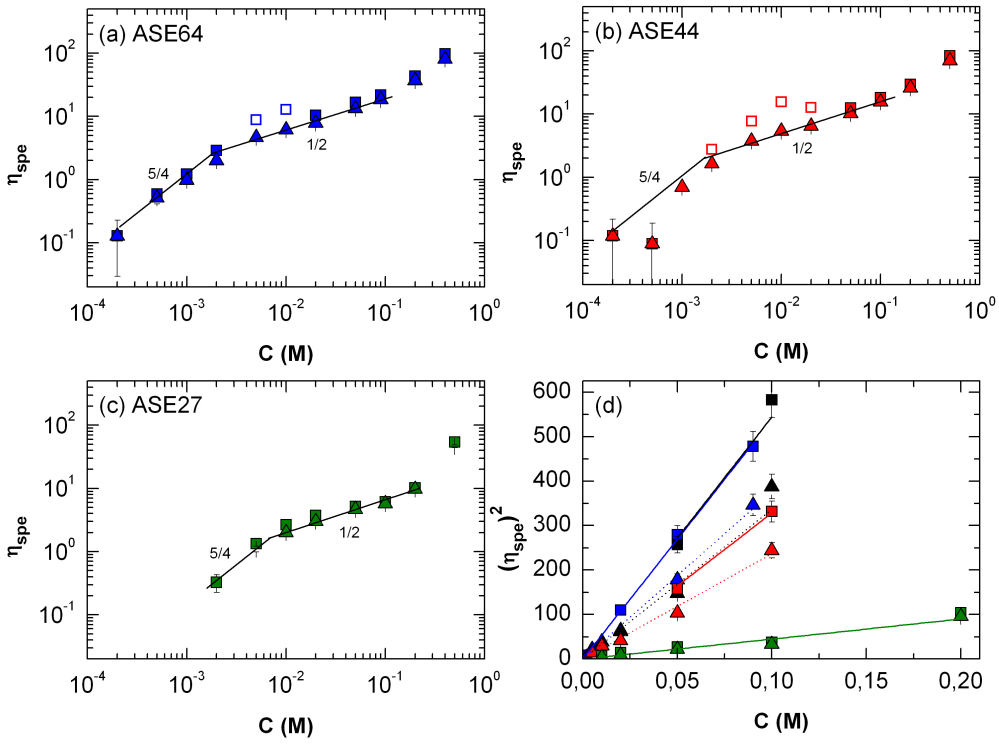


Figure 8 - Viscosités spécifiques des solutions (bleu) de ASE64 $\alpha = 1$, (noir) de ASE51 $\alpha = 1$, (rouge) de ASE44 $\alpha = 1$ et (vert) de ASE27 $\alpha = 1$ sans sel ajouté à différents gradients de cisaillement : (■) η^0_{spe}, (□) η^1_{spe} et (▲) η^{1000}_{spe}. Les droites des figures a, b et c correspondent aux lois de puissance dont les exposants sont annotés sur le graphe. Les droites de la figure d sont des régressions linéaires des données expérimentales.

Dans le domaine des plus faibles concentrations, les trois viscosités spécifiques η^0_{spe}, η^1_{spe} et η^{1000}_{spe} sont égales et augmentent avec la concentration selon une loi de puissance dont l'exposant est proche de 5/4. Ceci indique que toutes les solutions étudiées contiennent du sel résiduel. Sur les figures 8a, 8b et 8c, nous observons que la concentration qui marque la fin du régime semi-dilué non-enchevêtré riche en sel se décale vers des valeurs plus élevées quand la fraction d'acide méthacrylique f_{AMA} diminue. Nous vérifions ainsi que la concentration équivalente en sel résiduel donnée par $\alpha f_{AMA} C \approx 2C_s$ est sensiblement constante dans toutes les solutions (autour de 10^{-3} M).

Dans le régime des concentrations intermédiaires, nous retrouvons pour les solutions de ASE64 et de ASE44 les résultats obtenus pour les solutions de ASE51. Ainsi il n'est pas

possible de mesurer la viscosité spécifique Newtonienne limite η_{spe}^{0} au moins pour les concentrations les plus basses. La viscosité spécifique η_{spe}^{1}, se place dans le prolongement de la loi de puissance obtenue dans le régime dominé par les sels résiduels, 5/4, avant de se stabiliser à une valeur constante jusqu'à atteindre la concentration où il est à nouveau possible de mesurer η_{spe}^{0}. Les solutions du polymère ASE27 ne suivent pas ce comportement : quelle que soit la concentration, il est toujours possible de mesurer η_{spe}^{0} dont la valeur est proche de η_{spe}^{1} et de η_{spe}^{1000} à la précision des mesures. Pour toutes les solutions des différents polymères, η_{spe}^{1000} suit la loi empirique de Fuoss comme nous l'avions observé pour les solutions de ASE51. Enfin, la viscosité spécifique Newtonienne limite η_{spe}^{0} suit aussi la loi de Fuoss aux concentrations où elle peut être mesurée (figure 8d).

Aux concentrations les plus élevées, quelle que soit la composition des chaînes, les trois grandeurs η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} sont égales et augmentent rapidement avec la concentration marquant ainsi le début du régime enchevêtré.

V - Etude des solutions du polymère ASE44 pour différents taux de neutralisation

Nous allons cette fois comparer le comportement de solutions de polymère ASE44 dont les degrés de neutralisation sont $\alpha \sim 0{,}86$, $\alpha \sim 0{,}73$ et $\alpha \sim 0{,}62$. De nouveau les courbes de la viscosité complexe avec la fréquence angulaire et de la viscosité avec le taux de cisaillement présentent les mêmes caractéristiques que celles obtenues pour le polymère ASE51 totalement neutralisé. Les trois viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} qui caractérisent le comportement de chaque solution sont données en fonction de la concentration sur la figure 9.

Nous distinguons de nouveau trois domaines de concentration. Dans le domaine des plus faibles concentrations, les trois viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} sont égales et augmentent avec la concentration suivant une loi de puissance dont l'exposant est proche de 5/4. Toutes les solutions contiennent donc du sel résiduel. La remarque faite dans la section précédente est vraie ici aussi : sur les figures 9a, 9b et 9c, la concentration qui marque la fin du régime riche en sel se décale vers des valeurs plus élevées quand le degré de neutralisation des acides méthacryliques diminue. De nouveau nous vérifions que la concentration

équivalente en sel résiduel, $\alpha f_{AMA} C \approx 2C_s$, est sensiblement constante quel que soit le taux de neutralisation des solutions, environ 10^{-3} M.

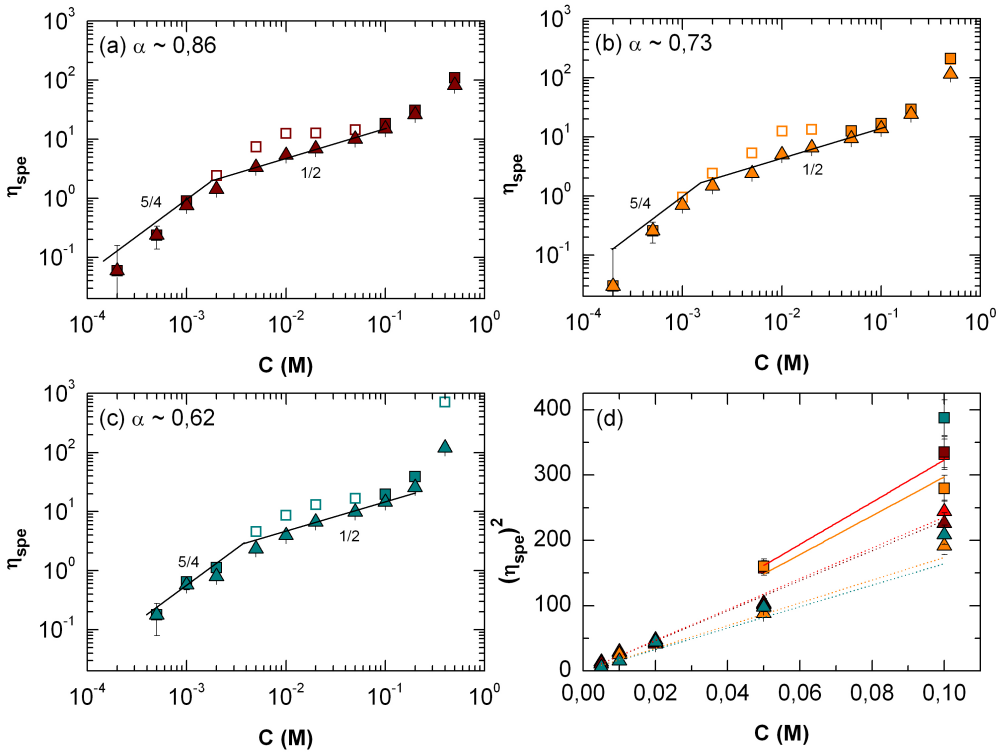


Figure 9 - Viscosités spécifiques des solutions (rouge) de ASE44 $\alpha = 1$, (marron) de ASE44 $\alpha = 0{,}86$, (orange) de ASE44 $\alpha = 0{,}73$ et (cyan) de ASE44 $\alpha = 0{,}62$ sans sel ajouté à différents gradients de cisaillement : (■) η^0_{spe}, (□) η^1_{spe} et (▲) η^{1000}_{spe}. Les droites des figures a, b et c correspondent aux lois de puissance dont les exposants sont annotés sur le graphe. Les droites de la figure d sont des régressions linéaires des données expérimentales.

Dans le domaine des concentrations intermédiaires, toutes les solutions suivent le même comportement. Aux concentrations les plus basses il n'est pas possible de mesurer la viscosité spécifique Newtonienne limite, η^0_{spe}. La viscosité spécifique η^1_{spe} augmente avec la concentration selon la loi de puissance 5/4 du régime des faibles concentrations dominé par le sel résiduel puis se stabilise à une valeur constante tant que la concentration est inférieure à la concentration où il est de nouveau possible de mesurer η^0_{spe}. La viscosité spécifique Newtonienne limite, η^0_{spe}, lorsqu'elle est mesurable, et la viscosité spécifique η^{1000}_{spe} suivent la loi de Fuoss (figure 9d).

Aux concentrations les plus élevées, supérieures ou égales à 0,2 M, les trois viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} augmentent rapidement avec la concentration. Il s'agit du début du régime semi-dilué enchevêtré.

VI - Discussion

VI.1 - Rôle du taux de charge portées par les polymères

Le taux de charge *f*, défini dans la section I, des chaînes de polymère ASE se calcule d'après la formule théorique $f = \alpha f_{AMA}$. Nous venons de faire varier de deux façons ce taux de charge. D'abord nous avons changé la composition des ASE en solution totalement neutralisée, f_{AMA}, puis nous avons fait varier le degré de neutralisation α des acides méthacryliques de solutions de copolymère ASE44.

VI.1.1 - Polymères totalement neutralisés

Variations de la viscosité spécifique en fonction du taux de charge

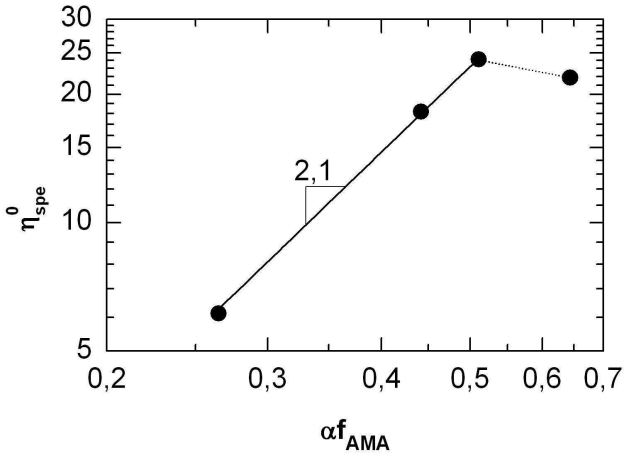


Figure 10 – Viscosités spécifiques Newtoniennes limites de solutions de concentration 0,1 M en fonction du taux de charge pour des solutions de ASE de différentes compositions f_{AMA} totalement neutralisées.

Dans cette section nous nous intéressons à la variation de la viscosité spécifique Newtonienne limite η_{spe}^{0} des solutions de concentration 0,1 M en fonction du taux de charge. A cette concentration nous nous situons dans le domaine semi-dilué non-enchevêtré. Les viscosités spécifiques Newtoniennes limites des solutions de ASE de différentes compositions totalement neutralisées sont présentées en fonction du taux de charge sur la figure 10.

Tant que le taux de charge reste inférieur à 0,5, la viscosité spécifique Newtonienne limite η_{spe}^{0} augmente avec le taux de charge en suivant une loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de 2,1. Cette variation est proche de la prédiction théorique présentée plus haut (Section I.1 et I.3, équations (7) et (11)) selon laquelle la viscosité spécifique d'une solution de polyélectrolyte en mauvais solvant en régime semi-dilué non-enchevêtré varie comme $\eta_{spe} \approx f^{2}$. Aux taux de charge supérieurs à 0,5, la viscosité spécifique newtonienne limite n'augmente plus avec le taux de charge.

Variation de la concentration de recouvrement en fonction du taux de charge

Maintenant nous nous intéressons à la variation de la concentration de recouvrement C^* en fonction du taux de charge. Ces concentrations, extrapolées à partir des viscosités spécifiques des solutions de ASE de différentes compositions totalement neutralisées, sont présentées en fonction du taux de charge sur la figure 11.

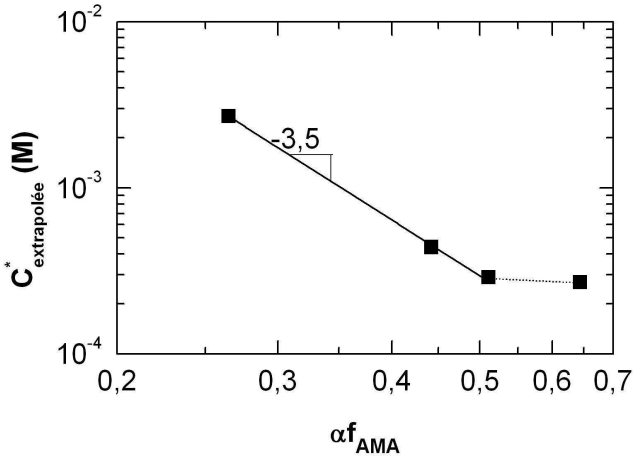


Figure 11 – Concentration de recouvrement extrapolée en fonction du taux de charge pour des solutions de ASE de différentes compositions f_{AMA} totalement neutralisées.

La concentration de recouvrement $C^*_{extrapolée}$ diminue avec le taux de charge en suivant une loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de -3,5 jusqu'à ce que le taux de charge atteigne la valeur de 0,5. L'exposant de cette loi de puissance est proche de l'exposant prédit par la théorie présentée plus haut (Section I.1 et I.2, équations (7) et (8)) selon laquelle la concentration de recouvrement d'une solution de polyélectrolyte en mauvais solvant en régime semi-dilué non-enchevêtré varie comme $C^* \approx f^{-4}$. Lorsque le taux de charge est supérieur à 0,5, la concentration de recouvrement est constante.

VI.1.2 - Polymère ASE44 partiellement neutralisé

Variations de la viscosité spécifique en fonction du taux de charge

Ici nous nous intéressons aux viscosités spécifiques de solutions de ASE44 dont le degré de neutralisation varie. Pour cela nous regardons comme précédemment la variation de la viscosité spécifique Newtonienne limite η_{spe}^{0} des solutions de concentration 0,1 M en fonction du taux de charge. Les mesures sont présentées en fonction du taux de charge sur la figure 12.

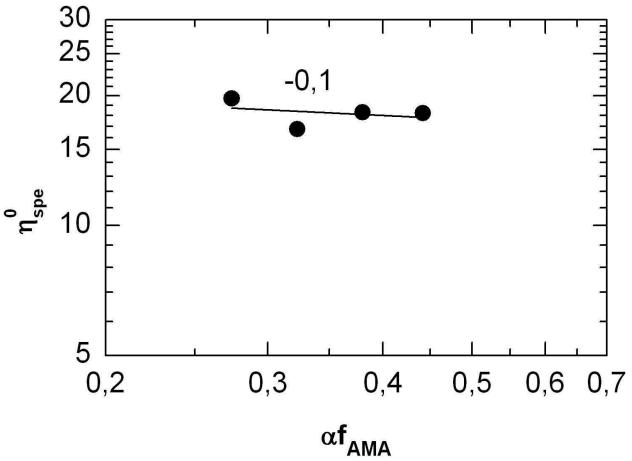


Figure 12 – Viscosités spécifiques Newtoniennes limites de solutions de ASE44 de différents degrés de neutralisation α de concentration 0,1 M en fonction du taux de charge.

Quel que soit le taux de charge, compris entre 0,27 et 0,44, la viscosité spécifique Newtonienne limite η_{spe}^{0} est sensiblement constante. Cela est totalement différent de ce que nous venons de voir avec les solutions de ASE de différentes compositions totalement neutralisées et n'est pas prédit par la théorie.

Variation de la concentration de recouvrement en fonction du taux de charge

Les concentrations de recouvrement C^* extrapolées à partir des viscosités spécifiques des solutions de ASE44 de différents degrés de neutralisation sont présentées en fonction du taux de charge sur la figure 13.

Comme pour les viscosités spécifiques Newtoniennes limites des solutions de concentration 0,1 M, la concentration de recouvrement C^* est constante aux imprécisions de mesures, quel que soit le taux de charge compris entre 0,27 et 0,44. De nouveau les résultats sont très différents de ceux obtenus pour les solutions de ASE de différentes compositions totalement neutralisées et de ce que prédit la théorie.

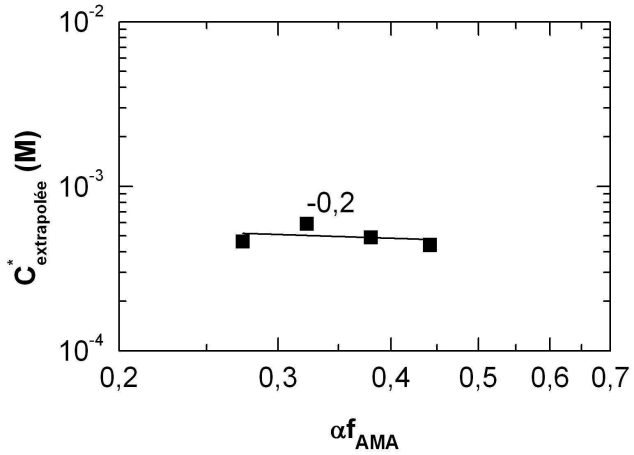


Figure 13 – Concentration de recouvrement extrapolée en fonction du taux de charge pour des solutions de ASE44 de différents degrés de neutralisation α.

VI.1.3 - Discussion

Nous constatons que les deux grandeurs qui permettent de faire varier le taux de charge, f_{AMA} et α, ne sont pas équivalentes vis-à-vis des propriétés viscosimétriques des solutions de ASE. Lorsque la composition en acide méthacrylique des copolymères ASE totalement neutralisés change, la viscosité spécifique en régime semi-dilué non-enchevêtré et la concentration de recouvrement des solutions varient avec le taux de charge comme cela est prédit par la théorie, tant que $f_{AMA} \leq 0{,}5$. Au-delà elles ne varient plus. En revanche dans la gamme de taux de neutralisation que nous avons explorée, la viscosité spécifique de solutions de ASE44 en régime semi-dilué non-enchevêtré et la concentration de recouvrement des solutions ne varient pas avec le taux de charge. Ces différences nous montrent que les conformations des chaînes ne sont pas identiques dans les deux cas.

Tant que $f_{AMA} \leq 0{,}5$, les solutions de ASE totalement neutralisées ont un comportement de polyélectrolyte hydrophobe en solution possédant un taux de charge égal ou proportionnel à αf_{AMA}. Si les chaînes se composent de plus de 50 % molaire d'acide méthacrylique, tout se passe comme si le taux de charge n'augmentait plus. Il est fort probable que cela soit la signature d'une condensation des contres-ions sur la chaîne, la condensation de Manning[21]. Pour le copolymère ASE51, il y a en moyenne un monomère entre deux charges portées par la chaîne, ce qui correspond à une distance d'environ 5 Å. Cette distance est inférieure à la longueur de Bjerrum, $l_B \sim 7{,}14$ Å dans l'eau, ce qui entraîne un phénomène de condensation des contres-ions sur la chaîne. A partir de ce taux de charge, la charge effective portée par les chaînes reste constante.

Les solutions de ASE44 à différents degrés de neutralisation n'ont pas le comportement attendu de polyélectrolyte hydrophobe en solution. La viscosité spécifique en

régime semi-dilué non-enchevêtré et la concentration de recouvrement ne varient pas de manière monotone avec le degré de neutralisation.

Pour expliquer cette différence nous avons pensé à plusieurs hypothèses. La première est que l'augmentation de la fraction d'acide méthacrylique rend le copolymère moins hydrophobe alors que l'augmentation de son taux de neutralisation ne change pas son hydrophobie. Mais les résultats obtenus lorsque la fraction d'acide méthacrylique est variée entre 27 et 50 % molaire concordent bien avec le modèle théorique pour des polyélectrolytes en mauvais solvant sans que le paramètre τ, qui représente l'hydrophobie des chaînes, n'ait besoin d'être changé avec le taux de charge.

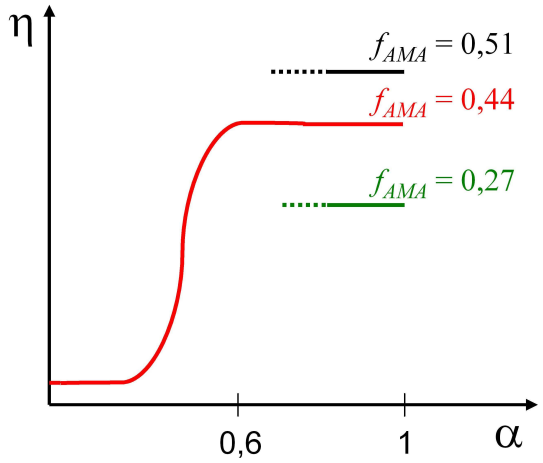


Figure 14 – Schéma représentatif de l'évolution de la viscosité en fonction du taux de neutralisation des monomères d'acide méthacrylique α et de la composition des chaînes f_{AMA}.

La seconde hypothèse est que les chaînes subissent une transition de conformation non monotone lors de leur neutralisation. Elles sont effondrées aux faibles taux de neutralisation puis s'étirent brutalement quand le taux de neutralisation augmente, entrainant une augmentation subite de la viscosité. Ce phénomène a été observé par Katchalsky et Eisenberg[22] pour un homopolymère d'acide méthacrylique qui est un polyélectrolyte en mauvais solvant. La conformation prise par les chaînes une fois la transition de conformation dépassée est alors fonction de leur composition, c'est-à-dire de f_{AMA}, et correspond à la théorie précédemment détaillée. Un schéma de principe est proposé sur la figure 14.

Dans notre cas nous n'avons pas pu observer cette transition de conformation car les solutions de copolymère ASE44 dont le taux de neutralisation est inférieur à 0,6 contiennent des particules de polymères, obtenues par la synthèse, qui ne sont pas totalement dissociées.

VI.2 - Violation de la loi de Fuoss

Pour se faire une idée plus précise de ce phénomène, le rapport entre les viscosités spécifiques η^{1}_{spe} et η^{1000}_{spe} est représenté en fonction de la concentration sur la figure 15, pour les solutions totalement neutralisées (graphe de gauche) et pour les solutions partiellement neutralisées (graphe de droite). Plus ce rapport est élevé, plus les courbes d'écoulement à la concentration correspondante ont un caractère rhéofluidifiant marqué.

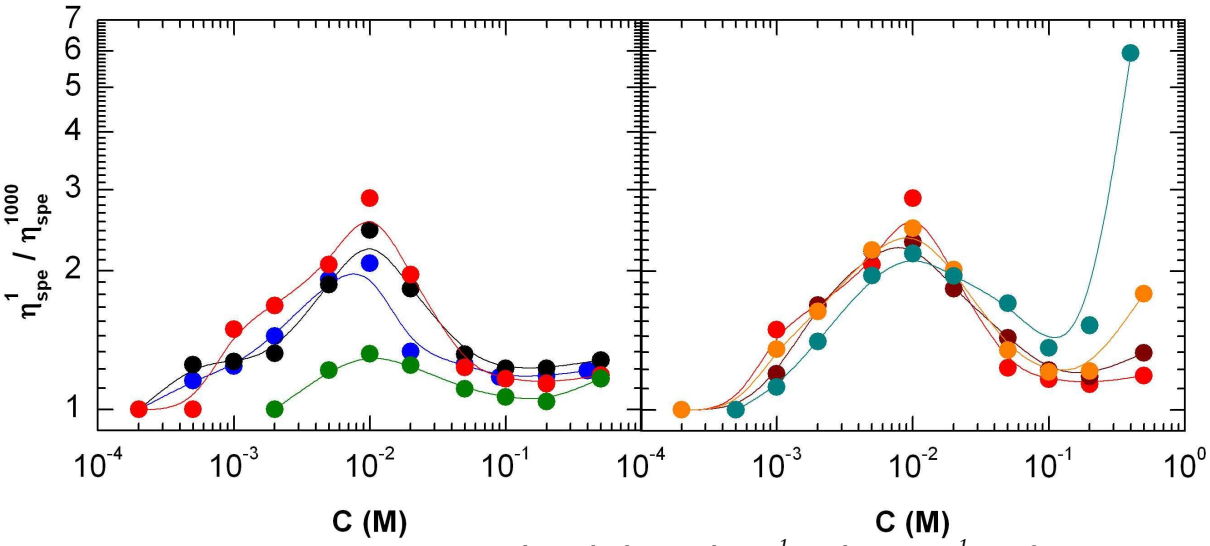


Figure 15 – Rapport entre les viscosités spécifiques à 1 s^{-1} et à 1000 s^{-1} en fonction de la concentration en monomères pour les solutions (●) de ASE64 $\alpha = 1$, (●) de ASE51 $\alpha = 1$, (●) de ASE44 $\alpha = 1$, (●) de ASE27 $\alpha = 1$, (●) de ASE44 $\alpha = 0{,}86$, (●) de ASE44 $\alpha = 0{,}73$ et (●) de ASE44 $\alpha = 0{,}62$.

Quel que soit le taux de charge des chaînes de ASE en solution, αf_{AMA}, la concentration où le rapport $\eta^{1}_{spe} / \eta^{1000}_{spe}$ est maximum est la même. Cela élimine la possibilité que ce comportement inhabituel soit lié à l'agrégation des chaînes, qui elle dépend du taux de charge (chapitre 3).

L'augmentation de $\eta^{1}_{spe} / \eta^{1000}_{spe}$ se produit toujours au moment où la concentration en contres-ions devient supérieure à la concentration en sel résiduel. Cela a aussi été observé avec des solutions de polystyrène sulfoné[9]. Nous constatons que l'importance de cet effet, représenté par les valeurs du rapport $\eta^{1}_{spe} / \eta^{1000}_{spe}$ diminue avec le taux de charge pour les solutions de ASE totalement neutralisées et reste inchangé avec le degré de neutralisation pour les solutions de ASE44. Nous constatons aussi que les variations de $\eta(\dot{\gamma})$ et de $|\eta^{*}(\omega)|$ sont identiques dans ce domaine de concentration.

Même si nous ne sommes pas capables actuellement de modéliser les effets qui se traduisent par cette violation de la loi de Fuoss nous pensons que ce phénomène est dû à un changement de conformation non monotone lorsque la concentration en sel résiduel devient inférieure à la concentration en contres-ions. Pour confirmer cela il faudrait étudier les solutions par diffusion de rayonnements sous écoulement.

VII - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que les solutions de copolymères ASE totalement neutralisées, préparées à partir de solutions mères dialysées, suivent les prédictions théoriques pour des polyélectrolytes en mauvais solvant de Rubinstein *et al* et qu'elles contiennent des sels résiduels dont la concentration est de l'ordre de 10^{-3} M. Nous avons identifié trois domaines de concentration. Aux faibles concentrations, $C < 0{,}005$ M, les solutions de copolymères ASE sont en régime semi-dilué non-enchevêtré riche en sels où les interactions électrostatiques sont totalement écrantées. Aux concentrations intermédiaires, $0{,}005 \text{ M} < C < 0{,}2$ M, les solutions de copolymères ASE sont en régime semi-dilué non-enchevêtré pauvre en sels. Et enfin aux concentrations élevées, $C > 0{,}2$ M, les chaînes de copolymères ASE commencent à s'enchevêtrer.

Pour les solutions de ASE totalement neutralisées nous avons déterminé qu'au-delà de 50 % de charges sur les chaînes les contres-ions se condensent et limitent le taux de charge effectif.

Nous avons aussi montré que le changement de conformation des chaînes est différent suivant que l'on fasse varier la composition des ASE totalement neutralisé ou qu'on fasse varier leur taux de neutralisation. Nous avons attribué cet effet à un changement de conformation non-monotone qui se produit au cours de la neutralisation.

Et aussi dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'apparition d'un comportement inhabituel aux concentrations supérieures mais proches de la concentration en sel résiduel, une violation de la loi de Fuoss.

Et enfin tous les résultats que nous avons obtenus peuvent s'interpréter sans faire intervenir la présence d'agrégats des chaînes observés dans le chapitre 3. Deux hypothèses sont possibles : la fraction d'agrégats est faible ou leur temps de vie est plus court que le temps de relaxation des chaînes libres.

Références

[1] R. M. Fuoss, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 125-134.

[2] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, F. Brochard, *J. Phys.* **1976**, 37, 1461-1473.

[3] M. Rubinstein, R. H. Colby, A. V. Dobrynin, *PRL* **1994**, 73, 2776-2779.

[4] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1995**, 28 1859-1871.

[5] P.-G. De Gennes, Scaling concepts in polymer physics, *Cornell University Press* **1979**.

[6] S. Dou, R. H. Colby, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, 44, 2001-2013.

[7] W. W. Graessley, *Polymer* **1980**, 21, 258-262.

[8] W. E. Krause, J. S. Tan, R. H. Colby, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, 37, 3429-3437.

[9] S. Dou, R. H. Colby, *Macromolecules* **2008**, 41, 6505-6510.

[10] D. C. Boris, R. H. Colby, *Macromolecules* **1998**, 31, 5746-5755.

[11] E. Di Cola, N. Plucktaveesak, T. A. Waigh, R. H. Colby, J. S. Tan, W. Pickhout-Hintzen, R. K. Heenan, *Macromolecules* **2004**, 37, 8457-8465.

[12] Z. Jianping, S. Yonggang, W. Qiang, Z. Qiang, *Polym. Int.* **2009**, 58, 1275-1282.

[13] Y. Li, Q. Xia, K. Shi, Q. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 9695-9702.

[14] N. B. Wyatt, M. W. Liberatore, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114, 4076-4084.

[15] E. Fouissac, M. Milas, M. Rinaudo, *Macromolecules* **1993**, 26, 6945-6951.

[16] P. Bradna, P. Stern, O. Quadrat, J. Snuparek, *Colloid. Polym. Sci.* **1995**, 273, 324-330.

[17] K. C. Tam, M. L. Farmer, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1998**, 36, 2275-2290.

[18] V. Tirtaamadja, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Macromolecules* **1997**, 30, 1426-1433.

[19] W. K. Ng, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Polymer* **2001**, 42, 249-259.

[20] T. Shedlovsky, D. A. MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1705-1710.

[21] G. S. Manning, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 934-938.

[22] A. Katchalsky, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.* **1951**, 6, 145-154.

CHAPITRE 6

Viscoélasticité des solutions de copolymères HASE

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la rhéologie des copolymères d'architecture plus complexe que dans le chapitre précédent, les HASE qui sont directement impliqués dans la méthode d'encapsulation. En plus des monomères d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique, ces derniers incorporent des macromonomères capables de former des associations de type hydrophobe qui apportent de nouveaux comportements.

I. Positionnement du problème

Les copolymères HASE appartiennent à la grande famille des polymères associatifs[1]. Bien que d'architectures variées, téléchéliques ou en peigne, ces polymères ont en commun de contenir au moins deux segments par chaîne ayant la capacité de s'associer dans le solvant pour former des points de jonction physique (figure 1). Lorsque ces jonctions sont inter-chaînes, c'est-à-dire que des segments appartenant à différentes chaînes s'associent, les solutions de polymère associatif voient leurs viscosités Newtoniennes augmenter et deviennent élastiques aux hautes fréquences. Parmi la littérature très importante consacrée aux polymères associatifs, un grand nombre de travaux concerne le comportement rhéologique des solutions de « Hydrophobic Ethoxylated Urethane (HEUR) », des polymères téléchéliques qui sont constitués de squelettes poly(oxyde d'éthylène) terminés de chaque côté de groupements hydrophobes.

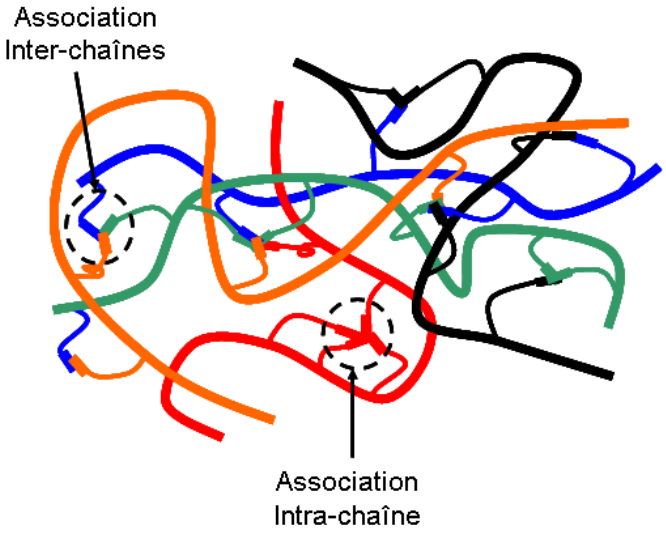


Figure 1 – Schéma de principe d'un réseau physique de polymère HASE.

La rhéologie des HASE dépend à la fois du comportement polyélectrolyte du squelette et de la formation d'associations hydrophobes entre les chaînes.

Le comportement polyélectrolyte du squelette a été étudié indépendamment dans le chapitre 5. Il a été montré que lorsque plus de 50 % des monomères portent une charge, alors il se produit un phénomène de condensation des contres-ions. Dès lors la viscosité des solutions n'augmente plus avec le nombre de charges portées par la chaîne. Abdala *et al*[2] ont fait le même constat avec des copolymères HASE dont ils ont changé la teneur en acide méthacrylique entre 18 et 54 %. Ils ont montré qu'à partir d'une concentration molaire en acide méthacrylique sur les chaînes supérieure à environ 40 %, le comportement rhéologique

des solutions n'évolue plus. Kumacheva *et al*[3] ont aussi constaté qu'il existe un pH, inférieur au pH où l'ensemble des fonctions carboxyliques sont déprotonées, au delà duquel la viscosité d'une solution de HASE contenant environ 50 % de monomères acide méthacrylique n'augmente plus. La conformation étirée du squelette augmente les propriétés viscosifiantes des HASE.

Les HASE étant des polymères associatifs, les associations hydrophobes sont déterminantes pour les propriétés rhéologiques des solutions. Modifier les macromonomères associatifs équivaut à changer les performances du polymère. Dans la littérature nous avons relevé trois façons de modifier les propriétés des macromonomères.

Abdala *et al*[2] ont modifié la concentration molaire en macromonomères associatifs des chaînes entre 0,3 et 1,9 %. Ils ont constaté que l'épaississement des solutions est optimum quand la concentration molaire en macromonomères est autour de 1 %. Leur explication est que lorsque le nombre de macromonomères augmente, le nombre d'associations inter-chaînes augmente jusqu'à ce que la densité en macromonomères sur une chaîne devienne telle que les associations intra-chaînes sont favorisées.

Tam *et al*[4,5] ont fait varier la longueur de l'espaceur entre 0 et 42 unités d'oxyde d'éthylène. Ils ont constaté que l'épaississement des solutions passe aussi par un optimum, autour de 30 unités d'oxyde d'éthylène. Si le groupement hydrophobe est trop proche du squelette, la viscosité n'est pas très élevée car les associations inter-chaînes sont gênées par les répulsions électrostatiques entre les squelettes et à l'inverse si l'espaceur est trop long la réduction de la viscosité observée est attribuée à des temps de relaxation plus courts ou à des associations hydrophobes intra-chaînes favorisées.

Et enfin Tirtaatmadja *et al*[6] puis plus tard English *et al*[7] et Dai et al[8] ont changé le nombre de carbones contenus dans les chaînes alkyles qui terminent les macromonomères, entre 1 et 20. Tant que le nombre de carbones contenus dans la chaîne alkyle est inférieur à 8, ils ne constatent par d'augmentation de la viscosité mais dès qu'il est supérieur ou égal à 12 carbones alors elle augmente ainsi que les temps de relaxation et les modules élastiques. La longueur de la chaîne alkyle modifie le nombre de chaînes impliquées dans un agrégat hydrophobe ainsi que le temps de vie de ces agrégats, ce qui affecte la rhéologie des solutions.

Les associations hydrophobes peuvent être modifiées par des paramètres autres que la concentration ou la structure du macromonomère : modification de la qualité du solvant[9], de la température[10], ajout de tensioactifs[11-12] ou complexation des chaînes alkyles avec des cyclodextrines[12,13]. Cependant excepté pour le dernier cas, la modification de ces paramètres peut aussi avoir des conséquences sur le comportement du squelette lui-même.

Dans la plupart des HASE étudiés dans la littérature, les motifs hydrophobes incorporés dans les chaînes ont une structure linéaire comportant de 1 à 32 carbones, ou contenant un groupement aromatique[14]. Dans ce chapitre nous abordons pour la première fois le rôle de l'architecture des chaînes alkyles sur la rhéologie des solutions. Nous travaillons pour cela avec des groupements hydrophobes de différentes architectures, en conservant constants tous les autres paramètres qui viennent d'être discutés : fractions d'acide méthacrylique et de macromonomère et longueur de l'espaceur hydrophile.

II - Matériel et Méthode

II.1 – Les polymères étudiés

Les solutions de polymère utilisées dans cette étude ont été préparées totalement neutralisées et à partir de solutions mères dialysées comme décrit dans le chapitre 1, sauf pour les mesures de rhéologie microscopique qui ont été réalisées avec des solutions préparées à partir de solutions mères non-lavées. La nomenclature qui désigne les différents copolymères est la même que précédemment. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le tableau 1.

Copolymère	ASE51	HASE50-12B	HASE50-16B	HASE52-16/18L
f_{AMA} (molaire)	0,511	0,500	0,504	0,523
f_{MA} (molaire)	0	0,005	0,006	0,007

Tableau 1 – Compositions des HASE.

II.2 – Mesures de rhéologie macroscopique

Les propriétés rhéologiques des différentes solutions de polymères ont été mesurées avec un rhéomètre MCR501 (Anton Paar). Les expériences ont été réalisées avec une géométrie cône-plan (diamètre : 50 mm, angle : 2 °, troncature : 50 µm) équipée d'un système de régulation thermique Peltier permettant de varier la température entre -20 °C et 200 °C. Ici les températures qui ont été mises en œuvre sont comprises entre 1 et 50 °C. Quand la température n'est pas précisée sur les figures présentant les mesures, cela signifie qu'elles ont été réalisées à 20 °C.

Comme dans le chapitre 5, deux types de mesures ont été effectuées. D'une part nous avons réalisé des mesures en écoulement permanent. Elles permettent de mesurer les variations de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement, $\eta(\dot{\gamma})$, aussi appelées courbes d'écoulement. Ces mesures ont été réalisées par paliers en appliquant des gradients de

cisaillement croissants pour lesquels la valeur de la viscosité a été relevée une fois le régime stationnaire atteint. Et comme dans le chapitre 5, nous avons analysé les variations de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ en déterminant, chaque fois qu'il était possible, les viscosités spécifiques Newtoniennes limites (η_{spe}^{0}), les viscosités spécifiques à 1 s^{-1} (η_{spe}^{1}) et les viscosités spécifiques à 1000 s^{-1} (η_{spe}^{1000}) de toutes les solutions que nous avons étudiées.

D'autre part nous avons mesuré les propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence dans le régime linéaire, c'est-à-dire à des déformations comprises entre 5 et 10 %. Ces mesures ont été réalisées par paliers en appliquant des fréquences angulaires décroissantes. Les valeurs de modules de conservation, modules de perte et de viscosités complexes ont été relevées une fois atteint un régime stationnaire. Comme nous verrons plus loin dans le chapitre, les plateaux Newtoniens de certaines solutions ne sont pas accessibles à la mesure. Il est dans ce cas difficile de déterminer la valeur de la viscosité Newtonienne limite $|\eta_0 *|$ et du temps de relaxation le plus long du système τ_c. Afin d'estimer ces deux grandeurs nous avons réalisé des régressions des courbes de viscosité complexe $|\eta*(\omega)|$ en utilisant la formule :

$$|\eta*(\omega)| = \frac{|\eta_0 *|}{1+(\omega/\omega_c)^n} \qquad (1)$$

où ω_c la fréquence correspondant à la fin du plateau Newtonien et au début de la rhéofluidification ($\tau_c=1/\omega_c$) et n un exposant de rhéofluidification. De même pour ces solutions nous ne pouvons pas observer expérimentalement de plateau élastique aux hautes fréquences car la rhéologie classique ne permet pas de réaliser des mesures à des fréquences supérieures à 100 Hz. Nous avons donc estimé la valeur du module élastique caractéristique G_0 en faisant l'hypothèse que les solutions ont un seul temps de relaxation τ_c :

$$G_0 = \frac{|\eta_0 *|}{\tau_c} \qquad (2)$$

II.3 – Mesures de rhéologie microscopique

Dans certains cas, notamment pour des solutions concentrées de polymère, les propriétés rhéologiques macroscopiques ont été complétées par des mesures directes des profils de vitesse dans l'entrefer. Le montage utilisé est la microvélocimétrie par suivi de particules mis au point par F. Monti[15]. Le principe consiste à suivre les trajectoires de traceurs

fluorescents dans l'écoulement créé par deux plaques parallèles et à en déduire la vitesse de leurs déplacements au cours du temps. Un schéma de principe ainsi qu'une photo du montage sont proposés sur la figure 2.

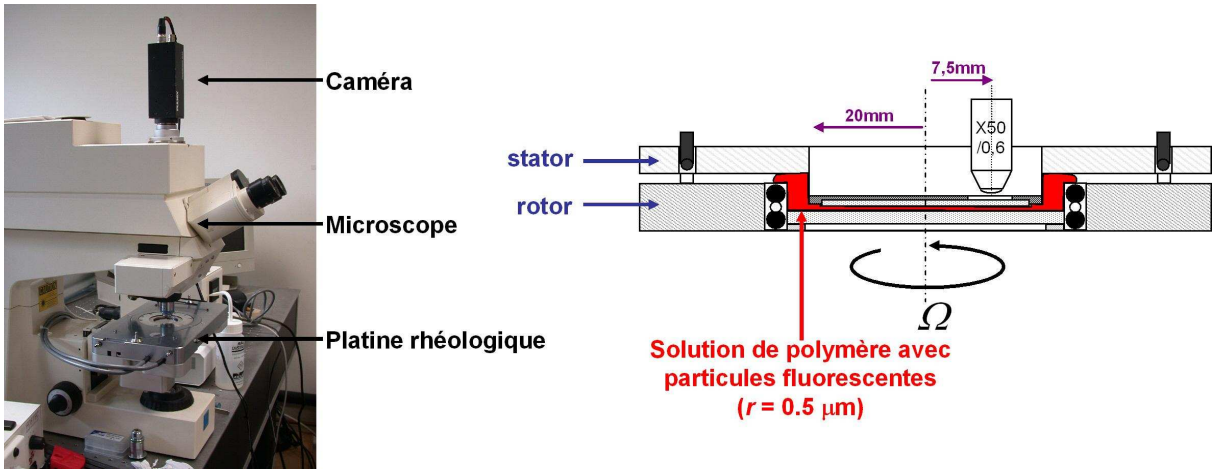


Figure 2 - Photo du montage de microvélocimétrie et schéma de principe de la platine rhéologique.

Une platine d'écoulement *Linkam* est installée sur un microscope confocal *Zeiss* dont la source de lumière est une lampe à mercure filtrée. L'acquisition des images se fait grâce à une caméra placée sur le microscope et reliée à l'ordinateur. La platine rhéologique est constituée d'un rotor en position inférieure et d'un stator en position supérieure. Sur le stator se trouve une fenêtre d'observation. Le rotor de la platine est une plaque de quartz. Le stator est une lamelle de verre. La position verticale de la platine est contrôlée par un comparateur micrométrique dont la précision est meilleure que le micromètre.

Ensuite la solution de polymère est préparée de manière à contenir entre 0,01 % et 0,02 % massique de particules fluorescentes (Latex calibré, *Prolabo*, diamètre : 1,002 ± 0,035 µm) puis est placée dans l'entrefer. L'indice optique dans l'entrefer étant maintenant celui de la solution, la distance apparente observée au microscope est reliée à la valeur de l'entrefer réelle par la relation : $d_{réelle} = n_{solution} \times d_{apparente}$. La platine d'écoulement est alors mise en rotation *via* un moteur pas à pas. Il s'agit d'un système à vitesse de rotation (ou déformation) imposée dont la gamme de vitesse se situe entre 0,001 rad/s et 10 rad/s.

III – Rhéologie linéaire

III.1 – Rôle de la concentration

III.1.1 – Copolymères HASE50-16B et HASE52-16/18L

Les modules de conservation (élastiques), les modules de perte (visqueux) et les viscosités complexes ont été mesurées pour des solutions de HASE50-16B et de HASE52-16/18L de concentrations comprises entre 0,4 et 0,01 M. Il n'a pas été possible de réaliser ces mêmes mesures avec des solutions moins concentrées car les couples mis en jeu sont voisins ou inférieurs au couple limite du rhéomètre. Les résultats sont présentés sur la figure 3.

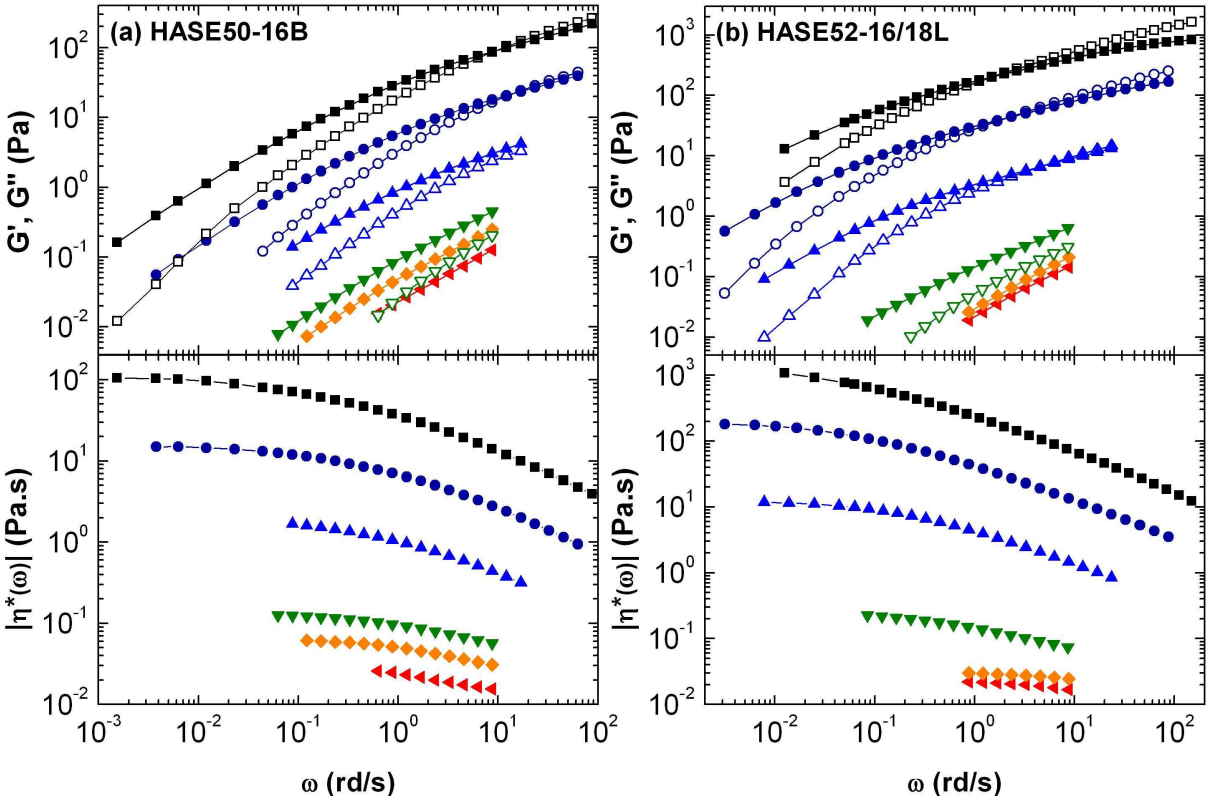


Figure 3 – Modules élastiques (symboles creux), modules visqueux (symboles pleins) et viscosités complexes en fonction de la fréquence angulaire de solutions de (a) HASE50-16B et (b) HASE52-16/18L de différentes concentrations : (■) 0,4 M, (●) 0,2 M, (▲) 0,1 M, (▼) 0,05 M, (♦) 0,02 M et (◄) 0,01 M.

Les deux copolymères ont des comportements rhéologiques similaires en solution. Les variations des modules élastiques et visqueux et des viscosités complexes sont proches même si les valeurs absolues sont plus élevées pour les solutions de HASE52-16/18L.

Aux concentrations les plus faibles, $C \leq 0{,}02$ M, seul le module de perte est mesurable. Le module élastique est très faible ($G' < 10^{-2}$ Pa) et négligeable devant le module de perte (G'/G'' « 0,05) ce qui implique que le rhéomètre n'est pas capable de le mesurer. A

ces deux concentrations nous constatons que les solutions sont rhéofluidifiantes : la viscosité complexe diminue avec la fréquence angulaire. Pour atteindre un domaine Newtonien, où la viscosité devient indépendante de la fréquence angulaire de sollicitation, il faudrait disposer de plus de données expérimentales aux faibles fréquences angulaires, ce qui n'est pas possible puisque les couples mis en jeu sont alors inférieurs au couple limite du rhéomètre.

Pour les solutions de concentrations supérieures ou égales à 0,05 M, nous pouvons mesurer les deux modules, de perte et élastique. Les solutions de concentration 0,05 et 0,1 M présentent un module de perte toujours supérieur au module élastique quelle que soit la fréquence angulaire appliquée. Elles sont rhéofluidifiantes sur l'ensemble des fréquences angulaires où il a été possible de mesurer la viscosité complexe. Comme pour les solutions moins concentrées il manque des mesures aux fréquences angulaires faibles pour observer un plateau Newtonien.

Aux concentrations les plus élevées, $C \geq 0{,}2$ M, le module élastique aux hautes fréquences est supérieur ou égal au module de perte puis ce rapport s'inverse quand la fréquence angulaire diminue. Le point où les deux modules sont égaux se situe à une fréquence angulaire d'autant plus faible que la solution est concentrée. Les solutions sont rhéofluidifiantes aux fréquences angulaires élevées. Aux fréquences angulaires les plus faibles, nous observons le début d'un plateau Newtonien où la viscosité complexe varie très peu avec la fréquence angulaire et où le module de perte varie avec la fréquence angulaire en loi de puissance d'exposant 1. Il manque de nouveau quelques mesures aux basses fréquences angulaires pour observer le module élastique varier avec la fréquence angulaire en loi de puissance d'exposant 2 comme attendu dans le domaine Newtonien.

III.1.2 – Copolymère HASE50-12B

Les mêmes mesures ont été réalisées pour des solutions de HASE50-12B de concentrations comprises entre 0,01 et 0,4 M. Les résultats sont reportés sur la figure 4.

Les courbes $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ et $|\eta^*(\omega)|$ sont très différentes de celles obtenues pour les solutions de HASE50-16B et HASE52-16/18L. Quelle que soit la concentration de la solution, le module de perte est toujours supérieur au module élastique, quand ce dernier est mesurable. Aux basses fréquences angulaires, pour toutes les concentrations nous observons un plateau Newtonien où la viscosité complexe est constante quelle que soit la fréquence angulaire appliquée. Seulement pour la solution de concentration 0,4 M, il est possible d'atteindre des fréquences angulaires suffisamment élevées pour observer un comportement

rhéofluidifiant. Les solutions de HASE50-12B sont essentiellement visqueuses quelle que soit leur concentration et la fréquence à laquelle elles sont sollicitées.

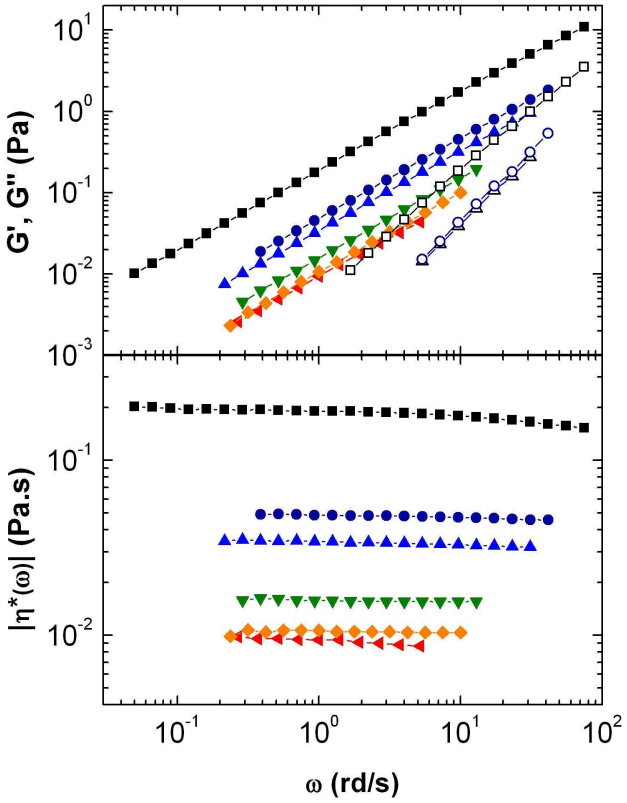


Figure 4 – Modules élastiques (symboles creux), modules visqueux (symboles pleins) et viscosités complexes en fonction de la fréquence angulaire de solutions de HASE50-12B de différentes concentrations : (■) 0,4 M, (●) 0,2 M, (▲) 0,1 M, (▼) 0,05 M, (♦) 0,025 M et (◄) 0,01 M.

III.2 – Rôle de la température

Nous avons mesuré la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire de solutions des quatre différents copolymères de concentration 0,2 M à différentes températures. Dans le chapitre 5 nous avons montré qu'à cette concentration les squelettes ASE51 en solution aqueuse sont en régime semi-dilué non-enchevêtré mais très proche du régime enchevêtré. Les résultats sont présentés sur la figure 5.

Pour les quatre solutions de copolymères, la viscosité complexe diminue quand la température augmente. Les solutions de HASE50-16B et HASE52-16/18L ont un comportement rhéofluidifiant à toutes les températures mises en oeuvre. Pour les solutions de HASE52-16/18L nous observons un plateau Newtonien aux basses fréquences angulaires quand la température imposée est de 40 et 50 °C. Pour les solutions de copolymère HASE50-16B et HASE52-16/18L, plus la température des échantillons est basse, plus la fréquence angulaire où le plateau Newtonien se termine est faible. Cela signifie que le temps

de relaxation du système change avec la température. En revanche les solutions de HASE50-12B et ASE51 ont un comportement Newtonien à toutes les fréquences angulaires et les températures mises en œuvre.

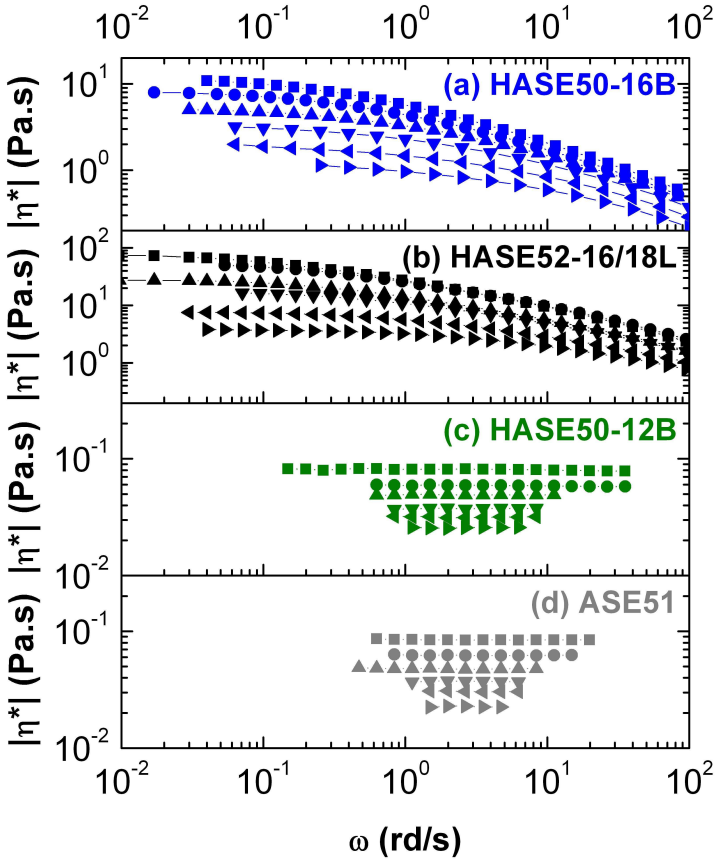


Figure 5 – Viscosités complexes en fonction de la fréquence angulaire de solutions de ASE51 et de HASE de concentration 0,2 M à différentes températures : (■) 1 °C, (●), 10 °C, (▲) 20 °C, (▼) 30 °C, (◀) 40 °C et (▶) 50 °C.

IV - Rhéologie non-linéaire

IV.1 – Rôle de la concentration

IV.1.1 – Copolymères HASE50-16B et HASE52-16/18L

Les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ de solutions de HASE50-16B et de solutions de HASE52-16/18L de différentes concentrations ont été réalisées. Les résultats sont présentés sur la figure 6.

Pour $C \leq 0{,}005$ M, les solutions ont un comportement essentiellement Newtonien, c'est-à-dire que leur viscosité n'évolue pas avec le gradient de cisaillement.

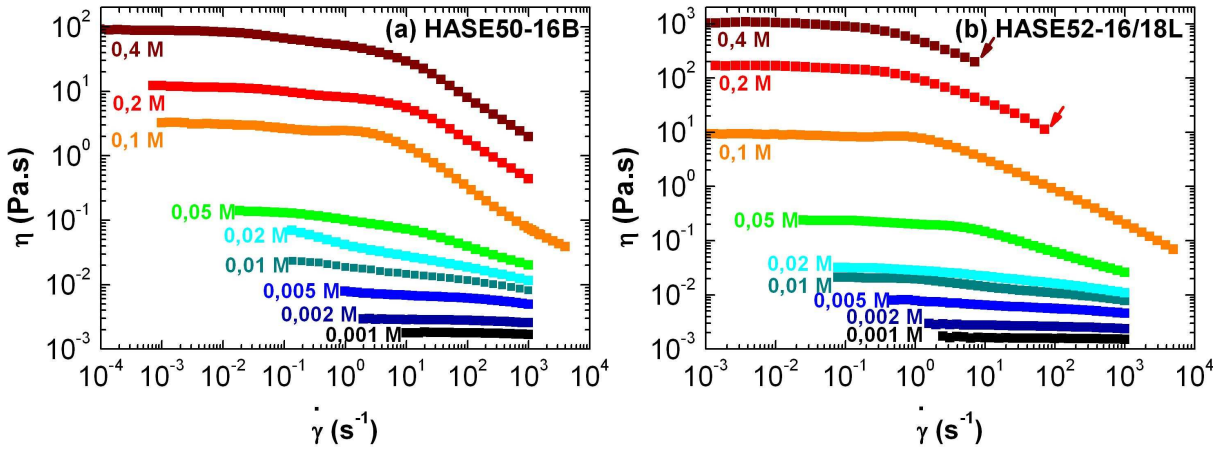


Figure 6 – Courbes d'écoulement de solutions de (a) HASE50-16B et de (b) HASE52-16/18L de différentes concentrations.

Pour des concentrations intermédiaires, 0,01 M $\leq C \leq$ 0,05 M, les variations de la viscosité en fonction du taux de cisaillement révèlent les mêmes propriétés inhabituelles qui ont été observées avec des solutions de ASE51 dans le chapitre 5 et qui ont été attribuées à la présence de sel résiduel dans les solutions. En effet, nous observons que les solutions présentent un comportement rhéofluidifiant sur l'ensemble de la gamme des gradients de cisaillement accessible expérimentalement. Il n'est plus possible de détecter un plateau Newtonien aux bas gradients de cisaillement. La courbe d'écoulement de la solution de concentration 0,05 M présente un léger épaulement entre 1 et 100 s^{-1}. Cet épaulement est aussi observé sur les courbes d'écoulement des solutions plus concentrées.

Pour les solutions de concentrations les plus importantes, C $\geq$ 0,1 M, nous mesurons un plateau Newtonien aux bas gradients de cisaillement et nous observons que la viscosité est significativement plus élevée que pour les solutions moins concentrées.

Pour les solutions de HASE52-16/18L de concentrations 0,2 et 0,4 M nous observons que les échantillons placés dans l'entrefer du rhéomètre sont expulsés à des gradients de cisaillement indiqués par des flèches sur la figure 6.

IV.1.2 – Copolymère HASE50-12B

Et enfin nous avons mesuré les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ de solutions de HASE50-12B de différentes concentrations. Les résultats sont présentés sur la figure 7.

Les trois régimes de concentration observés avec les deux autres copolymères se retrouvent pour les solutions de HASE50-12B. Aux faibles concentrations, c'est-à-dire 0,001 M et 0,0025 M, les solutions sont Newtoniennes. Ensuite les solutions de

concentrations intermédiaires, 0,005 et 0,01 M, sont rhéofluidifiantes quel que soit le gradient de cisaillement appliqué comme cela a déjà été observé avec les deux copolymères précédents et le copolymère ASE51 dans le chapitre 5. Dans les solutions de copolymère HASE50-12B totalement neutralisées il y a aussi du sel résiduel.

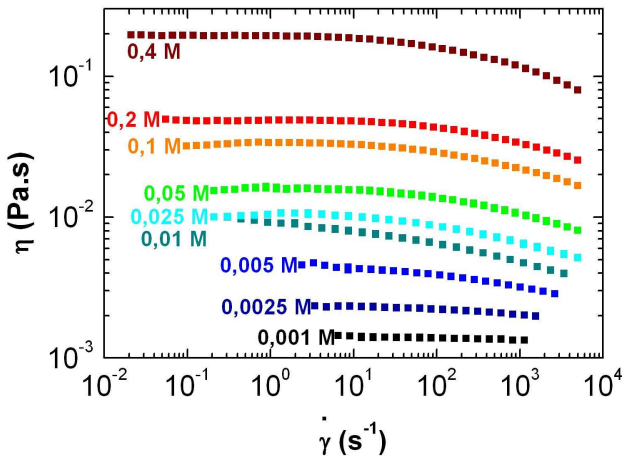


Figure 7 – Courbes d'écoulement de solutions de HASE50-12B de différentes concentrations.

Pour les solutions de concentrations les plus élevées, elles ont toutes un comportement Newtonien aux faibles gradients de cisaillement et un comportement rhéofluidifiant aux gradients de cisaillement supérieurs à environ 100 s^{-1}. Dans ce domaine de concentration, les viscosités des solutions de HASE50-12B sont inférieures aux viscosités des solutions de HASE50-16B et HASE52-16/18L et les épaulements des courbes $\eta(\dot{\gamma})$ observés aux gradients de cisaillement intermédiaires pour ces dernières solutions n'existent pas avec les solutions de HASE50-12B.

IV.2 – Mesures de rhéologie microscopique

Pour les solutions de HASE52-16/18L de concentrations 0,2 et 0,4 M, nous avons vu dans la partie précédente que les échantillons placés dans l'entrefer du rhéomètre étaient expulsés à un gradient de cisaillement donné. Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous avons fait des mesures de rhéologie microscopique.

Ces mesures, ainsi que des mesures de rhéologie macroscopique ont été réalisées pour une même solution de HASE50-16/18L totalement neutralisée de concentration 0,4 M préparée à partir d'une solution mère non-lavée. Les résultats sont présentés sur la figure 8.

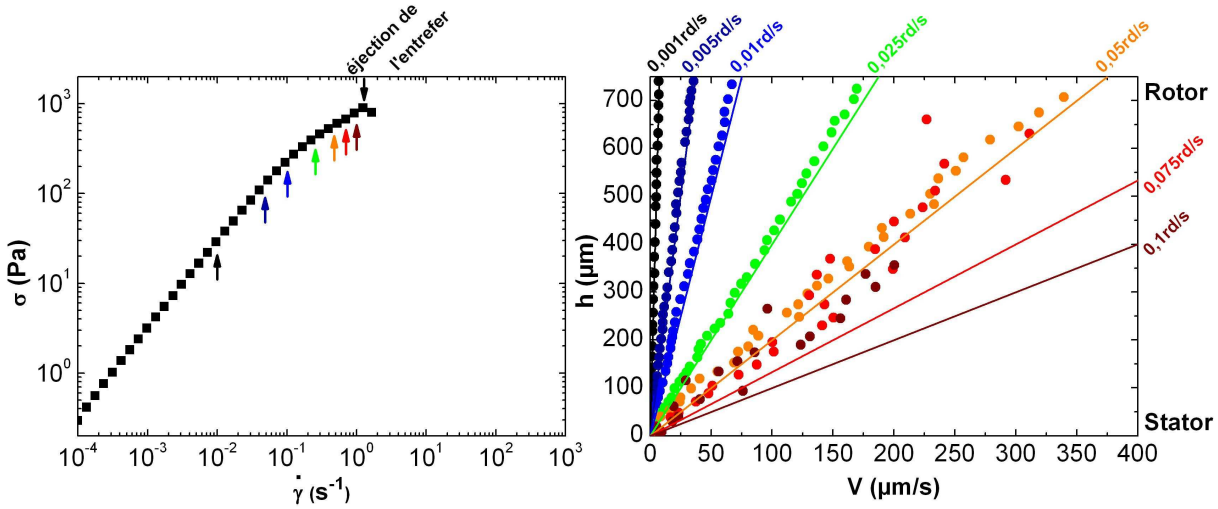


Figure 8 – (A droite) La courbe d'écoulement mesurée avec une géométrie cône/plan de la solution de HASE16/18L 0,4M. Les flèches indiquent les cisaillements étudiés par rhéologie microscopique. (A gauche) Les points correspondent aux vitesses expérimentales des traceurs dans une solution de HASE16/18L 0,4M ($n_{solution}$=1,339) et les droites correspondent aux profils de vitesse linéaires théoriques.

La solution de HASE50-16/18L de concentration 0,4 M s'écoule de manière homogène si le gradient de cisaillement appliqué à l'ensemble de l'entrefer est inférieur au gradient de cisaillement où l'échantillon est expulsé de l'entrefer déterminé par rhéologie macroscopique. L'entrefer utilisé pour faire les mesures de rhéologie microscopique est de géométrie plan-plan, ce qui signifie que le gradient de cisaillement n'est pas constant dans l'entrefer, plus nous nous éloignons de son centre, plus le gradient de cisaillement appliqué est important :

$$\dot{\gamma}_{app} = \Omega_{app} R / h \qquad (3)$$

où Ω_{app} est la vitesse angulaire appliquée par le rotor, R est la distance par rapport au centre de la géométrie et h est l'épaisseur de l'entrefer (ici 750 µm). La fenêtre d'observation qui nous permet de faire les mesures de profils de vitesse se trouve à 7,5 mm du centre de la géométrie dont le rayon total mesure 20 mm. Cela signifie que lorsque nous appliquons une vitesse angulaire de 0,05 rd/s avec le rotor, à la fenêtre d'observation, le gradient de cisaillement appliqué est de 0,5 s^{-1} et le gradient de cisaillement appliqué en bord de géométrie est de 1,3 s^{-1}. A cette vitesse de rotation le profil de vitesse est homogène et aux bords de la géométrie le gradient de cisaillement n'a pas dépassé le gradient de cisaillement où l'échantillon est expulsé du rhéomètre. En revanche lorsque la vitesse de rotation est plus importante, 0,1 rd/s, alors le gradient de cisaillement à la fenêtre d'observation est toujours inférieur au gradient de cisaillement d'expulsion mais ce n'est pas le cas du gradient de

cisaillement appliqué en bordure de la géométrie qui est de 2,7 s^{-1}. Nous constatons alors que le profil de vitesse à la fenêtre d'observation n'est plus celui attendu. L'écoulement de la solution est perturbé par le gradient de cisaillement qu'elle subit aux bords de la géométrie. Il se passe la même chose quand la vitesse de rotation du rotor est encore plus élevée, 0,2 rd/s.

V – Discussion

V.1 – Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration

Sur la figure 9 nous avons représenté les viscosités spécifiques Newtoniennes limites (η^0_{spe}), les viscosités spécifiques à 1 s^{-1} (η^1_{spe}) et les viscosités spécifiques à 1000 s^{-1} (η^{1000}_{spe}) de toutes les solutions des différents copolymères HASE et ASE51.

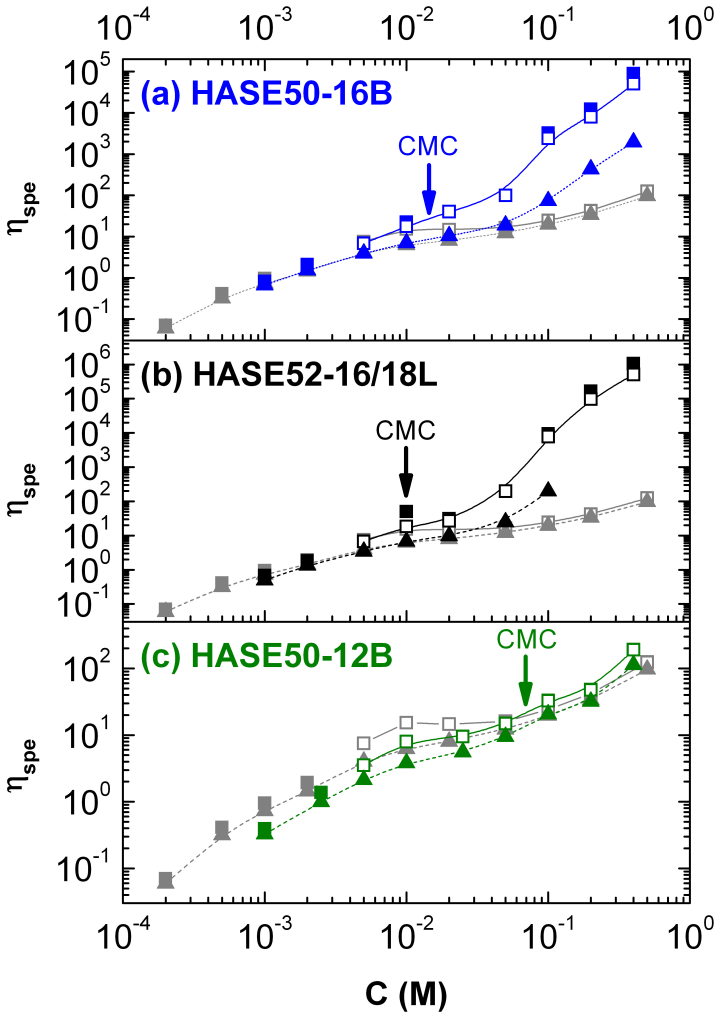


Figure 9 – Viscosités spécifiques de solutions de ASE51 (gris), de HASE50-16B (bleu), de HASE52-16/18L (noir) et de HASE50-12B (vert) : (■) viscosités spécifiques Newtoniennes limites, (□) viscosités spécifiques à 1 s^{-1} et (▲) viscosités spécifiques à 1000 s^{-1}.

Pour les concentrations intermédiaires, entre 0,005 et 0,02 M, les solutions de copolymères HASE50-16B, HASE52-16/18L et HASE50-12B ont le même comportement inhabituel qui a été observé pour les solutions de ASE51 dans le chapitre 5. Cela signifie que les solutions de HASE contiennent aussi du sel résiduel, à une concentration de l'ordre de 10^{-3} M.

V.1.1 – Copolymères HASE50-16B et HASE52-16/18L

Dans notre analyse des résultats concernant les copolymères HASE50-16B et HASE52-16/18L nous distinguons trois domaines de concentration.

D'abord le domaine des faibles concentrations où les viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} des solutions de copolymères HASE sont égales aux viscosités des solutions de copolymère ASE51, aux précisions de mesure. Il n'y a aucun intérêt à utiliser les copolymères associatifs HASE50-16B et HASE52-16/18L à ces concentrations, ils ne modifient pas la rhéologie des solutions.

De façon remarquable les viscosités des solutions de HASE50-16B et HASE52-16/18L deviennent supérieures à celles de ASE51 quand elles atteignent leurs concentrations d'agrégation respectives. Dans le chapitre 4 nous avons montré que cette concentration d'agrégation correspond à la CMC des tensioactifs libres correspondants. L'explication à cela, déjà évoquée dans le chapitre 4, est probablement la taille importante de l'espaceur hydrophile qui éloigne fortement les segments associatifs du squelette des chaînes et qui leur permet de s'associer sans entrave. Nous pouvons donc parler ici de tensioactifs supportés par un squelette polyélectrolyte.

Quand la concentration est supérieure à la concentration d'agrégation critique, les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ présentent un épaulement qui pour certaines concentrations est très marqué. Cela est bien connu dans les systèmes de polymères associatifs[15-23] et est attribué au fait que le temps de désengagement d'une chaîne alkyle participant à une association hydrophobe doit dépendre du cisaillement subi par la solution.

Dans le domaine des concentrations intermédiaires, CAC $\leq C \leq$ 0,05 M, les viscosités spécifiques à bas gradient de cisaillement, η_{spe}^{0} et/ou η_{spe}^{1}, des solutions de HASE sont supérieures à celles des solutions de ASE51 et les viscosités spécifiques à 1000 s^{-1}, η_{spe}^{1000}, des solutions des copolymères HASE et ASE51 sont égales. Dans ce domaine nous observons la

présence d'agrégats hydrophobes à bas gradient de cisaillement mais pas à gradient de cisaillement élevé, 1000 s^{-1}.

Dans le domaine des concentrations les plus élevées, C > 0,05 M, les trois viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} (lorsque cette dernière est mesurable) des solutions de HASE sont supérieures à celles des solutions de ASE51 et augmentent rapidement avec la concentration. Un phénomène remarquable est que la concentration qui marque le début du domaine des concentrations élevées est le même pour le copolymère HASE50-16B et HASE52-16/18L. Nous ne l'expliquons pas mais nous devons souligner que cette concentration coïncide avec la concentration d'agrégation du copolymère ASE51 totalement neutralisé déterminée dans le chapitre 3.

V.1.2 – Copolymère HASE50-12B

La figure 9c nous montre que les viscosités spécifiques η_{spe}^{0}, η_{spe}^{1} et η_{spe}^{1000} des solutions de HASE50-12B totalement neutralisées et des solutions de ASE51 totalement neutralisées sont égales pour toutes les concentrations étudiées, aux précisions des mesures. Même lorsque la concentration en macromonomères dans les solutions de HASE50-12B est supérieure à la CMC des tensioactifs libres correspondant, il n'y a pas d'augmentation significative des viscosités spécifiques.

Annable *et al*[24] ont montré que pour des polymères associatifs téléchéliques de type HEUR, la viscosité est augmentée par rapport à celle du squelette non-associatif si les groupements hydrophobes sont constitués de 6 carbones au moins. Ils évoquent alors la possibilité que le temps de désengagement d'une chaîne alkyle participant à une association hydrophobe soit plus court que le temps de relaxation structural, ou de Rouse, du système. Cette hypothèse peut expliquer le cas des solutions de copolymère HASE50-12B.

V.2 – Mesures des énergies d'activation

V.2.1 – Modèle de Tanaka et Edwards

Nous allons utiliser ici une approche très simplifiée qui repose sur le modèle de Tanaka et Edwards[25]. Ils ont développé un modèle afin de rationnaliser les propriétés viscoélastiques des réseaux réticulés physiquement qui repose sur l'existence d'une énergie potentielle barrière E_a qu'un groupement hydrophobe doit dépasser pour se désengager d'une jonction hydrophobe. Le taux de désengagement de ce groupement suit alors une loi d'Arrhenius :

$$\beta_0 = \omega_0 \exp(-E_a / k_B T) \qquad (4)$$

où T est la température, k_B est la constante de Boltzmann et ω_0 est la fréquence caractéristique des vibrations thermiques, c'est-à-dire le nombre moyen de fois où le groupement hydrophobe essaye de dépasser la barrière de potentiel grâce à son énergie thermique (environ 10^8 à 10^9 s^{-1}). Le temps de relaxation est alors l'inverse de ce taux de désengagement :

$$\tau = \omega_0^{-1} \exp(E_a / k_B T)\,. \qquad (5)$$

Dans un réseau affin contenant ν_0 jonctions élastiquement actives, le module élastique caractéristique à haute fréquence peut être exprimé comme :

$$G_0 \cong \nu_0 k_B T\,. \qquad (6)$$

Si le temps de relaxation des jonctions hydrophobes est le temps de relaxation le plus long du système, alors la viscosité Newtonienne limite qui s'écrit comme $\eta_0 = G_0 \tau$, s'écrit aussi comme :

$$\eta_0 = \frac{\nu_0 k_B T}{\omega_0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \qquad (7)$$

Nous avons alors déterminé ces énergies d'activation pour les différents copolymères en utilisant la viscosité Newtonienne limite η_0 et si possible le temps de relaxation τ_c. Les résultats sont présentés sur la figure 10.

V.2.2 – Discussion

L'énergie d'activation calculée grâce aux viscosités Newtoniennes limites de la solution de copolymère ASE51 de concentration 0,2 M est de 19 kJ/mol. Cette valeur est très proche de celle trouvée par Tam *et al*[26] pour un copolymère analogue en solution de concentration massique 0,5 % (17,5 kJ/mol). Comme nous l'avons constaté sur la figure 5, il n'est pas possible de déterminer le temps de relaxation des solutions de ASE51 qui doit être inférieur à 0,02 s donc nous ne sommes pas en mesure de calculer l'énergie d'activation à partir des temps de relaxation.

Comme nous l'avons constaté dans la partie précédente, le copolymère HASE50-12B a un comportement analogue en solution à celui du copolymère ASE51. Leurs énergies d'activation calculées à partir des viscosités Newtoniennes limites sont égales aux précisions de mesure.

Les énergies d'activation calculées à partir des viscosités Newtoniennes limites des solutions de copolymères HASE50-16B et HASE52-16/18L sont beaucoup plus importantes que celles des solutions de ASE51 et HASE50-12B, respectivement 34 et 47 kJ/mol, et du

même ordre de grandeur. Les énergies d'activation, les temps de relaxation et les viscosités Newtoniennes limites des solutions de HASE52-16/18L sont plus importantes que celles des solutions de HASE50-16B, ce qui nous indique que la ramification du groupement hydrophobe influence leur comportement rhéologique. La relaxation du système est plus rapide quand le groupement hydrophobe est ramifié.

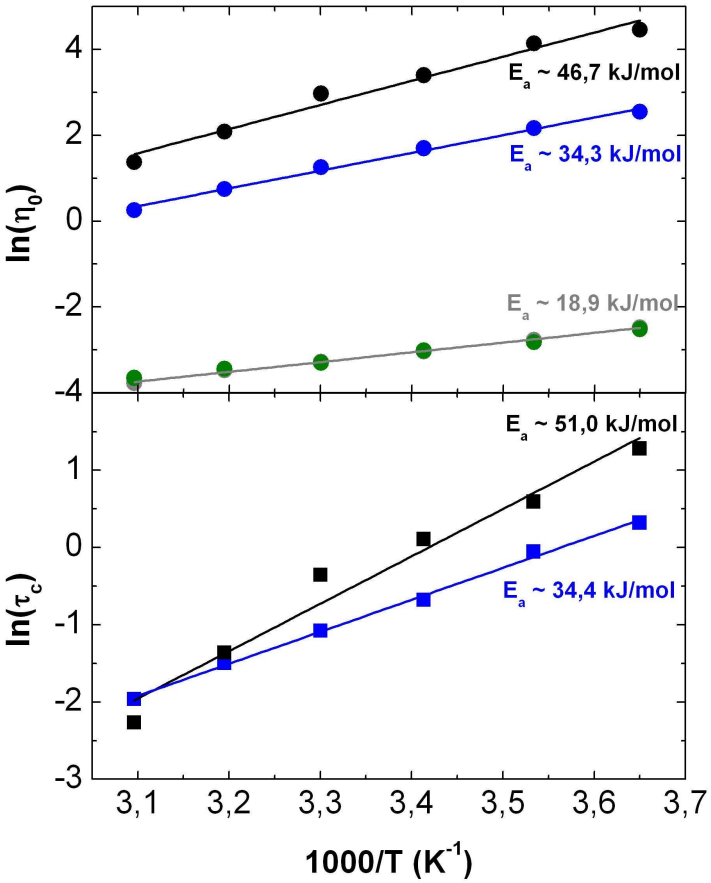


Figure 10 – Viscosités Newtoniennes limites η_0 et temps de relaxation du réseau τ_c de solutions de copolymères : (●) ASE51, (●) HASE50-12B, (●, ■) HASE50-16B et (●, ■) HASE52-16/18L, de concentration 0,2M en fonction de la température.

Nous n'observons pas de différence significative entre les énergies d'activation calculées par les deux méthodes. Cela est très étonnant car Varadaraj *et al*[27], qui ont étudié le comportement de tensioactifs de type $C_{16}H_{33}$-$(OE)_5$-$SO_4^-Na^+$ avec des degrés de ramification différents de la chaîne alkyle, ont constaté que les micelles de tensioactifs linéaires ou ramifiés contenant 16 carbones voyaient leur nombre d'agrégation augmenter avec la température. Nous nous attendions donc à ce que la densité de jonction hydrophobe ν_0 diminue avec la température et que les énergies d'activation calculées par les deux méthodes soient différentes (équations (5) et (7)). Le modèle de Tanaka et Edwards n'est donc pas

applicable à nos copolymères. Tam *et al*[28] l'avaient déjà constaté pour des copolymères de type HASE. Cela distingue les copolymères HASE à structure en peigne des copolymères HEUR à structure téléchélique[26].

V.3 – Description de la rhéologie linéaire des solutions de HASE50-16B et HASE52-16/18L

Le temps de relaxation le plus long τ_c ainsi que le module élastique estimé au plateau G_0 ont été déterminés à partir des courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire $|\eta^*(\omega)|$ des solutions de copolymères HASE50-16B et HASE52-16/18L de concentrations élevées, C > 0,05 M. Ce domaine de concentration couvre la fin du régime semi-dilué non-enchevêtré et le début du régime enchevêtré déterminés pour le copolymère ASE51 dans le chapitre 5. Les résultats sont représentés sur la figure 11.

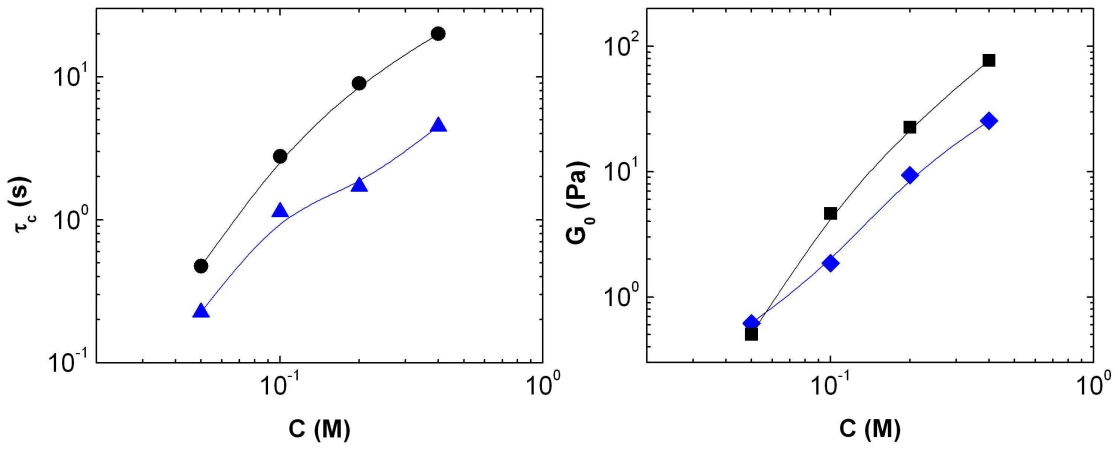


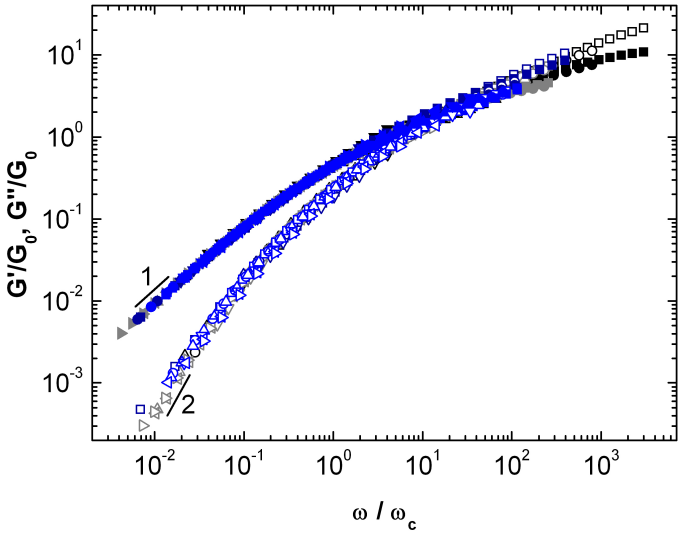
Figure 11 – (▲, ●) Temps de relaxation le plus long et (♦, ■) module élastique estimé au plateau en fonction de la concentration des solutions de (▲, ♦) HASE50-16B et (●, ■) HASE52-16/18L.

Le temps de relaxation et le module élastique caractéristique des solutions de copolymère HASE50-16B sont inférieurs ou égaux à ceux des solutions de HASE52-16/18L à toutes les concentrations. L'augmentation de ces deux grandeurs avec la concentration est différente d'un copolymère à l'autre. Pour les solutions de HASE52-16/18L, τ_c et G_0 augmentent plus vite avec la concentration. Cela conforte la vision exprimée dans le paragraphe précédent : le temps de relaxation structural du système est couplé au temps de relaxation des jonctions hydrophobes. Les groupements hydrophobes ramifiés se désengagent probablement des jonctions en un temps plus court que les groupements hydrophobes linéaires. Les travaux de Varadaraj *et al*[29] sur les mêmes tensioactifs que précédemment vont

dans ce sens. En utilisant la fluorescence du Pyrène, ils montrent que les micelles de tensioactifs ramifiés ont une microfluidité plus importante que les micelles de tensioactifs linéaires, c'est-à-dire que les tensioactifs sont plus mobiles dans la micelle.

Il faut noter que les augmentations de G_0 avec la concentration sont proches de celles observées par Regalado *et al*[18] pour des solutions de polyacrylamide modifié hydrophobe dans le régime enchevêtré, $G_0 \approx C^{9/4}$, alors que dans notre cas nous sommes dans le régime semi-dilué non-enchevêtré tant que la concentration est inférieure ou égale à 0,2 M.

Afin de mieux comparer les relaxations dans les solutions de HASE50-16B et HASE52-16/18L, nous avons reporté les modules élastiques et les modules de perte adimensionnés par le module élastique caractéristique G_0 en fonction de la fréquence angulaire adimensionnée par le temps de relaxation τ_c pour l'ensemble des solutions présentées dans ce chapitre sur la figure 12.



<u>Figure 12</u> – Modules élastiques réduits (symboles vides) et modules de perte réduits (symboles pleins) en fonction de la fréquence angulaire réduite des solutions de copolymère HASE52-16/18L de concentration et de température : (■) 0,4 M à 20 °C, (●) 0,2 M à 20 °C, (▲) 0,1 M à 20 °C, (▼) 0,05 M à 20 °C, (■) 0,2 M à 1 °C, (●) 0,2 M à 10 °C, (▲) 0,2 M à 20 °C, (▼) 0,2 M à 30 °C, (◀) 0,2 M à 40 °C et (▶) 0,2 M à 50 °C,
et des solutions de copolymère HASE50-16B de concentration et de température : (■) 0,4 M à 20 °C, (●) 0,2 M à 20 °C, (▲) 0,1 M à 20 °C, (▼) 0,05 M à 20 °C, (■) 0,2 M à 1 °C, (●) 0,2 M à 10 °C, (▲) 0,2 M à 20 °C, (▼) 0,2 M à 30 °C, (◀) 0,2 M à 40 °C et (▶) 0,2 M à 50 °C

Cette représentation nous montre que les modules élastiques et visqueux obtenus avec deux copolymères différents, à des concentrations différentes, à des températures différentes et à des fréquences angulaires différentes forment une courbe unique. Ce résultat est

remarquable puisque nous constatons que deux copolymères HASE, dont les architectures des groupements hydrophobes sont différentes, en solution ont des distributions de temps de relaxation identiques.

Cette courbe est très différente de celle obtenue par Annable *et al*[3] et Ng *et al*[30] avec des solutions de copolymère HEUR. Dans le premier cas ils observent un seul temps de relaxation et dans le second deux temps de relaxation. Dans notre cas nous observons une distribution de temps de relaxation.

V.4 – Régime très non-linéaire : fracturation

Nous avons constaté que la solution de HASE52-16/18L de concentration 0,4 M se fracture quand elle est expulsée de l'entrefer du rhéomètre puisque ce phénomène se produit aussi quand l'entrefer est une cavité fermée, comme cela est le cas pour les mesures de rhéologie microscopique. Ce phénomène a déjà été observé pour des solutions concentrées de tensioactifs[31], des solutions de polymères associatifs téléchéliques[32] et des émulsions stabilisées avec des polymères associatifs[33].

VI - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que les macromonomères MA12B n'apportent pas d'épaississement par rapport aux solutions de ASE51 à l'inverse des macromonomères MA16B et MA16/18L qui font grimper la viscosité des solutions dès lors que la concentration en macromonomères est supérieure à la CMC des tensioactifs correspondant. Les polymères HASE50-16B et HASE52-16-18L peuvent de ce point de vue être considérés comme des chaînes de polyélectrolytes hydrophobes qui supportent des tensioactifs.

Nous avons aussi montré que les solutions de HASE50-16B et HASE52-16/18L ont des comportements rhéologiques différents : les solutions de HASE50-16B relaxent à des temps plus courts et ont des modules élastiques caractéristiques plus faibles. Et elles ont aussi des comportements rhéologiques similaires : leurs distributions de temps de relaxation sont identiques.

Les temps de relaxation plus courts pour les solutions de HASE50-16B les rend plus faciles à mettre en œuvre lors du procédé d'encapsulation. De plus l'apparition de phénomènes non-linéaires importants, fracturations, dans les solutions de HASE52-16/18L complique le procédé.

Références

[1] C. Chassenieux, T. Nicolai, L. Benyahia, *Curr. Op. Colloid Interf. Sci.* **2011**, 16, 18-26.

[2] A.A. Abdala, W. Wu, K. R. Olesen, R. D. Jenkins, A. E. Tonelli, S. A. Khan, *J. Rheol.* **2004**, 48, 979-994.

[3] E. Kumacheva, Y. Rharbi, M. A. Winnik , L. Guo, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Langmuir* **1997**, 13, 182-186.

[4] K. C. Tam, M. L. Farmer, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **1998**, 36, 2275-2290.

[5] K. C. Tam, W. K. Ng, R. D. Jenkins, *Polym. Int.* **2007**, 56, 569-575.

[6] V. Tirtaatmadja, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Macromolecules* **1997**, 30, 3271-3282.

[7] R. J. English, S. R. Raghavan, R. D. Jenkins, S. A. Khan, *J. Rheol.* **1999**, 43, 1175-1194.

[8] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2312-2321.

[9] A. A. Abdala, K. Olesen, S. A. Khan, *J. Rheol.* **2003**, 47, 497-510.

[10] K. C. Tam, W. K. Ng, R. D. Jenkins, *J. Appl. Polym. Sci*. **2004**, 94, 604-612.

[11] V. Tirtaatmadja, K. C. Tam, R . D. Jenkins, *Langmuir* **1999**, 15, 7537-7545.

[12] A. A. Abdala, A. E. Tonelli, S. A. Khan, *Macromolecules* **2003**, 36, 7833-7841.

[13] S. Mahammad, G. W. Roberts, S. A. Khan, *Soft Matter* **2007**, 3, 1185-1193.

[14] A. K. M. Lau, C. Tiu, T. Kealy, K. C. Tam, *Korea-Australia Rheol. J.* **2002**, 14, 1-9.

[15] Thèse de F. Monti, « Microrhéologie de suspensions colloïdales non ergodiques : relaxations locales, dynamiques lentes et vieillissement », Université Paris 6 Pierre et Marie Curie, **2010**.

[16] E. J. Regalado, J. Selb, F. Candau, *Macromolecules* **1999**, 32, 8580-8588.

[17] V. Tirtaatmadja, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Macromolecules* **1997**, 30, 3271-3282.

[18] K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik, D. R. Bassett, *Macromolecules* **1998**, 31, 4149-4159.

[19] T. Aubry, M. Moan, *J. Rheol.* **1994**, 38, 1681-1692.

[20] X. Guo, A. A. Abdala, B. L. May, S. F. Lincoln, S. A. Khan, R. K. Prud'homme, *Polymer* **2006**, 47, 2976-2983.

[21] K. D. Knudsen, R. A. Lauten, A.-L. Kjøniksen, B. Nyström, *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 721-733.

[22] B. Xu, A. Yekta, L. Li, Z. Masoumi, M. A. Winnik, *Colloid Surf. A : Physicochem. Eng. Aspect* **1996**, 112, 239-250.

[23] R. J. English, H. S. Gulati, R. D. Jenkins, S. A. Khan, *J. Rheol.* **1997**, 41, 427-444.

[24] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, D. Whittlestone, *J. Rheol.* **1993**, 37, 695-725.

[25] F. Tanaka, S. F. Edwards, *J. Non-New. Fl. Mech.* **1992**, 43, 247-271, 273-288, 289-309.

[26] K. C. Tam, M. L. Farmer, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.* **1998**, 36, 2275-2290.

[27] R. Varadaraj, H. Schaffer, J. Bock, P. Valint Jr., *Langmuir* **1990**, 6, 1372-1376.

[28] K. C. Tam, W. K. Ng, R. D. Jenkins, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 90, 604-612.

[29] R. Varadaraj, P. Valint, J. Bock, S. Zushma, N. Brons, *J. Coll. Interf. Sci.* **1991**, 144, 340-344.

[30] W. K. Ng, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *J. Rheol.* **2000**, 44, 137-147.

[31] J. R. Gladden, A. Belmonte, *Phys . Rev. Lett.* **2007**, 98, 224501.

[32] J. Sprakel, E. Spruijt, M. A. Cohen Stuart, N. A. M. Besseling, M. P. Lettinga, J. Van Der Gucht, *Soft Matter* **2008**, 4, 1696

[33] H. Tabuteau, S. Mora, G. Porte, M. Abkarian, C. Ligoure, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 155501.

PARTIE II

Emulsification et encapsulation

Dans le première partie de ce manuscrit nous avons étudié de manière détaillée le comportement des différents copolymères HASE en solution et aux interfaces. Il s'agit maintenant d'étudier leurs comportements au cours du processus d'encapsulation. Nous y consacrons la deuxième partie du manuscrit qui traite différentes problématiques : la morphologie des encapsulations, leur stabilité, leurs propriétés d'écoulement et la polyvalence du procédé. Afin de mieux comprendre les paramètres qui influencent ces différentes caractéristiques, nous comparons les encapsulations obtenues avec les quatre copolymères HASE à celles obtenues avec le tensioactif TA16B qui constitue le groupement associatif du copolymère HASE50-16B et celles obtenues avec le copolymère ASE51 dont la composition est proche des squelettes des HASE.

CHAPITRE 7

Le procédé

Dans ce chapitre nous allons détailler les différentes étapes du procédé de préparation des encapsulations. Nous décrirons ensuite la méthode utilisée pour caractériser qualitativement, la microscopie confocale, et quantitativement les dispersions obtenues. Et enfin nous montrerons la stabilité des dispersions préparées ainsi que la diversité des substances hydrophobes qui ont été encapsulées grâce à ce procédé.

I – Description du procédé

I.1 – Description schématique du procédé

Le procédé d'encapsulation mis au point se déroule en trois étapes. Il est illustré sur la figure 1 dans le cas d'un copolymère HASE.

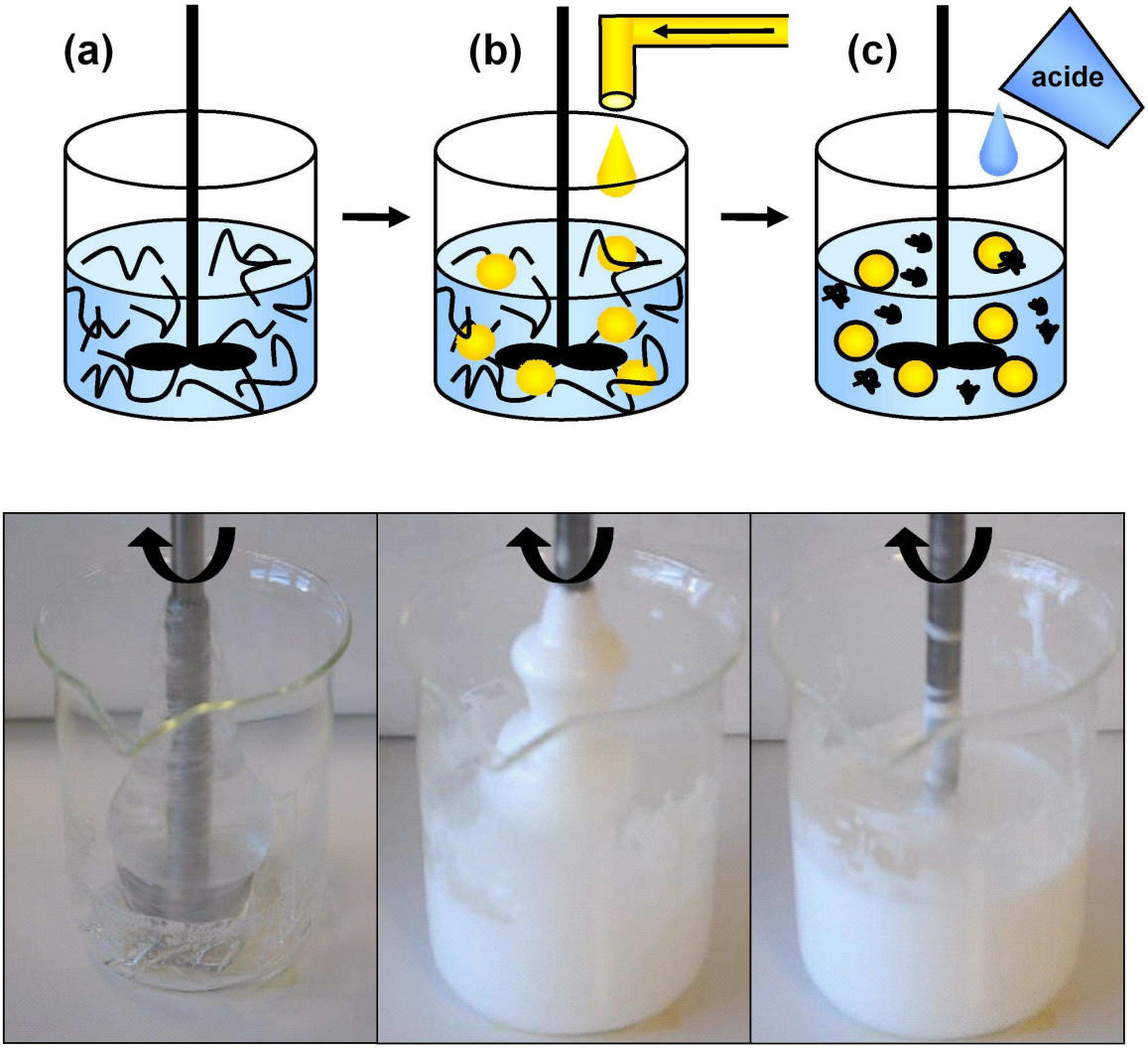


Figure 1 – Schéma de principe et photographies des trois étapes du procédé d'encapsulation utilisant un copolymère HASE comme émulsifiant : (a) solubilisation du copolymère dans la phase aqueuse, (b) émulsification et (c) encapsulation.

La première étape consiste à solubiliser le copolymère dans l'eau pour obtenir une phase continue. Le copolymère totalement neutralisé rend la phase aqueuse transparente et lui confère un comportement non-Newtonien. La photographie de la figure 1a nous montre ainsi que la solution remonte le long de l'axe de rotation du mixeur, ce qui indique la présence de l'effet Weissenberg dû à des forces normales importantes. Lors de la seconde étape, représentée sur la figure 1b, la substance hydrophobe à encapsuler est ajoutée à la solution de

copolymère maintenue sous agitation à l'aide d'un pousse-seringue. La dispersion ainsi obtenue, appelée émulsion, est opaque et a également un comportement fortement non-Newtonien. L'émulsion est blanchâtre, ce qui est révélateur d'un système bi-phasique. La dernière étape, appelée étape d'encapsulation, consiste à ajouter de l'acide à la dispersion pour diminuer le taux de charge des chaînes de copolymère et ainsi les faire précipiter aux interfaces et dans la phase aqueuse. Nous obtenons alors une dispersion blanchâtre et liquide (figure 1c).

I.2 – Solubilisation des émulsifiants en phase aqueuse

Pour commencer nous préparons une solution aqueuse d'émulsifiant qui sert de phase continue. Si l'émulsifiant est un tensioactif, nous le solubilisons directement dans l'eau Milli-Q sous agitation magnétique. Si l'émulsifiant est un copolymère ASE51 ou HASE, nous préparons les solutions aqueuses de la même façon que dans le chapitre 1. Nous mélangeons une quantité déterminée de solution mère de latex non-lavée avec de l'eau Milli-Q de manière à obtenir la concentration souhaitée et nous ajoutons de la soude 1 M afin de neutraliser totalement les fonctions acide carboxylique portées par les chaînes ($\alpha = 1$). Les solutions ainsi préparées sont laissées entre 12 et 24 h au repos avant d'être utilisées.

Pour mettre au point ce procédé, nous avons utilisé des copolymères issus de solutions mères non-lavées afin que les résultats soient transposables à l'échelle industrielle. Cela signifie que dans les solutions de copolymères totalement neutralisées, il reste des produits issus de la synthèse tels que des tensioactifs et des sels. Néanmoins ces solutions ont des comportements rhéologiques et des propriétés interfaciales proches des solutions préparées à partir de solutions mères dialysées étudiées dans la première partie du manuscrit. Les concentrations d'agrégation des copolymères sont plus faibles dans les solutions de copolymère non-lavées mais les valeurs de tensions interfaciales dans le domaine de concentration mis en œuvre, qui excède la CAC, sont identiques. Les grandes tendances rhéologiques sont similaires, seules les valeurs absolues des contraintes et des viscosités diffèrent.

I.3 – Emulsification

L'émulsification est l'étape où la substance hydrophobe à encapsuler est mise en dispersion dans la phase aqueuse. Parmi les différentes substances hydrophobes encapsulées, nous avons utilisé des huiles silicones (HS) de différentes viscosités :

- HS 20 mPa.s est une huile Rhodorsil 47V20 achetée chez VWR,

- HS 500 mPa.s est une huile Dow Croming DC200 achetée chez Fluka Analytical,
- HS 1000 mPa.s est une huile Rhodorsil 47V1000 achetée chez Isolants H.E. de France,
- HS 5000 mPa.s est une huile Rhodorsil 47V5000 achetée chez Isolants H.E. de France.

L'intérêt de ces huiles est de pouvoir faire varier la viscosité de la phase dispersée sans que sa nature chimique change. Les autres substances hydrophobes qui ont été mises en œuvre ont été fournies par la société Coatex, elles seront présentées dans la partie VI. La fraction massique d'huile la plus généralement utilisée est 40 % mais nous l'avons fait varier de 1 à 70 % dans certaines expériences.

Deux méthodes d'émulsification ont été utilisées : l'émulsification au mixeur et l'émulsification dans le rhéomètre.

La première méthode consiste à placer dans la solution d'émulsifiant une pâle de mixeur (Heidolph RZR1) et alors que ce dernier est en fonctionnement, d'ajouter au goutte à goutte, à l'aide d'un pousse-seringue (environ 10mL/h), la quantité de phase dispersée souhaitée. Si la phase dispersée est trop visqueuse pour être injectée au pousse-seringue, alors elle est ajoutée d'un seul bloc au démarrage. Cette méthode ne permet pas de contrôler le gradient de cisaillement appliqué et de contrôler précisément la température au cours de l'émulsification mais elle produit des quantités significatives d'émulsion, jusqu'à 200 mL.

La deuxième méthode commence par la préparation d'une pré-émulsion grossière. La phase dispersée est ajoutée entièrement à la phase continue et l'ensemble est manuellement mélangé à la spatule. Ensuite une fraction de cette pré-émulsion est placée dans le rhéomètre Physica MCR501 et cisaillée à un gradient de cisaillement imposé durant un temps déterminé. La géométrie utilisée change suivant la viscosité de la pré-émulsion. Une géométrie double Couette (entrefer interne : 0,415 mm, entrefer externe : 0,464 mm, hauteur : 40 mm) est choisie pour émulsifier les pré-émulsions les moins visqueuses telles que les émulsions préparées avec les tensioactifs TA16B ou les copolymères non-associatifs ASE51, les pré-émulsions les plus visqueuses sont cisaillées dans une géométrie cône-plan (diamètre : 50 mm, angle : 2 °, troncature : 50 µm), notamment les émulsions préparées avec les copolymères associatifs HASE. Un système de régulation thermique Peltier permet de maintenir les émulsions à 20 °C. A la fin de l'émulsification, la partie supérieure de la géométrie est retirée afin de récupérer l'échantillon. Nous nous sommes assurés que cette étape ne modifiait pas la morphologie de l'émulsion en appliquant plusieurs vitesses de retrait de la géométrie. Cette méthode limite la production d'émulsion à moins de 4 mL avec la

géométrie Couette et à moins de 1 mL avec la géométrie cône-plan mais elle permet de contrôler précisément les cisaillements appliqués, la température et d'effectuer des études morphologiques par microscopie.

A l'issue de cette étape nous appelons les dispersions obtenues des émulsions, dont la nomenclature est précisée sur la figure 2.

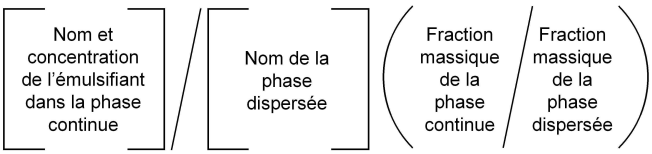


Figure 2 – Nomenclature des émulsions.

I.4 – Encapsulation

Les émulsions obtenues au mixeur peuvent être acidifiées par ajout lent d'une quantité donnée de solution d'acide, H_3PO_4 0,04 g/g ou CH_3COOH 1 M, sous agitation continue. Quand l'acide est entièrement ajouté, la dispersion est maintenue sous agitation pendant 15 min de manière à ce qu'elle devienne homogène.

Pendant l'acidification le taux de charge du polymère ASE ou HASE diminue et il devient insoluble (chapitre 3 et 4). Le polymère précipité est adsorbé à l'interface eau-huile et forme une couronne insoluble. Ceci justifie le terme d'encapsulation qui est utilisé pour désigner cette étape. Notons qu'il s'agit ici de coacervation simple[1]. Il existe un excès important de polymère précipité en solution de sorte que nous obtenons une dispersion de gouttelettes d'huile dans une phase continue contenant du polymère précipité.

Pour caractériser l'état des copolymères dans les encapsulations, le taux d'acidification β est déterminé par les formules :

$$\beta = [CH_3COO^-]/[AMA] \qquad (1)$$

$$\beta = ([H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}])/[AMA]. \qquad (2)$$

La détermination des concentrations des espèces CH_3COO^- ou $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} nécessite de connaitre la quantité d'acide ajoutée, le pH de la dispersion ainsi que les constantes d'équilibre des différentes dissociations des acides, les pK_a, puisque les acides utilisés sont des acides faibles.

La nomenclature appliquée pour les émulsions (figure 2) est la même pour les dispersions encapsulées, nous préciserons simplement en utilisant les termes « émulsion » ou « encapsulation ».

I.5 - Lavage des encapsulations

Les émulsions acidifiées peuvent être lavées de l'excès de polymère précipité dans la phase continue par plusieurs étapes de centrifugation. Une quantité d'émulsion est diluée dans de l'eau Milli-Q à 50% environ et l'ensemble est centrifugé une heure à 5000 tr/min dans une centrifugeuse Sorvall Super T21 rotor SL-50T. Ensuite le sous-nageant est aspiré à l'aide d'une seringue afin d'être retiré tandis le sur-nageant, qui contient les gouttelettes d'huile silicone, est dilué dans de l'eau Milli-Q. Cette opération est répétée deux fois. Un schéma de principe est proposé sur la figure 3.

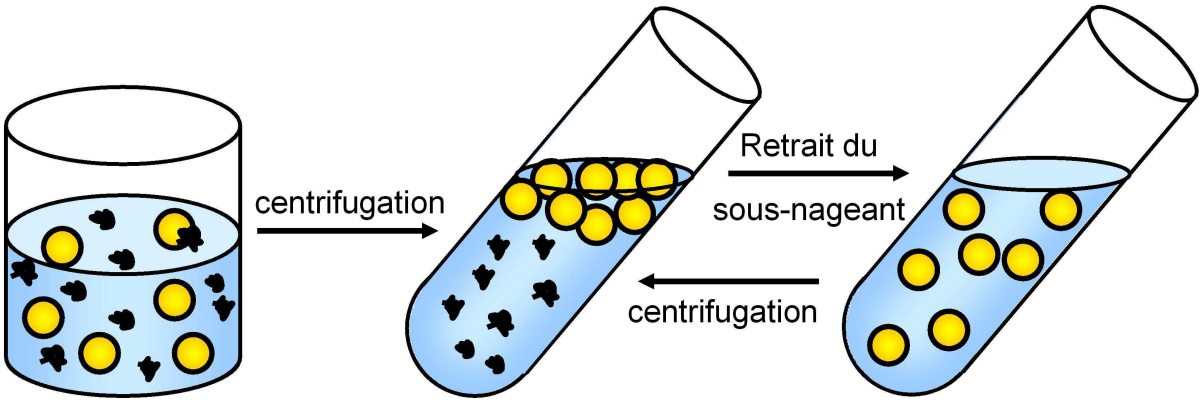


Figure 3 – Schéma de principe du lavage d'une encapsulation à l'aide de la centrifugation.

Cette technique de lavage permet de retirer une grande partie de l'excès de polymère qui se trouve dans la phase continue.

II – Observations microscopiques des émulsions et des encapsulations

II.1 - La microscopie confocale

L'observation des différentes émulsions et encapsulations a été faite par microscopie confocale. L'avantage de cette technique par rapport à la microscopie optique classique est de produire des images de faible profondeur de champ[2] qui peuvent être utilisées pour des reconstructions tridimensionnelles.

Nous montrons un exemple de ce type de reconstruction tridimensionnelle sur la figure 4 pour le cas d'une encapsulation lavée préparée avec le copolymère HASE50-16B. Pour faire cette reconstruction, les images ont été traitées par le logiciel Amira ResolveRT 4. Nous identifions clairement la forme et la répartition de l'interface des gouttes. Cependant ce type de traitement d'image est assez long et exigeant en puissance de calcul et sous la forme actuelle il ne permet pas de quantifier les diamètres des particules. Dans la suite nous allons donc utiliser les images bidimensionnelles directement.

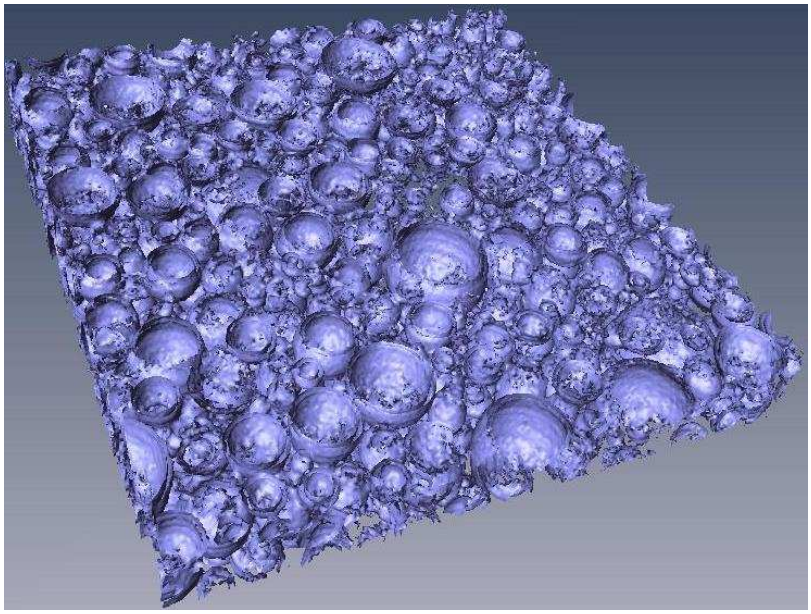


Figure 4 – Reconstruction tridimensionnelle d'une encapsulation lavée [HASE50-16B 0,033 g/g avec glycérol 0,5 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) (Rouge du Nil, 543 nm).

Le microscope confocale utilisé est un Zeiss LSM510. Nous avons utilisé principalement deux objectifs : un objectif Zeiss Plan-Neofluar (grossissement : 63X, ouverture numérique : ON_{obj} = 1,4) et un objectif Zeiss Plan-Neochromat (grossissement : 40X, ouverture numérique : ON_{obj} = 1,3). Ces deux objectifs sont à immersion dans l'huile. Le microscope est équipé de deux lasers qui génèrent des faisceaux monochromatiques de différentes longueurs d'onde λ_0 : un laser Argon multi-raies (458, 477, 488 et 514 nm) et un laser Hélium-Néon (543 nm).

La résolution dans le plan focal, c'est-à-dire en *xy*, correspond à la tâche de diffraction du faisceau incident : $d_{xy} = 0{,}61\lambda_0 / ON_{obj}$; elle est d'environ 200 nm. Et la profondeur de champ, c'est-à-dire la résolution suivant l'axe *z* perpendiculaire au plan focal, est : $d_z = 2n\lambda_0 / ON_{obj}^2$ avec *n* l'indice optique de l'échantillon ; elle est d'environ 600 nm.

Les observations ont été effectuées en ajoutant deux fluorochromes :

- La Rhodamine B. C'est une sonde hydrophile chargée positivement. Elle est achetée chez Sigma-Aldrich sous forme de poudre. Elle est solubilisée dans de l'eau Milli-Q à une concentration de 10 mM. Cette solution mère est ensuite filtrée grâce à une membrane inorganique Anotop 25 0,02µm. Nous ajoutons 14 µL de solution mère de Rhodamine B par gramme d'émulsion ou d'encapsulation à observer, ce qui correspond à une concentration de Rhodamine B d'environ 10^{-4} M. Lorsque nous

observons des émulsions contenant de la Rhodamine B, nous éclairons l'échantillon avec le faisceau laser de 514 nm et nous sélectionnons la fluorescence de la sonde en laissant passer les longueurs d'onde supérieures à 530 nm.

- Le Rouge du Nil. C'est une sonde neutre comportant des groupements aromatiques dotée de propriétés de solvatochromisme comme nous l'avons vu dans les chapitres 2 et 3. Elle est fournie par Sigma-Aldrich sous forme de poudre. Une solution mère est préparée dans l'éthanol à 0,1 mM. Nous ajoutons 20 µL de solution mère de Rouge du Nil par gramme d'émulsion ou d'encapsulation à observer, ce qui correspond à une concentration en Rouge du Nil de 2.10^{-6} M. La fluorescence du Rouge du Nil est très faible dans l'eau mais importante dans les milieux hydrophobes, comme l'huile silicone ou les solutions de copolymère ASE ou HASE agrégé. Nous avons excité les dispersions contenant du Rouge du Nil avec deux longueurs d'onde au choix, 477 ou 543 nm, et nous filtrons la fluorescence de la sonde de manière à laisser passer les longueurs d'onde supérieures respectivement à 505 et 560 nm. Ce protocole exploite les propriétés de solvatochromisme du Rouge du Nil et nous a permis de déduire des informations importantes sur la structure des émulsions et des encapsulations comme nous le verrons dans le paragraphe II.3.

II.2 - Marquage avec la Rhodamine B

Avec la microscopie confocale nous pouvons observer le passage d'une émulsion à une dispersion encapsulée qui s'effectue au cours de l'acidification. Les images obtenues sont présentées sur la figure 5.

Quel que soit le degré d'acidification de l'émulsion, les images sont très contrastées et la Rhodamine B est majoritairement détectée dans la phase aqueuse, ce qui est cohérent puisque la sonde porte une charge positive et est peu soluble dans l'huile. Sur l'image correspondant à l'émulsion (figure 5a), la Rhodamine B fluoresce intensément aux interfaces des gouttes d'huile silicone et très peu dans la phase continue. En revanche sur l'image correspondant à l'encapsulation (figure 5d), la Rhodamine B fluorescence uniformément dans toute la phase continue. Nous constatons que cette transition est progressive au cours de l'acidification.

Sur la figure 6 nous comparons les observations d'une encapsulation issue directement de l'étape d'acidification à la même encapsulation après l'étape de lavage par centrifugation.

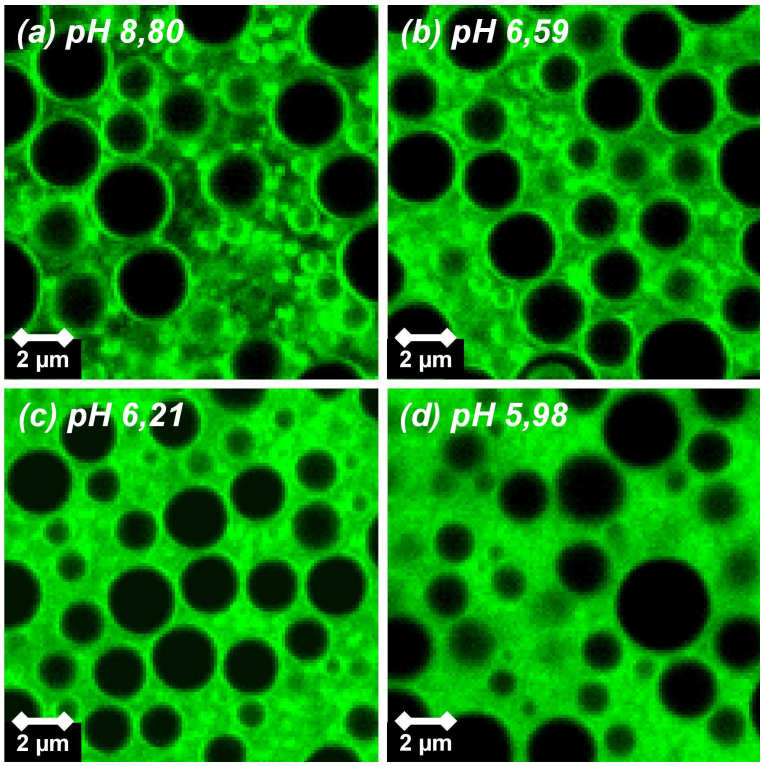


Figure 5 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) de l'étape d'acidification d'une dispersion [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40).

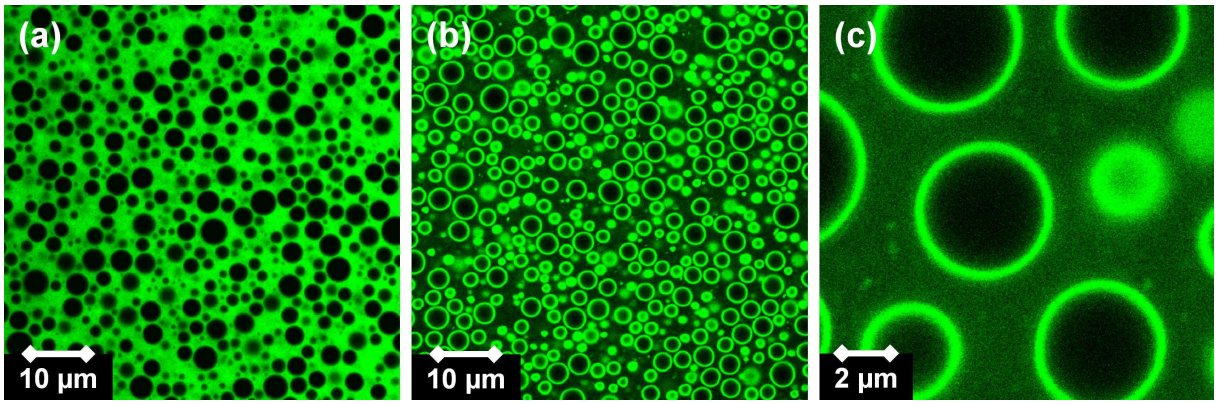


Figure 6 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) d'une encapsulation [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) : (a) avant et (b) et (c) après lavage par centrifugation.

La figure 6a montre que la phase continue constituée d'eau et de copolymère partiellement précipité fluoresce uniformément comme nous venons de la décrire. Après lavage, les observations montrent que la fluorescence de la phase continue est négligeable mais que l'interface présente une intensité de fluorescence considérable (figures 6b et 6c).

Le marquage plus intense des interfaces pour l'émulsion ne peut pas être simplement interprété comme la présence de copolymère à la surface des gouttes car la Rhodamine B peut être considérée elle-même comme une molécule amphiphile qui a tendance à se localiser

fortement aux interfaces eau-huile. La diminution du pH lors de l'acidification entraine une transition de conformation des chaînes de copolymère aux interfaces et dans la phase continue (chapitre 3). Ces agrégats de copolymère dans la phase continue de l'encapsulation sont autant de domaines hydrophobes à la surface desquels la Rhodamine B, molécule amphiphile, peut se localiser. Cela explique le marquage intense et uniforme de la phase continue. Lorsque l'encapsulation est lavée, l'excès de polymère est retiré, et la sonde fluorescente se localise alors de préférence aux interfaces des gouttes mais aussi dans la phase continue légèrement marquée.

II.3 - Marquage avec le Rouge du Nil

Comme cela a été fait avec la Rhodamine B nous avons observé une dispersion au cours de son acidification en appliquant deux longueurs d'onde d'excitation. Les images obtenues sont présentées sur la figure 7.

Lorsque les dispersions sont excitées avec la longueur d'onde 477 nm, le Rouge du Nil fluorescence majoritairement dans l'huile silicone et la phase continue n'est pas marquée.

Lorsque la longueur d'onde d'excitation est 543 nm, la fluorescence du Rouge du Nil est plus importante dans la phase aqueuse et les gouttes d'huile ne sont pas marquées. Lorsque le pH est élevé (figure 7a'), la fluorescence aux interfaces est la plus intense. Puis quand le degré d'acidification augmente la phase continue est de plus en plus lumineuse jusqu'à ce qu'elle devienne uniformément marquée (figure 7d').

Afin de comprendre ces observations, nous avons mesuré les spectres de fluorescence du Rouge du Nil dans l'huile silicone et dans des solutions de copolymère de différents degrés d'acidification en utilisant les longueurs d'onde d'excitation 477 et 543 nm. Ces spectres sont présentés sur la figure 8.

Lorsque les solutions contenant du Rouge du Nil sont excitées à 477 nm, nous constatons que les fluorochromes dans l'huile silicone fluorescent beaucoup plus intensément que ceux dans les différentes solutions de copolymère HASE50-16B, quel que soit le degré d'acidification. Ceci explique pourquoi sur les images de microscopie confocale des dispersions excitées à 477 nm, nous observons la fluorescence du Rouge du Nil dans les gouttes d'huile silicone uniquement.

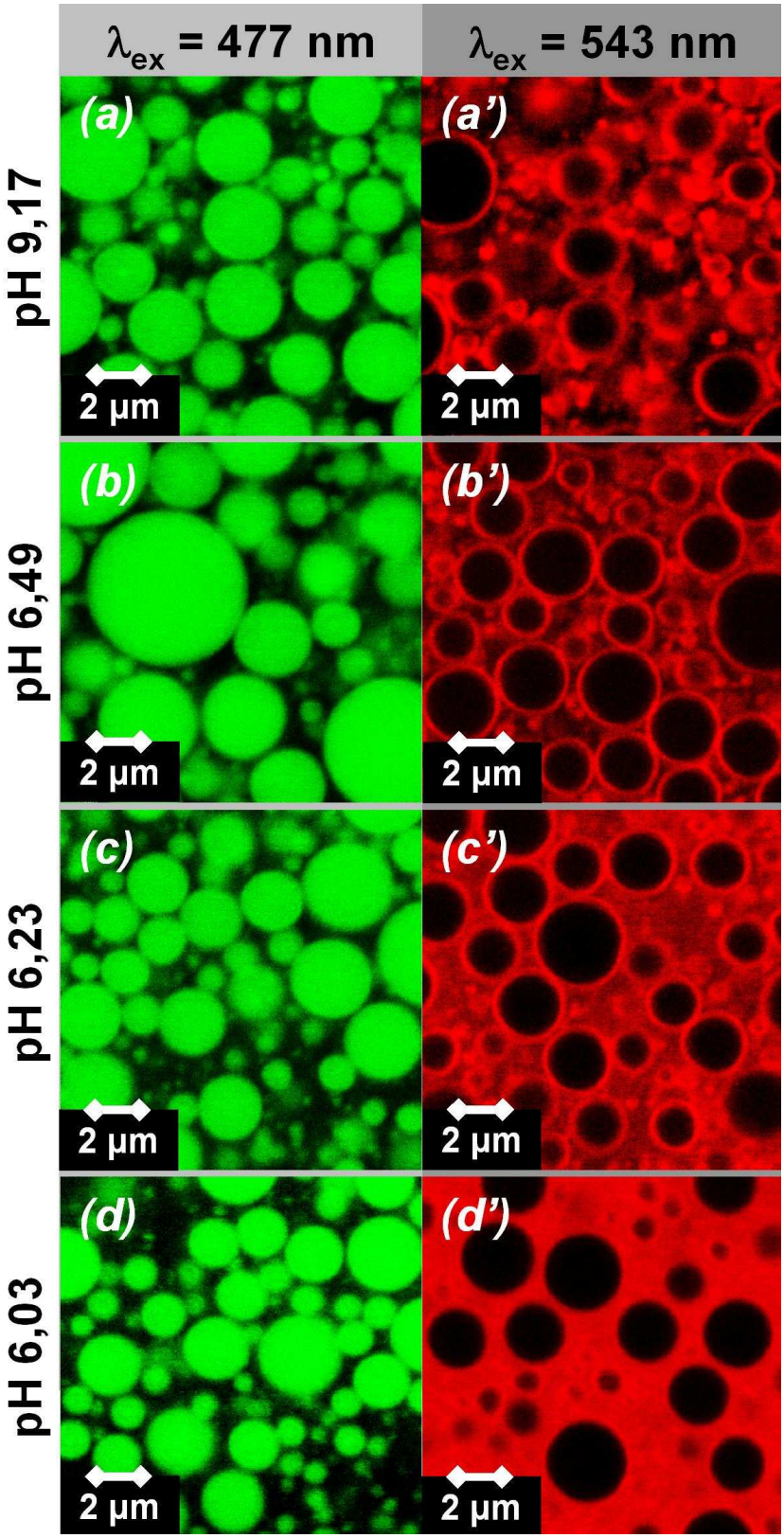


Figure 7 – Images de microscopie confocale (Rouge du Nil) lors de l'étape d'acidification d'une dispersion [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40).

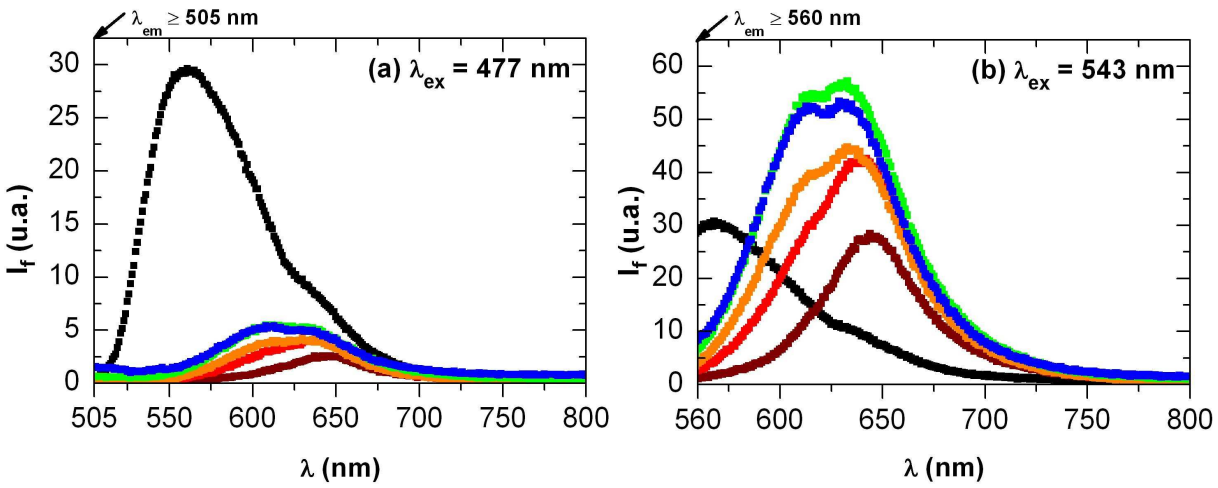


Figure 8 – Spectres de fluorescence du Rouge du Nil excité à (a) 477 nm et (b) 543 nm dans (■) de l'huile silicone 500 mPa.s et dans des solutions de HASE50-16B de concentration 0,02 g/g à différents pH : (■) 8,21, (■) 6,68, (■) 6,18, (■) 5,89 et (■) 5,58.

En revanche si la longueur d'onde d'excitation est 543 nm, l'intensité de fluorescence du Rouge du Nil est significative dans les solutions de polymère et de faible intensité dans l'huile silicone. Plus les solutions de polymère ont un degré d'acidification élevé, plus le Rouge du Nil fluorescence intensément. Nous avons vu dans le chapitre 3 que ceci est lié à l'agrégation des chaînes qui augmente quand leur taux de charge diminue. Ceci explique que sur l'image de microscopie confocale de l'émulsion excitée à 543 nm nous observons la fluorescence du Rouge du Nil à l'interface principalement (figure 7a'). A ce degré d'acidification, dans la phase aqueuse comme dans l'huile de silicone, les sondes fluorescent peu et le caractère amphiphile de la sonde favorise sa localisation à la surface des gouttes. En revanche sur l'image de microscopie de l'encapsulation excitée à 543 nm nous observons que la phase continue est uniformément marquée (figure 7d'). Les agrégats hydrophobes de copolymère qui s'y trouvent favorisent la fluorescence du Rouge du Nil. Quand le degré d'acidification augmente, la proportion de domaines hydrophobes augmente et la fluorescence du Rouge du Nil augmente.

Nous avons observé une encapsulation dont l'excès de polymère dans la phase aqueuse a été lavé par centrifugation. Les images obtenues sont présentées sur la figure 9.

Sur la figure 9a, le Rouge du Nil excité à 477 nm fluoresce intensément à l'intérieur des gouttes d'huile comme dans les émulsions ou les encapsulations. Sur la figure 9b, le Rouge du Nil excité à 543 nm fluoresce intensément aux interfaces des gouttes d'huile silicone, légèrement dans les gouttes d'huile et très peu dans la phase continue, l'eau. Cela confirme que le marquage intense de la phase continue qui est observé pour l'encapsulation non-lavée, figure 7d', est corrélé à la présence de copolymère agrégé dans la phase aqueuse.

Nous savons que le Rouge du Nil ne fluoresce pratiquement pas dans l'eau. Le lavage de l'excès permet alors de voir la fluorescence modérée des molécules de Rouge du Nil dans les gouttes d'huile silicone.

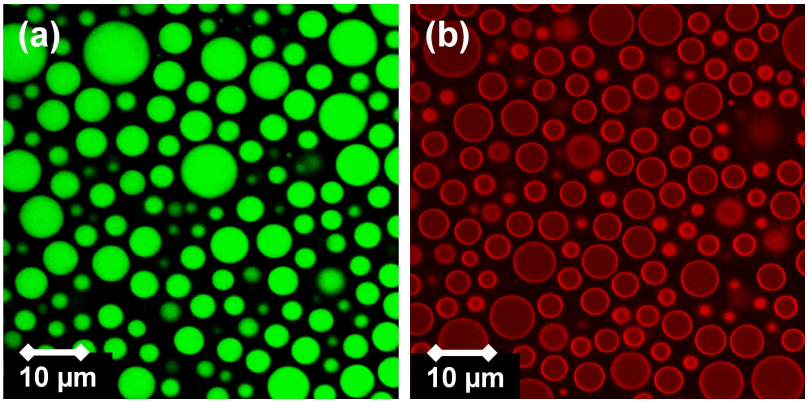


Figure 9 – Images de microscopie confocale (Rouge du Nil) d'une encapsulation lavée [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40). La longueur d'onde d'excitation est (a) 477 nm et (b) 543 m.

Pour vérifier le caractère amphiphile du Rouge du Nil, nous avons observé par microscopie confocale une interface eau-huile silicone sans émulsifiant. Les images sont présentées sur la figure 10. Nous observons que l'interface, libre de tout émulsifiant, est préférentiellement marquée.

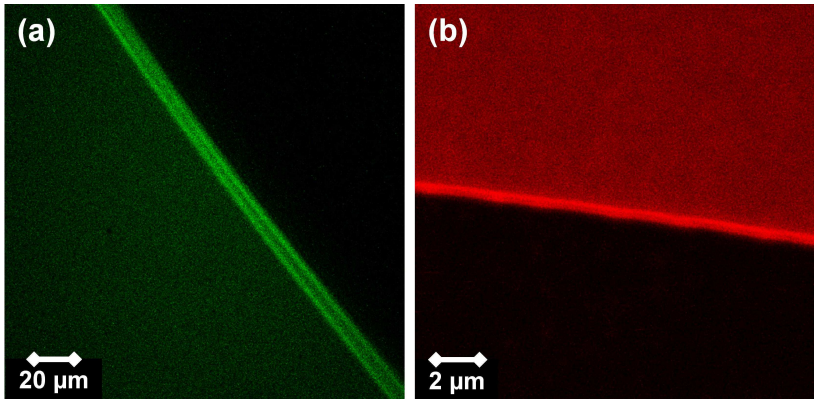


Figure 10 - Images de microscopie confocale (Rouge du Nil) d'une interface eau-huile silicone. La longueur d'onde d'excitation est (a) 477 nm et (b) 543 nm.

II.4 – Structure des émulsions et des encapsulations

Les observations des émulsions et des encapsulations que nous venons de présenter nous permettent de proposer une représentation schématique de la structure des émulsions et

des dispersions encapsulées lors des différentes étapes du procédé utilisant un copolymère HASE (figure 11).

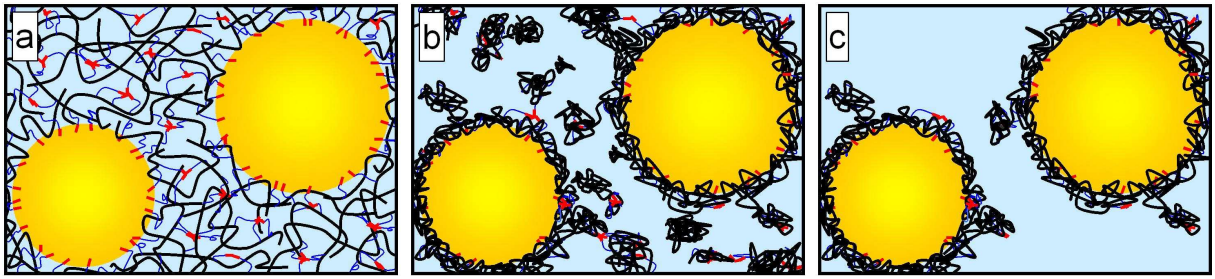


Figure 11 – Schémas de principe (a) d'une émulsion, (b) d'une encapsulation et (c) d'une encapsulation lavée.

Les émulsions sont constituées de gouttelettes de phase dispersée suspendue dans un réseau de copolymère HASE constitué probablement de deux types de jonctions physiques : les associations inters-chaînes entre macromonomères associatifs et les gouttelettes elles-mêmes à l'interface desquelles les groupements hydrophobes des macromonomères s'adsorbent (figure 11a). Lors de l'acidification ce réseau de copolymère disparait et les chaînes de HASE se replient sur elles-mêmes pour former des agrégats multi-chaînes localisés dans la phase continue et à la surface des gouttelettes (figure 11b). En changeant un paramètre physico-chimique, ici le pH, nous diminuons la solubilité des chaînes de copolymères dans la phase aqueuse afin qu'elles précipitent aux interfaces pour stabiliser les gouttelettes. Le lavage des encapsulations permet de retirer l'excès de copolymère précipité dans la phase continue (figure 11c).

III – Granulométrie

Les observations de microscopie confocale que nous venons de décrire qualitativement peuvent être analysées quantitativement. Nous utilisons pour cela principalement les images réalisées avec la Rhodamine B comme marqueur car ce sont elles qui présentent un meilleur contraste.

III .1 – Granulométrie par analyse d'images

Pour chaque dispersion, nous avons enregistré un nombre suffisant d'images de manière à visualiser une centaine de particules au moins. Ces images ont été prises à divers endroits sur la lame et le plus loin possible de la lamelle afin de s'affranchir des effets qu'elle pourrait engendrer. Ensuite nous avons binarisé chacune de ces images grâce au logiciel

Image J en utilisant la fonction « Adjust Threshold ». Puis avec ce même logiciel nous avons déterminé les aires des particules de chaque image à l'aide de la fonction « Analyze Particles » en fixant une circularité minimale ($circularité = 4\pi \times aire / \sqrt{périmètre}$) de l'ordre de 0,5, en excluant les particules coupées par un bord de l'image et en choisissant la taille minimale des particules à considérer. Cette taille de coupure est la plus grande des deux valeurs suivantes : la résolution *xy*, c'est-à-dire environ 200 nm, ou la taille de deux pixels, sachant que chaque image contient 512×512 pixels. Cette analyse, dont un exemple est donné sur la figure 12, nous permet d'obtenir la distribution des diamètres des particules.

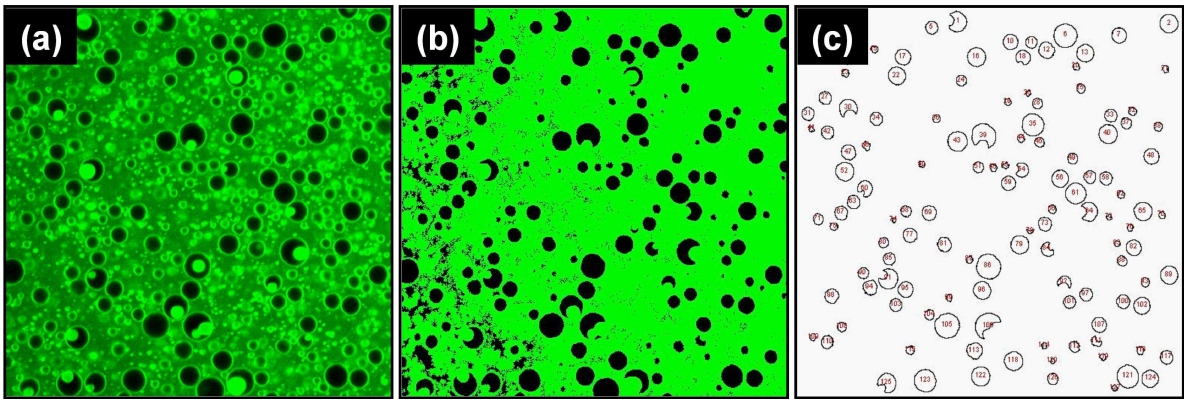


Figure 12 – Les différentes étapes nécessaires pour obtenir la distribution bidimensionnelle des diamètres des particules : (a) image obtenue par microscopie confocale (Rhodamine B), (b) la même image binarisée et (c) cette même image après identification des particules par le logiciel.

Cette distribution est de nature bidimensionnelle, puisqu'une image correspond à une tranche dans l'échantillon dont l'épaisseur est la profondeur de champ, environ 600 nm, et qui ne passe pas systématiquement par le centre des particules. Ainsi certains diamètres observés sont des diamètres réels tandis que d'autres sont des diamètres apparents inférieurs aux diamètres réels des particules. Pour corriger ces effets de coupe, Corté *et al*[3] ont utilisé la méthode de Saltykov qui, à partir d'une distribution de tailles d'objets observés à deux dimensions, permet d'avoir une estimation de la distribution correspondante en volume, c'est-à-dire à trois dimensions. Un programme utilisant Matlab[3] nous a permis de mettre en œuvre cette méthode. Pour chaque échantillon observé, les distributions bidimensionnelles traitées s'étalent de 0 au diamètre de la plus grosse particule détectée sur les images de microscopie et contiennent 15 classes. Un exemple de distribution obtenue est proposé sur la figure 13.

Grâce aux distributions tridimensionnelles obtenues, nous avons calculé le diamètre moyen en nombre et le diamètre moyen en volume des particules, ainsi que l'écart type de la distribution respectivement :

$$D_n = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i}, \tag{3}$$

$$D_v = \frac{\sum_i n_i D_i^4}{\sum_i n_i D_i^3}, \tag{4}$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{n_{tot} - 1} \sum_i n_i \left(D_i - D_n\right)^2} . \tag{5}$$

où n_i est le nombre de particules dans la classe de centre D_i et n_{tot} est le nombre de particules total de la distribution. L'erreur sur la détermination de D_v est estimée de l'ordre de grandeur de deux fois l'écart type $\pm\Delta$.

Dans la suite nous caractériserons essentiellement les distributions par le diamètre moyen en volume D_v, qui permet de prendre en compte l'importance statistique des plus grosses particules des dispersions.

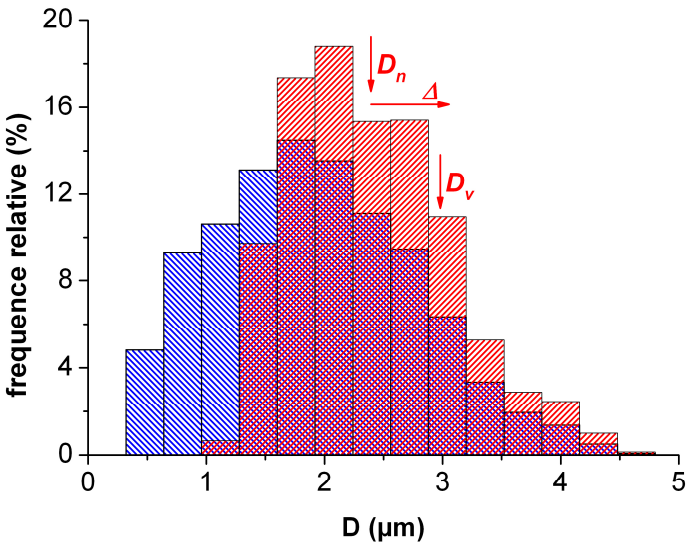


Figure 13 – Distributions des diamètres des particules (■) bidimensionnelle et (■) tridimensionnelle. Les flèches indiquent les diamètres moyens en nombre D_n et en volume D_v de la distribution tridimensionnelle ainsi que l'écart-type Δ.

Dans certains cas nous avons observé que la méthode de Saltykov ne détecte pas correctement la présence des petites particules. Ceci se traduit par un nombre négatif de

particules dans les classes correspondant aux petits diamètres de la distribution tridimensionnelle. Ce phénomène a déjà été observé[4]. Son origine pourrait être la taille de coupure imposée lors de la détection des particules sur les images de microscopie confocale faites avec Image J (résolution *xy* en microscopie confocale ou taille des pixels). Ces valeurs négatives ont été considérées comme égales à zéro dans notre traitement. Cette correction n'a pas d'influence significative sur le diamètre moyen en volume D_v obtenu.

III.2 – Granulométrie des émulsions et des encapsulations

Sur les figures 5 et 7, nous observons qualitativement que les particules de phase dispersée ne changent pas de diamètre lors de l'étape d'encapsulation. Nous l'avons vérifié quantitativement grâce à l'analyse d'images de microscopie confocale d'échantillons prélevés au cours de l'acidification à l'acide acétique. Les diamètres moyens de l'émulsion préparée puis acidifiée au mixeur ainsi que le pH correspondant sont présentés sur la figure 14.

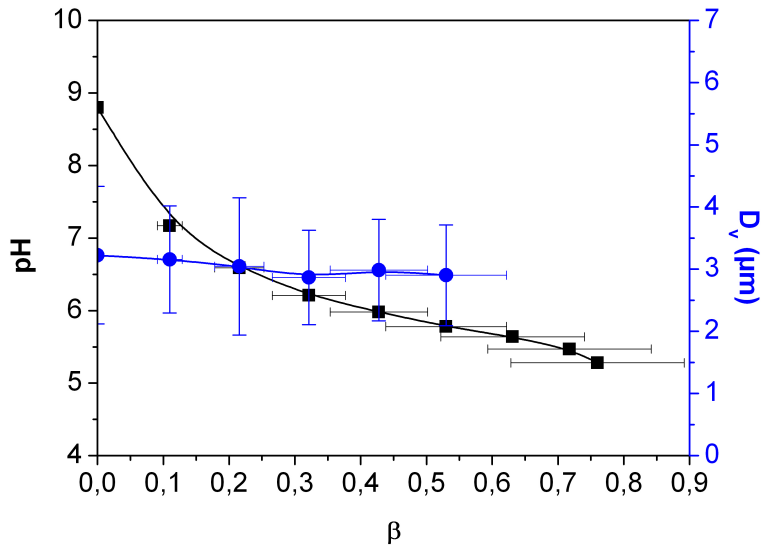


Figure 14 – pH et diamètres moyens de la dispersion [HASE50-16B 0,033 g/g] /[HS 500 mPa.s] (60/40) en fonction de son degré d'acidification β.

Les diamètres moyens ne changent pas, aux précisions de mesure, lors de l'encapsulation alors que le pH diminue de 9 à 5,5. Nous n'avons pas pu déterminer les diamètres moyens lorsque le degré d'acidification dépasse 0,53 car l'encapsulation devient alors inhomogène, des agrégats macroscopiques se forment comme il est possible de le voir sur les photographies de la figure 15.

Si le diamètre des particules ne change pas lors de l'étape d'encapsulation, c'est que la morphologie de la dispersion est fixée lors de l'étape d'émulsification. Nous consacrons le

chapitre 8 à proposer une description de l'émulsification en phase viscoélastique qui fournira des outils prédictifs dans les applications.

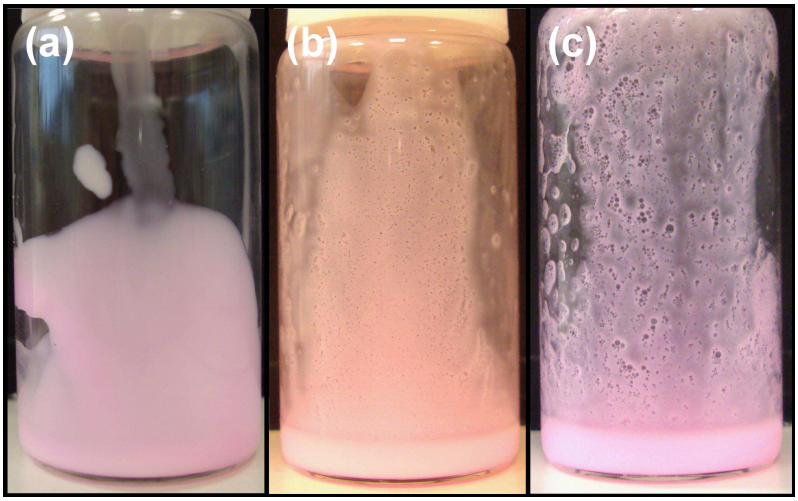


Figure 15 – Photographies de la dispersion [HASE50-16B 0,033 g/g] /[HS 500 mPa.s] (60/40) à différents degrés d'acidification : (a) β = 0,53, (b) β = 0,63 et (c) β = 0,76. La couleur rose des dispersions est due à la Rhodamine B.

IV – Contrôle de la rhéologie du produit final

IV.1 – Contrôle par le degré d'acidification

Durant l'étape d'encapsulation les diamètres des particules de phase dispersée ne changent pas mais les propriétés d'écoulement varient fortement. Les photographies de la figure 1 le montre très bien. A la fin de l'étape d'émulsification, l'émulsion est viscoélastique, c'est à dire qu'elle est rhéofluidifiante et présente des forces normales importantes (figure 1b). En revanche à la fin de l'étape d'encapsulation, quand le degré d'acidification est proche de 0,55, alors l'encapsulation se comporte comme un liquide visqueux.

Afin de caractériser l'effet de l'ajout d'acide sur les propriétés d'écoulement des dispersions, nous avons mesuré les variations de la viscosité et de la première différence des contraintes normales en fonction du gradient de cisaillement, respectivement $\eta(\dot{\gamma})$ et $N_1(\dot{\gamma})$, au cours de l'acidification d'une émulsion. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 16.

Les courbes $\eta(\dot{\gamma})$ et $N_1(\dot{\gamma})$ présentent des hystérésis. Les deux grandeurs n'ont pas la même valeur suivant que nous appliquons des paliers de gradients de cisaillement croissants ou décroissants. Dans le premier cas les valeurs sont plus élevées que dans le second. Ce comportement est cependant de faible amplitude.

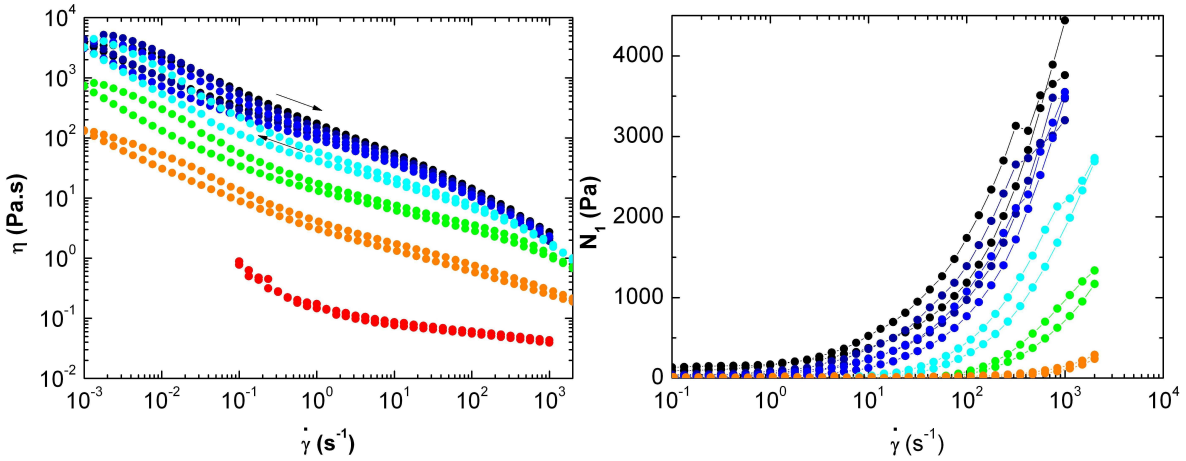


Figure 16 – (A gauche) Courbes d'écoulement et (à droite) premières différences des contraintes normales en fonction du gradient de cisaillement d'une dispersion [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) à différents degrés d'acidification β : (●) 0, (●) 0,11, (●) 0,22, (●) 0,32, (●) 0,43, (●) 0,53 et (●) 0,63. Les flèches indiquent le sens de variation des gradients de cisaillement appliqués.

Quand le degré d'acidification augmente de 0 à 0,22, les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ et les valeurs de la première différence des contraintes normales en fonction du gradient de cisaillement $N_1(\dot{\gamma})$ sont pratiquement identiques quel que soit le degré d'acidification. En revanche quand β augmente de 0,22 à 0,53, la viscosité diminue de deux décades et la première différence des contraintes normales devient quasiment nulle. Quand le degré d'acidification est de 0,63, la viscosité chute fortement, cela correspond au cas d'une encapsulation trop acidifiée contenant des agrégats macroscopiques.

IV.2 – Contrôle par la force ionique

Les propriétés d'écoulement des encapsulations peuvent aussi être contrôlées par l'ajout de sel comme le montrent les courbes d'écoulement d'une encapsulation sans sel et avec 1,5 M de chlorure de sodium présentées sur la figure 17.

Le comportement passe de rhéofluidifiant à quasiment Newtonien quand du sel est ajouté. De façon remarquable, l'augmentation importante de la force ionique ne modifie pas les diamètres et les distributions des diamètres des particules, comme nous le montrent les images de la figure 18, mais modifie seulement les propriétés d'écoulement des dispersions.

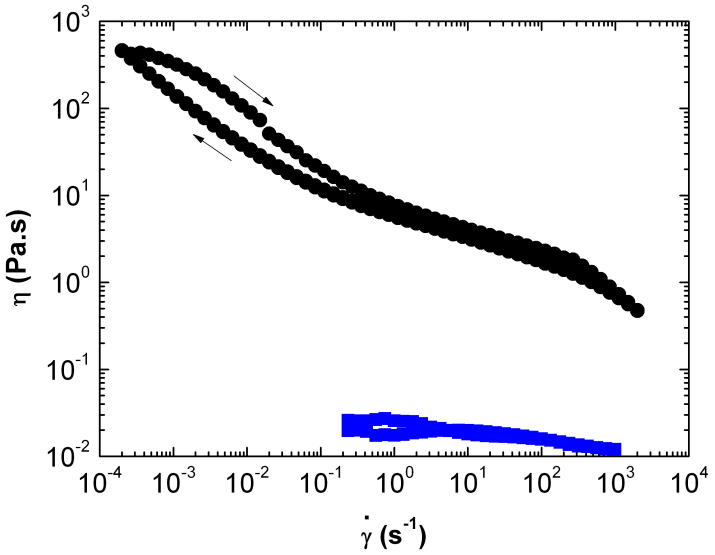


Figure 17 – Courbes d'écoulements d'une encapsulation [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 1000 mPa.s] (60/40) : (●) sans sel et (■) avec 1,5 M de NaCl. Les flèches indiquent le sens de variation des gradients de cisaillement appliqués.

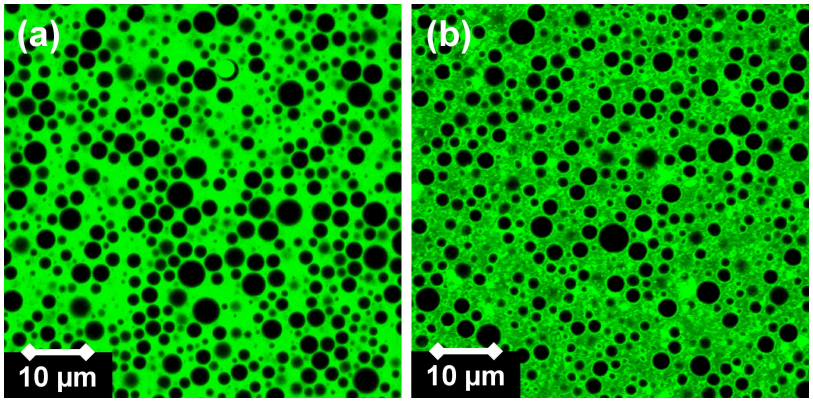


Figure 18 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) d'une encapsulation [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 1000 mPa.s] (60/40) : (a) sans sel et (b) avec 1,5 M de NaCl.

IV.3 - Conclusion

Ces résultats montrent qu'il est possible de contrôler et de moduler les propriétés rhéologiques de la dispersion finale en tirant partie de l'excès de copolymère présent dans la phase continue sans avoir besoin d'ajouter un additif à la formulation. L'adaptation des propriétés d'écoulement au cahier des charges de la formule peut se faire en modifiant le pH des dispersions et/ou la force ionique.

V – Stabilité

V.1 – Stabilité des émulsions

Les émulsions préparées par ce procédé sont très stables. Nous avons pu le constater en faisant des observations de microscopie confocale d'une même émulsion à six mois d'intervalle. Les images sont données sur la figure 19.

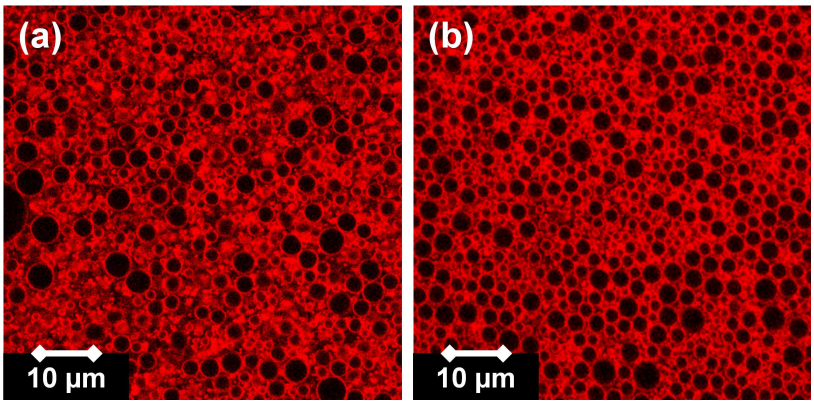


Figure 19 – Images de microscopie confocale (Rouge du Nil, 543 nm) d'une émulsion de [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) : (a) juste après sa fabrication et (b) après 6 mois de stockage à température ambiante.

Les gouttes d'huiles n'ont pas changé significativement de taille en six mois et l'aspect de l'émulsion est identique.

V.2 – Stabilité des encapsulations

Des observations de microscopie confocale d'une encapsulation après sa préparation puis six mois plus tard ont été réalisées. Les images sont données sur la figure 20.

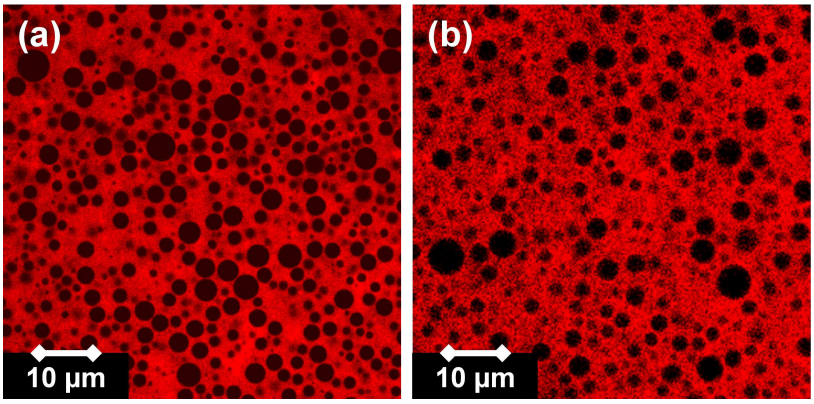


Figure 20 – Images de microscopie confocale (Rouge du Nil, 543 nm) d'une encapsulation de [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) : (a) juste après sa fabrication et (b) après 6 mois de stockage à température ambiante.

L'encapsulation est parfaitement stable : les gouttes d'huiles sont de tailles semblables et l'aspect de l'encapsulation n'a pas changé.

Les encapsulations très liquides peuvent avoir tendance à crémer puisque leurs viscosités sont faibles et puisque la densité de l'huile silicone est plus faible que celle de l'eau. Cependant les diamètres des particules ne changent pas au cours du temps et il suffit d'agiter l'encapsulation pour qu'elle redevienne parfaitement homogène.

Les encapsulations sont aussi capables de résister à des cisaillements élevés. Des observations microscopiques ont été faites d'une encapsulation avant et après cisaillement. Les images sont présentées sur la figure 21. Bien que cisaillée à 3000 s^{-1}, les particules de l'encapsulation ne changent pas significativement de diamètre. En revanche elles tendent à former des agglomérats de gouttes.

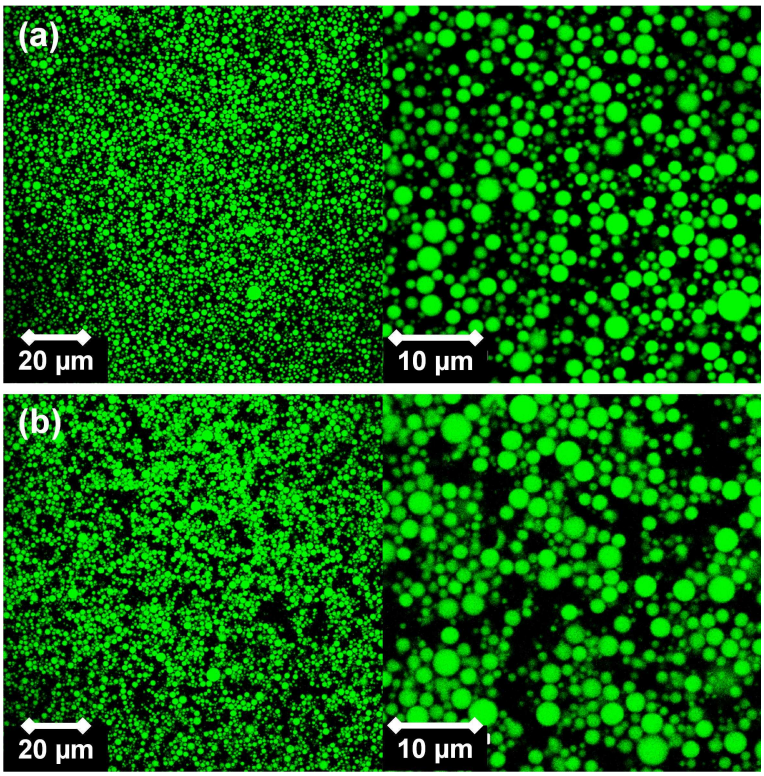


Figure 21 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) d'une encapsulation [HASE50-16B 0,033 g/g] / [huile d'olive] (60/40) : (a) avant et (b) après avoir été cisaillée 15 min à 3000 s^{-1}.

VI – Polyvalence du procédé

L'essentiel des travaux qui viennent d'être présentés ont été réalisés en utilisant de l'huile silicone comme phase dispersée. Il est possible d'encapsuler bien d'autres substances hydrophobes avec ce procédé. La diversité des exemples présentés sur les figures 22, 23 et 24

montre bien la polyvalence du procédé. Ainsi nous avons encapsulé des huiles végétales plus ou moins saturées comme l'huile de lin (figure 22a), l'huile d'olive (figure 22b) et l'huile de tournesol (figure 22c). Il est aussi possible d'encapsuler des substances de très faible viscosité telle que l'Esterol A (figure 23c) utilisé comme lubrifiant ou comme agent de démoulage et au contraire des substances très visqueuses comme les résines alkydes (figure 23b) qui sont des liants pour les peintures. Enfin nous avons encapsulé des parfums, substances très volatiles, comme le citronellal (figure 23a) ou comme le menthol qui est un produit qui cristallise à température ambiante (figure 24). Le procédé s'adapte facilement à beaucoup d'autres substances hydrophobes.

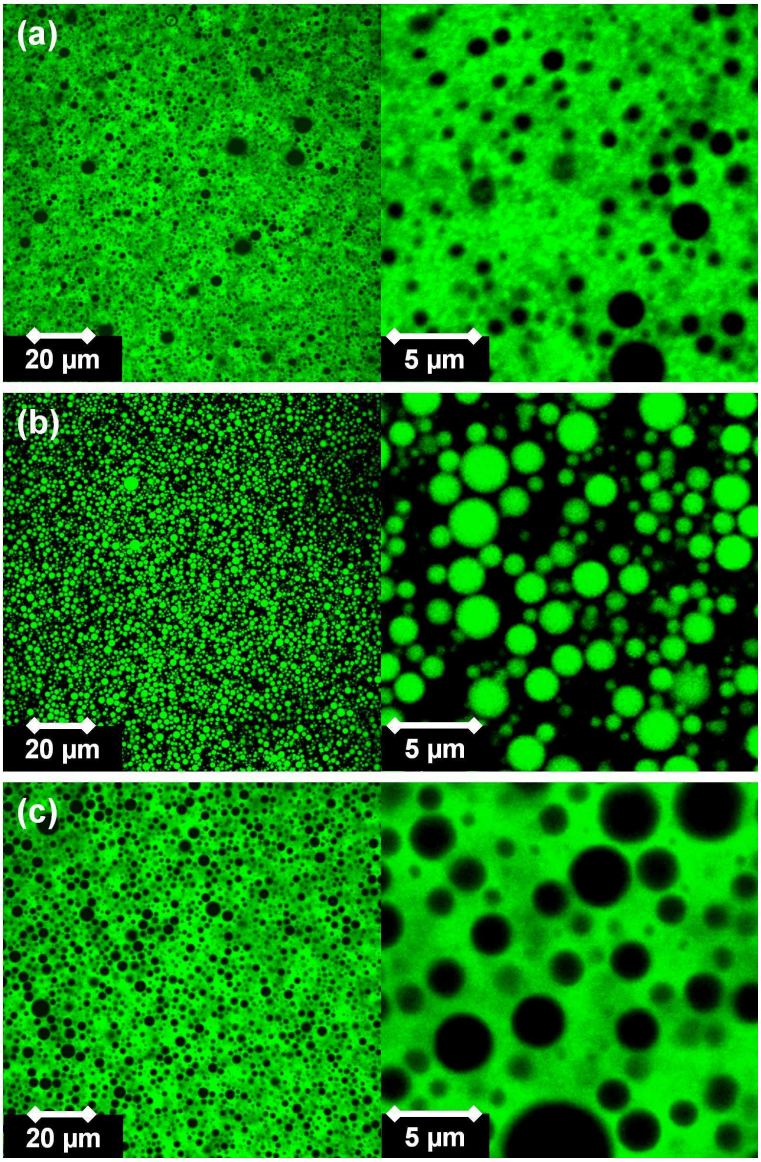


Figure 22 – Images de microscopie confocale des encapsulations (60/40) : (a) d'huile de lin (Rhodamine B), (b) d'huile d'olive (Rouge du Nil, 477 nm) et (c) d'huile de tournesol (Rhodamine B).

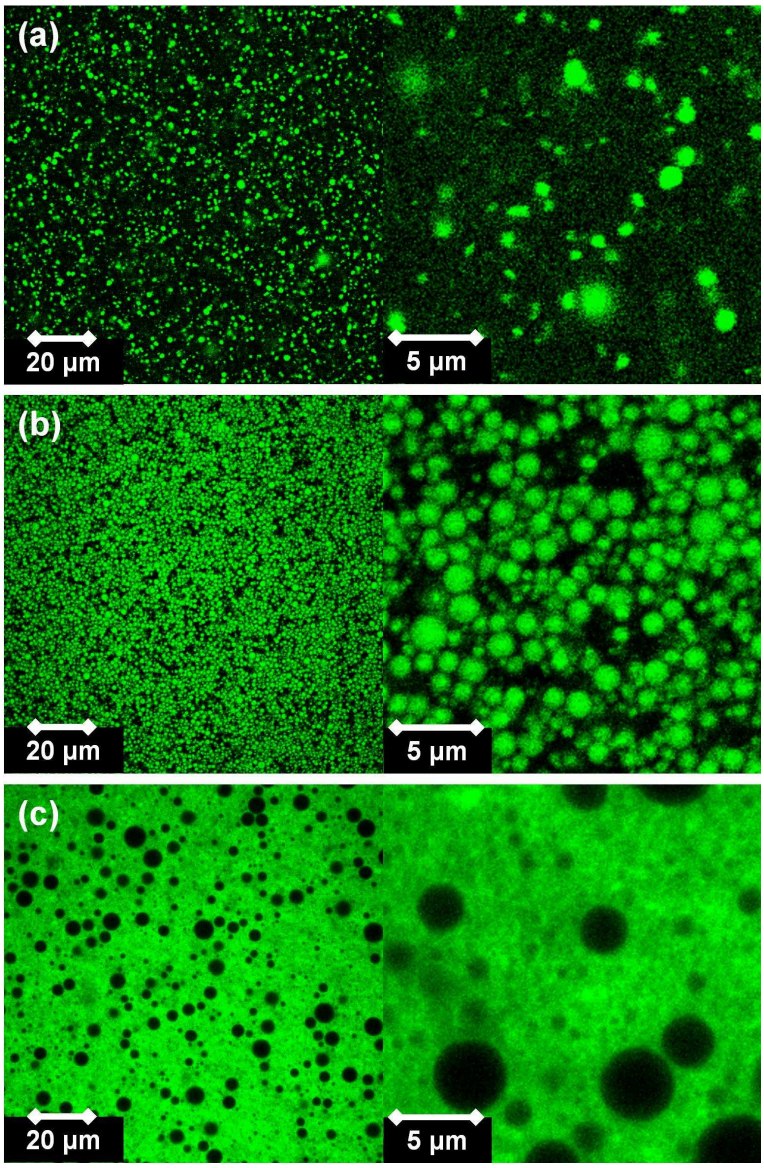


Figure 23 – Images de microscopie confocale des encapsulations : (a) de citronellal (85/15) (Rouge du Nil, 477 nm), (b) de résine alkyde (60/40) (Rouge du Nil, 477 nm) et (c) d'estérol A (60/40) (Rhodamine B).

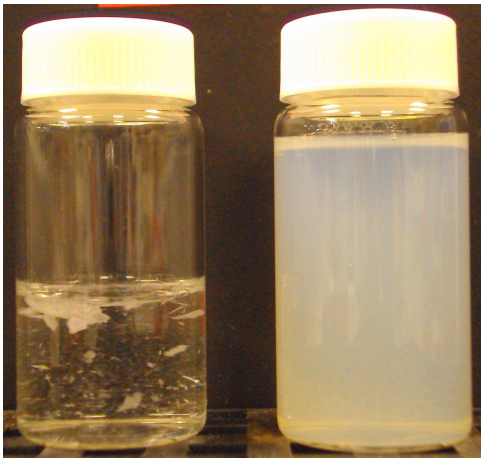


Figure 24 – Photographie (à gauche) de menthol 0,6 % en masse dans l'eau et (à droite) d'une encapsulation de menthol (99,4/0,6).

An adaptant l'indice optique de la phase continue à celui de la phase dispersée nous sommes capables de préparer des émulsions et des encapsulations transparentes. Dans le cas de l'huile silicone, nous avons remplacé la phase aqueuse par un mélange d'eau et de glycérol de manière à ce que l'indice optique de la phase continue soit égal à l'indice optique de l'huile silicone. Pour cela nous avons ajusté le mélange eau-glycérol en utilisant la relation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{n_{HS}^2 - 1}{n_{HS}^2 + 2} = f_{H_2O} \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + f_{gly} \frac{n_{gly}^2 - 1}{n_{gly}^2 + 2}. \qquad (6)$$

Les indices optiques sont donnés en annexe 3. f_{H_2O} et f_{gly} sont respectivement les fractions volumiques d'eau et de glycérol qui valent 48 et 52 %.

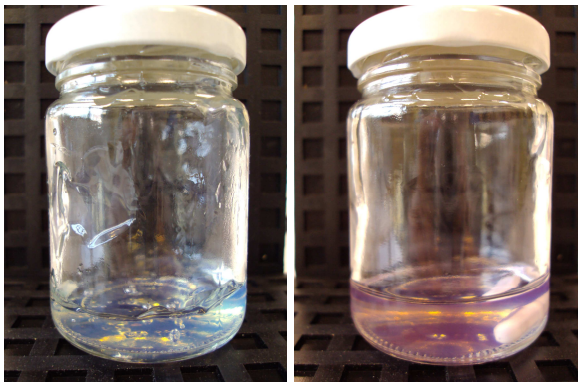


Figure 25 – Photographies de dispersions transparentes [HASE50-16B 0,033 g/g + glycérol 0,5 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) (à gauche) émulsion et (à droite) encapsulation lavée contenant du Rouge du Nil.

VII - Conclusion : Vers un concept de tensioactifs supportés

Dans ce chapitre nous avons décrit une méthode d'émulsification et d'encapsulation originale à partir de copolymère amphiphile ASE ou HASE. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, reproductible et adaptable à l'échelle industrielle. Elle n'utilise pas de solvant organique. Le procédé permet de contrôler la morphologie des dispersions obtenues (émulsion ou encapsulation) et aussi de moduler les propriétés rhéologiques du produit final, sans besoin d'additif supplémentaire, par un simple changement du pH ou de la force ionique. Un grand nombre de composés hydrophobes peuvent être traités par cette méthode, y compris à des fractions volumiques très importantes.

Pour terminer nous devons insister sur les faibles quantités de copolymère utilisées. Pour mieux comprendre cette observation, nous avons comparé les résultats obtenus en utilisant comme émulsifiant : 1) une solution de copolymère HASE50-16B, 2) une solution de copolymère ASE51 correspondant au squelette de ce dernier, 3) une solution de tensioactif

TA16B qui est l'homologue des macromonomères portés par les copolymères HASE50-16B et 4) le mélange du copolymère ASE51 et du tensioactif TA16B. Les résultats sont présentés sur la figure 26.

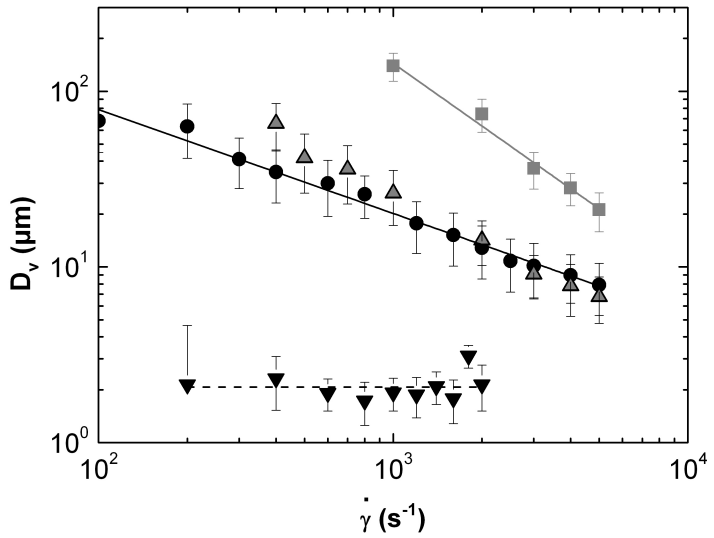


Figure 26 – Diamètres moyens d'émulsions (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification : (■) [TA16B 0,17 g/g] / [HS 20 mPa.s], (●) [ASE51 0,04 g/g] / [HS 20 mPa.s], (▲) [ASE51 0,04 g/g + TA16B 0,004 g/g] / [HS 20 mPa.s] et (▼) [HASE50-16B 0,04 g/g] / [HS 500 mPa.s].

Si l'émulsifiant choisi pour mettre en œuvre le procédé est la solution de tensioactif TA16B, de concentration élevée, les émulsions obtenues ont des diamètres moyens qui diminuent quand le gradient de cisaillement augmente mais qui restent très importants, au minimum nous avons obtenus 20 µm. Si l'émulsifiant est le copolymère ASE51, les diamètres obtenus diminuent aussi avec le gradient de cisaillement. Ils sont cependant plus faibles qu'avec le tensioactif TA16B, il est possible d'obtenir une émulsion de diamètre moyen de 8 µm avec un gradient de cisaillement de 5000 s^{-1}. Le copolymère ASE51 est donc plus performant que le tensioactif TA16B pour obtenir des morphologies fines. Si ces deux émulsifiants sont combinés, tensioactif TA16B et copolymère ASE51, de manière à avoir les mêmes proportions squelette-macromonomère associatif MA16B que pour le copolymère HASE50-16B, les diamètres obtenues sont identiques à ceux obtenus avec le copolymère ASE51 seul. Il n'y a donc pas de synergie entre les deux émulsifiants. En revanche si l'émulsifiant est le copolymère HASE50-16B, à quantité égale, les diamètres obtenus sont beaucoup plus faibles, autour de 2 µm et ceci quel que soit le gradient de cisaillement appliqué. En conclusion, les copolymères HASE sont les seuls qui permettent d'obtenir des dispersions de petites particules. Cette efficacité tient à la structure unique des copolymères

HASE qui peuvent être vus comme des tensioactifs supportés par un squelette polymère. Ceci permet de moduler à la fois les propriétés interfaciales et les propriétés rhéologiques de la phase continue comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

Références

[1] R. Arshady, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 905-914.

[2] Handbook of biological confocal microscopy, J. B. Pawley.

[3] L. Corté, L. Leibler, *Polymer* **2005**, 46, 6360-6368.

[4] J. Takahashi, H. Suito, *Metallurgical & Materials Transactions A* **2003**, 34A, 171-181.

CHAPITRE 8

Emulsification en milieu viscoélastique

Dans ce chapitre, nous allons proposer un cadre conceptuel qui permet d'établir un lien entre les propriétés des copolymères mis en œuvre et les caractéristiques des dispersions obtenues par notre procédé. L'aptitude d'une substance à être encapsulée et les propriétés de la dispersion étant essentiellement fixées par l'étape d'émulsification, nous allons nous focaliser sur celle-ci.

I – Positionnement du problème

L'émulsification de deux substances incompatibles est un procédé hors d'équilibre qui consiste à rompre des domaines macroscopiques de la substance à disperser par apport d'énergie mécanique et à stabiliser la dispersion obtenue. C'est un problème qui se rencontre dans de nombreux domaines tels que la formulation de dispersions en solvant ou la fabrication d'alliages de polymères. A ce titre, il a fait l'objet de travaux considérables qu'il est utile de revisiter avant de nous lancer dans le cœur de notre sujet.

I.1 - Déformation et rupture de gouttes Newtoniennes dans une phase continue Newtonienne

Plusieurs mécanismes de rupture de gouttes ont été décrits : effilement, rupture ou encore instabilités capillaires, qui ont tous en commun de se produire lorsque la goutte est suffisamment déformée. La situation la plus étudiée et pour laquelle les résultats les plus robustes ont été établis est celle où une substance liquide purement visqueuse est dispersée dans une phase continue également liquide, le mélange se faisant à petit nombre de Reynolds.

I.1.1 – Modèle de Taylor de déformation de gouttes liquides

Dans les années 30, Taylor[1,2] a calculé la forme d'une goutte Newtonienne déformée dans une phase continue Newtonienne, soumise à des forces de cisaillement qui tendent à la déformer et à des forces capillaires qui tendent à la garder sphérique. Pour cela il a fait plusieurs hypothèses. La goutte est faiblement déformée, il n'y a pas de glissement à sa surface, c'est-à-dire que la contrainte tangentielle est continue à sa surface, et il y a discontinuité de la contrainte normale à sa surface et donc une différence de pression de part et d'autre de l'interface. Il a trouvé que la forme de la goutte est une ellipse dont le grand rayon est L et le petit rayon est B, L et B étant liés par la relation :

$$\frac{L-B}{L+B} = Ca \times f(p) \qquad (1)$$

$$\text{avec} \quad f(p) = \frac{19p+16}{16p+16} \qquad (2)$$

où $p = \eta_d / \eta_c$ est le rapport des viscosités de la phase dispersée et de la phase continue. Dans le modèle de Taylor ce rapport est proche de 1. $f(p)$ est une fonction de ce rapport comprise entre 1 et 1,19 et Ca est le nombre capillaire sans dimension représentatif du rapport entre les

contraintes de cisaillement (proportionnelles à $\eta_c \dot{\gamma}$) et les contraintes d'origine capillaire, ou pression de Laplace (proportionnelles à σ_i / R_v). Il est défini comme :

$$Ca = \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma_i / R} \qquad (3)$$

où $\dot{\gamma}$ est le gradient de cisaillement appliqué, σ_i est la tension interfaciale entre les deux liquides et R est le rayon de la particule non-déformée. Taylor a vérifié expérimentalement cette relation pour les petites déformations comme nous le voyons sur la figure 1.

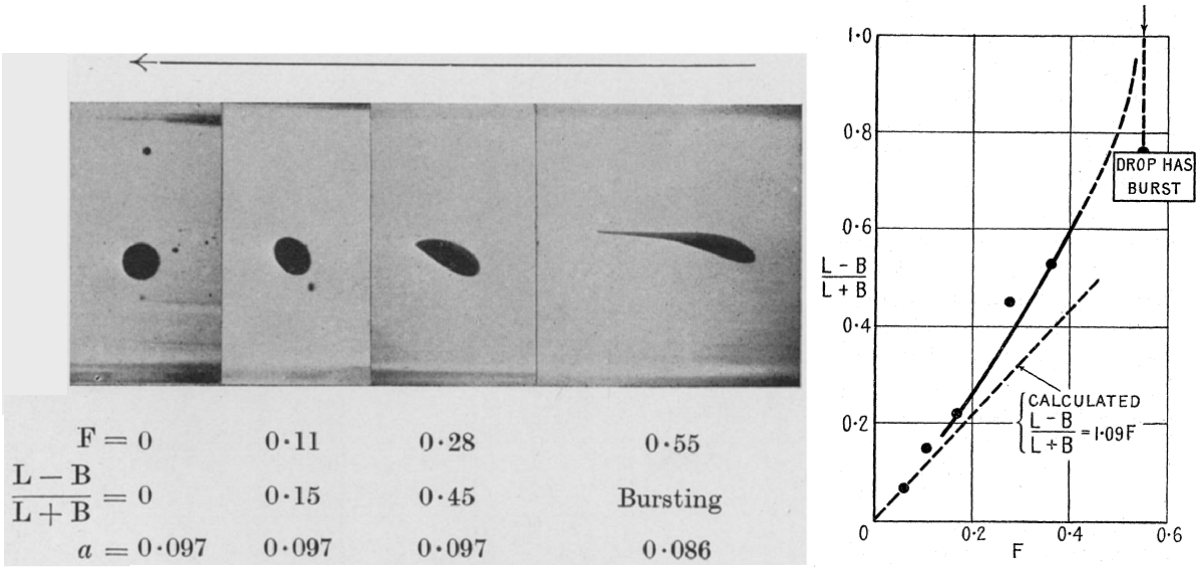


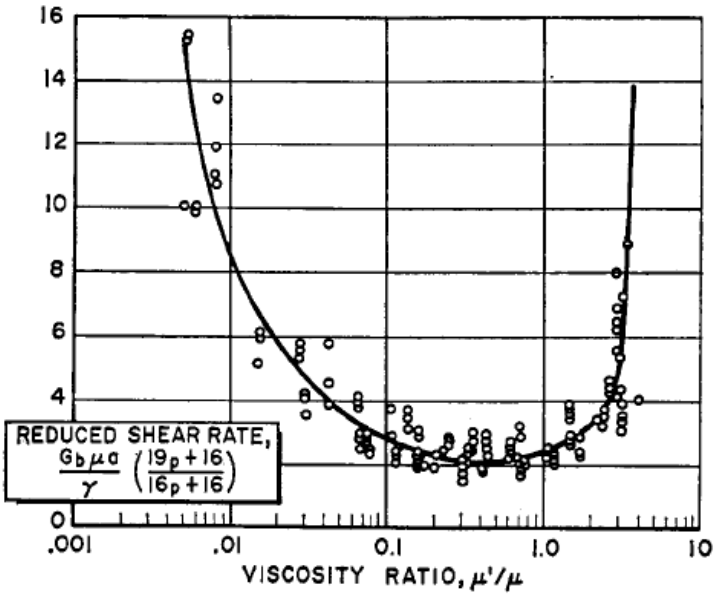
Figure 1 – Déformation d'une goutte d'huile noire de lubrification dans un mélange eau et sirop de sucre, où p ~ 0,9, soumis à un cisaillement. Sur la figure, F est le nombre capillaire Ca et a est le rayon de la goutte non-déformée (en cm). Cette image et ce graphe sont extraits de la référence 2.

Tant que le nombre capillaire reste faible, la déformation définie comme $(L-B)/(L+B)$ augmente linéairement avec le nombre capillaire. Lorsque *Ca* devient important, la déformation devient très grande et croît de manière non-linéaire jusqu'à ce que la goutte se rompe. Sur les images de la figure 1, la goutte dans le champ de l'écoulement voit son grand diamètre *L* s'orienter à 45° par rapport aux parois qui appliquent le cisaillement, figuré par une flèche.

I.1.2 – Rupture des gouttes

En 1968, Karam et Bellinger[3] ont cisaillé des gouttes dans un appareil de type Couette afin de déterminer pour chacune le gradient de cisaillement à la rupture. Ils ont alors fait

varier différents paramètres tel que la viscosité de la phase continue, la tension interfaciale, le rapport des viscosités et le rayon de la goutte initiale non-déformée. Ils ont analysé ces résultats en suivant les variations du nombre capillaire à la rupture Ca_r en fonction du rapport des viscosités *p*. Cette courbe est donnée sur la figure 2.



<u>Figure 2</u> – Nombre capillaire à la rupture en fonction du rapport des viscosités de la phase dispersée et de la phase continue. G_b est le gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$), μ est la viscosité de la phase continue (η_c), a est le rayon de la goutte non-déformée et avant rupture (R), p est le rapport des viscosités et γ est la tension interfaciale (σ_i). Ce graphe est extrait de la référence 3.

Ils obtiennent une courbe unique qui montre que le nombre capillaire et le rapport des viscosités sont les paramètres de contrôle qui caractérisent la rupture des gouttes. Quelles que soient les viscosités des phases continue et dispersée, la tension interfaciale ou le diamètre de la goutte non-déformée, le nombre capillaire à la rupture est uniquement fonction du rapport des viscosités.

Ce rapport est optimum lorsqu'il est compris entre 0,1 et 1 puisqu'alors la goutte se rompt à un nombre capillaire faible. Si la phase dispersée est beaucoup moins visqueuse que la phase continue, les gouttes sont étirées mais elles sont difficiles à rompre et il faut atteindre un nombre capillaire élevé pour que la rupture se produise. A l'opposé si le rapport des viscosités est supérieur à 4, Karam et Bellinger[3] trouvent qu'il n'est pas possible de casser la goutte, quel que soit le gradient de cisaillement appliqué. Dans ce cas la goutte est peu déformée et elle tourne sur elle-même dans l'écoulement. Une courbe unique différente est obtenue si l'écoulement est de type extensionnel[4].

Ca et *p* sont donc les deux nombres sans dimension pertinents pour quantifier la déformation et la rupture d'une goutte Newtonienne dans une phase continue Newtonienne. En revanche il est difficile de les relier aux mécanismes de rupture des gouttes et aux rayons des gouttes après rupture. Certains paramètres additionnels qui peuvent modifier la rupture des gouttes ne sont pas pris en compte ici : les inhomogénéités de surface telles que des gradients de concentration de tensioactifs (gradient de concentration, effet Marangoni)[5-8] et/ou si la goutte n'est pas isolée, la coalescence avec d'autres gouttes.

Pour aller plus loin dans la compréhension de la déformation et de la rupture des gouttes, les travaux de Bentley et Leal[9] et la revue de Stone[10] sont recommandés.

I.1.3 – Coalescence de gouttes dans des écoulements de cisaillement

La coalescence est un mécanisme de déstabilisation de l'émulsion qui peut se produire sous cisaillement. Dans certains cas lorsque deux gouttes se rapprochent, il est possible qu'elles fusionnent. Pour cela il faut d'abord qu'il y ait drainage du film de phase continue qui les sépare. Janssen et Meijer[11] ont proposés un modèle dit « à 2 zones » qui tient compte de ce drainage. Ils considèrent les trois types de drainage décrits par Chesters[12] en fonction de la mobilité de l'interface : l'interface immobile (IMI), l'interface totalement mobile (FMI) et l'interface partiellement mobile (PMI) qui est le cas intermédiaire. En faisant certaines hypothèses (surfaces des gouttes parallèles, force de contact constante et écoulement visqueux), les rayons des gouttes en-dessous desquels la coalescence se produit sont trouvés valoir :

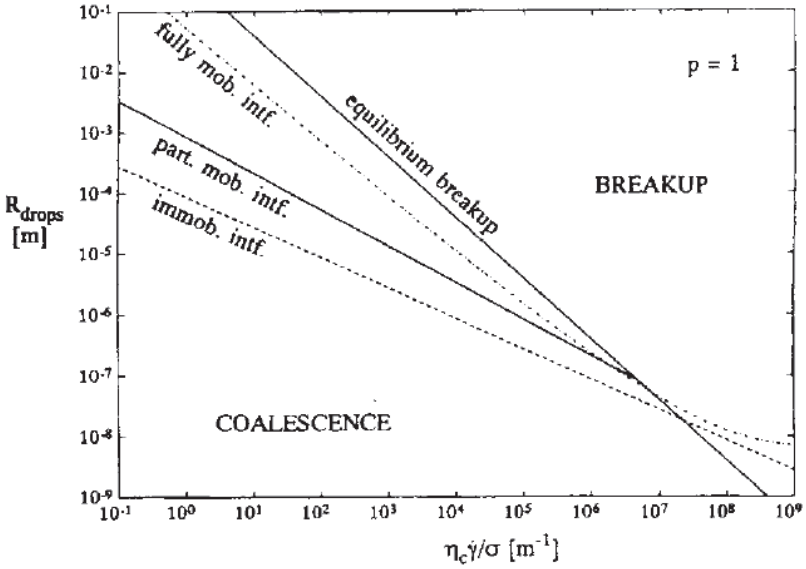
$$R = \left(\frac{8}{9}\right)^{1/4} h_c^{1/2} \left(\frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma_i}\right)^{-1/2} \quad \text{dans le cas « IMI »,} \qquad (4)$$

$$R = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} h_c\right)^{2/5} p^{-2/5} \left(\frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma_i}\right)^{-3/5} \quad \text{dans le cas « PMI »,} \qquad (5)$$

$$R \ln\left(\frac{R}{h_c}\right) = \frac{2}{3}\left(\frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma_i}\right)^{-1} \quad \text{dans le cas « FMI »,} \qquad (6)$$

où h_c est l'épaisseur critique du film de phase continue drainé entre les particules à partir de laquelle les gouttes coalescent. Ils proposent un graphe du rayon des gouttes en fonction de la longueur caractéristique, $\eta_c \dot{\gamma} / \sigma_i$, qui est présenté sur la figure 3.

Le nom de ce modèle, «modèle à 2 zones », s'explique par les deux domaines qui apparaissent sur ce graphe. D'abord le domaine de rupture des gouttes désigné par le terme « breakup » sur la figure 3. Tant que les rayons des gouttes sont supérieurs aux rayons définis par la droite « equilibrium breakup », les gouttes se rompent. Ensuite le domaine de coalescence où les particules sont suffisamment petites pour que le drainage des films qui les séparent se fasse rapidement et entraine la coalescence. Il existe deux autres domaines plus restreints entre la droite « equilibrium breakup » et les droites de coalescence. A gauche ce domaine correspond à des gouttes qui ne sont plus rompues et qui ne coalescent pas non plus. A droite le domaine correspond à des gouttes qui peuvent en même temps se rompre et/ou coalescer.



<u>Figure 3</u> –Rayons des gouttes à partir desquels elles rompent ou bien elles coalescent, pour les trois modèles d'interfaces, en fonction de la longueur caractéristique $\eta_c \dot{\gamma}/\sigma_i$ *pour p = 1. Ce graphe est extrait de la référence 11.*

L'augmentation des tailles des particules de phase dispersée dans la zone de coalescence a été observée essentiellement dans différents mélanges de polymères[13-18].

Des études expérimentales à l'échelle de deux gouttes de tailles identiques ont été menées par Yang et al[19] et Yoon et al[20]. Ils se sont intéressés à l'influence de l'approche des deux gouttes, du nombre capillaire à la coalescence et du rapport des viscosités sur le temps de drainage des films entre les deux gouttes.

Comme pour les mécanismes de déformation et de rupture de gouttes, les inhomogénéités de surface dues à des gradients de concentration de tensioactifs peuvent influencer la coalescence[21,22].

I.2 - Déformation et rupture de gouttes Newtoniennes dans une phase continue viscoélastique

Lorsque la phase continue n'est plus Newtonienne mais viscoélastique il n'y a pas de modèle communément admis mais un grand nombre de travaux existent.

I.2.1 – Modèle de Mason et Bibette

Mason et Bibette[23,24] ont émulsifié de l'huile silicone à une fraction volumique de 70 % dans une solution micellaire de tensioactifs non-ioniques. Cette fraction volumique élevée, proche de l'empilement compacte aléatoire, confère aux émulsions un comportement viscoélastique. Une goutte isolée dans l'émulsion n'est plus entourée uniquement de phase continue visqueuse mais aussi de gouttes voisines déformées et élastiques.

Pour estimer les tailles des gouttes des émulsions finales, ils comparent la pression de Laplace des gouttes rompues avec les contraintes visqueuses effectives, qu'ils caractérisent par une hypothèse de champ moyen à l'aide d'une viscosité effective qui tient ainsi compte des propriétés viscoélastiques de l'émulsion :

$$R \approx \frac{\sigma_i}{\eta_{eff}\,\dot{\gamma}} \qquad (7)$$

où η_{eff} est la viscosité effective de l'émulsion et non pas de la phase continue.

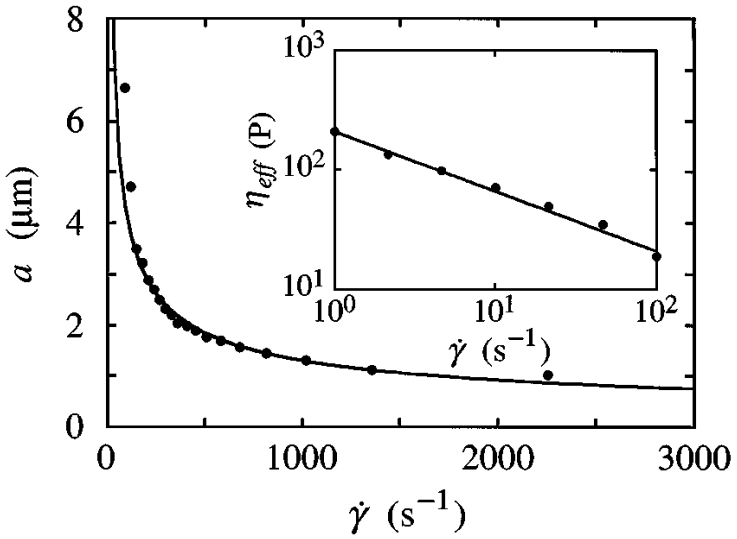


Figure 4 – Rayons des gouttes de l'émulsion en fonction du gradient de cisaillement. La ligne correspond à la régression linéaire de l'équation (7). Encart : viscosité de l'émulsion en fonction du gradient de cisaillement. Ce graphe est extrait de la référence 23.

A partir de cette équation ils sont capables de prédire l'évolution du rayon des particules des émulsions obtenues en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de

l'émulsification, à un pré-facteur près, comme la figure 4 nous le montre. La viscosité effective est mesurée directement à des gradients de cisaillement modérés (encadré de la figure 4), et trouvée varier en loi de puissance d'exposant -1/2 avec le gradient de cisaillement. Le point intéressant est que dans ces conditions d'émulsification, Mason et Bibette obtiennent des émulsions pratiquement monodisperses.

Cependant ce modèle reste phénoménologique. Il n'explique pas l'influence de la viscoélasticité du milieu sur la morphologie des émulsions obtenues.

I.2.2 – Autres études

Récemment des travaux se sont attachés à modéliser la déformation et la rupture de gouttes dans une matrice viscoélastique. Plusieurs travaux ont suggéré que les forces normales dues à la viscoélasticité de la matrice jouent un rôle important[25-30]. Le sujet est l'objet de controverses en ce qui concerne leur action. Les résultats diffèrent d'une publication à l'autre, certains considèrent qu'émulsifier en milieu viscoélastique favorise la déformation des gouttes alors que d'autres considèrent que cela stabilise les gouttes.

Dans le domaine des alliages de polymères, où les deux phases sont viscoélastiques, des travaux se sont aussi intéressés à l'influence des forces normales[31-33].

En outre, la déformation et la rupture d'une goutte peuvent aussi être affectées par la viscoélasticité de l'interface elle-même. Cela a été observé avec des gouttes stabilisées par des protéines[34,35].

II – Emulsification d'huile silicone par les tensioactifs TA16B

II.1 – Protocole expérimental

Nous utilisons trois solutions contenant le même tensioactif TA16B à différentes concentrations pour émulsifier de l'huile silicone. Ce tensioactif est l'homologue du macromonomère associatif du copolymère HASE50-16B (chapitre 1). Les courbes d'écoulement $\eta_c(\dot{\gamma})$ de ces trois différentes solutions, mesurées avec le rhéomètre MCR501, sont présentées sur la figure 5.

Les trois courbes d'écoulement nous indiquent que les phases continues qui sont étudiées ici ont un comportement Newtonien caractérisé par une viscosité constante.

Les émulsifications sont réalisées en cisaillant avec un rhéomètre des pré-émulsions grossières préalablement préparées contenant 40 % en masse d'huile silicone (chapitre 7). A chaque émulsification, nous appliquons un gradient de cisaillement constant durant 10 min

afin que l'émulsion obtenue corresponde à un état d'équilibre (voir paragraphe VI.1). Ces expériences se déroulent à petit nombre de Reynolds, il en sera de même pour les suivantes réalisées avec les autres émulsifiants. L'huile silicone utilisée ici et les autres huiles silicones utilisées plus loin ont toutes un comportement Newtonien, quel que soit le gradient de cisaillement.

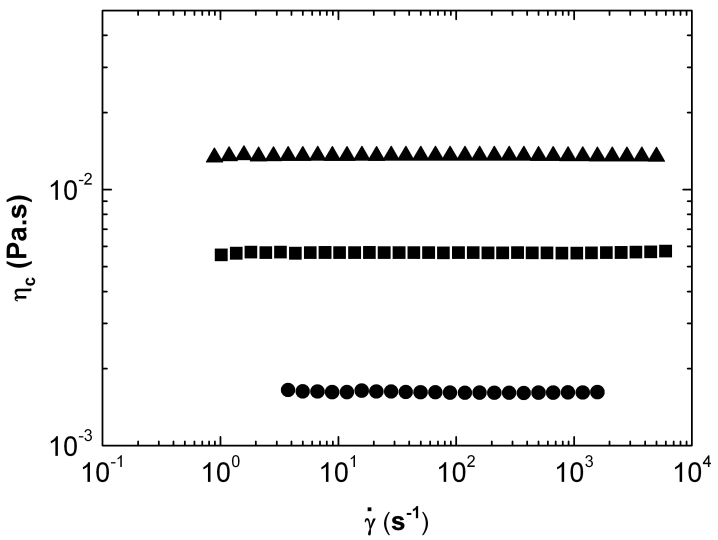


Figure 5 – Courbes d'écoulement des solutions de TA16B (●) 0,045g/g, (■) 0,13g/g et (▲) 0,17g/g.

Nous observons et nous quantifions les structures obtenues par microscopie confocale et granulométrie (chapitre 7).

Le rapport des viscosités *p* est ici compris entre 0,06 et 0,6 pour les différentes pré-émulsions préparées. Nous savons d'après l'étude de Karam et Bellinger[3] que dans cette gamme de rapport de viscosités, ce paramètre doit jouer un rôle négligeable.

II.2 – Résultats

Dans un premier temps nous avons émulsifié une même pré-émulsion, dont la phase continue contient 0,17 g/g de TA16B, en appliquant différents gradients de cisaillement. Les images de microscopie des dispersions obtenues sont présentées sur la figure 6. Nous observons qualitativement que plus le gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification est élevé, plus les gouttes d'huile silicone sont petites.

Dans un second temps, nous avons émulsifié les trois pré-émulsions, dont les phases continues contiennent respectivement 0,045 g/g, 0,13 g/g et 0,17 g/g de TA16B, à un même

gradient de cisaillement, 5000 s^{-1}. Les images de microscopie des dispersions obtenues sont présentées sur la figure 7.

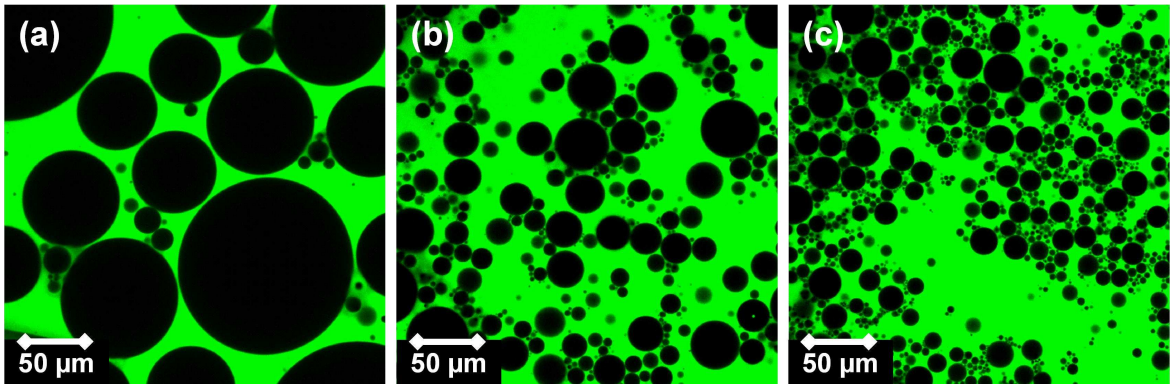


Figure 6 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) d'une émulsion [TA16B 0,17 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) cisaillée 10 min à (a) 1000 s^{-1}, (b) 3000 s^{-1} et (c) 5000 s^{-1}.

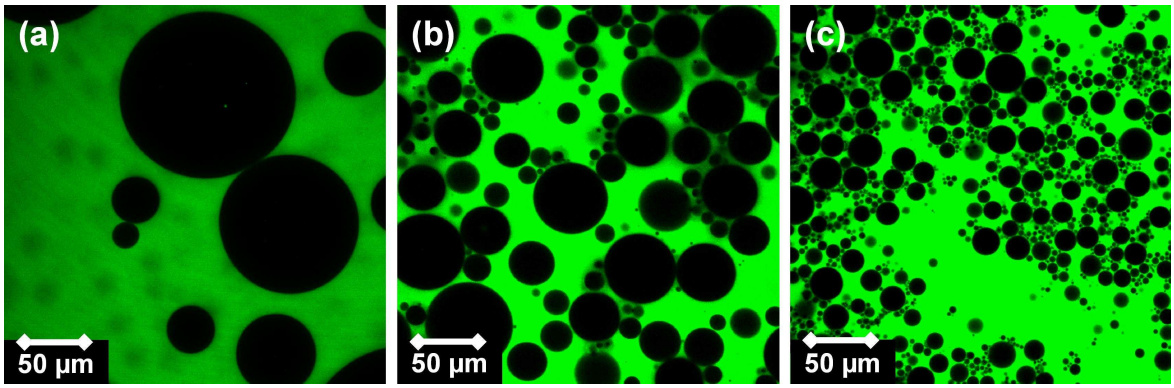


Figure 7 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions (a) [TA16B 0,045 g/g] / [HS 2 mPa.s] (60/40), (b) [TA16B 0,13 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40), (c) [TA16B 0,17 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) cisaillées 10 min à 5000 s^{-1}.

Nous observons que l'augmentation de la concentration en tensioactif dans la phase continue permet d'obtenir des particules plus petites. Nous avons analysé la granulométrie de ces différentes émulsions. Cela nous a permis de tracer le diamètre moyen en volume, D_v, des émulsions pour les trois phases continues en fonction du gradient de cisaillement qui leur a été appliqué, ils sont présentés sur la figure 8.

Sur cette figure nous retrouvons les tendances observées sur les images des figures 6 et 7. Plus la concentration en tensioactif dans la phase continue est élevée et plus le gradient de cisaillement appliqué est important, plus les gouttes ont des diamètres moyens petits, jusqu'à 21 µm. Pour l'émulsion dont la phase continue est la plus concentrée en tensioactif, 0,17 g/g, nous disposons de suffisamment de données pour constater une décroissance quasi linéaire du diamètre moyen de l'émulsion avec le gradient de cisaillement.

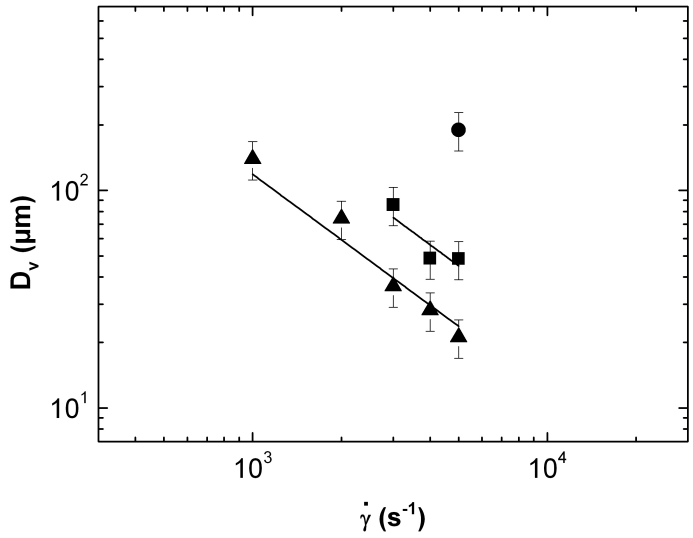


Figure 8 – Diamètres moyens D_v des émulsions (a) [TA16B 0,045 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40), (b) [TA16B 0,13 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40), (c) [TA16B 0,17 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

II.3 – Discussion

La morphologie des émulsions obtenues est certainement fixée lorsqu'il n'est plus possible de déformer suffisamment les gouttes de l'émulsion pour les faire se rompre. Les gouttes subissent alors uniquement des petites déformations qui correspondent à un nombre capillaire petit. Pour comparer nos résultats au modèle de Taylor nous avons représenté les données de la figure 8 en portant σ_i/R_v, grandeur qui caractérise la pression de Laplace des particules formées, en fonction de $\eta_c \dot{\gamma}$, grandeur caractéristique des contraintes de cisaillement dans la phase continue lors de l'émulsification. Ils sont présentés sur la figure 9. Dans ces grandeurs, R_v est le rayon moyen des particules ($R_v = D_v/2$) et la tension interfaciale σ_i est celle présentée dans le chapitre 4 (au-delà de la CMC). L'ensemble des données constitue une courbe unique. Quelle que soit la concentration en tensioactif dans la phase continue et quel que soit le gradient de cisaillement appliqué, la pression de Laplace des gouttes formées est proportionnelle à la contrainte de cisaillement dans la phase continue lors de l'émulsification, l'exposant de la courbe est de l'ordre de 1.

Cette courbe exprime deux faits importants. D'abord elle nous montre qu'à des concentrations en tensioactifs supérieures à leur CMC, seule la viscosité qu'ils confèrent à la phase continue est déterminante pour la morphologie de la dispersion. Leur concentration n'intervient pas directement. Ensuite, le nombre capillaire est un paramètre pertinent pour

caractériser les morphologies des émulsions dont les deux phases sont Newtoniennes. Nous trouvons que le rayon moyen des gouttes dans l'émulsion est donné par *Ca* ~ 1/8.

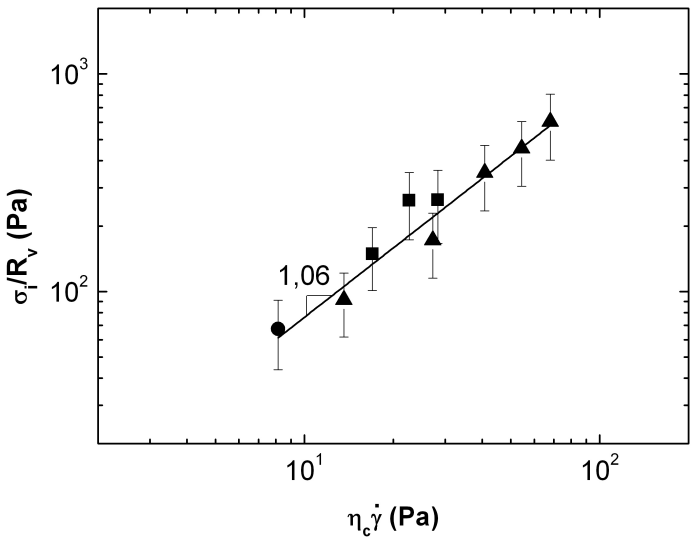


Figure 9 – Pression de Laplace des particules dans les émulsions (●) [TA16B 0,045 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40), (■) [TA16B 0,13 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) et (▲) [TA16B 0,17 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) en fonction de la contrainte de cisaillement dans la phase continue.

Pour comparaison, nous rappelons que Karam et Bellinger[3] observent que la rupture de gouttes dans une matrice Newtonienne se produit pour un nombre capillaire de l'ordre de 2. Cette observation ne contredit pas nécessairement le résultat que nous trouvons. La première explication à cette différence est que les deux expériences ne s'intéressent pas au même nombre capillaire. Nous nous intéressons au nombre capillaire pour lequel les gouttes ne se rompent plus et Karam et Bellinger[3] s'intéressent au nombre capillaire pour lequel les gouttes commencent à rompre. De plus, les deux expériences ne sont pas réalisées de la même façon. Karam et Bellinger[3] s'intéressent à une goutte unique dans un écoulement qu'ils filment, ce qui leur permet de déterminer précisément la taille de la goutte avant qu'elle soit déformée. Dans notre expérience nous observons une dispersion de particules et nous déterminons un diamètre moyen en volume, c'est à dire une grandeur statistique, qui nous permet d'estimer les tailles des plus grosses particules tout en évitant d'être trompés par une particule de taille exceptionnelle qui ne serait pas représentative de l'échantillon.

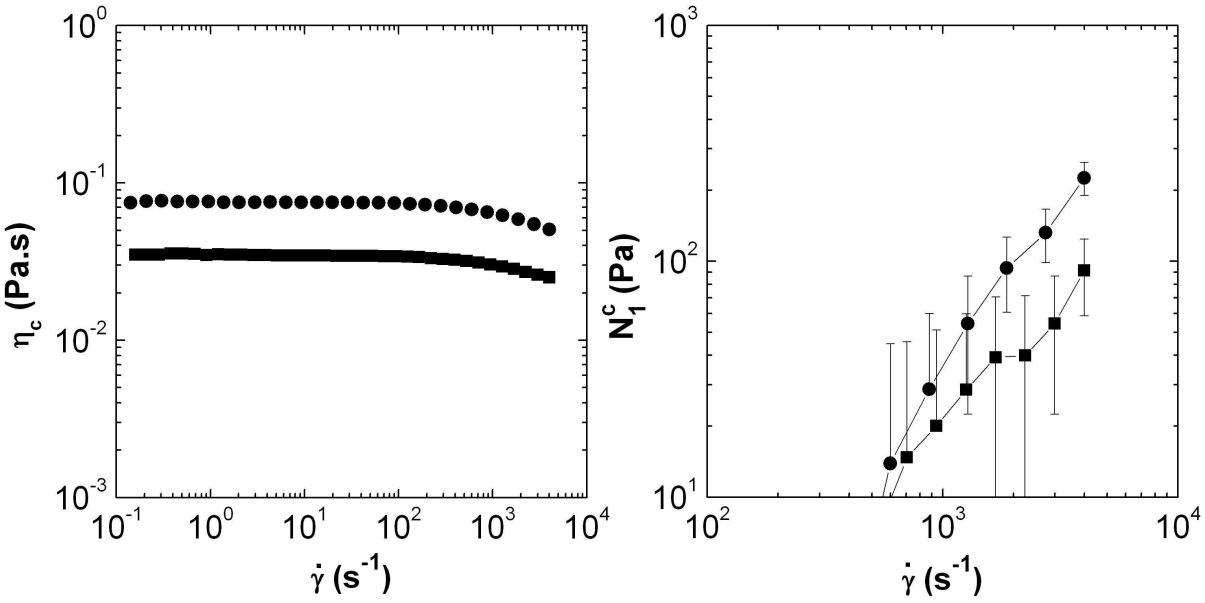
A la vue de ces résultats nous sommes capables d'estimer *a priori* le diamètre moyen d'une émulsion, dès lors que les deux phases, continue et dispersée, sont Newtoniennes et que leur rapport de viscosités *p* est compris entre 0,1 et 1. Pour cela nous devons simplement connaître la viscosité de la phase continue et la tension interfaciale entre les deux phases :

$$R_v \approx \frac{\sigma_i}{8\eta_c \dot{\gamma}}. \qquad (8)$$

III – Emulsification d'huile silicone par les copolymères ASE51

III.1 – Protocole expérimental

Nous utilisons deux solutions contenant le même copolymère ASE51 totalement neutralisées à deux concentrations, 0,02 g/g et 0,04 g/g, pour émulsifier de l'huile silicone. Ce copolymère correspond aux squelettes des différents copolymères HASE que nous mettrons en œuvre dans la suite. En comparaison des émulsions préparées avec les tensioactifs, les concentrations en copolymère sont ici beaucoup plus faibles. Les variations de la viscosité et de la première différence des contraintes normales en fonction du gradient de cisaillement, $\eta_c(\dot{\gamma})$ et $N_1^c(\dot{\gamma})$, sont présentées sur la figure 10.



<u>Figure 10</u> –Courbes d'écoulement (à droite) et première différence des contraintes normales (à gauche) en fonction du gradient de cisaillement des solutions de ASE51 (●) 0,04g/g et (■) 0,02g/g.

Pour les deux concentrations en ASE51, les solutions ont un comportement Newtonien tant que le gradient de cisaillement imposé est inférieur à 100 s^{-1}. Lorsque le gradient de cisaillement est plus élevé, la viscosité diminue. Les solutions ont alors un comportement rhéofluidifiant. La présence de copolymère ASE51 totalement neutralisé dans l'eau rend la phase continue faiblement viscoélastique. Cela se caractérise notamment par l'apparition de

forces normales modérées aux gradients de cisaillement élevés. Plus la concentration en ASE51 est importante, plus la viscosité et la première différence des contraintes normales de la solution sont grandes.

Les émulsifications, les observations des émulsions ainsi que la détermination de leurs granulométries sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Le rapport des viscosités *p* est maintenant fonction du gradient de cisaillement. Il est ici compris entre 1,5 et 3 pour les différentes pré-émulsions préparées.

III.2 – Résultats

Nous avons effectué deux séries d'expériences. Dans la première nous avons maintenu la concentration en copolymère constante et nous avons varié le gradient de cisaillement dans une large gamme couvrant un ordre de grandeur. Les images de microscopie correspondantes sont présentées sur la figure 11. Nous observons que les diamètres des gouttes diminuent avec le gradient de cisaillement.

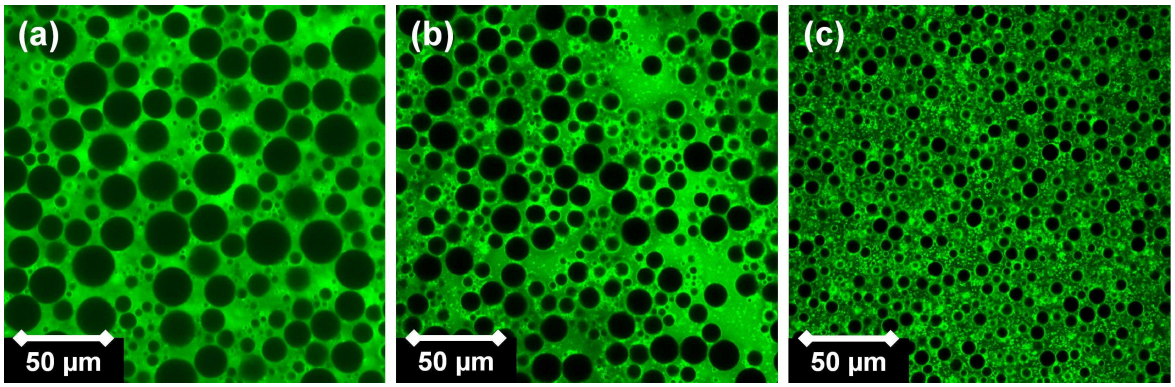


Figure 11 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) de l'émulsion [ASE51 0,04 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) cisaillée 10 min à (a) 800 s^{-1}, (b) 1600 s^{-1} et (c) 5000 s^{-1}.

Dans la seconde série nous avons maintenu le gradient de cisaillement appliqué constant et nous avons varié la concentration en copolymère dans la phase continue d'un facteur 2. Les images de microscopie correspondantes sont présentées sur la figure 12. Nous observons que les diamètres des gouttes diminuent avec la concentration en copolymère dans la phase aqueuse.

Les variations des diamètres moyens des gouttes d'huile de silicone dans la dispersion sont présentées sur la figure 13. Ils suivent une tendance proche de celle observée plus haut avec les tensioactifs TA16B : plus la phase continue est concentrée en émulsifiant et plus le gradient de cisaillement est élevé, plus les diamètres des particules sont petits. Cependant une

différence notable existe : ici les diamètres moyens varient en loi de puissance d'exposant -0,5 à -0,6 avec le gradient de cisaillement. L'augmentation du gradient de cisaillement lors de l'émulsification est donc moins efficace pour réduire les tailles des gouttes d'huile.

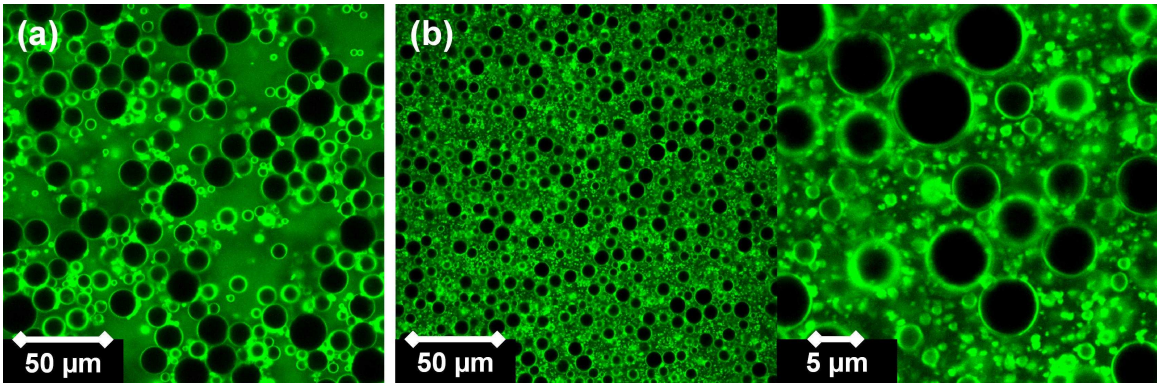


Figure 12 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions (a) [ASE51 0,02 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) et (b) [ASE51 0,04 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) cisaillées 10 min à 5000 s^{-1}.

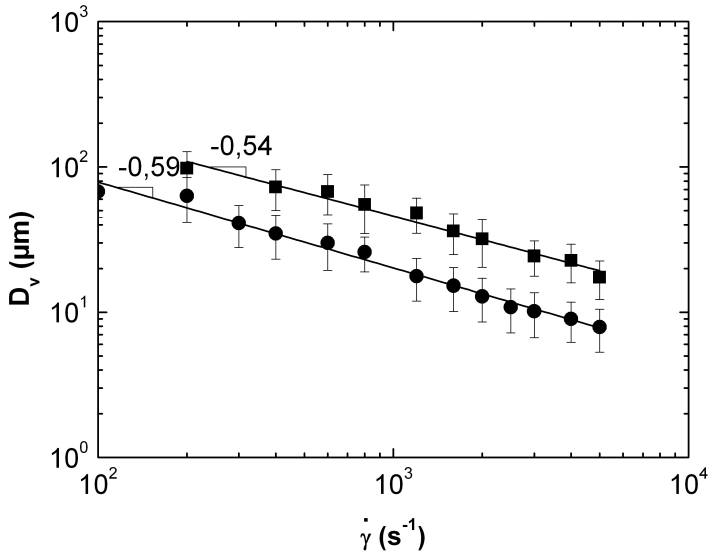


Figure 13 – Diamètres moyens D_v des émulsions (■) [ASE51 0,02 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) et (●) [ASE51 0,04 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

Cependant les diamètres obtenus lors de l'émulsification par des copolymères ASE51 sont plus petits que ceux obtenus lors de l'émulsification par les tensioactifs TA16B. Avec 0,04 g/g de copolymère ASE51 dans la phase aqueuse et un gradient de cisaillement appliqué de 5000 s^{-1}, il est possible d'obtenir une émulsion de diamètre moyen de 8 µm. Les diamètres des particules obtenus sont plus petits alors que la concentration en émulsifiant est beaucoup plus faible.

III.3 - Discussion

Comme nous l'avons fait pour les émulsions avec les tensioactifs, nous représentons nos données en portant σ_i/R_v en fonction de $\eta_c \dot{\gamma}$ sur la figure 14. La tension interfaciale σ_i est celle présentée dans le chapitre 3 (au-delà de la CAC).

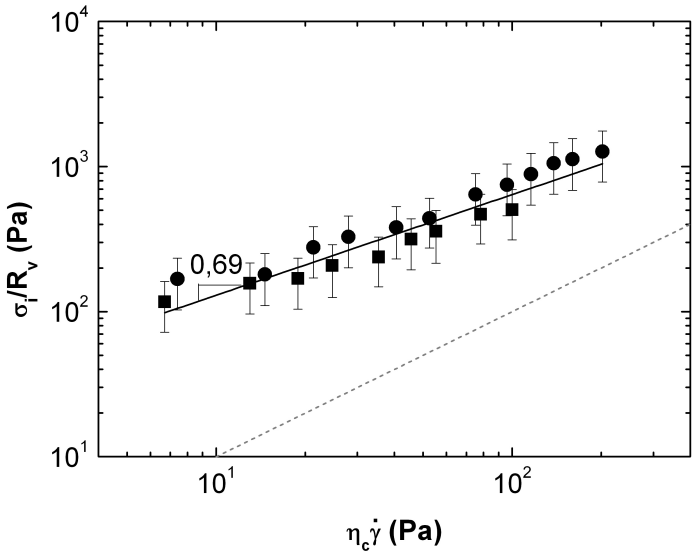
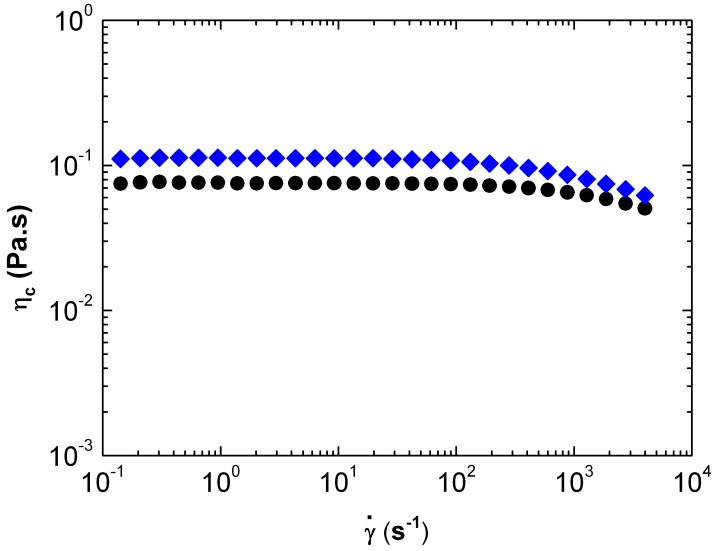


Figure 14 – Pression de Laplace des particules dans les émulsions (■) [ASE51 0,02 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) et (●) [ASE51 0,04 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) en fonction de la contrainte de cisaillement dans la phase continue.

Cette représentation nous permet de nouveau d'obtenir une courbe unique. Quelle que soit la concentration en tensioactif dans la phase continue et quel que soit le gradient de cisaillement appliqué, la pression de Laplace des gouttes formées varie en suivant une loi de puissance avec la contrainte de cisaillement dans la phase continue lors de l'émulsification, l'exposant de la courbe étant cette fois de l'ordre de 0,69. Cela peut s'interpréter de deux façons. D'une part, la viscosité de la phase continue peut ne plus être la grandeur pertinente pour décrire les contraintes de cisaillement lors de l'émulsification. D'autre part, les deux contraintes considérées ici, pression de Laplace et contrainte de cisaillement, peuvent ne pas refléter la totalité des mécanismes mis en jeu. Par exemple les copolymères ASE51, qui se structurent en solution, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, se structurent peut-être aussi aux interfaces, ce qui pourrait modifier la déformation des gouttes d'huile. Ou encore les gouttes coalescent sous cisaillement.

Afin de différencier l'effet de la concentration en copolymère dans la phase continue et l'effet de la viscosité de la phase continue nous avons émulsifié de l'huile silicone dans les même conditions que précédemment en préparant une phase continue contenant 0,02 g/g de

ASE51 totalement neutralisée ayant une courbe d'écoulement très proche de celle de la solution de ASE51 totalement neutralisée de concentration 0,04 g/g (figure 14). Pour cela nous avons remplacé une fraction d'eau de la phase continue par du glycérol (0,33 g/g).



<u>Figure 14</u> – Courbes d'écoulement des solutions de (●) ASE51 0,04 g/g et (♦) ASE51 0,02 g/g + glycérol 0,33 g/g.

Sur la figure 15, nous comparons des émulsions obtenues avec les deux phases continues. Les dispersions obtenues sont identiques. Les variations des diamètres moyens des gouttes d'huile de silicone dans les deux types de dispersion le sont aussi (figure 16).

Nous concluons de cette expérience que la concentration en copolymère ASE51 n'intervient pas de manière directe dans la morphologie des dispersions obtenue. Mais la viscosité qu'elle confère à la phase continue est déterminante. Sur ce point les copolymères se comportent de la même manière que les tensioactifs TA16B.

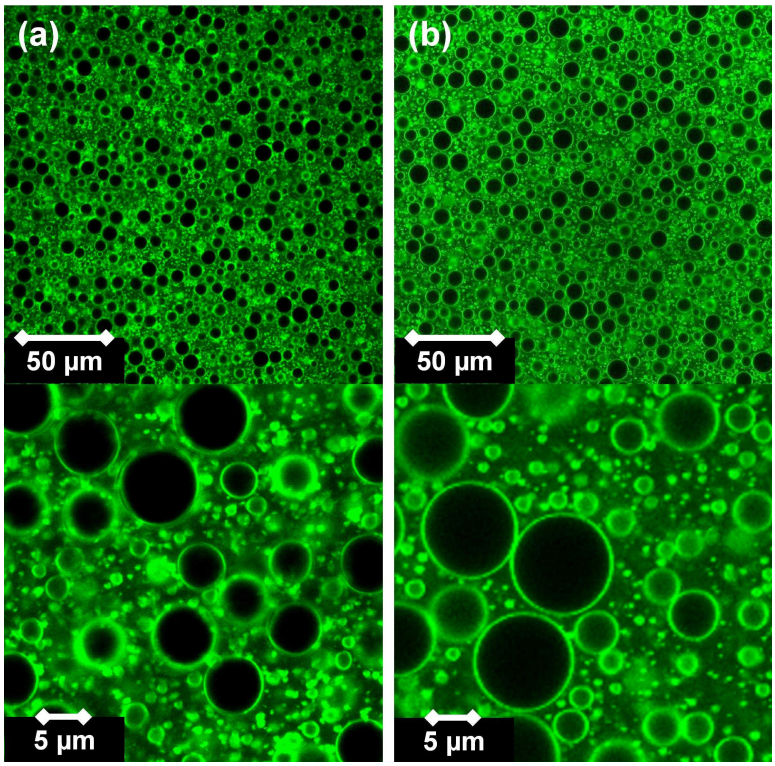


Figure 15 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions (a) [ASE51 0,02 g/g + glycérol 0,33 g/g] / [HS 20mPa.s] (60/40) et (b) [ASE51 0,04 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) cisaillées 10 min à 5000 s^{-1}.

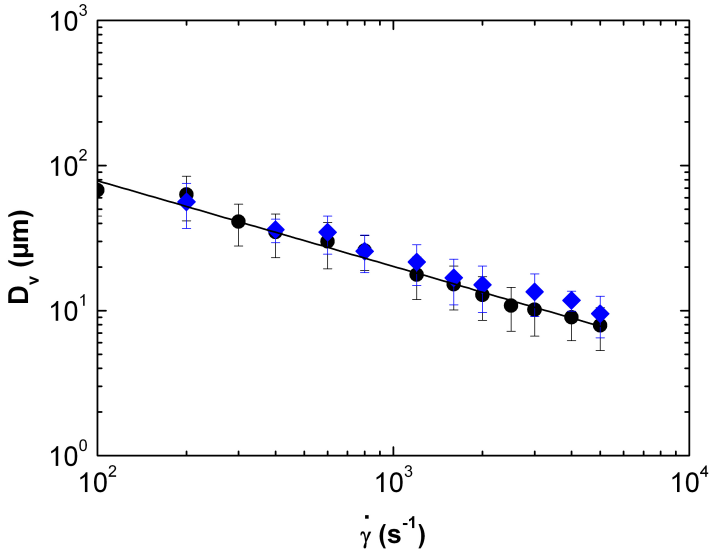


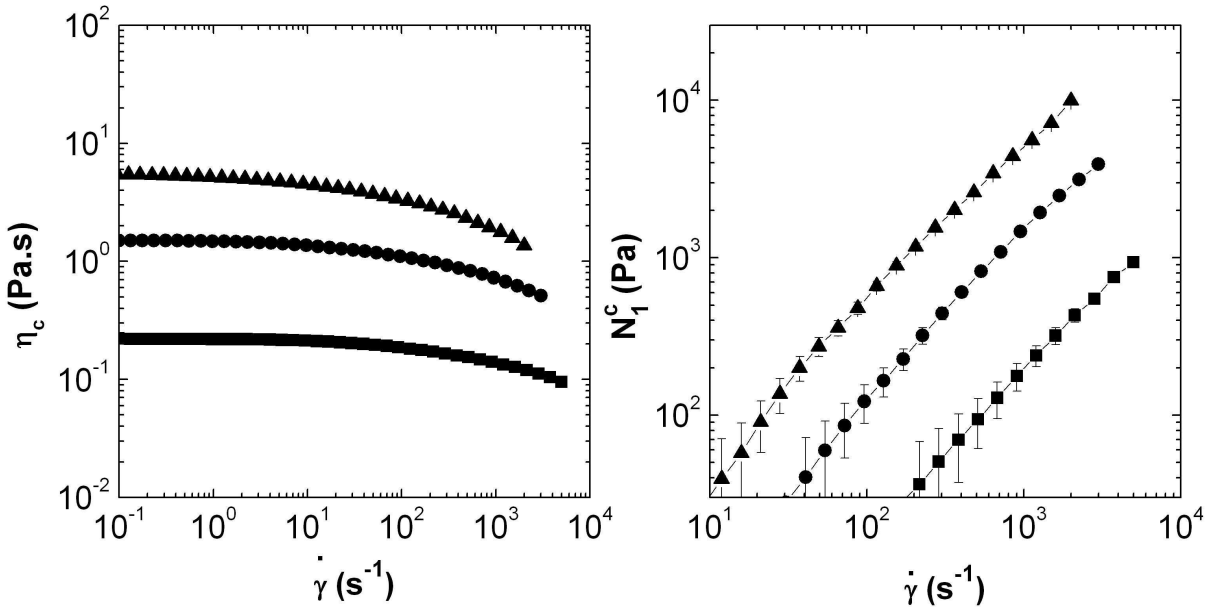
Figure 16 – Diamètres moyens D_v des émulsions (♦) [ASE51 0,02 g/g + glycérol 0,33 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) et (●) [ASE51 0,04 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

IV – Emulsification d'huile silicone par les copolymères HASE : l'importance de la phase continue

IV.1 – Emulsification par les copolymères HASE50-12B

IV.1.1 – Protocole expérimental

Nous partons de trois solutions différentes contenant le même copolymère HASE50-12B totalement neutralisées à différentes concentrations. Les variations de la viscosité et de la première différence des contraintes normales en fonction du gradient de cisaillement, $\eta_c(\dot{\gamma})$ et $N_1^c(\dot{\gamma})$, de ces solutions sont présentées sur la figure 17.



<u>Figure 17</u> – Courbes d'écoulement (à droite) et première différence des contraintes normales (à gauche) en fonction du gradient de cisaillement des solutions de HASE50-12B (■) 0,033 g/g, (●) 0,066 g/g et (▲) 0,1 g/g.

Aux gradients de cisaillement faibles, les solutions de HASE50-12B ont un comportement Newtonien qui laisse place à un comportement rhéofluidifiant aux gradients de cisaillement plus élevés. Lorsque la concentration en HASE50-12B augmente, la viscosité des solutions augmente et le gradient de cisaillement correspondant au début du comportement rhéofluidifiant diminue. Les viscosités Newtoniennes limites des solutions de HASE50-12B sont les mêmes que les solutions de ASE51 de même concentration (chapitre 6) mais leurs temps de relaxation sont plus longs. Ces solutions sont viscoélastiques, elles ont des forces normales importantes.

Les émulsifications, les observations des émulsions, ainsi que la détermination de leurs granulométries sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment.

Le rapport des viscosités *p* est ici compris entre 0,1 et 5 pour les différentes pré-émulsions préparées. Cette large gamme s'explique par le comportement rhéofluidifiant important des différentes phases continues.

IV.1.2 – Résultats

Nous avons effectué deux séries d'expériences avec cet émulsifiant. Dans la première nous avons maintenu la concentration en copolymère constante et nous avons varié le gradient de cisaillement de 100 à 3000 s^{-1}. Les images de microscopie correspondantes sont présentées sur la figure 18 à différents grossissements.

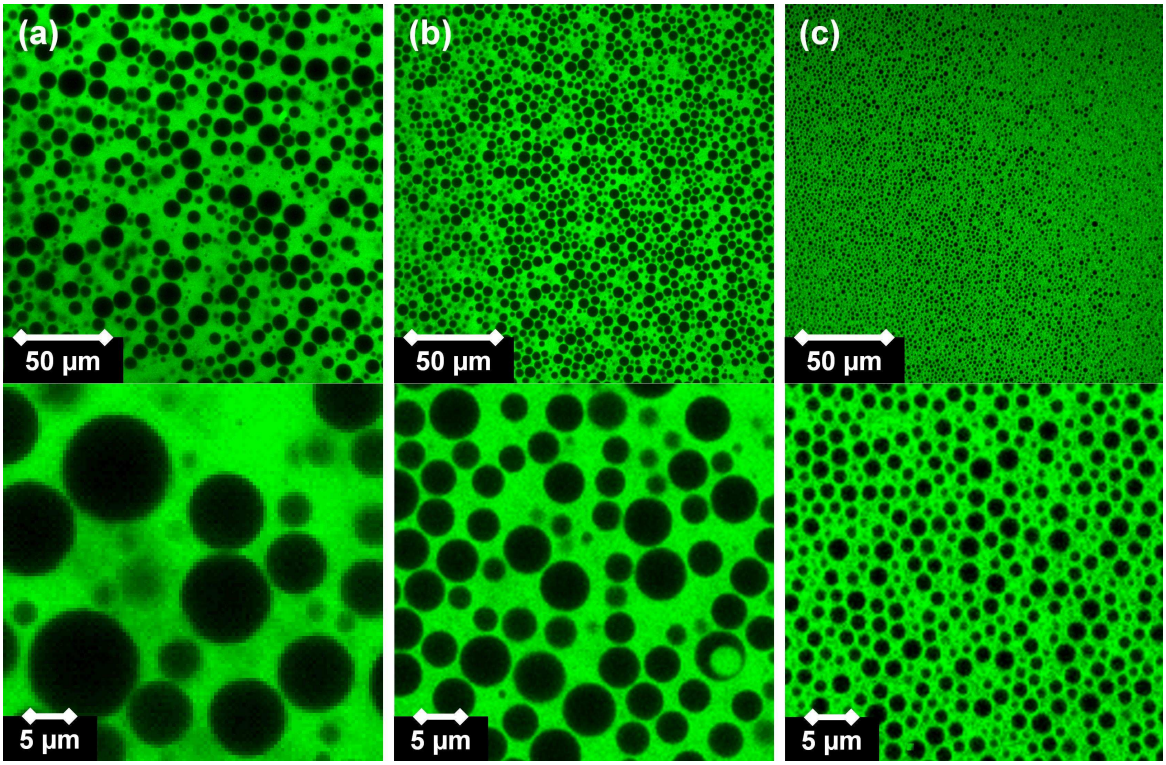


Figure 18 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) de l'émulsion [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) cisaillée 10 min à (a) 100 s^{-1}, (b) 500 s^{-1} et (c) 3000 s^{-1}.

Dans la seconde série nous avons maintenu le gradient de cisaillement appliqué constant et nous avons varié la concentration en copolymère HASE50-12B dans la phase continue. Les images de microscopie correspondantes sont présentées sur la figure 19 à différents grossissements.

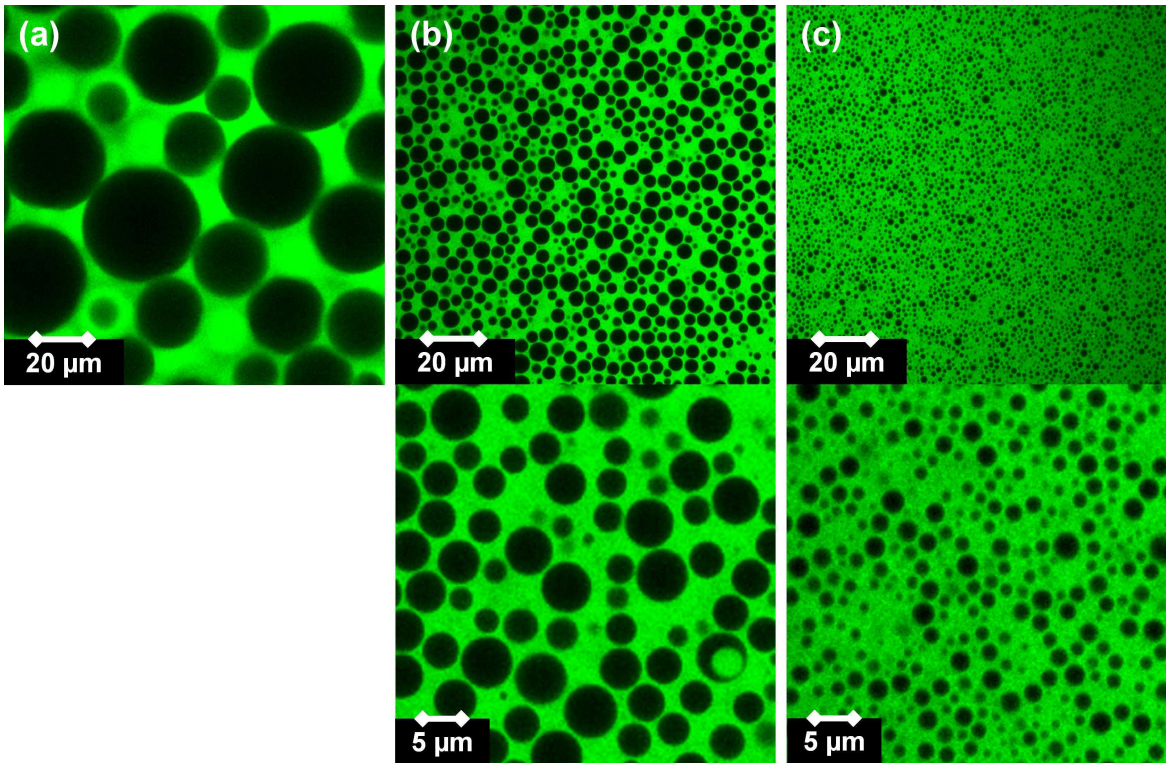


Figure 19 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions (a) [HASE50-12B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (b) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) et (c) [HASE50-12B 0,1 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) cisaillées 10 min à 500 s^{-1}.

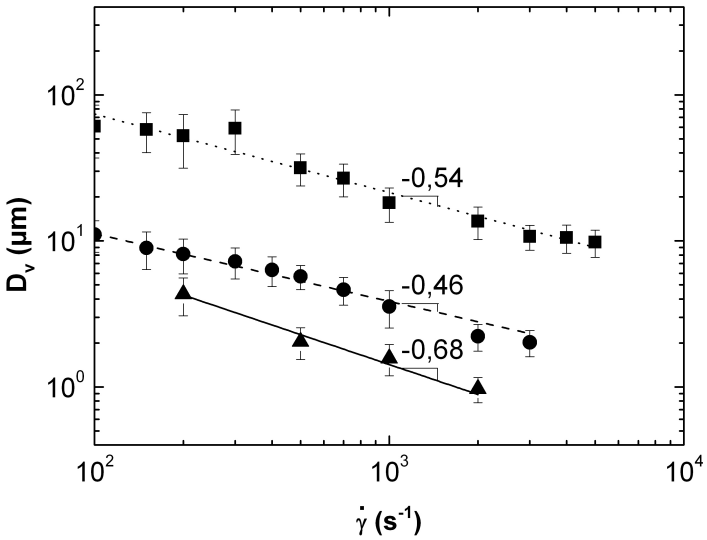


Figure 20 - Diamètres moyens D_v des émulsions (■) [HASE50-12B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (●) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) et (▲) [HASE50-12B 0,1 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

De nouveau, avec ce copolymère nous constatons que pour diminuer le diamètre moyen d'une émulsion il faut augmenter le gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification et augmenter la concentration en HASE50-12B dans la phase continue.

Les évolutions des diamètres moyens des émulsions, présentées sur la figure 20, suivent une variation en loi de puissance avec le gradient de cisaillement appliqué d'exposant compris entre -0,45 et -0,7, suivant la phase continue utilisée.

Comme précédemment les diamètres obtenus lors de l'émulsification par des copolymères HASE50-12B sont plus petits que ceux obtenus, à concentration égale en émulsifiant, lors de l'émulsification par les tensioactifs TA16B. Avec 0,1 g/g de copolymère HASE50-12B dans la phase aqueuse et un gradient de cisaillement appliqué de 2000 s^{-1}, il est possible d'obtenir une émulsion de diamètre moyen d'environ 1 µm.

IV.1.3 – Discussion

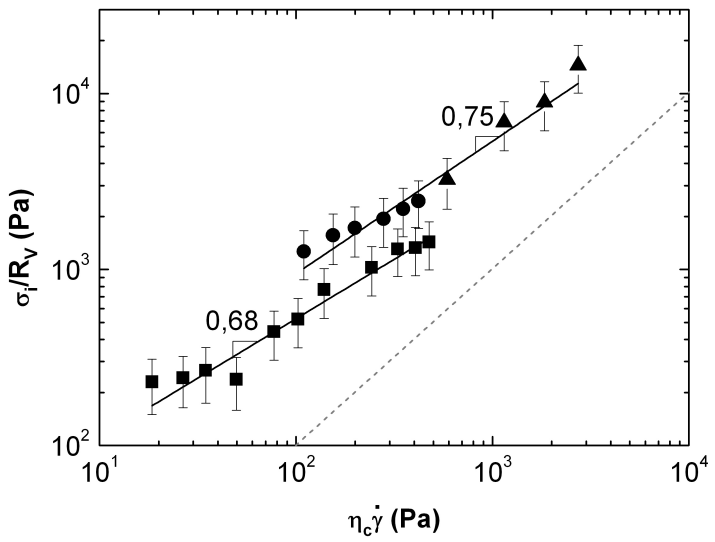


Figure 21 – Pression de Laplace des particules dans les émulsions (■) [HASE50-12B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (●)[HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) et (▲)[HASE50-12B 0, g/g] / [HS 50 mPa.s] (60/40) en fonction de la contrainte de cisaillement dans la phase continue.

Lorsque nous représentons, sur la figure 21, la grandeur caractéristique de la pression de Laplace des gouttes obtenues, σ_i/R_v, en fonction de $\eta_c \dot{\gamma}$, grandeur caractéristique de la contrainte de cisaillement dans la phase continue lors de l'émulsification, nous n'obtenons pas une courbe unique cette fois. La tension interfaciale σ_i est celle présentée dans le chapitre 4 lorsque la concentration est supérieure à la concentration d'agrégation.

Nous observons deux variations en loi de puissance dont les exposants sont proches de 0,7. Comme lors de l'émulsification par des copolymères ASE51, la morphologie des émulsions obtenues ici n'est pas directement reliée au nombre capillaire.

IV.2 – Emulsification par les copolymères HASE50-16B

IV.2.1 – Protocole expérimental

Nous utilisons trois solutions contenant le même copolymère HASE50-16B totalement neutralisées à différentes concentrations pour émulsifier de l'huile silicone. Les variations de la viscosité et de la première différence des contraintes normales en fonction du gradient de cisaillement, $\eta_c(\dot{\gamma})$ et $N_1^c(\dot{\gamma})$, de ces solutions sont présentées sur la figure 22.

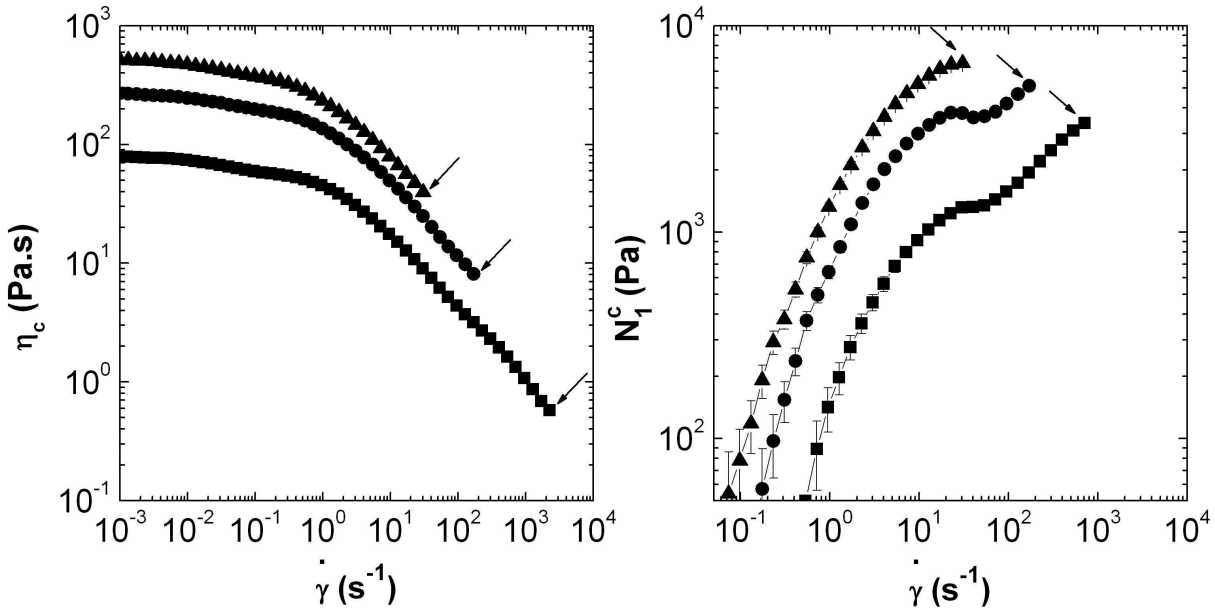


Figure 22 – Courbes d'écoulement (à droite) et première différence des contraintes normales (à gauche) en fonction du gradient de cisaillement des solutions de HASE50-16B (■) 0,02 g/g, (●) 0,033 g/g et (▲) 0,04 g/g. Les flèches indiquent les gradients de cisaillement où les solutions se sont fracturées.

Les solutions de HASE50-16B ont un comportement Newtonien aux faibles gradients de cisaillement et un comportement rhéofluidifiant très marqué aux gradients de cisaillement modérés à élevés, dès 0,1 s^{-1} environ. Plus la concentration en HASE50-16B est élevée, plus la viscosité et la première différence des contraintes normales de la solution sont élevées. Les solutions sont fortement viscoélastiques et les forces normales mesurées sont très grandes. De plus les courbes $\eta_c(\dot{\gamma})$ et $N_1^c(\dot{\gamma})$ ont des formes inhabituelles avec des « épaulements », aux gradients de cisaillement intermédiaires. Puis aux gradients de cisaillement élevés ces solutions se fracturent comme cela a été mis en évidence dans le chapitre 6.

Les émulsifications, les observations des émulsions, ainsi que la détermination de leurs granulométries sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Il n'est pas

possible de déterminer le rapport des viscosités *p* ici car les phases continues fracturent de sorte que le gradient de cisaillement n'est pas constant dans la géométrie.

IV.2.2 – Résultats

Dans un premier temps nous avons émulsifié une même pré-émulsion, dont la phase continue contient 0,033 g/g de copolymère HASE50-16B, en appliquant différents gradients de cisaillement. Les images de microscopie des dispersions obtenues sont présentées sur la figure 23 à différents grossissements. Sur ces images nous observons que les tailles des gouttes d'huile silicone ne varient pas avec le gradient de cisaillement appliqué. Ce résultat est complètement différent de ce que nous avons observé jusqu'ici.

Dans un second temps nous avons fabriqué des émulsions à un même gradient de cisaillement contenant des concentrations en copolymère différentes. Les images de microscopie correspondantes sont présentées sur la figure 24 à différents grossissements.

Quand la concentration en émulsifiant dans la phase continue augmente, nous retrouvons le même comportement observé avec les émulsifiants précédents, c'est-à-dire que les particules ont des tailles de plus en plus petites. Les diamètres moyens correspondants sont présentés sur la figure 25.

Les émulsions pour lesquelles la phase continue contient 0,02 g/g de HASE50-16B ont des diamètres moyens d'autant plus petits que le gradient de cisaillement augmente jusqu'à environ 1000 s^{-1}. Au-delà, leurs diamètres moyens n'évoluent pratiquement plus avec le gradient de cisaillement. Les émulsions dont les phases continues contiennent 0,033 et 0,04 g/g de HASE50-16B ont des diamètres moyens constants avec le gradient de cisaillement. Plus la phase aqueuse est concentrée, plus les diamètres moyens obtenus sont petits. Malgré une concentration en copolymère faible, 0,04 g/g dans la phase continue, les diamètres moyens obtenus sont de l'ordre de 2 µm. Les diamètres obtenus sont ici plus petits que ceux obtenus, à concentration égale en émulsifiant, lors des émulsifications par les tensioactifs TA16B, par le copolymère ASE51 et par le copolymère HASE50-12B totalement neutralisé.

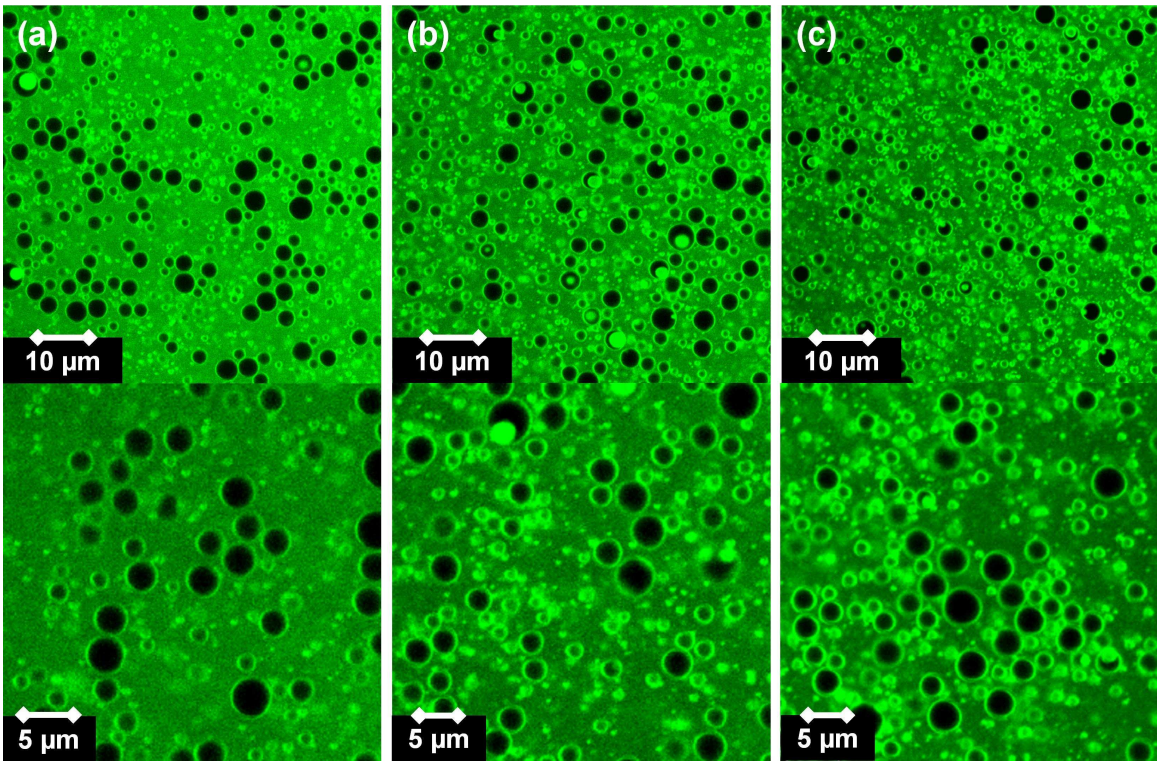


Figure 23 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) de l'émulsion [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) cisaillée 10 min à (a) 200 s^{-1}, (b) 1000 s^{-1} et (c) 2000 s^{-1}.

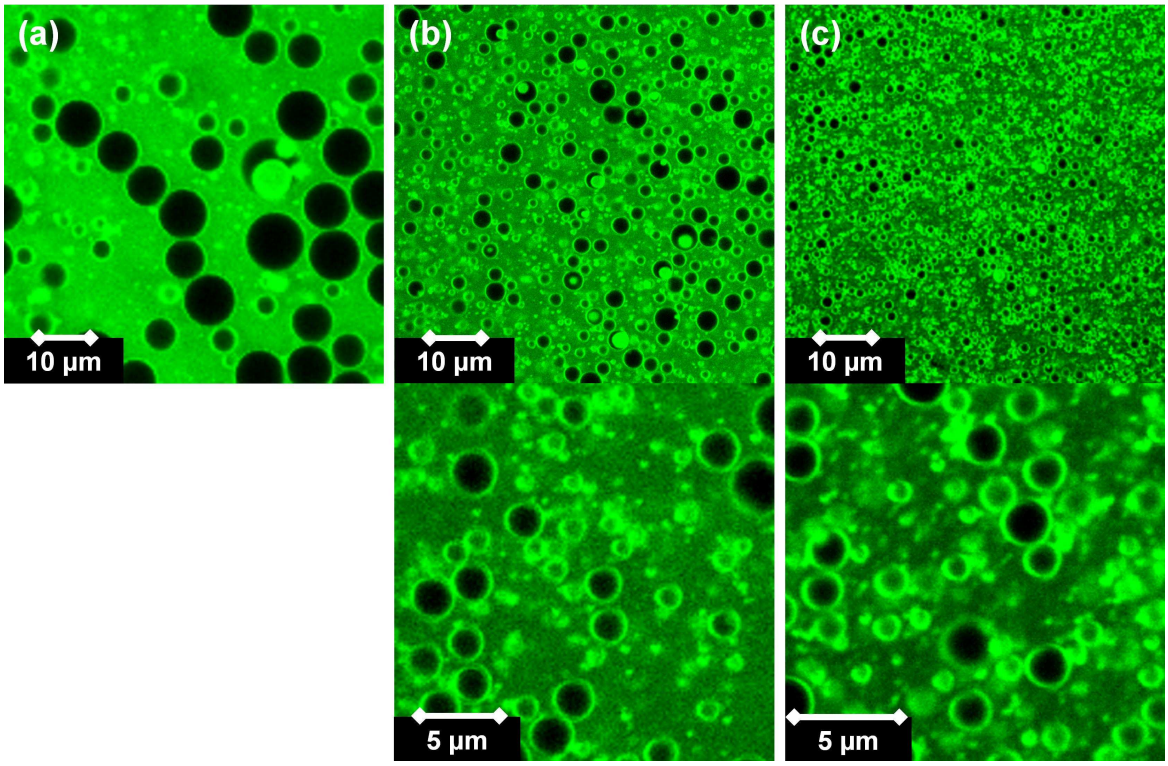


Figure 24 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions (a) [HASE50-16B 0,02 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (b) [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) et (c) [HASE50-16B 0,04 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) cisaillées 10 min à 1000 s^{-1}.

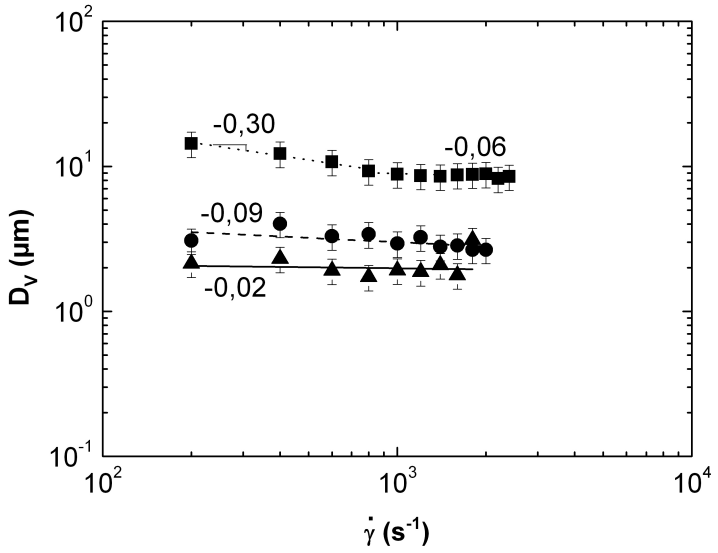


Figure 25 - Diamètres moyens D_v des émulsions (■) [HASE50-16B 0,02 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (●) [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) et (▲) [HASE50-16B 0,04 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

IV.2.3 – Discussion

Sur la figure 22 nous avons observé que la solution de copolymère HASE50-16B de concentration 0,02 g/g se fracture pour un gradient de cisaillement est proche de 2000 s^{-1}. Cela correspond, en pratique, au gradient de cisaillement à partir duquel les diamètres moyens de l'émulsion correspondante ne varient plus avec le gradient de cisaillement. Ainsi, lorsque la phase continue se fracture il est toujours possible d'émulsifier de l'huile silicone mais il n'est plus possible de diminuer les diamètres des particules en augmentant le gradient de cisaillement. Tout se passe comme si au-delà de 1000 s^{-1}, la contrainte de cisaillement dans la phase continue ne variait pas avec le gradient de cisaillement. Ceci est peut être à mettre en parallèle avec la courbe de microvélocimétrie présentée dans le chapitre 6. Lorsque la solution se fracture, le gradient de cisaillement apparent, ou profil de vitesse, reste le même quelle que soit la vitesse de rotation du rotor.

Sur la figure 22, nous observons aussi que les solutions de HASE50-16B, de concentrations 0,033 et 0,04 g/g, se fracturent à des gradients de cisaillement inférieurs ou égaux à 100 s^{-1}. Or les émulsions correspondant à ces deux phases continues ont été réalisées à des gradients de cisaillement plus élevés. De nouveau nous observons que lorsque la phase continue se fracture il est toujours possible d'émulsifier de l'huile silicone et que tout se passe comme si la contrainte de cisaillement dans la phase continue ne variait pas avec le gradient de cisaillement.

V – Emulsification d'huile silicone par les copolymères HASE : l'importance de la phase dispersée

Nous venons d'étudier le rôle de la phase continue sur la morphologie des émulsions obtenues, nous allons maintenant nous intéresser au rôle de la viscosité de la phase dispersée et de la fraction massique de phase dispersée.

V.1 – Rôle de la viscosité de la phase dispersée

Nous faisons ici varier la viscosité de la phase dispersée afin de comprendre son rôle par rapport aux morphologies des dispersions préparées.

V.1.1 – Protocole expérimental

Nous utilisons une même solution de HASE50-12B totalement neutralisée de concentration 0,066 g/g pour émulsifier quatre huiles silicones de différentes viscosités, couvrant deux ordres de grandeurs. Puisque la composition chimique des quatre huiles ne change pas, seul les tailles des macromolécules de poly(diméthylsiloxane) qui les composent changent, nous considérons que la tension interfaciale σ_i ne varie pas.

Les émulsifications, les observations des émulsions, ainsi que la détermination de leurs granulométries sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment.

Les rapports des viscosités p sont ici variés dans une large proportion, de 0,02 à 7.

V.1.2 – Résultats

Les images de microscopie confocale d'émulsions ayant la même phase continue, la même fraction massique de phase dispersée, le même cisaillement appliqué mais ayant des phases dispersées de viscosités différentes sont présentées sur la figure 26 à différents grossissements.

Nous observons qu'un rapport des viscosités p trop faible ou trop élevé entraine une augmentation de tailles des particules des émulsions. Les diamètres moyens en fonction du gradient de cisaillement obtenus avec les quatre phases dispersées sont présentés sur la figure 27.

Les variations des diamètres moyens avec le gradient de cisaillement sont les mêmes, quelle que soit la phase dispersée mais les diamètres sont plus grands si la phase dispersée est peu ou très visqueuse.

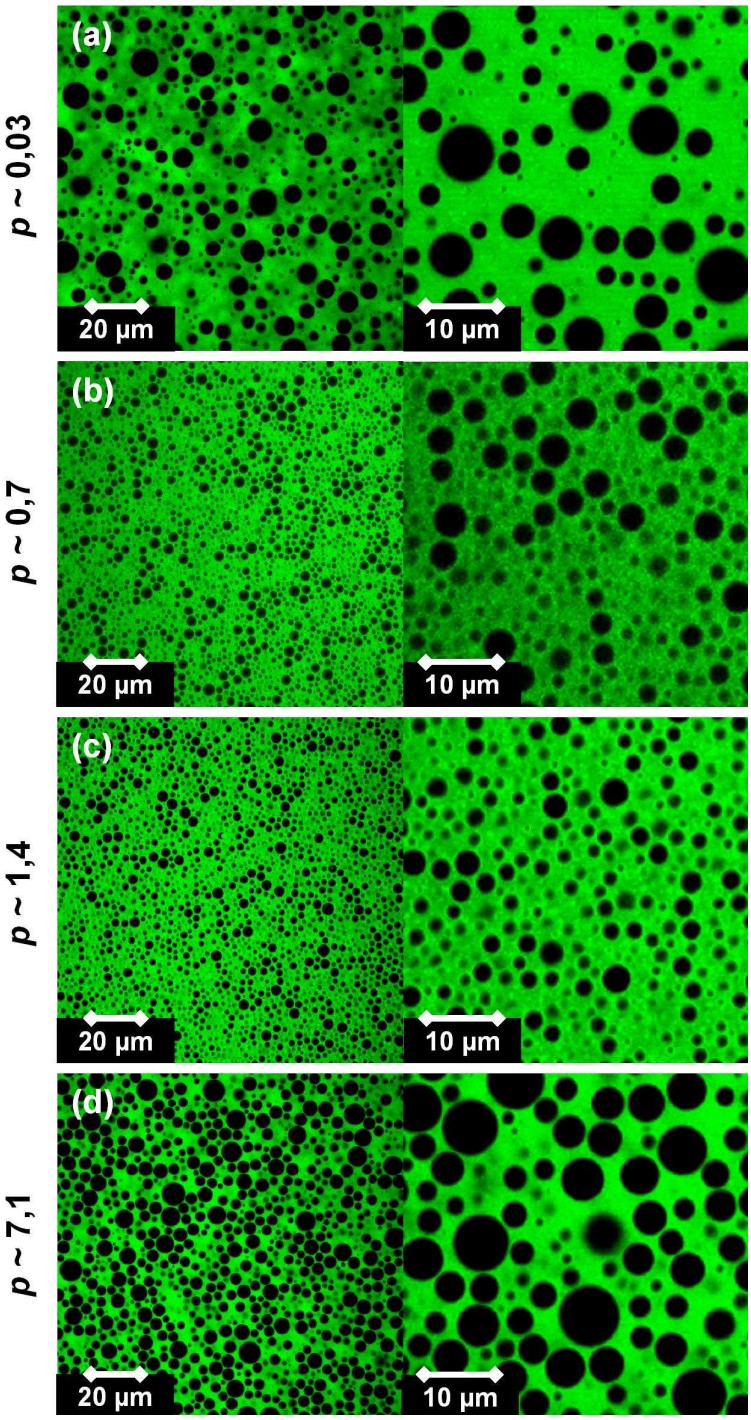


Figure 26 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions (a) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40), (b) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (c) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 1000 mPa.s] (60/40) et [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 5000 mPa.s] (60/40) cisaillées 10 min à 1000 s^{-1}.

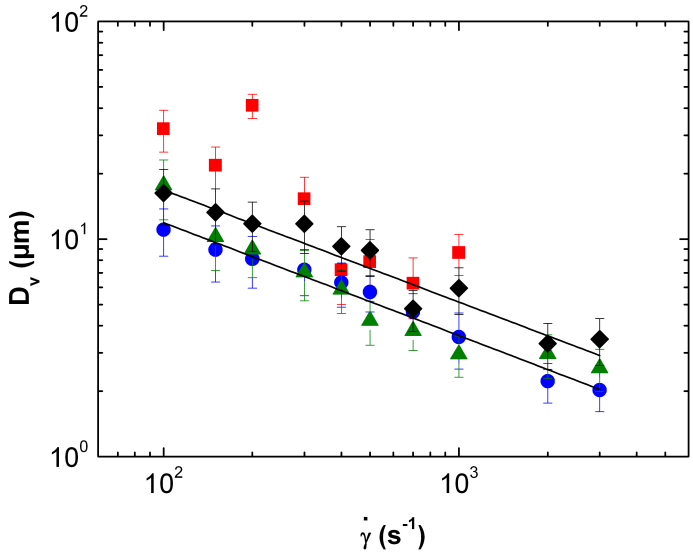


Figure 27 - Diamètres moyens D_v des émulsions (■) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 20 mPa.s] (60/40), (●) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (▲) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 1000 mPa.s] (60/40) et (♦) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 5000 mPa.s] (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

V.1.3 - Discussion

Quand le rapport des viscosités est intermédiaire, entre 0,5 et 2 (la phase continue est rhéofluidifiante), comme c'est le cas avec les huiles silicones 500 et 1000 mPa.s, les diamètres moyens varient avec le gradient de cisaillement mais ne varient pas avec la viscosité de la phase dispersée.

En revanche si le rapport des viscosités est élevé, entre 5 et 10, comme c'est le cas avec l'huile silicone 5000 mPa.s, alors les diamètres moyens obtenus sont plus grands mais suivent la même variation avec le gradient de cisaillement que précédemment. Il est donc plus difficile de déformer et de rompre des particules de viscosité élevée.

Karam et Bellinger[3] observent que lorsque les deux phases sont Newtoniennes et que le rapport des viscosités est supérieur à 4, il n'est pas possible de rompre une goutte, quel que soit le cisaillement appliqué. Ici nous observons qu'il est possible d'émulsifier une huile silicone 5 à 10 fois plus visqueuse que la phase continue mais que la morphologie obtenue est différente, les gouttes étant plus grosses que lorsque l'accord des viscosités est respécté.

Dans la configuration opposée, où le rapport des viscosités est faible, de 0,02 à 0,03, comme c'est le cas avec l'huile silicone 20 mPa.s, les diamètres moyens des gouttes sont aussi plus grands. De plus, lorsque *p* est faible, l'émulsion obtenue parait qualitativement beaucoup plus polydisperse que dans le cas inverse. Les diamètres moyens des émulsions

préparées avec l'huile silicone 20 mPa.s ont tendance, de manière générale, à diminuer avec le gradient de cisaillement mais varient très fortement d'un gradient de cisaillement à un autre.

V.2 – Rôle de la fraction massique de phase dispersée

Les émulsions qui viennent d'être présentées contiennent toutes 40 % en masse de phase dispersée. Nous faisons varier cette fraction massique pour déterminer si différentes morphologies sont obtenues, à fraction massique très faible ou très élevée, ce qui indiquerait des mécanismes d'émulsification différents.

V.2.1 – Protocole expérimental

Nous utilisons ici trois solutions différentes : une solution de HASE50-16B totalement neutralisée de concentration 0,033 g/g, une solution de HASE50-12B totalement neutralisée de concentration 0,033 g/g et une solution de HASE50-12B totalement neutralisée de concentration 0,066 g/g pour émulsifier de l'huile silicone 500 mPa.s. Nous varions la fraction massique de phase dispersée de 1 à 70 %.

Les émulsifications, les observations des émulsions, ainsi que la détermination de leurs granulométries sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Lorsque la fraction massique de phase dispersée est faible, seules quelques particules sont détectées sur une image de microscopie confocale, nous avons donc multiplié la prise d'images afin d'analyser au minimum 100 gouttes.

V.2.2 - Résultats

Les images de microscopie confocale d'émulsions ayant la même phase continue, le même cisaillement appliqué, la même phase dispersée mais à des fractions massiques différentes, entre 40 et 70 %, sont présentées sur la figure 28.

Les particules sur les trois images semblent avoir des tailles similaires. Lorsque la fraction massique est la plus élevée, 70 %, les particules commencent à former des facettes car elles sont comprimées les unes contre les autres. Leur fraction volumique est supérieure à celle correspondant à l'empilement compacte aléatoire.

Les diamètres moyens obtenus sont présentés en fonction de la fraction massique de phase dispersée, Φ_d^m, sur la figure 29, pour les trois phases continues utilisées.

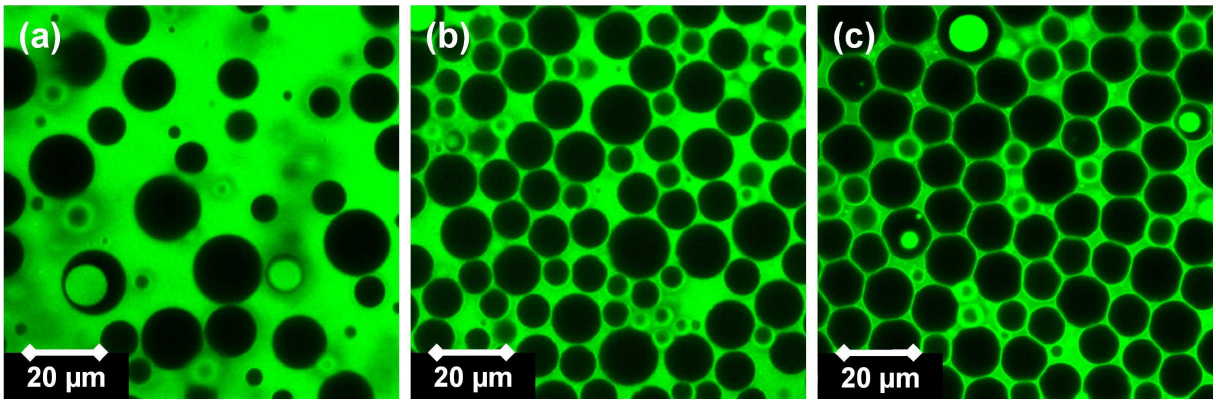


Figure 28 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions [HASE50-12B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (a) (60/40), (b) (40/60) et (c) (30/70) cisaillées 10 min à 1000s^{-1}.

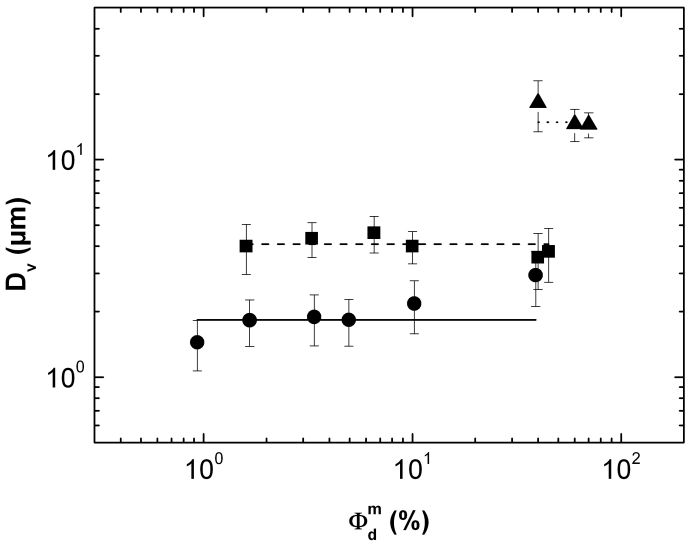


Figure 29 – Diamètres moyens D_v des émulsions de (●) [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s], (■) [HASE50-12B 0,066 g/g] / [HS 500 mPa.s] et (▲) [HASE50-12B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] cisaillées 10 min à 1000 s^{-1} en fonction de la fraction massique de phase dispersée.

V.2.3 - Discussion

Les diamètres moyens n'évoluent pas significativement avec la fraction massique d'huile émulsifiée. Les écarts restent de l'ordre de l'écart type des distributions de diamètres. Les mécanismes mis en jeu lors de l'émulsification et qui sont à l'origine des morphologies des émulsions obtenues sont les mêmes quelle que soit la fraction massique de phase dispersée, comprise entre 1 et 70 %.

VI – Rôle de la coalescence

Dans la partie première partie de ce chapitre, nous avons discuté de la coalescence des gouttes sous cisaillement. Notamment nous avons vu que les différents modèles de drainage

des films de phase continue entre les gouttes dépendent de la mobilité de l'interface. Ils prédisent le rayon des gouttes maximum pour lequel il y a coalescence. Pour les modèles avec les interfaces immobiles, « IMI », et les interfaces partiellement mobiles, « PMI », ces rayons varient en lois de puissance d'exposants respectivement -1/2 et -3/5. Ces valeurs sont proches de ce qui a été obtenus expérimentalement pour les émulsifications par les copolymères ASE51 et HASE50-12B (figures 13 et 20). Il est donc possible que des phénomènes de coalescence sous cisaillement se produisent. Nous avons donc décidé de faire deux expériences pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

VI.1 – Rôle du temps de cisaillement

La première expérience consiste à faire varier le temps de cisaillement de l'émulsion, qui jusqu'ici était de 10 min, entre 10 s et 10 min. Si des phénomènes de rupture des gouttes accompagnés de coalescence se produisent, la morphologie des émulsions devrait changer avec le temps d'émulsification suivant que l'équilibre entre ces deux mécanisme est atteint ou non.

Des émulsifications utilisant le même copolymère, HASE50-16B, à la même concentration, 0,033 g/g, et la même fraction massique d'huile silicone, 40 %, sont réalisées en appliquant trois gradients de cisaillement durant des temps différents. Les résultats sont présentés sur la figure 30.

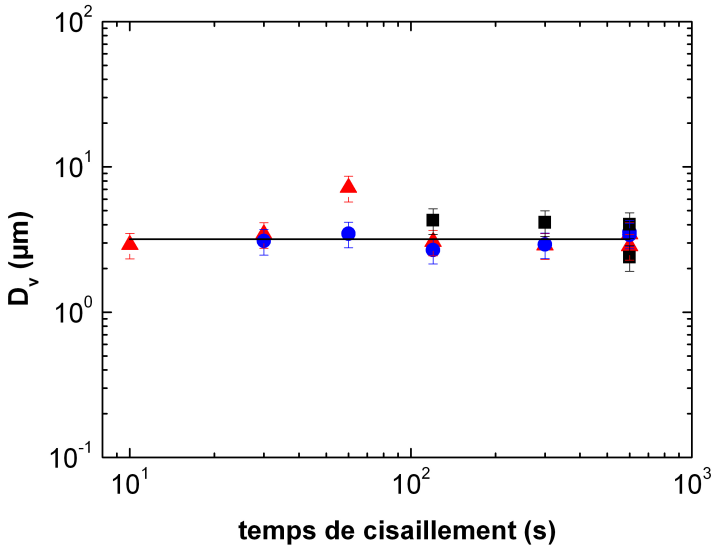


Figure 30 – Diamètres moyens D_v de l'émulsion [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) cisaillée à (■) 400 s^{-1}, (●) 800 s^{-1} et (▲) 1600 s^{-1} en fonction du temps de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

Les temps d'émulsification les plus courts, différents suivant le gradient de cisaillement appliqué, sont déterminés par l'expérience. Nous arrêtons de réduire le temps d'émulsification quand l'émulsion ne se forme plus, c'est-à-dire quand la pré-émulsion est retrouvée à l'identique après cisaillement. Le temps d'émulsification minimum est d'autant plus faible que le gradient de cisaillement appliqué est élevé. Cela correspond probablement à une déformation minimum nécessaire pour émulsifier ou à une énergie minimum à apporter pour émulsifier. Nous ne pouvons cependant pas les estimer car l'inertie de la géométrie ne nous permet pas d'arrêter de manière instantanée le cisaillement.

Les diamètres moyens obtenus sont identiques quel que soit le temps de cisaillement. Il n'y a pas d'augmentation du diamètre aux temps longs et donc pas de signe de phénomène de coalescence des gouttes sous cisaillement[36].

Malheureusement cette expérience a été réalisée uniquement avec une composition d'émulsion pour laquelle l'état rhéologique de la phase continue n'est pas connu car la solution aqueuse correspondante se fracture dans le rhéomètre. Il aurait été intéressant de le refaire avec une composition d'émulsion moins atypique.

VI.2 – Rôle du protocole de cisaillement

La seconde expérience consiste à réaliser une émulsion à un gradient de cisaillement élevé durant 10 min puis à un gradient de cisaillement plus faible durant 20 min et à comparer le diamètre moyen obtenu avec celui d'une émulsion cisaillée uniquement 10 min au gradient de cisaillement élevé. Dans ces conditions le modèle à « 2 zones » présenté plus haut prévoit que le diamètre moyen de l'émulsion devrait augmenter lors de la seconde étape où le cisaillement est plus faible.

Les résultats que nous avons obtenus lors des émulsifications par les copolymères ASE51 et HASE50-16B sont présentés respectivement dans les tableaux 1 et 2.

Phase continue	Cisaillée 10 min à 5000 s^{-1}	Cisaillée 10 min à 5000 s^{-1} puis 20 min à 400 s^{-1}
ASE51 0,02 g/g	17,4 ± 2,6 µm	18,6 ± 2,3 µm
ASE51 0,04 g/g	7,9 ± 1,5 µm	14,1 ± 2,0 µm
ASE51 0,02 g/g + glycerol 0,33 g/g	9,5 ± 1,5 µm	10,4 ± 1,8 µm

Tableau 1 – Diamètres moyens d'émulsions utilisant le copolymère ASE51 et contenant 40 % en masse d'huile silicone 20 mPa.s en fonction du protocole de cisaillement.

Phase continue	Cisaillée 10 min à 1600 s^{-1}	Cisaillée 10 min à 1600 s^{-1} puis 20 min à 100 s^{-1}
HASE50-16B 0,02 g/g	8,7 ± 0,9 µm	9,4 ± 1,1 µm
HASE50-16B 0,033 g/g	2,9 ± 0,45 µm	2,9 ± 0,45 µm

Tableau 2 – Diamètres moyens d'émulsions utilisant le copolymère HASE50-16B et contenant 40 % en masse d'huile silicone 500 mPa.s en fonction du protocole de cisaillement.

A la précision de la mesure, les diamètres moyens obtenus sont identiques, quel que soit le protocole de cisaillement. Dans cette seconde expérience, de nouveau, nous n'observons pas de signe de phénomène de coalescence des gouttes sous cisaillement.

Les deux expériences que nous venons de présenter montrent qu'il n'y a pas de coalescence de gouttes lors du cisaillement des émulsions. Les variations en loi de puissance des diamètres moyens avec le gradient de cisaillement des émulsions préparées avec les copolymères ASE51, HASE50-12B et HASE50-16B ne sont pas à mettre sur le compte de phénomènes de coalescence sous cisaillement.

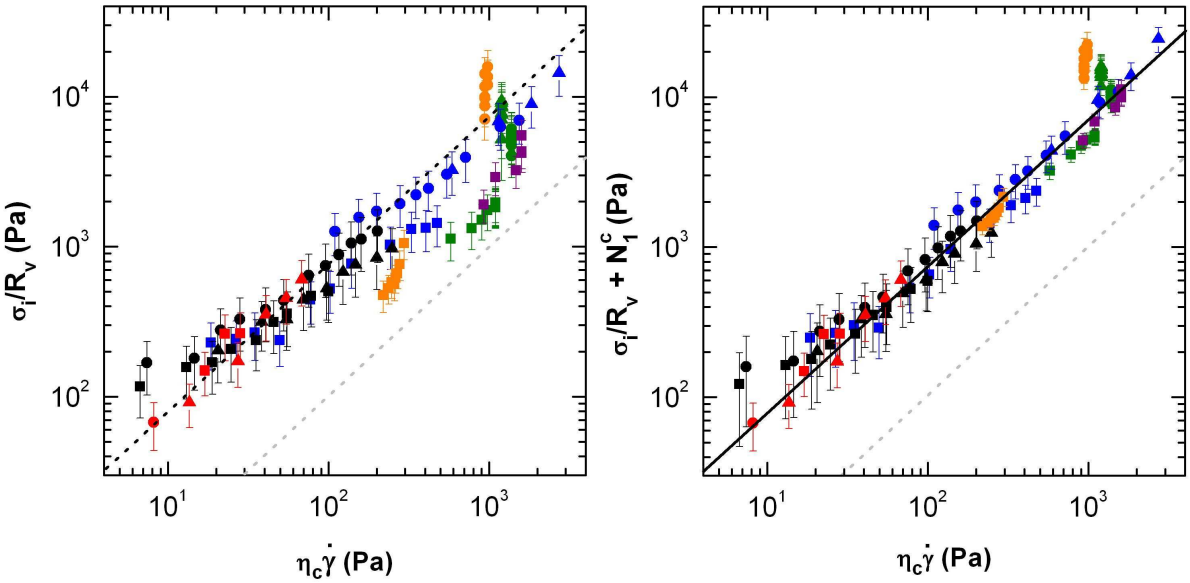
VII – Rôle de la viscoélasticité de la phase continue

Les courbes d'écoulement $\eta_c(\dot{\gamma})$ des différentes solutions de copolymère, présentées plus haut, sont accompagnées des courbes de la première différence des contraintes normales avec le gradient de cisaillement, $N_1^c(\dot{\gamma})$, grandeur caractéristique de solutions viscoélastiques. Cette dernière reste modérée dans les solutions de copolymère ASE51 mais devient significative dans les solutions de HASE50-12B et HASE50-16B de telle façon que N_1^c peut être parfois supérieur à $\eta_c\,\dot{\gamma}$.

En nous inspirant des différentes études qui s'intéressent à l'émulsification en milieu viscoélastique citées au début du chapitre, nous avons cherché à évaluer l'importance de cette première différence des contraintes normales.

Alors que les diamètres des émulsions préparées avec le tensioactif TA16B diminuent linéairement avec le gradient de cisaillement appliqué, les diamètres des émulsions préparées avec les différents copolymères diminuent moins rapidement avec ce dernier. En parallèle, aux gradients de cisaillement élevés les solutions de copolymère ont des forces normales, ce qui n'est pas le cas des solutions de tensioactif. De ce fait, si les forces normales interviennent dans les mécanismes de déformation et de rupture des gouttes, elles doivent être

stabilisantes, c'est-à-dire réduire la déformation des gouttes, comme c'est le cas de la pression de Laplace. Pour le vérifier nous portons la grandeur caractéristique de la pression de Laplace des gouttes obtenues, σ_i/R_v, seul et ce même rapport auquel nous avons additionné la première différence des contraintes normales de la phase continue en fonction de $\eta_c \dot{\gamma}$, grandeur caractéristique de la contrainte de cisaillement. Cela est fait pour l'ensemble des émulsions présentées plus haut et pour d'autres préparées avec les copolymères HASE50-12L et HASE52-16/18L totalement neutralisés sur la figure 31. Pour les émulsions dont la phase continue fracture, nous déterminons la grandeur $\eta_c \dot{\gamma}$ juste avant que la fracture se produise puisque nous avons constaté que lorsque celle-ci s'est produite, les morphologies des émulsions ne changent pas.



<u>Figure 31</u> – Pressions de Laplace (à droite) et pression de Laplace sommée à la première différence des contraintes normales dans la phase continue (à gauche) des particules dans les émulsions en fonction de la contrainte de cisaillement dans la phase continue.
*(Rouge) L'émulsifiant est le **tensioactif TA16B** (HS 20 mPa.s, 60/40) : (●) 0,045 g/g, (■) 0,13 g/g, (▲) 0,17 g/g.*
*(Noir) L'émulsifiant est le **copolymère ASE51** (HS 20 mPa.s, 60/40) : (■) 0,02 g/g, (●) 0,04 g/g, (▲) 0,02 g/g + glycérol 0,33g/g, (▼) 0,04 g/g + TA16B 0,004 g/g.*
*(Bleu) L'émulsifiant est le **copolymère HASE50-12B** (HS 500 mPa.s, 60/40) : (■) 0,033 g/g, (●) 0,066 g/g, (▲) 0,1 g/g.*
*(Violet) L'émulsifiant est le **copolymère HASE50-12L** (HS 500 mPa.s, 60/40) : (■) 0,033 g/g.*
*(Vert) L'émulsifiant est le **copolymère HASE50-16B** (HS 500 mPa.s, 60/40) : (■) 0,02 g/g, (●) 0,033 g/g, (▲) 0,04 g/g.*
*(Orange) L'émulsifiant est le **copolymère HASE50-16/18L** (HS 500 mPa.s, 60/40) : (■) 0,01 g/g, (●) 0,033 g/g.*

Alors que sur le graphe de gauche les points sont dispersés, surtout lorsque $\eta_c \dot{\gamma}$ est élevé, sur le graphe de droite les données expérimentales constituent une courbe unique. Nous retrouvons une relation linéaire entre les contraintes qui tendent à stabiliser les gouttes, qui résistent à leur déformation, et celles qui tendent à les déformer. Les données qui correspondent aux émulsions préparées avec le tensioactif TA16B, pour lesquelles la première différence des contraintes normales est nulle, se superposent aux données correspondant aux émulsions préparées avec les différents copolymères.

Les forces normales, qui comme leur nom l'indique sont des forces perpendiculaires à la direction de l'écoulement, modifient donc les champs de contraintes qui entourent les particules.

Le nombre capillaire, pertinent pour décrire la déformation et la rupture de gouttes Newtoniennes dans une matrice Newtonienne, doit être modifié pour tenir compte de ces forces liées à la viscoélasticité de la phase continue. Les gouttes cessent de rompre quand :

$$\frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma_i / R_v + N_1^c} \approx \frac{1}{8}. \qquad (9)$$

A la vue de ces résultats nous sommes capables d'estimer le diamètre moyen d'une émulsion avant qu'elle ne soit réalisée, dès lors que le comportement rhéologique de la phase continue est connu et que leur rapport de viscosités *p* est proche de 1 :

$$R_v \approx \frac{\sigma_i}{8\eta_c \dot{\gamma} - N_1^c}. \qquad (10)$$

VIII – Quel émulsifiant pour quelle application ?

Nous savons grâce au graphe de droite de la figure 31 que pour obtenir des gouttes petites, de l'ordre du micromètre, il faut que la contrainte de cisaillement dans la phase continue, évaluée par $\eta_c \dot{\gamma}$, soit grande et/ou que la première différence des contraintes normales de la phase continue soit faible. A l'inverse nous savons que pour obtenir des particules de l'ordre de la dizaine de micromètres, il faut que la contrainte de cisaillement dans la phase continue ne soit pas trop grande et/ou que la première différence des contraintes normales de la phase continue soit élevée.

Pour la mise en œuvre du procédé d'encapsulation, il arrive que certains des paramètres pertinents par rapport à la morphologie de la dispersion soient imposés. Le type de mélangeur utilisé peut limiter la gamme de gradients de cisaillement accessibles. Ou alors le

type de substance hydrophobe à encapsuler détermine la valeur de la tension interfaciale et de la viscosité de la phase dispersée. De la même façon, l'application visée pour l'encapsulation peut imposer sa morphologie, c'est-à-dire les diamètres des particules, ou limiter la concentration en émulsifiant utilisable. Il faut alors adapter la phase continue ou plus précisément le comportement rhéologique du copolymère dans la phase continue. Pour cela il est possible d'adapter l'architecture de ce dernier.

Par exemple nous avons émulsifié, dans les mêmes conditions, de l'huile silicone 500 mPa.s dans quatre phases continues contenant respectivement les copolymères HASE50-12B, HASE50-12L, HASE50-16B et HASE52-16/18L à la même concentration (0,033 g/g). Les images de microscopie confocale faites pour un même gradient de cisaillement sont présentées sur la figure 32.

Les quatre copolymères ne sont clairement pas équivalents vis-à-vis des morphologies obtenues. Les gouttes des émulsions obtenues sont les plus grosses si le copolymère est le HASE50-12B, puis le HASE50-12L, le HASE50-16B et les plus petites si le copolymère est le HASE20-16/18L. Plus le groupement hydrophobe du macromonomère associatif du HASE contient de carbones et moins il est ramifié et plus les gouttes d'huile sont petites. Les diamètres moyens des émulsions en fonction du gradient de cisaillement sont présentés sur la figure 33 à différents grossissements.

Les émulsions préparées avec HASE50-12B et HASE50-12L ont des diamètres moyens qui diminuent quand le gradient de cisaillement qui leur est appliqué augmente. En revanche les émulsions préparées avec HASE50-16B et HASE52-16/18L ont des diamètres moyens qui n'évoluent pas avec le gradient de cisaillement appliqué. La corrélation qui a été observée avec l'émulsifiant HASE50-16B entre fracturation de la phase continue et impossibilité de diminuer le diamètre moyen des émulsions malgré l'augmentation du gradient de cisaillement est vérifiée avec HASE52-16/18L aussi.

Ces différentes évolutions du diamètre moyen avec le gradient de cisaillement ainsi que les diamètres moyens obtenus eux-mêmes sont à mettre en lien avec l'architecture du groupement hydrophobe du macromonomère. Elle influence le comportement rhéologique de la phase continue comme nous l'avons montré dans le chapitre 6.

Nous disposons encore d'autres degrés de liberté pour faire varier l'architecture des copolymères HASE : longueur de l'espaceur hydrophile, nature et proportion des monomères,… et cela constitue une « boîte à outils » qui nous permet de nous adapter pour obtenir la bonne morphologie d'émulsion et d'encapsulation.

Nous avons cependant une limitation : la fracturation de la phase continue. Elle nous empêche d'atteindre des contraintes de cisaillement très élevées.

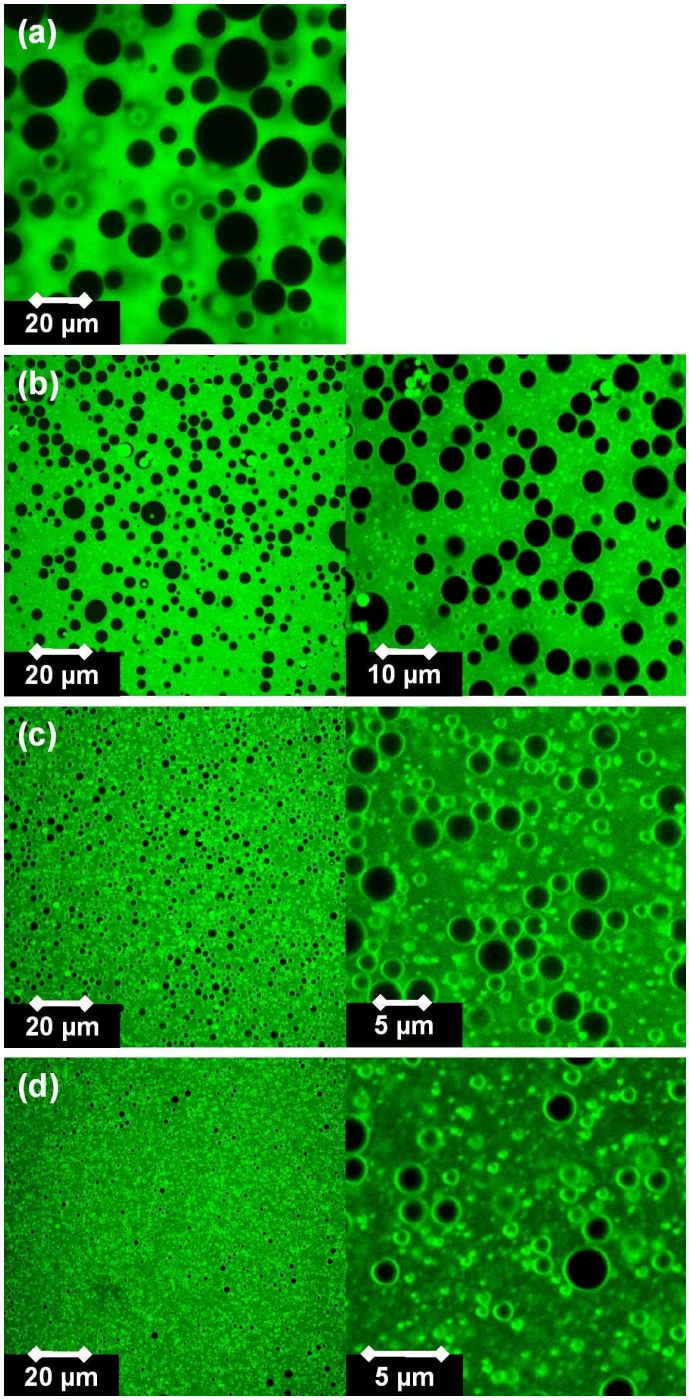


Figure 32 – Images de microscopie confocale (Rhodamine B) des émulsions (a) [HASE50-12B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (b) [HASE50-12L 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (c) [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) et (d) [HASE51-16/18L 0,33 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) cisaillées 10 min à 1000 s^{-1}.

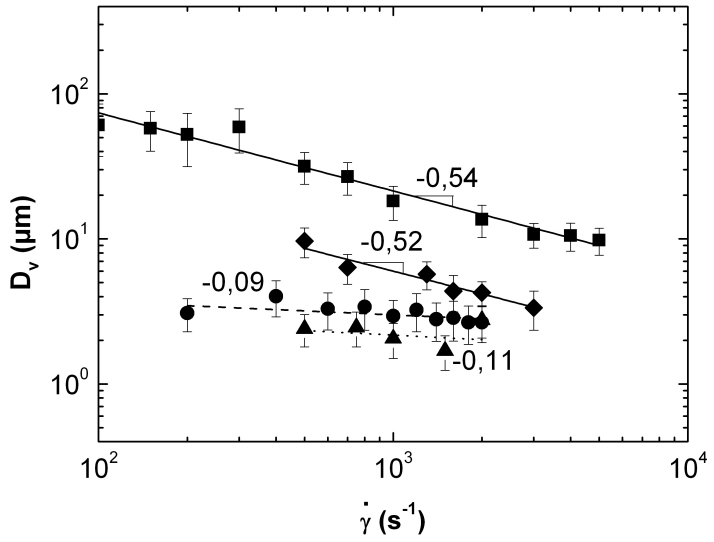


Figure 33 - Diamètres moyens D_v des émulsions (■) [HASE50-12B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (♦) [HASE50-12L 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40), (●) [HASE50-16B 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) et (▲) [HASE51-16/18L 0,033 g/g] / [HS 500 mPa.s] (60/40) en fonction du gradient de cisaillement appliqué lors de l'émulsification.

IX - Conclusion

Dans ce chapitre nous venons de montrer l'influence de la phase continue sur la morphologie de l'émulsion obtenue. Quand les deux phases sont Newtoniennes, la contrainte de cisaillement et la tension interfaciale sont les grandeurs qui déterminent les tailles des gouttes de phase dispersée que nous obtenons. Quand la phase continue est viscoélastique, alors sa première différence des contraintes normales participe aussi à la détermination de la morphologie de la dispersion, en résistant à la déformation des gouttes. Nous sommes ainsi capable de prédire la morphologie qu'aura une émulsion en connaissant la rhéologie de sa phase continue, et cela quelle que soit la fraction de phase dispersée.

Nous avons aussi montré qu'il est possible d'émulsifier des substances hydrophobes 35 fois moins visqueuses jusqu'à 10 fois plus visqueuses que la phase continue. En comparaison, Karam et Bellinger[3] ont montré que lorsque les deux phases sont Newtoniennes il n'est pas possible de rompre une goutte dont la viscosité est quatre fois plus grande que celle de la matrice.

Grâce à ces informations nous sommes de nous adapter aux conditions d'application du procédé, contraintes techniques et contraintes applicatives, pour obtenir la morphologie de dispersion souhaitée. Cependant la fracturation de la phase continue est à l'heure actuelle une limitation à cette capacité d'adaptation.

Références

[1] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* **1932**, 138, 41-48.

[2] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* **1934**, 146, 501-523.

[3] H. J. Karam, J. C. Bellinger, *I&EC Fundamentals* **1968**, 7, 576-581.

[4] H. P. Harold, *Chem. Eng. Commun.* **1981**, 14, 225-277.

[5] H. A. Stone, L. G. Leal, *J. Fluid Mech.* **1990**, 220, 161-186.

[6] W. J. Milliken, H. A. Stone, L. G. Leal, *Phys. Fluids A* **1993**, 5, 69-79.

[7] J. J. M. Janssen, A. Boon, W. G. M. Agterof, *AIChE J.* **1994**, 40, 1929-1939.

[8] W. J. Milliken, L. G. Leal, *J. Colloid Interf. Sci.* **1994**,166, 275-285.

[9] B. J. Bentley, L. G. Leal, *J. Fluid Mech.* **1986**, 167, 241-283.

[10] H. A. Stone, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1994**, 26, 65-102.

[11] J. M. H. Janssen, H. E. H. Meijer, *Polym. Eng. Sci.* **1995**, 35, 1766-1780.

[12] A. K. Chesters, *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1991**, 69A, 259.

[13] I. Vinckier, P. Moldenaers, A. M. Terracciano, N. Grizzuti, *AIChE J.* **1998**, 44, 951-958.

[14] S.-P. Lyu, F. S. Bates, C. W. Macosko, *AIChE J.* **2000**, 46, 229-238.

[15] A. J. Ramic, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, I. Mansas-Zloczower, *Polymer* **2000**, 41, 6263-6270.

[16] B. E. Burkhart, P. V. Gopalkrishnan, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 098304.

[17] S.-P. Lyu, F. S. Bates, C. W. Macosko, *AIChE J.* **2002**, 48, 7-14.

[18] V. E. Ziegler, B. A. Wolf, *Macromolecules* **2005**, 38, 5826-5833.

[19] H. Yang, C. C. Park, Y. T. Hu, L. G. Leal, *Phys. Fluid* **2001**, 13, 1087-1106.

[20] Y. Yoon, M. Borrell, C. C. Park, L. G. Leal, *J. Fluid Mech.* **2005**, 525, 355-379.

[21] Y. T. Hu, D. J. Pine, L. G. Leal, *Phys. Fluid* **2000**, 12, 484-489.

[22] S. D. Hudson, A. M. Jamieson, B. E. Burkhart, *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, 265, 409-421.

[23] T. G. Mason, J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3481-3484.

[24] T. G. Mason, J. Bibette, *Langmuir* **1997**, 13, 4600-4613.

[25] X. Zhao, J. L. Goveas, *Langmuir* **2001**, 17, 3788-3791.

[26] F. Mighri, P. J. Carreau, A. Ajji, *J. Rheol.* **1998**, 42, 1477-1490.

[27] V. Sibillo, M. Simeone, S. Guido, *Rheol. Acta* **2004**, 43, 449-456.

[28] K. Verhulst, P. Moldenaers, M. Minale, *J. Rheol.* **2006**, 51, 261-273.

[29] S. Guido, M. Simeone, F. Greco, *Polymer* **2003**, 44, 467-471.

[30] P. L. Maffettone, F. Greco, *J. Rheol.* **2004**, 48, 83-100.

[31] P. G. Ghodgaonkar, U. Sundararaj, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36, 1656-1665.

[32] P. V. Puyvelde, H. Yang, J. Mewis, P. Moldenaers, *J. Rheol.* **2000**, 44, 1401-1415.

[33] N. C. Das, H. Wang, J. Mewis, P. Moldenaers, *J. Polym. Sci. B Polym. Phy*s. **2005**, 43, 3519-3533.

[34] D. B. Jones, A. P. J. Middelberg, *AIChE Journal* **2003**, 49, 1533-1541.

[35] P. Erni, P. Fischer, E. J. Windhab, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 244104.

[36] V. E. Ziegler, B. A. Wolf, *Macromolecules* **2005**, 38, 5826-5833.

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons mis au point et utilisé de façon très détaillée une méthode d'encapsulation polyvalente qui utilise des copolymères amphiphiles à squelette polyélectrolyte. Ces copolymères ont la double fonction d'additifs de contrôle de la rhéologie et de tensioactifs macromoléculaires. Le procédé permet d'encapsuler dans l'eau de grandes quantités de substances hydrophobes, jusqu'à 70 % en masse, en utilisant des quantités de polymères faibles ou modérées, généralement inférieures à 1 à 2 % en masse. Le procédé est simple à mettre en œuvre et reproductible. Nous l'avons appliqué avec succès à des substances hydrophobes de propriétés chimiques très variées et de viscosités très différentes : huiles végétales, parfums, résines, huiles silicones. Les dispersions sont extrêmement stables, au repos comme sous cisaillement. Nous sommes capables de choisir leur morphologie en modulant la concentration et l'architecture du copolymère. Enfin, nous pouvons adapter les propriétés rhéologiques des produits finaux à des contraintes applicatives particulières, sans ajout d'additif supplémentaire, par un simple ajustement du pH ou de la force ionique. Dans ce sens, les objectifs que nous nous étions fixés au début de cette thèse sont remplis.

En premier lieu, nous devons ce succès aux copolymères associatifs qui ont été utilisés. Les macromonomères tensioactifs et le squelette polymère, qui les supportent, offrent une synergie de propriétés remarquables. De plus, le comportement rhéologique et les propriétés interfaciales peuvent être modulés finement par l'architecture des unités associatives. Les nombreuses combinaisons, ainsi permises, offrent des solutions inédites à un grand nombre de problèmes pratiques.

Une autre partie du succès tient à la relation structure-propriétés que nous sommes parvenus à établir. Dans une certaine mesure, nous sommes maintenant capables de relier le choix d'un copolymère et de son architecture, à ses propriétés rhéologiques et interfaciales et au-delà, à la morphologie des dispersions obtenues.

Plusieurs questions restent en suspens, que nous aurions aimé explorer. Une première série de questions concerne la nature et les propriétés de la couche de polymère précipité qui constitue l'enveloppe des gouttelettes hydrophobes dans la dispersion. Quel est le taux de couverture des gouttelettes ? Quelles sont les propriétés mécaniques de l'enveloppe ? Peut-on moduler sa perméabilité ou à défaut provoquer la libération de la substance active de façon contrôlée ? Les techniques d'aspiration par micropipette couplées à des observations par microscopie à fluorescence ou la rhéologie interfaciale pourraient contribuer à répondre à plusieurs de ces questions.

Une limitation importante à l'utilisation de certains copolymères est la tendance des solutions à se fracturer sous écoulement au lieu de s'écouler de façon homogène. Lorsqu'il se produit, ce phénomène restreint considérablement le domaine d'utilisation puisqu'un apport d'énergie mécanique ne se traduit pas nécessairement par une meilleure efficacité en termes de dispersion. Peut-on réduire ou supprimer ces phénomènes par le choix d'un macromonomère plus approprié ou par une formulation plus astucieuse ?

L'utilisation de ces copolymères pour encapsuler certaines substances imposerait de pouvoir disposer de particules plus fines où les dimensions de particules seraient de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Il s'agit là d'un challenge considérable. Actuellement nous sommes limités dans l'obtention de petites particules par la fracturation des solutions aqueuses de copolymère que nous venons de mentionner. De nouveau, existe-t-il un moyen de prévenir cette fracturation ou doit-on envisager un mécanisme de dispersion différent comme des écoulements de type extensionnel par exemple ?

Ces futurs développements, une fois menés à bien, pourront encore élargir la palette d'applications qu'offre la technique d'encapsulation que nous venons de présenter.

ANNEXE 1

Spectres 1H RMN des copolymères

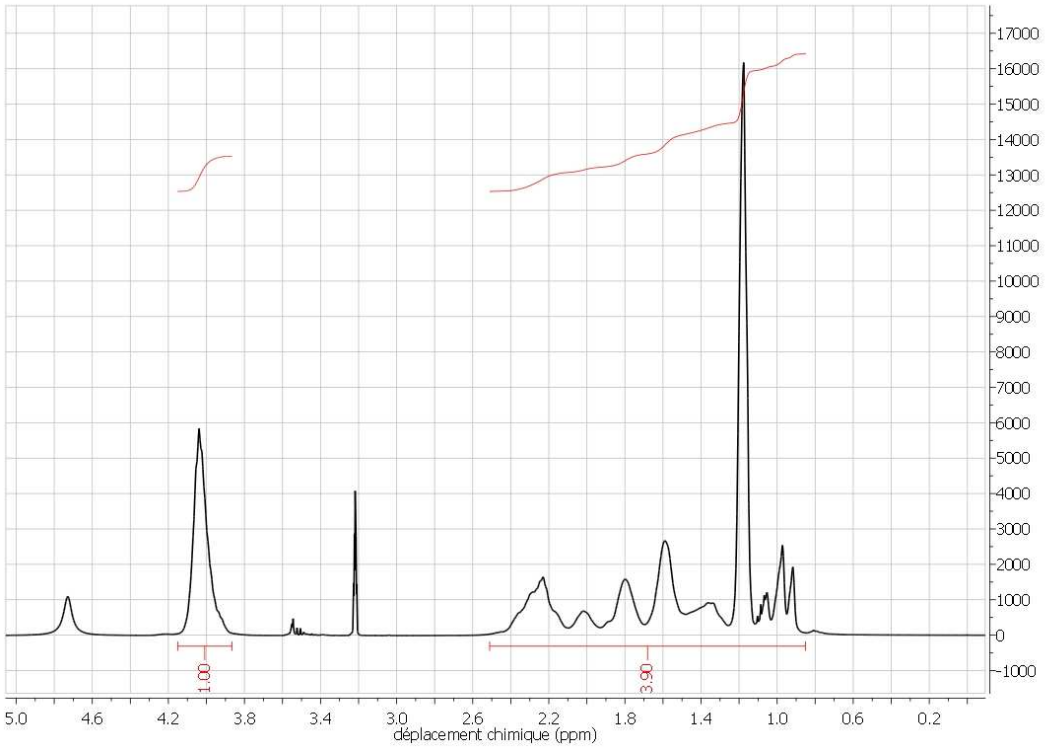


Figure 1 - *Spectre ^{1}H RMN de ASE27 0,076g/g dans CD_3OD.*

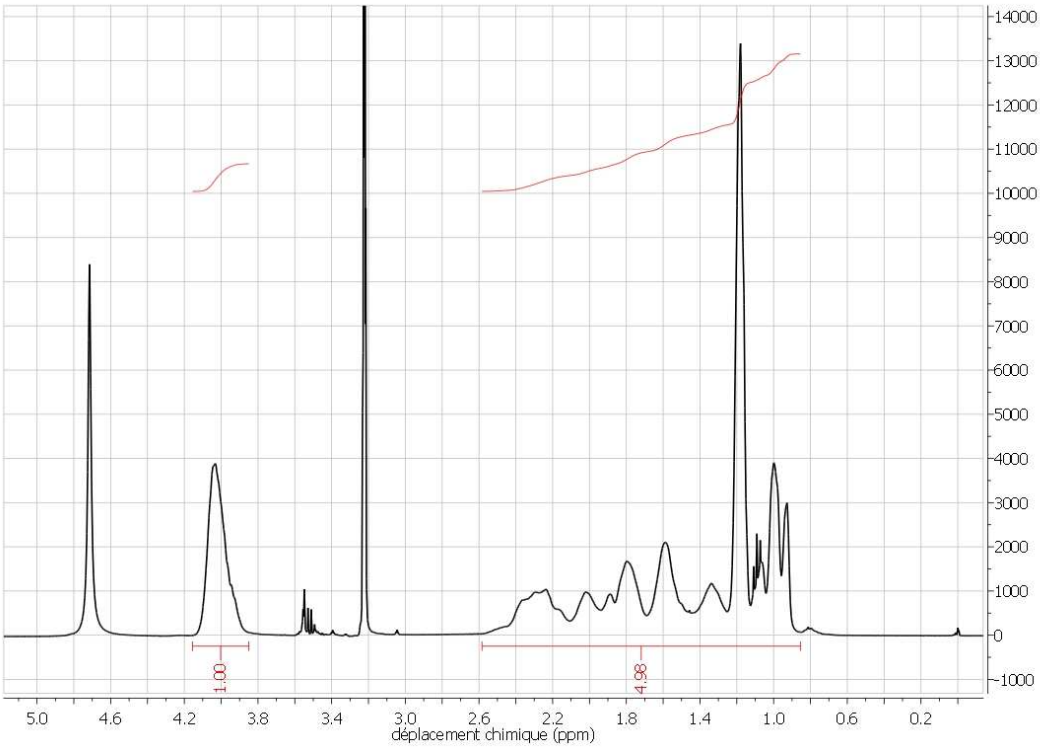


Figure 2 - Spectre ^{1}H RMN de ASE44 0,021g/g dans CD_3OD.

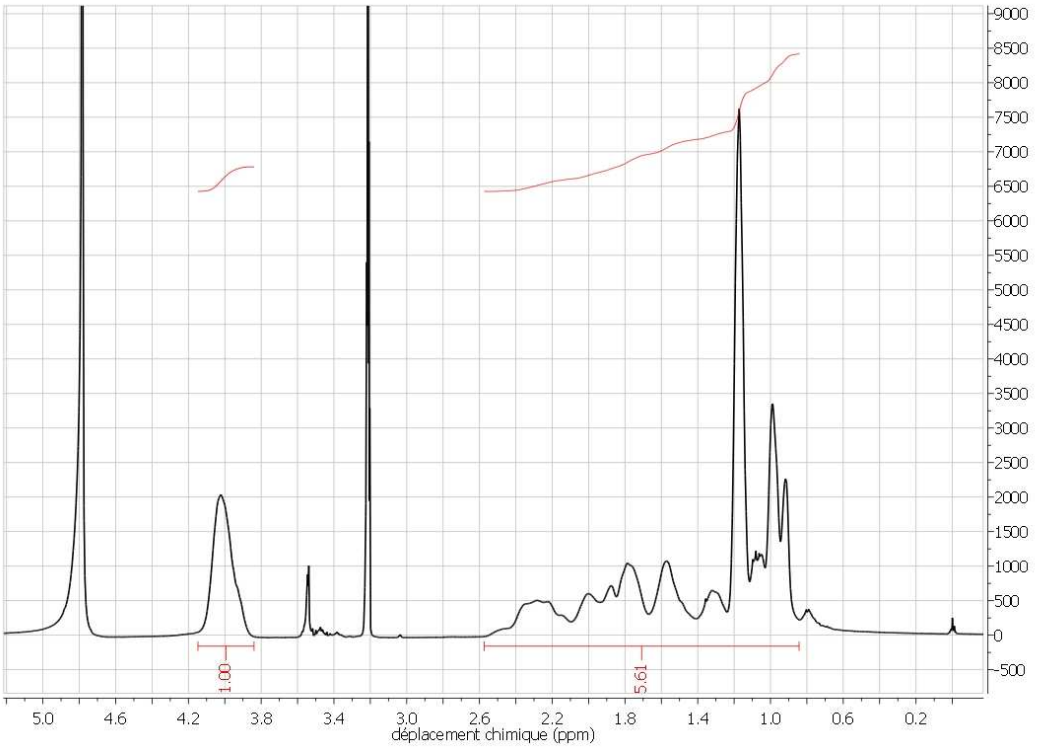


Figure 3 - Spectre ^{1}H RMN de ASE51 0,021g/g dans CD_3OD.

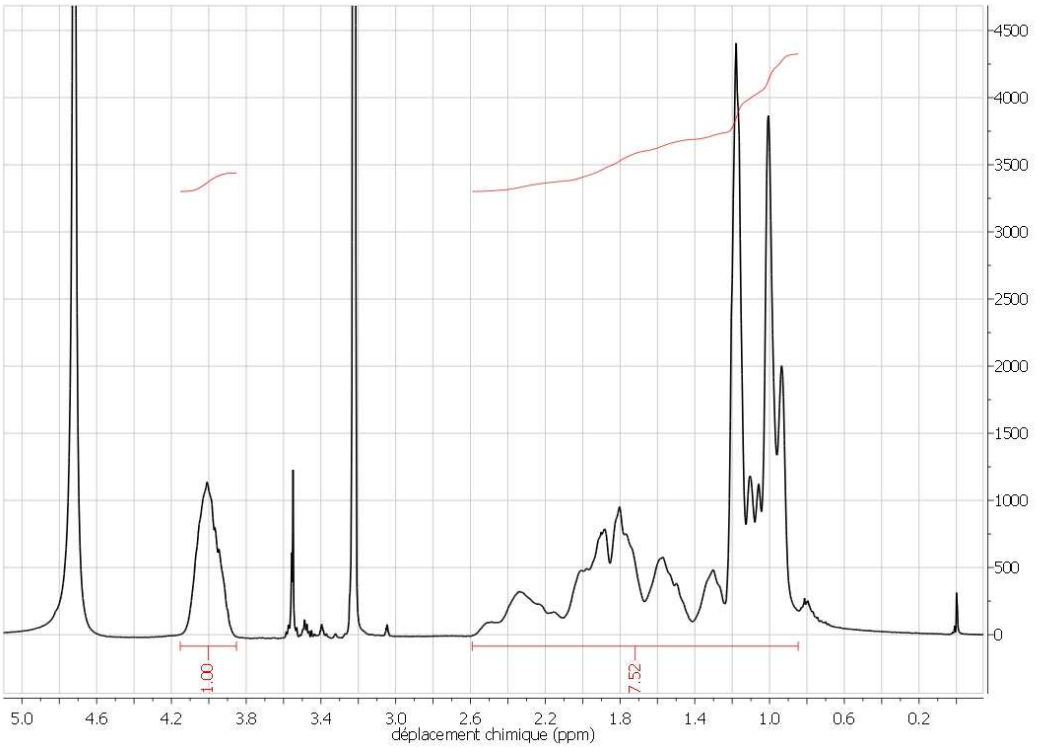


Figure 4 - Spectre ^{1}H RMN de ASE64 0,024g/g dans CD_3OD.

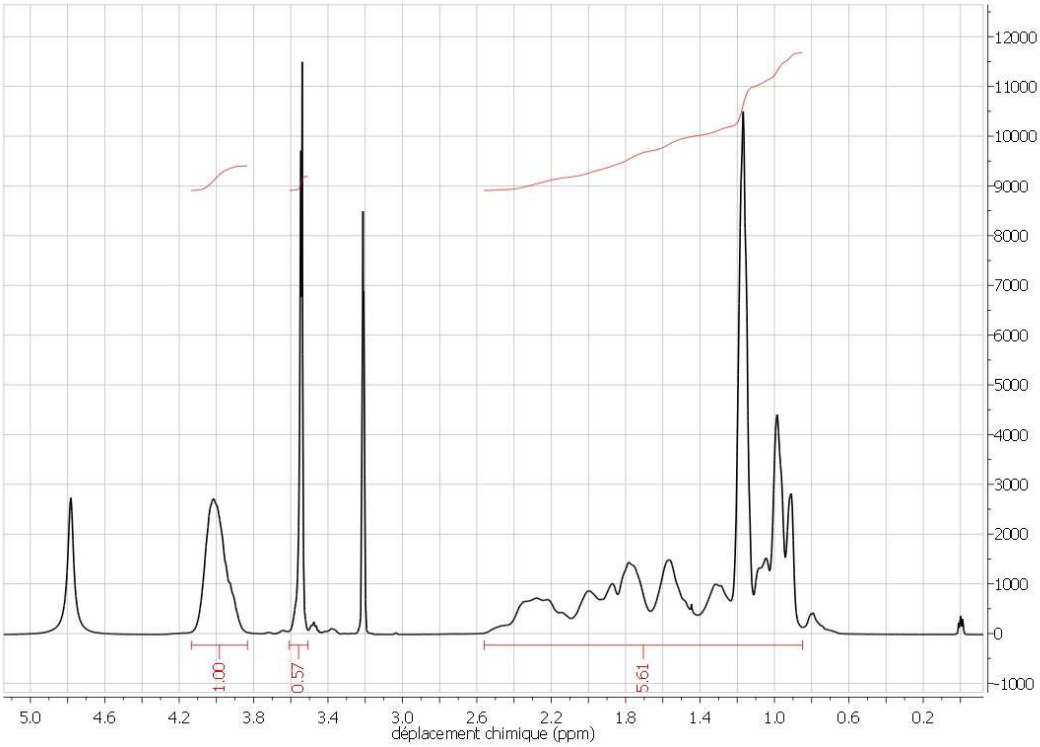


Figure 5 - Spectre ^{1}H RMN de HASE50-12B 0,024g/g dans CD_3OD.

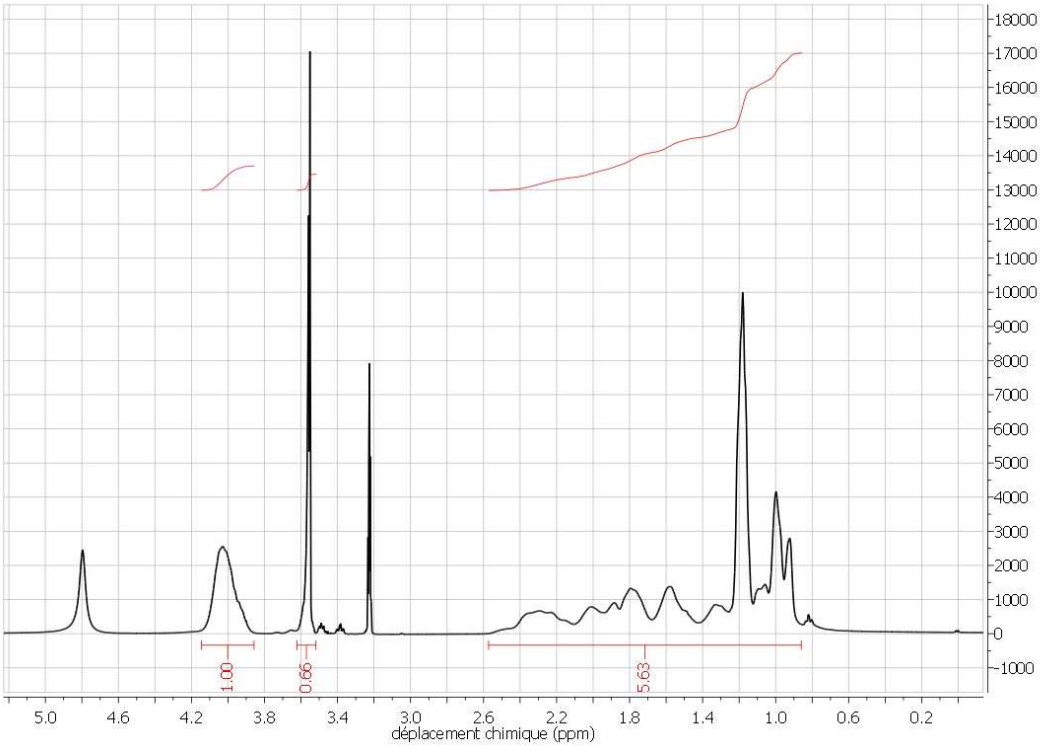


Figure 6 - Spectre ^{1}H RMN de HASE50-12L 0,028g/g dans CD_3OD.

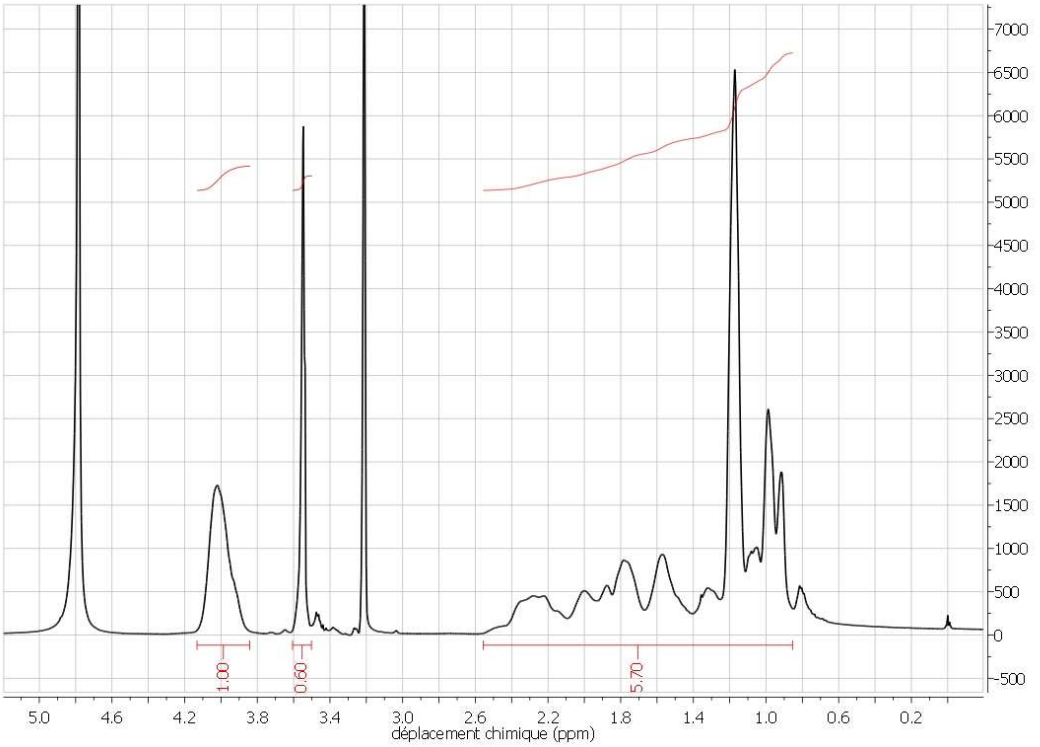
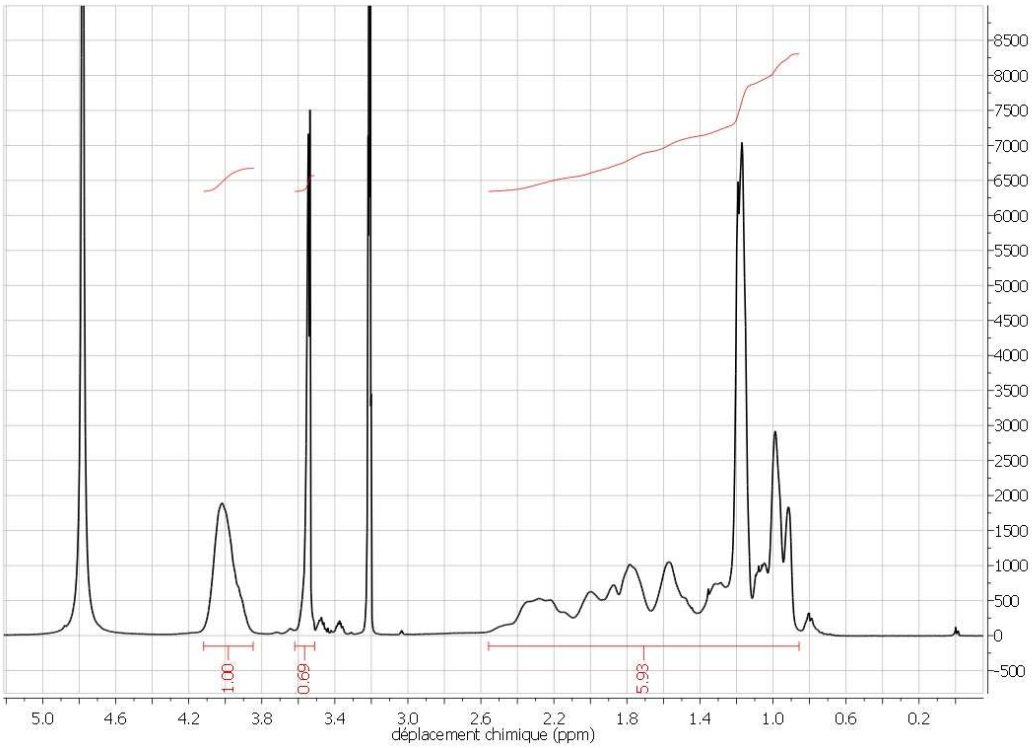


Figure 7 - Spectre ^{1}H RMN de HASE50-16B 0,024g/g dans CD_3OD.



<u>Figure 8</u> - Spectre ^{1}H RMN de HASE52-16/18L 0,019g/g dans CD_3OD.

ANNEXE 2

Mesures de densités

La détermination de la concentration molaire des solutions de copolymère (chapitre 1) nécessite de connaitre les masses volumiques ρ_x des différentes solutions. Ces dernières sont reliées aux densités d_x par :

$$\rho_X = d_X \rho_{H_2O} \qquad (1)$$

où la masse volumique de l'eau est considérée valoir $\rho_{H_2O} = 1$ g/mL.

De même la technique de la goutte pendante (chapitres 3 et 4), qui permet de mesurer des tensions interfaciales, nécessite de connaitre les densités des liquides mis en présence. Nous les avons mesurées par pycnométrie à température ambiante. Pour cela un volume précis d'eau et un volume précis de solution sont pesés à l'aide d'un pycnomètre.

Résultats obtenus

● L'huile silicone de 20 mPa.s : d_{HS} = 0,9384.

● Les solutions de TA16B de concentrations inférieures ou égales à 0,01 M :
1,0000 < d_{TA16B} < 1,0010.

● Les solutions mères de latex dialysées et non-lavées : $d = 0{,}0021w + 1$, où w est l'extrait sec des solutions exprimé en pourcentage (%).

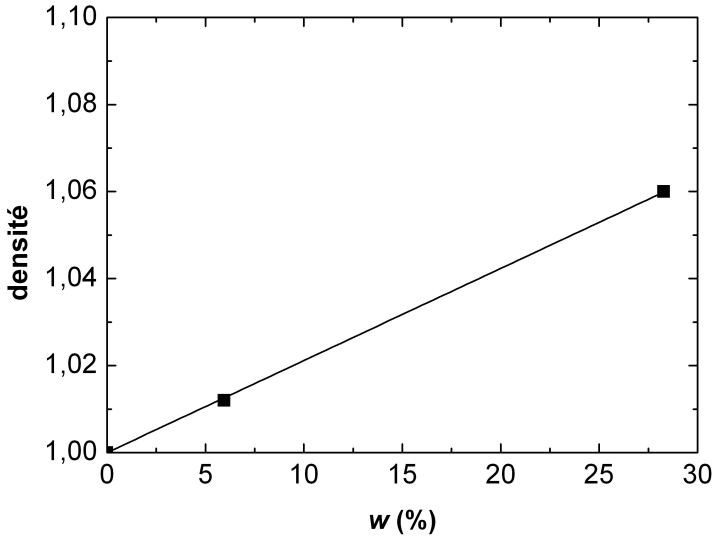


Figure 1 – Densités des solutions mères de latex en fonction de leur extrait sec.

● Les solutions des copolymères ASE et HASE totalement ou partiellement neutralisées : $d = 0{,}0435C + 1$ où C est la concentration équivalente en monomères.

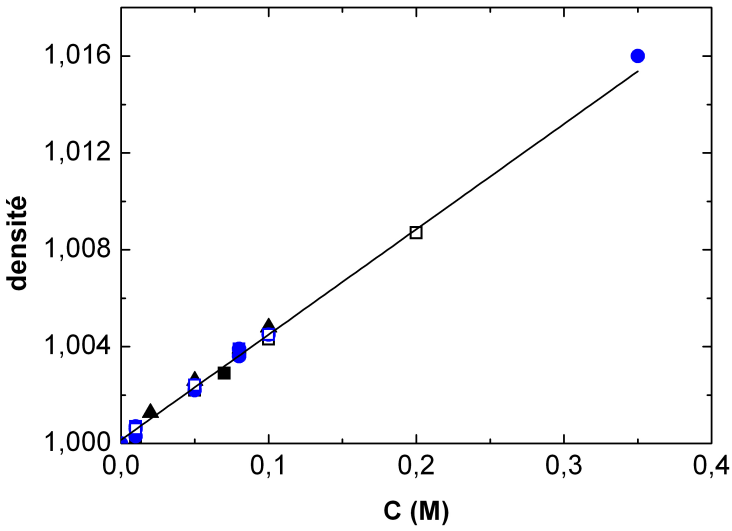


Figure 2 – Densités de solutions de ASE51 : (■) D , $\alpha = 1$, (□) NL, $\alpha = 1$, (□) NL , (1-β) = 0,45, de solutions de HASE50-16B : (●) D , $\alpha = 1$, (●) D, (1-β) = 0,45 et d'une solution de HASE50-12B (▲) D, $\alpha = 1$ en fonction de la concentration équivalente en monomères.

ANNEXE 3

Mesures d'indices optiques

Pour les mesures de diffusion statique de la lumière (chapitre 1) il est nécessaire de connaitre l'indice optique du solvant ainsi que la variation de cet indice avec la concentration en copolymères. Nous avons déterminé ces deux grandeurs en mesurant les indices optiques de la solution de NaCl 0,1 M et des solutions de copolymère ASE51 totalement neutralisées à différentes concentrations dans l'eau saline (NaCl 0,1 M) grâce à un réfractomètre PZO Warszawa modèle RL3.

L'indice optique du solvant, c'est-à-dire de la solution aqueuse de NaCl 0,1 M est n_s = 1,3375 et la variation de l'indice otique avec la concentration en copolymère ASE51 dans le solvant est $\partial n/\partial C$ = 0,2132 mL/g (figure 1).

Pour la préparation de dispersions transparentes (chapitre 7) nous avons mesuré les indices optiques des différents constituants :

- l'eau : n_{H_2O} = 1,3325,
- le glycérol : n_{gly} = 1,4725,
- l'huile silicone : n_{HS} = 1,4035.

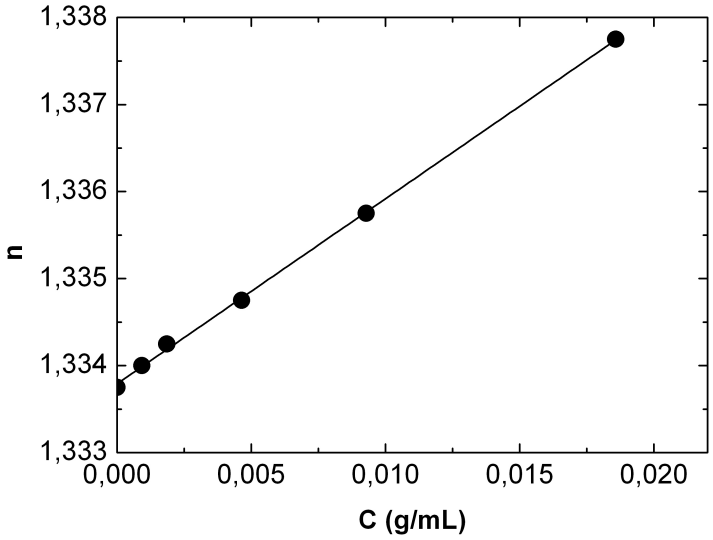


Figure 1 – Indices de réfraction de solutions de ASE51 α = 1 dans NaCl 0,1 M en fonction de la concentration massique en copolymère.

ENCAPSULATION DE MOLECULES HYDROPHOBES PAR DES POLYELECTROLYTES AMPHIPHILES : RELATION STRUCTURE-PROPRIETES

Nous décrivons un procédé de coacervation original et polyvalent qui permet d'encapsuler des substances hydrophobes dans l'eau avec un contrôle précis des propriétés de la dispersion finale. Le composé hydrophobe est d'abord émulsionné dans une solution aqueuse d'un polyélectrolyte amphiphile à squelette hydrophobe de type « alkali-swellable ». Un changement des conditions physicochimiques (pH, force ionique) provoque alors la précipitation du polymère à la surface des gouttelettes hydrophobes. Notre travail s'organise suivant trois directions complémentaires. Tout d'abord, nous nous attachons à comprendre la microstructure des solutions de polymères, d'où découlent en partie leurs propriétés interfaciales. Pour cela, nous développons une méthode originale de détection d'agrégats hydrophobes qui exploite le solvatochromisme du Rouge du Nil. Puis, nous analysons les propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires des solutions de copolymères -viscosité, forces normales, fracturation aux grandes déformations- en relation avec la composition des chaînes et les caractéristiques physicochimiques des solutions. Enfin nous posons les bases d'un modèle d'émulsification dans des phases continues viscoélastiques. Ce cadre conceptuel permet de relier l'architecture et la composition des copolymères amphiphiles utilisés à leurs propriétés rhéologiques en solution et aux caractéristiques de la dispersion obtenue à la fin du procédé. Il est ainsi possible de définir à priori les conditions optimales qui permettront d'encapsuler à façon une large gamme de substances hydrophobes.

Mots clés : *encapsulation, coacervation, polymères associatifs, polyélectrolytes hydrophobes, solvatochromisme, émulsification en milieu viscoélastique.*

HYDROPHOBIC SUBSTANCES ENCAPSULATION BY AMPHIPHILIC POLYELECTROLYTES: STRUCTURE-PROPERTIES RELATIONSHIP

We describe an original and versatile technique, which enables to encapsulate hydrophobic substances in water with a precise control of the final properties of the dispersion. The hydrophobic substance is first emulsified in the aqueous solution of an amphiphilic polyelectrolyte polymer, which comprises an "alkali-swellable" backbone. A change in the physicochemical conditions (pH, ionic strength) induces the precipitation of the polymer on the surface of the hydrophobic droplets. The present work develops along three complementary directions. First, we understand the microstructure of the polymeric solutions, which determine, in part, their interfacial properties. We develop an original method based on Nil Red solvatochromism.to monitor the formation of hydrophobic microdomains in aqueous solutions. Then, we analyze the linear and non-linear rheological properties of the solutions – viscosity, normal forces and fracturing at large deformations- in relation to the chain composition and to the physicochemical characteristics of the solutions. Finally, we lay out the foundations of a model of emulsification in viscoelastic continuous phases. This framework links the amphiphilic copolymer architecture and composition to the rheological properties of the solution and to the characteristics of the dispersion obtained at the end of the process. It makes possible to define, prior to any implementation, the optimal conditions to encapsulate a wide range of hydrophobic substances.

Key Words: *encapsulation, coacervation, associative polymer, hydrophobic polyélectrolytes, solvatochromism, emulsification in viscoelastic media.*

Matière Molle et Chimie, UMR 7167, ESPCI-CNRS, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris