

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre

Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés / UMR CBI 8231

Etude de la stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel

Par Fanny Alousque

Thèse de doctorat de Physico-Chimie

Dirigée par Jérôme Bibette

Soutenue publiquement le 19 Décembre 2014

Devant un jury composé de :

M. Yves Holl	Rapporteur	Professeur, <i>Univ. de Strasbourg</i>
M. Fernando Leal-Calderon	Rapporteur	Professeur, <i>Inst. Polytechnique de Bordeaux</i>
Mme. Valérie Cabuil	Présidente	Professeur, <i>Univ. Paris VI</i>
M. Fabien Gaboriaud	Examineur	Docteur, Responsable d'équipe, <i>Michelin</i>
M. Nicolas Bremond	Encadrant	Maître de conférences, <i>ESPCI ParisTech</i>
M. Jérôme Bibette	Directeur de thèse	Professeur, <i>ESPCI ParisTech</i>

*A ma famille,
A Guillaume*

"Un homme raisonnable s'adapte au monde...un homme déraisonnable s'obstine à adapter le monde à son image. Tout progrès dépend donc de l'homme déraisonnable"

Georges Bernard SHAW

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jérôme Bibette, directeur du LCMD, de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour réaliser cette thèse ainsi que pour m'avoir fait confiance tout au long de ce travail.

Ensuite, je souhaite remercier vivement Fabien Gaboriaud, chef d'équipe chez Michelin, de m'avoir permis de réaliser cette thèse en collaboration avec Michelin, mais aussi pour son esprit positif, pour sa disponibilité et son enthousiasme. Comme il me l'a enseigné et comme j'ai pu le découvrir au cours de ces trois années, la recherche peut être ingrate et ce sont les petites découvertes qui nous donnent de la joie et font avancer.

J'adresse un grand merci à Marie Eloy pour sa disponibilité, sa patience et son enthousiasme pour mon travail jusqu'au dernier jour. Merci Marie pour ton soutien et toutes nos conversations. Merci à l'entreprise Michelin d'avoir financé cette thèse et de m'avoir donné la chance de travailler pour elle.

Je remercie également Nicolas Bremond pour son encadrement et sa disponibilité au quotidien, toutes nos conversations sur les expériences à envisager, sur les aspects « physiques » de la physico-chimie m'ont permis d'avoir une vision plus large de cette discipline.

Je tiens aussi à remercier Jean Baudry pour sa disponibilité et pour avoir supporté patiemment mes questions existentielles sur la science ainsi que pour m'avoir appris qu'il n'y a pas de questions idiotes.

Je remercie Valérie Cabuil d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. J'adresse également mes remerciements à Fernando Leal-Calderon et Yves Holl d'avoir accepté la lourde tâche de rapporter ce travail. Je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Merci à Florence Condamine, la « maman » du laboratoire, grâce à qui j'ai pu développer mes compétences expérimentales, qui m'a fait partager ses petits secrets de technicienne expérimentée, mais qui a aussi toujours été présente dans les bons moments comme dans les plus durs en tant que membre du « bureau des filles ».

Merci aussi à Jean-Yves Le Doujet pour sa bonne humeur et ses inimitables talents de bricoleur.

Je remercie Isabelle Borsenberger qui nous évite la prise de tête inhérente aux démarches administratives et qui est pleine de ressources lorsqu'il s'agit de gérer les crédits !

J'adresse mes remerciements à Lise Michelot pour sa capacité à trouver des solutions à tous nos tracas administratifs ainsi que pour son efficacité, notamment pour la gestion des urgences !

Je remercie Evelyne Maubert, qui depuis son bureau de Ladoux, m'a aidée à prendre mes repères dans la grande entreprise qu'est Michelin mais aussi à réaliser les tâches administratives liées à mon statut de doctorant Michelin.

Je souhaite remercier Jérôme Duval, Directeur de recherche au CNRS au LIEC, de m'avoir initié patiemment à la théorie de l'électrophorèse des particules molles, ainsi que pour son aide pour le traitement et l'exploitation de mes données.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes de Michelin avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années et qui m'ont apporté de nombreux conseils et encouragée, notamment Mathilde Abad, Benoît de Gaudemaris, Abdeslam El-Harrack, François Lallet et Raphaël Ruiz.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé à l'ESPCI au cours de cette thèse et notamment Nathalie Delaunay et l'équipe du LSABM mais aussi Joëlle Vihn et son équipe du SMBP qui m'ont accueilli pendant leur formation sur la spectrométrie de masse et la protéomique. Merci aussi à Bernard Cabane pour m'avoir donné un angle de réflexion différent sur mon sujet.

Je tiens maintenant à adresser de chaleureux remerciements à mes « collègues » du labo. Tout d'abord, le « bureau des filles », Florence, Julie et Perrine. Julie, merci pour toutes nos discussions « scientificopoliticophiloshopping » comme tu l'as si bien dit. Nous ne sommes pas remontées jusqu'au Big-Bang, mais tous ces moments partagés nous ont, je pense, permis d'avancer. Courage pour ta dernière ligne droite. Perrine, merci pour ton calme et ta patience durant ces trois années. Nos soirées de « soutien psychologique » ont été l'occasion de papoter et de bien rigoler, courage à toi aussi.

Merci à Damien, « l'ancien », de m'avoir fait profiter de son expérience mais aussi d'avoir supporté toutes mes pérégrinations. Merci aussi à Denis avec qui même le plus petit fait peut être à l'origine d'un grand débat. Enfin merci à Donatien qui trouve toujours un mot pour rire ou un petit encouragement selon la situation.

Je remercie également les « capsuleurs », Hugo, Leslie et Léo. Hugo, mon « conscrit » de thèse, merci de m'avoir fait découvrir et partager le monde du théâtre à PC. Se défouler sur scène permet de relativiser. Leslie, avoir une compatriote savoyarde dans son entourage est une source de réconfort. Léo, ton enthousiasme et ta bonne humeur ont été la source de franches rigolades.

Merci également à Kevin, dit Lord Roger, nos longues conversations m'ont souvent permis d'aborder mon travail sous un autre angle. Merci aussi pour ton soutien et tes petites remarques souvent très pertinentes !

Merci à Niko, tes conseils et ta bonne humeur sont toujours réconfortants. Eclate-toi bien dans ton nouveau job !

Je tiens aussi à remercier tous les membres du labo, nouveaux et anciens. Les doctorants, Rory, for your good mood, Guillaume, courage pour le sang artificiel, Edouard. Les post-doc, Annette (Viel Glück mit dein Baby !), Gwen, Jamie, Jairo (if you go back in Savoie one day,

tell-me), Laci, Laurent, Laurie, Lian Mei et tous les nouveaux. Merci à Charlotte pour les photos du jardin botanique de Singapour.

Merci à mes stagiaires, Junwei et Meng pour leur travail et leur investissement.

Merci à tous les membres de l'équipe de E2 chez Michelin pour m'avoir accueilli chaleureusement et supportée dans la dernière ligne droite avant la soutenance, notamment Eric et Julien.

Je remercie mes potes de longue date : Charlotte dit Cocotte qui a suivi ce périple même de loin, toujours dispo pour délirer. Esther, toi aussi tu le vaux bien, merci pour nos moments entre filles. Gwenola, Binômette, je vais enfin pouvoir venir te voir à Amsterdam, merci d'avoir été là dans tous les bons et moins bons moments. Quentin, merci pour toutes nos conversations, à n'importe quelle heure et sur n'importe quoi, bonne chance pour ta boîte !

J'adresse un remerciement spécial à Titi pour avoir toujours cru en moi et m'avoir secouée quand il le fallait et aussi pour les sorties de ski.

Mes derniers remerciements vont à ma famille qui m'a soutenue durant toutes mes études et notamment durant ma thèse. Merci Maman pour ton soutien sans faille et ta présence depuis 26 ans. Merci Mamie de m'avoir appris que l'indépendance est une valeur importante et aussi pour tes cartes postales que j'ai toujours plaisir à lire. Merci Papy pour y avoir cru à tout moment et pour avoir été là. Merci à Juju pour ton flegme légendaire, Anaïs pour les notions sur la coagulation laitière et ton sourire. Merci Phiphi, pour ton enthousiasme pour les colloïdes et notamment les émulsions ! Merci Papa d'être venu à ma soutenance.

Guillaume, pour ton soutien, tes encouragements, ta présence et parfois tes secousses nécessaires, je te remercie du fond du cœur.

Avant-propos

Lors de la lecture de ce manuscrit, le lecteur gardera à l'esprit que l'objet d'étude de ce travail, le latex de caoutchouc naturel, est une substance d'origine naturelle. De ce fait, il s'agit d'une substance complexe et sujette à des variations selon le lot, la saison et le lieu de récolte, le clone,

Malgré tous les soins que j'ai tenté d'apporter à la réalisation des manipulations présentées, il peut exister une certaine variabilité liée au latex de caoutchouc naturel.

Je me suis attachée à considérer le latex de NR dans son intégralité. Il n'a donc généralement subi aucun prétraitement (filtration, dialyse) avant utilisation.

L'idée principale, à travers ce manuscrit, n'est pas nécessairement de présenter des valeurs absolues, mais d'étudier des phénomènes les uns par rapport aux autres dans le but d'améliorer la compréhension de ce système colloïdal complexe qu'est le latex de caoutchouc naturel.

Liste des symboles et abréviations

A	Constante d'Hamaker (J)
A	Facteur de fréquence de la loi d'Arrhenius
a	Rayon d'une particule
A	Absorbance
a_h	Rayon hydrodynamique d'une particule
C(X)	Concentration volumique du composé X
CB	Noir de carbone
CCC	Concentration critique de coagulation
CMC	Concentration micellaire critique
C_{sca}	Section efficace de diffusion de la lumière
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
d	Épaisseur de la couche de surface d'une particule molle
d	Diamètre d'une particule
D	Coefficient de diffusion brownienne
D	Diffusivité thermique
e	Charge élémentaire $1,602 \cdot 10^{-19}$ C
e	Épaisseur
E	Norme du champ électrique
E_a	Barrière d'énergie
G^*	Module de cisaillement complexe
G'	Module de conservation
G''	Module de perte
h	Distance de séparation entre deux particules
HLB	Balance hydrophile-lipophile d'un tensioactif
I	Force ionique
I	Intensité lumineuse
k	Constante de Boltzmann $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
k_{exp}	Constante de vitesse d'agrégation expérimentale
k_r	Constante de vitesse d'agrégation selon le modèle de Smoluchowski
l	Chemin optique
m	Masse d'un composé
n_1, n_2	Concentration en particules/m ³
n_∞	Concentration de l'électrolyte en ions/m ³
NR	Natural Rubber, appellation normalisée du caoutchouc naturel
PEHD	Polyéthylène haute densité
PEO	Polyoxyde d'éthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PF127	Pluronic F127
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PPO	Plyoxyde de propylène
R	Distance centre à centre entre deux particules
R	Distance entre le centre et l'extrémité du rotor d'une centrifugeuse
S	Surface
SDS	Dodecylsulfate de sodium
T	Température absolue (K)

t	Temps
t_c	Temps d'induction
TA	Tensioactif
V_a	Potentiel d'interactions de Van der Waals
v_c	Vitesse de crémage
$V_{\text{déplétion}}$	Potentiel d'interaction de déplétion
v_{el}	Vitesse électrophorétique
v_{eo}	Vitesse électroosmotique
V_r	Potentiel de répulsion électrostatique
V_t	Potentiel d'interaction total dans le cadre de la théorie DLVO
z	Valence de l'électrolyte ou d'un ion
Π	Pression osmotique
α	Coefficient de proportionnalité entre la diffusion d'une particule et d'un doublet de particules
δ	Déphasage entre la contrainte et la déformation
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide $8,85.10^{-12}$ F/m
ϵ_r	Permittivité relative du milieu
ϕ	Fraction massique ou volumique
γ	Déformation
γ_0	Déformation maximum
γ_0	Coefficient de frottement d'un polyélectrolyte ou d'un polymère
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
η	Viscosité
κ	Paramètre de Debye
κ_m	distance caractéristique de décroissance du potentiel électrique depuis la limite la couche de polyélectrolyte dans le cas de particules molles
λ	Longueur d'onde d'une onde lumineuse
λ_0	Degré de perméabilité hydrodynamique
λ_{laser}	Longueur d'onde du laser
μ	Mobilité électrophorétique
ρ	Masse volumique
ρ_0	Densité volumique de charge
τ_0	Contrainte maximum
τ	Contrainte
τ	Turbidité
ω	Vitesse angulaire
ω	Pulsation
ψ	Potentiel électrique
ζ	Potentiel zêta

Table des matières

Remerciements.....	6
Avant-propos.....	10
Liste des symboles et abréviations.....	12
Table des matières.....	14
Table des figures.....	20
Table des tableaux.....	26
Introduction générale.....	28
Chapitre 1 Le latex de caoutchouc naturel : un système colloïdal complexe.....	32
1. Histoire et présentation du latex de caoutchouc naturel.....	34
1.1. Un peu d'histoire.....	34
1.2. Utilisation du latex de NR et fabrication de matériaux composites.....	36
1.3. Utilisation du caoutchouc naturel.....	37
1.3.1. Propriétés du caoutchouc naturel.....	37
1.3.2. Les matériaux composites : présentation.....	37
1.3.3. Exemple d'un objet composite à base de caoutchouc : le pneumatique.....	39
1.4. Composition du latex de caoutchouc naturel.....	40
1.4.1. Les constituants du latex de NR.....	40
1.4.2. Les protéines du latex de NR.....	43
1.4.3. Les phospholipides du latex de NR.....	44
1.4.4. Différence de composition entre le latex de NR « cru » et le latex de NR hautement ammoniacé.....	45
1.5. Synthèse du caoutchouc naturel.....	46
1.6. Extraction du latex de NR.....	47
2. Les systèmes colloïdaux : ici c'est la taille qui compte !.....	50
2.1. Définition.....	51
2.2. Forces en jeu dans un système colloïdal.....	52
2.2.1. Interactions de Van der Waals attractives.....	52
2.2.2. Interactions répulsives dites « interactions de répulsion électrostatique ».....	53
2.2.3. Théorie DLVO.....	57
2.2.4. Règle empirique de Schulze-Hardy.....	59
2.3. Les limites de la théorie DLVO.....	60
2.4. Paramètres influençant la stabilité colloïdale.....	61
2.4.1. Types d'instabilité.....	61
2.4.2. Impact du sel.....	61
2.4.3. Présence d'un polymère soluble dans la phase continue.....	62

2.4.4. Ajout d'un tensioactif.....	63
3. Stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel	64
3.1. Interactions avec les groupements chargés à la surface des particules.....	65
3.1.1. Coagulation acide.....	65
3.1.2. Coagulation en présence de cations divalents.....	66
3.2. Hétérocoagulation.....	67
3.3. Coagulation sous cisaillement	68
3.4. Crémage du latex : floculation réversible	69
4. Conclusion.....	73
Bibliographie.....	74
Chapitre 2 Matériels et méthodes.....	78
1 Latex de NR hautement ammoniacé.....	80
2 Diagramme de stabilité : protocole	82
3 Taux de solide du latex de NR : extrait sec.....	83
4 Mesure de tailles : diffusion dynamique de la lumière	83
4.1 Le phénomène de diffusion de la lumière	83
4.2 Principe de mesure.....	84
5 Méthode de fractionnement des systèmes colloïdaux : sélection de la taille des particules	86
5.1 Méthodes de tri en taille des systèmes colloïdaux.....	87
5.2 Fractionnement par centrifugation.....	88
5.2.1. Vitesse de crémage d'une dispersion sous l'effet d'une force centrifuge	89
5.2.2. Protocole expérimental.....	90
5.2.3. Résultats.....	90
6 Caractérisation électrocinétique de la surface des particules par électrophorèse	94
6.1 Electrophorèse	94
6.1.1. Définition de la mobilité électrophorétique	94
6.1.2. Mesure de la mobilité électrophorétique par diffusion dynamique de la lumière	95
6.2 Protocole expérimental.....	96
6.3 Théories sur le comportement électrocinétique des particules colloïdales	97
6.3.1. Bilan des forces qui s'appliquent sur une particule sous l'effet d'un champ électrique.....	98
6.3.2. Particules « dures ».....	98
6.3.3. Particules « molles ».....	99
6.4 Mobilité électrophorétique des particules de NR.....	103

6.4.1. Mobilité électrophorétique vs. pH.....	103
6.4.2. Mobilité vs. force ionique.....	104
6.4.3. Discussion	105
7 Conclusion.....	106
Bibliographie.....	108
Annexe A Données sur les réactifs utilisés	110
Annexe B Durée d'équilibrage de la température pour les expériences d'électrophorèse.....	112
B.1. Conduction thermique limitée par la diffusion.....	112
B.2. Expérience : effet de la durée d'équilibrage de la température sur la mesure de la mobilité électrophorétique des particules	113
Chapitre 3 Phénoménologie de la coagulation du caoutchouc naturel en présence de cations divalents	116
1. Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+}	119
1.1. Protocole expérimental	119
1.2. Résultats et observations.....	120
1.2.1. Limites de stabilité.....	121
1.2.2. Aspect du mélange dans les différents domaines du diagramme	121
2. Impact de la valence du cation.....	122
2.1. Observations préliminaires	122
2.2. Diagramme de stabilité du latex de NR avec un cation monovalent	124
3. Etude comparative de la stabilité de latex synthétiques en présence de Mg^{2+}	126
3.1. Présentation des latex utilisés.....	126
3.1.1. Synthèse et composition.....	126
3.1.2. Distribution de taille.....	127
3.2. Diagrammes de stabilité avec Mg^{2+} : résultats et discussion	128
3.2.1. Latex GO2508.....	128
3.2.2. Latex GO2500.....	129
4. Conclusion sur la coagulation du latex de NR en présence de Mg^{2+}	130
5. Aspect énergétique de l'agrégation des particules de NR en présence de cations divalents	133
5.1. Agrégation limitée par la diffusion : loi de Smoluchowski	133
5.2. Suivi cinétique de l'agrégation par mesure de l'absorbance : aspects théoriques.....	134
5.3. Détermination de la constante de vitesse d'agrégation des particules de NR en présence de cations Mg^{2+}	137
5.3.1. Protocole expérimental.....	137
5.3.2. Résultats et exploitation.....	138
5.3.3. Calcul de la barrière d'énergie du système.....	141

6. Caractérisation rhéologique du coagulum de NR	144
6.1. Rhéologie des gels colloïdaux	144
6.1.1. Généralités.....	144
6.1.2. Les gels colloïdaux	146
6.2. Analyse mécanique dynamique d'un coagulum frais de NR.....	147
6.2.1. Obtention du coagulum	147
6.2.2. Mesures dynamiques.....	148
7. Conclusion : choix des critères d'étude.....	152
Bibliographie.....	154
Annexe C Calculs	156
C.1. Calcul des fractions massique, volumique et de la densité du latex de NR	156
C.2. Calcul de la concentration en cation Mg^{2+} dans le mélange latex de NR-solution de sulfate de magnésium	157
Chapitre 4 Etude du rôle de la surface des particules de NR dans stabilité colloïdale	158
1. Phénomène d'adsorption d'un tensioactif sur une particule colloïdale.....	160
1.1. Mécanismes d'adsorption d'un tensioactif à une interface solide/liquide.....	160
1.2. Action d'un tensioactif sur une membrane naturelle	161
1.3. Tensioactifs utilisés.....	162
2. Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la charge des particules de NR	163
2.1. Effet de la nature du tensioactif	163
2.1.1. Protocole.....	163
2.1.2. Résultats et discussion	164
2.2. Irréversibilité de l'adsorption du PF127	166
2.2.1. Protocole.....	167
2.2.2. Résultats.....	168
2.3. Conclusion sur l'influence d'un tensioactif sur la charge et la composition de la surface des particules de NR.....	169
3. Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la coagulation en présence de Mg^{2+}	170
3.1. Effet d'un tensioactif non ionique	170
3.1.1. Réalisation d'un diagramme de stabilité : protocole	170
3.1.2. Diagramme	171
3.2. Comparaison de l'effet d'un tensioactif non-ionique, anionique et cationique sur la stabilité du latex de NR.....	172
3.2.1. Protocole.....	172
3.2.2. Résultats et observations.....	172

3.3. Conclusion sur l'influence d'un tensioactif sur le phénomène de coagulation du latex de NR.....	174
4. Effet de l'ajout d'un tensioactif en excès : déplétion entropique	174
5. Influence de la taille des particules de NR sur la nature de leur surface.....	178
5.1. Fractionnement centrifuge	178
5.2. Electrophorèse	180
5.2.1. Protocole.....	180
5.2.2. Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique	180
5.2.3. Mobilité électrophorétique en fonction du pH	184
6. Conclusion.....	186
Bibliographie.....	188
Annexe D Mesure de la concentration micellaire critique du PF127.....	192
D.1 Principe et protocole	192
D.2 Résultats.....	194
Annexe E Fractionnement du latex de NR par déplétion entropique.....	196
E.1. Protocole.....	196
E.2. Résultats.....	198
Annexe F Effet de la nature du cation monovalent sur la stabilité du latex de NR.....	202
Conclusion générale.....	204

Table des figures

Figure 1-1 a) <i>Hevea brasiliensis</i> du jardin botanique de Singapour, b) Plaque explicative de l'hévéa au jardin botanique de Singapour. Crédit photos : C. Pellet.....	34
Figure 1-2 Schéma de principe de la vulcanisation, il peut y avoir plusieurs atomes de soufre dans la liaison entre les deux carbones.....	36
Figure 1-3 Représentation schématique du latex de NR extrait de l'arbre, NR particules de caoutchouc naturel, L lutoïde, FW complexe de Frey-Wyssling.....	41
Figure 1-4 a) Latex de NR vu au microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski., b) particule de NR vue en microscopie électronique à transmission (crédit microscopie électronique J. Walters et X. Xu).....	42
Figure 1-5 Motif du poly(isoprène) 1,4-cis.....	42
Figure 1-6 a) Schéma d'un phospholipide, et b) d'un glycolipide (R1=résidu lipidique)	44
Figure 1-7 Exemples a) de phosphatidylcholine et b) de phosphatidylethanolamine	45
Figure 1-8 Deuxième partie de la synthèse du caoutchouc naturel, ajout du monomère IPP..	46
Figure 1-9 Schéma de la structure présumée d'une chaîne de caoutchouc naturel d'après (Tarachiwin, et al., 2005).....	47
Figure 1-10 a) Saignée d'un hévéa (source : Wikipedia), b) schéma vue en coupe d'un tronc d'hévéa d'après (Compagnon, 1986).....	48
Figure 1-11 a) Centrifugeuse Latex Separator LTC 130 de GEA Westfalia Separator Group, b) Schéma de fonctionnement de cette centrifugeuse. Source: GEA Westfalia Separator Group, avec autorisation.....	49
Figure 1-12 Echantillon d'or colloïdal. Source : Wikipedia.....	50
Figure 1-13 Schéma illustrant l'importance de la surface pour les systèmes colloïdaux	51
Figure 1-14 a) Schéma du modèle de la double couche électrique selon Stern, b) Représentation de l'évolution du potentiel électrique (ψ) au sein de la couche diffuse, l'origine de l'axe x et le potentiel de surface (ψ_d) sont pris à la limite de la couche de Stern...	54
Figure 1-15 Potentiels d'interaction répulsives, attractives et totale pour des sphères de rayon $a=100\text{nm}$ avec un potentiel $\psi_d = 25\text{mV}$ et de constante de Hamaker effective de $1.10 \cdot 10^{-20}\text{J}$, dispersées dans un électrolyte monovalent à une concentration de 5mM à 298K	58
Figure 1-16 Influence de la force ionique sur le potentiel total d'interaction pour le système de la figure 1-15. La force ionique est donnée par la concentration c en électrolyte monovalent.....	59
Figure 1-17 Représentation schématique de l'influence de l'ajout de polymère dans une dispersion colloïdale, d'après (Hiemenz, et al., 1997)	62
Figure 1-18 Evolution du module élastique G' au plateau d'un mélange de latex de NR et de CB en fonction de la concentration en SDS pour un mélange de latex de NR avec du noir de carbone, $\phi_{\text{NR}}=22\%$ en masse, $\phi_{\text{CB}}=2,8\%$ en masse Extrait de (Martinez-Pedrero, et al., 2012).....	67

Figure 1-19 Evolution du temps d'induction en fonction du taux de cisaillement pour un mélange de latex de NR et de noir de carbone, $\phi_{NR}=22\%$ en masse, $\phi_{CB}=2,8\%$ en masse et $C_{SDS}=22mM$. Les données expérimentales sont ajustées avec une fonction exponentielle. Extrait de (Martinez-Pedrero, et al., 2012)	68
Figure 1-20 Evolution de la viscosité du latex de NR concentré ($\phi_{NR}=66\%$ en masse) en fonction du temps pour un taux de cisaillement de $20s^{-1}$. Réalisé sur un rhéomètre ARES-TA instruments, géométrie cône/plan $\varnothing = 25mm$, entrefer= $43\mu m$	69
Figure 1-21 Schéma de principe du mécanisme de déplétion.....	71
Figure 2-1 Distributions de taille en volume et en nombre obtenues par DLS d'un latex de NR HA.....	81
Figure 2-2 Exemple de fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée par un latex synthétique (courbe continue)	85
Figure 2-3 Schéma de principe d'un système de filtration sous pression.....	87
Figure 2-4 Distributions de tailles en intensité des différentes fractions de particules de NR séparées par centrifugation. Appareil de mesure : granulomètre Vasco, Cordouan Technologies.....	91
Figure 2-5 Distributions de taille en intensité des différentes fractions obtenues par centrifugation d'un latex de NR à environ 6 % en masse. Le tableau donne le diamètre moyen de chaque fraction	92
Figure 2-6 Distributions de taille en intensité des différentes fractions obtenues par centrifugation d'un latex de NR à 11 % en masse. Le tableau donne le diamètre moyen de chaque fraction.....	92
Figure 2-7 Particules de NR a) du latex C1, b) du latex C2, c) du latex L2 de la figure 2-4. Les deux premières fractions ont été diluées dans le tampon ammoniacal avant observation. Observations faites au microscope optique Olympus IX71, équipe d'un montage de Nomarski	93
Figure 2-8 Schéma permettant de définir le plan de glissement, la vitesse électrophorétique v_{el} et la vitesse électroosmotique v_{eo} d'une particule chargée négativement soumise à un champ électrique E, d'après (Duval, 2013).....	95
Figure 2-9 Courbe brute de la mobilité électrophorétique de particules de NR à pH=9,13	96
Figure 2-10 Schéma d'une particule molle de rayon a, et dont la couche de polymère à une épaisseur d. D'après (Ohshima, 1995).....	100
Figure 2-11 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH dans une solution de KNO_3 10mM. La ligne continue sert de guide visuel.....	103
Figure 2-12 Evolution de la mobilité électrophorétique de particules de NR en fonction de la force ionique à pH basique (cercles bleus), la ligne pointillée sert de guide. La force ionique est réglée avec KNO_3 . Courbe d'évolution de la mobilité électrophorétique selon le modèle de Smoluchowski pour une particule dure (ligne continue rouge).....	104
Figure B-1 Mobilité électrophorétique de particules de NR mesurée à pH 8,8 et 5,9 à $22^{\circ}C$, avec une durée d'équilibrage de 1min ou 10 min. La barre d'erreur donne l'écart type de la mesure de mobilité	114

Figure B-2 Mobilité électrophorétique de particules de NR mesurée à pH 8,8 et 6 à 25°C, avec une durée d'équilibration de 1min ou 10 min. La barre d'erreur donne l'écart type de la mesure de mobilité	114
Figure 3-1 a) Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} , b) photo des différents aspects observés pour le mélange latex de NR/ Mg^{2+} selon sa composition.....	120
Figure 3-2 a) Photo du latex de NR mélangé avec différents cations métalliques, b) Clichés microscopiques des mélanges a), $I=80mM$, $\phi_{NR}=2,5\%$ en masse, $8,3 \leq pH \leq 10$. Observations faite avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.	123
Figure 3-3 a) Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Na^+ , b) Cliché microscopique de latex de NR en présence de Na^+ , $\phi_{NR}=1,2\%$ en masse, $[Na^+]=0,31M$, microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.	124
Figure 3-4 Comparaison des limites de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} (lignes continues) ou de Na^+ (ligne pointillée).	125
Figure 3-5 Distributions de tailles en intensité des latex GO2500 et GO2508 obtenues par DLS	127
Figure 3-6 Diagramme de stabilité du latex GO2508 en présence de Mg^{2+} , $6,4 \leq pH_{GO2508 \text{ initial}} \leq 6,5$	128
Figure 3-7 Latex GO2508 en présence de Mg^{2+} , a) $\phi_{GO2508} = 0,5\%$ en masse $C(Mg^{2+})=35mM$, b) $\phi_{GO2508} = 2,1\%$ en masse $C(Mg^{2+})=50mM$. Observations faite avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski	128
Figure 3-8 a) Diagramme de stabilité du latex GO2500 en présence de Mg^{2+} , $6,4 \leq pH_{mélange} \leq 7,3$, b) Photos des différents états finaux du mélange latex GO2500/ Mg^{2+}	129
Figure 3-9 Schéma de principe d'une mesure d'absorbance d'un échantillon	135
Figure 3-10 Courbes d'absorbance en fonction du temps de latex de NR contenant différentes concentration en Mg^{2+}	138
Figure 3-11 Evolution de l'inverse de la concentration en particules libres dans le latex de NR pour différentes concentration en Mg^{2+} (symboles), $\phi_{NR}=0,01\%$ en masse. Ajustement des données d'après l'équation 3-2 (lignes continues).....	140
Figure 3-12 Evolution de la barrière d'énergie à franchir pour déstabiliser le latex de NR à 0,01% en masse en fonction de la concentration en Mg^{2+}	142
Figure 3-13 Courbes de suivi cinétique d'agrégation pour différentes valeurs de la barrière d'énergie E_a obtenues à partir des équations 3-21 et 3-2. La courbe avec les symboles correspond à la courbe expérimentale du latex de NR témoin ($C(Mg^{2+})=0mM$).	143
Figure 3-14 Schéma de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte de traction. L représente sa longueur au repos et dL l'allongement dû à la contrainte.....	144
Figure 3-15 Exemple de courbes d'analyse mécanique dynamique d'évolution de la contrainte (τ) et de la déformation (γ) d'un matériau en fonction du temps.....	145
Figure 3-16 Coagulum de latex de NR obtenu par dialyse de latex de NR 20% en masse contre une solution de Mg^{2+} à 50mM.....	147
Figure 3-17 Coagulum de latex de NR a) au repos, b) étiré.....	148

Figure 3-18 Evolution de G' , G'' et δ en fonction de la pulsation ω du cisaillement d'un coagulum frais de latex de NR. Mesures réalisées avec un rhéomètre ARES (TA Instruments) géométrie plan-plan, entrefer = 1,5mm.....	149
Figure 3-19 Evolution de G' , G'' et δ en fonction de la pulsation ω du cisaillement d'un coagulum frais de latex de NR. Mesures réalisées avec un rhéomètre ARES (TA Instruments) géométrie plan-plan, entrefer = 1mm.....	149
Figure 3-20 Schéma de la zone de contact entre des segments de polyisoprène proches de la surface des particules de NR	150
Figure 4-1 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH pour différents tensioactifs. La ligne continue sert de guide visuel. $[KNO_3]=5mM$. Appareil de mesure : Zetasizer Nano ZS, Malvern instruments.	164
Figure 4-2 Schéma d'adsorption d'un tensioactif polymère sur une particule.....	167
Figure 4-3 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH en présence de PF127 avant et après dialyse et comparé à la mobilité des particules de NR seules. La courbe bleue est celle présentée dans le chapitre 2. Electrolyte : $[KNO_3]=10mM$ Appareil de mesure : Zetasizer Nano ZS, Malvern instruments. Les lignes entre les points servent de guide.....	168
Figure 4-4 Diagramme de stabilité du latex de NR selon la fraction massique en PF127 et la concentration en Mg^{2+} , $\phi_{NR}=5\%$ en masse. La limite pointillée sépare la zone où le latex est déstabilisé sous forme de petits agrégats de la zone où un solide se forme par agrégation des particules. La flèche rouge à $\phi_{PF127}=0\%$ correspond à un mélange totalement coagulé.	171
Figure 4-5 a) Comparaison de l'influence du SDS, du CTAB et du PF127 sur la coagulation du latex de NR par Mg^{2+} . $\phi_{NR}=5\%$ et $\phi_{TA}=0,75\%$ en masse dans le mélange. Les cercles pleins représentent les mélanges où le latex est stable. Les symboles creux indiquent différents états d'instabilité, latex agrégé microscopiquement (carré creux), latex agrégé macroscopiquement (losange creux) et latex totalement coagulé (triangle creux). Les lignes continues indiquent la concentration en Mg^{2+} de début de coagulation pour chaque mélange b) Photo de mélanges de latex de NR avec Mg^{2+} en présence d'un tensioactif. $[Mg^{2+}]=54mM$ dans les quatre tubes.	173
Figure 4-6 Effet de la quantité de PF127 sur la stabilité du latex de NR 9,6% en masse, de gauche à droite la quantité de PF127 augmente de 0 à 9,4% en masse.....	175
Figure 4-7 Evolution de la fraction de crème en fonction de la fraction en PF127 dans le latex de NR. La fraction massique initiale du latex de NR est 9,6%.	176
Figure 4-8 Agrégats de particules de NR formés par déplétion en présence de PF127 vu au microscope optique Olympus IX-71 équipé d'un montage de Nomarski.....	177
Figure 4-9 a) Flocs de particules de NR formés par déplétion en présence de SDS, b) latex de NR de la photo a) dilué dans KNO_3 10mM. Observations faites avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski	177
Figure 4-10 Distribution de tailles en intensité des fractions obtenues par centrifugation du latex de NR à 11% en masse Le tableau donne le diamètre moyen et la fraction massique de chaque fraction.....	179

Figure 4-11 Distribution de tailles en intensité des fractions obtenues par centrifugation du latex de NR à 6% Le tableau donne le diamètre moyen et la fraction massique de chaque fraction	179
Figure 4-12 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique pour deux populations de particules de taille différentes. Le pH est compris entre 9,5 et 10,5. Les lignes pointillées servent de guide visuel. Appareil : Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments	182
Figure 4-13 Courbes d'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique pour deux populations de particules ajustées d'après la formule d'Ohshima, équation 4-1. Le pH est compris entre 9,5 et 10,5. La courbe continue violette ajuste les données de la population à 1012nm, la courbe continue bleu clair ajuste les données de la population à 204nm avec les paramètres du tableau 4-3.....	183
Figure 4-14 Evolution de la mobilité électrophorétique de particules de NR en fonction du pH pour deux populations de taille différentes. $[KNO_3]=50mM$. Les lignes pointillées servent de guide visuel. Appareil : Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments.....	184
Figure D-1 Evolution de l'intensité diffusée d'une solution de PF127 en tampon ammoniacal en fonction de la concentration en PF127 à 25°C, la CMC est égale à 6,8 g/L	195
Figure E-1 Schéma de principe du tri du latex de NR par déplétion entropique en présence de PF127	197
Figure E-2 Distribution de tailles en volume des différentes fractions extraites par déplétion après une étape de tri, la ligne pointillée donne la distribution du latex de NR initial	198
Figure E-3 Distribution de taille en volume des différentes fractions extraites par déplétion après deux étapes de tri à partir de la fraction 3 de la figure E-2	199
Figure F-1 Latex de NR 10% en masse dilué dans l'eau ultra-pure, a) tampon NH_4^+/NH_3 , $[NH_4^+]=0,1M$, préparé un an avant la photo et conservé au frigo, b) $[Na^+]=0,114M$ préparé 4j avant l'observation. Observations faites au microscope Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.....	202
Figure F-2 Clichés microscopique de latex de NR 9,9% en masse en présence de chlorure d'ammonium a) $C(NH_4^+)mélange=0,112 M$ et b) $C(NH_4^+)mélange=0,28 M$. Observations faites au microscope Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.	203

Table des tableaux

Tableau 1-1 Caractéristiques générales du caoutchouc naturel.....	37
Tableau 1-2 Principaux procédés de fabrication de composites à matrice polymère.....	38
Tableau 1-3 Composition type d'un latex de NR fraîchement extrait d'après (Thomas, et al., 2013)	40
Tableau 1-4 Composition type d'un caoutchouc sec, d'après (Brosse, et al., 2002)	41
Tableau 1-5 Valeur de la longueur de Debye pour différentes concentrations en électrolyte monovalent.....	56
Tableau 1-6 Présentation des différentes catégories de tensioactifs	64
Tableau 1-7 Description colloïdale du latex de NR	65
Tableau 1-8 Phénomènes de déstabilisation du latex de NR.....	65
Tableau 2-1 Spécificités du latex de NR HA selon la norme ISO 2004.....	80
Tableau 2-2 Caractéristiques des lots de latex de NR utilisés durant cette étude.....	81
Tableau 2-3 Composition du tampon ammoniacal concentré.....	82
Tableau 2-4 Exemple de vitesse de crémage d'une dispersion colloïdale, $\rho_{\text{particule}}=920\text{kg.m}^{-3}$ et $\rho_{\text{phase continue}}=1000\text{kg.m}^{-3}$, $R=17\text{cm}$, $\eta=0,89\text{mPa.s}$, en fonction de la taille des particules ou de la vitesse de centrifugation.....	89
Tableau 2-5 Paramètres de mesure de taille avec le granulomètre Vasco	91
Tableau 2-6 Diamètre moyen des différentes fractions, obtenus par DLS, valeur en intensité.	91
Tableau 2-7 Paramètres de mesure de la mobilité électrophorétique à l'aide du logiciel du Zetasizer Nano ZS.....	97
Tableau A-1 Données sur les produits utilisés dans ces travaux.....	110
Tableau 3-1 Composition des latex synthétiques GO2500 et GO2508	126
Tableau 3-2 Valeur de la constante d'agrégation d'un système colloïdal mono- ou bimodale selon le modèle d'agrégation limitée par la diffusion de Smoluchowski.....	134
Tableau 3-3 Paramètres expérimentaux des mélanges de latex et de solutions de Mg^{2+} utilisés pour les mesures d'absorbance	137
Tableau 3-4 Paramètres expérimentaux du suivi cinétique de l'agrégation du latex de NR..	137
Tableau 3-5 Paramètres utilisés pour le traitement des mesures d'absorbance en fonction du temps	139
Tableau 3-6 Paramètre d'ajustement des données expérimentales de suivi de l'agrégation des particules de NR pour différentes concentration en Mg^{2+}	140
Tableau 4-1 Caractéristiques des tensioactifs utilisés	162

Tableau 4-2 Données expérimentales des mélanges de latex de NR 10% en masse avec différents tensioactifs.....	163
Tableau 4-3 Valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des données de mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique pour deux populations de tailles différentes. Ajustement réalisé par J. Duval avec un algorithme de Levenberg-Marquardt à l'aide du logiciel Mathcad, d'après l'équation 4-1. $F=1 \text{ Faraday}=96485\text{C/mol}....$	182
Tableau D-1 Paramètres des mesures de diffusion de la lumière pour la détermination de la CMC du PF127	193
Tableau D-2 Valeurs de la CMC du PF127 en solution aqueuse à 25°C déterminées par différentes méthodes.....	194
Tableau E-1 Propriétés du Pluronic F127.....	197
Tableau E-2 Paramètres pour les mesures de tailles des particules de NR à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments.....	198
Tableau E-3 Masses et fractions massiques en NR des crèmes récupérées après chaque ajout de PF127 pour l'étape 1 de fractionnement.....	199
Tableau E-4 Masses et fractions massiques en NR des crèmes récupérées après chaque ajout de PF127 pour l'étape 2 de fractionnement.....	200

Introduction générale

La mobilité des hommes représente l'une des grandes problématiques du monde moderne. L'augmentation de la population mondiale associée à la croissance importante des pays émergents sont à l'origine de l'augmentation considérable du nombre de véhicules sur Terre. Ce phénomène pose de nombreuses questions sur la gestion des ressources et sur l'impact environnemental.

Ainsi la voiture de demain devra répondre à de nombreuses exigences lors de son utilisation mais aussi lors de sa conception, avec notamment l'utilisation de matériaux toujours plus performants et respectueux de l'environnement.

Seul contact entre le véhicule et la route, le pneu occupe un rôle central dans la réduction de l'impact environnemental du transport. Il doit être à la fois performant et avoir un impact aussi faible que possible sur l'environnement tant au niveau de sa fabrication que de son utilisation.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans cette étude, à un composant central du pneu, le caoutchouc naturel. Actuellement aucun polymère de synthèse n'égale les propriétés du caoutchouc naturel.

Habituellement utilisé sous forme solide, le caoutchouc naturel se présente initialement sous la forme d'une dispersion colloïdale, le latex de caoutchouc naturel. Ce latex, extrait en grande partie de l'*hevea brasiliensis*, est une substance naturelle complexe, dont les particules de caoutchouc naturel ne sont que l'un des constituants.

Le pneu est un objet constitué de matériaux composites. Cela implique que le caoutchouc naturel est mélangé avec des charges et divers additifs. Actuellement le mélange direct du polymère et des charges nécessite une grande quantité d'énergie. Ce procédé a aussi pour conséquence une mauvaise répartition des charges dans le matériau final. Afin d'améliorer le procédé de mélange, l'idée est d'utiliser le latex de caoutchouc naturel comme matière première plutôt que le polymère afin de mélanger tous les composés en phase latex et ensuite de provoquer la coagulation du mélange pour obtenir un solide. Cela a deux avantages, une diminution de la consommation énergétique pour le mélange ainsi qu'une meilleure répartition des charges dans le matériau. La deuxième idée qui découle de la première est de reproduire ce procédé avec des latex synthétiques. Ces deux objectifs nécessitent de comprendre le phénomène impliqué dans la déstabilisation du latex de NR ainsi que les paramètres influents. Cela permettrait tout d'abord de fabriquer un matériau à base de caoutchouc avec les propriétés souhaitées. Ensuite, en connaissant les paramètres contrôlant le procédé avec le latex de NR, il est possible d'envisager de reproduire ce procédé avec des latex synthétiques. Ces deux objectifs constituent le cœur de cette thèse.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à la stabilité colloïdale du latex de NR en présence notamment de sels divalents et de tensioactifs.

Dans un premier temps, nous présenterons le latex de caoutchouc naturel et les caractéristiques liées à son état de dispersion colloïdale puis nous introduirons des notions de base sur les colloïdes. Ensuite, cette thèse étant très largement expérimentale, nous détaillerons les méthodes et protocoles utilisés ainsi que les théories nécessaires à

l'interprétation des résultats. Dans une troisième partie, nous nous attacherons à décrire la phénoménologie de la coagulation du latex de caoutchouc naturel par des cations divalents. Nous présenterons les caractéristiques de ce phénomène et nous suggérerons un mécanisme d'action des cations divalents. Enfin, nous étudierons l'impact de la modification de la surface des particules à l'aide de tensioactifs sur le phénomène de coagulation, mais aussi la différence de surface selon la taille des particules.

Chapitre 1 Le latex de caoutchouc naturel : un système colloïdal complexe

Le caoutchouc naturel (NR) est la matrice de base de nombreux composites utilisés dans l'industrie du pneumatique. L'objectif de cette thèse s'inscrit dans l'amélioration de la compréhension de l'état d'origine du caoutchouc naturel, le latex, afin de pouvoir élaborer des matériaux composites à base de caoutchouc naturel dans lesquels les charges seront mieux dispersées et via un procédé de mélange en phase liquide moins coûteux en énergie.

Par définition, un latex est une dispersion colloïdale de particules de polymère dans une phase aqueuse. Nous nous intéressons dans cette étude à un cas particulier de latex, le latex de caoutchouc naturel (NR). L'intérêt pour cette substance vient du polymère qui en est extrait mais aussi de son origine biologique qui en fait un objet d'étude complexe.

1. Histoire et présentation du latex de caoutchouc naturel

1.1. Un peu d'histoire

Le sujet de cette étude étant principalement centré autour de la substance naturelle qu'est le latex de NR, il est important d'indiquer ici quelques informations historiques permettant de retracer l'histoire de ce matériau aux propriétés étonnantes.

Bien qu'il existe de nombreuses plantes étudiées comme sources alternatives de caoutchouc telles que le guayule (*Parthenium argentatum*) ou le pissenlit de Russie (*Taraxacum kok-saghyz*) (Mooibroek, et al., 2000), le latex de NR utilisé industriellement est majoritairement extrait de l'hévéa *brasiliensis*. Comme c'est aussi le cas du latex utilisé dans ce travail, nous nous intéressons dans la suite uniquement à ce type de latex naturel. Le caoutchouc issu de cet arbre présente des propriétés mécaniques et thermiques particulières et encore non égalées à ce jour par les produits de synthèse.

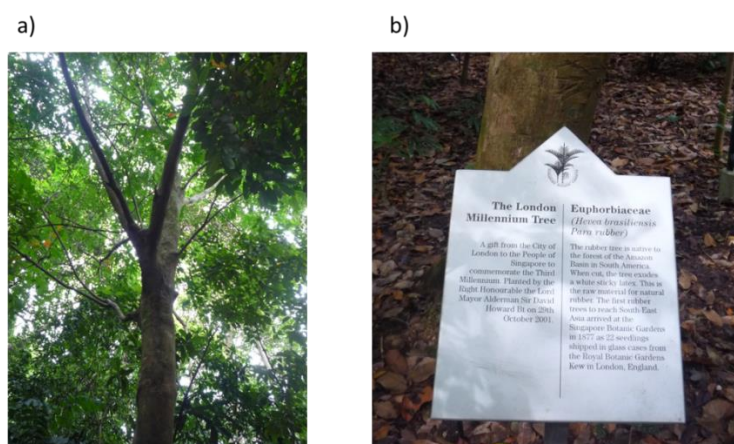


Figure 1-1 a) *Hevea brasiliensis* du jardin botanique de Singapour, b) Plaque explicative de l'hévéa au jardin botanique de Singapour. Crédit photos : C. Pellet.

Plus de 2500 espèces de plantes synthétisent du latex de caoutchouc naturel (Gronover, et al., 2011; Mooibroek, et al., 2000), cependant le caoutchouc issu de l'hévéa reste l'un des seuls exploité industriellement et sa consommation mondiale augmente chaque année. En 2012, la production mondiale de caoutchouc était de 10,9 millions de tonnes (source SIPH).

Le caoutchouc et le latex naturels, ont connu leur première heure de gloire avec les civilisations précolombiennes. Ils sont utilisés notamment pour la confection d'objets sacrés ou encore de balles pour un jeu collectif (Petitet, et al., 2008) mais aussi pour l'imperméabilisation des vêtements et la fabrication d'objets divers. Le mot caoutchouc vient du terme précolombien « cahutchu » qui signifie « bois qui pleure » en référence au latex blanc qui sort lors de la saignée.

Le caoutchouc est introduit en France grâce à Charles Marie de La Condamine qui décrit ce matériau au cours d'un voyage en Amérique du Sud en 1736. A l'époque, il met en avant notamment les propriétés imperméabilisantes du caoutchouc. Cependant, son essor n'a lieu qu'en 1839 avec l'invention du procédé de vulcanisation au soufre par Goodyear qui permet au caoutchouc de conserver ses propriétés mêmes dans des conditions extrêmes de température. Commence alors l'âge d'or avec le développement de plantations d'hévéa dans les colonies asiatiques anglaises et françaises. Le latex et le caoutchouc naturels deviennent des matières premières importantes au même titre que les céréales ou le pétrole (Compagnon, 1986). Pourtant, l'exploitation industrielle de l'hévéa ne faillit jamais voir le jour. En effet, jusqu'en 1876, la quasi-totalité du latex de NR et du caoutchouc provient du Brésil, terre natale de l'arbre à caoutchouc. La récolte du caoutchouc se fait sur des arbres à l'état sauvage en pleine forêt. Malgré tout, la demande en caoutchouc augmente et les prix avec. Pour endiguer cette augmentation, l'explorateur anglais Sir Henry Wickham décide de rapporter des graines d'hévéa brasiliensis du Brésil. En 1876, Wickham rapporte 74 000 graines (Petitet, et al., 2008) par ses propres moyens jusqu'à Londres. Ces graines sont immédiatement plantées au jardin botanique royal de Londres, le Kew Garden, et donnent environ 2000 plants. Ces plants sont envoyés notamment à Ceylan et au jardin botanique de Singapour (figure 1-1) afin d'être replantés. Seule une fraction de ces jeunes plants a survécu. Mais grâce aux travaux de Ridley à Singapour qui a développé une méthode de reproduction des arbres, les hévéas cultivés aujourd'hui en Asie du Sud-Est proviennent essentiellement de ces quelques plants (Blackley, 1966).

Aujourd'hui, bien que dépassé par le caoutchouc synthétique en termes de production annuelle, le caoutchouc naturel occupe une place particulière dans l'industrie du fait de ses propriétés inimitables. La majorité de la production se fait en Asie du Sud-Est et notamment en Thaïlande et en Indonésie. En 2013, la production mondiale de caoutchouc est passée à 11,5 millions de tonnes, dont 90% ont été produits en Asie.

1.2. Utilisation du latex de NR et fabrication de matériaux composites

Le procédé Goodyear a permis de développer de nombreux produits à base de caoutchouc naturel et notamment les pneumatiques. Ce procédé confère les propriétés d'élasticité au caoutchouc naturel sur une large gamme de températures. En effet, à l'état brut le caoutchouc naturel a tendance à devenir dur à basse température et collant lorsqu'elle augmente. Ce phénomène est une gêne pour la fabrication d'objet en caoutchouc. Cependant, l'ajout de soufre au caoutchouc suivi du chauffage de ce mélange entraînent la formation de liaisons soufrées entre les chaînes de poly(isoprène) au niveau de la double liaison comme le montre la figure 1-2

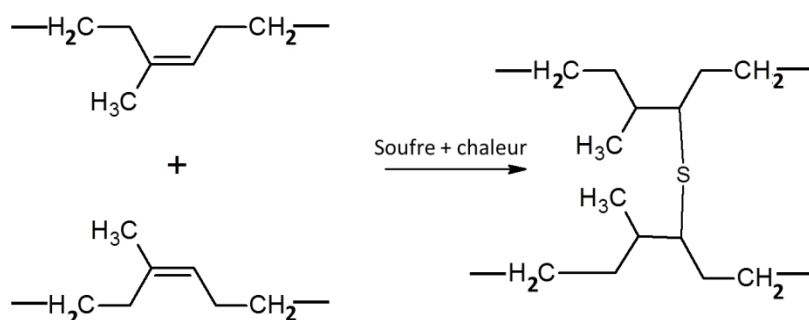


Figure 1-2 Schéma de principe de la vulcanisation, il peut y avoir plusieurs atomes de soufre dans la liaison entre les deux carbones

Cette réaction appelée vulcanisation permet la formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes de polymère. Les chaînes, naturellement repliées au repos, ont la capacité de se déplier sous l'effet d'une déformation dans le sens de celle-ci. Lorsque la contrainte est retirée, les liaisons soufre ramènent les chaînes dans leur état replié. Il est ainsi possible d'obtenir un matériau très élastique sur une large gamme de températures. Aujourd'hui encore, le caoutchouc naturel est réticulé lors de sa mise en œuvre, notamment pour la fabrication de pneumatiques.

1.3. Utilisation du caoutchouc naturel

1.3.1. Propriétés du caoutchouc naturel

Le tableau 1-1 présente les principales caractéristiques du caoutchouc naturel.

Tableau 1-1 Caractéristiques générales du caoutchouc naturel

Teneur en motif 1,4cis de la chaîne	>99%
Masse molaire (Carrega, et al., 2012)	$\approx 10^6$ g/mol
Tg (Carrega, et al., 2012)	-65°C (mesure statique)
Caoutchouc cru (Rezende, et al., 2010)	Module d'Young 0,9 MPa Contrainte à la rupture 5 MPa Elongation à la rupture 9,8%
Caoutchouc vulcanisé (Brandrup, et al., 1999)	Module d'Young 1,3 MPa Contrainte à la rupture 17-25MPa Elongation à la rupture 750-850%

Nous pouvons voir que la vulcanisation est à l'origine de l'élasticité exceptionnelle du caoutchouc.

1.3.2. Les matériaux composites : présentation

La fabrication de matériaux composites étant sous-jacente à l'étude présentée ici, nous allons indiquer quelques notions sur la fabrication de ces matériaux. Un matériau composite est constitué de deux phases ou plus, chimiquement et physiquement différentes, de façon à former un matériau ayant des propriétés que les constituants seuls n'ont pas (Thomas, et al., 2012). La phase continue du matériau s'appelle la matrice, elle contient la phase dispersée (appelée aussi renfort ou charge), qui apporte généralement des propriétés de renfort alors que la matrice est plutôt ductile. Comme son nom l'indique, la phase dispersée se présente sous la forme d'un solide divisé : fibres, poudre, feuillets, mâts La matrice joue le rôle de « liant » et permet le transfert des contraintes.

Il existe différentes classes de composites selon leur matrice (Thomas, et al., 2012), nous ne nous intéressons ici qu'à ceux dont la matrice est constituée par un polymère, qui sont les plus fabriqués commercialement. Le tableau 1-2 présente les principales techniques de fabrication de composites à base de polymères (Thomas, et al., 2012). La matrice polymère utilisée est généralement thermodurcissable, c'est-à-dire qu'elle est peut être réticulée à l'aide d'une réaction chimique sous UV ou en chauffant. Cette réaction permet la formation d'un réseau 3D entre les chaînes polymères, ce qui permet d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau final. La réaction de réticulation est irréversible, un thermodurcissable ne fond

pas mais se dégrade à la chaleur. Il est possible aussi que la matrice soit thermoplastique, c'est-à-dire qu'elle durcit sous l'effet d'une baisse de température.

Tableau 1-2 Principaux procédés de fabrication de composites à matrice polymère

Nom	Principe
Moulage au contact (« hand lay-up »)	Le renfort est placé dans un moule et la matrice polymère est étalée ou pulvérisée directement dessus, puis réticulée.
Moulage sous vide ou « au sac » (« Bag molding »)	Une feuille de renfort est placée dans le moule, la résine est étalée dessus, puis l'ensemble est recouvert d'un film afin de procéder à la réticulation par chauffage sous pression.
Pultrusion	Procédé de fabrication continue. Le renfort, sous forme de longues fibres ou mats, passe dans un bain de résine, puis l'ensemble passe dans un moule chauffé. Ce procédé permet d'obtenir des profils de section constante (tubes, barres, ...).
Enroulement filamentaire (« Filament winding »)	Le renfort sous forme de fibres est imprégné de résine et enroulé autour d'un mandrin de forme donnée. La résine est ensuite réticulée. Ce procédé permet d'obtenir des objets ayant une symétrie de révolution (sphères, tuyaux, ...).
Compression de pré-imprégnés (« Preformed molding compounds »)	Le renfort est pré-imprégné de résine puis mis en forme dans une moule par compression et chauffage rapide.
RTM (« Resin Transfer Molding »)	Le renfort est mis en forme puis introduit dans une moitié du moule. Le moule est fermé par la deuxième moitié puis la résine est injectée dedans. La pièce est réticulée, démoulée puis post-réticulée.
Injection (« injection molding »)	Le mélange composite est introduit dans un réservoir chauffé, mélangé et injecté dans un moule creux où il est refroidi afin de lui faire prendre la forme du moule.
RIM (« Reaction injection molding »)	Il s'agit du même type de procédé que l'injection mais dans le cas de résine thermodurcissable. La réticulation se fait dans le moule.
SRIM (« Structural Reaction Injection Molding »)	Le renfort est positionné dans le moule puis la matrice est injectée sous la forme d'un mélange de deux polymères réagissant entre eux.
Pulvérisation (« spray-up »)	La résine et les renforts sous forme de fibres courtes sont pulvérisés indépendamment et simultanément sur le moule.

L'objectif de la fabrication d'un composite est d'obtenir un produit dont les performances sont supérieures à celles des composants pris séparément. Il y a donc des facteurs qui peuvent influencer sur le résultat et dont il faut tenir compte lors de l'élaboration du matériau. Il y a tout d'abord l'interaction entre la phase dispersée et la matrice qui doit être la plus forte possible si l'objectif est d'améliorer les propriétés finales du matériau avec cette phase dispersée. Ensuite, la nature, la forme et l'orientation des particules constituant la phase dispersée ou les panneaux tissés de fibres longues peuvent jouer un rôle suivant les contraintes que subira le matériau. Enfin, les propriétés de la matrice polymère vont conditionner les applications du matériau.

1.3.3. Exemple d'un objet composite à base de caoutchouc : le pneumatique

Afin d'illustrer nos propos ci-dessus, nous allons nous intéresser à la fabrication d'un pneumatique. Un pneumatique est un matériau composite complexe qui doit répondre à de nombreuses exigences : performances énergétiques, tenue de route et sécurité ou encore longévité. Au départ simples bandes de caoutchouc montées sur les roues de vélos, notamment développés par Dunlop (Petitet, et al., 2008), le pneu devient par la suite un produit complexe avec notamment le brevet déposé par les frères Michelin en 1892 pour l'invention du pneu démontable.

La fabrication d'un pneumatique se déroule en plusieurs étapes (Michelin) :

Etape n°1 : Préparation des mélanges initiaux d'élastomères (NR et synthétiques), de silice et noir de carbone (charges renforçantes), d'additifs (soufre, initiateurs, ...) et de plastifiants (huiles, résines). Un pneu est composé de plus de 200 matières premières différentes. La notion de matériau composite est déjà présente dans cette étape car la matrice élastomère est mélangée avec des charges renforçantes.

Etape 2 : Mise en forme des différentes parties constituant du pneu sous forme de bandes ou nappes afin qu'elles soient prêtes à être montées sur le support d'assemblage.

Etape 3 : Assemblage des différents matériaux constitutifs via un procédé dérivé de l'enroulement filamentaire.

Etape 4 : Cuisson et mise en forme, réticulation de la matrice élastomère par vulcanisation au soufre.

Nous pouvons constater que le pneumatique est en lui-même un matériau composite constitué de différents matériaux composites tels que la gomme qui constitue la bande de roulement ou les flans ou encore la bande d'étanchéité.

Les procédés de fabrication de composites présentés plus haut consistent majoritairement à mélanger directement la charge et la résine polymère d'une façon donnée. Selon le procédé cela peut nécessiter des installations particulières ou de chauffer le mélange.

Aujourd'hui, le caoutchouc naturel produit dans le monde est majoritairement utilisé par l'industrie pneumatique (Brosse, et al., 2002) car pour les applications spécifiques (génie civil, poids lourds, ...), le caoutchouc naturel reste le constituant majoritaire de la matrice polymère de la gomme du pneu du fait de ses propriétés particulières.

Du point de vue de la recherche, de nombreuses études s'intéressent à l'intégration des charges renforçantes dans l'élastomère (synthétique ou naturel) en phase latex. Le mélange en phase liquide nécessite moins d'énergie et permet de distribuer la charge de façon homogène dans toute la matrice à l'échelle colloïdale. Ces procédés utilisent l'état dispersé du latex pour incorporer la charge, elle-même préalablement dispersée. La formation du solide est ensuite provoquée par coagulation du mélange. La coagulation peut être due à l'ajout d'un agent coagulant (CaCl_2 , acide) ou par l'interaction spécifique entre la charge et les

particules (Martinez-Pedrero, et al., 2012; Peng, et al., 2007; Sanguansap, et al., 2005; Somaratne, et al., 2014; Tangboriboonrat, et al., 2001; Zhang, et al., 2006).

Ces études illustrent la nécessité de connaître et contrôler les interactions entre la matrice et les charges pour développer de nouveaux procédés de fabrication en phase latex.

1.4. Composition du latex de caoutchouc naturel

Les caractéristiques présentées ci-après concernent le latex fraîchement extrait, qui n'a pas subi de modification. Une description complète des différentes phases du latex de NR a été réalisée par Moir en 1959 (Moir, 1959), nous ne présenterons ci-dessous que les constituants clairement identifiés.

1.4.1. Les constituants du latex de NR

Le latex de caoutchouc naturel est une dispersion colloïdale polydisperse complexe constituée de différentes particules chargées dispersées dans un sérum aqueux. Il s'agit en fait du cytoplasme des cellules laticifères de l'hévéa, dépourvu des noyaux et mitochondries qui ne sont pas expulsés lors de la récolte.

Outre les différentes particules, le latex est constitué en grande partie de sérum cytoplasmique (sérum C) qui contient de nombreux éléments moléculaires et minéraux. Parmi ces éléments, on trouve des cations métalliques en différentes proportions (K^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , ...) et de nombreuses molécules organiques telles des protéines, des acides aminés libres, ou encore de acides organiques. (Compagnon, 1986). Le tableau 1-3 donne la composition type d'un latex de NR toutes phases confondues. Le sérum du latex de NR frais a une densité d'environ 1,02 (Blackley, 1966).

Tableau 1-3 Composition type d'un latex de NR fraîchement extrait d'après (Thomas, et al., 2013)

Composé	Fraction massique (%)
Caoutchouc	36,0
Protéines, acides aminés et molécules azotées	1,7
Lipides	1,6
Cendres	0,5
Inositols et glucides	1,6
Eau	58,6

Comme le montre la figure 1-3, le latex de NR fraîchement extrait contient 3 types de particules que nous allons présenter.

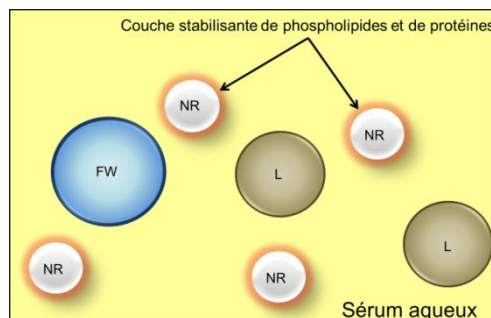


Figure 1-3 Représentation schématique du latex de NR extrait de l'arbre, NR particules de caoutchouc naturel, L lutoïde, FW complexe de Frey-Wyssling

- Les particules de caoutchouc

Elles constituent entre 30 et 45% du volume totale du latex et ont une taille comprise entre 5nm et 3 μ m avec une forme généralement sphérique mais parfois plus étirée (figure 1-4). Ces particules sont stabilisées par une couche chargée négativement de protéines et de phospholipides. Cette couche assure la stabilité colloïdale de la dispersion par un mécanisme de répulsion électrostatique (Blackley, 1966). Le cœur des particules est formé de plusieurs chaînes de poly(isoprène)1,4cis ou caoutchouc (figure 1-5). Le tableau 1-4 donne la composition de la phase caoutchouc du latex d'hévéa.

Tableau 1-4 Composition type d'un caoutchouc sec, d'après (Brosse, et al., 2002)

Constituant	Pourcentage
Caoutchouc	93,3
Lipides	2,4
Glycolipides, phospholipides	1
Protéines	2,2
Glucides	0,4
Minéraux	0,2
Autres	0,1

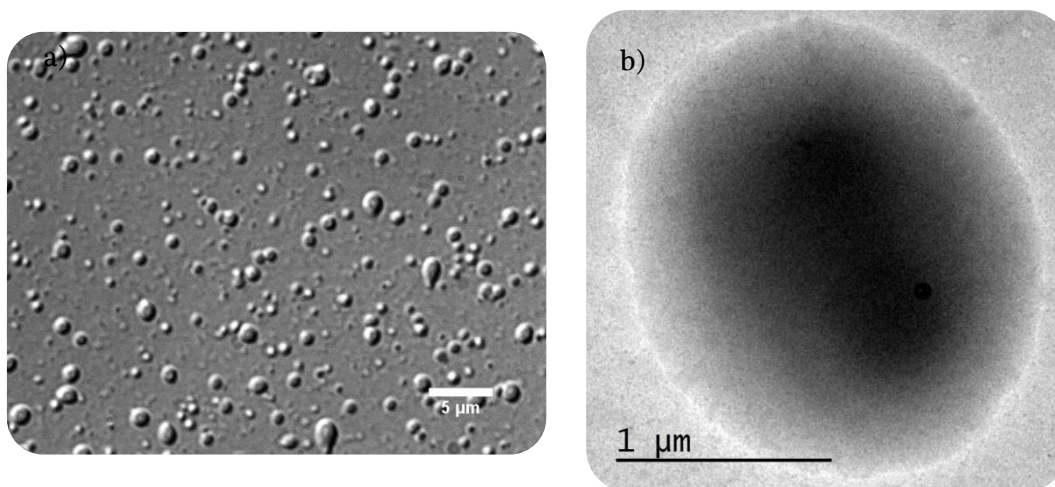


Figure 1-4 a) Latex de NR vu au microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski, b) particule de NR vue en microscopie électronique à transmission (crédit microscopie électronique J. Walters et X. Xu)

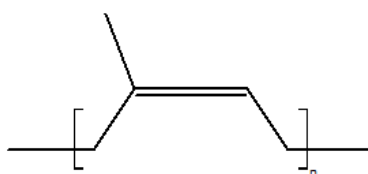


Figure 1-5 Motif du poly(isoprène) 1,4-cis

La structure des particules de NR est de type cœur-écorce. Cependant la complexité de l'enveloppe a amené les chercheurs à proposer deux modèles pour son organisation. Le premier propose une séparation en deux couches, une première de phospholipides en contact avec le cœur hydrocarboné et une deuxième de protéines en contact avec le sérum. Le deuxième modèle propose une écorce mixte dans laquelle les protéines et les phospholipides sont mélangés (Nawamawat, et al., 2011). Une étude récente (Rochette, et al., 2013) basée sur des données électrocinétiques propose un modèle entre les deux premiers dans lequel le cœur hydrocarboné est entouré d'une couche de protéines et de phospholipides, mais les têtes hydrophiles des phospholipides dépassent et forment ainsi une deuxième couche de taille inférieure à la première. Toujours d'après cette étude, l'épaisseur de la couche phospholipoprotéique serait de 3,2nm.

- Les lutoïdes

Ces particules, décrites pour la première fois par Dickenson en 1964 (Blackley, 1966), se retrouvent dans le sédiment de centrifugation à basse vitesse du latex, car plus dense que le caoutchouc. Elles constituent 10 à 20% du volume du latex et ont une taille comprise entre 2 et 10µm. Il s'agit de vacuoles des cellules laticifères entourées par une membrane simple riche en acide phosphatidique. Leur contenu est acide (pH=5,5), riche en protéines, minéraux (K^+ , Mg^{2+} , ...) et molécules organiques (citrate, acides aminés, ...) (Jacob, et al., 1993).

Il a été montré (Gidrol, et al., 1994) que les lutoïdes ont un rôle dans la coagulation du latex de NR grâce à l'hévéine qui est la protéine majoritaire du contenu du lutoïde. Cette protéine peut se fixer sur plusieurs particules de NR via une protéine réceptrice à leur surface et ainsi entraîner la coagulation du latex par formation d'un réseau de particules de NR.

Au-delà de ce rôle dans la « cicatrisation » de l'arbre après la saignée, la composition riche des lutoïdes ainsi que la composition de leur membrane semblent indiquer qu'ils ont aussi un rôle dans la régulation des cellules laticifères (Jacob, et al., 1993).

- Les particules de Frey-Wyssling

Ces organites jaune-orangé à structure complexe ont été observés pour la première fois par Frey-Wyssling mais ont été nommés ainsi par Dickenson (Sethuraj, et al., 1992). Leur diamètre est compris entre 5 et 6µm. Ces particules sont constituées d'une double membrane qui entoure une structure complexe dont les constituants majeurs sont des lipides et des caroténoïdes. Leur rôle au sein du latex n'est pas encore clairement établi.

1.4.2. Les protéines du latex de NR

Ce paragraphe ne vise pas à répertorier toutes les protéines présentes dans le latex de NR mais à présenter les plus abondantes et qui peuvent avoir un rôle important. En effet, dans une étude récente, Dai et al ont identifié 186 protéines à la surface des particules de NR (Dai, et al., 2013). Au sein du latex de NR les protéines sont présentes dans le sérum, les lutoïdes et à la surface des particules de caoutchouc dans des proportions variées.

Les protéines représentent 1 à 1,5% du volume total du latex de NR. 25% de ces protéines sont adsorbés à la surface des particules de NR et contribuent à assurer la stabilité colloïdale du latex, 25% sont situés dans le sérum B (sérum de sédimentation contenant les organites les plus denses, notamment les lutoïdes) et enfin, 50% sont contenus dans le sérum cytoplasmique. (Bhowmick, et al., 2001)

Nous avons vu précédemment que la protéine majoritaire contenue dans les lutoïdes est l'hévéine, protéine anionique de 5kDa. Il y a aussi deux autres protéines assez abondantes dans le sérum B, l'hévéamine A et B qui sont basiques (Bhowmick, et al., 2001; Archer, 1976).

La protéine majoritaire du sérum est l' α -globuline (Archer, et al., 1955) qui est soluble dans les solutions salines. Son pH isoélectrique est de 4,55 et sa masse molaire d'environ 200kDa (Sansatsadeekul, et al., 2011). Les protéines du sérum ont une masse molaire pouvant aller de 6kDa à plus de 200kDa. (Sansatsadeekul, et al., 2011)

Enfin, il y a quatre protéines majoritaires à la surface des particules de NR (Xiang, et al., 2012). La première appelée REF (Rubber Elongation Factor) de 14kDa environ (Sansatsadeekul, et al., 2011) (Xiang, et al., 2012) semble difficile à retirer de la surface par lavage car il a été montré qu'elle est insérée dans la membrane phospholipoprotéique entourant les particules de NR (Berthelot, et al., 2012). Contrairement à ce que semble indiquer son nom, le rôle de cette protéine n'est pas clairement établi. Il a été montré qu'elle possède des propriétés d'agrégation et pourrait être impliquée dans le processus de coagulation du latex de NR (Berthelot, et al., 2014). La seconde de 22kDa environ (Small rubber particle protein SRPP) majoritairement présente à la surface des petites particules, est capable d'inhiber l'agrégation de la précédente. La troisième protéine, qui semble être une isoforme de la première à 20KDa environ, pourrait jouer un rôle dans la réaction de terminaison de la chaîne de poly(isoprène) et la quatrième de 9,5kDa environ est une β -1,3-glucanase qui pourrait être impliquée dans la coagulation naturelle du latex de NR (Xiang, et al., 2012).

1.4.3. Les phospholipides du latex de NR

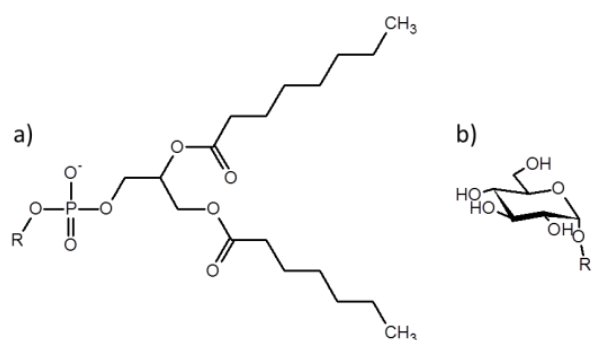


Figure 1-6 a) Schéma d'un phospholipide, et b) d'un glycolipide (R1=résidu lipidique)

Un caoutchouc naturel type contient environ 54% de lipides neutres, 33% de glycolipides et 14% de phospholipides (figure 1-6). Les deux types de phospholipides majoritaires à la surface des particules de NR sont de la famille des phosphatidylcholines (lécithines) et des phosphatidylethanolamines (figure 1-7). Nous pouvons voir que ces molécules possèdent à la fois un groupement phosphate négatif et un groupement amine positif. Selon le pH, la charge de surface ne sera pas la même du fait de la nature amphotère de ces molécules.

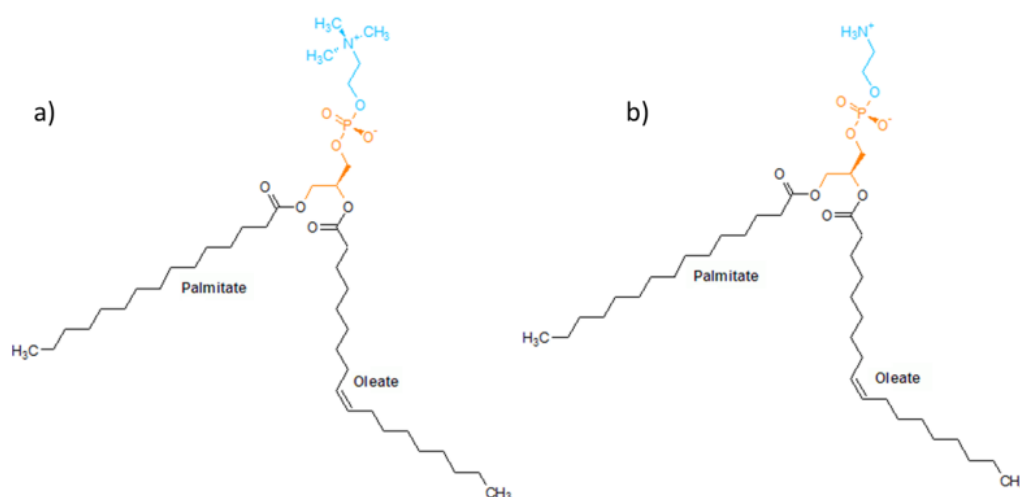


Figure 1-7 Exemples a) de phosphatidylcholine et b) de phosphatidylethanolamine

Les chaînes carbonées associées à ces phospholipides sont majoritairement issues de l'acide palmitique, stéarique, oléique et linoléique. (Bhowmick, et al., 2001)

1.4.4. Différence de composition entre le latex de NR « cru » et le latex de NR hautement ammoniacé

La présentation des différents constituants du latex de NR nous permet d'expliquer la différence entre le latex « cru » fraîchement extrait et le latex utilisé industriellement. Dans cette étude, nous avons utilisé du latex de NR concentré hautement ammoniacé (HA).

L'ammoniac est utilisé pour stabiliser le latex contre le développement bactérien et la coagulation acide. Cependant, l'ajout d'ammoniaque a d'autres effets sur le latex et notamment sur sa composition. Le principal effet de l'ammoniaque est de favoriser l'hydrolyse des protéines et des lipides hydrolysables (glycérides, phospholipides) (Chen, et al., 1984). Archer et al. ont montré que l'ajout d'ammoniaque dans le sérum du latex de NR frais extrait par congélation, diminuait la teneur en protéines détectables par électrophorèse. (Archer, et al., 1955). Ces réactions d'hydrolyse conduisent à la formation de polypeptides, d'acides aminés, d'acides gras à longue chaîne ionisés, d'anions phosphates et de bases organiques. La formation de ces acides gras ionisés adsorbés à la surface des particules de NR entraîne une augmentation de la stabilité colloïdale du latex. Chen et al. ont notamment montré que la quantité d'acides gras ionisés augmente avec la durée de stockage après ajout d'ammoniaque jusqu'à atteindre une valeur constante après 3 à 6 semaines. Parallèlement, la stabilité mécanique du latex augmente avec la durée de stockage. Enfin, ils ont montré que la quasi-totalité de ces savons d'acides gras est adsorbée sur les particules de NR (Chen, et al., 1984). Ainsi, la stabilité du latex de NR augmente avec la durée de stockage car de plus en plus d'acides gras sont formés par hydrolyse des lipides. Les particules de NR dans le latex hautement ammoniacé sont donc stabilisées contre la coagulation grâce aux protéines, aux phospholipides et aux acides gras ionisés contrairement au latex frais. (Blackley, 1966)

1.5. Synthèse du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel est synthétisé au sein des cellules laticifères sous l'écorce de l'hévéa. Malgré de nombreuses recherches menées ces dernières décennies (Compagnon, 1986; Mooibroek, et al., 2000; Tanaka, 1989), le mécanisme n'est pas encore parfaitement clair. La première partie de la synthèse consiste à former le précurseur de la chaîne isoprénoïque : le pyrophosphate d'isopentényle (IPP) via une chaîne de réactions catalysées par des enzymes. Les éléments de base de la synthèse sont obtenus par voie biosynthétique à partir de source de carbone comme les glucides (Tanaka, 1989).

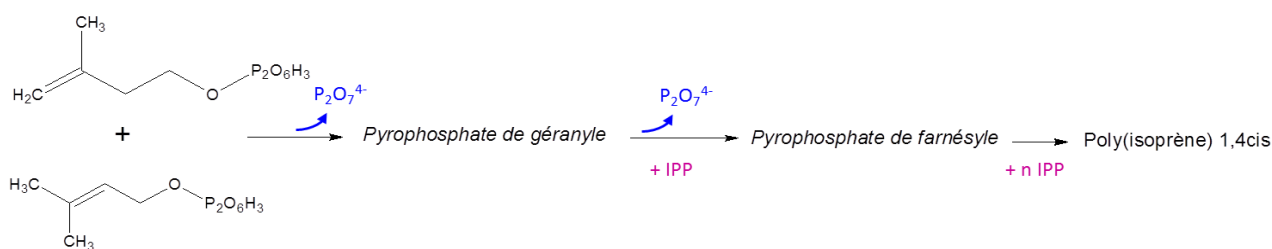


Figure 1-8 Deuxième partie de la synthèse du caoutchouc naturel, ajout du monomère IPP

La figure 1-8 illustre la formation de la chaîne polymère proprement dite qui est catalysée par différentes enzymes et particulièrement la rubber transférase, une cis-prenyl transférase, qui contrôle l'ajout de l'IPP en configuration cis. L'étude de la polymérisation montre qu'elle a lieu au niveau de la couche phospholipoprotéique (Cornish, et al., 1999) qui entoure les particules de NR sur lesquelles la rubber transférase serait adsorbée. L'ajout de l'IPP via la rubber transférase se fait alors à l'interface entre le sérum cytoplasmique et la particule de NR en présence d'un cation métallique divalent (Mg^{2+} ou Mn^{2+}) (Cornish, 1993). Du point de vue de sa microstructure, la molécule de poly(isoprène) issue de l'hévéa est synthétisée à partir de l'isomère de l'IPP, le pyrophosphate de diméthylallyle. A partir de cette molécule, il a été montré (Tanaka, 1989) qu'entre 2 et 3 molécules d'IPP s'ajoutent en configuration trans avant que la chaîne 1,4cis ne se forme par l'addition successive de plus de 5000 unités IPP. Les polymères ainsi obtenus ont une masse molaire d'environ 10^6 g/mol. Ces chaînes sont délimitées par un groupement initial appelé groupement ω et par un groupement terminal connu sous le nom de groupement α (Tarachiwin, et al., 2005; Tarachiwin, et al., 2005). La structure du groupe ω n'est pas encore identifiée, mais selon les hypothèses il s'agit d'une chaîne polypeptidique, issue de la protéine initiatrice de la synthèse, liée à l'enchaînement trans du début (Tanaka, et al., 2009). La terminaison α a été étudiée à l'aide de traitements enzymatiques afin de la décomposer pour en déterminer sa structure (Tarachiwin, et al., 2005; Tarachiwin, et al., 2005). Ces travaux ont permis de mettre en évidence que la fin de la chaîne de caoutchouc serait constituée d'un groupement phosphate ou diphosphate en interaction avec un phospholipide via un cation divalent ou une liaison hydrogène. Il s'agit du produit de la réaction de terminaison de la chaîne polymère (figure 1-9).

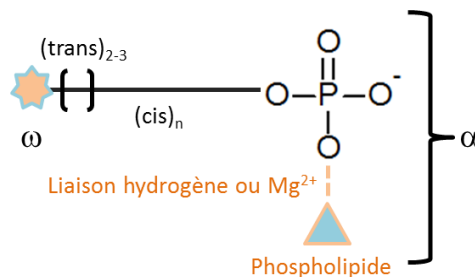


Figure 1-9 Schéma de la structure présumée d'une chaîne de caoutchouc naturel d'après (Tarachiwin, et al., 2005)

1.6. Extraction du latex de NR

Le latex de caoutchouc naturel est extrait par saignée de l'arbre. Une incision est réalisée le long du tronc afin d'atteindre la zone contenant les vaisseaux laticifères producteurs de latex. La figure 1-10 a) donne un exemple de saignée d'hévéa pour la récolte du latex de NR dans un petit sceau accroché à l'arbre. A sa sortie de l'hévéa, le latex contient environ 30% en masse de caoutchouc naturel.

Une fois extrait de l'arbre le latex est sensible aux conditions de stockage. Deux options sont alors envisageables : extraire directement le caoutchouc du latex ou le conserver à l'état de dispersion colloïdale. La première solution est réalisée majoritairement à l'aide d'acide formique ou acétique qui provoque la coagulation du latex par neutralisation des groupements acides de surface. Le solide obtenu est un gel mou de caoutchouc qui est ensuite mis en forme et séché. La seconde option consiste à centrifuger et à ajouter des conservateurs afin d'éviter la coagulation spontanée et la dégradation bactérienne.

Nous allons détailler plus précisément le deuxième procédé car il permet d'obtenir le latex utilisé dans cette étude.

Lorsqu'il est extrait, le latex peut se déstabiliser en quelques heures et coaguler. Le mécanisme le plus probable semble lié à l'hydrolyse rapide des substances lipidiques présentes dans le latex. Les anions ainsi libérés pourraient s'adsorber à la surface des particules de caoutchouc et interagir avec les cations métalliques présents initialement dans le sérum ou libérés par les enzymes du latex. (Blackley, 1966) Cependant, la déstabilisation spontanée du latex de NR n'est pas encore clairement comprise.

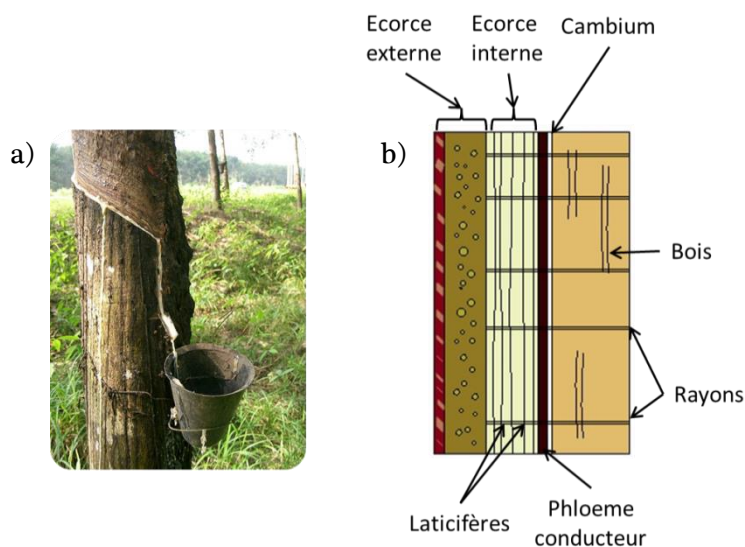


Figure 1-10 a) Saignée d'un hévéa (source : Wikipedia), b) schéma vue en coupe d'un tronc d'hévéa d'après (Compagnon, 1986)

Il existe différents moyens de concentrer et préserver le latex de NR afin d'avoir plus de particules de caoutchouc et moins de constituants non-caoutchouc. Le plus répandu cependant est formé du couple stabilisation à l'ammoniac et centrifugation.

Le conservateur utilisé pour stabiliser le latex après récolte doit répondre à trois critères importants. Tout d'abord, il doit inhiber l'action des micro-organismes pouvant se développer. Ensuite, il doit être alcalin afin de permettre l'ionisation des groupes de surface des particules de caoutchouc et ainsi contribuer au maintien de la stabilité du latex. Enfin, il doit inhiber l'action des cations métalliques, notamment Mg^{2+} , qui constituent à la fois un élément nutritif pour les organismes cités ci-dessus, mais qui sont aussi à l'origine de la coagulation du latex (Blackley, 1966). L'ammoniac remplit ces spécificités s'il est ajouté à une concentration de 0,7% en masse dans le latex. L'ajout d'ammoniac se fait par bullage du gaz sous pression dans le latex de NR (Blackley, 1966). Pour être efficace en tant que bactéricide, l'ammoniac doit être présent à plus de 0,1% en masse dans le latex. De par sa nature de base faible, l'ammoniac provoque naturellement l'augmentation du pH du latex et la charge de surface des particules de NR. Enfin, l'ammoniac est connu pour être un agent complexant de cations métalliques en formant des cations aminés. Il peut aussi en présence de phosphate, précipiter les cations magnésium sous forme de $MgNH_4PO_4$ (Blackley, 1966). Il faut cependant préciser que l'ammoniac est nocif par inhalation, peut provoquer des brûlures et dégage une odeur désagréable. Ainsi sa manipulation pour la préservation du latex n'est pas toujours aisée.

Il existe des alternatives à l'ammoniac seul pour la conservation du latex de NR mais moins utilisées. Cela consiste à réduire la quantité d'ammoniac utilisé et à ajouter un second conservateur. A titre d'exemple nous pouvons citer le pentachlorophénate. Ces latex sont appelés LA latex pour « low-ammonia latex » contrairement au latex stabilisé uniquement à l'ammoniac désignés par HA latex pour « high-ammonia latex ». Enfin, la stabilisation à

l'aide d'hydroxyde de potassium est le seul moyen utilisé industriellement pour stabiliser le latex sans ammoniac. (Blackley, 1966)

Une fois stabilisé, le latex de NR doit être concentré. La méthode la plus répandue est la concentration par centrifugation. La densité du caoutchouc naturel (0,92g/mL) étant plus faible que celle du sérum aqueux, la centrifugation permet de récupérer une phase supérieure concentrée en NR ($\approx 60\%$ en masse). La centrifugation se fait en continu, le latex ammoniacué est introduit par le haut de la centrifugeuse, passe à travers une série de disques métalliques qui facilitent la séparation des deux phases, comme le montre le schéma de la figure 1-11 b). La crème et la phase diluée résiduelle (skim latex) sont récupérées sur le côté en haut de l'appareil. (Blackley, 1966)

La crème est riche en particules de caoutchouc et la phase résiduelle est riche en protéines et en éléments non-caoutchouc. Elle contient aussi les plus petites particules de NR qui n'ont pas pu être séparées. (Thomas, et al., 2013)

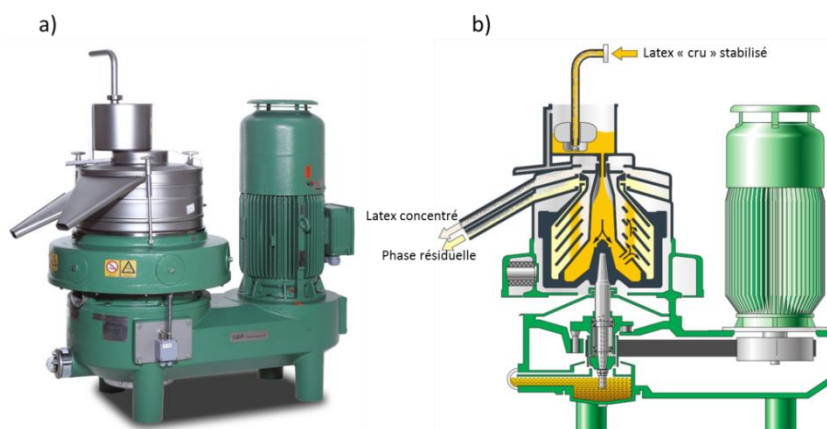


Figure 1-11 a) Centrifugeuse Latex Separator LTC 130 de GEA Westfalia Separator Group, b) Schéma de fonctionnement de cette centrifugeuse. Source: GEA Westfalia Separator Group, avec autorisation

Une fois la centrifugation terminée, le latex est stocké deux à trois semaines avant livraison. Cette période de maturation est nécessaire pour compléter l'action de l'ammoniac sur la composition finale et donc les propriétés du latex de NR (Thomas, et al., 2013). En effet, comme nous l'avons évoqué précédemment, l'ammoniac hydrolyse les protéines et les phospholipides à la surface des particules ce qui conduit notamment à la formation de savons d'acides gras et de polypeptides dont les groupements acides carboxyliques sont ionisés à pH basique.

Il existe d'autres techniques de concentration, moins utilisées, telles que le crémage à l'aide d'un agent dit crémant, l'évaporation ou encore l'électro-décantation (Blackley, 1966).

Nous avons vu que les particules de NR sont dispersées à l'échelle submicronique dans le sérum, ce qui fait du latex de NR un système colloïdal naturel. Les phénomènes étudiés dans

de tels systèmes se situent à une échelle bien inférieure à l'échelle macroscopique ce qui nécessite de reconsidérer les interactions mises en jeu ainsi que l'énergie qui leur est associée. Afin de pouvoir aborder l'étude de la stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel, nous allons présenter quelques notions générales sur les systèmes colloïdaux.

2. Les systèmes colloïdaux : ici c'est la taille qui compte !

Utilisés depuis la préhistoire dans les peintures rupestres, les colloïdes sont des systèmes extrêmement répandus dans notre vie quotidienne. Que ce soit dans la nature, la cosmétique ou encore l'agroalimentaire, les colloïdes occupent une place importante dans de nombreuses applications. Cependant, leur étude ne s'est largement développée qu'à partir du XIX^{ème} siècle, avec notamment les travaux de Selmi en 1845 ou ceux de Faraday dans les années 1850 sur des dispersions colloïdales d'or (Evans, et al., 1999). Certaines de ces dispersions sont d'ailleurs toujours conservées à Londres, notamment à la Royal Institution où se situe le laboratoire de Faraday.



Figure 1-12 Echantillon d'or colloïdal. Source : Wikipedia

Cette abondance de systèmes colloïdaux dans notre environnement quotidien a plusieurs raisons. Tout d'abord, l'état colloïdal permet de mélanger des composés initialement immiscibles. Par exemple, cela permet de transporter des substances grasses à travers une phase aqueuse. C'est le cas par exemple du lait qui est une émulsion complexe de matière grasse dans l'eau. Cet état dispersé permet une consommation facile de diverses substances nutritives. L'état colloïdal permet aussi d'avoir des propriétés à première vue paradoxales au sein d'un même produit, comme un taux de solide important associé à une viscosité peu élevée. C'est le cas par exemple du latex de NR HA dont le taux de caoutchouc est d'environ 60% en masse alors qu'il s'écoule comme de l'eau.

Ces exemples illustrent l'intérêt majeur des colloïdes qui réside dans la capacité d'associer des caractéristiques ou des composés habituellement incompatibles.

2.1. Définition

Les colloïdes ont été nommés ainsi en 1861 par Graham (Graham, 1861) qui définit alors la notion prépondérante à l'étude de ces systèmes : la taille. Est considéré comme colloïde, tout objet dont l'une des dimensions linéaires est comprise entre 10^{-9} et 10^{-6} m. Ce critère encore utilisé aujourd'hui est défini indépendamment de la composition chimique, de l'état physique ou de l'origine biologique de l'objet. Ceci souligne l'aspect interdisciplinaire de ce domaine de la physico-chimie comme l'ont souligné Hiemenz et Rajagopalan dans leur ouvrage sur les colloïdes (Hiemenz, et al., 1997). Précisons, de plus, qu'un système colloïdal est constitué de deux phases. Une phase continue dans laquelle sont dispersés les objets colloïdaux qui composent la phase dispersée.

L'échelle de taille évoquée dans la définition implique de prendre en compte la notion de surface et d'interface, car à cette échelle, la surface de contact développée par un échantillon est très importante par rapport à son volume total. A titre d'exemple, 1cm^3 d'huile dispersé en gouttes de 500nm donne une surface de contact total de 12m^2 environ. Alors qu'une goutte de 1cm^3 a une surface de 4.10^{-4}m^2 . En effet, pour une goutte de rayon a , son volume est proportionnel à a^3 et sa surface à a^2 ce qui implique que le rapport surface sur volume varie comme $1/a$. Ainsi, à l'échelle colloïdale, les forces de surface sont prépondérantes devant les forces de volume.

Il faut préciser ici une petite différence entre surface et interface entre deux composés : une surface est située entre un liquide ou un solide et un gaz alors qu'une interface est entre un liquide (ou un solide) et un autre liquide (ou solide).

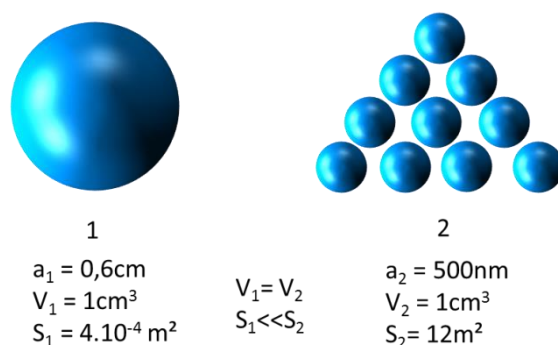


Figure 1-13 Schéma illustrant l'importance de la surface pour les systèmes colloïdaux

La figure 1-13 illustre l'exemple que nous venons de détailler et met en évidence la différence de surface qu'implique un état divisé. Cette observation pose cependant la question de la stabilité du système car nous avons déjà tous observé qu'un mélange d'huile dans l'eau n'est pas stable et qu'il tend à se déphaser. Cela vient du fait que les interactions entre l'eau et l'huile sont énergétiquement défavorables par rapport à celles entre molécules d'eau d'une part et celles entre molécules d'huile d'autre part. Contrairement à cet exemple, le latex de NR HA est stable dans le temps. Les particules restent dispersées dans le sérum, alors que

pour les mêmes raisons que précédemment, le système devrait se déphaser. La raison de cette stabilité se trouve dans les interactions entre colloïdes. Nous avons vu plus haut que les interactions de surface sont prépondérantes à cette échelle. Ces interactions peuvent être divisées en deux groupes. Les interactions de courte portée qui deviennent importantes pour des distances de séparation entre deux objets très faibles, presque au contact. Les interactions de longues portées. C'est l'équilibre de ces interactions qui est à l'origine de la stabilité des systèmes colloïdaux.

2.2. Forces en jeu dans un système colloïdal

Tout d'abord, il y a les forces attractives qui poussent les particules à s'agréger ce qui est énergétiquement favorisé, comme dans le cas de notre mélange d'eau et d'huile. Mais, il y a les forces répulsives dues à la nature de la surface des particules ainsi qu'à la composition globale du système, comme pour le latex de NR.

Nous allons dans un premier temps introduire brièvement les interactions de courte portée. Ensuite nous nous intéresserons aux interactions à longue portée et nous introduirons enfin la théorie DLVO qui permet de décrire la stabilité colloïdale à partir du bilan des interactions à longue portée.

Les interactions de courte portée regroupent les effets du solvant comme les interactions d'hydratation (Parsegian, et al., 2011) ou les interactions dues à la variation locale de densité du solvant au voisinage d'une particule. Il y a aussi les interactions hydrophobes entre deux surfaces neutres (Dahirel, et al., 2010). Toutes ces interactions qui ont une portée faible (quelques diamètres de molécules de solvant) n'occupent pas un rôle central dans la stabilité colloïdale, cependant elles peuvent avoir un rôle important lorsque les particules deviennent suffisamment proches, notamment au contact.

Nous allons maintenant nous intéresser aux interactions à longue portée. Pour ceci, nous allons nous appuyer sur le cas du latex de NR. L'extraction du caoutchouc du latex nécessite de provoquer l'agréation des particules entre elles. Cela revient à favoriser l'attraction qui existe entre les molécules de caoutchouc et qui tend à les faire s'agréger ou d'un autre point de vue, cela revient à inhiber les interactions qui s'opposent à cette attraction.

2.2.1. Interactions de Van der Waals attractives

Intéressons-nous tout d'abord aux interactions attractives. Postulées par Van der Waals et expliquées pour la première fois par London à l'échelle moléculaire, ces forces ont pour origine la polarisabilité des molécules. La polarisabilité reflète la capacité qu'a le nuage électronique d'une molécule (ou atome) à se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

A l'échelle moléculaire, ces interactions ont une portée très faible. L'énergie décroît comme l'inverse de la distance entre deux molécules à la puissance six. Cependant, à l'échelle d'un ensemble de molécules (i.e. une particule colloïdale), ces interactions sont additives. Pour

obtenir l'énergie d'interaction entre deux particules, il faut faire la somme des interactions de pair entre les molécules de la première particule et celles de la deuxième (Shaw, 1980). Il a été montré que pour deux particules sphériques identiques de rayon a , le potentiel d'interaction de Van der Waals s'écrit sous la forme :

$$V_a = -\frac{Aa}{12h} \quad (1-1)$$

Dans l'équation 1-1, h représente la distance inter-particulaire et A la constante de Hamaker. Cette équation n'est valable que dans le cas de distances de séparation faibles devant a (une dizaine de nanomètres dans le cas de particules de NR). Au-delà, le potentiel d'interaction est surestimé car l'effet de retard, provoqué par le temps nécessaire à la propagation des ondes électromagnétiques entre les particules, n'est pas pris en compte. La constante de Hamaker est déterminante dans le calcul du potentiel d'interaction V_a , car elle permet de tenir compte du milieu dans lequel sont dispersées les particules ainsi que de la différence de matériau si les particules ne sont pas identiques. Ainsi, pour deux particules identiques de constante A_1 interagissant dans un milieu de constante A_2 , la constante de Hamaker effective s'écrit selon l'équation (1-2) :

$$A_{121} = (A_{11}^{\frac{1}{2}} - A_{22}^{\frac{1}{2}})^2 \quad (1-2)$$

Cette expression montre que le potentiel d'interaction de Van der Waals est diminué de façon significative par la présence d'un milieu continu entre les objets interagissant (Shaw, 1980). La valeur de la constante de Hamaker est généralement positive et comprise entre 10^{-20} et 10^{-19} Joules (Evans, et al., 1999).

2.2.2. Interactions répulsives dites « interactions de répulsion électrostatique »

Les interactions attractives de Van der Waals sont toujours présentes entre les particules. Pourtant, si nous reprenons notre exemple du latex de NR, il est nécessaire de provoquer l'aggrégation des particules pour extraire le polymère. Cela implique que d'autres interactions s'opposent à cette aggrégation. Dans la partie 1 de ce chapitre, nous avons vu que les particules de NR sont chargées en surface. Nous allons voir que ce sont ces charges qui sont à l'origine d'interactions répulsives entre les particules.

Les colloïdes dispersés en milieu très polaire, comme l'eau, ont tendance à acquérir une charge de surface qui est à l'origine de certaines de leurs propriétés. La présence d'une particule chargée dans un milieu électrolytique entraîne une modification de son environnement proche, notamment en termes de distribution des ions. Le modèle de la double couche électrique a été développé afin de décrire ce phénomène. Il s'agit d'un compromis entre une configuration d'énergie minimum où tous les contre-ions sont « collés » à la surface (modèle du condensateur moléculaire d'Helmholtz (ENSPM, 1989)) et le modèle de double couche diffuse d'entropie maximum proposé par Gouy et Chapman

(Shaw, 1980). Il s'agit d'un modèle, dont une première version a été proposée par Stern en 1924, dans lequel une surface plane infinie et uniformément chargée est en contact avec un électrolyte. La couche d'électrolyte directement en contact avec le plan se divise en deux zones : la couche de Stern et la couche diffuse. La première est constituée des ions fortement adsorbés à la surface de telle façon que l'agitation thermique n'a pas d'effet sur eux et la deuxième est une couche diffuse du type Gouy-Chapman dans laquelle les ions sont considérés comme des charges ponctuelles distribuées selon une statistique de Boltzmann (Shaw, 1980) comme le montre la figure 1-14. Le modèle de Stern revient à considérer comme charge de surface, la charge effective qui tient compte de la première partie de la double couche. Le potentiel de surface est donc pris égal au potentiel ψ_d de la surface partiellement neutralisée (Delgado, 2001). Selon les ouvrages le modèle choisi pour décrire la double couche varie. Cependant, les expressions que nous développons ci-après pour décrire la variation du potentiel électrique au sein de la couche diffuse sont les mêmes, seul le choix du potentiel de surface varie selon que le modèle choisi pour décrire la première partie de la double couche. (Hiemenz, et al., 1997).

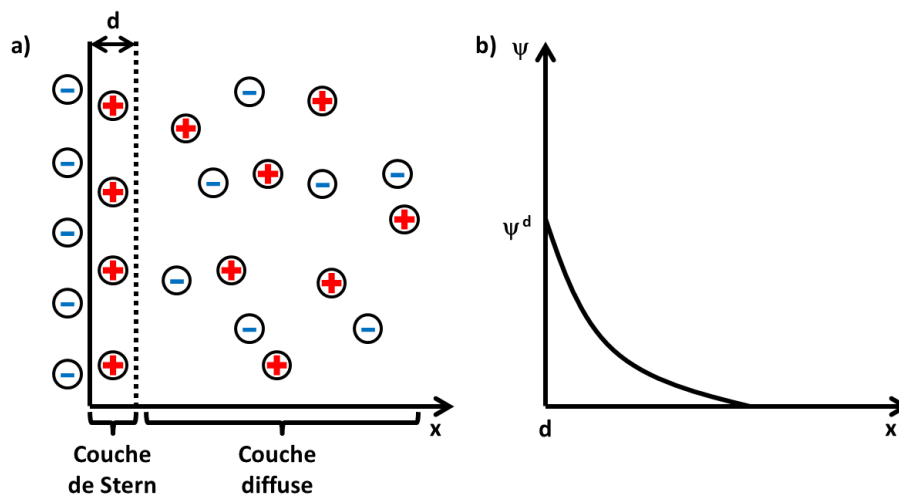


Figure 1-14 a) Schéma du modèle de la double couche électrique selon Stern, b) Représentation de l'évolution du potentiel électrique (ψ) au sein de la couche diffuse, l'origine de l'axe x et le potentiel de surface (ψ_d) sont pris à la limite de la couche de Stern.

Le calcul de la distribution des charges dans la double couche diffuse nécessite de poser une hypothèse supplémentaire : la permittivité du solvant est supposée constante dans toute la couche. C'est le seul paramètre qui traduit l'influence du solvant.

La distribution des charges est obtenue par combinaison de l'équation de Poisson et de la distribution de Boltzmann pour donner l'équation de Poisson-Boltzmann (PB) dans le cadre de l'approximation de champ moyen (Evans, et al., 1999). Cette hypothèse consiste à dire que la distribution des ions est une distribution moyenne, le potentiel électrostatique local est un potentiel moyen. La moyenne est faite sur toutes les configurations spatiales des charges.

L'équation de Poisson relie le potentiel électrique et la densité volumique de charges dans la couche diffuse.

Equation de Poisson-Boltzmann à trois dimensions :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i z_i n_{i\infty} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right) \quad (1-3)$$

Dans l'équation (1-3), e représente la charge élémentaire en C, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité diélectrique relative du milieu, z_i la valence de l'ion i , $n_{i\infty}$ la concentration en ion i dans la solution (loin de la surface) en molécules/m³, T la température absolue en K et k la constante de Boltzmann en J.K⁻¹. Le terme exponentiel de l'équation correspond au rapport de l'énergie électrique à une position donnée avec l'énergie d'agitation thermique kT .

Nous nous intéressons à la distribution des charges au voisinage d'un plan infini uniformément chargé. L'équation (1-3) peut être réduite suivant la direction x qui représente la distance au plan. Ce qui donne l'équation de Poisson-Boltzmann à une dimension. Cette équation à une dimensions peut être résolue analytiquement dans deux cas.

Tout d'abord en se plaçant dans l'approximation de Debye-Hückel des potentiels faibles, c'est-à-dire lorsque $z_i e \psi / kT \ll 1$, il est possible de linéariser l'équation PB, la solution est alors de la forme :

$$\psi = \psi_d \exp(-\kappa x) \quad (1-4)$$

Avec $\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{\sum_i (z_i e)^2 n_{i\infty}} \right)^{1/2}$, un paramètre qui a la dimension d'une longueur et qui est appelé longueur de Debye.

Concrètement cette solution s'applique pour des valeurs de potentiels de l'ordre de 25mV dans le cas d'un électrolyte monovalent à 25°C. (Hiemenz, et al., 1997)

La seconde solution, proposée par la théorie de Gouy-Chapman, se fait sans approximation mais dans le cadre d'un électrolyte symétrique. La solution obtenue (Hiemenz, et al., 1997) se présente sous la forme de l'équation (1-5).

$$\Gamma = \Gamma_d \exp(-\kappa x) \quad (1-5)$$

Avec : $\Gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right)$ et $\Gamma_d = \tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4kT}\right)$.

Ces deux solutions peuvent être appliquées au voisinage d'une sphère uniformément chargée si celle-ci est suffisamment grande pour être considérée comme un plan à l'échelle de la double couche.

Il est possible de traiter ce problème en géométrie sphérique car la taille de la particule n'est pas toujours très grande devant la longueur de la double couche électrique. La courbure de la surface ne peut être négligée. Dans ce cas, en se plaçant en coordonnées sphériques, r représente la distance au centre de la particule de rayon a , il existe une solution analytique dans le cas de l'approximation de Debye-Hückel (Delgado, 2001) qui s'écrit :

$$\psi(r) = \psi_d \frac{a}{r} \exp(-\kappa(r - a)) \quad (1-6)$$

Nous avons présenté dans ce paragraphe le paramètre κ^{-1} , appelé longueur de Debye, qui a la dimension d'une longueur et qui donne approximativement l'épaisseur de la double couche électrique. Cette longueur de Debye est inversement proportionnelle à la racine de la force ionique ($I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_{i\infty}$), ce qui signifie que lorsque la concentration en électrolyte augmente la longueur de Debye diminue et donc par conséquent l'épaisseur de la double couche électrique aussi. Nous verrons par la suite que cela peut avoir une incidence sur la stabilité des dispersions colloïdales, car la longueur de la double couche est le paramètre qui définit l'intensité des interactions de répulsion électrostatique.

Tableau 1-5 Valeur de la longueur de Debye pour différentes concentrations en électrolyte monovalent

Concentration en électrolyte (mol/L)	κ^{-1} (nm)
0,001	9,5
0,01	3,0
0,1	1
1	0,3

Enfin, il faut préciser que de nombreuses solutions ont été proposées selon des hypothèses différentes, notamment dans le cas d'une sphère de taille quelconque par rapport à κ^{-1} . Pour plus de détails il est possible de se référer aux sources (Evans, et al., 1999) et (Hiemenz, et al., 1997).

Deux particules interagissent lorsque leurs doubles couches électriques se recouvrent. En revanche, si la distance qui les sépare devient grande devant la longueur de Debye, elles ne se voient pas. Nous allons présenter ci-dessous les interactions répulsives résultant du recouvrement des doubles couches.

A partir de l'étude de la variation du potentiel électrique au sein de la double couche au voisinage d'un plan infini uniformément chargé, il est possible d'étudier les interactions entre deux plans infinis uniformément chargés.

D'un point de vue pratique, rapprocher l'une de l'autre deux surfaces immergées dans un électrolyte revient à expulser le milieu liquide qui les sépare. Autrement dit, le recouvrement de deux doubles couches entraîne une augmentation locale de la concentration en ions et donc l'apparition d'une pression osmotique. Il y a donc deux forces qui s'exercent sur un élément de volume pris entre les deux surfaces : la pression osmotique et la force électrostatique.

Nous nous plaçons ici dans le cas de deux plans identiques infinis et uniformément chargés. A l'équilibre la somme des forces qui s'exercent sur un élément de volume est nulle. Nous pouvons donc écrire :

$$-\frac{dp}{dx} = \rho \frac{d\psi}{dx} \quad (1-7)$$

La résolution de cette équation donne l'expression de l'excès de pression au centre du volume (Hiemenz, et al., 1997). Cette pression peut être exprimée sous une forme générale en

utilisant l'approximation de superposition de linéaire. Cette approximation est valable pour des recouvrements faibles et revient à supposer que les potentiels s'additionnent.

La pression qui s'exerce sur les deux surfaces s'exprime alors sous la forme suivante :

$$\Pi_{el}(h) = 64kTn_{\infty}\Gamma_d^2 \exp(-\kappa h) \quad (1-8)$$

Dans cette équation, h représente la distance entre les deux surfaces chargées et n_{∞} la concentration en électrolyte dans la solution.

En intégrant cette pression entre h et l'infini, il est possible d'obtenir l'énergie de cette interaction électrostatique :

$$V_r(h) = \frac{64n_{\infty}kT}{\kappa} \Gamma_d^2 \exp(-\kappa h) \quad (1-9)$$

Dans l'équation 1-9, V_r représente le potentiel d'interaction répulsive entre deux plans identiques infinis uniformément chargés, exprimé en $J.m^{-2}$.

Enfin en appliquant l'approximation de superposition linéaire au cas de deux sphères chargées, identiques, de rayon a , il est possible de montrer que l'énergie d'interaction électrostatique répulsive s'exprime sous la forme :

$$V_r(h) = \frac{64kT\pi n_{\infty}\Gamma_d^2 a}{\kappa^2} \exp(-\kappa h) \quad (1-10)$$

Dans ce cas, V_r est exprimé en J . Dans le cas de l'approximation de Debye-Hückel, l'équation 1-10 devient : $V_r(h) = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi_d^2 \exp(-\kappa h)$.

Le potentiel d'interaction entre deux sphères de tailles différentes peut être calculé en utilisant l'approximation de Derjaguin qui consiste à appliquer localement le long des surfaces sphériques le cas de deux plans chargés (Evans, et al., 1999).

L'énergie potentielle de répulsion électrostatique dépend de la longueur de Debye, donc de l'épaisseur de la double couche. Plus la double couche est épaisse et plus le potentiel sera important pour une distance de séparation donnée, d'où l'importance de ce paramètre que nous avons évoqué plus haut.

Nous avons présenté dans ce paragraphe l'interaction de répulsion électrostatique dont le potentiel associé est donné par l'équation 1-10. Il est important de préciser ici que l'expression « répulsion électrostatique » est trompeuse au sens où ces interactions ont une origine entropique liée à la compression des ions dans la double couche.

2.2.3. Théorie DLVO

La théorie DLVO s'applique à l'étude des dispersions lyophobes, c'est-à-dire que le matériau dispersé n'a pas d'affinité avec la phase continue (Shaw, 1980). D'après cette théorie, le potentiel d'interaction total V_t entre deux particules colloïdales est la somme du potentiel d'interactions électrostatiques répulsives et du potentiel d'interactions de Van der Waals attractives. Seules ces deux interactions sont considérées.

Ainsi : $V_t = V_a + V_r$

Ce qui donne pour deux particules sphériques identiques de rayon a , séparées par une distance h faible devant a ($h \approx 10\text{nm}$), dispersées dans un électrolyte symétrique $z : z$, la formule suivante :

$$V_t = -\frac{Aa}{12h} + \frac{64kT\pi\epsilon_0\epsilon_r n_\infty \Gamma_0^2 a}{\kappa^2} \exp(-\kappa h) \quad (1-11)$$

Par convention, les interactions attractives sont négatives et les interactions répulsives sont positives.

En utilisant cette expression il est possible de tracer les courbes de potentiels associées à un système donné, comme le montre la figure 1-15.

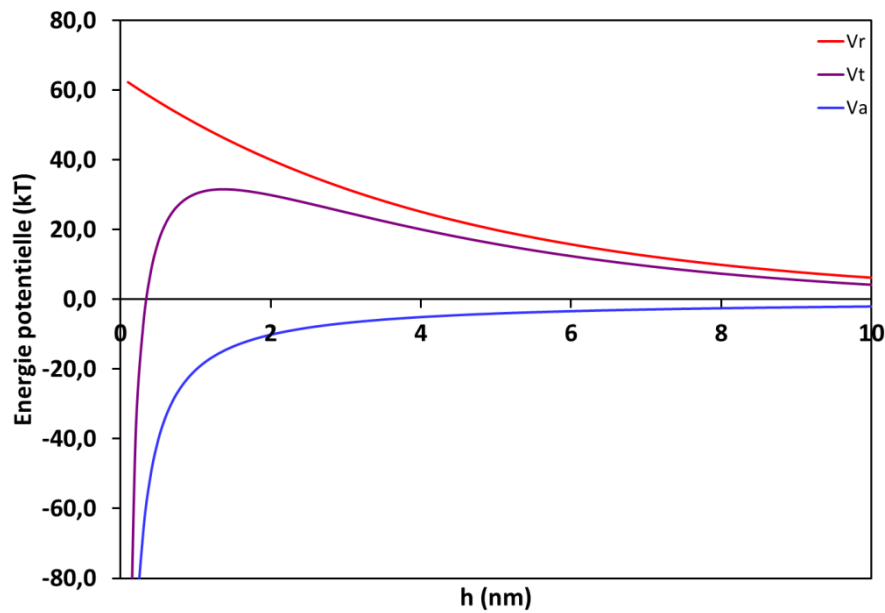


Figure 1-15 Potentiels d'interaction répulsives, attractives et totale pour des sphères de rayon $a=100\text{nm}$ avec un potentiel $\psi_d = 25\text{mV}$ et de constante de Hamaker effective de 1.10^{-20}J , dispersées dans un électrolyte monovalent à une concentration de 5mM à 298K

L'analyse de la figure 1-15 nous indique que les interactions de répulsion électrostatique s'opposent aux interactions de Van der Waals attractives. En effet, lorsque la distance de séparation entre les particules diminue, la courbe de potentiel d'interaction de Van der Waals tombe dans un puit de potentiel. Ce puit correspond à un minimum primaire, ce qui signifie que si le système l'atteint l'agrégation sera irréversible. Pour empêcher le système d'atteindre ce puit, les répulsions électrostatiques forment une barrière de potentiel dont la hauteur dépend principalement de la longueur de Debye (tableau 1-5). Si cette barrière est suffisamment haute, le système reste stable.

La théorie DLVO a ainsi formalisé la notion de stabilité colloïdale. En définissant le potentiel total d'interaction entre deux particules solides comme la somme d'un potentiel d'interactions attractives et d'un potentiel d'interactions répulsives il est possible de décrire la stabilité d'un système colloïdal en fonction de la distance entre les particules.

2.2.4. Règle empirique de Schulze-Hardy

Nous avons évoqué le rôle important de la longueur de Debye, κ^{-1} , dans le paragraphe 2.2.1, dans l'expression du potentiel d'interactions électrostatiques. Ce paramètre est inversement proportionnel à la racine carrée de la force ionique, donc lorsque celle-ci augmente via la concentration en électrolyte, la longueur de Debye diminue et donc la portée des interactions répulsives diminue. Par conséquent la hauteur de la barrière d'énergie du potentiel total diminue aussi, comme le montre la figure 1-16. Ce phénomène est appelé écrantage électrostatique.

La figure 1-16 donne la courbe du potentiel total pour trois forces ioniques différentes. A 5mM le système est stable, à 50mM il y a apparition d'un minimum secondaire qui peut être à l'origine d'un phénomène de floculation réversible, et à 100mM le système est totalement instable et coagule de façon irréversible car le potentiel a atteint le minimum primaire.

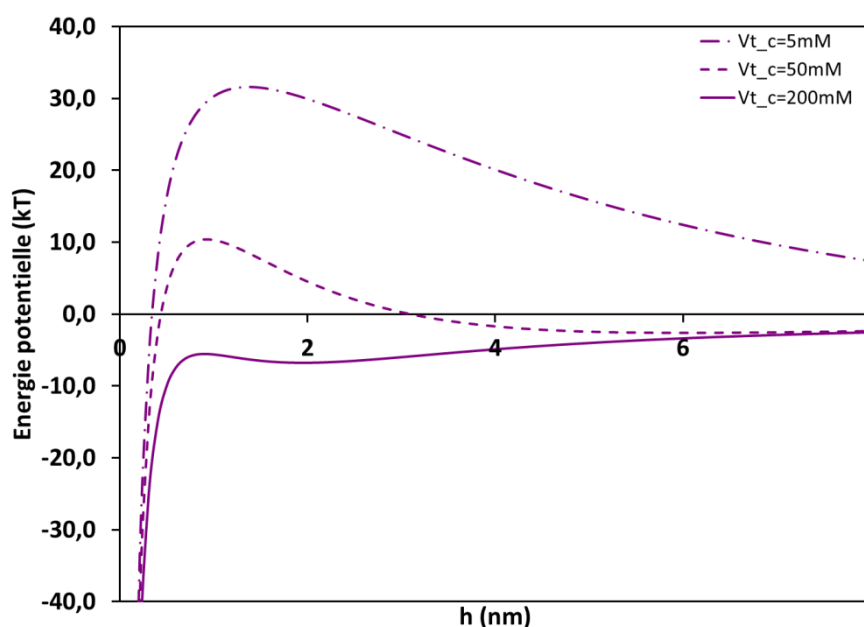


Figure 1-16 Influence de la force ionique sur le potentiel total d'interaction pour le système de la figure 1-15. La force ionique est donnée par la concentration c en électrolyte monovalent.

Il n'y a pas seulement la concentration de l'électrolyte qui peut influencer la stabilité du système, la charge des ions a aussi une influence importante, comme le suggère la règle empirique de Schulze-Hardy qui relie la concentration critique de coagulation (CCC) à la valence des ions de l'électrolyte. La concentration critique de coagulation est définie empiriquement comme la concentration minimum en sel nécessaire pour provoquer la coagulation des particules. Cela correspond à un écrantage suffisant des répulsions électrostatiques pour que le système tombe dans le puit de potentiel attractif.

En utilisant la théorie DLVO il est possible d'évaluer cette CCC en utilisant la formule suivante (Evans, et al., 1999) :

$$CCC \approx 10^5 \frac{(\epsilon_0 \epsilon_r)^3 (kT)^5}{(ze)^6 H_{121}^2} \Gamma_d^4 \quad (1-12)$$

La CCC est inversement proportionnelle à la puissance 6 de la valence de l'électrolyte. Elle influence donc fortement la stabilité d'un système colloïdal.

La stabilité colloïdale correspond à la capacité d'un système colloïdal à ne pas coaguler. La théorie DLVO ne peut s'appliquer strictement à tous les systèmes colloïdaux, cependant elle permet d'aborder le concept de stabilité colloïdale en étudiant les interactions répulsives et attractives. Ainsi, plus le potentiel de surface d'une particule est élevé et plus les interactions répulsives seront importantes. Plus la concentration en électrolyte est faible et plus la portée des interactions répulsives est élevée. Plus la constante de Hamaker est élevée et plus les interactions attractives seront importantes. Elle permet aussi d'expliquer l'impact de la force ionique et de la valence de l'électrolyte sur la stabilité colloïdale. Cette capacité des ions multivalents à déstabiliser les systèmes colloïdaux est utilisée depuis longtemps dans les procédés de traitement des eaux usées pour faire flocculer les déchets présents sous forme de particules.

Ce paragraphe aborde seulement l'influence de la force ionique et de la valence de l'électrolyte. Cependant, il y a différentes sources de déstabilisation d'un système colloïdale que nous allons aborder dans le paragraphe 2.4.

2.3. Les limites de la théorie DLVO

Nous venons de présenter l'une des théories majeures de l'étude des systèmes colloïdaux. La puissance de cette théorie réside notamment dans sa simplicité. Cependant, il est utile de rappeler que, comme de nombreuses théories, elle est basée sur des hypothèses. Selon le système considéré ces hypothèses ne sont pas toujours valables.

Sans rentrer dans les détails théoriques complexes liés aux limites de la théorie DLVO, nous allons introduire ici les sources possibles de déviations du modèle. Pour rappel, la théorie DLVO est basée sur les hypothèses suivantes :

Les ions de l'électrolyte sont considérés comme des charges ponctuelles. Leur dimension est négligée.

La théorie est basée sur une approximation de champ moyen.

Les seules interactions prises en compte sont les interactions de répulsions électrostatiques et les interactions attractives de Van der Waals. Ces interactions sont supposées additives.

L'action du solvant est prise en compte à travers sa permittivité diélectrique qui est supposée constante.

Malgré des hypothèses restrictives, la théorie DLVO arrive à décrire un certain nombre d'observations expérimentales. Cependant, ces hypothèses impliquent de négliger les corrélations entre les ions, leur dimension, la façon dont sont distribuées les charges à la surface des colloïdes ou encore l'impact du solvant dans le cas des interactions dites hydrophobes ou la nature des ions par exemple.

Les corrélations entre les ions peuvent notamment avoir des effets sur la nature attractive ou répulsive de l'interaction entre les colloïdes. Paillusson et Trizac ont défini un paramètre qui permet de déterminer l'écart à l'hypothèse de champ moyen lié ou couplage de type Coulomb entre les ions (Paillusson, et al., 2011). Lorsque ce paramètre devient trop grand, l'hypothèse de champ moyen ne s'applique plus. Ça peut être notamment le cas lorsque l'électrolyte est multivalent. En tenant compte de ce type de couplage, les simulations prévoient dans certains cas des déviations par rapport au modèle DLVO.

Les autres déviations sont largement étudiées par les outils de simulation numériques (Dahirel, et al., 2010).

La stabilité colloïdale est un enjeu important pour l'utilisation des systèmes colloïdaux, son contrôle permet une mise en œuvre optimale et évite une déstabilisation prématurée du système qui pourrait nuire à son utilisation. Si nous reprenons notre exemple du latex de NR, nous pouvons dire que la stabilité de cette dispersion est assurée par les charges présentes à la surface des particules qui sont à l'origine des interactions de répulsion électrostatique. Nous allons maintenant étudier la question de la déstabilisation des systèmes colloïdaux.

2.4. Paramètres influençant la stabilité colloïdale

2.4.1. Types d'instabilité

Comme nous l'avons introduit plus haut, la déstabilisation d'un système colloïdal peut être plus ou moins réversible.

Lorsque le système tombe dans le minimum primaire, c'est-à-dire lorsque les interactions attractives de Van der Waals l'emportent, l'agrégation est irréversible, nous parlerons de coagulation.

Lorsque le système s'agrége en petits agrégats qui peuvent crêmer ou sédimenter mais qu'il est possible de redisperser, nous parlerons de floculation ou d'agrégation réversible. Dans ce cas, le système se trouve dans ce cas au niveau d'un minimum secondaire de potentiel d'interaction. Un apport d'énergie, telle que l'agitation, permet au système de sortir de ce minimum secondaire.

2.4.2. Impact du sel

Nous avons vu que la concentration et la valence de l'électrolyte avait un impact important sur l'énergie d'interaction totale entre deux sphères à travers son effet sur la portée et l'amplitude des interactions de répulsion électrostatique. Ce qui peut provoquer l'agrégation des colloïdes.

Cependant, dans certains cas, c'est la valence du contre-ion qui peut avoir un effet particulier. Nous avons vu plus haut que la valence de l'électrolyte peut entraîner des écarts à la théorie

DLVO. En particulier les cations divalents peuvent former des ponts ioniques entre des groupements de surface (typiquement $-\text{COO}^-$) de particules différentes et entraîner la formation d'agrégats plus cohésifs qu'avec des ions monovalents. La capacité des cations multivalents à former des ponts ioniques entre des groupes négatifs est connue depuis longtemps avec notamment la gélification de solutions de polysaccharides (comme l'alginate) en présence de cations divalents (Grant, et al., 1973).

De nombreuses études se sont intéressées à l'adsorption spécifique de cations multivalents sur des particules chargées négativement. Ces études ont montré l'impact spécifique de la valence au-delà de la règle de Schulze-Hardy (Lee, et al., 2012; Ehrl, et al., 2009) ou ont permis de mesurer la force de ces ponts ioniques (Pantina, et al., 2006).

Enfin, précisons, que selon la nature des ions de l'électrolyte, la concentration critique de coagulation peut varier significativement. Elle peut varier de plusieurs ordres de grandeur. En effet, pour des sels de sodium monovalents, dont l'anion varie, la concentration critique de coagulation d'une dispersion de colloïdes chargés positivement varie selon un ordre donné appelé série de Hofmeister. Cet ordre est lié à la nature chaotrope ou kosmotrope des ions, c'est-à-dire à leur capacité à se débarrasser de leur couche d'hydratation. Ces critères sont liés à la polarisabilité des ions (Dos Santos, et al., 2011). Des effets similaires peuvent être observés dans le cas de sels monovalents dont le cation varie et l'anion est fixe.

2.4.3. Présence d'un polymère soluble dans la phase continue

La stabilité des mélanges de colloïdes et de solutions de polymères a été le sujet de nombreuses études tant théoriques que pratiques (Oosawa, et al., 1954; Vrij, 1976; Schmidt, et al., 1951). En effet, l'ajout d'un polymère dans un système colloïdal peut avoir des conséquences diverses selon la quantité et la nature du polymère (non-ionique, polyélectrolyte, protéines). Les effets de l'ajout de polymère dans une dispersion colloïdale sont présentés de façon simplifiée dans la figure 1-17.

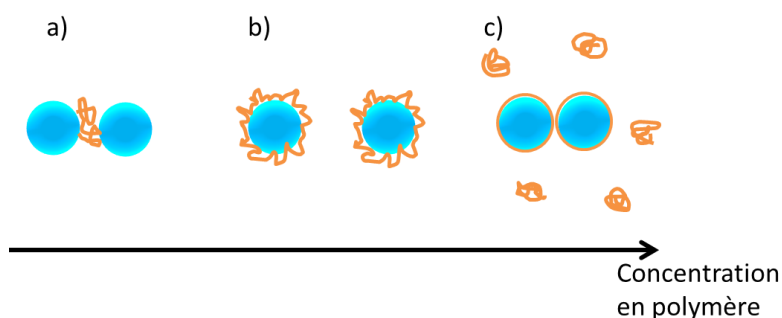


Figure 1-17 Représentation schématique de l'influence de l'ajout de polymère dans une dispersion colloïdale, d'après (Hiemenz, et al., 1997)

Lorsqu'un polymère, ayant une affinité avec la surface des particules, est ajouté en petite quantité, un phénomène de pontage entre deux particules peut être observé, cas a) de la

figure 1-17. Cette situation est rencontrée lorsque l'interaction polymère/particule est particulièrement favorable et que la surface des particules n'est pas trop couverte. Lorsque la concentration en polymère ajouté augmente, l'adsorption de polymère à la surface des particules devient importante et conduit à la stabilisation stérique de la dispersion (Ramiandrisoa, 2014). Cette stabilisation peut être le résultat de deux phénomènes conjugués. Tout d'abord, si les chaînes s'étendent suffisamment loin de la surface des particules, il peut y avoir un écrantage des attractions de Van der Waals. Ensuite, si la phase continue est un bon solvant pour le polymère, les chaînes vont favoriser le contact avec celle-ci. Donc si deux particules se rapprochent, l'interpénétration des segments polymères va entraîner l'apparition d'une force répulsive d'origine entropique. En revanche, ce dernier point n'est pas valable si le solvant est mauvais pour le polymère. Dans ce cas, le contact entre segments sera favoriser et conduira à l'aggrégation des particules. Enfin, si la concentration en polymère augmente encore jusqu'à la formation de pelotes dans la phase continue, une interaction attractive dite de déplétion entrainera la floculation des particules. L'apparition d'un volume exclu pour les polymères entre les particules sous l'effet de l'agitation thermique entraine l'apparition d'une pression osmotique proportionnelle à la concentration en polymère. Cette pression osmotique provoque la floculation des particules. Ce phénomène est réversible par dilution avec de la phase continue (Hiemenz, et al., 1997).

Nous signalons ici que les interactions de répulsion stérique peuvent apparaître dans d'autres systèmes. Leur origine repose sur le fait que des molécules suffisamment grandes s'étendent de la surface vers la phase continue. Elles peuvent donc assurer la stabilité de systèmes colloïdaux dans le cas par exemple de polymères greffés à la surface de particules.

Il faut garder à l'esprit que ces interactions sont complexes et nécessitent de considérer le système dans son ensemble et notamment l'affinité du polymère avec les particules et avec le solvant.

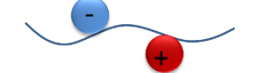
2.4.4. Ajout d'un tensioactif

Nous avons présenté les différentes interactions mises en jeu au sein des systèmes colloïdaux et déduit les facteurs influençant leur stabilité. Il faut préciser que la plupart des systèmes colloïdaux courants (mayonnaise, peinture, crème cosmétiques) sont maintenus stables à l'aide de molécules dites amphiphiles ou tensioactives. Ces molécules ont la capacité de par leur structure de s'adsorber aux interfaces entre deux milieux non miscibles. Elles sont généralement composées d'un corps apolaire, et d'une tête polaire. Le corps apolaire, hydrophobe peut être une longue chaîne carbonée, une chaîne polymère hydrophobe. La tête polaire, hydrophile peut être un groupe polaire, un ion ou une chaîne polyéthoxylée.

Les tensioactifs, en s'adsorbant aux interfaces, influencent les interactions entre les objets colloïdaux. Ainsi, les tensioactifs chargés contribuent aux interactions de répulsion électrostatiques et les tensioactifs neutres polymériques sont à l'origine d'interactions de répulsion stérique.

Selon leur structure, les molécules amphiphiles peuvent être classées en quatre catégories. Les tensioactifs anioniques, cationique, zwitterioniques ou non-ioniques (Cabane, et al., 2003), (tableau 1-6).

Tableau 1-6 Présentation des différentes catégories de tensioactifs

Catégorie	Structure générique	Description	Exemple
Anionique		Chaîne carbonée + tête polaire anionique	Dodécylsulfate de sodium
Cationique		Chaîne carbonée + tête polaire cationique	Bromure de cétyltriméthylammonium
Zwitterionique		Molécule portant une charge positive et une charge négative non dissociables	Coco amphocarboxy glycinate
Non-ionique		Molécule non ionique dont une partie de la structure est polaire et l'autre apolaire	Polyéthylène glycol sorbitan monolaurate

Ces composés sont caractérisés par plusieurs grandeurs, leur masse molaire ou leur Balance Hydrophile-Lipophile (HLB) qui indique si la molécule est majoritairement polaire ou apolaire et donc ses préférences en termes de solvant. Ce dernier critère est très important pour la formulation des émulsions car il constitue un des facteurs déterminant le sens de l'émulsion (eau dans huile ou huile dans eau). Mais aussi par leur concentration micellaire critique (CMC). Lorsque la concentration en tensioactif dans la phase continue dépasse une concentration seuil, appelée concentration micellaire critique, les molécules de tensioactifs se regroupent sous forme de petit agrégats appelés micelles. La formations des micelles favorise le contact entre les parties de même polarité de la molécule de tensioactif et parallèlement diminue le contact avec la phase continue. Ces micelles, si elles sont présentes en quantité suffisante, peuvent être à l'origine d'un phénomène de déplétion qui provoque l'agrégation des colloïdes. Ce phénomène est abordé en détails dans le paragraphe 3.4 de ce chapitre. Les espèces de surface des particules de NR jouent donc le rôle de tensioactifs et contribuent ainsi à assurer sa stabilité.

3. Stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel

Nous avons vu tout au long du paragraphe précédent que la stabilité colloïdale peut être expliquée en termes d'interactions entre les colloïdes. Nous nous sommes notamment appuyer sur l'exemple du latex de NR pour illustrer notre propos. Nous allons maintenant décrire les sources d'instabilité pour le latex de NR, c'est-à-dire ce qui peut être à l'origine de l'agrégation des particules. Un petit rappel de la composition du latex de NR est donné dans le tableau 1-7.

Tableau 1-7 Description colloïdale du latex de NR

Phase dispersée	Poly(isoprène) 1,4cis
Phase continue	Sérum aqueux complexe ammoniacal
Espèces stabilisantes	Couche complexe de protéines, de savons d'acides gras et de phospholipides

L'étude de la stabilité colloïdale est intéressante selon deux points de vue. Elle permet tout d'abord d'étudier les paramètres influençant cette stabilité afin de définir les conditions optimales de conservation du latex de NR. Dans un second temps, elle peut permettre de contrôler le phénomène de coagulation afin de développer par exemple des procédés de fabrication de matériaux en phase latex.

Les phénomènes de déstabilisation du latex de NR peuvent être classés suivant les deux catégories définies au paragraphe 2.4.1. Une classification plus détaillée est présentée dans le tableau 1-8.

Tableau 1-8 Phénomènes de déstabilisation du latex de NR

Déstabilisation	Phénomène mis en jeu
Coagulation	- Interaction avec les charges de surfaces des particules (ajout d'acide ou de cation divalents) - Hétérocoagulation - Cisaillement
Floculation	- Crémage par ajout d'agent floculant

3.1. Interactions avec les groupements chargés à la surface des particules

3.1.1. Coagulation acide

De manière industrielle, la coagulation du latex de NR pour obtenir du caoutchouc solide se fait par ajout d'acide (éthanoïque ou formique) (Blackley, 1966). La diminution du pH du latex entraîne la protonation des groupements de surface initialement négatifs. Cette réaction de type acide-base provoque la diminution de la charge de surface négative. A partir d'un pH critique, la charge de surface résiduelle n'est plus suffisante pour que les répulsions électrostatiques soient efficaces, Les interactions attractives de Van der Waals deviennent prépondérantes, le latex coagule de façon irréversible.

3.1.2. Coagulation en présence de cations divalents

L'ajout de cations métalliques divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , ...) est connu pour provoquer la coagulation du latex de NR concentré ammoniacué. Cependant, le mécanisme exact impliqué dans ce phénomène n'est pas clair. Plusieurs hypothèses sont évoquées et le mécanisme pourrait finalement être dû à un ensemble de phénomènes. Les cations métalliques divalents peuvent réagir avec les groupements acides carboxyliques de surface qui sont majoritaires suite à l'hydrolyse des lipides. Il y a alors formation de savons d'acides gras insolubles de formule générale $(RCO_2)_2M$ avec M l'atome métallique. Cette réaction provoque la neutralisation de la charge négative de surface qui entraîne la coagulation des particules. En milieu alcalin, les cations métalliques peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes insolubles. Les espèces stabilisantes des particules de NR peuvent alors s'adsorber sur ces précipités, dans ce cas, un phénomène de co-précipitation peut avoir lieu avec les particules de NR. Enfin, il faut préciser que l'action des cations divalents sur le latex de NR est rapide et forte. Le gel formé est cohésif et résistant à la traction ou au cisaillement, il est donc possible d'imaginer que les cations forment des ponts ioniques entre les groupements carboxylates à la surface des particules. Contrairement à ce que pourrait indiquer la règle de Schulze-Hardy, l'action des cations trivalents est moins forte que celles des divalents, le latex est partiellement déstabilisé en présence de trivalents (Blackley, 1966). Il s'agit des mécanismes supposés de cette déstabilisation.

Gaboriaud et al. ont suggéré que l'adsorption spécifique d'ions Mg^{2+} sur la surface des particules diminue les interactions répulsives entre les particules. Elle entraîne aussi une rigidification de la membrane phospholipoprotéique protectrice via des interactions attractives entre les molécules constitutives de la couche (Gaboriaud, et al., 2012). Ce phénomène de coagulation ne semble donc pas uniquement dû à un écrantage des répulsions électrostatiques entre les particules.

La coagulation du latex de NR par des cations divalents est utilisé industriellement pour la réalisation d'objets par trempage d'un moule dans le latex de NR. Le nitrate de calcium est souvent utilisé comme coagulant dans ce procédé (Blackley, 1966).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à ce phénomène de coagulation en présence de cations divalents. Nous avons notamment étudié le rôle que la surface des particules de NR peut jouer dans la coagulation. L'objectif est de suggérer un mécanisme pour ce phénomène afin d'envisager son contrôle.

3.2. Hétérocoagulation

Le terme hétérocoagulation signifie qu'il s'agit d'un phénomène de co-coagulation de deux composés. C'est le mélange des deux qui provoque la coagulation de l'ensemble. Le latex de NR mélangé avec des particules hydrophobes comme le noir de carbone (CB) en poudre coagule instantanément pour former un solide élastique dans lequel le NR et le CB sont mélangés de façon inhomogène. Les particules de CB interagissent avec les particules de NR pour former un solide. Martinez-Pedrero et al. ont montré qu'il était possible de contrôler l'énergie d'interaction entre les particules de NR et le CB à l'aide d'un tensioactif. Le CB est d'abord dispersé dans l'eau en présence d'un tensioactif à l'aide d'une sonde à ultrasons. Cette dispersion est ensuite mélangée doucement avec du latex de NR HA. Selon la quantité de tensioactif dans le mélange, celui-ci va coaguler plus ou moins rapidement, en formant d'abord un gel faible puis un solide élastique. Si la quantité de tensioactif ajouté est trop importante, la coagulation est inhibée. Le tensioactif adsorbé sur les particules de CB permet de fixer la hauteur de la barrière d'énergie qu'il faudra franchir au système pour coaguler. Il permet de masquer les interactions entre le CB et le NR (Martinez-Pedrero, et al., 2012). Le cisaillement du mélange permet de franchir cette barrière par apport d'énergie mécanique (figure 1-18). Ces travaux ont permis de développer un procédé de fabrication de matériau composite NR-CB dans lequel les particules de CB sont dispersées de façon homogène à l'échelle colloïdale (Berriot, et al., 2012). Le même résultat peut être obtenu lorsque le mélange CB/tensioactif/latex de NR est dialysé afin d'éliminer le tensioactif.

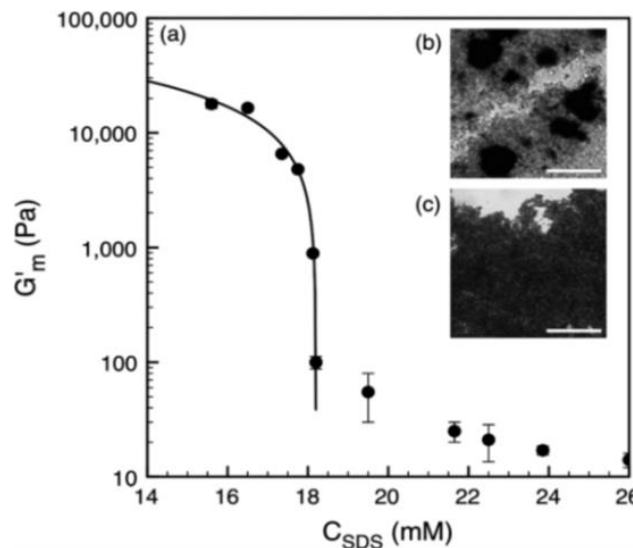


Figure 1-18 Evolution du module élastique G' au plateau d'un mélange de latex de NR et de CB en fonction de la concentration en SDS pour un mélange de latex de NR avec du noir de carbone, $\phi_{NR}=22\%$ en masse, $\phi_{CB}=2,8\%$ en masse Extrait de (Martinez-Pedrero, et al., 2012)

Il est aussi possible d'observer ce phénomène d'hétérocoagulation pour des mélanges latex de NR/ silice hydrophobe.

3.3. Coagulation sous cisaillement

Nous avons vu précédemment que la barrière d'énergie imposée par un tensioactif ajouté à un mélange de noir de carbone avec du latex de NR peut être franchie par apport d'énergie mécanique.

Les travaux de Guery et al. sur l'étude de l'agrégation irréversible, sous cisaillement, d'objets non-browniens, ont permis de mettre en évidence l'existence d'un temps d'induction, t_c , nécessaire au déclenchement de la coagulation. Ce temps est défini comme la durée nécessaire pour observer une augmentation brutale de la viscosité du système, signe de sa déstabilisation. De plus, ils ont montré que ce temps dépend exponentiellement du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (Guery, et al., 2006). Martinez-Pedrero et al. ont montré que cette loi est aussi valable pour les mélanges de latex de NR avec du noir de carbone dont l'agrégation est activée par le cisaillement (figure 1-19).

Ce phénomène de coagulation irréversible sous cisaillement a été étudié par Zacccone et al. sur un latex de polystyrène monodisperse. Ils ont démontré que l'agrégation de colloïdes sous cisaillement suit une loi d'Arrhenius et que l'énergie d'activation diminue lorsque le taux de cisaillement augmente jusqu'à une valeur critique au-delà de laquelle la barrière disparaît (Zacccone, et al., 2009). Concrètement cela signifie que l'énergie mécanique fournie au système permet de franchir la barrière d'énergie due aux répulsions électrostatiques. Guery et al. ont obtenu les mêmes conclusions avec des émulsions doubles agrégées de façon irréversible sous cisaillement. Ils ont mis en évidence la nécessité de passer une barrière d'énergie pour agréger les globules de l'émulsion. La réduction des répulsions entre les particules se fait par l'action des forces hydrodynamiques (Guery, et al., 2006).

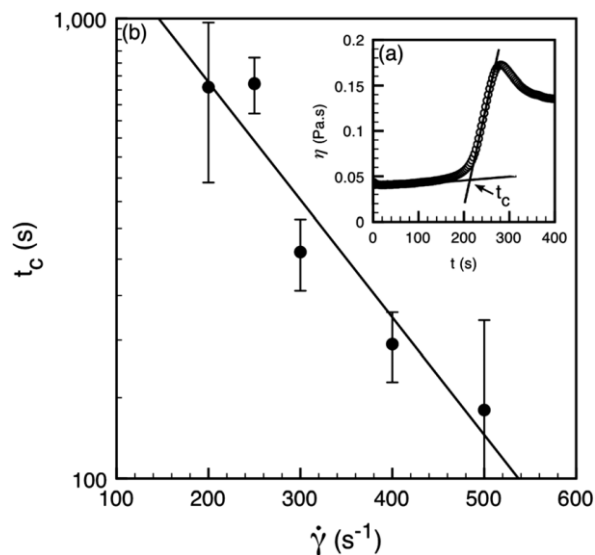


Figure 1-19 Evolution du temps d'induction en fonction du taux de cisaillement pour un mélange de latex de NR et de noir de carbone, $\phi_{NR}=22\%$ en masse, $\phi_{CB}=2,8\%$ en masse et $C_{SDS}=22mM$. Les données expérimentales sont ajustées avec une fonction exponentielle. Extrait de (Martinez-Pedrero, et al., 2012)

Dans ce contexte, nous avons observé que lorsque le latex de NR est suffisamment concentré ($\phi_{NR} > 60\%$ en masse) il peut aussi coaguler sous cisaillement. La vitesse de coagulation semble dépendre du taux de cisaillement appliqué. La figure 1-20 donne un exemple de l'évolution de la viscosité du latex de NR en fonction du temps pour un taux de cisaillement de $20s^{-1}$, avec un temps d'induction d'environ 8 secondes dans ce cas.

La viscosité du latex de NR augmente d'abord lentement, puis après un certain temps d'induction elle atteint rapidement une valeur maximum équivalente à environ 10^5 fois la viscosité de l'eau ($\approx 1\text{mPa.s}$ à 25°C). Il y a ensuite un phénomène de relaxation. A la fin de l'expérience, une fine couche de solide élastique s'est formée sur le rhéomètre.

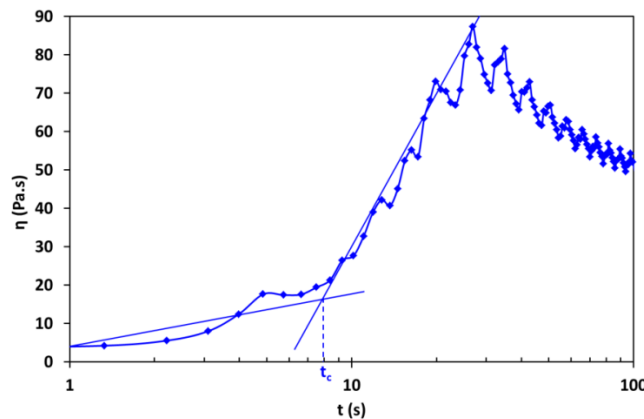


Figure 1-20 Evolution de la viscosité du latex de NR concentré ($\phi_{NR}=66\%$ en masse) en fonction du temps pour un taux de cisaillement de $20s^{-1}$. Réalisé sur un rhéomètre ARES-TA instruments, géométrie cône/plan $\varnothing = 25\text{mm}$, entrefer= $43\mu\text{m}$.

De la même façon que dans les travaux évoqués, le cisaillement d'un latex de NR concentré force le contact entre particules ce qui augmente la probabilité d'un contact efficace. Il est possible de comparer ce phénomène avec les expériences de compression osmotique de dispersions colloïdales. Lorsque la pression osmotique exercée par une solution de polymère sur une dispersion colloïdale augmente, la fraction volumique en particules va atteindre une valeur critique au-delà de laquelle le système coagule (Bonnet-Gonnet, et al., 1994).

3.4. Crémage du latex : floculation réversible

La notion de crémage du latex de NR a été brièvement abordée dans le cadre des techniques utilisées pour obtenir du latex de NR concentré (paragraphe 2.4.3). Un agent crémant est ajouté au latex de NR cru ammoniacqué. L'agent crémant est généralement un polymère hydrosoluble comme l'alginate d'ammonium ou la méthyl cellulose. Lorsqu'il est ajouté au latex au-delà d'une concentration minimum, le latex se sépare en deux phases. Une phase supérieure riche en particules de caoutchouc et une phase inférieure plus diluée. Ce phénomène, dû aux interactions de déplétion entre le polymère et les particules, a été largement étudié et caractérisé. Les travaux de Schmidt et Kelsey (Schmidt, et al., 1951)

notamment ont montré que le crémage du latex de NR avec de l'alginate d'ammonium dépendait majoritairement de la taille des particules de NR et de la quantité d'agent crémant. Ainsi, plus la taille des particules à faire crémier est petite plus la quantité d'agent crémant nécessaire est importante. Ils ont aussi montré que ce phénomène n'est pas unique au latex de NR mais peut aussi se produire pour des latex synthétiques et des dispersions de silice. Dans ce second cas, la phase riche en silice sédimente. Ce phénomène est réversible par dilution. Il est ainsi possible de provoquer un second crémage par un procédé de dilution et rajout d'agent crémant (Blackley, 1966). De même, Cockbain (Cockbain, 1952) observe la déstabilisation réversible d'émulsions directes de benzène ou de paraffine lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC dans la phase aqueuse. Ces travaux ne relient cependant pas explicitement le phénomène observé aux interactions de déplétion.

La séparation de phase réversible observée dans les systèmes colloïdaux en présence de polymère non adsorbant ou d'un excès de tensioactif est due à la déplétion de ces substances dans le volume entre les colloïdes. Le mécanisme de ce phénomène est schématisé dans la figure 1-21. Asakura et Oosawa (Oosawa, et al., 1954) sont les premiers à émettre une hypothèse sur l'origine de ce phénomène. Considérant le cas de deux particules sphériques immergées dans une solution de macromolécules, ils démontrent théoriquement l'apparition d'une interaction attractive entre les deux sphères lorsque la distance inter-particulaire devient petite devant la taille des macromolécules. Empiriquement ce phénomène conduit à une séparation de phase du système colloïdale en deux phases, la première riche en particules constituée d'agrégats de particules floculées. La seconde plus diluée, constituée de particules libres. L'interaction à l'origine de cette séparation de phase dépend de la taille des particules et de la concentration en petits objets (polymères ou micelles de tensioactif).

- Potentiel d'interaction de déplétion

Soit un mélange constitué de particules colloïdales de diamètre d_1 et de tensioactif en quantité suffisante pour former des micelles sphériques de diamètre d_2 . Ce tensioactif est supposé non-adsorbant sur les particules. Si la distance R entre deux particules devient inférieure à $d_1 + d_2$, il y a apparition d'un volume exclu pour les micelles. Dans ces conditions, une force équivalente à la pression osmotique de la solution de micelles s'exerce sur les particules. Les colloïdes s'agrègent jusqu'à la séparation de phase macroscopique.

Dans le cas où les micelles sont suffisamment diluées, on peut identifier la solution micellaire à un gaz parfait (Vrij, 1976), la pression exercée par les micelles, à la concentration volumique n_2 , sur la paire de particules vaut alors :

$$\Pi = n_2 kT$$

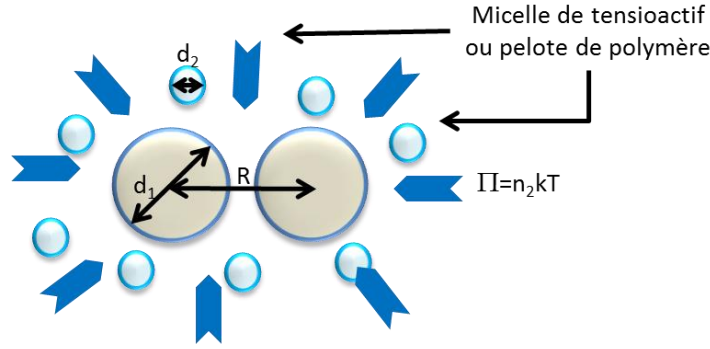


Figure 1-21 Schéma de principe du mécanisme de déplétion

Le schéma présenté figure 1-21 illustre aussi le caractère entropique de cette interaction car l'apparition du volume entre les particules entraîne une diminution d'entropie pour les micelles.

De nombreux travaux menés sur le sujet traitent de l'expression de la force d'interaction résultant de la différence de pression entre la solution et le volume inter-particulaire et du potentiel d'interaction qui en résulte (Bibette, et al., 1992; Richetti, et al., 1992; Leal-Calderon, et al., 1993; Mondain-Monval, et al., 1995). Il est important de noter que cette force dépend essentiellement de la taille des colloïdes considérés ainsi que de la concentration et de la taille des micelles (ou du polymère). D'après les travaux de Vrij (Vrij, 1976), il est possible de calculer la force résultant de la différence de pression entre la solution et le volume exclu. Le calcul s'appuie sur l'hypothèse du comportement gaz parfait des micelles et des interactions de type sphères dures entre les particules. Dans la pratique cela implique d'avoir une solution de micelles suffisamment diluée.

La force f qui s'exerce sur la surface entourant le volume exclu peut s'exprimer en fonction de R la distance centre à centre des deux particules, en intégrant la pression osmotique sur l'aire accessible aux petits objets (Bibette, 1990).

On a lors deux expression possibles pour f suivant cette distance :

$$\begin{cases} f(R) = n_2 k T \pi \bar{d}^2 \left(1 - \frac{R^2}{4\bar{d}^2}\right) & \text{si } d_1 \leq R \leq 2\bar{d} \\ f(R) = 0 & \text{si } R > 2\bar{d} \end{cases} \quad \text{Avec } \bar{d} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (1-13)$$

$$(1-14)$$

En intégrant la première expression sur l'intervalle $[R, 2\bar{d}]$ on peut remonter à l'expression du potentiel de déplétion :

$$V_{\text{déplétion}} = -\frac{4}{3} \pi n_2 k T \bar{d}^3 \left(1 - \frac{3R}{4\bar{d}} + \frac{1}{16} \left(\frac{R}{\bar{d}}\right)^3\right) \quad (1-15)$$

A la limite de contact des particules (Bibette, 1991) :

$$V_{\text{contact}} = -\frac{3}{2} k T \phi_2 \left(\frac{d_1}{d_2}\right) \quad (1-16)$$

Avec ϕ_2 la fraction volumique en micelles dans la phase aqueuse. Ces deux expressions du potentiel d'interaction due à la déplétion montrent que l'énergie d'interaction est une fonction de la taille des objets en interactions et de la concentration en petits objets. Ainsi,

dans le cas d'un tensioactif non adsorbant, les interactions de déplétion commencent à apparaître pour une concentration en tensioactif dans la phase continue supérieure à la CMC puisque l'interaction dépend aussi de la fraction volumique en micelles. Par exemple, pour une émulsion H/E de PDMS à 10%vol. stabilisée par du SDS, la concentration minimum en SDS dans la phase aqueuse pour avoir un phénomène de déplétion est de 20mM et la CMC est de 8mM à 25°C (Bibette, 1991).

- Rôle des répulsions électrostatiques

Mondain-Monval et al. tiennent compte de l'existence de ces interactions de répulsions dans la valeur de la force d'interaction de déplétion en supposant que les deux forces sont additives et en ajoutant une épaisseur δ au rayon des particules (Mondain-Monval, et al., 1995). δ est fonction de la longueur de Debye et de la fraction volumique en micelles. δ croît avec la longueur de Debye et diminue avec la fraction volumique en micelles.

Ainsi, en s'appuyant sur les observations expérimentales de Schmidt et sur les développements théoriques de Oosawa et d'autres auteurs, nous pouvons conclure que le crémage du latex de NR à l'aide d'un polymère hydrosoluble est dû aux interactions de déplétion qui provoquent l'aggrégation des particules de NR lorsque la concentration en polymère est suffisante. Cette aggrégation est de plus réversible par dilution.

4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce premier chapitre l'origine biologique ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du latex de caoutchouc naturel (NR). Il s'agit d'un matériau naturel complexe mais ayant de nombreuses applications industrielles, notamment à travers les matériaux à base de caoutchouc naturel. Il s'agit d'une dispersion colloïdale de particules de poly(isoprène) 1,4-cis dans un sérum aqueux. Ces particules, stabilisées par une couche complexe de phospholipides et de protéines, sont chargées négativement.

Le latex est extrait par saignée de l'*hevea brasiliensis*, stabilisé à l'ammoniaque et concentré par centrifugation afin d'être utilisé industriellement. La biosynthèse du polymère a lieu au sein des cellules laticifères situées sous l'écorce de l'arbre. La stabilité colloïdale du latex concentré ammoniacé est assurée par des acides gras, des polypeptides ionisés ainsi que des protéines et des phospholipides.

La nature colloïdale du latex de NR nous a ensuite conduit à introduire les principes de base de l'étude des systèmes colloïdaux. La stabilité des systèmes colloïdaux est due à l'équilibre des interactions attractives et répulsives qui s'exercent entre les particules. La force et la portée de ces interactions peuvent être influencées par différents paramètres, notamment la force ionique qui joue un rôle très important dans le cas des colloïdes chargés.

Enfin, nous avons vu que le latex de NR, bien qu'étant un système naturel complexe, pouvait être déstabilisé de façon similaire à d'autres systèmes colloïdaux synthétiques. Cependant, le caractère naturel du latex de NR peut être à l'origine d'une complexification du phénomène de déstabilisation. C'est notamment le cas avec la déstabilisation par les cations divalents.

Dans le cadre de cette étude, c'est sur ce dernier phénomène que nous allons porter notre attention.

Bibliographie

- Archer, B L et Cockbain, E G. 1955. *The proteins of Hevea brasiliensis latex. 2. Isolation of the alpha-globulin of fresh latex serum.* 1955, Biochem. J., Vol. 61, pp. 508-0.
- Archer, B. L. et Sekhar, B. C. 1955. *The proteins of Hevea brasiliensis latex. I. Protein constituents of fresh latex serum.* 1955, Biochem. J., Vol. 61, pp. 503-508.
- Archer, B. L. 1976. *Hevamine: A crystalline basic protein from Hevea brasiliensis latex.* 1976, Phytochemistry, Vol. 15, pp. 297-300.
- Berriot, J, et al. 2012. *Procédé de préparation d'un mélange-maître en phase liquide.* WO 2013087685 (A1) 2012. Brevet.
- Berthelot, K., et al. 2014. *Homologous Hevea brasiliensis REF (Hevb1) and SRPP (Hevb3) present different auto-assembling.* 2014, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics, Vol. 1844, pp. 473-485.
- Berthelot, K., et al. 2012. *Rubber Elongation Factor (REF), a Major Allergen Component in Hevea brasiliensis Latex Has Amyloid Properties.* 2012, PLoS ONE, Vol. 7, p. e48065.
- Bhowmick, A K et Stephens, H L. 2001. *Handbook of Elastomer, 2nd edition.* s.l. : Marcel Dekker, 2001.
- Bibette, J. 1991. *Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification.* 1991, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 147, pp. 474-478.
- Bibette, J. 1990. *Interactions de déplétion et équilibre fluide-solide des émulsions.* Université de Bordeaux I. 1990. Ph.D. dissertation.
- Bibette, J., Roux, D. et Pouligny, B. 1992. *Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant.* 1992, Journal de Physique II, Vol. 2, pp. 401-424.
- Blackley, D.C. 1966. *High polymer latices, fundamentals principles.* s.l. : Maclaren & sons LTD, London, 1966. Vol. 1.
- Bonnet-Gonnet, C., Belloni, L. et Cabane, B. 1994. *Osmotic Pressure of Latex Dispersions.* 1994, Langmuir, Vol. 10, pp. 4012-4021.
- Brandrup, J., Immergut, E. H. et Grulke, E. A. 1999. *Polymer Handbook, 4th ed.* s.l. : J. Wiley and sons Inc., 1999.
- Brosse, J-C, et al. 2002. *Le caoutchouc naturel, Chimie d'un hydrocarbure polymère.* 2002, L'actualité chimique, Vol. 258 259, pp. 45-51.
- Cabane, B. et Henon, S. 2003. *Liquides, Solutions, dispersions, émulsions, gels.* s.l. : Belin, 2003.
- Carrega, M. et Verney, V. 2012. *Matières plastiques - 3ème édition.* s.l. : Dunod, 2012.
- Chen, S-F. et Ng, C-S. 1984. *The Natural Higher Fatty Acid Soaps in Natural Rubber Latex and Their Effect on the Mechanical Stability of the Latex.* 1984, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 57, pp. 243-253.
- Cockbain, E. G. 1952. *The aggregation of oil particles in emulsions.* 1952, Trans. Faraday Soc. , Vol. 48, pp. 185-196.

- Compagnon, P. 1986.** *Le Caoutchouc naturel: biologie, culture, production.* s.l. : G.-P. Maisonneuve et Larose, 1986.
- Cornish, K. 1993.** *The separate roles of plant cis and trans prenyl transferases in cis-1,4-polyisoprene biosynthesis.* 1993, European Journal of Biochemistry, Vol. 218, pp. 267-271.
- Cornish, K., Wood, D. F. et Windle, J. J. 1999.** *Rubber particles from four different species, examined by transmission electron microscopy and electron-paramagnetic-resonance spin labeling, are found to consist of a homogeneous rubber core enclosed by a contiguous, monolayer biomembrane.* 1999, Planta, Vol. 210, pp. 85-96.
- Dahirel, V. et Jardat, M. 2010.** *Effective interactions between charged nanoparticles in water: What is left from the DLVO theory?* 2010, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 15, pp. 2-7.
- Dai, L., et al. 2013.** *In-depth proteome analysis of the rubber particle of Hevea brasiliensis (para rubber tree).* 2013, Plant Molecular Biology, Vol. 82, pp. 155-168.
- Delgado, A.V. 2001.** *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis.* s.l. : Taylor & Francis, 2001.
- Dos Santos, A.P. et Levin, Y. 2011.** *Ion Specificity and the Theory of Stability of Colloidal Suspensions.* Apr 2011, Phys. Rev. Lett., Vol. 106, p. 167801.
- Ehrl, L., et al. 2009.** *Role of Counterion Association in Colloidal Stability.* 2009, Langmuir, Vol. 25, pp. 2696-2702.
- ENSPM. 1989.** *Phénomènes d'interface, agents de surface: principes et modes d'action.* s.l. : Editions Technip, 1989.
- Evans, D.F. et Wennerström, H. 1999.** *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet.* s.l. : Wiley, 1999.
- Gaboriaud, F., et al. 2012.** *Unravelling the nanometre-scale stimuli-responsive properties of natural rubber latex particles using atomic force microscopy.* 2012, Soft Matter, Vol. 8, pp. 2724-2729.
- Gidrol, X, et al. 1994.** *Hevein, a lectin-like protein from Hevea brasiliensis (rubber tree) is involved in the coagulation of latex.* 1994, Journal of Biological Chemistry, Vol. 269, pp. 9278-9283.
- Graham, T. 1861.** *Liquid Diffusion Applied to Analysis.* 1861, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 151, pp. 183-224.
- Grant, G.T., et al. 1973.** *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model.* 1973, FEBS Letters, Vol. 32, pp. 195-198.
- Gronover, C. Schulze, Wahler, D. et Prüfer, D. 2011.** *Natural Rubber Biosynthesis and Physico-Chemical Studies on Plant Derived Latex, Biotechnology of Biopolymers.* s.l. : InTech, 2011.
- Guery, J., et al. 2006.** *Irreversible Shear-Activated Aggregation in Non-Brownian Suspensions.* May 2006, Phys. Rev. Lett., Vol. 96, p. 198301.
- Hiemenz, P.C. et Rajagopalan, R. 1997.** *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded.* s.l. : Taylor & Francis, 1997.
- Jacob, J-L., d'Auzac, J. et Prevot, J-C. 1993.** *The composition of natural latex from Hevea brasiliensis.* 1993, Clinical Reviews in Allergy and Immunology, Vol. 11, pp. 325-337.

- Leal-Calderon, F., Biais, J. et Bibette, J. 1993.** *Asphalt emulsions: Flocculation induced by a cationic surfactant and application to size partitioning*. 1993, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 74, pp. 303-309.
- Lee, R., et al. 2012.** *Multi-salt coagulation of soft pitch colloids*. 2012, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 409, pp. 74-80.
- Martinez-Pedrero, F, et al. 2012.** *Making an elastomeric composite material via the heteroaggregation of a binary colloidal dispersion*. 2012, Soft Matter, Vol. 8, pp. 8752-8757.
- Michelin.** le pneu cet inconnu. *Tout sur le pneu*. [En ligne] [Citation : 28 07 2014.] <http://toutsurlepneu.michelin.com/le-pneu-cet-inconnu-la-fabrication-du-pneu>.
- Moir, J.G.F. 1959.** *Ultracentrifugation and Staining of Hevea Latex*. 1959, Nature, Vol. 184, pp. 1626-1628.
- Mondain-Monval, O., et al. 1995.** *Depletion Forces in the Presence of Electrostatic Double Layer Repulsion*. Oct 1995, Phys. Rev. Lett., Vol. 75, pp. 3364-3367.
- Mooibroek, H. et Cornish, K. 2000.** *Alternative sources of natural rubber*. 2000, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 53, pp. 355-365.
- Nawamawat, K., et al. 2011.** *Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles*. 2011, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 390, pp. 157-166.
- Oosawa, F. et Asakura, S. 1954.** *Surface Tension of High-Polymer Solutions*. 1954, The Journal of Chemical Physics, Vol. 22, p. 1255.
- Paillusson, F. et Trizac, E. 2011.** *Interaction regimes for oppositely charged plates with multivalent counterions*. Jul 2011, Phys. Rev. E, Vol. 84, p. 011407.
- Pantina, J. P. et Furst, E. M. 2006.** *Colloidal Aggregate Micromechanics in the Presence of Divalent Ions*. 2006, Langmuir, Vol. 22, pp. 5282-5288.
- Parsegian, V.A. et Zemb, T. 2011.** *Hydration forces: Observations, explanations, expectations, questions*. 2011, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 16, pp. 618-624.
- Peng, Z., et al. 2007.** *Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization*. 2007, Composites Science and Technology, Vol. 67, pp. 3130-3139.
- Petit, G. et Barquins, M. 2008.** *Matériaux caoutchouteux: morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure*. s.l. : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008.
- Ramiandrisoa, D. 2014.** *Adsorption de protéines sur des colloïdes et agrégation induite*. UPMC. 2014. Ph.D. dissertation.
- Rezende, C.A., et al. 2010.** *Natural rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties*. 2010, Polymer, Vol. 51, pp. 3644-3652.
- Richetti, P. et Kélicheff, P. 1992.** *Direct measurement of depletion and structural forces in a micellar system*. Mar 1992, Phys. Rev. Lett., Vol. 68, pp. 1951-1954.
- Rochette, C. N., et al. 2013.** *Shell Structure of Natural Rubber Particles: Evidence of Chemical Stratification by Electrokinetics and Cryo-TEM*. 2013, Langmuir, Vol. 29, pp. 14655-14665.
- Sanguansap, K., et al. 2005.** *Composite natural rubber based latex particles: a novel approach*. 2005, Polymer, Vol. 46, pp. 1373-1378.

- Sansatsadeekul, J., Sakdapipanich, J. et Rojruthai, P. 2011.** *Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex.* 2011, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 111, pp. 628-634.
- Schmidt, E. et Kelsey, R. H. 1951.** *Creaming Latex with Ammonium Alginate.* 1951, Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 43, pp. 406-412.
- Sethuraj, R. et Mathew, N.T. 1992.** *Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology.* s.l. : Elsevier Science, 1992.
- Shaw, D.J. 1980.** *Introduction to colloid and surface chemistry.* third edition. s.l. : Butterworths, 1980.
- Somaratne, M.C.W., Liyanage, N.M.V.K. et Walpalage, S. 2014.** *Contribution of hydrogen and/or covalent bonds on reinforcement of natural rubber latex films with surface modified silica.* 2014, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 131.
- Tanaka, Y. et Tarachiwin, L. 2009.** *Recent Advances in Structural Characterization of Natural Rubber.* 2009, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 82, pp. 283-314.
- Tanaka, Y. 1989.** *Structure and biosynthesis mechanism of natural polyisoprene.* 1989, Progress in Polymer Science , Vol. 14, pp. 339-371.
- Tangboriboonrat, P. et Buranabunya, U. 2001.** *Composite natural rubber-polychloroprene latex particles produced by the heterocoagulation technique.* 2001, Colloid & Polymer Science, Vol. 279, pp. 615-620.
- Tarachiwin, L., et al. 2005.** *Structural Characterization of alpha-Terminal Group of Natural Rubber. 1. Decomposition of Branch-Points by Lipase and Phosphatase Treatments.* 2005, Biomacromolecules, Vol. 6, pp. 1851-1857.
- Tarachiwin, L., et al. 2005.** *Structural Characterization of alpha-Terminal Group of Natural Rubber. 2. Decomposition of Branch-Points by Phospholipase and Chemical Treatments.* 2005, Biomacromolecules, Vol. 6, pp. 1858-1863.
- Thomas, S., et al. 2013.** *Natural Rubber Materials: Volume 1: Blends and IPNs.* s.l. : Royal Society of Chemistry, 2013.
- Thomas, S., et al. 2012.** *Polymer Composites, Macro- and Microcomposites.* s.l. : Wiley, 2012.
- Vrij, A. 1976.** *Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions.* 1976, Pure and applied chemistry, Vol. 48, pp. 471-483.
- Xiang, Q., et al. 2012.** *Proteome analysis of the large and the small rubber particles of Hevea brasiliensis using 2D-DIGE.* 2012, Plant Physiology and Biochemistry, Vol. 60, pp. 207-213.
- Zaccone, A., et al. 2009.** *Theory of activated-rate processes under shear with application to shear-induced aggregation of colloids.* Nov 2009, Phys. Rev. E, Vol. 80, p. 051404.
- Zhang, A., et al. 2006.** *Carbon black filled powdered natural rubber: Preparation, particle size distribution, mechanical properties, and structures.* 2006, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, pp. 1763-1774.

Chapitre 2 Matériels et méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter les produits, matériels et protocoles utilisés de façon récurrente dans cette étude, mais aussi de poser les bases théoriques des techniques utilisées. Nous allons notamment présenter les caractéristiques techniques du latex de NR utilisé, ainsi que les méthodes d'étude de ce latex. Le détail des produits utilisés est présenté dans l'annexe A.

1 Latex de NR hautement ammoniacué

Le latex utilisé industriellement n'est pas le latex de NR brut extrait de l'hévéa. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il est ammoniacué afin de le conserver, puis il est concentré afin d'extraire le maximum de particules de NR et d'éliminer les éléments non caoutchouc. Le latex utilisé dans cette étude provient de Thaïlande. Il s'agit d'un latex de NR hautement ammoniacué (HA) et concentré à une fraction massique en caoutchouc d'environ 60%. Le tableau 2-1 regroupe les spécificités du latex de NR HA selon la norme ISO 2004 (Bhowmick, et al., 2001).

Lors de sa réception, le latex est réparti dans des flacons en PEHD ou en PET de 500mL et stocké au frigo (4-5°C) et à l'abri de la lumière. La densité du latex concentré est mesurée en pesant 10mL de latex dans une fiole jaugée. Cette pesée est réalisée deux fois, sauf pour le quatrième lot, pour lequel cinq mesures ont été faites. La masse moyenne obtenue est divisée par le volume de la fiole et la densité de l'eau ($d_{\text{eau}}=1$ à la température ambiante, $d_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}}=0,99821$ (Lide, 2001)) Le tableau 2-2 récapitule les caractéristiques des différents lots utilisés.

Tableau 2-1 Spécificités du latex de NR HA selon la norme ISO 2004

Paramètres	Latex NR HA
Taux de solide total min. (%)	61,5
Taux de caoutchouc sec min. (%)	60,0
Taux de non-caoutchouc max. (%)	2,0
Alcalinité (ammoniac) en %masse de latex	0,6 (min)
Temps de stabilité mécanique min. (MST) (s)	650,0
Teneur en coagulum max. (%)	0,05
Nombre d'acide gras volatile max.	0,20
Nombre KOH max.	1,0
Teneur en cuivre max. (mg/kg solide)	8,0
Teneur en manganèse max. (mg/kg solide)	8,0
Teneur en 'boue' max. %	0,1
Couleur	Ni bleu, ni gris
Odeur	Pas d'odeur de putréfaction ou neutralisation avec de l'acide borique

Tableau 2-2 Caractéristiques des lots de latex de NR utilisés durant cette étude

N° lot	ϕ_{NR} (% en masse.)	Densité
1	61,37	0,93
2	61,9	0,94
3	60,05	0,94
4	61,54	0,94

A partir de la densité du latex de NR, il est possible de calculer la densité de la phase continue (voir annexe C). Pour le latex HA cette densité est d'environ 0,96-0,95 selon le lot. Pour les latex dilué dans l'eau, nous prenons la densité de la phase continue diluée égale à 1.

Le latex HA concentré se présente sous la forme d'un liquide blanc peu visqueux. La taille des particules est comprise entre 60nm et 1 μ m (figure 2-1) d'après les mesures réalisées par diffusion dynamique de la lumière (Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments). Nous pouvons voir sur la figure 2-1 que les particules de NR sont réparties selon deux populations, la première centrée autour de 200nm et la seconde autour de 600nm, avec une population minoritaire entre ces deux pics. La population de petites particules est majoritaire en nombre.

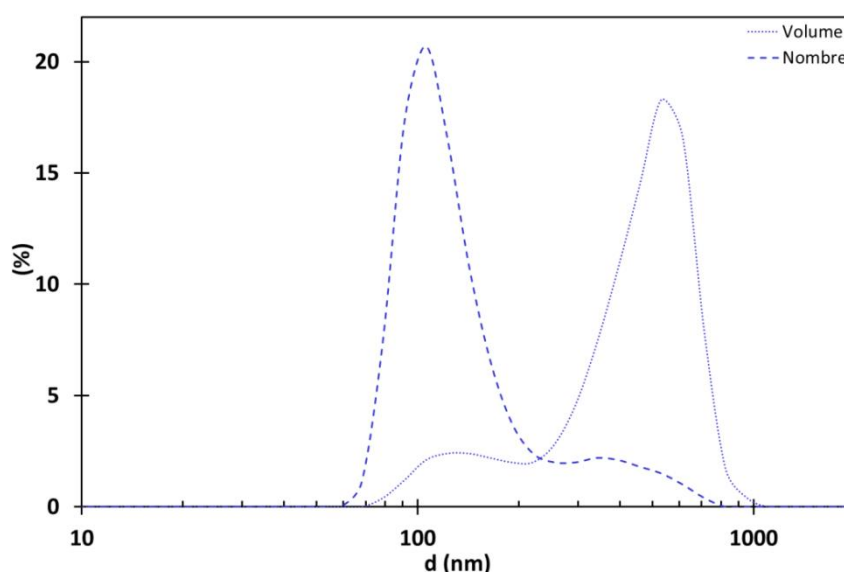


Figure 2-1 Distributions de taille en volume et en nombre obtenues par DLS d'un latex de NR HA

Lors de son utilisation, le latex de NR a été dilué dans l'eau ultra-pure ou dans des tampons alcalins selon les besoins de l'expérience.

Deux tampons ont été utilisés pour les dilutions du latex de NR. Le premier est un tampon ammoniacal/chlorure d'ammonium, utilisé pour limiter la perturbation du latex de NR par l'introduction d'autres espèces chimiques dans le milieu. Ce tampon est préparé concentré par dissolution de chlorure d'ammonium et de solution d'ammoniacal à 25% dans l'eau ultra-pure selon la norme AFNOR NFT 90-003 mais sans sel dissodique d'EDTA (tableau 2-3).

Tableau 2-3 Composition du tampon ammoniacal concentré

Composé	Quantité
NH ₄ Cl	67,5g
Solution NH ₃ 25%	570mL
Eau ultra-pure	q.s.p 1000mL

Le second tampon est un tampon métaborate obtenu par dissolution de métaborate de sodium tétrahydraté (NaBO₂·4H₂O) dans l'eau ultra-pure. Le tampon métaborate est utilisé lorsque le tampon ammoniacal est trop agressif. C'est notamment le cas pour les expériences de dialyse.

Cependant, nous avons remarqué que la dilution du latex de NR dans l'eau avait peu d'influence sur le pH, c'est pourquoi dans la plupart des expériences présentées, nous avons utilisé du latex dilué dans l'eau ultra-pure.

Dans cette étude, nous avons travaillé avec quatre lots de latex de NR, il a fallu donc faire un compromis entre le fait d'utiliser le même lot et le temps d'utilisation de ce lot. Dans ce contexte, le latex est conservé au frigo pour ralentir un éventuel processus de dégradation. Ensuite, dans la mesure du possible, les expériences qui ont besoin d'être comparées entre elles ont été réalisées avec le même lot de latex. Il peut arriver que ce ne soit pas le cas pour toutes, mais pour la majorité afin d'éviter d'avoir un impact du lot sur l'effet étudié.

2 Diagramme de stabilité : protocole

Afin de déterminer les conditions de stabilité du latex de NR en fonction des conditions de salinité (concentration et valence du cation utilisé), nous avons réalisé des diagrammes de stabilité dans le plan ($\phi_{\text{particules}}$, C(cation)_{mélange}). La majorité de ces diagrammes ont été réalisés à partir du même protocole présenté ci-dessous.

- Le latex étudié est dilué dans l'eau ultra-pure ou dans un tampon afin d'obtenir des latex de fractions massiques intermédiaires.

- Une solution mère de sel est préparée par dissolution du sel d'intérêt dans l'eau ultra-pure dans une fiole jaugée.

- Des solutions filles de sel sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure dans une fiole jaugée.

- Chaque mélange de latex avec une solution de sel représente un point du diagramme et est préparé de la façon suivante :

Dans un vial :

- Une masse définie de latex est pesée
- Une masse définie de solution de cation est ajoutée sur le latex
- Le mélange est légèrement agité manuellement pour être homogénéisé puis est placé sur un agitateur rotatif pendant au moins une nuit à une vitesse de 5rpm
- Les observations sont réalisées le lendemain

3 Taux de solide du latex de NR : extrait sec

Le taux de NR indiqué lors de la réception des lots est celui utilisé pour les calculs. Cependant, certaines expériences nécessitent de connaître le taux de solide contenu dans le latex utilisé. Il faut préciser que, dans ce cas, le taux de caoutchouc sec a été assimilé au taux de solide car les spécifications présentées dans le tableau 2-1 pour le latex de NR HA indique une différence d'au maximum 2% (valeur max de la teneur en éléments non caoutchouc). Le protocole de détermination de la teneur en solide est établi à partir de la norme ISO 124 version décembre 2011 (ISO, 2011).

Une masse m_1 de latex est pesée dans une coupelle en aluminium C_1 de masse m_{C1} et une masse m_2 dans une coupelle C_2 de masse m_{C2} . Les deux coupelles sont placées 16h environ dans une étuve à $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Les coupelles sont stockées dans un dessiccateur pendant 15min minimum pour les laisser refroidir. Puis elles sont pesées et remises à l'étuve pendant 30min afin de vérifier que la masse est constante. De la même façon que la première fois les coupelles sont repesées. Les masses totales m_{T1} et m_{T2} sont notées. Le taux de solide est obtenu par le calcul suivant :

$$\phi_{solide} = \frac{m_{Ti} - m_{Ci}}{m_i} \times 100 \quad (2-1)$$

4 Mesure de tailles : diffusion dynamique de la lumière

Il existe différentes techniques de détermination de la taille de particules colloïdales. Les méthodes dites directes telle que la microscopie électronique. Mais aussi des techniques indirectes, c'est-à-dire que la taille n'est pas déterminée par une mesure directe. Parmi ces méthodes, il y a des méthodes séparatives comme la Flow Field-Flow Fractionation ou la centrifugation, mais aussi des méthodes de diffusion de la lumière, comme la diffusion dynamique de la lumière.

Les techniques de diffusion de la lumière sont très répandues dans le domaine de la physico-chimie car elles permettent d'extraire une grande variété de données caractéristiques du système étudié comme le coefficient de diffusion, la masse molaire d'un polymère ou encore la distribution de taille d'une dispersion colloïdale.

4.1 Le phénomène de diffusion de la lumière

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une particule qui entraîne l'émission de faisceaux d'ondes lumineuses dans toutes les directions depuis la particule est appelée diffusion de la lumière. Le champ électrique de l'onde incidente interagit avec le nuage électronique des molécules en provoquant la polarisation oscillante des électrons qui se comportent alors comme des sources secondaires qui émettent une radiation lumineuse

diffusée (Berne, et al., 2013). La diffusion de la lumière est l'une des nombreuses interactions entre la lumière et la matière. C'est ce phénomène qui est notamment à l'origine de la couleur blanche du latex ou du lait par exemple. Les particules de NR, ou les globules de graisse, diffusent la lumière. Ces rayons diffusés sont eux-mêmes diffusés à leur tour et ainsi de suite dans tout l'échantillon qui apparaît blanc à l'œil.

Une théorie sur la diffusion de la lumière est proposée pour la première fois à la fin du XIX^{ème} siècle par Rayleigh avec ses travaux sur la diffusion de la lumière par des particules de taille très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident et qui n'interagissent pas entre elles. Dans ce cas, l'intensité de l'onde diffusée est proportionnelle au rapport a^6/λ^4 , avec a le rayon de la particule et λ la longueur d'onde de l'onde incidente. Les différents travaux menés par la suite ont conduit à la formulation par Mie d'une théorie générale et complexe de la diffusion de la lumière. La seule solution proposée par cette théorie est valable pour les particules sphériques (Berne, et al., 2013).

La diffusion de la lumière est dite élastique ou quasi-élastique lorsque l'onde diffusée a la même longueur d'onde que l'onde incidente.

4.2 Principe de mesure

La diffusion dynamique de la lumière étudie l'évolution de l'intensité du signal diffusé au cours du temps par un échantillon afin d'en extraire des données comme le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique. Cette variation de l'intensité diffusée est due au mouvement Brownien des particules qui modifie les interférences entre les ondes diffusées par chaque particule. Cette variation sera différente selon la taille des particules puisqu'une petite particule bouge plus vite qu'une grosse particule (Morrison, et al., 2002). Une fonction d'autocorrélation est définie afin d'étudier l'évolution de la corrélation de l'intensité diffusée à instant $t+\delta t$ par rapport à un instant t . La fonction d'autocorrélation est définie par $G(\tau) = \langle I(t)I(t + \delta t) \rangle$. δt est appelé temps d'échantillonnage et varie entre quelques nanosecondes et quelques microsecondes. $G=1$ lorsque les deux valeurs sont totalement corrélées et $G=0$ lorsque les deux valeurs sont indépendantes. Ainsi en étudiant la décorrélation progressive de l'intensité diffusée, c'est-à-dire la décroissance de G en fonction du temps il est possible de remonter au coefficient de diffusion. Pour cela, un temps caractéristique de décorrélation de l'intensité diffusée est extrait de l'évolution de la fonction d'autocorrélation. Ce temps est d'autant plus faible que la particule est petite. Le temps de décorrélation est relié au coefficient de diffusion de la particule. Pour un système monodisperse, la fonction G décroît exponentiellement (figure 2-2), et le coefficient de décroissance de l'exponentielle ($1/\tau$) est fonction du coefficient de diffusion, D des particules, de l'inverse de la longueur d'onde, λ , de l'indice de réfraction n , et de l'angle de diffusion θ , équation 2-2 (Morrison, et al., 2002).

$$\tau^{-1} = D * \left(\frac{4n\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^2 \quad (2-2)$$

D'après la relation de Stokes-Einstein donnée par l'équation 2-3, il est alors possible de déterminer le rayon hydrodynamique a_h de la particule :

$$a_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (2-3)$$

Dans l'équation 2-3, k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, η la viscosité de la phase continue et D le coefficient de diffusion de la particule. La plupart des dispersions réelles sont polydisperses. Cette polydispersité implique de séparer les contributions de chaque population à la variation de la fonction d'autocorrélation ce qui est mathématiquement complexe (Morrison, et al., 2002).

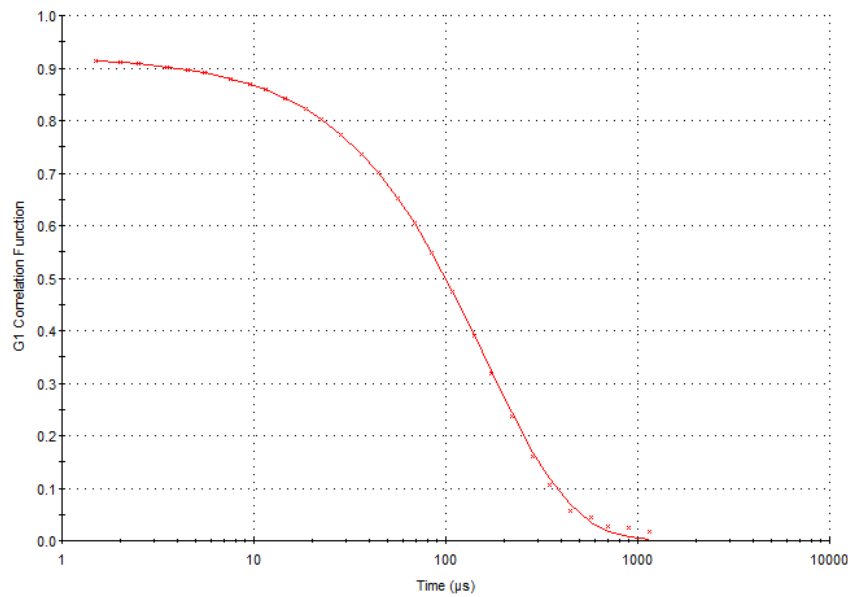


Figure 2-2 Exemple de fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée par un latex synthétique (courbe continue)

La technique de calcul qui permet de remonter à la distribution de taille implique d'ajuster les données de la fonction d'autocorrélation avec une formule mathématique. Les paramètres d'ajustage sont ensuite utilisés pour calculer la distribution de taille. Cependant, sauf dans le cas d'un système purement monodisperse, il existe plusieurs ajustements possibles d'une même courbe expérimentale de la fonction d'autocorrélation. Cela implique qu'il est possible d'obtenir plusieurs distributions de tailles à partir des mêmes données expérimentales.

Le rayon mesuré par cette technique est le rayon hydrodynamique, qui peut être différent du rayon mesuré par exemple en microscopie électronique. En effet, si nous prenons le cas d'une particule couverte d'un polymère. Si localement une chaîne de polymère très longue s'étend dans la solution, le rayon hydrodynamique mesuré en diffusion de la lumière sera plus grand que celui mesuré en microscopie.

Cette technique de mesure de taille donne accès à une distribution moyenne car elle ne permet pas de résoudre deux pics dont les tailles sont très proches.

Généralement, les résultats peuvent être présentés sous trois formes. Le résultat brut donne une distribution dite en intensité. Pour chaque classe de particules la distribution fait correspondre l'intensité relative. Ensuite, en appliquant les théories de la diffusion de la lumière, il est possible de convertir cette distribution en distribution en volume, la fraction relative de chaque classe dans la distribution totale est proportionnelle au volume des particules de la classe considérée (a_h^3). Enfin, cette distribution peut être convertie en distribution en nombre. Dans ce dernier cas, la fraction relative de chaque classe est proportionnelle au nombre de particules dans cette classe. Cependant, cette distribution est peu employée car elle peut contenir des erreurs parfois importantes. Nous pouvons déduire que la différence majeure entre ces différentes distributions réside dans la valeur de la fraction relative de chaque classe. Ainsi, prenons le cas d'une dispersion bimodale constituée pour moitié de particules de 2nm et pour moitié de particules de 20nm. En nombre, l'aire des deux pics centrés autour de 2nm et 20nm sera la même. En volume, il y aura un rapport 1000 puisque le volume est fonction de a_h^3 . Enfin, en intensité, le rapport entre les deux aires sera encore plus grand, 10^6 dans le cadre de l'approximation de Rayleigh. En effet, dans ce cas l'intensité diffusée est proportionnelle à a^6 , avec a le rayon de la particule. La plupart des distributions présentées dans cette étude seront en intensité ou en volume, sauf indications contraires.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux appareils de diffusion de la lumière. Un Zetasizer Nano ZS de Malvern équipé d'un laser de longueur d'onde 532nm. Le faisceau laser passe dans l'échantillon contenu dans une micro-cuve en plastique. Le signal mesuré est ensuite traité par le corrélateur qui compare l'intensité mesurée à deux instants différents. Le logiciel (Dispersion Technology Software) de l'appareil permet ensuite d'obtenir la distribution de taille de l'échantillon. Le deuxième appareil est un Vasco particle sizer analyzer de Cordouan Technologie équipé du logiciel NanoQ et d'un laser de longueur d'onde 658nm. Pour les mesures de tailles, les dispersions étudiées sont diluées d'un facteur compris entre 10^3 et 10^5 en volume. La dilution est réalisée généralement dans l'eau ultra-pure et parfois dans un tampon selon l'expérience.

5 Méthode de fractionnement des systèmes colloïdaux : sélection de la taille des particules

Afin de pouvoir étudier l'influence de la taille sur la nature de la surface des particules de NR, nous avons développé un protocole permettant de sélectionner les particules du latex de NR par taille. Nous allons présenter ici quelques techniques de tri en taille de systèmes colloïdaux, laquelle nous avons choisi et pourquoi. Les expériences d'étude de l'impact de la taille sur la surface des particules de NR sont présentées dans le chapitre 4.

5.1 Méthodes de tri en taille des systèmes colloïdaux

Nous allons présenter brièvement trois techniques utilisées pour séparer les colloïdes selon leur taille : la filtration sous pression, le fractionnement par déplétion entropique et le fractionnement par centrifugation.

- Filtration sous pression

La technique de filtration sous pression consiste à filtrer sur une membrane, le latex de NR polydisperse sous pression d'azote (figure 2-3). Initialement utilisée pour la purification et la concentration de solutions contenant initialement plus de 10% de protéines (Merck Millipor, 2001), ce montage a été adapté dans notre étude pour la filtration de latex de NR. Le principe consiste à filtrer la dispersion sur un premier filtre et de refiltrer le filtrat sur un filtre plus fin pour essayer d'obtenir au minimum 2 latex contenant deux populations de taille différente. Un latex de NR de fraction massique max 10% est introduit dans la cellule équipée d'un filtre et placé sous agitation magnétique. Un flux d'azote est introduit dans la cellule pour la mettre sous pression et permettre le passage des particules à travers la membrane filtrante. L'agitation permet d'éviter une accumulation trop importante des particules au niveau du filtre.

Cependant, les essais préliminaires réalisés donnent des résultats peu concluants en termes de distribution de taille. De plus, la filtration prend une journée en moyenne, pour un rendement trop faible pour certaines expériences. Nous n'avons donc pas retenu cette technique pourtant assez simple au niveau de la mise en œuvre.

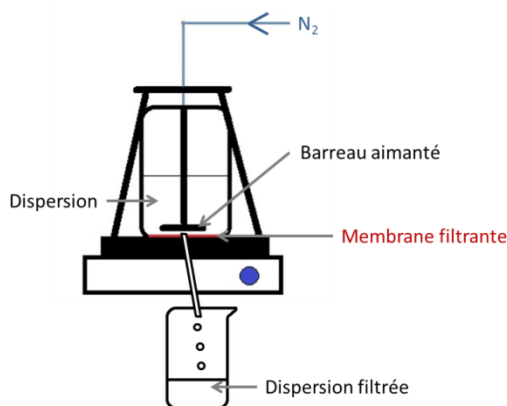


Figure 2-3 Schéma de principe d'un système de filtration sous pression

- Fractionnement par déplétion entropique à l'aide d'un tensioactif

La technique de fractionnement par déplétion a été proposée par Bibette pour le tri d'une émulsion huile dans eau polydisperse (Bibette, 1991). Nous avons vu que les interactions de déplétion apparaissent dans les systèmes colloïdaux en présence de micelles de tensioactifs

ou de polymères non-adsorbants. Cette technique de fractionnement repose sur le fait que le potentiel d'interaction de déplétion est proportionnel à la taille des colloïdes et à la quantité d'espèce non-adsorbante ajoutée. Plus la quantité de micelles de tensioactif est importante plus les particules floculées seront de petite taille. En retirant à chaque fois la fraction qui à crémé en présence d'une certaine quantité de micelles et en augmentant progressivement cette quantité à chaque fraction extraite, il devient possible de séparer les particules selon leur taille (Bibette, 1991). Nos essais sur le latex de NR ont permis de séparer les particules selon leur taille à l'aide d'un tensioactif non-ionique polymérique. Ces essais sont abordés de façon plus détaillée dans l'annexe D. Nous avons observé cependant que le tensioactif s'adsorbe à la surface des particules ce qui modifie leur composition. Ce dernier point est abordé spécifiquement dans le chapitre 4. L'adsorption du tensioactif est la raison pour laquelle nous n'avons pas utilisé cette technique de fractionnement.

- Fractionnement par centrifugation

Cette technique est basée sur la différence de densité entre les particules de NR et la phase continue du latex. Il est possible de montrer que la vitesse de crémage des particules sous accélération centrifuge est proportionnelle à la taille des particules (Morrison, et al., 2002). Il est donc possible en faisant varier la vitesse et la durée de centrifugation de faire crémé différentes fractions d'un système colloïdal polydisperse. Nous parlons dans ce cas de crémage car les particules de NR sont moins denses que la phase aqueuse. Nous avons développé un protocole pour trier le latex de NR. Il est présenté ainsi que les résultats dans le paragraphe suivant.

5.2 Fractionnement par centrifugation

La sensibilité des colloïdes à la gravité est généralement assez faible. Les plus gros colloïdes ont tendance à crémé ou sédimenter par différence de densité avec la phase continue mais ce processus est relativement lent car les particules colloïdales sont soumises à l'agitation thermique qui s'oppose aux effets de la gravité. Cependant, ce phénomène peut être accéléré par l'application d'une force centrifuge afin d'extraire des populations de colloïdes de différentes tailles. Nous avons développé un protocole de fractionnement par centrifugation en deux étapes. Une première séparation à 1500g permet d'extraire les particules les plus grosses (environ 800nm). Une seconde étape à 3300g permet la séparation des particules de taille intermédiaire (environ 500nm) des particules les plus petites (environ 200nm).

5.2.1. Vitesse de crémage d'une dispersion sous l'effet d'une force centrifuge

La vitesse de crémage ou de sédimentation d'une dispersion colloïdale soumise à une force centrifuge est donnée par la loi de Stokes (Morrison, et al., 2002) :

$$v_c = \frac{d^2}{18\eta} \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot R \quad (2-4)$$

Dans cette formule d correspond au diamètre des particules, $\Delta\rho$ donne la différence de masse volumique en kg.m^{-3} entre le matériau constituant les particules et la phase continue, ω est la vitesse de rotation en rad.s^{-1} , R représente la distance au centre du rotor en m et η la viscosité de la phase continue. L'équation 2-4 est obtenue en faisant le bilan des forces qui s'appliquent à une particule à l'équilibre, la poussée d'Archimède et la force visqueuse.

Le tableau 2-4 donne quelques valeurs de vitesse de crémage selon la taille des particules et la vitesse de centrifugation.

Tableau 2-4 Exemple de vitesse de crémage d'une dispersion colloïdale, $\rho_{\text{particule}}=920\text{kg.m}^{-3}$ et $\rho_{\text{phase continue}}=1000\text{kg.m}^{-3}$, $R=17\text{cm}$, $\eta=0,89\text{mPa.s}$, en fonction de la taille des particules ou de la vitesse de centrifugation.

Vitesse de rotation (rpm)	Force centrifuge relative (g)	$d_{\text{particule}}$ (μm)	$V_{\text{crémage}}$ (m/s)	Durée centrifugation (min)	Distance parcourue (cm)
2793	1500	1	$7,3 \cdot 10^{-5}$	30	13,2
	1500	0,5	$1,8 \cdot 10^{-5}$		3,3
	1500	0,2	$2,9 \cdot 10^{-6}$		0,53
4143	3300	1	$1,6 \cdot 10^{-4}$	60	58,2
	3300	0,5	$4,0 \cdot 10^{-5}$		14,5
	3300	0,2	$6,5 \cdot 10^{-6}$		2,3

D'après les valeurs présentées dans le tableau 2-4, les conditions de séparation utilisées permettent de séparer les plus grosses particules durant la première séparation à 1500g, car dans ce cas, ces dernières crèment environ sept fois plus rapidement que les particules intermédiaires (500nm) et vingt-cinq fois plus vite que les plus petites (200nm). Ensuite, lors de la deuxième séparation à 3300g, en considérant que les particules les plus grosses ont été retirées, la séparation entre les particules intermédiaires et les plus petites est efficace car les premières crèment environ six fois plus vite.

La formule présentée ci-dessus décrit le mouvement d'une particule isolée sous l'effet d'une force centrifuge. Or ce n'est pas le cas dans la réalité. Le fait d'avoir plusieurs particules implique l'existence de mouvements d'ensemble. La vitesse de crémage est alors fonction de la fraction volumique en particules (Richardson, et al., 1954). Des petites particules peuvent ainsi être entraînées par des particules plus grosses sensibles à la force centrifuge. Cela peut

expliquer pourquoi, expérimentalement, des particules insensibles à la force centrifuge appliquée crèment malgré tout.

5.2.2. Protocole expérimental

Dans une fiole jaugée de 20mL, 1,6mL de tampon ammoniacal concentré sont dilués dans de l'eau ultra-pure pour avoir un tampon partiellement dilué ($[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$).

Dans une fiole jaugée de 500mL, 5mL de tampon précédent sont dilués dans l'eau ultra-pure afin d'avoir un tampon dilué ($[\text{NH}_4^+]=0,001\text{M}$).

Du latex de NR concentré est dilué en masse dans le tampon ammoniacal dilué (1mM) de façon à avoir du latex de NR à environ 6% en masse.

Quatre tubes de 50mL (type Falcon) sont remplis avec ce latex de NR (environ 35mL par tube).

Ces tubes sont centrifugés 30min à 1500g dans une centrifugeuse Sigma 3-16P, équipée d'un rotor à godets libres.

La crème constituant la phase supérieure de chaque tube est prélevée délicatement avec une spatule en métal. Toutes ces crèmes sont redispersées dans du tampon ammoniacal dilué dans le même tube. L'ensemble est homogénéisé au vortex. Ce latex est appelé C1.

Les filtrats restants sont réunis deux à deux (2 par tube) dans 2 nouveaux tubes 50mL et centrifugés 1h à 3300g. La crème constituant la phase supérieure de chaque tube est prélevée délicatement. Toutes les crèmes sont redispersées dans du tampon ammoniacal dilué dans le même tube. Ce latex trié est homogénéisé au vortex et appelé C2.

Le filtrat au fond de chaque tube est aspiré doucement avec une pipette à bulbe (jusqu'à avoir aspiré environ la moitié du volume). Ces filtrats sont réunis dans le même tube pour obtenir le latex trié L2.

5.2.3. Résultats

Les différentes fractions obtenues à l'aide du protocole précédent sont caractérisées par diffusion dynamique de la lumière afin de déterminer la distribution en taille des particules. Elles sont aussi caractérisées par mesure du taux de solide selon le protocole décrit plus haut. La figure 2-4 présente les distributions de tailles en intensité de chaque fraction par rapport à celle du latex d'origine pour une expérience de tri. Ces mesures ont été effectuées avec le granulomètre Vasco particle sizer analyzer de Cordouan Technologie équipé du logiciel NanoQ, les paramètres de mesures sont présentés dans le tableau 2-5. Le signal est analysé à l'aide d'un algorithme de Pade-Laplace adapté aux échantillons polydisperses.

Tableau 2-5 Paramètres de mesure de taille avec le granulomètre Vasco

Paramètre	Valeur
T	22°C
	25°C
Viscosité phase continue (eau)	0,954cP 0,887cP
n phase continue (eau)	1,33
Phase dispersée	n=1,52 Abs=0,01

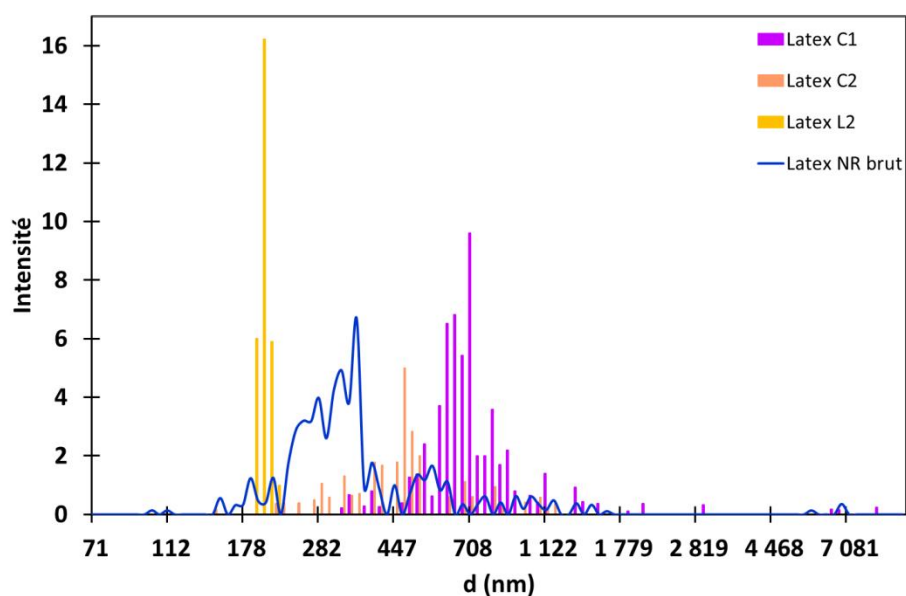


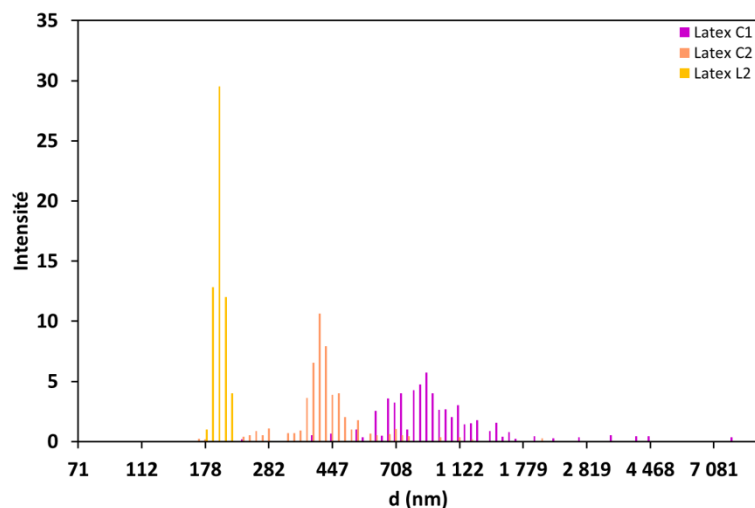
Figure 2-4 Distributions de tailles en intensité des différentes fractions de particules de NR séparées par centrifugation. Appareil de mesure : granulomètre Vasco, Cordouan Technologies

Nous avons obtenu trois populations de taille moyenne différentes à partir du latex de NR initial. Les deux fractions extrêmes (C1 et L2) sont bien séparées. La fraction C2 contient les particules de tailles intermédiaires. Les diamètres moyens de ces populations sont indiquées dans le tableau 2-6.

Tableau 2-6 Diamètre moyen des différentes fractions, obtenus par DLS, valeur en intensité.

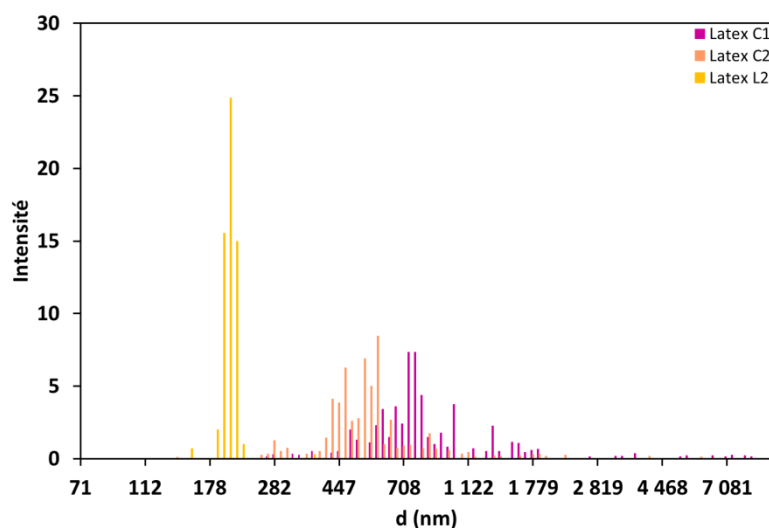
Fraction	Diamètre moyen (nm)
C1	796
C2	493
L2	196

Deux autres séparations par centrifugation ont été réalisées suivant le même protocole, leurs caractéristiques sont présentées dans les figures 2-5 et 2-6.



Fraction	Diamètre moyen (nm)
C1	1048
C2	478
L2	196

Figure 2-5 Distributions de taille en intensité des différentes fractions obtenues par centrifugation d'un latex de NR à environ 6 % en masse. Le tableau donne le diamètre moyen de chaque fraction



Fraction	Diamètre moyen (nm)
C1	1012
C2	605
L2	204

Figure 2-6 Distributions de taille en intensité des différentes fractions obtenues par centrifugation d'un latex de NR à 11 % en masse. Le tableau donne le diamètre moyen de chaque fraction

Les figures 2-5 et 2-6 montrent que le diamètre moyen de chaque fraction varie peu lorsque nous comparons les séparations, particulièrement pour les deux fractions extrêmes. La largeur de la distribution des fractions C1 est importante car il peut y avoir quelques gros agrégats qui décalent la distribution vers les grandes tailles d'une part et des petites particules peuvent être entraînées par les plus grosses lors de la centrifugation d'autre part. En s'appuyant sur les distributions de tailles, nous pouvons voir que la majorité des particules se situent dans une gamme de tailles plus étroite que celle de la distribution du latex de NR initial. Les fractions C2 sont celles dont les caractéristiques varient le plus entre les trois expériences. Cela s'explique par le fait qu'elles contiennent les particules intermédiaires mais qu'il peut rester parfois des grosses particules qui n'ont pas pu être séparées lors de la première centrifugation mais aussi que des plus petites ont pu être entraînées. Enfin, nous pouvons préciser que les fractions L2 sont les plus étroites car elles sont obtenues par récupération du latex au fond du tube débarrassé des particules moyennes et grosses par deux centrifugations successives.

Les observations des différentes fractions au microscope mettent en évidence la différence de taille entre chaque fraction (figure 2-7). Il y a parfois des petits agrégats observés, notamment dans la première fraction. Ils sont peu nombreux et probablement dus à la centrifugation qui a comprimé les particules entre elles.

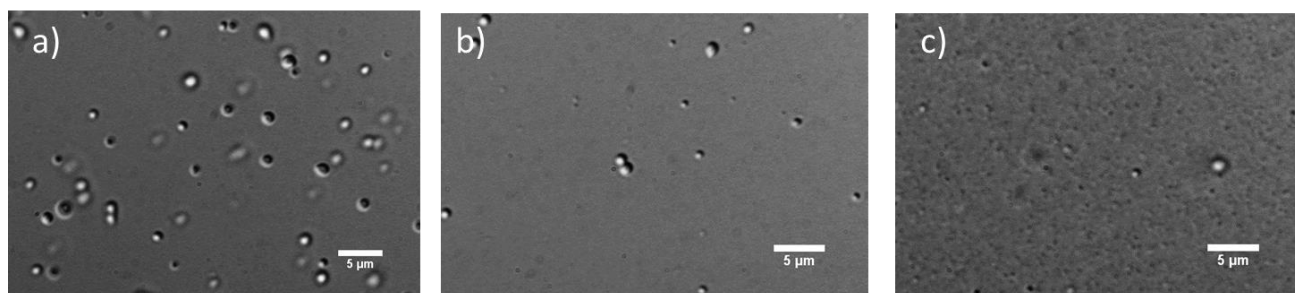


Figure 2-7 Particules de NR a) du latex C1, b) du latex C2, c) du latex L2 de la figure 2-4. Les deux premières fractions ont été diluées dans le tampon ammoniacal avant observation. Observations faites au microscope optique Olympus IX71, équipe d'un montage de Nomarski

Les particules de la fraction C1 sont bien visibles au microscope (figure 2-7 a) alors que les particules de la fraction L2 sont difficilement visibles (figure 2-7 c). Quelques rares particules un peu plus grosses sont présentes dans l'échantillon L2, mais elles restent très rares.

La séparation par centrifugation permet d'obtenir deux populations dont les distributions sont bien séparées les unes des autres. Cette séparation est faite sur un temps court et sans ajout de composé supplémentaire. Cependant, il faut préciser que la phase continue de la fraction restante L2 est légèrement différente des deux autres fractions (C1 et C2) car elle contient la phase continue du latex initial qui a été dilué dans le tampon pour la séparation. Il serait probablement possible d'obtenir des populations plus monodisperses en centrifugeant

une seconde fois les fractions C1 et C2, mais en faisant attention à ne pas provoquer la déstabilisation du latex.

6 Caractérisation électrocinétique de la surface des particules par électrophorèse

Les systèmes colloïdaux tels que les dispersions ou les émulsions sont souvent constitués de particules chargées dispersées dans un liquide polaire. Nous avons vu que ce sont les interactions entre les surfaces qui régissent la stabilité d'un système colloïdal. La caractérisation des surfaces permet donc de comprendre le comportement du système étudié. Nous allons nous intéresser dans cette partie à une technique qui étudie spécifiquement le mouvement des particules chargées soumises à un champ électrique : l'électrophorèse.

6.1 Electrophorèse

6.1.1. Définition de la mobilité électrophorétique

L'idée fondamentale de l'électrophorèse réside dans l'étude du mouvement relatif de la phase continue liquide par rapport à la surface de la particule sous l'effet du champ électrique. En effet, de par la structure de la double couche, que nous avons abordée dans le chapitre 1, l'environnement immédiat de la surface est constitué des ions de l'électrolyte. Une partie de ces ions est fixée à la surface de la particule sous l'effet des interactions attractives. Le reste de ces ions est libre et va bouger sous l'action de la force électrique due au champ et entraîner un mouvement du liquide relativement à la surface de la particule. Il y a donc une partie du liquide proche de la surface qui va rester immobile et une autre qui va être entraînée par le mouvement des ions mobiles. La vitesse relative du liquide est appelé mobilité électroosmotique, le flux de liquide provoqué par le mouvement de charges est appelé flux électroosmotique. Il existe donc une limite, généralement mal définie, entre une couche de liquide immobile et le liquide en mouvement. Cette frontière où la vitesse du liquide devient nulle est appelée plan de glissement (figure 2-8) et le potentiel électrique y régnant est appelé potentiel zêta, ζ (Delgado, 2001).

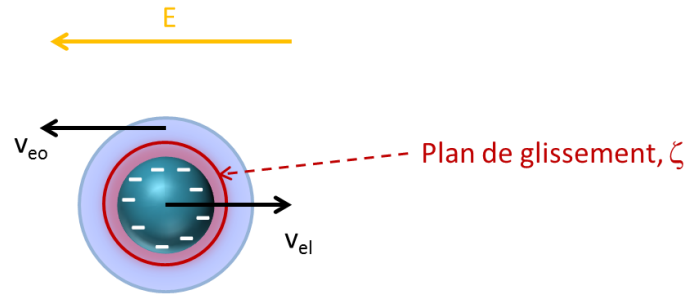


Figure 2-8 Schéma permettant de définir le plan de glissement, la vitesse électrophorétique v_{el} et la vitesse électroosmotique v_{eo} d'une particule chargée négativement soumise à un champ électrique E , d'après (Duval, 2013)

L'électrophorèse permet de mesurer la vitesse, v_{el} , d'une particule chargée soumise à un champ électrique. Cette mesure renseigne notamment sur les caractéristiques de surface des particules étudiées. La mobilité électrophorétique, μ , d'une particule chargée est définie par le rapport de la vitesse, v_{el} , de cette particule avec le champ électrique appliqué, E (Ohshima, et al., 1998).

$$\mu = \frac{v_{el}}{E} \quad (2-5)$$

6.1.2. Mesure de la mobilité électrophorétique par diffusion dynamique de la lumière

La mesure de la mobilité électrophorétique peut être réalisée à l'aide d'un appareil de diffusion de la lumière. L'effet Doppler dû au mouvement brownien des particules est à l'origine d'une différence de phase entre le rayon diffusé et le rayon incident. L'appareil mesure la différence de phase entre le rayon diffusé et le rayon incident, qui sert de référence. L'évolution de cette différence de phase au cours de la mesure permet de remonter à la vitesse des particules et donc à leur mobilité électrophorétique. Le rayonnement diffusé est détecté à un angle de 17° par rapport à la direction du rayon incident. La diffusion est donc détectée sur l'avant.

La mobilité électrophorétique des particules de NR s'étend sur une large gamme comme le montre la courbe de la figure 2-9. Cela s'explique notamment par le fait qu'il s'agit d'un système naturel complexe et hétérogène. La valeur retenue pour une mesure dans nos expériences est la valeur moyenne donnée, après traitement du signal de diffusion de la lumière, par le logiciel.

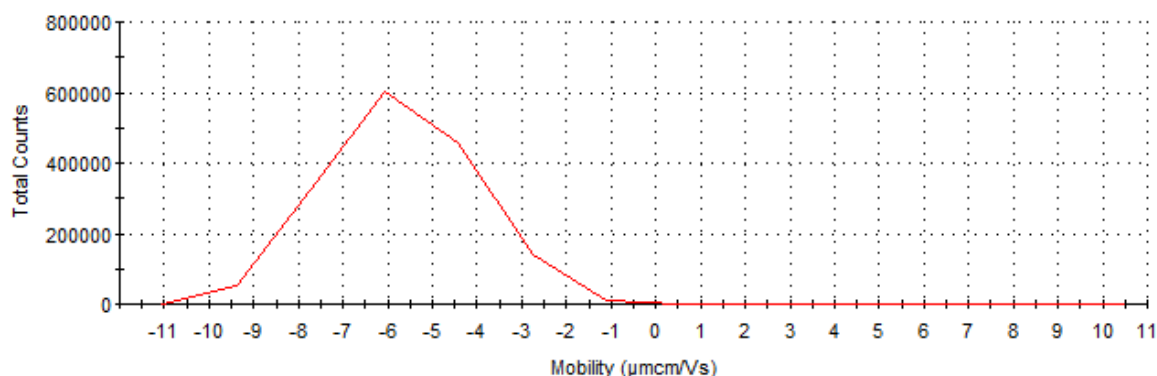


Figure 2-9 Courbe brute de la mobilité électrophorétique de particules de NR à pH=9,13

6.2 Protocole expérimental

La mobilité électrophorétique des différentes particules (latex de NR ou synthétique) a été mesurée dans différentes conditions de force ionique ou de pH, à 22°C avec une tension appliquée aux bornes de la cellule de mesure de 20V.

L'électrolyte utilisé pour toutes les expériences est une solution de nitrate de potassium (KNO_3) à une concentration donnée. C'est cette concentration qui varie lorsque l'évolution de la mobilité électrophorétique est étudiée en fonction de la force ionique. En revanche, lorsque c'est l'impact du pH qui est étudié, nous utilisons des solutions d'hydroxyde de potassium (KOH) et d'acide nitrique (HNO_3) pour faire varier le pH de la dispersion. La solution d'hydroxyde de potassium est obtenue par dissolution de KOH (solide, pureté 86,3%) dans l'eau ultra-pure. La solution d'acide nitrique est obtenue par dilution d'une solution concentrée (HNO_3 69%) dans l'eau ultra-pure.

Les mesures de mobilité en fonction du pH sont réalisées selon le protocole suivant :

- La dispersion de particules est diluée en deux fois dans l'électrolyte de mesure (KNO_3). Le facteur final de dilution volumique est de 10^3 , 10^4 ou 10^5 selon les expériences.
- Un petit volume de dispersion initiale est introduit dans un flacon et le pH est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un pH-mètre.
- La mobilité des particules est ensuite mesurée à l'aide du Zetasizer NanoZS.
- Ce processus est répété pour différentes valeurs de pH. La gamme acide est d'abord explorée avec différentes valeurs de pH inférieures au pH initial de la dispersion, puis la dispersion utilisée est renouvelée dans le flacon de mesure avec de la dispersion initiale et la gamme basique est explorée avec des valeurs de pH supérieures au pH initial.

Les mesures de mobilité en fonction de la force ionique sont réalisées d'après le protocole ci-dessous :

- Une solution mère concentrée de KNO_3 est préparée par dissolution de KNO_3 dans de l'eau ultra-pure à dans une fiole jaugée.

- Des solutions de KNO_3 sont préparées à différentes concentrations par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure.
- La dispersion de particules à étudier est diluée d'un facteur 10^3 , 10^4 ou 10^5 en volume dans les différentes solutions de KNO_3 afin d'obtenir une gamme de dispersions colloïdales de force ionique différente mais de concentration en particules identique. Le facteur de dilution est identique pour toutes les dilutions au cours d'une même expérience.
- Le pH de chaque dispersion est ajusté autour d'une valeur commune comprise entre 9 et 10 selon les expériences.
- La mobilité de chaque dispersion est mesurée juste après sa préparation à l'aide du Zetasizer Nano ZS.

La fraction massique finale en NR est comprise entre $1.10^{-3} \%$ et $6.10^{-3} \%$ selon l'expérience.

Les mesures sont réalisées avec un Zetasizer Nano ZS réglé avec les paramètres présentés dans le tableau 2-7. Le choix de la durée d'équilibrage de la température est abordé dans l'annexe B.

Tableau 2-7 Paramètres de mesure de la mobilité électrophorétique à l'aide du logiciel du Zetasizer Nano ZS

Paramètre	Valeur
Température	22 °C
Durée d'équilibrage de la température	60 s.
Phase continue : viscosité	0,9540 cP
Indice de réfraction	1,33
Nombre de mesure/cuve	3
Nombre de runs/mesure	Entre 10 et 250 (automatique)
Tension appliquée	20 V
Indice de réfraction NR Polymère synthétique (GO2500/GO2508)	n=1,52 abs=0,01 n= 1,54 abs=0,01

La valeur finale de la mobilité correspond à la moyenne des trois valeurs mesurées.

6.3 Théories sur le comportement électrocinétique des particules colloïdales

Afin d'expliquer le comportement des particules colloïdales chargées sous l'effet d'un champ électrique, de nombreuses théories ont été développées. Elles peuvent être regroupées en deux catégories. Celles qui traitent du comportement des particules dites « dures » et celle qui étudient le comportement des particules dites « molles ».

6.3.1. Bilan des forces qui s'appliquent sur une particule sous l'effet d'un champ électrique

Considérons une particule chargée de rayon a , non conductrice, au sein d'un électrolyte et soumis à un champ électrique E . Le bilan des forces qui s'appliquent à la particule se résume à quatre forces :

- La force électrostatique due au champ électrique
- La force de frottement visqueux due au liquide autour de la particule.
- La force de retard électrophorétique due au mouvement des contre-ions qui bougent en sens inverse de la particule. Les contre-ions entraînent des molécules de solvant. Ce phénomène freine le déplacement de la particule.
- La force de relaxation électrophorétique due au décalage du nuage ionique par rapport à la particule. Cette polarisation du nuage de contre-ions entraîne l'apparition d'un champ électrique de polarisation inverse à celle du champ E .

A partir de ce bilan, plusieurs expressions de la mobilité électrophorétique ont été développées pour des cas particuliers.

6.3.2. Particules « dures »

Les premières expressions analytiques de la mobilité électrophorétique de colloïdes ont été développées pour des particules dites dures. Ces particules sont caractérisées par le fait qu'elles sont indéformables et qu'elles ne peuvent s'interpénétrer. Selon la valeur du produit κa , κ^{-1} étant la longueur de Debye caractéristique de l'épaisseur de la double couche électrique, il existe différentes formules de la mobilité électrophorétique.

- Formule de Debye

Plaçons nous d'abord dans le cas $\kappa a \ll 1$, c'est-à-dire dans le cas de l'approximation de Hückel, la double couche électrique est épaisse par rapport à la taille de la particule, la concentration en électrolyte est donc faible et la taille de la particule est petite aussi. Dans ces conditions la densité volumique de charges au sein de la double couche est faible. L'application du champ électrique ne met en mouvement que peu d'ions. Dans ce cas, seule la force électrostatique, et la force de frottement visqueux, s'appliquent à la particule.

Dans ces conditions, il est possible de montrer que (Evans, et al., 1999) :

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta \quad (2-6)$$

Avec η la viscosité de la phase liquide et ζ le potentiel au plan de glissement qui est assimilé au potentiel de surface. ε_0 représente la permittivité diélectrique du vide et ε_r la permittivité relative du liquide. Cette formule valable pour $\kappa a \ll 1$ est appelée formule de Debye.

- Formule de Smoluchowski

Nous allons maintenant nous placer dans le cas des grosses particules. Nous supposons donc que $\kappa a \gg 1$, c'est-à-dire que l'épaisseur de la double couche est faible par rapport à la taille des particules. Dans ces conditions, la surface d'une particule peut être assimilée à un plan. Dans ce cas, la mobilité s'exprime sous la forme (Evans, et al., 1999) :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta \quad (2-7)$$

Le plan de glissement est encore une fois assimilé à la surface de la particule.

Cette expression de la mobilité électrophorétique pour $\kappa a \gg 1$ est connue sous le nom de formule de Smoluchowski. Nous pouvons remarquer que les équations 2-6 et 2-7 diffèrent d'un facteur $2/3$. Ce facteur vient de l'influence de la présence d'une particule sur le champ électrique. Ainsi une petite particule ($\kappa a \ll 1$) ne modifiera peu ou pas les lignes de champ alors qu'une grosse particule provoque la distorsion du champ qui devient localement presque parallèle à la surface de la particule (Ohshima, 1995).

- Formule de Henry

Nous avons abordé précédemment deux situations extrêmes pour la valeur que peut prendre κa , à savoir κa très faible et κa très élevé. La situation intermédiaire est plus complexe, mais une formule générale a été proposée par Henry :

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta f(\kappa a) \quad (2-8)$$

$f(\kappa a)$ est une fonction variant entre les valeurs limites de $3/2$ et 1 , appelée fonction de Henry. Plusieurs développements de cette fonction ont été proposés afin de modéliser la mobilité électrophorétique d'une particule quelle que soit la valeur de κa .

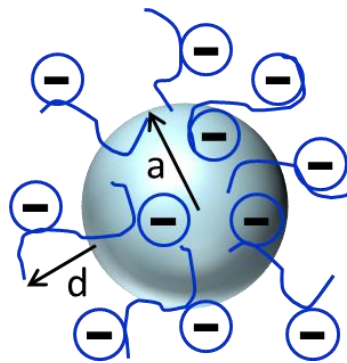
Les formules que nous venons de présenter dans ce paragraphe sur les particules dures sont les premières formules analytiques à avoir été proposées. Actuellement, des formules plus complexes permettant de calculer la mobilité électrophorétique pour divers systèmes sont disponibles (Ohshima, et al., 1998).

6.3.3. Particules « molles »

L'expression « particules molles » fait référence à la classe de particules de structure cœur-écorce dont le cœur est dur et l'écorce est une couche de molécules perméables à la phase continue. Il s'agit de la classe de colloïdes située entre les particules dures évoquées précédemment et les polyélectrolytes purs qui sont perméables à la phase continue du fait de leur structure (Ohshima, 1995).

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les paramètres influents ainsi que les différences avec des particules dures afin de pouvoir interpréter le comportement électrocinétique des particules étudiées.

L'une des premières théories, proposée par Ohshima, a pour but d'unir les théories concernant la mobilité des particules dures et celle sur la mobilité des polyélectrolytes afin de pouvoir étudier par exemple le comportement de biocolloïdes. L'idée principale de cette théorie et des suivantes, repose sur le concept de perméabilité. Les particules étudiées ont un cœur dur imperméable et sont entourées d'une couche, constituée de chaînes polymères, perméable à la phase continue (ions et molécules de solvant), comme l'illustre la figure 2-10. Nous allons raisonner sur un système constitué d'une particule non chargée couverte d'une couche de polyélectrolyte chargée car il s'agit de la situation qui nous concerne dans le cas des particules de NR. Cependant il est possible de rencontrer d'autres situations (Ohshima, et al., 1992).



*Figure 2-10 Schéma d'une particule molle de rayon a , et dont la couche de polymère à une épaisseur d .
D'après (Ohshima, 1995)*

La perméabilité de la couche de polyélectrolyte est à l'origine de l'existence d'un flux de liquide dans la couche entourant la particule lorsqu'elle est en mouvement. Cela implique de tenir compte de l'impact de ce flux sur la couche. Ainsi, la vitesse du flux au voisinage de la particule, la variation du potentiel électrique et par conséquent, la mobilité électrophorétique seront affectés par la présence de cette couche perméable. Le cœur de la théorie se situe autour de ce concept de perméabilité. Pour une particule dure, le flux électroosmotique ne pénètre pas la particule. Alors que pour une particule molle, le flux électroosmotique peut pénétrer dans la couche de surface qui est une partie de la particule. Cette différence va influencer le comportement électrocinétique de la particule considérée.

Nous considérons donc une particule semblable à celle représentée par la figure 2-10, constituée d'un cœur dur, de rayon a , entouré d'une couche de polyélectrolyte uniformément chargée, d'épaisseur d . Cette particule est soumise à un champ électrique E et en mouvement dans un électrolyte symétrique de valence z et de concentration n_∞ .

Tout d'abord, il faut prendre en compte la friction que vont exercer les chaînes de polyélectrolyte sur le liquide. Pour cela, Ohshima utilise un paramètre issu de la théorie de

l'électrophorèse des polyélectrolytes sphériques, λ_0 , qui définit le degré de perméabilité hydrodynamique de la couche (Ohshima, 1995).

Ce paramètre est défini de la façon suivante :

$$\lambda_0 = \left(\frac{\gamma_0}{\eta} \right)^{1/2} \quad (2-9)$$

γ_0 représente le coefficient de frottement du polyélectrolyte. Ce coefficient est défini d'après le modèle de Debye et Buech qui considère les segments polymères comme des centres de résistance distribués uniformément dans la couche. Ces segments exercent un frottement sur le liquide qui passe à travers la couche. $1/\lambda_0$ a la dimension d'une longueur et donne typiquement la valeur de la profondeur de pénétration du flux liquide dans la couche de polyélectrolyte. η est la viscosité du liquide.

Ensuite, la couche est considérée comme uniformément chargée, nous pouvons donc définir une densité volumique de charges fixes, ρ_0 . A partir de là, Ohshima a développé une formule de la mobilité électrophorétique pour les particules molles. Il s'agit d'une formule complexe nécessitant un long développement mathématique destinée à l'analyse numérique (Ohshima, 1994). Cependant, il existe une forme simplifiée de cette expression si nous faisons les approximations suivantes (Ohshima, 1995) :

Si $\lambda a \gg 1$, $\kappa a \gg 1$, $\lambda d \gg 1$ et $\kappa d \gg 1$, alors la mobilité s'exprime sous la forme :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{Don} / \lambda_0}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda_0} \times f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{\rho_0}{\eta \lambda_0^2} \quad (2-10)$$

avec $f\left(\frac{d}{a}\right) = \frac{2}{3} \left[1 + \frac{1}{2(1+d/a)^3} \right]$

Dans l'équation 2-10, ε_0 représente la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité relative du liquide, η sa viscosité. ψ_0 est la valeur du potentiel électrique au niveau de la frontière entre le polyélectrolyte et la solution. ψ_{Don} est le potentiel Donan dans la couche de polyélectrolyte, cette valeur est approximativement la valeur du potentiel électrique dans toute la couche (Ohshima, et al., 1998). κ_m représente la distance caractéristique de décroissance du potentiel électrique depuis la limite de la couche de polyélectrolyte vers la solution, $\kappa_m = \kappa \left[1 + \left(\frac{\rho_0}{2ze n_\infty} \right)^2 \right]^{1/4}$. Dans cette dernière expression, κ représente l'inverse de la longueur de Debye.

Il y a plusieurs remarques à faire concernant cette expression :

- Les approximations faites pour simplifier l'expression de la mobilité indiquent que la formule s'applique à des grosses particules entourées d'une couche épaisse dans laquelle le flux liquide pénètre peu.
- La formule présentée ne fait pas intervenir le potentiel ζ , ce qui indique que la mobilité électrophorétique des particules molles ne dépend pas de la valeur du potentiel au plan de glissement (là où $v_{eo}=0$).
- La fonction $f(d/a)$ traduit l'effet de la présence de la particule sur le champ électrique. De la même façon que pour les particules dures, la présence d'une

particule avec un gros cœur et une couche fine aura un impact très important par rapport à une petite particule entourée d'une couche très épaisse (Ohshima, 1994). Nous pouvons voir que lorsque le rapport d/a tend vers 0, $f(d/a)$ tend vers 1. Autrement dit lorsque $a \gg d$, le champ électrique appliqué est parallèle à la surface (Ohshima, et al., 1989).

- La formule 2-10 est composée de deux termes. Le premier dépend du potentiel électrique. Le second en revanche ne dépend pas du potentiel ou de la force ionique. Cela implique qu'à haute force ionique la valeur de la mobilité n'est pas nulle contrairement à une particule dure pour laquelle le potentiel devient nul par effet d'écrantage. Cette valeur limite non nulle de la mobilité électrophorétique peut être vue comme la conséquence de l'action du champ électrique sur les charges fixes contenues dans la couche sur le flux électroosmotique.

- Lorsque $1/\lambda_0$ tend vers 0 dans le cas d'une grosse particule ($\kappa a \gg 1$), nous retrouvons la formule de Smoluchowski pour les particules dures. En effet, faire tendre $1/\lambda_0$ vers 0, revient à empêcher le flux de pénétrer dans la couche. La particule peut alors être considérée comme rigide de rayon $a+d$ et dont le plan de glissement est situé au bord de la couche de polyélectrolyte.

La théorie d'Ohshima et l'expression simplifiée qui en découle, permettent de mettre en évidence les paramètres influents ainsi que les grandeurs caractéristiques du phénomène d'électrophorèse des particules molles.

Ces dernières années, une théorie plus complexe a été développée pour l'analyse de la mobilité électrophorétique des particules molles sans condition de taille, de charge ou d'épaisseur de couche. Ces travaux (Duval, et al., 2006) ont notamment mis en avant l'importance de l'inhomogénéité de la distribution des chaînes de polymères autour de la particule. Pour cela, un nouveau paramètre a été ajouté afin de rendre compte de l'inhomogénéité de la distribution des chaînes autour du cœur. Il a ainsi été montré que le degré d'inhomogénéité influence fortement les propriétés électrocinétiques du système. Cette théorie élargie permet l'étude de biocolloïdes complexes tels que des bactéries ou des virus (Duval, et al., 2010; Langlet, et al., 2008) mais aussi le latex de NR (Rochette, et al., 2013) afin d'en déduire des renseignements sur leur structure notamment.

6.4 Mobilité électrophorétique des particules de NR

Afin d'illustrer notre propos, nous allons étudier le cas du latex de NR en s'appuyant sur les courbes que nous avons réalisées ainsi que sur les travaux concernant la mobilité électrophorétique des particules de NR.

6.4.1. Mobilité électrophorétique vs. pH

La courbe de mobilité de la figure 2-11, réalisée selon le protocole décrit au paragraphe 6.2 avec comme électrolyte de fond une solution de KNO_3 à 10mM, montre l'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH. Le latex de NR HA concentré est dilué une première fois à raison d'environ 0,1mL dans une éprouvette graduée de 10mL complétée avec la solution de KNO_3 . Puis cette dilution est elle-même diluée à raison de 1mL dans une éprouvette graduée de 100mL complétée avec la solution de KNO_3 . C'est cette deuxième dilution qui est utilisée pour l'expérience.

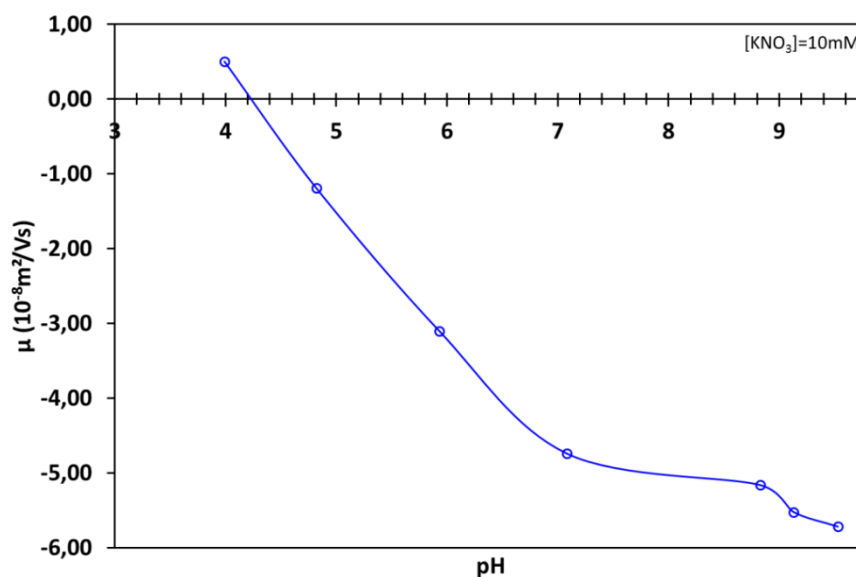


Figure 2-11 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH dans une solution de KNO_3 10mM. La ligne continue sert de guide visuel.

L'analyse de cette courbe nous apprend plusieurs choses. Tout d'abord, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, les particules de NR sont chargées négativement sur une large gamme de pH. Cette charge est due aux groupements phosphates des phospholipides, aux savons d'acides gras issus de l'hydrolyse alcaline de ces phospholipides ainsi qu'aux groupements acides des protéines. Les cations hydroniums sont donc déterminants pour la charge de surface. La contribution des savons d'acides gras a d'ailleurs été mise en évidence par Ho et al. en comparant la mobilité de deux latex de NR d'âge différents. Le plus vieux a

une mobilité électrophorétique plus négative. Cela indique une charge de surface négative plus importante (Ho, et al., 1996). Au-delà de $\text{pH}=7$, la mobilité atteint un plateau ce qui indique que l'ionisation des groupes de surface a atteint son maximum. Pour $4,2 \leq \text{pH} \leq 7$, la mobilité diminue jusqu'au point de mobilité nulle à 4,2. Cette diminution est due à la protonation des groupes négatifs. En dessous de $\text{pH}=4,2$, la mobilité devient positive. Ce changement de signe de la charge de surface est dû à la présence des groupements amines protonés des protéines et des phospholipides. Cette évolution de la mobilité électrophorétique souligne le caractère amphotère de la surface des particules de NR comme l'ont montré Ho et Ng dans leur étude de la mobilité des particules de NR issues d'un latex HA (Ho, et al., 1979). L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR est d'ailleurs qualitativement la même que celle décrite par Ho et Ng.

6.4.2. Mobilité vs. force ionique

D'après le protocole indiqué au paragraphe 6.2, nous étudions l'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique de la phase liquide. Pour cela, une gamme de solution de KNO_3 est préparée par dilution d'une solution mère. Puis le latex de NR HA concentré est dilué deux fois de la même façon que pour l'expérience précédente. Les dilutions pour chaque solution de KNO_3 sont préparées juste avant la mesure de la mobilité. Le pH des dilutions est ajusté avec une solution de KOH entre 9,36 et 9,53.

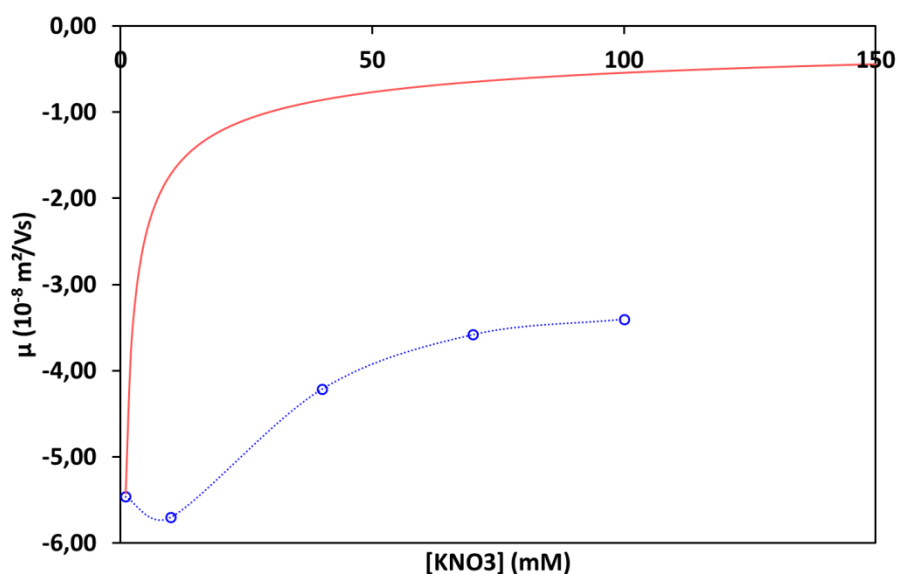


Figure 2-12 Evolution de la mobilité électrophorétique de particules de NR en fonction de la force ionique à pH basique (cercles bleus), la ligne pointillée sert de guide. La force ionique est réglée avec KNO_3 . Courbe d'évolution de la mobilité électrophorétique selon le modèle de Smoluchowski pour une particule dure (ligne continue rouge)

Selon le modèle de Smoluchowski, la mobilité des particules dures est fonction de la concentration en électrolyte, c , et varie comme $c^{-1/2}$ (Ohshima, et al., 1998). Ce modèle a été vérifié expérimentalement pour certains systèmes (Bhosale, et al., 2011). Cependant, l'analyse de la figure 2-12 nous montre que les particules de NR ont un comportement électrocinétique différent de celui de particules dures. En effet, nous pouvons voir que la mobilité à haute force ionique des particules de NR tend vers une valeur non nulle. En s'appuyant sur la théorie proposée par Ohshima, nous pouvons suggérer que ces particules ont une structure de type « particule molle ».

6.4.3. Discussion

Nous avons vu que l'étude de la mobilité électrophorétique de colloïdes biologiques dont la structure est stratifiée est complexe. Cependant, en tenant compte des particularités de ces colloïdes, il est possible d'extraire de ces mesures électrocinétiques des informations sur la structure et l'organisation de la couche perméable autour de la particule. Dans notre cas, nous avons pu confirmer la structure cœur-écorce de la particule de NR en s'appuyant sur le modèle d'Ohshima. Une étude récente a d'ailleurs suggéré une structure pour les particules de NR en se basant notamment sur une version plus large de la théorie d'Ohshima développée par Duval (Duval, et al., 2006). L'argument principal de ces travaux repose sur l'étude de la variation du point de mobilité nulle avec la force ionique. En effet, il a été montré (Langlet, et al., 2008) que pour des particules composées d'un cœur dur entouré de plusieurs couches perméables et selon les caractéristiques propres de ces différentes couches, il est possible de relier la variation du point de mobilité nulle en fonction de la force ionique avec la structure de la particule. Ainsi des données telles que l'épaisseur ou la nature des différentes couches peuvent être extraites. A partir de ces résultats, Rochette et al. ont suggéré que les particules de NR sont constituées d'un cœur dur entouré d'une couche de protéines surmontée d'une petite couche constituée des tête polaires des molécules lipidiques. Les chaînes hydrophobes de ces lipides pourraient être soit fixées au niveau du cœur polymère soit adsorbées sur les domaines hydrophobes des protéines (Rochette, et al., 2013). Nous allons donc, à partir des mesures de mobilité électrophorétique et des résultats obtenus dans la littérature, pouvoir étudier l'impact de la modification de la couche perméable des particules de NR (voir chapitre 4).

7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les aspects expérimentaux de l'étude, les produits, les protocoles, mais aussi les théories liées aux techniques utilisées dans les expériences.

La majorité des méthodes d'étude des systèmes colloïdaux sont indirectes, seule la microscopie est une technique directe, mais utilisable seulement lorsque la taille des objets le permet. Parmi ces méthodes indirectes, nous avons essentiellement utilisé la diffusion dynamique de la lumière et l'électrophorèse. Nous réalisons aussi des diagrammes de stabilité qui permettent de déterminer les conditions de stabilité du latex de NR pour les phénomènes qui nous intéressent. Il s'agit d'une méthode directe au sens où l'observation est réalisée directement et la plupart du temps à l'échelle macroscopique. Cependant, cela nous renseigne sur les interactions mises en jeu.

Nous avons testé différentes techniques de fractionnement de dispersions colloïdales et nous avons retenu le fractionnement par centrifugation qui a l'avantage d'être rapide par rapport aux autres méthodes, avec un rendement important et qui se fait sans ajout de produits supplémentaires. Cette technique nous a permis d'étudier l'impact de la polydispersité sur la surface des particules de NR. Les résultats de ces expériences seront présentés dans le chapitre 4.

Enfin, nous avons vu que l'étude de colloïdes naturels est complexe, mais que des méthodes comme l'électrophorèse permettent d'extraire des informations qualitatives et parfois quantitatives sur ces systèmes. Les particules de NR sont donc des particules dites molles, constituées d'un cœur de poly(isoprène) imperméable et d'une couronne de protéines, phospholipides et savons d'acides gras.

En utilisant les méthodes présentées dans ce chapitre ainsi que d'autres expériences complémentaires, nous allons nous attacher dans la suite à caractériser et à comprendre le phénomène de déstabilisation du latex de NR en présence de cations divalents mais aussi à définir les paramètres pouvant avoir une influence sur ce phénomène.

Bibliographie

- Berne, B.J. et Pecora, R. 2013. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. s.l. : Dover Publications, 2013.
- Bhosale, P.S., Chun, J. et Berg, J.C. 2011. *Electrophoretic mobility of poly(acrylic acid)-coated alumina particles*. 2011, Journal of Colloid and Interface Science , Vol. 358, pp. 123-128.
- Bhowmick, A K et Stephens, H L. 2001. *Handbook of Elastomer, 2nd edition*. s.l. : Marcel Dekker, 2001.
- Bibette, J. 1991. *Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification*. 1991, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 147, pp. 474-478.
- Delgado, A.V. 2001. *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*. s.l. : Taylor & Francis, 2001.
- Duval, J. F. L. et Ohshima, H. 2006. *Electrophoresis of Diffuse Soft Particles*. 2006, Langmuir, Vol. 22, pp. 3533-3546.
- Duval, J. F.L. et Gaboriaud, F. 2010. *Progress in electrohydrodynamics of soft microbial particle interphases*. 2010, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 15, pp. 184-195.
- Duval, J.F.L. 2013. PhysicoChimie des colloïdes et surfaces colloïdales : double couche électrique, stabilité et électrocinétique. 2013. Présentation.
- Evans, D.F. et Wennerström, H. 1999. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. s.l. : Wiley, 1999.
- Ho, C.C. et Ng, W.L. 1979. *Surface study on the rubber particles in pretreated Hevea latex system*. 1979, Colloid and Polymer Science, Vol. 257, pp. 406-412.
- Ho, C.C., et al. 1996. *Surface Structure of Natural Rubber Latex Particles from Electrophoretic Mobility Data*. 1996, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 178, pp. 442-445.
- ISO. 2011. Norme ISO 124:2011. *Latex de caoutchouc - Détermination des matières solides totales*. 2011. Consultation du site Saga web.
- Langlet, J., et al. 2008. *Impact of Chemical and Structural Anisotropy on the Electrophoretic Mobility of Spherical Soft Multilayer Particles: The Case of Bacteriophage MS2*. 2008, Biophysical Journal , Vol. 94, pp. 3293-3312.
- Lide, D.R. 2001. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 82nd edition*. Boca Raton : CRC Press, 2001.
- Merck Millipor. 2001. Series 8000 Stirred Cells and Ultrafiltration Membranes. *Data Sheet*. 2001.
- Morrison, I.D. et Ross, S. 2002. *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams*. s.l. : Wiley, 2002.
- Ohshima, H. 1995. *Electrophoretic mobility of soft particles*. 1995, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 103, pp. 249-255.
- Ohshima, H. 1994. *Electrophoretic Mobility of Soft Particles*. 1994, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 163, pp. 474-483.

- Ohshima, H. et Furusawa, K. 1998.** *Electrical Phenomena at Interfaces, Second Edition, : Fundamentals: Measurements, and Applications.* s.l. : Taylor & Francis, 1998.
- Ohshima, H. et Kondo, T. 1989.** *Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of colloidal particles with surface-charge layers.* 1989, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 130, pp. 281-282.
- Ohshima, H., Nakamura, M. et Kondo, T. 1992.** *Electrophoretic mobility of colloidal particles coated with a layer of adsorbed polymers.* 1992, Colloid and Polymer Science, Vol. 270, pp. 873-877.
- Richardson, J.F. et Zaki, W.N. 1954.** *The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow.* 1954, Chemical Engineering Science , Vol. 3, pp. 65-73.
- Rochette, C. N., et al. 2013.** *Shell Structure of Natural Rubber Particles: Evidence of Chemical Stratification by Electrokinetics and Cryo-TEM.* 2013, Langmuir, Vol. 29, pp. 14655-14665.

Annexe A Données sur les réactifs utilisés

Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques de produits utilisés dans cette étude.

Tableau A-1 Données sur les produits utilisés dans ces travaux

Formule	Nom	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Référence	Lot	Grade/pureté
MgSO ₄	Sulfate de magnésium anhydre	120,37	Sigma	M7506-500g	#071M0014V	≥99,5%
PEO-PPO-PEO	Pluronic F127	12600	Sigma	P2443-1kg	#061M0241V	Bioreagent
NH ₄ Cl	Chlorure d'ammonium	53,49	Fisher	A/3920/60	1158868	Analytical grade 99,6%
NH ₃	Ammoniaque 25%	17,03	Fisher	X	Variable	25%
NaBO ₂ ·4H ₂ O	Métaborate de sodium tétrahydraté	137,86	Sigma	S0251-500g	120K0053	≥99%
					#SLBH0904V	≥99%
KOH	Hydroxyde de potassium	56,11	VWR BDH prolabo	26668.296	08A240006	Analar Normapur 86,3%
HNO ₃	Acide nitrique 69%	63,01	Merck	1.01799.1000	K32917999405	ACS Reag. Ph. Eur. 68,5-69,5%
KNO ₃	Nitrate de potassium	101,1	Sigma	31263-100G	#SZBB062AV	≥99% ACS Reag.

Annexe B Durée d'équilibrage de la température pour les expériences d'électrophorèse

Toutes les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées suivant le même protocole. Selon ce protocole, l'équilibrage thermique de la cuve contenant l'échantillon dans l'appareil d'une minute. Cependant, la viscosité de la phase continue est une fonction de la température et intervient dans l'expression de la mobilité. Nous allons évaluer dans cette annexe l'erreur que peut introduire le temps d'équilibrage thermique sur la mesure de la mobilité des particules de NR.

B.1. Conduction thermique limitée par la diffusion

Supposons un objet de température T_1 , la cuve de mesure, est mis au contact d'un milieu de température T_2 , l'appareil.

Lorsque la conduction thermique est limitée par la diffusion, l'objet se met progressivement à température depuis les parois vers le cœur. Dans ce cas, le temps caractéristique nécessaire pour homogénéiser la température dans le corps peut s'écrire sous la forme (Duplat, 2011)¹ :

$$t_d = \frac{e^2}{D} \quad (\text{B-1})$$

Dans la formule B-1, e est l'épaisseur caractéristique de l'objet et D est un coefficient appelé diffusivité thermique qui dépend uniquement du matériau. Dans notre cas e est égale à la moitié de l'épaisseur de la cuve, soit 2,5mm. Nous négligeons les parois de la cuve en plastique qui sont très fine (max 1mm) et prenons $D_{\text{eau}} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (Robichon, 2010)². Cela donne un temps caractéristique d'homogénéisation de 45 secondes. Donc une durée d'équilibrage de 60sec devrait suffire pour homogénéiser la température de la cuve dans l'appareil.

¹ **Duplat, J. 2011.** Transferts thermiques : conduction. *IUT université Joseph Fourier*. [En ligne] 2011. [Citation : 10 09 2014.] <http://iut-tice.ujf-grenoble.fr/tice-espaces/GTE/jdu/wupload/File/conduction.pdf>.

² **Robichon, A. 2010.** Transferts thermiques : loi de Fourier. *Un cours de physique en spéciale PC, Alain ROBICHON, Lycée Berthollet, Annecy*. [En ligne] 2010. [Citation : 10 09 2014.] http://alainrobichon.free.fr/cours/Physique/Thermodynamique/Transferts_thermiques.pdf

B.2. Expérience : effet de la durée d'équilibrage de la température sur la mesure de la mobilité électrophorétique des particules

Afin de vérifier que le petit calcul précédent s'applique, nous allons étudier expérimentalement l'impact de la durée d'équilibrage de la température lors de la mesure de mobilité électrophorétique.

- Protocole

Une solution de nitrate de potassium à 10mM est préparée par dissolution de KNO_3 solide dans l'eau ultra-pure dans une fiole jaugée.

Le latex de NR HA concentré est dilué par un facteur 10^4 dans la solution de KNO_3 10mM, selon le protocole présenté dans le paragraphe 6 du chapitre 2. Le pH de cette dispersion est ajusté avec une solution d'hydroxyde de potassium ou d'acide nitrique selon le besoin.

La mobilité électrophorétique est mesurée à deux pH différents, 6 et 8,8 et à deux températures différentes. Pour chaque pH et chaque température, une mesure est réalisée avec une durée d'équilibrage de 1min et une deuxième mesure avec une durée de 10min.

- Effet de la durée d'équilibrage

Les figures B-1 et B-2 montrent l'impact de la durée d'équilibrage à pour une température de mesure de 22°C ou 25°C.

Nous remarquons que l'impact de la différence de durée d'équilibrage de la température est mineur pour les deux températures de mesure testées. De plus, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2 paragraphe 6, la distribution de la mobilité électrophorétique est large pour une mesure. Ce phénomène, dû à l'hétérogénéité de la surface de particules de NR, est illustré par la taille des barres d'erreur qui représente l'écart type de la distribution de mobilité. Le petit effet de la durée d'équilibrage peut donc être inclus dans la largeur de la distribution.

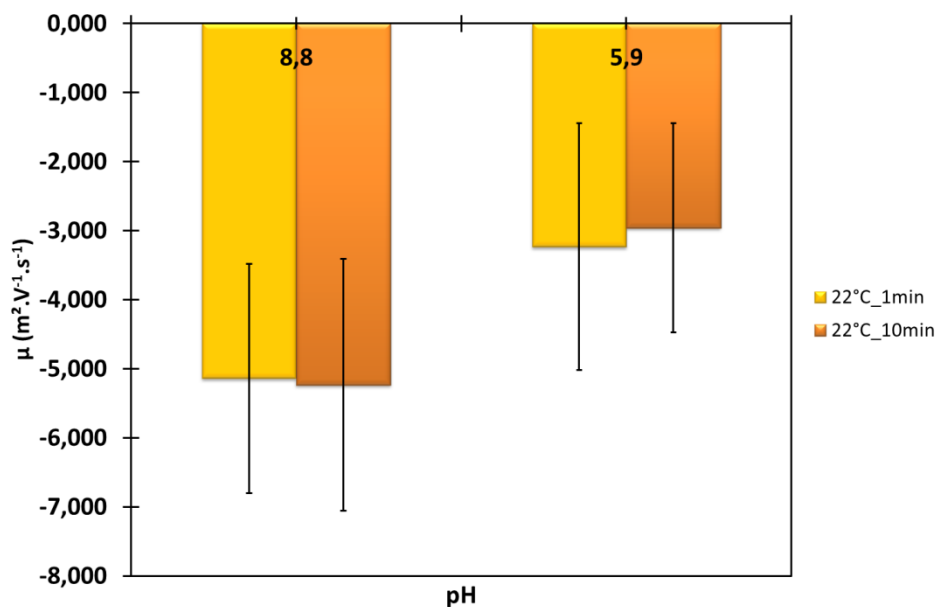


Figure B-1 Mobilité électrophorétique de particules de NR mesurée à pH 8,8 et 5,9 à 22°C, avec une durée d'équilibrage de 1min ou 10 min. La barre d'erreur donne l'écart type de la mesure de mobilité

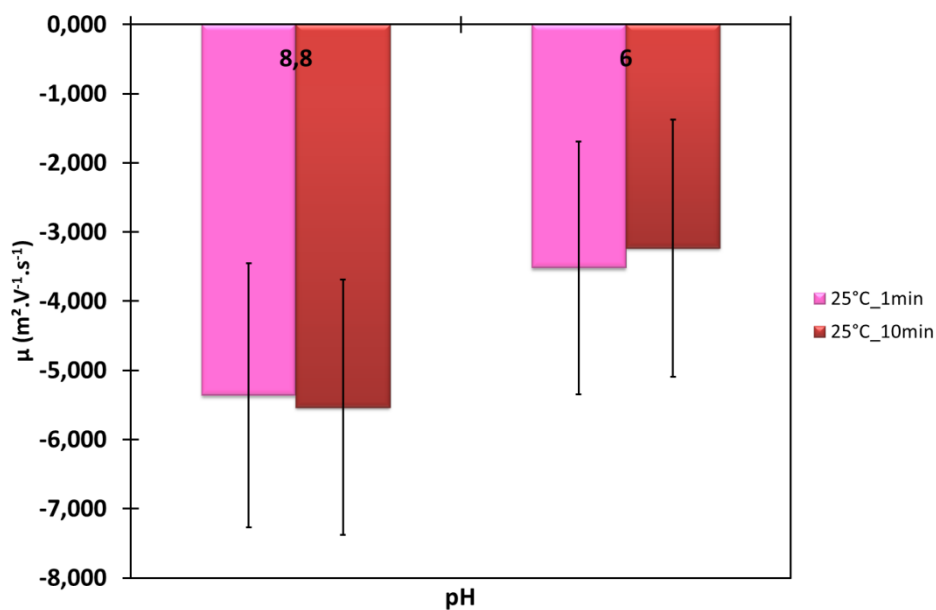


Figure B-2 Mobilité électrophorétique de particules de NR mesurée à pH 8,8 et 6 à 25°C, avec une durée d'équilibrage de 1min ou 10 min. La barre d'erreur donne l'écart type de la mesure de mobilité

- Conclusion

La durée d'équilibrage peut apporter un léger biais dans la mesure de la mobilité électrophorétique. Cependant, si la distribution est large, ce biais devient faible devant la largeur de la distribution.

Chapitre 3 Phénoménologie de la coagulation du caoutchouc naturel en présence de cations divalents

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans une étude plus large ayant pour but de développer un procédé de fabrication de matériaux composites par voie liquide, mais aussi de s'inspirer du latex de NR pour créer des latex synthétiques avec des propriétés similaires. La compréhension et donc le contrôle de la stabilité du latex de NR pourrait permettre d'atteindre ces objectifs. Dans ce contexte, suite aux travaux de Martinez-Pedrero (Martinez-Pedrero, et al., 2012) sur les mélanges de noir de carbone et de latex de caoutchouc naturel, nous avons pu observer dans une étude préliminaire que les ions Mg^{2+} peuvent aussi déstabiliser de manière irréversible le latex de NR. Selon les conditions, il est possible d'obtenir un solide élastique suite à la coagulation du latex par ces cations. Les travaux présentés ci-après se concentrent sur ce phénomène de déstabilisation du latex de NR par des cations divalents afin d'en comprendre le mécanisme.

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser la déstabilisation du latex de NR en présence de cations divalents (Mg^{2+}). Pour cela, nous avons réalisé un diagramme de stabilité du latex de NR. Ce diagramme permet de déterminer les conditions de coagulation et de stabilité du latex de NR en fonction de la concentration en cation. Afin de déterminer si ce phénomène de déstabilisation peut être expliqué par la théorie DLVO, nous avons ensuite comparé l'effet des cations monovalents (Na^+) avec celui des cations divalents. Afin de compléter cette première analyse de la coagulation du latex de NR, nous avons étudié le rôle de la composition de la surface en comparant la stabilité du latex de NR en présence de cations divalents à celle de latex synthétiques dont les surfaces sont connues. Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la barrière d'énergie qui contrôle la stabilité du latex de NR en présence de cations divalents, nous avons étudié la cinétique d'agrégation des particules de NR par suivi de l'absorbance. Enfin, pour conclure, nous avons étudié les caractéristiques rhéologiques du solide obtenu après coagulation du latex de NR afin de sonder la force des liens qui maintiennent la cohésion du solide. L'objectif de ce chapitre est de suggérer un mécanisme pour la coagulation du latex de NR en présence de cations Mg^{2+} .

1. Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+}

Nous avons réalisé un diagramme de stabilité du latex de NR en présence de cations Mg^{2+} afin de déterminer dans quelles conditions de concentration en Mg^{2+} le latex de NR est stable. Le terme diagramme de stabilité est préféré au terme diagramme de phase car nous ne cherchons pas à déterminer la composition finale de chaque phase en présence mais nous calculons la composition finale globale du mélange afin de déterminer les conditions de stabilité et de caractériser l'aspect macro et microscopique du phénomène de déstabilisation.

1.1. Protocole expérimental

Ce diagramme est réalisé à température ambiante et sous agitation, suivant un mode opératoire différent de celui décrit dans le chapitre 2.

Des latex de NR HA, dont la fraction massique en NR est comprise entre 5 et 40%, sont préparés par dilution dans de l'eau ultra-pure. Le pH de ces latex est compris entre 10,1 et 10,2.

Une solution mère de sulfate de magnésium est préparée par dissolution, dans une fiole jaugée, de MgSO_4 dans l'eau ultra-pure.

Les solutions filles de MgSO_4 sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure. Les solutions filles sont elles-mêmes rediluées dans de l'eau ultra-pure pour obtenir des solutions moins concentrées.

Différents mélanges de latex de NR et de solution de MgSO_4 sont préparés de la façon suivante dans un vial de 1,5mL :

- La tare du vial contenant un barreau aimanté est mesurée
- Le latex est pesé dans le vial
- A l'aide d'une micropipette, la solution de MgSO_4 est ajoutée dans le latex qui a été placé sur un agitateur magnétique
- La masse de solution de MgSO_4 ajoutée est pesée
- Le vial est bouché et placé une nuit sous agitation magnétique (130rpm)

Les variables du diagramme sont la fraction massique finale en NR ainsi que la concentration finale en Mg^{2+} . Des mesures de pH sur quelques mélanges indiquent que le pH reste largement basique.

Les observations sont réalisées juste après le mélange et après une nuit sous agitation. Les observations réalisées le lendemain sont utilisées pour réaliser le diagramme. Pour les échantillons dont la fraction massique finale en NR est au maximum de 10%, l'état du mélange est évalué à l'œil et au microscope (Olympus IX-71, objectif 100). Au-delà de 10% en masse en NR dans le mélange, les mélanges sont observés seulement macroscopiquement.

Les mélanges ont été agités de deux façons. Ceux dont la concentration finale en ions Mg^{2+} est supérieure ou égale à 15mM sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté sous agitation magnétique. La taille du barreau aimanté est choisie de façon à ce que l'agitation se fasse dans tout le volume du tube. Le barreau est donc disposé en diagonale dans le vial. Ceux dont la concentration finale en Mg^{2+} est inférieure à 15mM sont réalisés en deux exemplaires. Le premier est placé sous agitation magnétique. Le second est placé dans un support monté sur un vortex. Cela a pour but de s'assurer que le cisaillement du barreau sur la paroi du tube n'affecte pas le latex. En comparant les deux modes d'agitation pour des mélanges dont la fraction massique en NR finale est au maximum de 10%, nous constatons que le mode d'agitation ne semble pas influencer de manière significative l'état final.

Pour les mélanges agités au vortex, la solution de Mg^{2+} est ajoutée directement sur le latex et le tube est placé sous agitation.

1.2. Résultats et observations

Le diagramme présenté figure 3-1 a été réalisé suivant le protocole détaillé précédemment. Il décrit l'aspect final d'un latex de NR en fonction de sa fraction massique en NR (ϕ_{NR}) et de la concentration en Mg^{2+} dans le mélange. Les calculs sont détaillés dans l'annexe C.

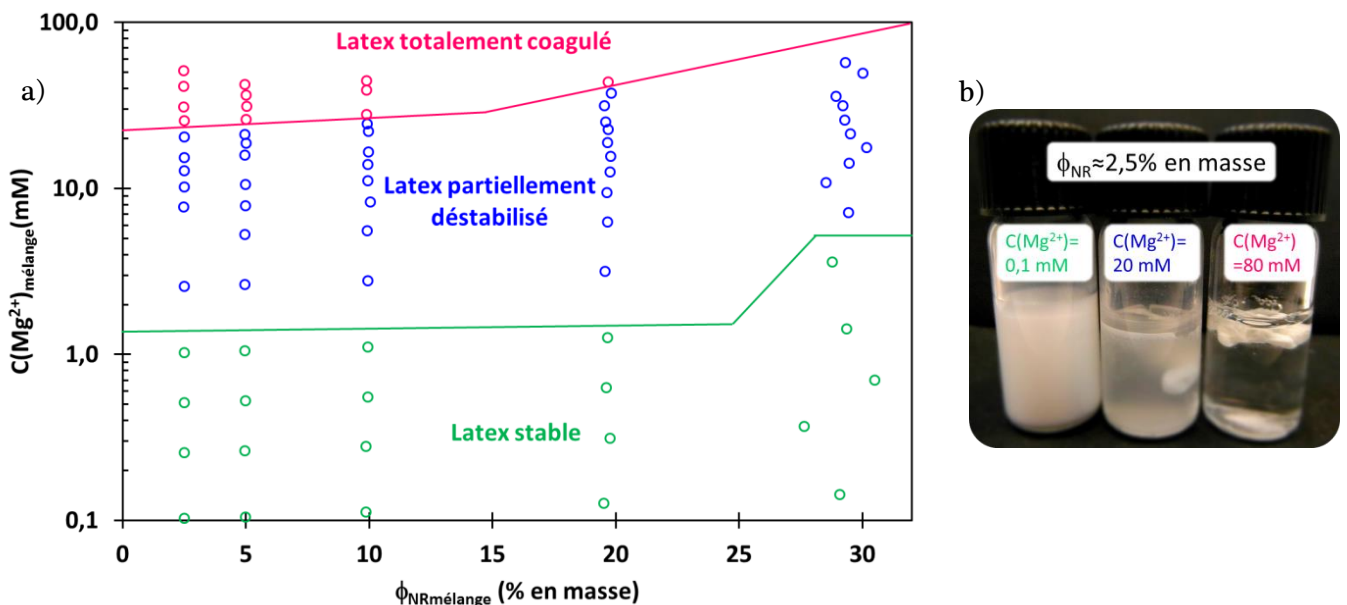


Figure 3-1 a) Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} , b) photo des différents aspects observés pour le mélange latex de NR/ Mg^{2+} selon sa composition

1.2.1. Limites de stabilité

Ce diagramme se décompose en trois zones. La première est caractérisée par le maintien de la stabilité du latex de NR, le mélange est un liquide blanc pour une concentration finale en Mg^{2+} comprise au maximum entre 1mM et 4mM selon la fraction massique en NR dans le mélange (limite verte). Dans les mélanges proches de la limite verte nous avons pu observer quelques agrégats au microscope mais les particules restaient majoritairement dispersées. La seconde zone correspond à la coexistence d'un liquide blanc et d'un solide ou de gros agrégats. Cette coagulation partielle du latex de NR a lieu jusqu'à une concentration en Mg^{2+} comprise entre 20 et 60mM selon la fraction massique finale en NR (limite rouge). L'origine de cette zone intermédiaire n'apparaît pas clairement. Il peut peut-être s'agir d'un blocage cinétique du processus de coagulation. Cette coexistence est observée par d'autres auteurs dans le cas d'un latex de NR prévulcanisé (Singh, et al., 2014). La troisième zone correspond à la coagulation totale du latex sous la forme d'un solide blanc cohésif et élastique entouré d'un liquide transparent. Cette zone débute lorsque $C(\text{Mg}^{2+})_{\text{mélange}}$ devient supérieure à 20mM si la fraction massique en NR est inférieure à 20%. La détermination de la limite entre la stabilité et la déstabilisation partielle du latex (limite verte) est difficile pour deux raisons. Tout d'abord, l'observation microscopique n'est pas facile à réaliser à ces concentrations en particules et ensuite, il faut un nombre significatif d'agrégats pour évaluer si le latex est déstabilisé. Cependant, c'est l'ordre de grandeur qui est important car nous cherchons à évaluer dans quelles conditions le latex de NR est stable ou non. De plus, ce diagramme a été réalisé pour un lot de latex de NR, c'est pourquoi les valeurs exactes sont susceptibles de varier avec le lot de latex car il s'agit d'une substance naturelle.

1.2.2. Aspect du mélange dans les différents domaines du diagramme

Dans la zone rouge le latex de NR est totalement coagulé. Le solide formé par agrégation des particules se présente sous la forme d'un objet cohésif et étirable. Ce solide ne peut être redispersé dans l'eau ou dans une solution d'EDTA concentrée. Dans la zone bleue, il y a coexistence de solide et de latex. Les agrégats présents ne peuvent être redispersés par dilution dans l'eau. Ces observations indiquent que le phénomène de coagulation est irréversible.

Ainsi, le latex de NR coagule de manière irréversible après ajout de Mg^{2+} à une concentration supérieure à 1mM pour ϕ_{NR} inférieure à 20% en masse. La coagulation est instantanée lorsque la concentration en Mg^{2+} est supérieure à la concentration de coagulation totale (20mM pour $\phi_{\text{NR}} \leq 20\%$ en masse).

Dans la suite du chapitre, nous allons nous intéresser plus spécifiquement à la limite verte qui marque le début de la déstabilisation afin d'essayer de comprendre l'origine de ce phénomène. Nous avons présenté dans le chapitre 1 l'impact de l'augmentation de la force

ionique ($I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$) sur la déstabilisation des systèmes colloïdaux. Dans le cas de notre diagramme, lorsque la concentration en Mg^{2+} augmente la force ionique augmente quatre fois plus rapidement. Comme la longueur de Debye diminue lorsque la force ionique augmente, l'augmentation de la concentration en Mg^{2+} va entraîner une diminution de la longueur de Debye et par conséquent de la portée des répulsions électrostatiques. Nous pouvons suggérer que la portée des répulsions électrostatiques va diminuer jusqu'à ce que les interactions attractives deviennent prédominantes et que le système coagule au-delà de la limite verte. Ainsi, la déstabilisation du latex de NR par les cations Mg^{2+} serait due à un écrantage des répulsions électrostatiques. Cependant, nous avons évoqué plus haut que la valeur des concentrations limites varie avec la fraction massique en NR du mélange. Cette observation suggère que les cations sont consommés par le processus de coagulation et donc qu'ils ont une action spécifique sur la stabilité du latex de NR.

Afin de déterminer si la déstabilisation du latex de NR par les cations divalents peut être décrite selon la théorie DLVO, nous allons maintenant regarder l'impact de la valence du cation sur la stabilité du latex de NR et notamment celui d'un cation monovalent. En effet, les cations monovalents permettent d'étudier simplement l'effet de la force ionique.

2. Impact de la valence du cation

Tout d'abord, nous regardons qualitativement l'influence de la valence à force ionique totale constante. Ensuite nous étudions l'influence d'un cation monovalent sur la stabilité du latex de NR. L'objectif est de déterminer si la déstabilisation du latex de NR est due à un écrantage des répulsions électrostatiques tel que le décrit la théorie DLVO.

2.1. Observations préliminaires

Les latex de la figure 3-2 ont été préparés par mélange de solutions de cations avec un latex de NR à 5% en masse de façon à avoir la même force ionique dans tous les mélanges. Le latex a été préparé par dilution du latex de NR HA dans l'eau ultra-pure. Les solutions de cations ont été préparées par dissolution des différents sels, respectivement NaCl , MgSO_4 , CaCl_2 et $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, dans l'eau ultra-pure. Les mélanges ont été réalisés selon le protocole de réalisation du diagramme de stabilité détaillé dans le chapitre 2.

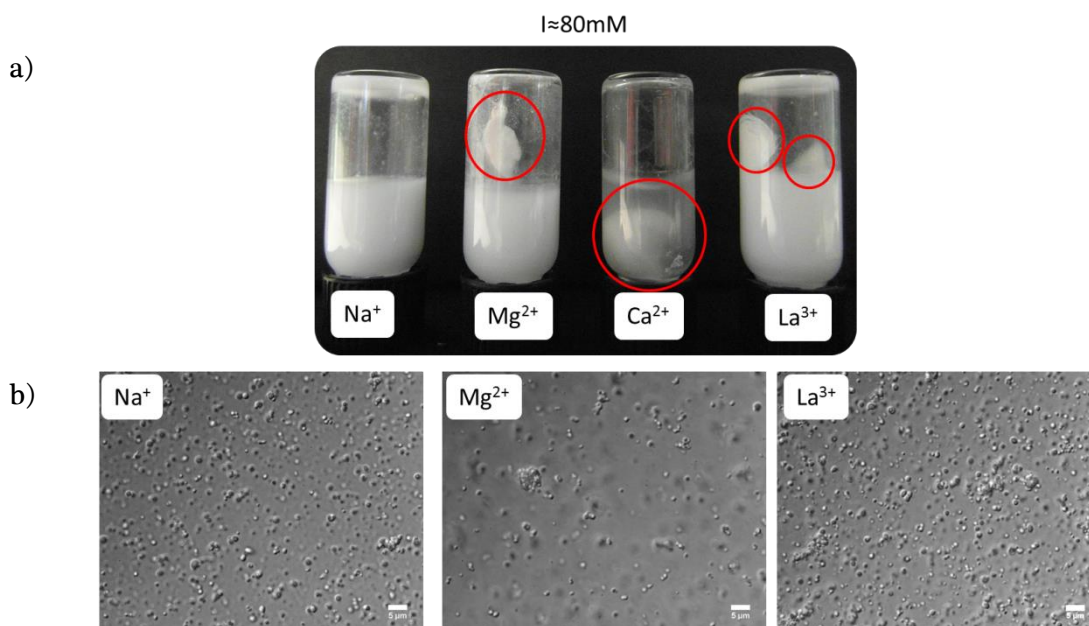


Figure 3-2 a) Photo du latex de NR mélangé avec différents cations métalliques, b) Clichés microscopiques des mélanges a), $I=80\text{mM}$, $\phi_{\text{NR}}=2,5\%$ en masse, $8,3 \leq \text{pH} \leq 10$. Observations faite avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.

Comme le montre la figure 3-2, la valence du cation a un impact important sur l'aspect final du latex de NR à force ionique constante. Le tube contenant du chlorure de sodium est agrégé microscopiquement mais les agrégats ont du mal à être vus en regardant le tube. Ces agrégats ne sont pas réversibles par dilution dans l'eau. Les tubes contenant les cations divalents contiennent tous les deux un solide dans un liquide. Nous observons une légère différence d'avancement dans la coagulation du latex de NR entre le mélange avec Mg^{2+} et celui avec Ca^{2+} . En présence de Ca^{2+} , il y a un gros morceau de solide entouré par un liquide trouble, alors que le liquide est encore blanc en présence de Mg^{2+} . Cette différence d'avancement dans la coagulation peut être due à la concentration en cations divalents entre le tube contenant du magnésium et celui contenant du calcium. En effet, les ions Mg^{2+} sont issus de la dissolution d'un sel divalent alors que le contre-ion du calcium est un chlorure monovalent, ce qui implique que la concentration en Ca^{2+} est plus élevée que celle de Mg^{2+} à force ionique égale. Il est aussi possible que cette différence soit due à une différence d'interaction avec la surface des particules selon le cation divalent. Cependant, le diagramme de stabilité en présence de Mg^{2+} indique que l'état final du mélange est fonction de la concentration en Mg^{2+} . Cette tendance semble confirmée avec Ca^{2+} . Enfin, le tube contenant des La^{3+} présente deux petits morceaux de solide, mais le liquide autour est encore très blanc. Qualitativement, à force ionique égale, l'effet des cations divalents sur la déstabilisation du latex de NR est plus important que celui des cations monovalents et trivalents. Afin de valider ces premières observations nous avons réalisé un diagramme de stabilité du latex de NR en présence de cations Na^+ .

2.2. Diagramme de stabilité du latex de NR avec un cation monovalent

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la déstabilisation du latex de NR est fonction de la valence du cation. Afin de d'éclairer cet aspect de la déstabilisation du latex de NR par des cations, nous allons étudier le cas d'un cation monovalent, Na^+ . Le diagramme de stabilité de la figure 3-3 a été réalisé suivant le protocole décrit au chapitre 2, à partir de solutions de NaCl préparées par dissolution du sel dans l'eau ultra-pure. Du latex de NR HA est dilué dans l'eau ultra-pure afin d'obtenir trois latex de fraction massique 20%, 10% et 5%. Le pH de ces latex est de 10,2.

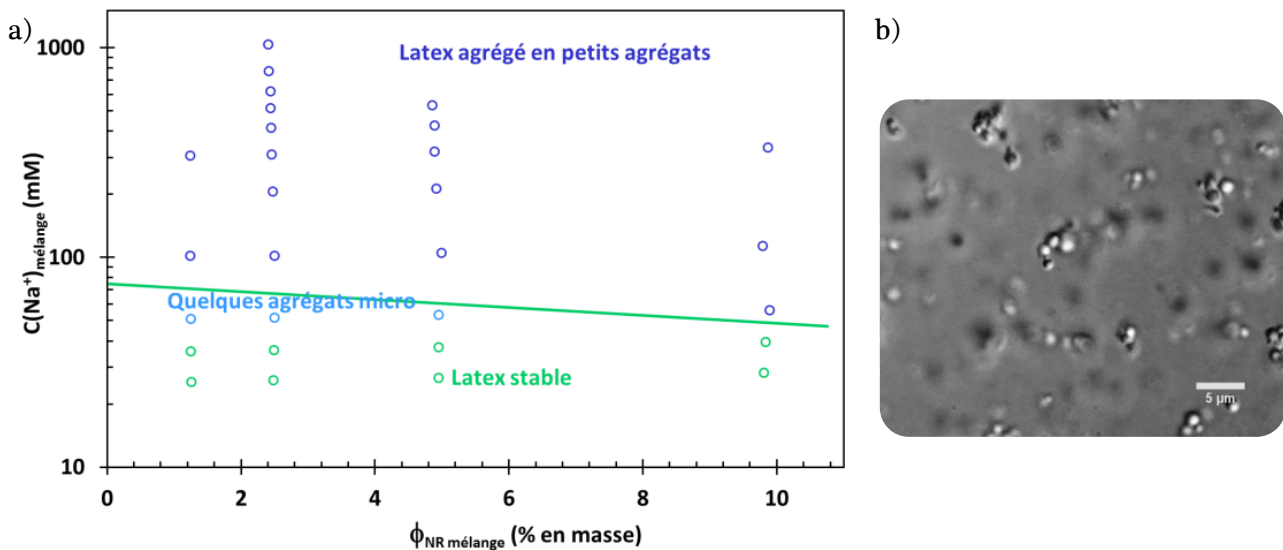


Figure 3-3 a) Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Na^+ , b) Cliché microscopique de latex de NR en présence de Na^+ , $\phi_{\text{NR}}=1,2\%$ en masse, $[\text{Na}^+]=0,31\text{M}$, microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.

Le diagramme de la figure 3-3 a) présente deux zones majoritaires séparées par une zone de transition. La zone verte qui s'étend jusqu'à $C(\text{Na}^+)_{\text{mélange}} \approx 50-70\text{mM}$ correspond à la zone de stabilité du latex de NR en présence de Na^+ . Au-delà de la limite verte, la zone bleue correspond à des latex partiellement déstabilisés. Les particules de NR sont agrégées en petits agrégats qui n'adhèrent pas entre eux. Ensuite, nous pouvons remarquer que la zone de stabilité s'étend jusqu'à une concentration en Na^+ environ cinquante à soixante-dix fois plus élevée que la concentration de début de coagulation en présence de Mg^{2+} . Alors que si nous raisonnons en termes de force ionique, la force ionique générée par les cations Mg^{2+} est seulement quatre fois plus élevée que celle générée par Na^+ . Ensuite, l'état déstabilisé en présence de Na^+ correspond à un état de faible agrégation des particules, les agrégats macroscopiques sont de petite taille. L'analyse de la figure 3-3 a) indique donc que le

phénomène de déstabilisation du latex de NR par Na^+ ne présente pas les mêmes caractéristiques qu'avec Mg^{2+} .

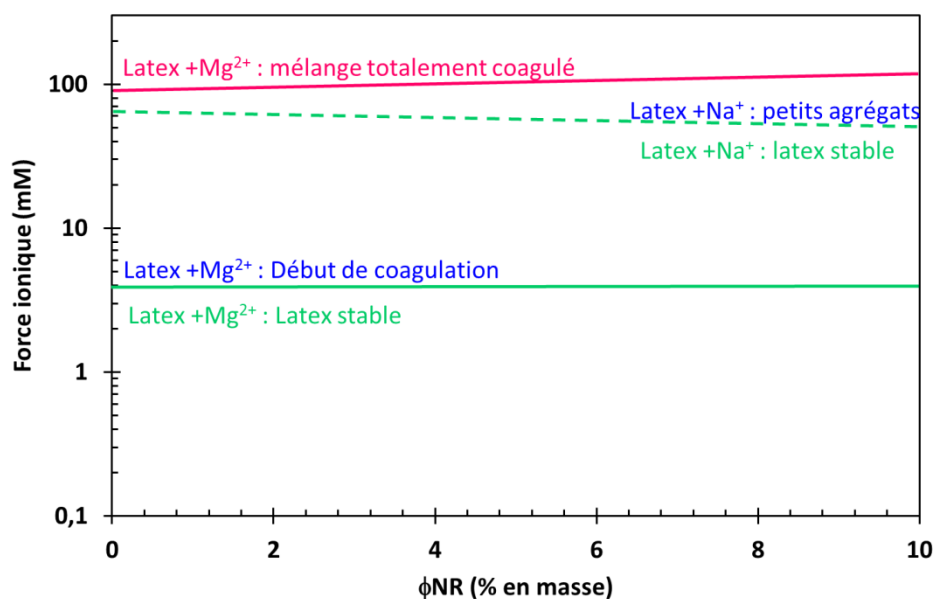


Figure 3-4 Comparaison des limites de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} (lignes continues) ou de Na^+ (ligne pointillée).

Nous avons regroupé dans un même diagramme les limites de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} et de Na^+ (figure 3-4). Afin de pouvoir comparer les limites, les concentrations ont été converties en force ionique. Nous pouvons voir que les limites ne se superposent pas. Au contraire, le latex est déstabilisé plus efficacement par Mg^{2+} que par Na^+ . Ce constat confirme les observations préliminaires. La force ionique n'est pas le paramètre déterminant la stabilité colloïdale du latex de NR en présence de cations divalents. Les cations Mg^{2+} ne sont donc pas seulement à l'origine d'un phénomène d'écrantage électrostatique. Ils interagissent aussi de manière particulière avec les particules de NR.

La stabilité du latex de NR à force ionique élevée (70mM) peut se comprendre du point de vue de son origine. En effet, il s'agit du cytoplasme des cellules laticifères. Les liquides biologiques contenus dans les cellules ont souvent une force ionique élevée. Nous pouvons donc supposer que les particules sont en contact avec un milieu concentré en ions au sein de l'arbre (cf. chapitre 1, paragraphe 1.4).

3. Etude comparative de la stabilité de latex synthétiques en présence de Mg^{2+}

La stabilité colloïdale du latex de NR est assurée par la couche de surface des particules qui est un mélange complexe de phospholipides, protéines et acides gras. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les cations divalents provoquent la coagulation du latex de NR via un mécanisme spécifique. Nous pouvons penser que les interactions entre les cations divalents et les particules sont liées à la composition de la surface. Afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de coagulation du latex de NR, nous avons donc comparé la stabilité du latex de NR avec celle de deux latex synthétiques en présence de Mg^{2+} .

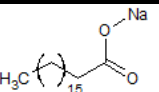
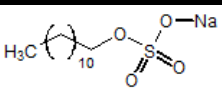
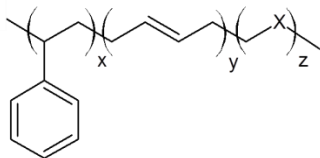
3.1. Présentation des latex utilisés

3.1.1. Synthèse et composition

Les latex synthétiques utilisés ont été préparés et fournis par Michelin.

Ces latex ont été synthétisés par polymérisation en émulsion de plusieurs monomères en présence de tensioactifs pour stabiliser l'émulsion et les particules de polymères. Du persulfate de potassium a été utilisé comme initiateur radicalaire. Le résultat est un latex constitué de particules de polymère sur lesquelles sont adsorbées des molécules tensioactives qui assurent la stabilité colloïdale. Les caractéristiques des latex sont présentées dans le tableau 3-1. Ces latex ont une fraction massique environ quinze fois plus faible que celle du latex de NR HA.

Tableau 3-1 Composition des latex synthétiques GO2500 et GO2508

Caractéristique	Latex GO2500	Latex GO2508
Tensioactif		
Additifs	$K_2S_2O_8$, résorcinol, foamaster	
Polymère		
Extrait sec (% en masse)	4,0	4,2
Couleur	Rose	Blanc-crème
Densité du polymère	0,94	

Les terminaisons persulfates des chaînes de polymères ainsi que les tensioactifs anioniques confèrent une charge négative aux particules. Des chaînes stéarate sont adsorbées à la surfaces de particules de latex GO2500 et des molécules de SDS sont à la surface des particules du latex GO2508. Dans les deux cas, ces molécules sont ionisées et assurent la stabilité des latex par répulsions électrostatiques.

3.1.2. Distribution de taille

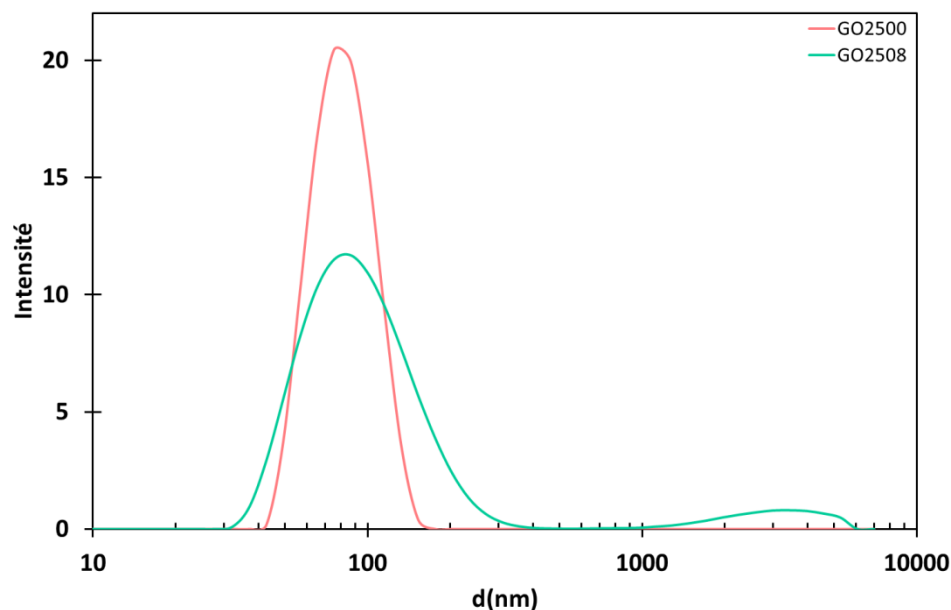


Figure 3-5 Distributions de tailles en intensité des latex GO2500 et GO2508 obtenues par DLS

La distribution de taille des latex synthétiques (figure 3-5) est plus étroite que celle du latex de NR et resserrée autour de 80-90nm pour le diamètre des particules, ce qui est environ 3 fois plus faible que la population la plus importante en nombre du latex de NR autour de 200nm (figure 2-1). Il y a quelques impuretés ou agrégats très minoritaires dans le latex GO2508 stabilisé avec du SDS.

3.2. Diagrammes de stabilité avec Mg^{2+} : résultats et discussion

3.2.1. Latex GO2508

Le diagramme de stabilité du latex GO2508 (figure 3-6) est réalisé en préparant préalablement trois dilutions de latex dans l'eau ultra-pure ($6,4 \leq pH \leq 6,5$). Dans les conditions de réalisation du diagramme les groupements de surface sont ionisés. Les latex dilués sont ensuite mélangés avec différentes solutions de sulfate de magnésium suivant le protocole décrit au chapitre 2.

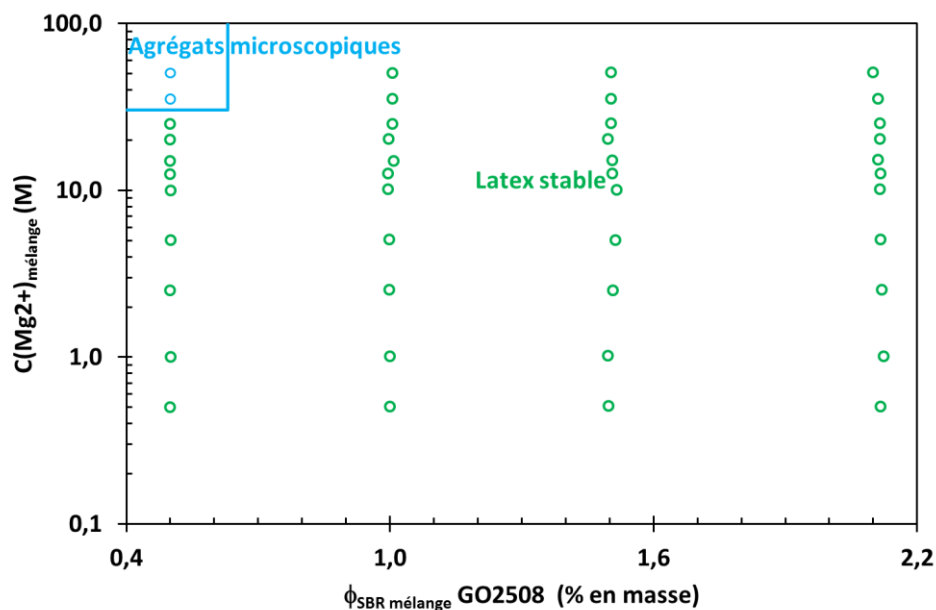


Figure 3-6 Diagramme de stabilité du latex GO2508 en présence de Mg^{2+} , $6,4 \leq pH_{GO2508 \text{ initial}} \leq 6,5$

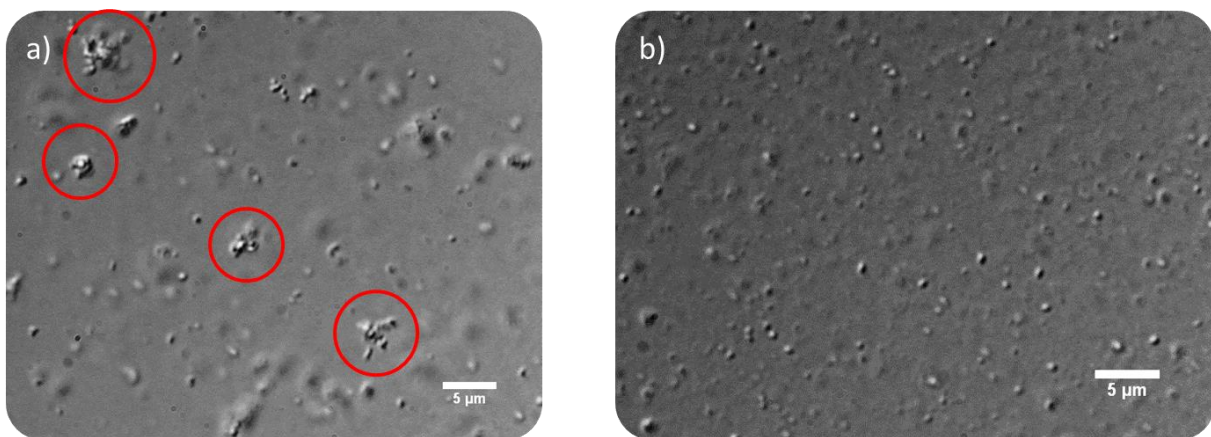


Figure 3-7 Latex GO2508 en présence de Mg^{2+} , a) $\phi_{GO2508} = 0,5\%$ en masse $C(Mg^{2+}) = 35mM$, b) $\phi_{GO2508} = 2,1\%$ en masse $C(Mg^{2+}) = 50mM$. Observations faite avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski

La photo 3-7 a) correspond à un point de la zone bleue du diagramme. Dans cette zone le latex GO2508 est instable microscopiquement, c'est-à-dire que nous observons des agrégats, mais à l'échelle macroscopique le latex est un liquide blanc. Le cliché 3-7 b) correspond à un point de la zone verte qui constitue la majorité du diagramme. Sur cette photo, les particules sont dispersées et le latex est stable. Le diagramme 3-6 est donc constitué de deux zones. Une large zone de stabilité (zone verte) et une petite zone dans laquelle le latex est agrégé microscopiquement (zone bleue). Ainsi, le latex stabilisé avec du SDS (GO2508) ne coagule pas dans la gamme de concentration en Mg^{2+} explorée dans le diagramme, contrairement au latex de NR. Il y a donc une différence du mode d'action des cations Mg^{2+} en fonction de la surface des particules. La légère agrégation observée pour le latex dilué peut être due à une désorption partielle du SDS de la surface des particules lors de la dilution de celui-ci dans l'eau.

Les chaînes dodécylsulfates (DS) sont connues pour précipiter en présence de cations divalents (Kallay, et al., 1985). Les observations précédentes ne vont pas dans ce sens, ainsi les chaînes DS adsorbées à la surface des particules ne se comportent pas comme en solution. Cela pourrait être dû par exemple à leur orientation lorsqu'elles sont adsorbées mais aussi à leur interaction avec la phase continue.

Dans le cas du latex GO2508 stabilisé avec du SDS aucun phénomène marqué de coagulation n'est observé. Seuls quelques micro-agrégats sont formés pour la fraction massique en polymère la plus faible.

3.2.2. Latex GO2500

Le diagramme de stabilité du latex GO2500 (figure 3-8 a)) a été réalisé sans dilution préalable du latex et en suivant le protocole du chapitre 2.

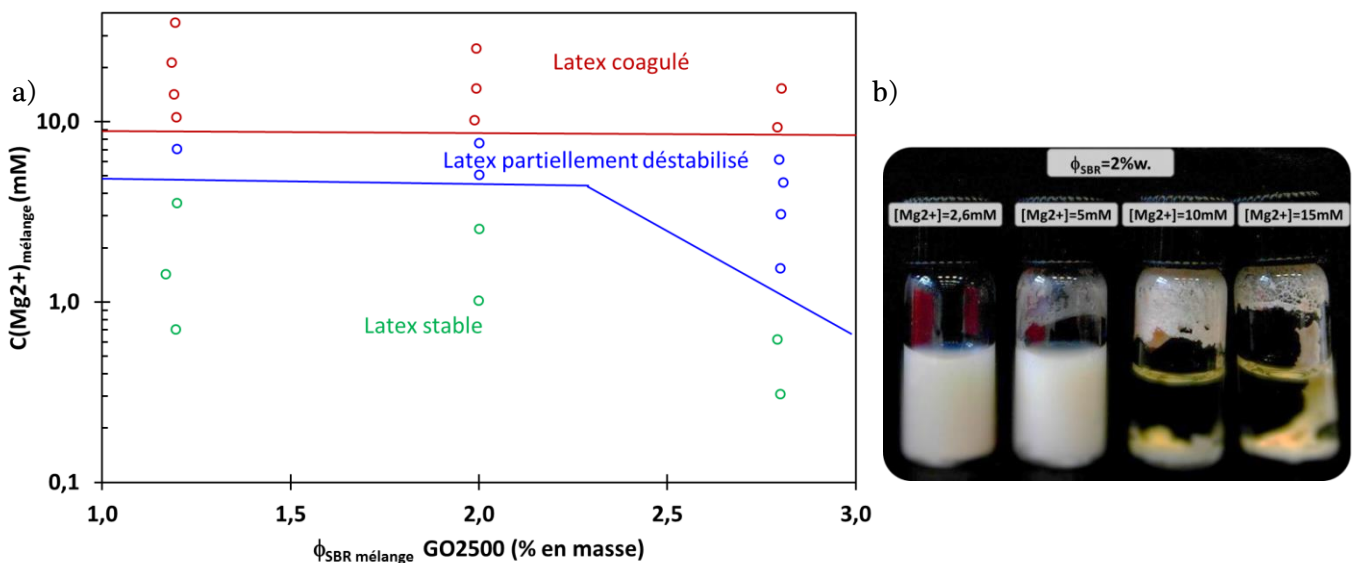


Figure 3-8 a) Diagramme de stabilité du latex GO2500 en présence de Mg^{2+} , $6,4 \leq pH_{mélange} \leq 7,3$, b) Photos des différents états finaux du mélange latex GO2500/ Mg^{2+}

Le comportement du latex GO2500 stabilisé avec du stéarate de sodium en présence de cation Mg^{2+} est semblable à celui du latex de NR (figure 3-8 a)). Nous retrouvons les trois zones du diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} . La valeur de la concentration de coagulation totale est du même ordre de grandeur (10mM) que celle du latex de NR (20mM pour $\phi_{NR} < 20\%$ en masse). La valeur de la concentration de début de coagulation est plus élevée pour le latex GO2500 (5mM) que pour le latex de NR (1mM). Cette différence est probablement due à la différence de composition de la surface des particules. La surface des particules de NR est en effet beaucoup plus complexe, cela peut induire des différences de comportement par rapport à une dispersion plus contrôlée. Comme dans le cas du latex de NR, le phénomène de coagulation progresse avec la concentration en Mg^{2+} : le latex est stable, puis se déstabilise progressivement jusqu'à coagulation complète (figure 3-8 b)). De même, dans la zone de coagulation complète, la transition est rapide et le solide formé est élastique et cohésif. Les particules de GO2500 sont stabilisées avec du stéarate de sodium. Le stéarate de sodium est le savon de l'acide stéarique. Le pK_a de cet acide est de 4,9 (Spink, 1963), le stéarate est donc ionisé au pH de réalisation du diagramme. Or, le latex de NR hautement ammoniaqué est lui aussi stabilisé en partie par des savons d'acides gras ionisés. La similitude entre les deux diagrammes semble donc liée à la réactivité des cations Mg^{2+} vis-à-vis des groupes acides carboxyliques à la surface des particules.

L'aspect cohésif et élastique du solide obtenu indique la présence de d'interactions attractives fortes entre les particules à la suite de la coagulation. La composition de la surface des particules semblent donc fortement impliquées dans le processus de coagulation du latex de NR.

4. Conclusion sur la coagulation du latex de NR en présence de Mg^{2+}

Nous venons d'étudier la déstabilisation du latex de NR par des cations divalents (Mg^{2+}) afin de pouvoir suggérer un mécanisme pour ce phénomène. Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions de stabilité du latex de NR en présence de cations Mg^{2+} . Nous avons vu que le latex naturel se déstabilise progressivement lorsque la concentration en Mg^{2+} augmente. Le latex initialement stable coagule de plus en plus jusqu'à former un solide élastique et cohésif lorsque la concentration en cations augmente. Nous avons d'abord suggéré un phénomène d'écrantage des répulsions électrostatique par augmentation de la force ionique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence d'un cation monovalent (Na^+) sur la déstabilisation du latex de NR. La force ionique étant égale à la concentration en ions monovalents, nous avons pu évaluer l'effet d'une augmentation de la force ionique en réalisant un diagramme de stabilité du latex de NR en fonction de la concentration en cations divalents. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que les limites de stabilité, exprimées en termes de force ionique, du latex de NR en présence de Mg^{2+} ne se

superposent pas avec celle du latex de NR en présence de cations Na^+ . La coagulation du latex de NR par les cations divalents n'est donc pas seulement due à un écrantage des répulsions électrostatiques entre les particules de NR. En revanche le caractère irréversible du phénomène indique que le système tombe dans un puit de potentiel et donc que les interactions entre les particules au contact deviennent prédominantes. Enfin, la réalisation de diagrammes de stabilité pour deux latex synthétiques ayant des surfaces de particules différentes, nous a permis de montrer, dans un premier temps, que le phénomène de coagulation du latex de NR par les cations divalents est lié à la composition de la surface des particules. Nous avons en effet observé que les conditions de stabilité des latex synthétiques en présence de cations varient selon la composition de la surface. Dans un second temps, nous avons montré que les caractéristiques principales de la coagulation du latex de NR pouvaient être retrouvées avec un latex synthétique stabilisé avec du stéarate de sodium. Les résultats que nous avons obtenus suggèrent que les cations divalents interagissent fortement avec les groupements négatifs, et notamment acides carboxyliques, des molécules de la couches de surface des particules de NR.

De nombreux travaux relatent l'interaction particulière des cations divalents avec de nombreux systèmes colloïdaux. Ils semblent s'adsorber fortement sur les surfaces contenant des groupements acides carboxyliques (Ederth, et al., 2000) ou encore sur les couches de phospholipides comme la phosphatidylserine (McLaughlin, et al., 1971). A partir de ces observations, certains auteurs ont développé des théories tenant compte de ces interactions spécifiques afin d'ajuster les données expérimentales. Ehrl et al. ont notamment développé un modèle s'appuyant sur la théorie DLVO à laquelle ils ont ajouté une contribution spécifique due à l'association des cations. Ils ont étudié l'agrégation de particules de polystyrène stabilisées par des groupements acides carboxyliques (Ehrl, et al., 2009). Ils ont pu ajuster leurs données et celles d'autres auteurs avec leur modèle, et ont montré que la contribution supplémentaire due à l'adsorption des cations était nécessaire dans le cas de cations divalents particulièrement lorsque l'ionisation des groupements de surface est maximum. Nous avons évoqué dans le chapitre 1 le fait que les cations multivalents pouvaient être une source d'écart à la théorie DLVO et qu'elle ne pouvait alors plus s'appliquer correctement, comme l'ont observé Ederth et al. dans leur étude (Ederth, et al., 2000). Bien que les travaux de Ehrl et al. s'appuient sur la théorie DLVO pour ajuster leurs données, ils montrent cependant que l'interaction particulière des cations divalents ne peut pas être expliquée seulement avec la théorie DLVO. Les cations divalents interagissent donc fortement avec les groupements de surfaces de type acides carboxyliques. Or nous avons vu que ce sont notamment ces groupements qui stabilisent le latex de NR concentré ammoniacé avec la présence des protéines et des acides gras issus de l'hydrolyse des phospholipides. Dans un second temps, l'observation de l'impact de la valence de l'ion sur le processus de déstabilisation du latex de NR peut être rapprochée des conclusions obtenues par Pantina et Furst (Pantina, et al., 2006)) qui ont mesuré la rigidité des liens entre des particules de PMMA, chargées négativement et agrégées de façon contrôlée. En effet, selon la valence du cation de l'électrolyte, la force de la liaison entre les particules varie. Ils ont montré que la rigidité de la liaison était faible et

indépendante de la concentration en électrolyte pour un cation monovalent (Na^+). Alors que pour un cation divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+}) la rigidité augmente avec la concentration en sel. Ils ont ainsi développé un modèle d'adsorption des cations divalents sur les surfaces chargées négativement. Ce phénomène d'adsorption est pris en compte dans le calcul de l'énergie d'adhésion et montre que la contribution des cations est importante et de l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison ionique. Les cations forment donc des ponts ioniques entre les particules.

A partir des résultats présentés dans cette partie ainsi que des conclusions issues de la littérature, nous pouvons suggérer un mécanisme pour la coagulation du latex de NR. Les interactions répulsives dues aux charges de surfaces négatives des groupements acides et phosphates sont écartées par l'augmentation de la force ionique lors de l'ajout de cations divalents. Ces cations forment des ponts ioniques entre les surfaces qui permettent de maintenir le contact entre les particules. Les ponts ioniques ne peuvent cependant expliquer l'irréversibilité de l'agrégation car le solide coagulé ne se disperse pas dans une solution d'EDTA. Nous pouvons suggérer que cette cohésion est due à des interactions attractives qui agissent lorsque les particules sont au contact et qui ne dépendent pas des cations divalents. Les travaux sur la modification du NR par copolymérisation radicalaire en phase latex ont montré qu'il est possible de modifier chimiquement les chaînes de NR par copolymérisation de la chaîne à la surface des particules de NR. La chaîne de polymère greffée sur le NR s'étend alors de la surface vers la solution (Lamb, et al., 2001). Ces travaux suggèrent donc que les chaînes de caoutchouc sont accessibles au monomère au niveau de la surface des particules. Le caoutchouc naturel étant un polymère hydrophobe, le contact entre les chaînes de polyisoprène sera plus favorable que le contact entre le polyisoprène et la phase aqueuse. Ainsi lorsque les particules sont maintenues au contact par les ponts ioniques, les segments de chaînes de polyisoprène proches de la surface des particules interagissent et assurent la cohésion finale du coagulum. Ces interactions attractives de courte portée sont à l'origine de l'irréversibilité de la coagulation.

Nous pouvons mettre en parallèle ce mécanisme et celui de l'agrégation des particules de NR sous cisaillement en termes de barrière d'énergie. Les cations divalents peuvent être vus dans ce cas comme le moyen de réduire la barrière d'énergie qui stabilise le latex. De même, pour le latex de NR concentré soumis à un cisaillement, lorsque la contrainte est suffisante, les forces hydrodynamiques permettent de franchir la barrière d'énergie qui assure la stabilité colloïdale du latex de NR. Les particules sont alors en contact et les forces attractives entre les chaînes de polymères deviennent importantes. Le latex de NR coagule. Enfin, dans le cas des mélanges de latex de NR avec des particules hydrophobes, les interactions attractives entre les segments de polymères proches de la surface et la surface hydrophobe des particules deviendraient prédominantes et provoqueraient ainsi la coagulation du mélange.

5. Aspect énergétique de l'agrégation des particules de NR en présence de cations divalents

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe à l'étude de la coagulation du latex de NR d'un point de vue énergétique. L'objectif est d'évaluer la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour atteindre le minimum primaire. Pour cela, nous avons étudié la cinétique d'agrégation des particules en fonction de la concentration en Mg^{2+} afin de pouvoir remonter à la valeur de la barrière d'énergie. Tout d'abord, nous allons présenter la théorie de l'agrégation limitée par la diffusion développée par Smoluchowski. Puis nous montrerons que des mesures d'absorbance peuvent permettre de remonter à la cinétique d'agrégation. Dans un second temps, nous calculerons les constantes de vitesses d'agrégation pour différentes valeurs de la concentration en Mg^{2+} . Et finalement, à l'aide de la loi d'Arrhenius, nous évaluerons la barrière d'énergie ainsi que son évolution avec la concentration en cations divalents.

5.1. Agrégation limitée par la diffusion : loi de Smoluchowski

L'étape initiale de l'agrégation de colloïdes est l'association de deux particules pour former un doublet. Dans le cas de deux sphères identiques, cette association suit la loi suivante (Evans, et al., 1999) :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_r[P]^2 \quad (3-1)$$

Dans l'équation 3-1, k_r représente la constante de vitesse d'agrégation d'ordre 2 de deux particules. L'agrégation est supposée irréversible.

La résolution de cette équation différentielle donne comme solution :

$$\frac{1}{[P]} = k_r t + \frac{1}{[P]_0} \quad (3-2)$$

Avec $[P]_0$ la concentration initiale en particule seules.

Afin de déterminer si l'agrégation étudiée est limitée par la diffusion, il faut évaluer la valeur de k_r . Pour cela, il faut faire les hypothèses suivantes : le système colloïdal considéré est constitué de sphères uniformes, en mouvement Brownien. Les mouvements Browniens de deux particules sont supposés non corrélés. La seule interaction possible entre les sphères a lieu au contact et entraîne la formation d'un doublet (potentiel puit carré avec une distance d'interaction de a_1+a_2 , la distance centre à centre entre deux particules de rayon respectivement a_1 et a_2), les interactions attractives sont négligées au-delà (Evans, et al., 1999). A partir de ces hypothèses, dans le cas d'un système colloïdal constitué de deux populations de particules sphériques de rayon respectif a_1 et a_2 mais de nature identique, Smoluchowski a montré que k_r s'écrit sous la forme (Smoluchowski, 1916) :

$$k_r = 4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \quad (3-3)$$

D_i est le coefficient de diffusion de a particule de rayon a_i .

Dans le cas d'un système monomodal, k_r devient indépendant de la taille des particules et s'écrit :

$$k_r = \frac{4kT}{3\eta} \quad (3-4)$$

Dans l'équation 3-4, k représente la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité de la phase continue ($\eta_{\text{eau}}=0,890.10^{-3}\text{Pa.s}$ (Lide, 2001)). La constante d'agrégation ne dépend pas du système considéré mais seulement de l'énergie d'agitation thermique et de la viscosité de la phase continue (tableau 3-2).

Tableau 3-2 Valeur de la constante d'agrégation d'un système colloïdal mono- ou bimodale selon le modèle d'agrégation limitée par la diffusion de Smoluchowski

Distribution de taille	k_r ($\text{m}^3.\text{particule}^{-1}.\text{s}^{-1}$) à 25°C dans l'eau	Equation
Monomodale	$6,2.10^{-18}$	3-4
Bimodale ($r_i=100\text{nm}$, $r_j=300\text{nm}$)	$1,3.10^{-17}$	3-3

Comme il ne tient pas compte des interactions attractives au-delà de la distance de contact, le modèle de Smoluchowski de l'agrégation limitée par la diffusion est une représentation approximation. Cependant, il permet d'étudier l'agrégation des systèmes colloïdaux qui est souvent un phénomène complexe.

5.2. Suivi cinétique de l'agrégation par mesure de l'absorbance : aspects théoriques

Les dispersions colloïdales sont souvent caractérisées par leur turbidité, c'est-à-dire leur capacité à diffuser la lumière. D'un autre point de vue, cela revient à dire aussi qu'elles sont caractérisées par leur capacité à transmettre la lumière, on parle alors d'absorbance d'une dispersion.

La turbidité et l'absorbance sont liées selon les relations suivantes (Shaw, 1980) :

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp(-\tau l) \quad (3-5)$$

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (3-6)$$

I_t correspond à l'intensité transmise par l'échantillon, I_0 est l'intensité incidente, τ la turbidité et l , la longueur de l'échantillon traversé, c'est-à-dire le trajet optique. Ces propriétés optiques

résultent du phénomène de diffusion et ou d'absorption de la lumière par les particules colloïdales.

- Diffusion d'un ensemble de particules seules

Dans la suite, nous négligeons l'absorption de la lumière par les particules par rapport au phénomène de diffusion.

Considérons la mesure de l'absorbance d'un échantillon de dispersion colloïdale selon le schéma suivant :

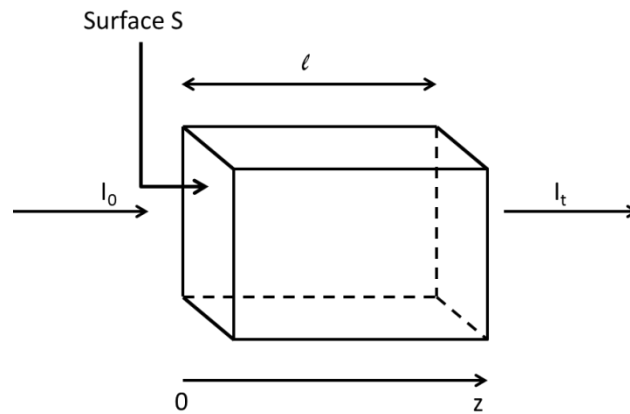


Figure 3-9 Schéma de principe d'une mesure d'absorbance d'un échantillon

En faisant un bilan d'énergie entre les surfaces situées en z et $z+dz$, nous avons (Baudry, 2014) :

$$dl.S = -nSdzC_{sca}I(z) \quad (3-7)$$

Dans l'équation 3-7, C_{sca} représente la section efficace de diffusion. Il s'agit d'une grandeur, ayant les dimensions d'une surface, qui permet de calculer la probabilité d'interaction entre un rayonnement incident et une particule (ou un ensemble de particules). n est la concentration en particules dans le volume d'échantillon considéré, en particules par m^3 .

Sans phénomène de diffusion multiple, l'équation 3-7 peut être intégrée sous la forme :

$$I_t = I_0 \exp(-nC_{sca}l) \quad (3-8)$$

Donc, d'après les équations 3-6 et 3-8 et sachant que $\ln(10) \approx 2,3$, il vient :

$$A = \frac{1}{2,3} nC_{sca}l \quad (3-9)$$

L'équation 3-9 permet de relier l'absorbance à la concentration en particules dans le mélange.

- Diffusion d'un ensemble de doublets

A partir de l'équation 3-9 il devient possible d'établir la relation entre la variation de l'absorbance et l'agrégation initiale des particules (la formation de doublets).

Tout d'abord il faut relier l'intensité diffusée par une particule seule à celle diffusée par un doublet. La section efficace d'un doublet est plus élevée que celle d'un singulet, donc nous pouvons écrire :

$$C_{sca}^2 = \alpha C_{sca}^1 \quad (3-10)$$

C_{sca}^1 représente la section efficace d'une particule et C_{sca}^2 celle d'un doublet.

La conservation du nombre totale de particules est définie par :

$$n_0 = n_1 + 2n_2 \quad (3-11)$$

Avec n_0 le nombre totale de particules, n_1 le nombre de singulets et n_2 le nombre de doublets à un instant donné.

En reprenant le bilan d'énergie de l'équation 3-7 et en intégrant sur tout l'échantillon suivant z :

$$I_t = I_0 \exp[(-n_0 + (\alpha - 2)n_2)C_{sca}^1 l] \quad (3-13)$$

D'après l'équation 3-9 :

$$\frac{A_0 - A_2(t)}{A_0} = (\alpha - 2) \frac{n_2}{n_0} \quad (3-14)$$

A_0 donne l'absorbance de la dispersion avec uniquement des particules seules (à $t=0$), alors que $A_2(t)$ donne la valeur de l'absorbance en présence de doublets à un instant t .

Ainsi en utilisant les équations 3-2 et 3-9 il devient possible d'étudier la cinétique d'agrégation de colloïdes par mesure d'absorbance.

5.3. Détermination de la constante de vitesse d'agrégation des particules de NR en présence de cations Mg^{2+}

5.3.1. Protocole expérimental

Du latex de NR à 0,02% en masse (pH=9,59) est préparé par dilution dans l'eau ultra-pure du latex de NR concentré. Ce latex est mélangé à des solutions de $MgSO_4$ à différentes concentrations en Mg^{2+} . Le détail des mélanges obtenus est décrit dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3 Paramètres expérimentaux des mélanges de latex et de solutions de Mg^{2+} utilisés pour les mesures d'absorbance

Mélange	$C(Mg^{2+})_{initiale}$ (M)	$\phi_{NR \text{ mélange}}$ (% en masse)	$C(Mg^{2+})_{mélange}$ (M)
1	0,02	0,01	0,010
2	0,03	0,01	0,015
3	0,04	0,01	0,020
4	0,06	0,01	0,030
Témoin (eau)	0	0,01	0

Dans une micro-cuve de mesure, rincée et séchée, 300 μ L de solution de $MgSO_4$ sont ajoutés à 300 μ L de latex de NR 0,02% en masse. Le mélange est homogénéisé. Le suivi cinétique est réalisé par lecture de l'absorbance du mélange à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 35 (tableau 3-4). L'expérience a été réalisée sur un temps court et en régime diluée afin de s'assurer qu'il n'y ait que des particules libres et des doublets dans l'échantillon pour se situer dans les conditions d'application du modèle de Smoluchowski.

Tableau 3-4 Paramètres expérimentaux du suivi cinétique de l'agrégation du latex de NR

Paramètre	Valeur
Longueur d'onde de mesure	500nm
Durée totale de mesure	400 s
Durée entre deux mesures d'absorbance	20 s
Blanc	Eau ultra-pure
Mode de mesure	Sans agitation

5.3.2. Résultats et exploitation

Les courbes d'évolution de l'absorbance en fonction du temps (figure 3-10) montrent une augmentation de l'absorbance en présence de Mg^{2+} signe de l'agrégation des particules. Cette augmentation est d'autant plus importante que la concentration en cations magnésium est élevée. Cette observation est en accord avec celle faite lors de la description du phénomène de coagulation dans le paragraphe 1.

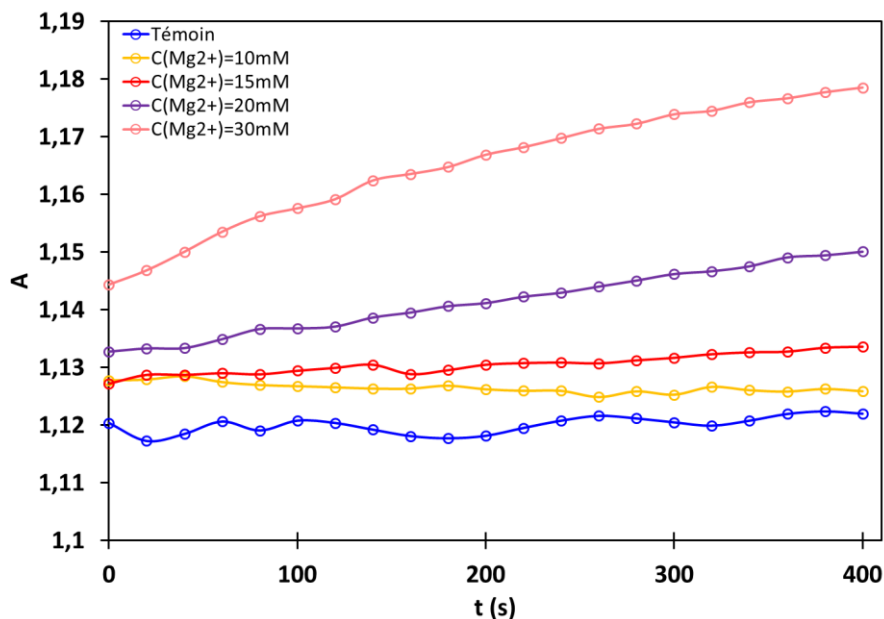


Figure 3-10 Courbes d'absorbance en fonction du temps de latex de NR contenant différentes concentration en Mg^{2+}

Ensuite, nous pouvons voir que la valeur initiale de l'absorbance (à $t=0$) du latex contenant 30mM de Mg^{2+} est plus importante de 0,01 unités que celle du latex témoin. Cela semble indiquer que l'agrégation avait déjà commencé lorsque l'échantillon a été placé dans le spectrophotomètre, malgré le fait que les échantillons ont été préparés rapidement (environ 1min). Cette différence est cependant très faible.

Nous remarquons enfin que simplement dilué dans l'eau le latex témoin est stable, l'absorbance reste constante, contrairement à celle des mélanges avec Mg^{2+} . Sauf dans le cas du mélange contenant 10mM de cations. L'absorbance de ce mélange reste aussi constante sur toute la durée de l'expérience. A cette concentration, l'agrégation des particules est donc trop lente pour voir une variation de l'absorbance.

Afin de tracer l'évolution de la concentration en particules seules selon la loi d'ordre deux donnée par l'équation 3-2 nous allons convertir les données d'absorbance en utilisant l'équation 3-14.

Tout d'abord il faut calculer n_0 la concentration totale en particules à partir de la fraction volumique en NR dans l'échantillon. La fraction volumique est donnée par la formule suivante :

$$\phi_{NR}^{vol} = \frac{\phi_{NR}^m d_{latex}}{d_{NR}} \quad (3-15)$$

ϕ_{NR}^m représente la fraction massique, d_{latex} la densité du latex de NR considéré et d_{NR} la densité du NR.

La concentration totale en particule n_0 peut être obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$n_0 = \phi_{NR}^{vol} \left(\frac{3}{4\pi a^3} \right) = n_1(t=0) \quad (3-16)$$

Dans cette formule, a représente le rayon moyen des particules.

Ensuite en utilisant l'équation 3-14 et les valeurs de l'absorbance, nous pouvons extraire la concentration en doublets n_2 :

$$n_2 = \frac{A_1 - A_2(t)}{A_1} \frac{n_0}{(\alpha - 2)} \quad (3-17)$$

La concentration en particules seules n_1 est ensuite déduite par différence, d'après l'équation 3-11 :

$$n_1 = n_0 - 2n_2 \quad (3-18)$$

Les paramètres de traitement des données sont regroupés dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5 Paramètres utilisés pour le traitement des mesures d'absorbance en fonction du temps

Paramètre	Valeur
ϕ_{NR}^m (% en masse)	0,010
ϕ_{NR}^{vol} (%vol.)	0,011
d_{latex}	1
d_{NR}	0,92
a (nm)	200
n_0 (particules/m ³)	$2,63.10^{16}$
α	2,5

Le rayon moyen des particules est pris égal à 200nm car la distribution de taille en DLS du latex de NR initial (figure 2- 1) montre qu'il s'agit de la population majoritaire en nombre. De plus, nous allons voir que même en tenant compte de la largeur de la distribution celle-ci n'a que peu d'influence sur le résultat dans notre cas.

La figure 3-11 montre l'évolution de l'inverse de la concentration en particules libres dans le latex au cours du temps. La valeur de $1/n_1$ augmente en fonction du temps ce qui indique que la concentration en particules libres diminue dans l'échantillon.

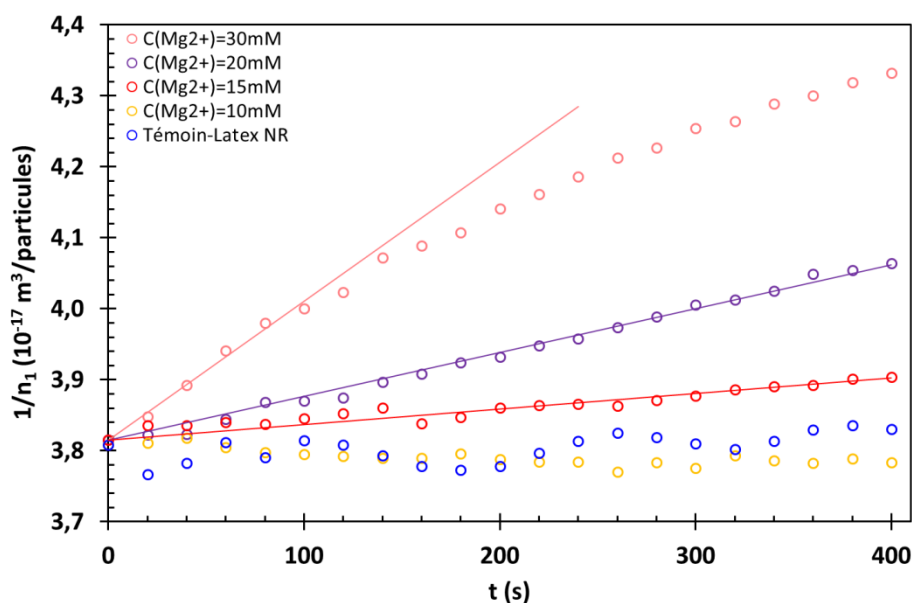


Figure 3-11 Evolution de l'inverse de la concentration en particules libres dans le latex de NR pour différentes concentration en Mg^{2+} (symboles), $\phi NR=0,01\%$ en masse. Ajustement des données d'après l'équation 3-2 (lignes continues)

Les paramètres d'ajustement des données pour chaque courbe sont regroupés dans le tableau 3-6. Pour le mélange à 30mM en Mg^{2+} nous avons déterminé la pente initiale, car le domaine linéaire de la courbe est moins étendu que pour les deux autres concentrations. Cela est dû à la vitesse de réaction. Les données du mélange contenant 10mM de Mg^{2+} ne sont pas ajustées car l'absorbance ne varie pas au cours de la mesure.

Tableau 3-6 Paramètre d'ajustement des données expérimentales de suivi de l'agrégation des particules de NR pour différentes concentration en Mg^{2+} .

$C(Mg^{2+})_{mélange}$ (mM)	k_{exp} ($m^3/particule/s$)
15	$2,2 \cdot 10^{-21}$
20	$6,2 \cdot 10^{-21}$
30	$2 \cdot 10^{-20}$

En comparant ces constantes de vitesse expérimentales, k_{exp} , à la valeur de la constante de vitesse d'agrégation limitée par la diffusion selon la théorie de Smoluchowski, k_r (tableau 3-2), nous pouvons voir qu'il y a une différence de trois ordres de grandeur environ. Si nous prenons en compte l'aspect bimodal de la distribution de tailles dans le calcul de la constante d'agrégation donnée par le modèle de Smoluchowski (équation 3-3) nous pouvons voir que la différence est encore plus importante avec les valeurs trouvées expérimentalement. La diffusion n'est donc pas l'étape cinétiquement déterminante de l'agrégation des particules de NR en présence de Mg^{2+} . Il y a un autre phénomène plus lent, qui dépend de la concentration en cations Mg^{2+} , car la constante de vitesse augmente avec la concentration en cations. Ce

phénomène est probablement dû à la réactivité des groupements de surface, qui fixe la cinétique d'agrégation.

Le modèle simple d'agrégation limitée par la diffusion proposé par Smoluchowski nous a permis de montrer que le phénomène de coagulation du latex de NR en présence de Mg^{2+} n'est pas limité par la diffusion. Il semble qu'un autre phénomène cinétiquement déterminant gouverne l'agrégation des particules de NR. Ce paramètre dépend de la concentration en cations divalents et est probablement lié à la réactivité des surfaces en présence des cations.

5.3.3. Calcul de la barrière d'énergie du système

A partir des valeurs de constantes de vitesses obtenues en fonction de la concentration en Mg^{2+} , il est possible de remonter à la valeur de la barrière d'énergie à franchir par le système pour qu'il coagule dans ces conditions. La valeur de cette barrière ainsi que sa variation avec la concentration en cations divalents renseignent sur la stabilité colloïdale du latex de NR.

Afin de déterminer la hauteur de la barrière d'énergie, nous relierons la constante de vitesse expérimentale à la barrière d'énergie par une loi d'Arrhenius :

$$k_{exp} = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3-19)$$

Dans l'équation 3-19, A est un facteur de fréquence, E_a représente la barrière d'énergie pour atteindre l'état coagulé, kT représente l'énergie d'agitation thermique.

Dans le cas d'un phénomène d'agrégation limitée par la diffusion, la constante de vitesse donnée par Smoluchowski peut aussi s'écrire selon la loi d'Arrhenius. La barrière d'énergie vaut alors kT . En supposant que pour un même système, le facteur de fréquence A est le même, nous pouvons alors écrire :

$$k_r = A e^{-1} \quad (3-20)$$

En combinant les équations 3-19 et 3-20, nous avons :

$$E_a = \left[1 + \ln\left(\frac{k_r}{k_{exp}}\right)\right] \times kT \quad (3-21)$$

La Figure 3-12 montre l'évolution de la barrière d'énergie (E_a) à franchir pour déstabiliser le latex de NR en présence de cation Mg^{2+} . La barrière d'énergie ne s'annule pas, bien que la force ionique équivalente soit au maximum de 120mM. Cette observation confirme la stabilité importante du latex de NR sans sel.

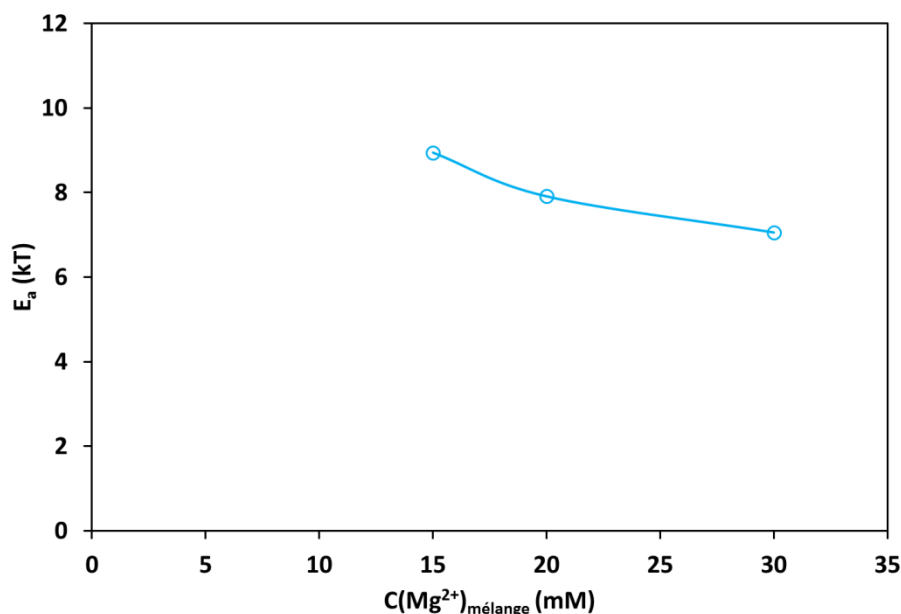


Figure 3-12 Evolution de la barrière d'énergie à franchir pour déstabiliser le latex de NR à 0,01% en masse en fonction de la concentration en Mg^{2+}

La valeur de E_a diminue lorsque la concentration en Mg^{2+} augmente. Les valeurs de la barrière E_a sont inférieures à 20-30kT qui est l'ordre de grandeur au-delà duquel un système colloïdal est généralement considéré comme stable. Le latex de NR est instable macroscopiquement pour les concentrations testées dans l'expérience. Cela confirme que la barrière résiduelle de 10kT peut être franchie par le système.

Il est possible d'évaluer la limite de mesure de l'expérience en calculant la valeur de la constante de vitesse d'agrégation à partir d'une valeur hypothétique de E_a d'après l'équation 3-21. Ensuite en traçant la courbe correspondant à la loi de vitesse donnée par l'équation 3-2 avec cette valeur de k_{exp} , nous pouvons déterminer la valeur limite de k_{exp} et donc de E_a que nous pouvons mesurer. La figure 3-13 donne les courbes de cinétique simulées pour différentes valeurs de E_a . Nous pouvons voir qu'en dessous de 11kT les courbes se situent dans le bruit de mesure pour la durée de mesure de notre expérience (400s). Cette expérience ne nous permet pas de sonder des valeurs plus élevée que 11kT car au-delà de cette valeur, la constante de vitesse est trop faible et la courbe se situe dans le bruit de mesure. En revanche en augmentant la durée de l'expérience il serait possible de mesurer des constantes de vitesse d'agrégation correspondant à un régime plus dilué en Mg^{2+} .

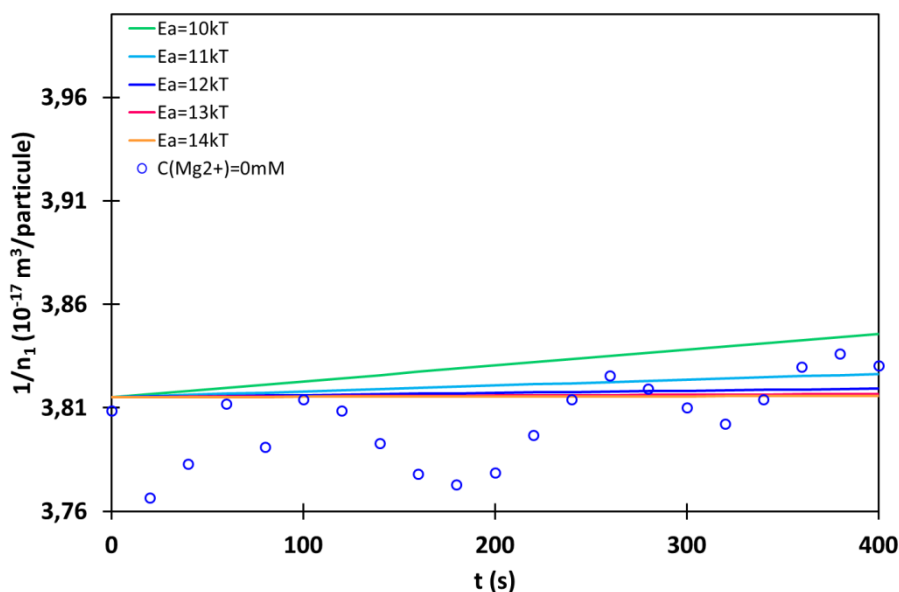


Figure 3-13 Courbes de suivi cinétique d'aggrégation pour différentes valeurs de la barrière d'énergie E_a obtenues à partir des équations 3-21 et 3-2. La courbe avec les symboles correspond à la courbe expérimentale du latex de NR témoin ($C(\text{Mg}^{2+})=0\text{mM}$).

Le suivi de l'absorbance du latex de NR en fonction du temps pour différentes concentrations en Mg^{2+} nous a permis dans un premier temps de montrer que l'aggrégation des particules de NR est limitée par un phénomène plus lent que la diffusion, lié à l'efficacité des contacts entre les particules de NR. Dans un second temps, le calcul de la barrière d'énergie à franchir pour déstabiliser le latex de NR a montré que cette dernière diminue lorsque la concentration en cations augmente. Les valeurs de E_a se situent autour de 10kT. Cette hauteur de barrière étant inférieure à la valeur de 20-30kT communément admise pour assurer la stabilité colloïdale, nous pouvons comprendre que le latex coagule. Enfin, dans les conditions de l'expérience nous ne pouvons pas sonder des valeurs de E_a plus élevées que 11kT car la constante de vitesse correspondante est trop faible et le signal est alors trop bruité. Il faudrait augmenter la durée de la mesure pour déterminer E_a pour des concentrations plus faibles en cations.

Afin de compléter l'étude de la coagulation du latex de NR par des cations divalents, nous allons nous intéresser aux interactions qui assurent la cohésion des particules agrégées, car les expériences précédentes ne nous ont pas permis de préciser la nature de ces interactions. Pour cela, nous allons étudier le comportement rhéologique du solide obtenu après coagulation afin de sonder les liens entre les particules coagulées.

6. Caractérisation rhéologique du coagulum de NR

Dans ce chapitre nous allons étudier la réponse du solide obtenu par coagulation du latex de NR soumis à une contrainte de cisaillement. Dans un premier temps, nous poserons les bases théoriques nécessaires à l'interprétation de nos données expérimentales et nous présenterons quelques résultats sur la rhéologie des gels colloïdaux. Puis nous présenterons les résultats obtenus avec le latex de NR coagulé.

6.1. Rhéologie des gels colloïdaux

6.1.1. Généralités

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés de la matière sous cisaillement, c'est-à-dire à l'effet sur un matériau d'une force tangentielle à sa surface, l'objectif est d'étudier le lien entre la contrainte et la déformation. La contrainte, τ , est définie comme la force par unité de surface qui s'exerce sur un corps et qui tend à en changer les dimensions. Le phénomène de changement des dimensions d'un corps sous l'effet d'une contrainte est appelé déformation, γ . Il s'agit d'un nombre sans dimension défini par le rapport dL/L d'après le schéma de la figure 3-14.

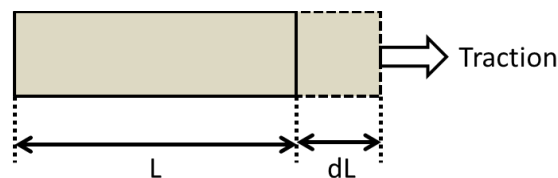


Figure 3-14 Schéma de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte de traction. L représente sa longueur au repos et dL l'allongement dû à la contrainte.

L'analyse mécanique dynamique est l'une des techniques qui permet d'étudier la déformation d'un matériau sous cisaillement. Cette technique consiste à appliquer au matériau une sollicitation sinusoïdale de pulsation ω . Dans le domaine linéaire, c'est-à-dire pour des déformations faibles (10^{-3} à 10^{-2} maximum), la réponse à la sollicitation est elle aussi sinusoïdale mais déphasée d'un angle δ (Halary, et al., 2008). L'analyse des courbes d'évolution de la contrainte et de la déformation en fonction du temps (figure 3-15) permettent de déterminer les grandeurs caractéristiques du comportement du matériau étudié.

Il y a deux grandeurs importantes extraites de ces courbes :

- Le déphasage δ entre la contrainte et la déformation.
- Le rapport τ_0/γ_0 , avec τ_0 et γ_0 les amplitudes maximales de la contrainte et de la déformation.

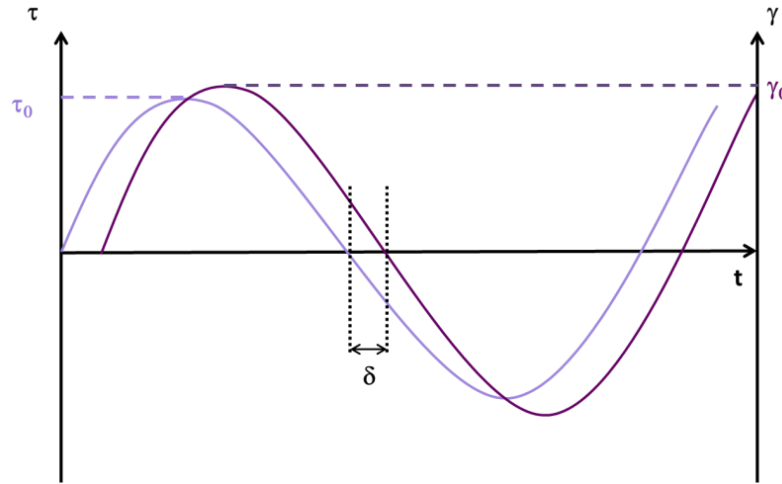


Figure 3-15 Exemple de courbes d'analyse mécanique dynamique d'évolution de la contrainte (τ) et de la déformation (γ) d'un matériau en fonction du temps.

Deux paramètres permettant de caractériser le comportement rhéologique du matériau sont définis à partir de δ et τ_0/γ_0 , le module de conservation ou module élastique, G' et le module de perte ou module visqueux, G'' (Halary, et al., 2008).

$$\text{Avec : } G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos(\delta) \quad (3-22)$$

$$\text{Et } G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin(\delta) \quad (3-23)$$

Ces deux modules sont liés par la relation : $\tan(\delta) = G''/G'$ (3-24)

De plus, le module de cisaillement complexe est défini par : $G^* = G' + iG''$ (3-25)

G' est fonction de la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie et à la restituer au cours du temps, cela implique une notion de réversibilité de la déformation. Il s'agit de la réponse élastique du matériau à la sollicitation. Au contraire, G'' traduit la capacité du matériau à dissiper de l'énergie notamment sous forme de frottement visqueux. Il s'agit donc de la réponse visqueuse.

En analysant les variations du déphasage δ , nous pouvons voir qu'il y a deux situations extrêmes : lorsque $\delta=0^\circ$, alors $G''=0$, le matériau est un solide élastique parfait, au contraire, si $\delta=90^\circ$, alors $G'=0$, le matériau est un liquide visqueux. Ainsi, nous pouvons déduire de ce constat que lorsque $0^\circ \leq \delta \leq 45^\circ$, le matériau considéré est plutôt élastique et lorsque $45^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$, le matériau est plutôt visqueux, il dissipe beaucoup d'énergie et la déformation est peu réversible. Ce comportement intermédiaire est qualifié de viscoélastique et se situe entre le liquide Newtonien purement visqueux et le solide de Hooke purement élastique.

Pour conclure cette rapide présentation des principes de base de la rhéologie sous cisaillement, il faut préciser que les grandeurs présentées ci-dessus dépendent de la

température, du matériau mais aussi de la fréquence (ω) du cisaillement. Il est notamment possible de déterminer la température de transition vitreuse d'un polymère en étudiant les variations de $\tan(\delta)$ en fonction de la température, mais aussi de sonder la microstructure du matériau en analysant les courbes de G' et G'' en fonction de ω .

6.1.2. Les gels colloïdaux

Un gel colloïdal est l'état dans lequel se trouve un système colloïdal après agrégation. Les particules connectées forment un réseau rempli de phase continue.

L'étude des propriétés rhéologiques des gels colloïdaux est complexe. La plupart des travaux issus de la littérature traitent le cas de gels formés suite à l'agrégation de particules limitée par la diffusion et se limitent souvent à une fraction initiale en colloïde inférieure à 20% (Krall, et al., 1998; Shih, et al., 1990; Wu, et al., 2001). Cependant, tous ces travaux cherchent à relier les propriétés rhéologiques de ces gels à la structure des agrégats.

Les théories proposées (Shih, et al., 1990; Wu, et al., 2001) reposent principalement sur l'idée que les particules forment des floccs à géométrie fractale durant l'agrégation et que ces floccs sont connectés entre eux et forment ainsi un réseau plus ou moins dense selon le mode d'agrégation et la concentration initiale en particules. Deux régimes limites sont observés. A faible concentration initiale en particules, le régime est dit de « lien-fort », les liaisons entre les floccs sont plus fortes que celles entre les particules au sein des floccs. Dans ce cas l'élasticité du gel colloïdal est gouvernée par les liaisons entre les particules à l'intérieur des floccs. Le second régime dit de « lien-faible » apparaît à plus forte concentration initiale en particules. L'élasticité du gel est alors gouvernée par les liaisons entre floccs qui sont plus faibles que celles entre les particules. Les théories utilisent la géométrie fractale des agrégats afin de développer des expressions analytiques reliant notamment le module élastique G' des gels étudiés à la concentration initiale en particules afin d'extraire des informations structurales comme la dimension fractale en utilisant une loi puissance pour ajuster les données.

Selon les conditions et les matériaux considérés, les valeurs de G' peuvent varier de 70Pa pour un latex de polystyrène agrégé à 1%vol. initiale (Gisler, et al., 1999), en passant par 10^4 Pa pour un gel de protéine de petit-lait à 10%masse/vol. (Ikeda, et al., 1999) et jusqu'à 10^5 Pa pour un gel d'alumine à 10%vol (Shih, et al., 1990). Ces valeurs reflètent la force des liens entre les particules au sein des systèmes agrégés.

Les théories développées d'après les mesures de rhéologie réalisées sur des systèmes colloïdaux agrégés ont pour objectif de déterminer la structure des agrégats afin d'avoir une technique alternative aux techniques d'observation directe ou de diffusion de la lumière.

Cependant, les travaux qui s'intéressent à la nature des interactions mises en jeu pour assurer ces liens sont plus rares. Pantina et Furst ont développé une technique de micro-rhéologie (Pantina, et al., 2005) permettant de mesurer l'élasticité des liens entre particules au sein d'un agrégat de particules de PMMA, chargées négativement. L'agrégation des particules est réalisée et contrôlée à l'aide de pièges optiques. La mesure de l'élasticité de la liaison entre les

particules se fait grâce à l'application d'un moment de flexion sur la chaîne de particules. Ils ont ainsi pu montrer l'existence de forces tangentielle entre les particules lorsque la chaîne de particules est soumise à une tension latérale. Mais ils ont aussi établi que la rigidité de la liaison entre deux particules dépend de l'électrolyte de fond et surtout de la valence du cation (Pantina, et al., 2006).

La caractérisation rhéologique des gels colloïdaux est donc un moyen d'étudier la force des liens et l'organisation des particules au sein de ces gels.

6.2. Analyse mécanique dynamique d'un coagulum frais de NR

6.2.1. Obtention du coagulum

Afin de pouvoir travailler avec un solide de forme défini, la coagulation du latex de NR a été réalisée par dialyse de celui-ci dans un bain de sulfate de magnésium.

Du latex de NR à 20% en masse (pH=10,15) a été préparé par dilution du latex de NR concentré dans l'eau ultra-pure. 500mL de solution de MgSO_4 à 50mM en Mg^{2+} ont été préparés par dilution de sulfate de magnésium dans l'eau ultra-pure. Le pH de cette solution est de 7,36.

Une membrane de dialyse en ester de cellulose (SpectraPor Biotech CE) de longueur de coupure 100kDa est remplie avec du latex de NR à 20% en masse (environ 7g). La valeur de la longueur de coupure n'a pas besoin d'être exacte puisqu'il s'agit surtout d'assurer la migration des cations à l'intérieur du latex de NR. L'ensemble est fermé à l'aide de pinces et en faisant attention à ne pas emprisonner de bulles d'air. Le latex ainsi préparé est dialysé contre la solution de sulfate de magnésium 50mM pendant 3 jours à température ambiante et sous agitation magnétique. Après 3 jours la dialyse est stoppée et la membrane contient un solide élastique blanc de la forme de la membrane (figure 3-16). Jusqu'à son utilisation, le coagulum est conservé dans l'eau ultra-pure pour empêcher le séchage.



Figure 3-16 Coagulum de latex de NR obtenu par dialyse de latex de NR 20% en masse contre une solution de Mg^{2+} à 50mM

6.2.2. Mesures dynamiques

- Observations du coagulum de NR

L'observation macroscopique qualitative du solide obtenu montre qu'il est élastique (figure 3-17). Cette capacité à supporter un certain niveau de contrainte d'élongation montre que la force des liens entre les particules est importante. Il faut cependant préciser que la structure microscopique du gel n'est pas connue, bien que la couleur du coagulum frais semble indiquer qu'il y a de l'eau emprisonnée à l'intérieur.

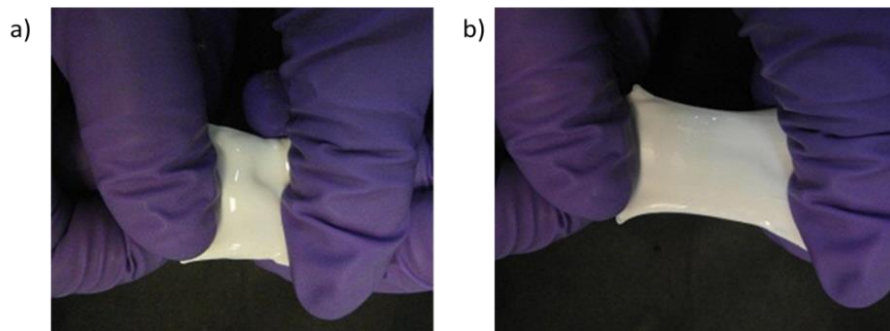


Figure 3-17 Coagulum de latex de NR a) au repos, b) étiré

- Mesures des modules élastique et visqueux du coagulum

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre ARES (TA Instruments) équipé d'un système de cisaillement plan-plan. Le plan supérieur, de diamètre 25mm, a une surface quadrillée très rugueuse. Le coagulum est découpé afin d'obtenir un cercle placé au centre du rhéomètre et de diamètre inférieur ($\approx 13\text{mm}$) à celui du plan. La valeur de G' , G'' et δ du coagulum est mesurée sur une gamme de pulsation allant de 1 à 100rad/s. Les figures 3-18 et 3-19 montrent les variations de G' , G'' et δ pour deux valeurs de l'écart entre les plans du rhéomètre. Dans la figure 3-19, le solide est plus comprimé que dans la figure 3-18. La question essentielle que soulève cette expérience concerne la nature des liens qui sont mobilisés lorsque le solide est cisailé.

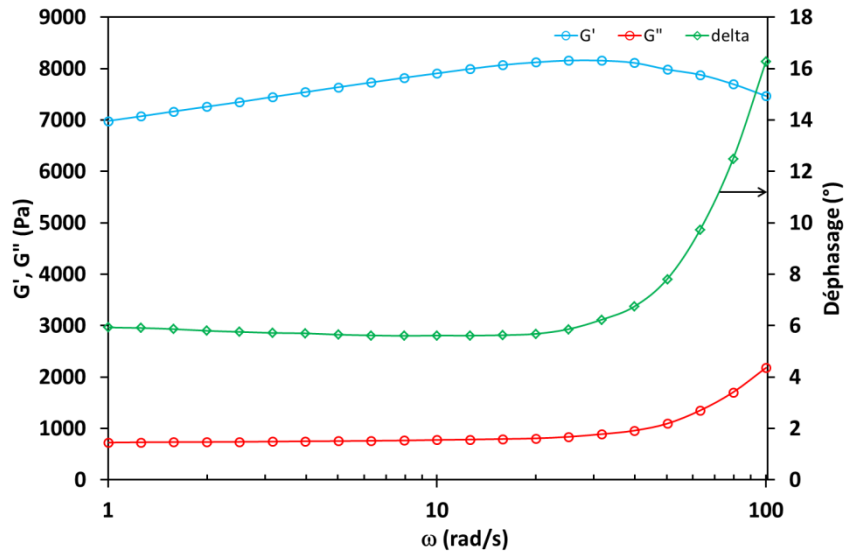


Figure 3-18 Evolution de G' , G'' et δ en fonction de la pulsation ω du cisaillement d'un coagulum frais de latex de NR. Mesures réalisées avec un rhéomètre ARES (TA Instruments) géométrie plan-plan, entrefer = 1,5mm.

L'observation de la figure 3-18 indique que le solide obtenu après coagulation du latex de NR avec du Mg^{2+} est viscoélastique mais avec une composante élastique largement majoritaire. En effet, G' est très largement supérieur à G'' sur toute la gamme de pulsation étudiée et la valeur de δ est très inférieure à 45° (maximum 17°).

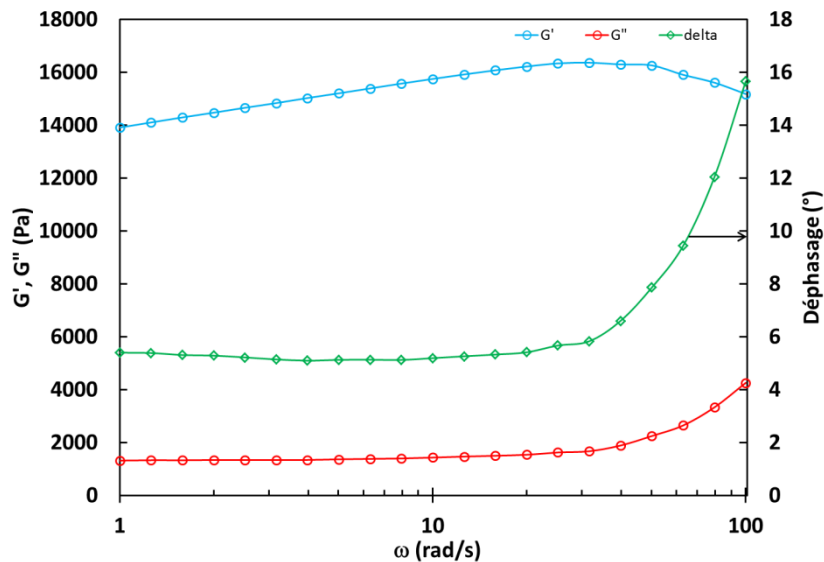


Figure 3-19 Evolution de G' , G'' et δ en fonction de la pulsation ω du cisaillement d'un coagulum frais de latex de NR. Mesures réalisées avec un rhéomètre ARES (TA Instruments) géométrie plan-plan, entrefer = 1mm.

La figure 3-19 a été obtenue en augmentant la compression du solide, en réglant l'écart entre les plans à 1mm. Nous pouvons voir que G' est multiplié par deux environ lorsque la

compression du solide augmente. Cette évolution semble indiquer une augmentation de la densité de liens. La compression du solide expulse l'eau qu'il contient ce qui permet aux particules de se rapprocher. La densité de particules augmente localement et donc le nombre de zones de contact aussi et par conséquent la densité de liens. La variation de G' entre les figures 3-18 et 3-19 reflète donc l'augmentation densité de liens entre les particules au sein du solide (Martinez-Pedrero, et al., 2012). Ensuite, nous pouvons voir que G'' augmente légèrement pour les valeurs de pulsation les plus élevées (60-100 rad/s) pour les figures 3-18 et 3-19. Cette augmentation indique un léger fluage qui pourrait être dû à la rupture des liens entre particules. Lorsque la pulsation augmente, la contrainte de cisaillement augmente ce qui peut entraîner la rupture des zones de contact.

Nous avons observé que la coagulation du latex de NR est irréversible. Le solide agrégé se situe donc dans un minimum primaire de potentiel. Ce sont les interactions attractives qui régissent la cohésion du réseau de particules. Nous avons suggéré que ces interactions sont dues aux segments de chaînes de polyisoprène proches de la surface des particules. Au contact, ces chaînes hydrophobes interagissent via des interactions attractives et maintiennent la structure du réseau de particules de NR (figure 3-20). Il s'agit d'interactions au contact, comme le solide n'est pas sec, les particules se touchent mais n'ont probablement pas coalescées.

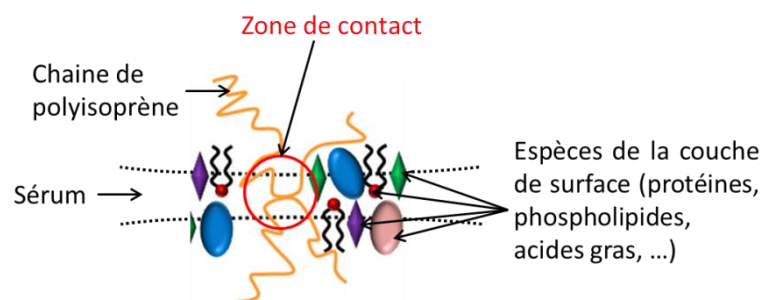


Figure 3-20 Schéma de la zone de contact entre des segments de polyisoprène proches de la surface des particules de NR

Les mesures rhéologiques que nous avons présentées permettent donc de sonder le lien entre les particules de NR au sein du coagulum, c'est-à-dire la force d'adhésion entre ses particules (Awaja, et al., 2009). Ces liens sont assurés par les interactions attractives entre les chaînes de caoutchouc proches de la surface des particules. Les valeurs atteintes par G' dans nos expériences ($\approx 10\text{kPa}$) sont largement inférieures au module élastique du caoutchouc sec non-vulcanisé ($\approx 300\text{kPa}$ (Rezende, et al., 2010), en considérant que $E(\omega=0)=3G'$). Cette observation confirme que le lien est plus faible dans le coagulum que dans un caoutchouc sec. Dans ce dernier, les chaînes enchevêtrées s'étirent les unes par rapport aux autres sous l'effet d'un cisaillement alors que dans le coagulum, c'est l'adhésion entre les segments de chaînes en surface qui assure l'élasticité du solide. Il apparaît alors que ce lien est plus faible que celui entre des chaînes de polymères entremêlées. Ce dernier point semble confirmé par

l'augmentation de G'' à pulsation élevée qui pourrait indiquer une rupture des liens sous l'effet d'une sollicitation trop importante.

Pour conclure, nous pensons que l'adhésion entre les particules est assurée par les segments polyisoprène proches de la surface des particules. La nature hydrophobe des chaînes de polyisoprène implique que les interactions attractives entre les chaînes ne peuvent se faire qu'au contact car les chaînes de caoutchouc ne sont pas solubles dans l'eau. Ces interactions d'adhésion entre les polymères sont plus faibles que les interactions liées à l'enchevêtrement des chaînes.

7. Conclusion : choix des critères d'étude

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la coagulation du latex de NR en présence de Mg^{2+} en regardant plusieurs aspects. Nous avons réalisé un diagramme de stabilité dans le plan $(\phi_{NR}, C(Mg^{2+})_{mélange})$ afin de déterminer les conditions de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} . A fraction massique en NR constante, la quantité de particules coagulées augmente lorsque la concentration en cations augmente jusqu'à atteindre la coagulation totale. Le solide formé est cohésif, élastique et irréversible. La limite de stabilité augmente lorsque la fraction massique en NR augmente, ce qui semble indiquer une consommation des cations dans le processus de coagulation.

Nous avons ensuite montré que la déstabilisation du latex de NR par les cations divalents ne peut pas être expliquée seulement par un phénomène d'écrantage électrostatique de type DLVO. En effet, nous avons mis en évidence que les limites de stabilité du latex de NR en présence de cations divalents et de cations monovalents ne se superposent pas en termes de force ionique. Cela confirme que la théorie DLVO n'est généralement pas applicable en présence de cations multivalents. Nous avons conclu cette partie en montrant que le phénomène de déstabilisation par des cations divalents n'est pas propre au latex de NR mais peut être observé avec un latex synthétique. De cette observation, nous avons déduit que la coagulation en présence de Mg^{2+} semble dépendre fortement de la composition de la surface des particules. Le latex de NR et le latex synthétique réactif ont en commun d'avoir tous les deux des savons d'acides gras à leur surface. Ces premiers résultats nous permettent de suggérer un mécanisme pour la coagulation du latex de NR en présence de Mg^{2+} qui consiste en l'écrantage des interactions répulsives par augmentation de la force ionique qui amène les particules au contact. Cet écrantage est couplé à un phénomène de pontage des groupements acides de surface par les cations divalents. Ces ponts ioniques permettraient ainsi d'assurer le contact des particules. Les segments de chaînes de polyisoprène proches de la surface des particules pourraient alors interagir et ainsi assurer la cohésion finale de l'agrégat ou du solide. Les cations divalents permettent ainsi d'abaisser la barrière d'énergie répulsive qui existe entre les particules de NR comme les forces hydrodynamiques permettent l'agrégation irréversible des particules de NR sous cisaillement.

Dans un second temps nous avons montré, grâce à des mesures d'absorbance, que la cinétique d'agrégation des particules de latex de NR n'était pas limitée par la diffusion des particules mais par un phénomène plus lent lié à l'efficacité des contacts entre les particules. Puis, à partir des données issues du suivi cinétique nous avons calculé la hauteur de la barrière d'énergie que le système doit franchir pour coaguler. Nous avons une barrière non nulle de 10kT. Cette valeur est inférieure aux valeurs généralement admises de 20-30kT ce qui explique que le latex soit instable.

Enfin, la caractérisation rhéologique du solide obtenu après coagulation indique qu'il est viscoélastique avec une composante élastique majoritaire. Les valeurs atteintes par G' semblent indiquer que ce sont les segments de chaînes de polyisoprène proches de la surface

qui interagissent lorsque les particules sont agrégées. Ces interactions sont à l'origine de l'adhésion des particules entre elles et donc de l'irréversibilité du phénomène.

Nous avons pu voir dans cette partie qu'il est possible de reproduire la déstabilisation irréversible du latex de NR avec un latex synthétique. Ces résultats ouvrent donc la voie à la possibilité de synthétiser des latex ayant des propriétés de déstabilisation contrôlée afin de fabriquer des matériaux composites par voie liquide.

Dans la suite, nous allons nous étudier l'importance de la surface des particules dans ce phénomène de coagulation. Pour cela nous allons étudier l'impact de la modification physico-chimique de cette surface avec des tensioactifs. Ensuite, nous avons vu dans le chapitre 2 que le latex de NR est un système polydisperse, nous allons donc procéder à un fractionnement en taille des particules afin de déterminer s'il y a une différence de surface entre les deux populations centrées autour de 200nm et 600nm de diamètre environ.

Bibliographie

- Awaja, F., et al. 2009. *Adhesion of polymers*. 2009, Progress in Polymer Science, Vol. 34, pp. 948-968.
- Baudry, J. 2014. Mesure du nombre de doublets en turbidimétrie. 2014. Communication personnelle.
- Ederth, T. et Claesson, P.M. 2000. *Forces between Carboxylic Acid Surfaces in Divalent Electrolyte Solutions*. 2000, Journal of Colloid and Interface Science , Vol. 229, pp. 123-128.
- Ehrl, L., et al. 2009. *Role of Counterion Association in Colloidal Stability*. 2009, Langmuir, Vol. 25, pp. 2696-2702.
- Evans, D.F. et Wennerström, H. 1999. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. s.l. : Wiley, 1999.
- Gisler, T., Ball, R. C. et Weitz, D. A. 1999. *Strain Hardening of Fractal Colloidal Gels*. Feb 1999, Phys. Rev. Lett., Vol. 82, pp. 1064-1067.
- Halary, J-L., Lauprêtre, F. et Monnerie, L. 2008. *Mécanique des matériaux polymères*. s.l. : Belin, 2008.
- Ikeda, S., Foegeding, E. A. et Hagiwara, T. 1999. *Rheological Study on the Fractal Nature of the Protein Gel Structure*. 1999, Langmuir, Vol. 15, pp. 8584-8589.
- Kallay, N., Pastuovic, M. et Matijevic, E. 1985. *Solubility and enthalpy of precipitation of magnesium, calcium, strontium, and barium dodecyl sulfates*. 1985, Journal of Colloid and Interface Science , Vol. 106, pp. 452-458.
- Krall, A. H. et Weitz, D. A. 1998. *Internal Dynamics and Elasticity of Fractal Colloidal Gels*. Jan 1998, Phys. Rev. Lett., Vol. 80, pp. 778-781.
- Lamb, D.J., et al. 2001. *Modification of Natural and Artificial Polymer Colloids by "Topology-Controlled" Emulsion Polymerization*. 2001, Biomacromolecules, Vol. 2, pp. 518-525. PMID: 11749215.
- Lide, D.R. 2001. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 82nd edition*. Boca Raton : CRC Press, 2001.
- Martinez-Pedrero, F., et al. 2012. *Making an elastomeric composite material via the heteroaggregation of a binary colloidal dispersion*. 2012, Soft Matter, Vol. 8, pp. 8752-8757.
- McLaughlin, S. G. A., Szabo, G. et Eisenman, G. 1971. *Divalent Ions and the Surface Potential of Charged Phospholipid Membranes*. 1971, The Journal of General Physiology, Vol. 58, pp. 667-687.
- Pantina, J. P. et Furst, E. M. 2006. *Colloidal Aggregate Micromechanics in the Presence of Divalent Ions*. 2006, Langmuir, Vol. 22, pp. 5282-5288.
- Pantina, J.P. et Furst, E.M. 2005. *Elasticity and Critical Bending Moment of Model Colloidal Aggregates*. Apr 2005, Phys. Rev. Lett., Vol. 94, p. 138301.
- Rezende, C.A., et al. 2010. *Natural rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties*. 16, 2010, Polymer , Vol. 51, pp. 3644-3652.

- Shaw, D.J. 1980.** *Introduction to colloid and surface chemistry*. third edition. s.l. : Butterworths, 1980.
- Shih, W-H, et al. 1990.** *Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels*. Oct 1990, Phys. Rev. A, Vol. 42, pp. 4772-4779.
- Singh, M., et al. 2014.** *Influence of hydrophobically modified inulin (INUTEC NRA) on the stability of vulcanized natural rubber latex*. 2014, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects , Vol. 451, pp. 90-100.
- Smoluchowski, M.V. 1916.** *Drei Vortrage uber Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen*. 1916, Zeitschrift fur Physik, Vol. 17, pp. 557-585.
- Spink, J.A. 1963.** *Ionization of monolayers of fatty acids from C14 to C18*. 1963, Journal of Colloid Science , Vol. 18, pp. 512-525.
- Wu, H. et Morbidelli, M. 2001.** *A Model Relating Structure of Colloidal Gels to Their Elastic Properties*. 2001, Langmuir, Vol. 17, pp. 1030-1036.

Annexe C Calculs

C.1. Calcul des fractions massique, volumique et de la densité du latex de NR

La fraction massique des latex de NR dilué est calculée selon la formule suivante :

$$\phi_{NR \text{ dilué}} = \frac{\phi_{NR \text{ cc}} \times m_{\text{latex cc}}}{m_{\text{tot}}} \quad (\text{C-1})$$

$\phi_{NR \text{ cc}}$ représente la fraction massique du latex de NR concentré, $m_{\text{latex cc}}$ correspond à la masse de latex de NR concentré et m_{tot} est la masse totale.

La fraction volumique du latex de NR peut être obtenue à partir de la fraction massique grâce à la formule ci-dessous :

$$\phi_{NR \text{ vol}} = \frac{\phi_{NR \text{ m}} \times d_{\text{latex}}}{d_{NR}} \quad (\text{C-2})$$

Dans cette formule, $\phi_{NR \text{ vol}}$ correspond à la fraction volumique en NR, $\phi_{NR \text{ m}}$ à la fraction massique. d_{latex} est la densité du latex et d_{NR} celle du caoutchouc (0,92).

La densité du latex de NR peut-être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$d_{\text{latex}} = \frac{d_{\text{phase continue}} \times d_{NR}}{(\phi_{\text{phase continue}} d_{NR}) + (\phi_{NR} d_{\text{phase continue}})} \quad (\text{C-3})$$

$d_{\text{phase continue}}$ correspond à la densité de la phase continue, d_{NR} donne la densité du NR (0,92) et ϕ renvoie à la fraction massique de chaque constituant. Pour les latex de NR dilués, la densité de la phase continue est prise égale à 1. Il y a au maximum un écart de 5% avec la densité du sérum du latex de NR HA qui est égale environ à 0,95-0,97 en utilisant la formule C-3.

Ces formules sont transposables au cas des latex synthétiques pour lesquelles la densité du polymère est égale à 0,94.

C.2. Calcul de la concentration en cation Mg^{2+} dans le mélange latex de NR-solution de sulfate de magnésium

La concentration en cation magnésium est calculée dans le volume total de phase aqueuse du mélange de latex et de solution de sulfate de magnésium.

$$C(Mg^{2+})_{mélange} = \frac{C(Mg^{2+})_{solution} \times V_{solution}}{V_{solution} + V(eau)_{latex}} \quad (C-4)$$

Dans cette formule, $C(Mg^{2+})_{solution}$ correspond à la concentration en cation de la solution de sulfate de magnésium, $V_{solution}$ donne le volume de solution ajoutée. Généralement la quantité de solution ajoutée est pesée et cette masse est convertie en volume en prenant comme valeur de la densité pour les solutions de sulfate de magnésium $d=1$. En effet, la concentration maximum utilisée dans les expériences est de 0,1M et la densité d'une solution de $MgSO_4$ 0,169M est de 1,0186 à 20°C, ce qui donne un écart maximum de 2% par rapport à la densité de l'eau à 20°C ($d_{eau}=0,9982$) (Lide, 2001).

Le terme $V(eau)_{latex}$ représente le volume de phase aqueuse dans le volume total de latex ajouté. En considérant que $V(eau)_{latex} = V_{latex} - V_{NR}$, $V(eau)_{latex}$ est calculé grâce à la formule suivante :

$$V(eau)_{latex} = m_{latex} \left(\frac{1}{d_{latex}} - \frac{\phi_{NR} m}{d_{NR}} \right) \quad (C-5)$$

Les grandeurs présentées dans cette annexe sont calculées à l'aide de ces formules dans les expériences présentées dans ce travail. Ces formules sont transposées aux expériences utilisant les latex synthétiques ainsi qu'à celles utilisant d'autres cations.

Chapitre 4 Etude du rôle de la surface des particules de NR dans stabilité colloïdale

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la surface des particules de NR occupe un rôle important dans le maintien de la stabilité du latex naturel ainsi que dans le mécanisme de coagulation. Les cations divalents, en interagissant fortement avec la surface des particules, provoquent une déstabilisation importante et non contrôlée du latex de NR. Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à la modification de la surface des particules de NR afin de déterminer s'il est possible de modifier ce phénomène de coagulation. Pour cela, nous avons utilisé des tensioactifs afin de sonder la surface complexe des particules et aussi afin d'étudier l'impact de cette modification sur le phénomène de déstabilisation par les cations divalents. Pour compléter cette partie nous avons étudié l'impact d'un excès de tensioactif sur la stabilité du latex de NR. L'objectif sous-jacent de ces expériences est d'envisager un contrôle de la coagulation du latex. Enfin, le latex étant un système naturellement polydisperse, nous nous sommes demandé si la surface des particules de NR est différente selon leur taille. Les résultats que nous allons présenter ont été obtenus pour une fraction massique en NR constante pour chaque expérience.

1. Phénomène d'adsorption d'un tensioactif sur une particule colloïdale

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les tensioactifs sont des espèces chimiques capables de s'adsorber aux interfaces. Cette propriété particulière implique que le tensioactif va jouer un rôle dans les interactions qui mettent en jeu cette interface. En se basant sur ce principe, nous allons étudier l'impact de l'ajout d'un tensioactif sur la stabilité du latex de NR. Nous allons regarder l'influence de la nature du tensioactif (anionique, cationique, non ionique) mais aussi dans certains cas nous allons regarder l'impact de la quantité de tensioactif ajouté.

1.1. Mécanismes d'adsorption d'un tensioactif à une interface solide/liquide

Nous nous intéressons ici à l'adsorption de molécules amphiphiles à la surface des particules de NR en solution, nous présentons donc les principes généraux qui régissent l'adsorption de ces molécules à une interface solide/liquide. Rappelons que la surface des particules de NR est majoritairement hydrophile du fait de la présence de groupements ioniques et possède un caractère amphotère. Il y a cependant des zones probablement plus hydrophobes car les molécules de surfaces sont constituées de longues chaînes carbonées (phospholipides, protéines et acides gras).

L'adsorption d'un tensioactif est gouvernée par de nombreux paramètres : caractéristiques intrinsèques de la molécule, caractéristiques environnementales (température, pH, polarité

du solvant) et caractéristiques de la surface solide (polarité, densité de charge, homogénéité, ...). Le phénomène d'adsorption peut être le résultat de différents mécanismes qui impliquent généralement les molécules de tensioactifs seules plutôt que des micelles (Griffith, et al., 1967). Six grands mécanismes pouvant être à l'origine de l'adsorption de tensioactif sont décrits dans la littérature (Rosen, et al., 2012) :

- L'échange d'ions. Les contre-ions adsorbés à la surface sont remplacés par des molécules amphiphiles de même charge contenues dans la solution.
- L'association d'ions. Adsorption d'amphiphiles sur les sites de surface de charge opposée non occupés par un contre-ion.
- Les interactions acide-base. Adsorption par formation d'une liaison hydrogène entre un groupement de surface et un groupement de l'amphiphile.
- Les interactions attractives de Van der Waals. Adsorption due aux forces de Van der Waals entre la surface et l'amphiphile. Ce type d'adsorption est d'autant plus important que la masse molaire du tensioactif est élevée. Il peut aussi être impliqué de façon complémentaire dans les autres mécanismes présentés dans cette liste.
- Les liaisons hydrophobes. L'adsorption a lieu grâce à l'action combinée des interactions attractives entre les groupements hydrophobes des molécules de tensioactifs et leur aptitude à fuir la solution polaire environnante. Il se forme alors des agrégats de tensioactifs à la surface des particules. Ces agrégats sont appelés hémimicelles.
- L'interaction attractive entre une surface positive et une molécule aromatique riches en électrons π .

En s'appuyant sur ces mécanismes, nous allons étudier comment un tensioactif modifie la surface des particules de NR ainsi que la stabilité colloïdale du latex.

1.2. Action d'un tensioactif sur une membrane naturelle

Dans le cadre de notre étude, la membrane naturelle qui nous intéresse est celle qui assure la dispersion des particules de NR. Cette membrane est constituée essentiellement de protéines, de phospholipides et de savons d'acides gras dans le cas du latex de NR HA.

De nombreux articles et revues abordent l'influence d'un tensioactif sur de telles membranes biologiques (Jones, 1992; Kragh-Hansen, et al., 1998; Le Maire, et al., 2000; Lichtenberg, et al., 2013; Otzen, 2011). Il peut s'agir de membranes cellulaires, de liposomes ou d'autres vésicules, ou encore de systèmes spécifiques constitués de ces molécules. Suite à ces travaux, de nombreux mécanismes concernant l'action des tensioactifs ont été proposés, qu'il s'agisse de l'action d'un tensioactif sur une protéine ou sur un lipide, pour expliquer l'effet de l'augmentation de la concentration en tensioactif (voir par exemple (Kragh-Hansen, et al., 1993) ou (Otzen, et al., 2009)). Cependant, le mécanisme de base est approximativement le même : Dans la première étape, les molécules de tensioactif s'intercalent dans la membrane. Ensuite lorsque la concentration en tensioactif augmente, la membrane devient saturée. Elle finit par se rompre à certains endroits. Et finalement il y a formation de micelles mixtes

contenant des molécules de tensioactifs et des molécules de la membrane. Certains auteurs insistent aussi sur l'importance du rôle des micelles qui peuvent elles aussi jouer un rôle dans le mécanisme de solubilisation des membranes. En conclusion, les tensioactifs ont tendance à simplement s'adsorber au sein des membranes biologiques s'ils sont présents en faible quantité. Mais si leur concentration augmente, ils peuvent solubiliser la membrane.

1.3. Tensioactifs utilisés

Les tensioactifs utilisés dans les expériences présentées dans la suite sont regroupés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 Caractéristiques des tensioactifs utilisés

Nom commercial	Nomenclature	Masse molaire moyenne (g/mol)	HLB	CMC à 25°C
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	288,38	40	8mM dans l'eau (Cifuentes, et al., 1997)
Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Br})$	364,45	10	0,93mM dans l'eau (Cifuentes, et al., 1997)
Pluronic F127 (PF127)	$(\text{PEO})_x-(\text{PPO})_y-(\text{PEO})_x$ $97 \leq x \leq 106$ $65 \leq y \leq 70$	12600	18-23	≈0,5mM dans le tampon ammoniacal

Nous avons utilisé un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS), un cationique, le cetyltriméthylammonium (CTAB) et un non ionique, le Pluronic F127 (PF127). Ces trois tensioactifs sont fournis par Sigma-Aldrich.

2. Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la charge des particules de NR

2.1. Effet de la nature du tensioactif

2.1.1. Protocole

La première expérience consiste à ajouter directement le tensioactif (TA) dans le latex de NR afin d'étudier l'impact sur la surface des particules et particulièrement la charge de la couche de surface.

- Latex de NR 10% en masse

Le latex de NR HA est dilué dans de l'eau ultra pure afin d'obtenir un latex de NR à 10% en masse (pH=10,01).

- Ajout de tensioactif

Le tensioactif est ajouté directement au latex sous forme solide. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant une nuit à température ambiante. Les données expérimentales pour chaque mélange sont présentées dans le Tableau 4-2. L'ajout de tensioactif dans les conditions de l'expérience ne modifie pas l'état de dispersion des particules d'après les observations réalisées au microscope après une nuit sous agitation. Il aurait peut-être été plus aisé de travailler avec une fraction en NR plus faible.

Tableau 4-2 Données expérimentales des mélanges de latex de NR 10% en masse avec différents tensioactifs

Tensioactif	ϕ_{NR} (% en masse)	ϕ_{TA} (% en masse)	$C(TA)_{phase\ aqueuse}$ (mol/L)	pH
SDS	9,85	1,51	0,059	10,33
CTAB	9,85	1,52	0,047	10,03
PF127	9,85	1,51	0,0014	10,05

- Electrophorèse

Les mesures de mobilité électrophorétique des particules des différents mélanges sont réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre 2, la durée d'équilibration de la température dans l'appareil est de cinq minutes.

Chaque mélange, ainsi que le latex de NR initial à 10% en masse, est dilué par un facteur 10^4 en volume dans une solution de KNO_3 5mM. L'électrolyte de mesure est obtenu par dissolution de KNO_3 dans l'eau ultra-pure. Le pH des dilutions est ajusté avec une solution de KOH et une solution de HNO_3 . La mobilité des particules est mesurée en fonction du pH pour chaque mélange. Nous signalons ici que la dilution pour les mesures a été faite avec une solution de KNO_3 seule. Ces dilutions auraient pu être faites avec des solutions de KNO_3 contenant les tensioactifs utilisés afin de limiter l'effet de la dilution sur d'éventuels phénomènes de désorption.

2.1.2. Résultats et discussion

L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en présence de différents tensioactifs est présentée figure 4-1.

D'une façon générale, tous les tensioactifs testés ont un impact sur la charge des particules de NR. L'ajout d'un tensioactif anionique (SDS) augmente la mobilité en valeur absolue. L'ajout d'un tensioactif non-ionique diminue la mobilité des particules. L'ajout d'un tensioactif cationique (CTAB) a tendance à changer le signe de la mobilité.

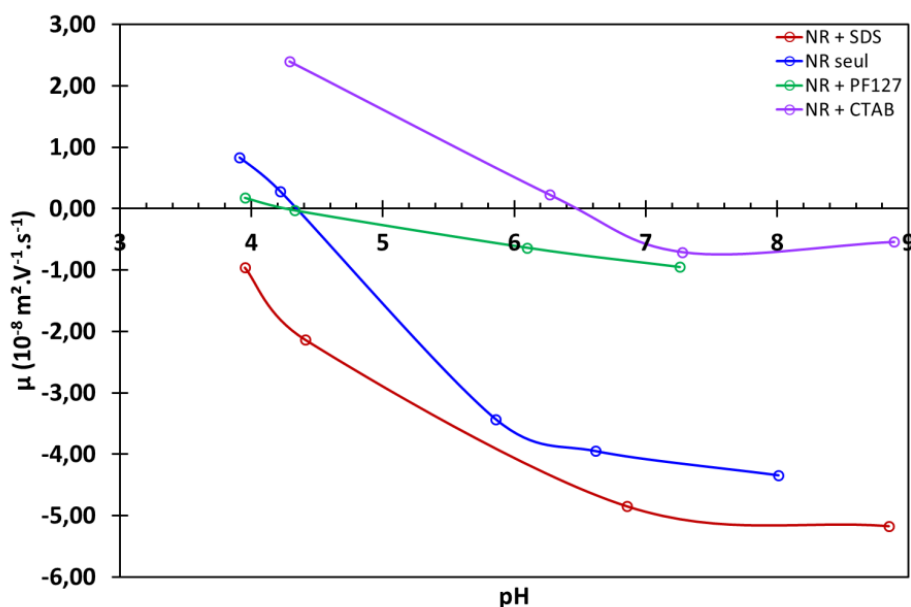


Figure 4-1 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH pour différents tensioactifs. La ligne continue sert de guide visuel. $[\text{KNO}_3]=5\text{mM}$. Appareil de mesure : Zetasizer Nano ZS, Malvern instruments.

Tout d'abord intéressons-nous à l'action du CTAB, tensioactif cationique. La présence de ce tensioactif entraîne quasiment l'annulation de la mobilité électrophorétique des particules de NR lorsque le pH est compris entre 6,4 et 9. Puis la mobilité devient positive en dessous de pH 6,4. Nous observons aussi un décalage de point de mobilité nulle vers un pH plus élevé. La première observation va dans le sens d'une adsorption du CTAB à la surface des particules de NR par un mécanisme d'association ionique. Les molécules de CTAB chargées positivement interagissent avec les groupes négatifs à la surface des particules de NR. Les deux observations suivantes semblent indiquer que les molécules de CTAB interagissent via leur chaîne carbonée apolaire avec la surface des particules. En effet, le décalage du pH de mobilité nulle vers une valeur plus élevée ainsi que l'inversion de charge de la membrane entourant les particules pourrait indiquer une augmentation de la charge positive. Connor et Ottewill ont étudié l'adsorption du CTAB sur des particules de polystyrène chargées négativement et ont montré que le CTAB s'adsorbe via des interactions hydrophobes entre la chaîne carbonée et les domaines hydrophobes de la surface mais aussi par interaction électrostatique entre l'ammonium et les groupes carboxyliques de surface (Connor, et al., 1971). D'un autre côté, il est aussi possible d'envisager que la neutralisation des groupes négatifs par les molécules de CTAB laisse les groupes positifs de la surface comme seuls porteurs de charge. Ces groupements amines des protéines de surface du NR ont un pKa élevé et sont chargés positivement tant que le pH est inférieur à leur pKa. Cela pourrait donc aussi expliquer la modification de la charge.

Considérons ensuite l'action du tensioactif non ionique. Nous pouvons voir que la mobilité électrophorétique des particules diminue. Cependant, cette diminution de mobilité se fait sans variation du point de mobilité nulle. Pour comprendre le phénomène à l'origine de cette diminution, nous devons reprendre les principes de la théorie sur l'électrophorèse des particules molles d'Ohshima. La présence d'un polymère adsorbé sur une surface solide a une influence sur le flux électroosmotique. Ainsi dans le cas d'un polymère neutre adsorbé sur une surface chargée, la mobilité électrophorétique de la particule est fonction de la perméabilité hydrodynamique (λ_0) de la couche de polymère. En effet, c'est la longueur de pénétration du flux électroosmotique dans la couche qui va conditionner la contribution des charges de surface ainsi que l'intensité du frottement visqueux exercé par les chaînes de polymère sur le flux électroosmotique. La présence d'une couche de polymère neutre peu perméable à la surface d'une particule chargée entraîne la diminution de sa mobilité électrophorétique du fait de la diminution de la contribution des charges de la particule et de l'augmentation du frottement visqueux dû aux chaînes de polymère. Autrement dit, l'ajout d'une couche de polymère neutre entraîne un déplacement du plan de glissement (Ohshima, et al., 1992). Dans notre cas, le PF127 semble s'adsorber et former une couche à l'origine d'une forte diminution de la mobilité électrophorétique des particules de NR. L'adsorption des tensioactifs de la famille des tensioactifs triblocs PEO-PPO-PEO est un phénomène largement étudié, notamment l'adsorption sur des particules de latex synthétique. Kayes et Rawlins ont mis en évidence la diminution de la mobilité électrophorétique de particules de polystyrène, chargées négativement, suite à l'adsorption de tensioactifs de la famille des

Plurionics (Kayes, et al., 1979). Enfin, Singh et al. ont étudié l'action d'un tensioactif non ionique polymère, un polyfructose greffé avec des chaînes alkyl, sur la stabilité d'un latex de NR prévulcanisé. Ils ont observé un phénomène similaire : l'ajout de ce tensioactif de masse molaire élevée (5000g/mol) diminue de manière significative la mobilité électrophorétique des particules (Singh, et al., 2014).

Enfin, en ce qui concerne l'influence du SDS chargé négativement, nous pouvons voir que la mobilité des particules augmente en valeur absolue (devient plus négative) et que le point de mobilité nulle sera probablement décalé vers un pH plus acide. Ces observations indiquent que le SDS s'adsorbe à la surface des particules de NR. De même que pour le CTAB, cette adsorption peut être le fruit de deux phénomènes. L'association des groupements sulfates négatifs avec les amines protonées des protéines de surface. Mais aussi les interactions hydrophobes entre la chaîne carbonée du SDS et les zones hydrophobes des protéines ou les chaînes carbonées des savons d'acides gras ou des phospholipides. Brown et Zhao ont notamment suggéré que le SDS s'adsorbe via sa chaîne carbonée sur les domaines hydrophobes des particules de polystyrène chargées négativement (Brown, et al., 1993). Le décalage du point de mobilité nulle peut avoir deux origines. La neutralisation des groupements amines laisse les groupements phosphates et acides comme seule source de charges de surface. Les pKa des groupes phosphates des principaux phospholipides de la surface des particules de NR sont très faibles, 0,5 et 0,8 pour la phosphatidylethanolamine et la phosphatidylcholine (Moncelli, et al., 1994), la neutralisation de la surface se fait donc à un pH plus acide. Ou bien l'adsorption du SDS via des interactions hydrophobes entraîne une augmentation de la charge négative. La terminaison sulfate du tensioactif fait que le pKa de la chaîne dodécylsulfate est faible.

La figure 4-1 confirme la complexité de la membrane entourant les particules de NR puisque tous les tensioactifs utilisés se sont adsorbés à la surface des particules, malgré leur différence de charge et de structure. Ce phénomène d'adsorption a d'ailleurs modifié la charge de surface des particules de NR et par conséquent sa composition. Nous ne pouvons cependant pas déterminer à l'aide de ces expériences, le mode exacte d'adsorption de ces molécules.

2.2. Irréversibilité de l'adsorption du PF127

Nous allons montrer l'irréversibilité de l'adsorption du PF127 par dialyse du latex de NR. L'objectif est ici de mettre en évidence le mode d'adsorption particulier des tensioactifs polymères. En effet, les polymères ont souvent tendance à s'adsorber en formant des boucles et des trains. C'est-à-dire que les chaînes s'ancrent en plusieurs endroits (trains) et ces zones d'ancrage sont séparées par des sections de chaînes non fixées (boucles). Les extrémités des chaînes pendantes sont appelées queues (figure 4-2).

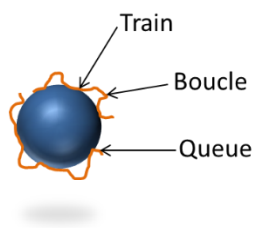


Figure 4-2 Schéma d'adsorption d'un tensioactif polymère sur une particule

2.2.1. Protocole

- Latex de NR 10 % en masse

Du latex de NR à 10% en masse est préparé par dilution de latex de NR HA concentré dans du tampon métaborate 10mM. Le pH du latex est de 10,1. Le tampon métaborate est obtenu par dissolution de métaborate de sodium tétrahydraté ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau ultra-pure.

- Ajout de PF127

Le PF127 est ajouté directement dans le latex de NR 10% en masse. Le mélange est laissé une nuit sous agitation magnétique à température ambiante. La fraction massique finale en NR est de 9,9% et celle en PF127 de 1%.

- Dialyse du mélange

Un petit volume du mélange précédent est dialysé contre du tampon métaborate 10mM pendant 24h à température ambiante. Le latex traité avec le PF127 est dialysé dans un tube Float-A-Lyzer G2 (Spectrum labs) équipée d'une membrane en ester de cellulose de longueur de coupure 100kDa. Le tampon du bain est changé trois fois.

- Electrophorèse

La mobilité électrophorétique des particules de NR en présence de PF127 en fonction du pH est mesurée avant et après dialyse, selon le protocole détaillé dans le chapitre 2. L'électrolyte de mesure est une solution de KNO_3 10mM obtenue par dissolution de KNO_3 dans l'eau ultra-pure. Le pH est ajusté avant chaque mesure à l'aide de solutions de KOH ou HNO_3 .

2.2.2. Résultats

L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules en fonction du pH avant et après dialyse du latex de NR contenant du PF127 est comparée à celle des particules de NR seules dans la figure 4-3.

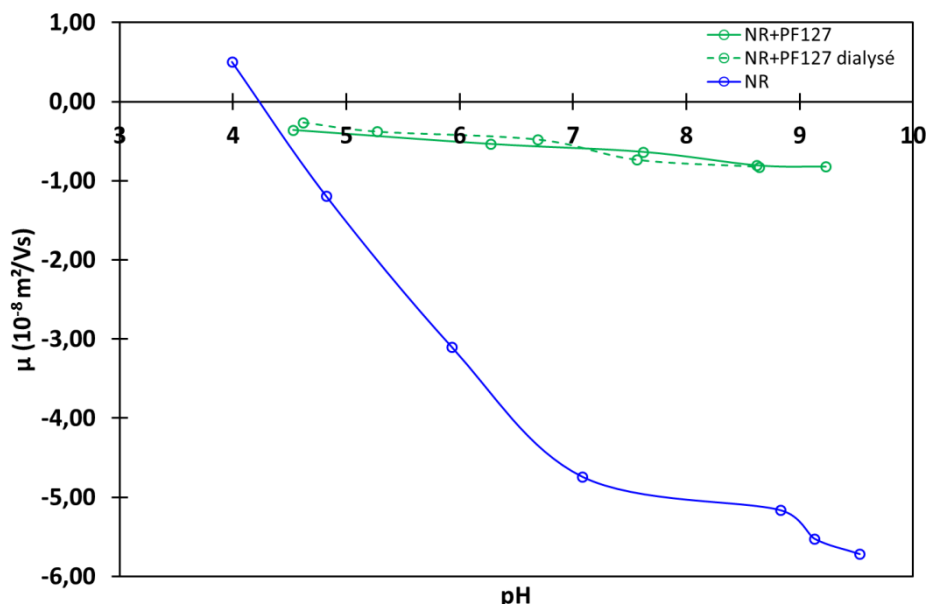


Figure 4-3 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH en présence de PF127 avant et après dialyse et comparé à la mobilité des particules de NR seules. La courbe bleue est celle présentée dans le chapitre 2. Electrolyte : $[KNO_3]=10\text{mM}$ Appareil de mesure : Zetasizer Nano ZS, Malvern instruments. Les lignes entre les points servent de guide.

La dialyse n'a pas permis de désorber le PF127 de la surface des particules de NR car les courbes de mobilité en fonction du pH avant et après dialyse se superposent. De plus, la mobilité électrophorétique des particules est très faible par rapport à celle des particules non traitées avec le PF127. Cette tendance est la même que celle observée dans la figure 4-1 et est due à l'adsorption du PF127. Cependant, ces mesures ne nous indiquent pas si des espèces appartenant à la couche de surface des particules de NR se sont désorbées pendant la dialyse. L'irréversibilité de l'adsorption du PF127 s'explique par son mode d'adsorption en plusieurs points. Les travaux sur l'adsorption des tensioactifs de la famille des Pluronic sur des particules de polystyrène suggèrent un mode d'adsorption en train et boucles pour le bloc PPO et en boucle et queues pour les blocs PEO. La fixation se fait via les interactions hydrophobes entre le bloc PPO et la surface des particules de polystyrène. Alors que les chaînes PEO ont tendance à s'étendre dans la solution. L'adsorption de Pluronic sur des particules de silice précipitée hydrophile se fait par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les chaînes PEO et les groupements silanols de la silice (Killmann, et al., 1988). En s'appuyant sur les travaux de Killmann et al. et sur la nature complexe de la surface des particules de NR, nous pouvons supposer que l'adsorption du PF127 se fait via un mécanisme

intermédiaire entre les deux présentés ci-dessus. Ce mécanisme pourrait impliquer des interactions hydrophobes entre la surface et les chaînes PPO et des interactions hydrogènes avec les blocs PEO. Ainsi, les molécules de PF127, fixées en plusieurs points se désorberaient difficilement de la surface. Enfin, nous pouvons préciser que l'irréversibilité de l'adsorption du PF127 n'est pas seulement observée sur des surfaces solides mais aussi à l'interface eau/air. En effet, les travaux de Svitova et al. montrent que les tensioactifs de la famille des Pluronic ne se désorbent pas ou peu de l'interface eau/air, même après plusieurs rinçages qui éliminent les molécules en solution. Ils observent que la désorption est partielle pour des Pluronic de petite masse molaire et qu'elle tend à devenir nulle pour des Pluronic de masse molaire élevée (14kDa). Cette valeur est proche de celle du PF127 (12,6kDa). Ils suggèrent que cette irréversibilité est due aux contacts ou à l'enchevêtrement des blocs PPO adsorbés (Svitova, et al., 2003). Ainsi, l'irréversibilité de l'adsorption du PF127 serait due à la multiplicité des liens entre les molécules et la surface.

Nous n'avons présenté dans ce paragraphe que le cas de la désorption du PF127. L'étude de la désorption des autres tensioactifs (SDS et CTAB) plus petits et ioniques pourraient impliquer des mécanismes de solubilisation de la couche de surface qui mériteraient d'être abordés plus précisément et qui n'ont pas été étudiés de façon approfondie dans ces travaux. Cependant, nous suggérons que le marquage de la surface des particules de NR pourrait être une piste d'étude. En marquant les espèces de surface avec une fluorophore et en suivant l'évolution de l'intensité de fluorescence lors des expériences de désorption des tensioactifs, il deviendrait envisageable de quantifier l'impact des tensioactifs sur la composition de la couche de surface des particules de NR.

2.3. Conclusion sur l'influence d'un tensioactif sur la charge et la composition de la surface des particules de NR

Nous avons vu que les trois catégories de tensioactifs testées modifient la surface des particules de NR et notamment sa charge. Cette adsorption est observée quelle que soit la charge du tensioactif et peut se faire suivant différents mécanismes. Il est aussi possible d'envisager que plusieurs de ces mécanismes ont lieu. Par exemple, afin de déterminer le mode d'adsorption du SDS, il faudrait déterminer exactement la quantité maximum de tensioactif qui peut s'adsorber sur une particule et connaître la quantité de groupements amines présents à la surface afin d'évaluer s'il y a une corrélation entre les deux grandeurs.

Nous avons aussi vu que le PF127 ne se désorbe pas de la surface des particules de NR lorsque le latex est dialysé. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un mode d'adsorption du PF127 qui se fait en plusieurs points. L'énergie nécessaire à la rupture de tous ces liens étant très importante, la désorption est difficile.

Ces mesures illustrent la nature amphotère et complexe de la surface des particules de NR qui est liée à sa composition, car il y coexistence de charges positives et négatives sur une gamme de pH donnée et aussi probablement de zones hydrophobes.

3. Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la coagulation en présence de Mg^{2+}

Nous venons de voir que l'ajout d'un tensioactif modifie les caractéristiques de surface des particules de NR et notamment la charge. Cela nous amène donc à nous demander si l'ajout d'un tensioactif peut modifier le phénomène de coagulation du latex de NR en présence de cations divalents. Afin de répondre à cette question, nous allons comparer l'action des trois tensioactifs précédents sur la coagulation du latex de NR.

3.1. Effet d'un tensioactif non ionique

Nous nous attachons dans ce paragraphe à décrire l'effet de l'adsorption du PF127, non ionique, sur la coagulation du latex de NR avec des cations divalents au moyen d'un diagramme de stabilité dans le plan $(\phi_{\text{PF127}}, C(\text{Mg}^{2+})_{\text{mélange}})$ à fraction massique en NR constante.

3.1.1. Réalisation d'un diagramme de stabilité : protocole

- Latex de NR 10% à en masse

Du latex de NR à 10% en masse est préparé par dilution de latex de NR concentré dans du tampon ammoniacal ($\text{pH}=10,2$, $[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$).

- Ajout de PF127

Sept mélanges de latex de NR 10% en masse avec du PF127 sont préparés par dissolution du PF127 dans le latex de NR. Après ajout, les mélanges sont placés une nuit sous agitation magnétique à température ambiante. Laissés au repos le mélange le plus concentré en PF127 a crémé par déplétion. Ce mélange ne sera pas inclus dans les résultats pour éviter toute ambiguïté avec les agrégats observés au microscope.

- Réactivité avec Mg^{2+}

Cinq solutions de sulfate de magnésium (MgSO_4) sont préparées par dilution d'une solution mère à 50mM dans l'eau ultra-pure. La solution mère de MgSO_4 à 50mM ainsi qu'une solution à 0,1M sont préparées par dissolution du MgSO_4 dans l'eau ultra-pure.

Chaque mélange de latex de NR avec du PF127 est mélangé avec une solution de Mg^{2+} . Le mélange est homogénéisé manuellement puis laissé une nuit au repos. Les échantillons sont ensuite observés à l'œil nu et au microscope optique afin de d'évaluer leur état d'agrégation.

3.1.2. Diagramme

Le diagramme de stabilité présenté dans la figure 4-4 montre que la coagulation du latex de NR par les cations Mg^{2+} est fortement influencée par la présence de PF127. L'ajout de ce tensioactif non ionique de masse moléculaire élevée, provoque un décalage de la concentration de coagulation du latex de NR par Mg^{2+} vers des valeurs plus importante de Mg^{2+} . Ce phénomène est observé pour des valeurs faibles de PF127, autour de 0,3% en masse. De plus, dans le cas des échantillons de latex de NR, obtenus par fractionnement en présence de PF127, la coagulation par Mg^{2+} est totalement inhibée. Nous observons le même résultat dans le cas du latex mélangé avec du PF127 pour lequel des agrégats de déplétion sont observés.

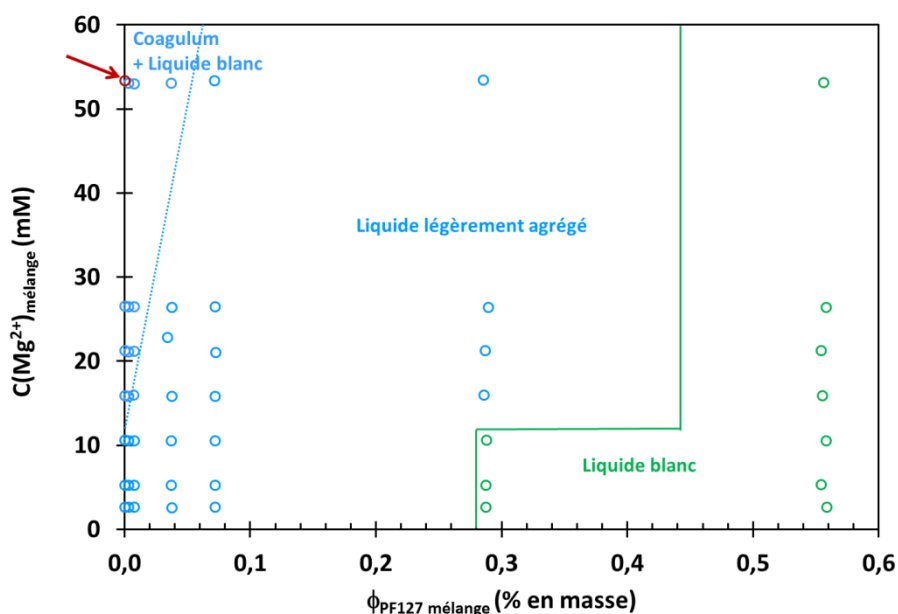


Figure 4-4 Diagramme de stabilité du latex de NR selon la fraction massique en PF127 et la concentration en Mg^{2+} , $\phi_{NR}=5\%$ en masse. La limite pointillée sépare la zone où le latex est déstabilisé sous forme de petits agrégats de la zone où un solide se forme par agrégation des particules. La flèche rouge à $\phi_{PF127}=0\%$ correspond à un mélange totalement coagulé.

Ces observations semblent montrer que l'adsorption du PF127 à la surface des particules de NR empêche la coagulation des particules en présence de Mg^{2+} . Le tensioactif utilisé étant un polymère soluble dans l'eau grâce à ses deux longues chaînes de poly(oxyde d'éthylène), nous pouvons suggérer un mécanisme de stabilisation du latex de NR par répulsion stérique (cf. figure 1-17-b)) comme l'ont suggéré très récemment Singh et al. Dans le cas de leur étude, ils

ont montré que l'ajout d'un tensioactif polymère non ionique empêche la coagulation de latex de NR prévulcanisé par des cations calcium (Singh, et al., 2014). De plus, Mathai et Ottewill ont montré que l'ajout de tensioactifs non ioniques, de la famille des alkyléthers polyéthoxylés, sur des particules d'iodure d'argent négatives diminue l'action de cations lanthane ou baryum et augmente la concentration nécessaire à la floculation des particules. Une diminution de la mobilité des particules d'iodure d'argent est aussi observée en présence de tensioactif (Mathai, et al., 1966). En s'appuyant sur ces études et sur nos observations, nous pouvons suggérer un mécanisme d'action du PF127 sur le phénomène de coagulation du latex de NR par des cations Mg^{2+} . En s'adsorbant à la surface des particules de NR, les chaînes de PF127 empêchent le contact entre les particules de NR via un mécanisme de répulsion stérique. Les chaînes de poly(oxyde d'éthylène) étant en bon solvant dans la phase continue, elles vont avoir tendance à s'étendre dans la solution (Li, et al., 1994). Si deux particules de NR se rapprochent, l'augmentation locale de la concentration en chaînes de polymère sera défavorable d'un point de vue entropique, ce qui entraînera une répulsion.

3.2. Comparaison de l'effet d'un tensioactif non-ionique, anionique et cationique sur la stabilité du latex de NR

Nous avons vu que les tensioactifs testés dans le paragraphe 2 de ce chapitre s'adsorbent tous à la surface des particules de NR quelle que soit leur charge. Nous allons donc présenté dans ce paragraphe l'impact de ce phénomène sur la stabilité du latex en comparaison avec les résultats obtenus précédemment avec le PF127.

3.2.1. Protocole

Nous reprenons les mélanges de latex de NR 10% en masse et de tensioactifs utilisés dans le paragraphe 2.1.

Une solution mère de sulfate de magnésium à 0,1M est préparée par dissolution de $MgSO_4$ dans l'eau ultra-pure. Quatre solutions filles sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure.

Chaque latex mélangé avec un tensioactif ainsi que le latex de NR 10% en masse est mélangé avec les solutions de sulfate de magnésium, selon le protocole de réalisation du diagramme de stabilité décrit dans le chapitre 2.

3.2.2. Résultats et observations

La figure 4-5 illustre l'influence des tensioactifs sur la stabilité du latex de NR en présence de cations Mg^{2+} par rapport au latex initial. La fraction massique en NR dans les mélanges est de 5% et celle en tensioactif de 0,75%

Comme le PF127, le SDS et le CTAB ont une action inhibitrice sur la coagulation du latex de NR par les cations divalents. En effet, dans la gamme de concentration en Mg^{2+} testée, le latex de NR initial est instable, alors qu'en présence de PF127 il est stable. Lorsque du CTAB est présent, la coagulation macroscopique est inhibée, mais nous observons des agrégats microscopiques lorsque la concentration en Mg^{2+} est suffisante. Le SDS inhibe aussi la coagulation mais de façon moins efficace que le PF127 ou que le CTAB. Le latex s'agrège légèrement au-delà de 10mM et forme de petits agrégats mais aucune coagulation totale conduisant à la formation d'un solide n'est observée dans la gamme de concentration en cations étudiée. Ces observations confirment l'adsorption du SDS et du CTAB d'une part et le rôle prépondérant de la surface des particules de NR dans le processus de coagulation d'autre part.

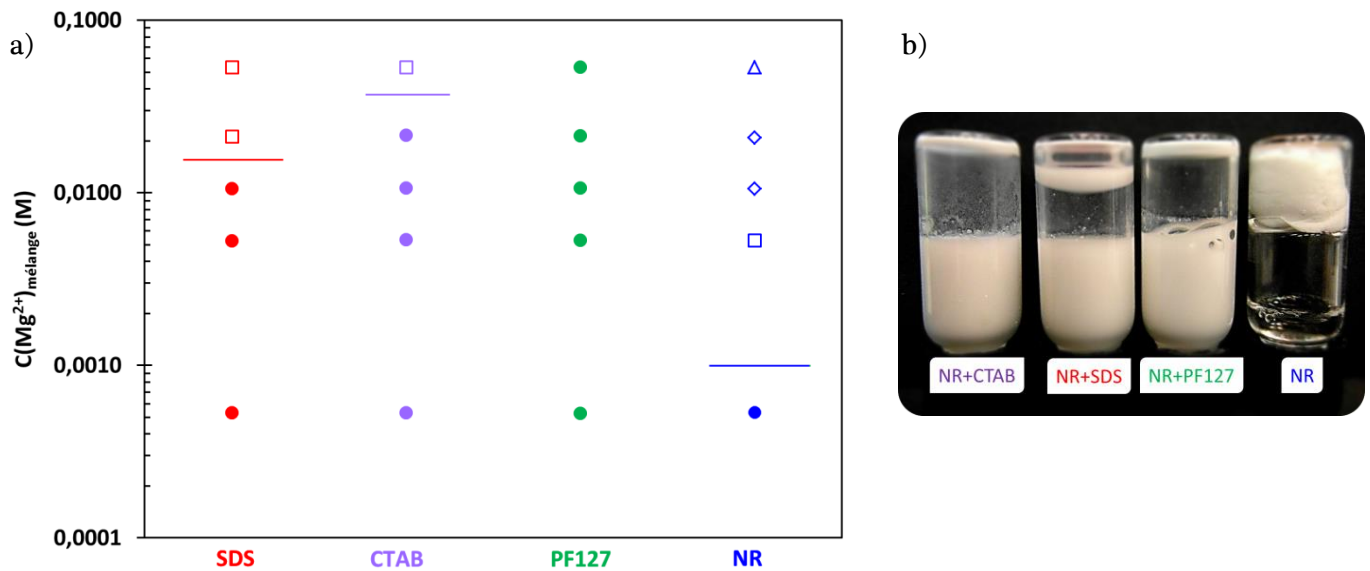


Figure 4-5 a) Comparaison de l'influence du SDS, du CTAB et du PF127 sur la coagulation du latex de NR par Mg^{2+} . $\phi_{NR}=5\%$ et $\phi_{TA}=0,75\%$ en masse dans le mélange. Les cercles pleins représentent les mélanges où le latex est stable. Les symboles creux indiquent différents états d'instabilité, latex agrégé microscopiquement (carré creux), latex agrégé macroscopiquement (losange creux) et latex totalement coagulé (triangle creux). Les lignes continues indiquent la concentration en Mg^{2+} de début de coagulation pour chaque mélange b) Photo de mélanges de latex de NR avec Mg^{2+} en présence d'un tensioactif. $[Mg^{2+}]=54mM$ dans les quatre tubes.

Les chaînes dodécylsulfate sont connues pour précipiter en présence de cation divalents (Kallay, et al., 1985). Ce phénomène devrait conduire à l'agrégation marquée des particules de NR sur lesquelles sont adsorbées des chaînes dodécylsulfate. Cependant, seule une légère agrégation est observée lorsque la concentration en Mg^{2+} devient suffisante. Cela semble indiquer que les chaînes dodécylsulfate sont peu sensibles aux cations divalents lorsqu'elles sont adsorbées. Ces observations ne permettent pas d'établir la configuration dans laquelle s'adsorbe les molécules de tensioactifs, mais seulement que l'adsorption modifie leur

sensibilité aux cations divalents. L'action du SDS sur le latex de NR peut être rapprochée du comportement du latex synthétique GO2508 stabilisé avec du SDS. Nous avons vu dans le paragraphe 3.2 du chapitre 3 que ce latex reste stable même en présence de Mg^{2+} . Cela va dans le sens d'une action protectrice du SDS, mais le mécanisme de cette stabilisation n'est pas clair.

Le SDS et le CTAB ont donc eux aussi une action stabilisante sur le latex de NR en présence de cations divalents.

3.3. Conclusion sur l'influence d'un tensioactif sur le phénomène de coagulation du latex de NR

Le PF127 non ionique, le SDS anionique et le CTAB cationique, s'adsorbent sur les particules de NR. Cette adsorption peut se faire par différents types d'interactions (échange d'ions, interactions hydrophobes). Lorsqu'un tensioactif est adsorbé sur la surface des particules de NR, la stabilité face à l'agrégation en présence de cations divalents est améliorée. La coagulation peut même être totalement inhibée en présence de PF127. Ces résultats mettent donc clairement en évidence le rôle de la surface dans l'agrégation des particules et pas seulement la nécessité d'avoir des cations divalents. Ces résultats rappellent l'effet du SDS sur la coagulation du latex de NR en présence de noir de carbone étudié par Martinez-Pedrero et al. En effet, ils ont montré dans un premier temps que le noir de carbone mélangé au latex de NR provoque la coagulation du mélange. Dans un second temps, ils ont montré que ce phénomène peut être contrôlé par l'ajout d'un tensioactif, le SDS, pour disperser le noir de carbone. Selon la quantité de SDS ajoutée, la coagulation peut être inhibée. Leurs résultats indiquent que le SDS adsorbé sur les particules de noir de carbone empêche le contact direct entre les surfaces des particules de NR et de noir de carbone (Martinez-Pedrero, et al., 2012). De la même façon, les tensioactifs que nous avons utilisés dans nos expériences en s'adsorbant à la surface des particules de NR les empêchent de s'agréger.

Ainsi, ces expériences permettent d'envisager le contrôle de la coagulation du latex de NR par des cations divalents à l'aide d'un tensioactif ajouté dans les bonnes proportions et avec une structure adaptée. Il deviendrait alors envisageable d'incorporer les charges renforçantes dans le latex et de provoquer la coagulation ensuite.

4. Effet de l'ajout d'un tensioactif en excès : déplétion entropique

Nous avons vu précédemment que lorsqu'un tensioactif est ajouté au latex de NR, il peut s'adsorbé à la surface des particules. Si la quantité de tensioactif ajoutée est suffisante pour former des micelles dans la phase continue, il est possible d'observer l'agrégation des

particules due à la déplétion des micelles de tensioactif comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1.

Nous allons étudier l'impact d'un excès de PF127. Le PF127 est un polymère, de ce fait il possède un certain indice de polydispersité qui peut varier selon les lots de tensioactif. La majorité des molécules correspond à la formule, mais il faut préciser qu'il peut y avoir des diblocs ou des chaînes de taille différente. C'est pourquoi nous avons mesuré la CMC de notre lot de PF127 et comparer cette valeur à celles de la littérature (cf. annexe D). La CMC que nous avons mesurée est de 6,8g/L à 25°C dans un tampon ammoniacal ($[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$).

Afin de visualiser l'influence de la quantité de PF127 sur les interactions de déplétion, nous avons préparé différents mélanges de latex de NR et de PF127 en ajoutant une quantité croissante de PF127 solide (poudre) à du latex de NR 9,6% en masse. Le latex de NR à 9,6% en masse, pH=10,3, est préparé par dilution de latex de NR concentré dans l'eau ultra-pure. Les tubes contenant les mélanges ont été agités pour permettre la solubilisation du PF127 puis laissés au repos afin de permettre le crémage des agrégats dus aux interactions de déplétion. La fraction massique finale en PF127 est comprise entre 0 et 9,4% et la fraction finale en NR est comprise entre 8,7 et 9,6% en masse du fait de l'ajout de PF127.

Nous avons vu précédemment que le potentiel de déplétion est fonction de la taille des particules et de la quantité de micelles de tensioactif en solution. La figure 4-6 illustre l'effet de la quantité de PF127 sur la déstabilisation du latex de NR. La phase inférieure constituée de particules libres devient de plus en plus diluée lorsque la quantité de PF127 ajoutée augmente. Parallèlement, la quantité de phase supérieure, constituée d'agrégats de particules, augmente.

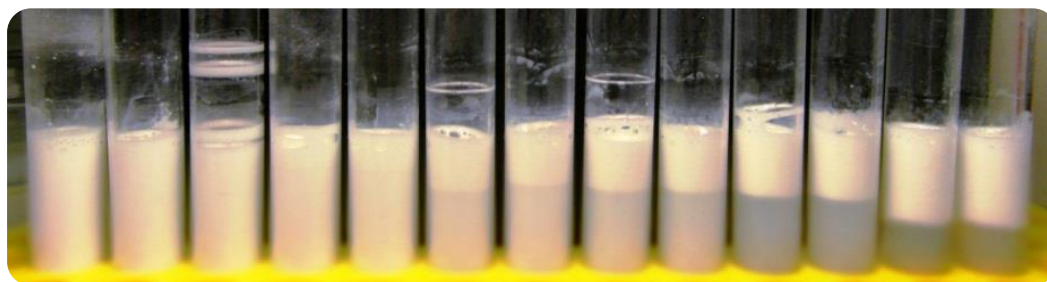


Figure 4-6 Effet de la quantité de PF127 sur la stabilité du latex de NR 9,6% en masse, de gauche à droite la quantité de PF127 augmente de 0 à 9,4% en masse

La figure 4-7, réalisée à partir de l'expérience présentée dans la figure 4-6, donne l'évolution de la fraction de crème récupérée (masse de crème récupérée sur masse totale du mélange) en fonction de la quantité de PF127 introduite initialement. La masse totale du mélange est la somme de la masse de latex de NR et de la masse de PF127.

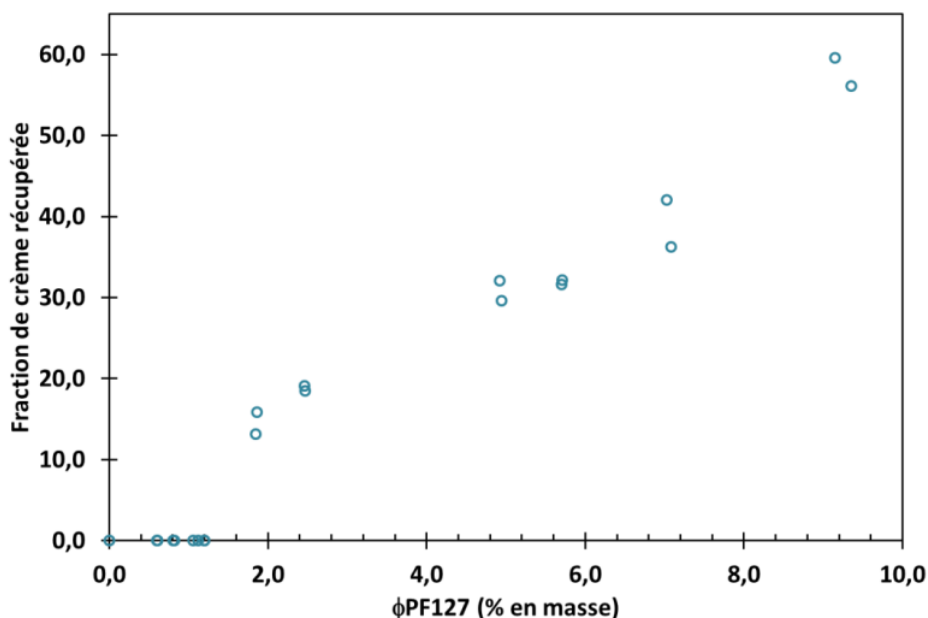


Figure 4-7 Evolution de la fraction de crème en fonction de la fraction en PF127 dans le latex de NR.
La fraction massique initiale du latex de NR est 9,6%.

Cette courbe nous donne deux informations. Tout d'abord, il existe un seuil en quantité de PF127 nécessaire pour observer le crémage des particules de NR. Ce seuil se situe autour d'une fraction massique en PF127 comprise entre 1,2 et 1,8%, ce qui est environ deux fois plus élevé que la fraction massique à la CMC dans le tampon ammoniacal. Ce résultat peut être dû à l'adsorption du PF127 à la surface des particules puis à la nécessité d'atteindre la CMC dans la phase continue pour former des micelles. Le phénomène d'adsorption de tensioactif sur des particules jusqu'à saturation de la surface suivi d'un phénomène de déplétion lorsque la concentration en tensioactif augmente a été étudié et suggéré par Zaccone et al. dans le cas d'un latex styrène-acrylate stabilisé par du stéarate de potassium (Zaccone, et al., 2008). Ils montrent que la stabilité colloïdale du système passe par un maximum lorsque la concentration en tensioactif augmente. Ce maximum correspond à la saturation de la surface des particules par le tensioactif. Puis la stabilité décroît suite aux interactions de déplétion dues à un excès de tensioactif dans la phase continue. Les expériences présentées ont été réalisées à fraction massique en NR constante. Cependant, il faut préciser que le phénomène d'adsorption d'un tensioactif est fonction de la quantité de surface solide disponible.

Ensuite, nous pouvons voir que la fraction de crème augmente avec la quantité de PF127 ajoutée. Cette observation est liée à l'expression du potentiel de déplétion que nous avons présenté dans le chapitre 1. Plus la quantité de micelles est importante, plus les particules

extraites seront de petites taille. Dans la pratique, pour le latex de NR, cela se traduit par une augmentation du nombre de particules agrégées.

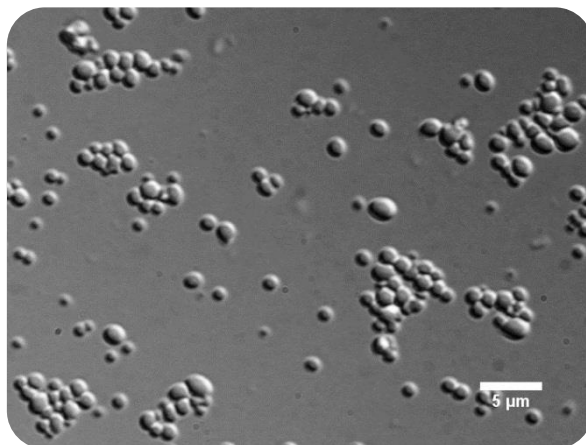


Figure 4-8 Agrégats de particules de NR formés par déplétion en présence de PF127 vu au microscope optique Olympus IX-71 équipé d'un montage de Nomarski

Un exemple d'agrégats obtenus par déplétion est présenté par la figure 4-8. L'échantillon présenté dans la photo est constitué de particules déjà triées afin de ne voir que les particules les plus grosses. Nous pouvons voir que les particules sont agrégées mais gardent leur forme. Cette photo a été prise après agitation de l'échantillon afin de voir que l'agrégation est réversible. En effet, il y a des agrégats, mais aussi des particules de même taille dispersées. Ce phénomène de déstabilisation est aussi observé lorsque le SDS est en quantité suffisante dans la phase aqueuse pour former des micelles. Ces agrégats peuvent être redispersés par dilution car nous ne les observons plus lorsque le mélange est dilué (figure 4-9).

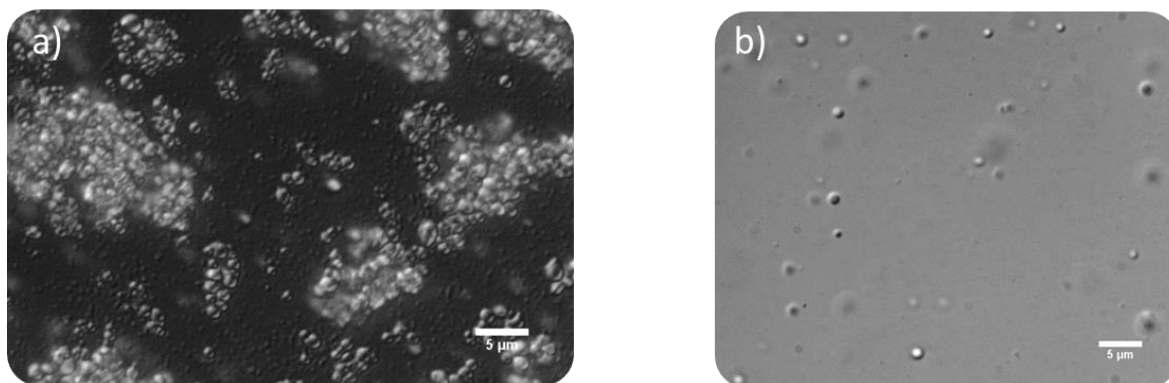


Figure 4-9 a) Floccs de particules de NR formés par déplétion en présence de SDS, b) latex de NR de la photo a) dilué dans KNO_3 10mM. Observations faites avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski

Les expériences que nous venons de présenter montrent que les caractéristiques des interactions de déplétion en présence d'un tensioactif sont retrouvées avec un système naturel

tel que le latex de NR en présence d'un excès de tensioactif non-ionique. Ainsi l'ajout d'un tensioactif en excès provoque la déstabilisation réversible du latex de NR.

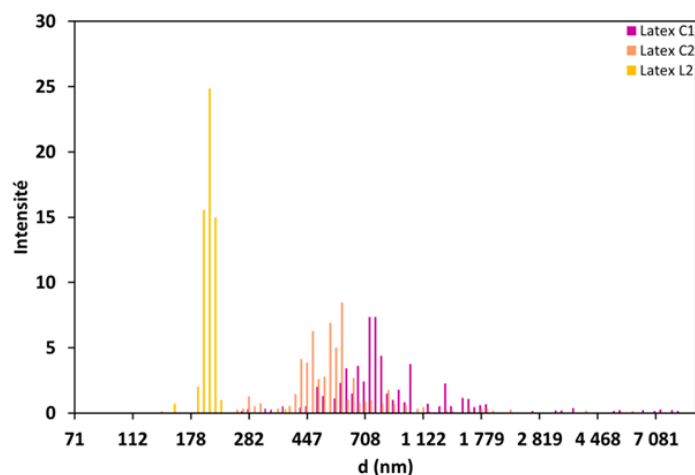
Nous avons évoqué dans le chapitre 2 la possibilité d'utiliser les interactions de déplétion pour fractionner un système colloïdal polydisperse, cependant, les observations des paragraphes précédents indiquent que cette technique n'est pas optimale puisque le tensioactif s'adsorbe et inhibe le phénomène de coagulation étudié. Une expérience de fractionnement du latex de NR par déplétion entropique en présence de PF127 est présentée dans l'annexe E.

5. Influence de la taille des particules de NR sur la nature de leur surface

Nous avons vu dans le chapitre 2 (figure 2-1) que le latex de NR est un système polydisperse bimodale avec une population importante en nombre de petites particules (diamètre~200nm) et une population moins importante de grosses particules (diamètre~800nm). De manière générale les petites particules de NR ont un diamètre inférieur à 400nm et les grosses particules un diamètre supérieur à cette taille (Berthelot, et al., 2014). Il semblerait que cette différence de taille trouve son origine dans la biosynthèse du caoutchouc naturel (Archer, et al., 1963). Des auteurs ont étudié la différence entre les petites et les grosses particules en termes de protéines de surfaces. Ils ont notamment étudié la différence de quantité des protéines selon la taille particules et ont observé des différences de régulations de certaines protéines (Xiang, et al., 2012). Les petites et les grosses particules diffèrent aussi par la masse molaire du polyisoprène qui les constitue (Sakdapipanich, et al., 2002). Nous avons vu jusqu'ici que la nature, la composition et la charge de la surface des particules sont des paramètres importants pour la stabilité colloïdale du latex de NR. Nous nous sommes donc demandé s'il y a une différence entre la surface des petites particules et celle des grosses. Nous avons donc fractionné le latex de NR afin d'extraire deux populations de tailles différentes. Puis nous avons étudié la surface de ces particules par électrophorèse.

5.1. Fractionnement centrifuge

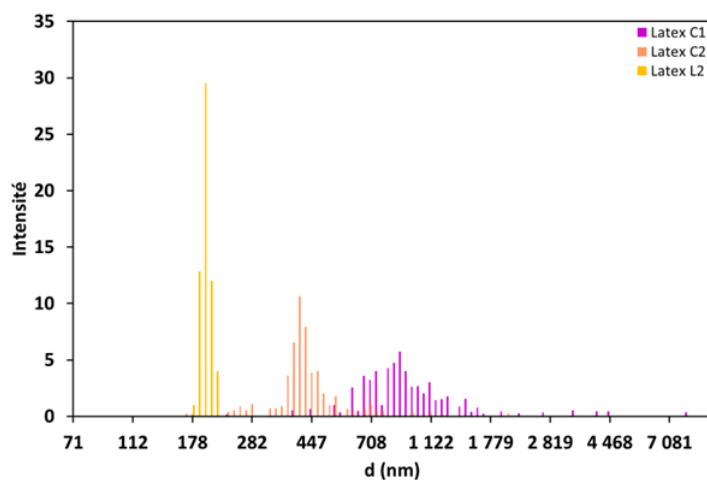
Pour l'étude de la mobilité électrophorétique des particules en fonction de la force ionique pour différentes tailles de particules, du latex de NR HA concentré est dilué dans du tampon ammoniacal dilué ($[\text{NH}_4^+]=1\text{mM}$) afin d'obtenir un latex de NR à 11% en masse. Ce latex est fractionné par centrifugation selon le protocole détaillé dans le paragraphe 5.3 du chapitre 2. Nous obtenons trois fractions. Le diamètre moyen des chaque population est donné dans le tableau accompagnant la figure 4-10.



Fraction	Diamètre moyen (nm)	Fraction massique (% en masse)
C1	1012	22
C2	605	25
L2	204	2

Figure 4-10 Distribution de tailles en intensité des fractions obtenues par centrifugation du latex de NR à 11% en masse Le tableau donne le diamètre moyen et la fraction massique de chaque fraction

De la même façon, le suivi de la mobilité électrophorétique des particules de NR de différentes tailles en fonction du pH a été réalisé avec des latex obtenus par fractionnement centrifuge d'un latex de NR à 6% en masse (figure 4-11). Ce latex a été obtenu par dilution du latex concentré dans un tampon ammoniacal dilué ($[\text{NH}_4^+] = 1\text{mM}$).



Fraction	Diamètre moyen (nm)	Fraction massique (% en masse)
C1	1048	14
C2	478	10
L2	196	1

Figure 4-11 Distribution de tailles en intensité des fractions obtenues par centrifugation du latex de NR à 6% Le tableau donne le diamètre moyen et la fraction massique de chaque fraction

Observées au microscope, les particules sont majoritairement dispersées. Il y a parfois de petits agrégats mais qui restent rares. Les dispersions ne sont pas filtrées car la filtration semble déstabiliser le latex.

Pour les expériences, ce sont les populations C1 et L2 qui sont utilisées car elles présentent la plus grande différence de taille.

5.2. Electrophorèse

5.2.1. Protocole

- Mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique

Une solution mère de nitrate de potassium (KNO_3) est préparée par dissolution de KNO_3 solide dans l'eau ultra pure. Cinq solutions filles sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure.

La fraction C1 ($d=1012\text{nm}$) est diluée dans chaque solution de KNO_3 afin d'obtenir six dispersions diluées 10^4 fois en volume par rapport à la fraction C1. Le pH de chaque dispersion est ajusté entre 9,78 et 10,51, c'est-à-dire au niveau du plateau de mobilité électrophorétique.

La fraction L2 ($d=204\text{nm}$) est aussi diluée dans chaque solution de KNO_3 . Le facteur de dilution est plus faible (10^3) car la fraction initiale en NR est environ dix fois plus faible que celle de C1. Le pH des dispersions est ajusté entre 9,79 et 9,89.

La mobilité électrophorétique des particules est mesurée pour chaque dispersion, ce qui permet d'obtenir la variation de la mobilité sur une gamme de force ionique comprise entre 2 et 100mM.

- Mobilité électrophorétique en fonction du pH

Une solution de KNO_3 à 50mM est préparée par dissolution du sel dans l'eau ultra-pure.

La fraction C1 ($d=1048\text{nm}$) est diluée dans cette solution par un facteur 10^4 en volume et la fraction L2 ($d=196\text{nm}$) par un facteur 10^3 .

Le pH de chaque dispersion est ajusté à chaque mesure à l'aide d'une solution de KOH ou de HNO_3 selon les besoins comme indiqué dans le paragraphe 6.2 du chapitre 2.

5.2.2. Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique

La figure 4-12 donne l'évolution de la mobilité électrophorétique pour les populations C1 ($d=1012\text{nm}$) et L2 ($d=204\text{nm}$) en fonction de la force ionique. Nous pouvons voir qu'il y a une légère différence entre les petites particules et les plus grosses. En effet, ces dernières ont une mobilité plus faible que les petites sur la gamme de force ionique explorée.

Cette légère différence n'est cependant pas due à la différence de taille entre les particules car nous sommes dans le cadre de l'approximation d'Ohshima. Soit a le rayon des particules compris entre 100 et 500nm, κ^{-1} la longueur de Debye, d l'épaisseur de la couche

phospholipoprotéique autour des particules de NR et λ_0 sa perméabilité hydrodynamique (selon la définition du chapitre 2). Nous pouvons écrire :

1- $\kappa a \gg 1$, car $1 \leq \kappa^{-1} \leq 10 \text{ nm}$.

2- $a\lambda_0 \gg 1$ car différents travaux évaluent λ_0 à 1 nm environ (Rochette, et al., 2013; Ho, et al., 1996).

3- $d\kappa \gg 1$ car d est évalué à 5 nm (Rochette, et al., 2013), cette inégalité n'est cependant pas vraie pour les faibles forces ioniques.

4- $d\lambda_0 \gg 1$ d'après 2 et 3

5- $d/a \ll 1$.

D'après ces cinq conditions et dans le cas d'une distribution homogène des charges fixes dans la couche, la mobilité électrophorétique des particules peut s'écrire selon la formule suivante (Ohshima, et al., 1989) :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \left(\frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{Don} / \lambda_0}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda_0} \right) + \frac{\rho_0}{\eta \lambda_0^2} \quad (4-1)$$

ε_0 représente la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité relative de l'eau, η sa viscosité. ψ_0 est la valeur du potentiel électrique au niveau de la frontière entre le polyélectrolyte et la solution. ψ_{Don} est le potentiel Donnan dans la couche de polyélectrolyte, cette valeur est approximativement la valeur du potentiel électrique dans toute la couche. ρ_0 est la densité volumique de charges fixes dans la couche.

L'équation 4-1 est fonction uniquement de λ_0 et de ρ_0 et ne dépend pas du rayon des particules. Dans ces conditions, la taille des particules n'influence donc pas la mobilité électrophorétique.

En observant qualitativement la figure 4-12, nous pouvons voir tout d'abord que la pente initiale de la courbe des petites particules (jusqu'à $I \approx 20-30 \text{ mM}$) est plus faible que celle des grosses particules. Et ensuite, la mobilité limite des petites est plus élevée que celle des grosses particules. Les potentiels ψ_0 et ψ_{Don} dans l'équation 4-1 sont fonction de la densité volumique de charge ρ_0 (Ohshima, 1995). Ainsi, plus ρ_0 est élevée et plus la pente de la courbe de mobilité en fonction de la force ionique est importante. De plus, si nous supposons que la perméabilité de la couche, λ_0 , est identique pour les deux particules, alors la densité de charge volumique, ρ_0 , est plus élevée pour les petites que pour les grosses particules. Cette différence impliquerait que les surfaces des petites et des grosses particules soient différentes.

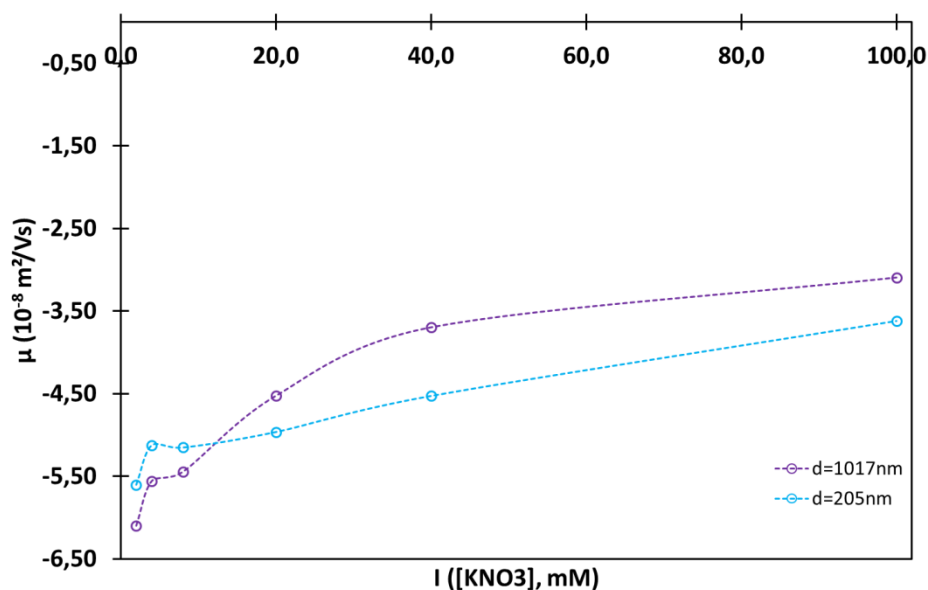


Figure 4-12 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique pour deux populations de particules de taille différentes. Le pH est compris entre 9,5 et 10,5. Les lignes pointillées servent de guide visuel. Appareil : Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments

Afin de vérifier ces suppositions, les données ont été ajustées à l'aide de la formule d'Ohshima (équation 4-1). Les valeurs utilisées pour cet ajustement sont regroupées dans le tableau 4-3

Tableau 4-3 Valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des données de mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique pour deux populations de tailles différentes. Ajustement réalisé par J. Duval avec un algorithme de Levenberg-Marquardt à l'aide du logiciel Mathcad, d'après l'équation 4-1. $F=1$ Faraday=96485C/mol.

Fraction	ρ_0/F (mM)	$1/\lambda_0$ (nm)	d_{moyen} (nm)
C1	-48	2,40	1012
L2	-61	2,28	207

Dans le Tableau 4-3 le rapport ρ_0/F donne la concentration volumique de charges fixes dans la couche, $F=1$ Faraday=96485C/mol.

Les valeurs de ρ_0/F sont environ trois à quatre fois plus faibles que celles obtenues dans littérature et celles de $1/\lambda_0$ environ deux fois plus élevées (Rochette, et al., 2013; Ho, et al., 1996). Cependant, l'objectif est ici d'avoir une analyse pseudo-quantitative afin d'extraire une tendance. En effet, l'approximation d'Ohshima ne tient pas compte du degré d'inhomogénéité de la distribution des charges fixes dans la couche, ni de la structure de la couche. De plus, il faut rappeler que la distribution de mobilité est large pour une mesure.

L'observation de la figure 4-13 montre cependant que l'approximation d'Ohshima ne s'applique pas à faible force ionique puisque l'inégalité 3 n'est plus vérifiée. La mobilité est alors surestimée.

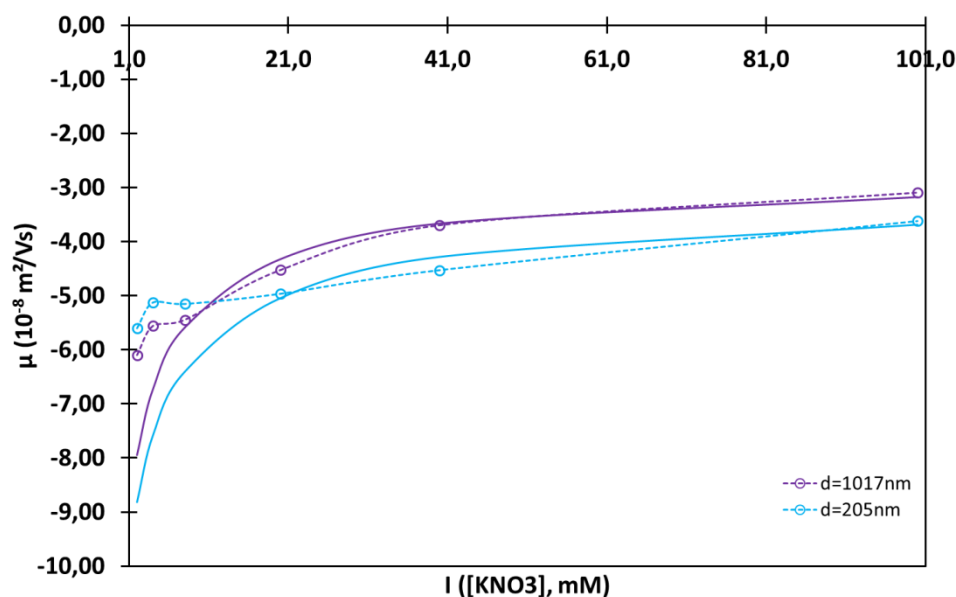


Figure 4-13 Courbes d'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique pour deux populations de particules ajustées d'après la formule d'Ohshima, équation 4-1. Le pH est compris entre 9,5 et 10,5. La courbe continue violette ajuste les données de la population à 1012nm, la courbe continue bleu clair ajuste les données de la population à 204nm avec les paramètres du tableau 4-3.

Les valeurs des paramètres utilisées pour l'ajustement des données expérimentales vont dans le sens de l'hypothèse formulées précédemment. Les petites particules sont plus chargées que les grosses, mais les deux ont des valeurs de perméabilité hydrodynamique proches. Il semble donc qu'elles aient des surfaces légèrement différentes. Il est possible que cette différence vienne de la différence de traitement des deux populations. Les grosses particules ont été extraites de leur phase continue initiale et sont dispersées uniquement dans le tampon ammoniacal. Les petites particules sont dispersées dans le sérum d'origine du latex dilué dans le tampon ammoniacal. De ce fait, il est possible qu'il y ait des molécules du sérum adsorbées à la surface des particules de NR. Il peut s'agir d'une variété de molécule différente (protéines, polypeptides, ...) mais qui sont probablement chargées. A fraction volumique constante en particules, dans le cas d'une espèce ayant une faible affinité avec la surface, l'adsorption de cette espèce se fera préférentiellement sur les petites particules. En effet, la surface développée sera plus importante pour une population de petites particules que de grosses. Cela pourrait expliquer la légère différence observée.

Nous avons mis en évidence une légère différence de surface entre les particules les plus petites et les plus grosses qui se traduit par une différence de densité volumique de charges dans la couche, mais dont l'origine n'est pas claire.

5.2.3. Mobilité électrophorétique en fonction du pH

Afin de compléter l'étude de l'influence de la taille des particules, nous nous intéressons à l'évolution de la mobilité du latex de NR en fonction du pH pour deux populations de particules de tailles différentes, C1 ($d=1048\text{nm}$) et L2 ($d=196\text{nm}$).

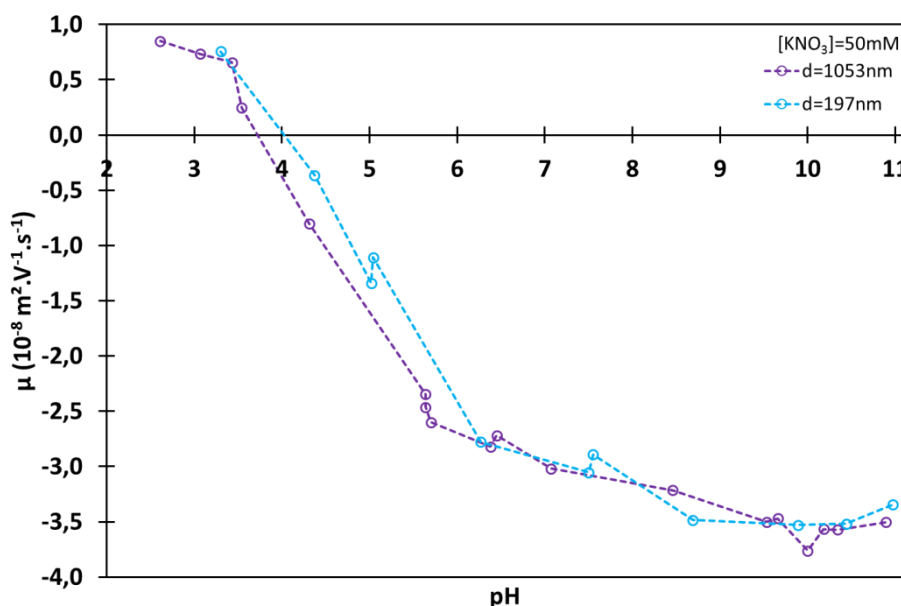


Figure 4-14 Evolution de la mobilité électrophorétique de particules de NR en fonction du pH pour deux populations de taille différentes. $[KNO_3]=50\text{mM}$. Les lignes pointillées servent de guide visuel.

Appareil : Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments.

L'observation de la figure 4-14 confirme que la taille a peu d'influence sur la mobilité électrophorétique des particules de NR. L'évolution de la mobilité est la même pour les deux populations et suit celle du latex de NR polydisperse. Lorsque le pH est supérieur à 7 environ, la mobilité est quasi-constante, l'ionisation des surfaces est maximum. Pour un pH compris entre 4 et 7, la mobilité électrophorétique diminue fortement jusqu'au point de mobilité nulle autour de 4. Cette zone correspond à la protonation des groupements de surface. Enfin pour un pH supérieur au pH de mobilité nulle, la mobilité devient positive car les groupements ionisés majoritaires sont les amines protonées (Ho, et al., 1979).

Il y a cependant une légère différence de valeur du point de mobilité nulle entre les deux courbes. Le pH de mobilité nulle est plus élevé pour les petites particules que pour les grosses. Cela semble aller dans le sens des observations précédentes et pourrait indiquer faible différence de surface entre les particules. Cette différence pourrait être simplement due à une différence de traitement des deux populations mais rien ne permet de valider cette hypothèse.

Cependant, si cette différence est pertinente, elle pourrait peut-être expliquer la coexistence observée dans la zone intermédiaire du diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} (zone bleue figure 3-1). Afin de vérifier si cette différence est pertinente, il serait

intéressant d'étudier la cinétique d'agrégation de chaque population en fonction de la concentration en Mg^{2+} afin de comparer les constantes de vitesse ainsi que les énergies mises en jeu. En effet, la réalisation d'un diagramme de stabilité ne semble pas pertinente dans ce cas, car la population la plus petite est difficilement observable au microscope. Il serait alors difficile de définir proprement le début de la coagulation. Et parallèlement, il serait intéressant d'étudier l'évolution de la valeur du point de mobilité nulle en fonction de la force ionique pour chaque population de particules. Cela pourrait nous renseigner sur la nature et la structure de la couche de surface pour chaque population (Rochette, et al., 2013).

6. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la modification de la surface des particules de NR par des tensioactifs provoque une modification de la charge et de la nature de la surface. Ces résultats nous ont permis de confirmer la nature complexe de la couche naturelle qui entoure les particules de NR. Cela a pour conséquence une modification de son comportement électrocinétique mais aussi et surtout une modification de la phénoménologie de la coagulation du latex de NR par les cations divalents. Les trois tensioactifs ajoutés s'adsorbent sur les particules, bien qu'ils soient différents en termes de charge et de structure chimique. Ce phénomène traduit la complexité et l'hétérogénéité de la surface des particules. L'adsorption des tensioactifs entraîne l'inhibition partielle ou totale de la coagulation du latex de NR dans la gamme de concentration en cations divalents étudiée. Enfin, nous avons observé une légère différence de charge de surface entre les particules les plus petites et les plus grosses dont l'origine n'est pas définie. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette différence.

Bibliographie

- Archer, B L, et al. 1963.** *The biosynthesis of rubber. Incorporation of mevalonate and isopentenyl pyrophosphate into rubber by Hevea brasiliensis-latex fractions.* 1963, Biochem. J., Vol. 89, pp. 565-574.
- Berthelot, K., et al. 2014.** *Homologous Hevea brasiliensis REF (Hevb1) and SRPP (Hevb3) present different auto-assembling.* 2014, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics , Vol. 1844, pp. 473-485.
- Brown, W. et Zhao, J. 1993.** *Adsorption of sodium dodecyl sulfate on polystyrene latex particles using dynamic light scattering and zeta potential measurements.* 1993, Macromolecules, Vol. 26, pp. 2711-2715.
- Cifuentes, A., Bernal, J.L. et Diez-Masa, J.C. 1997.** *Determination of Critical Micelle Concentration Values Using Capillary Electrophoresis Instrumentation.* 1997, Analytical Chemistry, Vol. 69, pp. 4271-4274.
- Connor, P. et Ottewill, R.H. 1971.** *The adsorption of cationic surface active agents on polystyrene surfaces.* 1971, Journal of Colloid and Interface Science , Vol. 37, pp. 642-651.
- Griffith, J.C. et Alexander, A.E. 1967.** *Equilibrium adsorption isotherms for wool/detergent systems: I. The adsorption of sodium dodecyl sulfate by wool.* 1967, Journal of Colloid and Interface Science , Vol. 25, pp. 311-316.
- Ho, C.C. et Ng, W.L. 1979.** *Surface study on the rubber particles in pretreated Hevea latex system.* 1979, Colloid and Polymer Science, Vol. 257, pp. 406-412.
- Ho, C.C., et al. 1996.** *Surface Structure of Natural Rubber Latex Particles from Electrophoretic Mobility Data.* 1996, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 178, pp. 442-445.
- Jones, M. N. 1992.** *Surfactant interactions with biomembranes and proteins.* 1992, Chem. Soc. Rev., Vol. 21, pp. 127-136.
- Kallay, N., Pastuovic, M. et Matijevic, E. 1985.** *Solubility and enthalpy of precipitation of magnesium, calcium, strontium, and barium dodecyl sulfates.* 1985, Journal of Colloid and Interface Science , Vol. 106, pp. 452-458.
- Kayes, J.B. et Rawlins, D.A. 1979.** *Adsorption characteristics of certain polyoxyethylene-polyoxypropylene block co-polymers on polystyrene latex.* 1979, Colloid and Polymer Science, Vol. 257, pp. 622-629.
- Killmann, E., Maier, H. et Baker, J.A. 1988.** *Hydrodynamic layer thicknesses of various adsorbed polymers on precipitated silica and polystyrene latex.* 1988, Colloids and Surfaces , Vol. 31, pp. 51-71. Proceedings of an International Conference .
- Kragh-Hansen, U., et al. 1993.** *Transitional steps in the solubilization of protein-containing membranes and liposomes by nonionic detergent.* 1993, Biochemistry, Vol. 32, pp. 1648-1656.
- Kragh-Hansen, U., le Maire, M. et Moller, J. V. 1998.** *The Mechanism of Detergent Solubilization of Liposomes and Protein-Containing Membranes.* 1998, Biophysical Journal , Vol. 75, pp. 2932-2946.

- Le Maire, M., Champeil, P. et Moller, J. V. 2000.** *Interaction of membrane proteins and lipids with solubilizing detergents.* 2000, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, Vol. 1508, pp. 86-111.
- Li, J.-T., Caldwell, K. D. et Rapoport, N. 1994.** *Surface Properties of Pluronic-Coated Polymeric Colloids.* 1994, Langmuir, Vol. 10, pp. 4475-4482.
- Lichtenberg, D., Ahyayauch, H. et Goni, F.M. 2013.** *The Mechanism of Detergent Solubilization of Lipid Bilayers.* 2013, Biophysical Journal, Vol. 105, pp. 289-299.
- Martinez-Pedrero, F., et al. 2012.** *Making an elastomeric composite material via the heteroaggregation of a binary colloidal dispersion.* 2012, Soft Matter, Vol. 8, pp. 8752-8757.
- Mathai, K. G. et Ottewill, R. H. 1966.** *Stability of hydrophobic sols in the presence of non-ionic surface-active agents. Part 1.-Electrokinetic and adsorption measurements on silver iodide sols and suspensions.* 1966, Trans. Faraday Soc., Vol. 62, pp. 750-758.
- Moncelli, M.R., Becucci, L. et Guidelli, R. 1994.** *The intrinsic pKa values for phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine, and phosphatidylserine in monolayers deposited on mercury electrodes.* 1994, Biophysical Journal, Vol. 66, pp. 1969-1980.
- Ohshima, H. 1995.** *Electrophoretic mobility of soft particles.* 1995, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 103, pp. 249-255.
- Ohshima, H. et Kondo, T. 1989.** *Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of colloidal particles with surface-charge layers.* 1989, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 130, pp. 281-282.
- Ohshima, H., Nakamura, M. et Kondo, T. 1992.** *Electrophoretic mobility of colloidal particles coated with a layer of adsorbed polymers.* 1992, Colloid and Polymer Science, Vol. 270, pp. 873-877.
- Otzen, D. 2011.** *Protein-surfactant interactions: A tale of many states.* 2011, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins & Proteomics, Vol. 1814, pp. 562-591.
- Otzen, D.E., Sehgal, P. et Westh, P. 2009.** *Alpha-Lactalbumin is unfolded by all classes of surfactants but by different mechanisms.* 2009, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 329, pp. 273-283.
- Rochette, C. N., et al. 2013.** *Shell Structure of Natural Rubber Particles: Evidence of Chemical Stratification by Electrokinetics and Cryo-TEM.* 2013, Langmuir, Vol. 29, pp. 14655-14665.
- Rosen, M.J. et Kunjappu, J.T. 2012.** *Surfactants and Interfacial Phenomena.* s.l. : Wiley, 2012.
- Sakdapipanich, J. T., Nawamawat, K. et Kawahara, S. 2002.** *Characterization of the Large and Small Rubber Particles in Fresh Hevea Latex.* 2002, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 75, pp. 179-185.
- Singh, M., et al. 2014.** *Influence of hydrophobically modified inulin (INUTEC NRA) on the stability of vulcanized natural rubber latex.* 2014, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 451, pp. 90-100.
- Svitova, T.F., Wetherbee, M.J. et Radke, C.J. 2003.** *Dynamics of surfactant sorption at the air/water interface: continuous-flow tensiometry.* 2003, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 261, pp. 170-179.
- Xiang, Q., et al. 2012.** *Proteome analysis of the large and the small rubber particles of Hevea brasiliensis using 2D-DIGE.* 2012, Plant physiology and biochemistry, Vol. 60, pp. 207-213.

Zaccone, A., et al. 2008. *Correlation between Colloidal Stability and Surfactant Adsorption/Association Phenomena Studied by Light Scattering.* 2008, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 112, pp. 1976-1986.

Annexe D Mesure de la concentration micellaire critique du PF127

Le PF127 est connu pour sa capacité à former des gels dans l'eau au-delà d'une certaine fraction massique (environ 20% à 20°C)¹. Tous les résultats présentés ci-après ont été obtenus pour des concentrations en PF127 inférieures à 10% en masse et à température ambiante (entre 20 et 25°C).

D.1 Principe et protocole

La détermination de la CMC est réalisée par mesure de diffusion de la lumière. La dimension des molécules de PF127 étant faible par rapport à la longueur d'onde du laser utilisé (532nm), nous pouvons nous utiliser l'approximation de Rayleigh pour le PF127. Selon cette approximation ($a \ll \lambda_{\text{laser}}$), l'intensité diffusée est fonction de a^6 , a étant le rayon d'une particule sphérique. L'intensité diffusée par une grosse particule sera donc beaucoup plus élevée que celle diffusée par une petite particule. En s'appuyant sur ce concept de base de diffusion de la lumière par des particules, l'intensité de la lumière diffusée par une micelle de tensioactif en solution sera beaucoup plus élevée que celle de la lumière diffusée par une molécule seule. Ainsi en mesurant l'intensité diffusée par une solution de PF127 à différentes concentrations, il est possible de déterminer la valeur de la CMC. Il s'agit de la concentration correspondant au point de rupture de pente de la courbe intensité diffusée en fonction de la concentration en tensioactif (Yu, et al., 1992).

Une solution de tampon ammoniacale est préparée par dilution de 16mL de tampon concentré (cf. chap.1) avec de l'eau ultra-pure dans une fiole jaugée de 200mL (pH=10,2, $[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$).

Une solution mère de PF127 est préparée en laissant dissoudre une nuit sous agitation 5,04g de PF127 dans la solution tampon pH=10,2. Puis en complétant jusqu'au trait de jauge avec du tampon une fois le tensioactif totalement dissout.

Sept solutions filles de PF127 sont préparées par dilution de la solution mère avec le tampon pH=10,2 dans une fiole jaugée 5mL. Ces solutions sont ensuite agitées pendant 30min et conservées à température ambiante pendant la durée de l'expérience (2 jours).

¹ Prud'homme, R. K., Wu, G. et Schneider, D. K. 1996. *Structure and Rheology Studies of Poly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) Aqueous Solution*. 1996, Langmuir, Vol. 12, pp. 4651-4659.

Pour chaque mesure, la solution à analyser est filtrée sur un filtre 0,2µm en PTFE lorsqu'elle est introduite dans la cuve puis la cuve est bouchée.

Les mesures de l'intensité de la lumière diffusée sont réalisées avec le Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Les paramètres des mesures de diffusion de la lumière sont regroupés dans le tableau D-1. L'indice de réfraction n'influence pas le résultat puisque nous n'utilisons comme donnée que la valeur brute de l'intensité diffusée

Tableau D-1 Paramètres des mesures de diffusion de la lumière pour la détermination de la CMC du PF127

Paramètre	Valeur
Température de mesure	25°C
Durée d'équilibrage de la température dans l'appareil	120 s.
Viscosité de la phase continue (eau)	0,8872cP
Indice de réfraction du la phase continue (eau)	1,33
Nombre de mesure/cuve	10
Atténuateur	10
Position de mesure	4,65mm (centre de la cuve)
Angle de mesure de l'intensité	173°

Pour chaque solution fille, deux cuves sont préparées et passées dans l'appareil. L'intensité diffusée correspond à la moyenne de ces vingt mesures (2x10mesures).

D.2 Résultats

Le tableau D-2 regroupe les valeurs de la CMC du PF127 obtenues avec différentes techniques de mesure. Nous pouvons voir que la majorité des valeurs sont du même ordre de grandeur, cependant les valeurs varient d'une source à l'autre, ce qui illustre la variabilité des lots de PF127.

Tableau D-2 Valeurs de la CMC du PF127 en solution aqueuse à 25°C déterminées par différentes méthodes

Méthode de mesure	CMC ⁽²⁾ à 25°C (g/L)
Tension de surface	10 (Linse, et al., 1992) 20 (Desai, et al., 2001)
Spectroscopie (fluorescence, UV-vis,...)	14 ; 9,7 ; 2,5 (Perry, et al., 2011) 7 (Alexandridis, et al., 1994) 0,9 (Croy, et al., 2004) 25 (Desai, et al., 2001)
Voltamétrie cyclique	4,7 (Ding, et al., 2004)
Diffusion de la lumière	5 (Perry, et al., 2011) 2,5 (Sharma, et al., 2004)

²Alexandridis, P., Holzwarth, J. F. et Hatton, T. A. 1994. *Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association*. 1994, *Macromolecules*, Vol. 27, pp. 2414-2425.

Croy, S. R. et Kwon, G. S. 2004. *The effects of Pluronic block copolymers on the aggregation state of nystatin*. 2004, *Journal of Controlled Release*, Vol. 95, pp. 161-171.

Desai, P.R, et al. 2001. *Effect of additives on the micellization of PEO/PPO/PEO block copolymer F127 in aqueous solution*. 2001, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 178, pp. 57-69.

Ding, Y., Wang, Y. et Guo, R. 2004. *Aggregation properties of amphiphilic poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer studied by cyclic voltammetry*. , 2004, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 7, pp. 379-385.

Linse, P. et Malmsten, M. 1992. *Temperature-dependent micellization in aqueous block copolymer solutions*. 1992, *Macromolecules*, Vol. 25, pp. 5434-5439.

Perry, C. C., et al. 2011. *Fluorescence of commercial Pluronic F127 samples: Temperature-dependent micellization*. 2011, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 354, pp. 662-669.

Sharma, P. K. et Bhatia, S. R. 2004. *Effect of anti-inflammatories on Pluronic F127: micellar assembly, gelation and partitioning*. 2004, *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 278, pp. 361-377.

Yu, Z. J. et Neuman, R. D. 1992. *Light-scattering measurements of surfactant solutions*. 1992, *Langmuir*, Vol. 8, pp. 2074-2076.

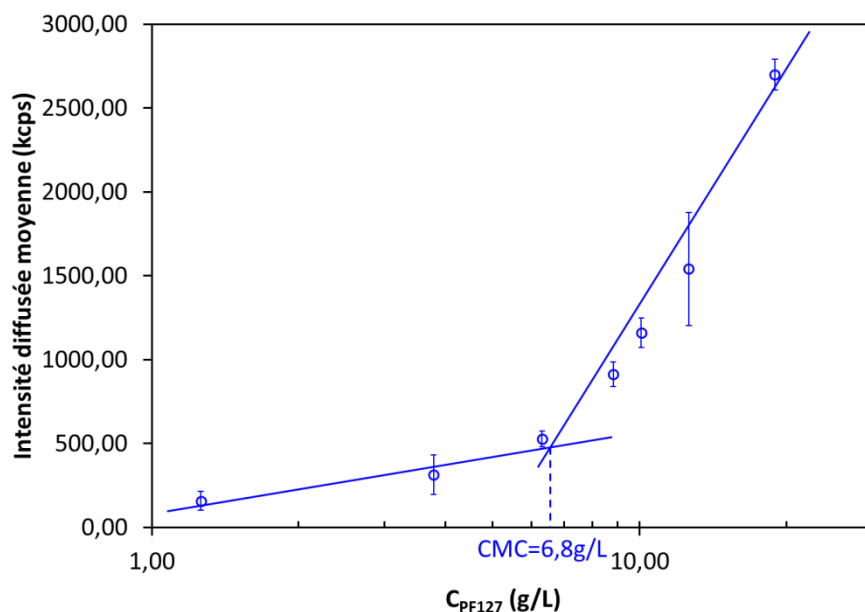


Figure D-1 Evolution de l'intensité diffusée d'une solution de PF127 en tampon ammoniacal en fonction de la concentration en PF127 à 25°C, la CMC est égale à 6,8 g/L

Afin de déterminer la CMC, nous représentons l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la concentration en PF127 dans le milieu (figure D-1). La rupture de pente observée indique le passage de molécules de PF127 seules dans la phase continue à celui de molécules agrégées sous forme de micelles. En déterminant l'intersection de ces deux segments de droites, nous obtenons une CMC de 6,8g/L soit environ 0,5mM.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par différentes techniques et avec d'autres lots dans les travaux issus de la littérature (tableau D-2).

Annexe E Fractionnement du latex de NR par déplétion entropique

E.1. Protocole

Le protocole de tri des particules de NR par déplétion entropique à l'aide d'un tensioactif est réalisé avec du latex de NR 10%vol et du Pluronic F127 (PF127) comme tensioactif et d'après le protocole développé par Bibette¹.

- Préparation du latex de NR 10 %vol.

Le latex de NR 10%vol. est préparé par dilution de latex de NR concentré dans du tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ dilué ($\text{pH}=10,2$, $[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$). Ce tampon est préparé par dilution de 79mL de tampon concentré (cf. paragraphe 1 du chapitre 1) dans une fiole jaugée de 1L et par ajout d'eau ultra-pure. Dans une éprouvette graduée 1000mL, on introduit le latex de NR concentré ($\approx 160\text{mL}$) qui est dilué in-situ avec le tampon ammoniacal ($\approx 840\text{mL}$) préparé précédemment.

- Le Pluronic F127

Le Pluronic F127 (PF127) est un tensioactif non ionique polymérique triblocs de formule générale $(\text{PEO})_x-(\text{PPO})_y-(\text{PEO})_x$ fourni par Sigma-Aldrich. Il est constitué d'un bloc poly(oxyde de propylène), hydrophobe, intercalé entre deux blocs poly(oxyde d'éthylène), hydrophile. Les caractéristiques de ce tensioactif sont récapitulées dans le tableau E-1.

¹ Bibette, J. 1991. *Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification.*, 1991, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 147, pp. 474-478.

Tableau E-1 Propriétés du Pluronic F127

Propriété	Valeur
M_{moyenne} (g/mol)	12600
HLB	18-23
CMC (g/L) déterminée par DLS	6,8
Valeur de x dans la formule	$97 \leq x \leq 106$
Valeur de y dans la formule	$65 \leq y \leq 70$
%PEO	70

Lorsque la concentration en PF127 dans la phase continue dépasse la concentration micellaire critique (CMC), le PF127 forme des micelles qui sont à l'origine des interactions de déplétion. Le protocole proposé ci-dessous a été développé à partir du protocole de tri proposé par Bibette pour trier des émulsions polydisperses¹.

Une première quantité de PF127 est ajoutée dans le latex de NR 10% vol. Cette quantité correspond à une concentration d'environ 2mM. Nous laissons le PF127 dissoudre pendant une demi-journée environ. Puis le mélange contenu dans l'éprouvette est laissé au repos jusqu'à observer une séparation de phase. La phase supérieure est récupérée. Dans la phase diluée restante, nous procédons à un deuxième ajout de PF127 qui correspond à une augmentation de concentration d'environ 1mM. Nous procédons de la même façon que pour le premier ajout de PF127. La crème obtenue est récupérée et stockée au frigo. Nous procédons ainsi jusqu'à extraire au maximum six fractions. Les trois premières fractions sont retriées selon la même procédure afin d'en extraire au maximum trois sous-fractions. La figure E-1 récapitule le principe de cette manipulation.

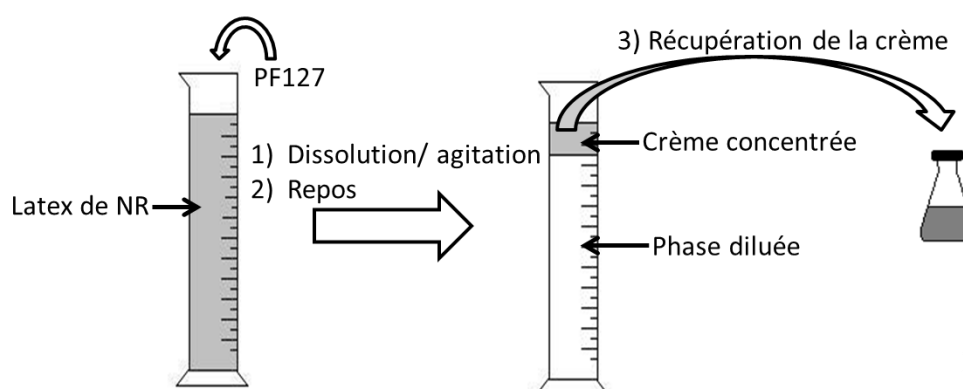


Figure E-1 Schéma de principe du tri du latex de NR par déplétion entropique en présence de PF127

E.2. Résultats

Les fractions obtenues grâce au protocole de tri sont caractérisées par mesure de leur distribution de taille et de leur fraction en NR. Ci-dessous sont présentées les distributions de taille de latex de NR trié selon le protocole décrit précédemment.

Tableau E-2 Paramètres pour les mesures de tailles des particules de NR à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments

Paramètre	Valeur
Température de mesure	25°C
Durée d'équilibrage de la température dans l'appareil	120 s.
Indice de réfraction NR	1,52
Abs	0,01
Viscosité de la phase continue (eau)	0,8872cP
Indice de réfraction du la phase continue (eau)	1,33
Nombre de mesure/cuve	2
Angle de mesure de l'intensité	173°

La figure E-2 montre les distributions de taille des fractions obtenues lors de la première étape de tri. Nous pouvons voir que la taille moyenne des particules extraites est de plus en plus petite à mesure de l'ajout de PF127.

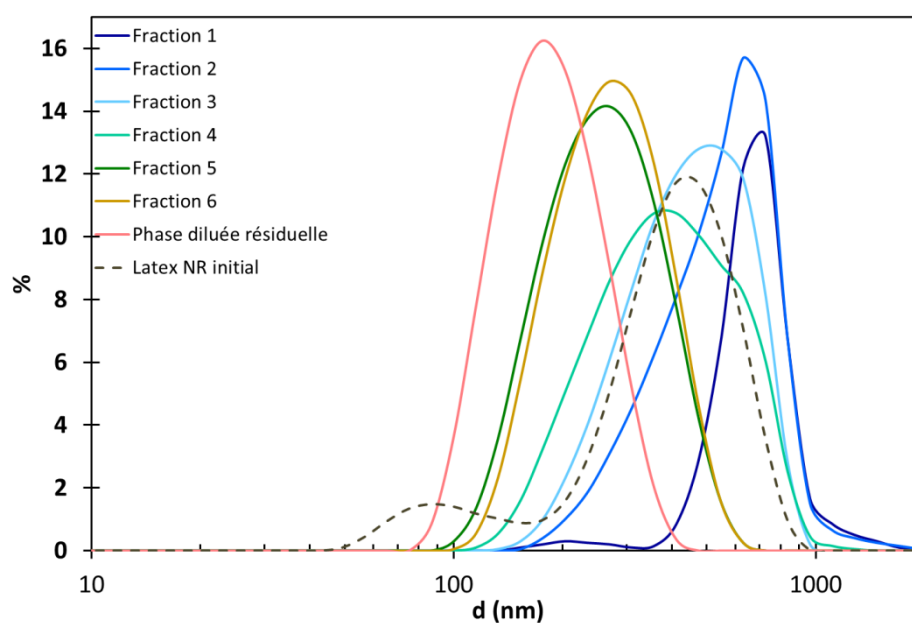


Figure E-2 Distribution de tailles en volume des différentes fractions extraites par déplétion après une étape de tri, la ligne pointillée donne la distribution du latex de NR initial

Cependant, la distribution est encore large et les fractions obtenues en grande quantité sont triées une deuxième fois en suivant le même protocole. Selon les fractions, la fraction massique en NR est comprise entre 2 et 40% environ et ce sont les trois premières fractions qui sont triées une seconde fois car la quantité de crème récupérée est importante (tableau E-3).

Tableau E-3 Masses et fractions massiques en NR des crèmes récupérées après chaque ajout de PF127 pour l'étape 1 de fractionnement

Fraction	Masse de crème récupérée (g)	Fraction massique NR (%)
1	138	44
2	46	17
3	36	14
4	31	12
5	47	7
6	34	10
Phase résiduelle	723	2

La figure E-3 montre qu'il est possible de fractionner une seconde fois le latex trié.

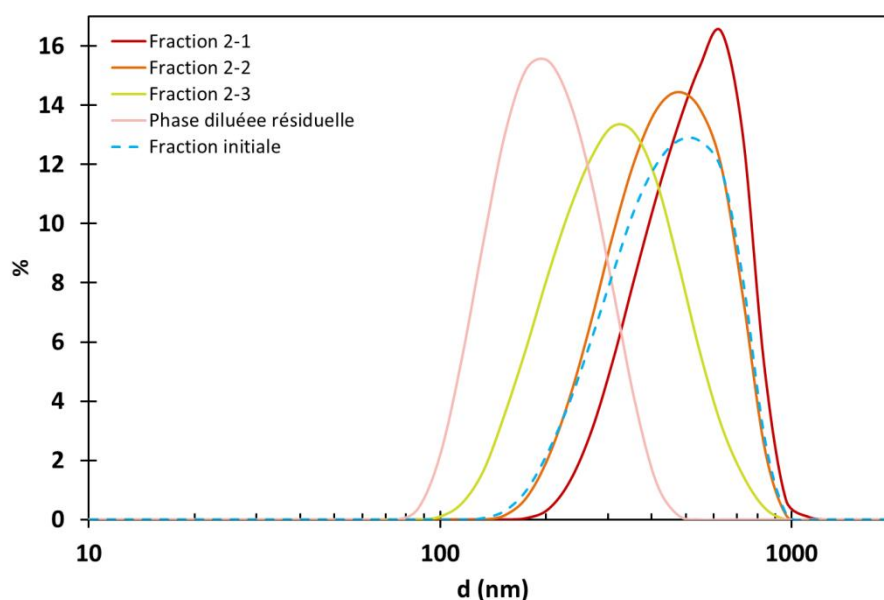


Figure E-3 Distribution de taille en volume des différentes fractions extraites par déplétion après deux étapes de tri à partir de la fraction 3 de la figure E-2

Tableau E-4 Masses et fractions massiques en NR des crèmes récupérées après chaque ajout de PF127 pour l'étape 2 de fractionnement

Fraction	Masse de crème récupérée (g)	Fraction massique NR (%)
2-1	9	29
2-2	8	15
2-3	6	5
Phase résiduelle	26	2

Le fractionnement par déplétion à l'aide de PF127 est efficace même après seulement deux étapes. Cependant, les fractions sont encore polydisperses, il faudrait faire plus d'étapes mais avec le risque d'avoir une quantité finale d'échantillon monodisperse faible.

Le fractionnement par déplétion du latex de NR fonctionne mais l'adsorption du PF127 abordée dans le chapitre 4 ainsi que le compromis entre la polydispersité et la quantité récupérée n'en fait pas une technique adaptée à notre étude.

Annexe F Effet de la nature du cation monovalent sur la stabilité du latex de NR

Certaines expériences présentées dans cette étude sont réalisées avec du latex de NR HA dilué dans un tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence des cations ammonium car nous avons constaté que le latex dilué dans un tampon contenant environ 0,1M de NH_4^+ est stable sur une longue période contrairement à ce que semble indiqué le diagramme de stabilité en présence de cations monovalents (Na^+) de la figure 3-3-a).

Ainsi, en comparant l'état d'agrégation microscopique d'un latex de NR contenant 0,1M de NH_4Cl et un autre contenant 0,1M de NaCl (figure F-1), nous pouvons voir que le premier est agrégé, contrairement au second.

Il faut préciser que les latex comparés dans la figure F-1 ne sont pas issus du même lot. Il est possible que cela puisse avoir une petite influence sur l'observation. Cependant, il apparaît clairement que le latex contenant du chlorure d'ammonium est toujours stable après un an contrairement au latex contenant du chlorure de sodium.

De plus, l'étude de l'agrégation du latex de NR contenant différentes concentration en NH_4^+ à $\phi_{\text{NR finale}}=9,9\%$ en masse, montre que la déstabilisation est significative pour $C(\text{NH}_4^+)_{\text{mélange}}=0,28\text{M}$ (figure F-2).

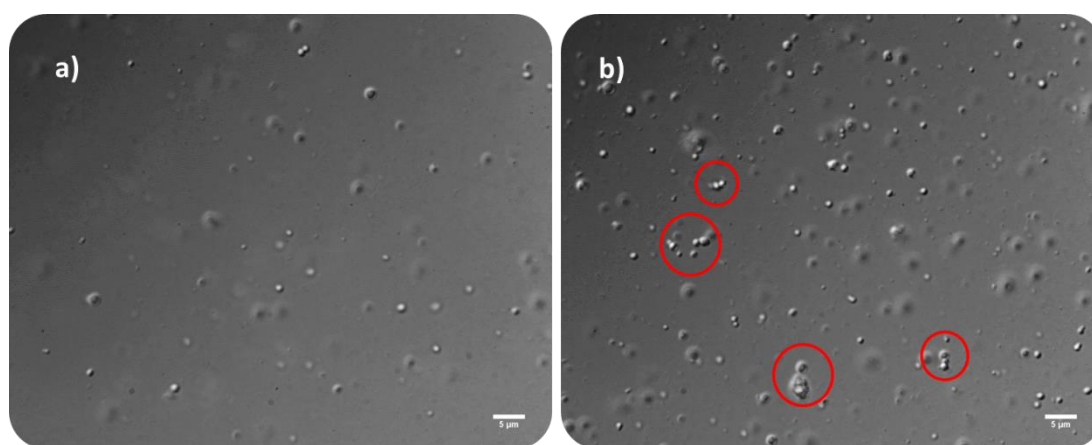


Figure F-1 Latex de NR 10% en masse dilué dans l'eau ultra-pure, a) tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$, préparé un an avant la photo et conservé au frigo, b) $[\text{Na}^+]=0,114\text{M}$ préparé 4j avant l'observation. Observations faites au microscope Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski

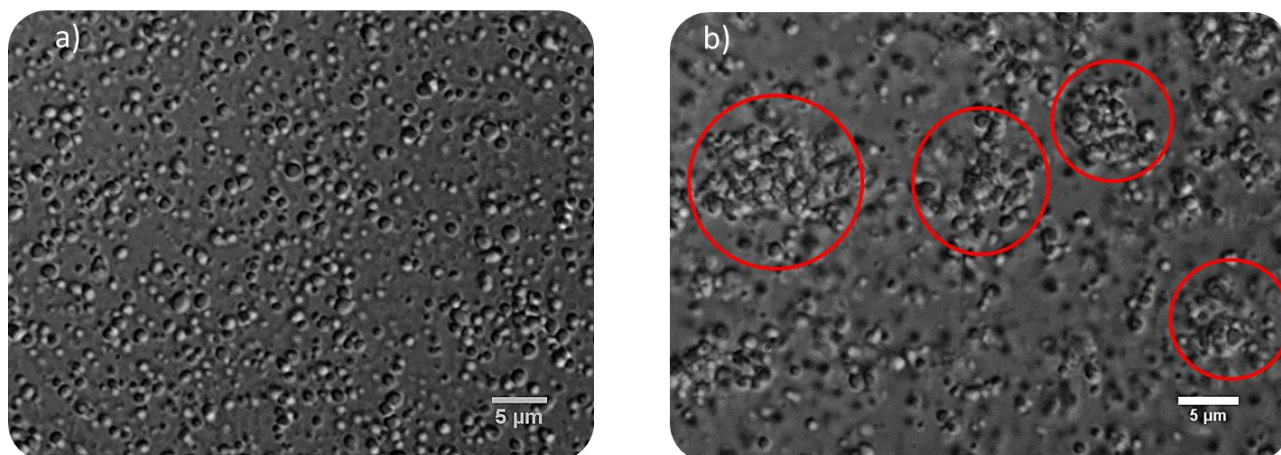


Figure F-2 Clichés microscopique de latex de NR 9,9% en masse en présence de chlorure d'ammonium
 a) $C(\text{NH}_4^+)_{\text{mélange}}=0,112 \text{ M}$ et b) $C(\text{NH}_4^+)_{\text{mélange}}=0,28 \text{ M}$. Observations faites au microscope Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.

Les mélanges de la figure F-2 ont été réalisés à partir de latex de NR 20% en masse préparé par dilution du latex HA dans l'eau ultra-pure et de solutions de NH_4Cl dans l'eau ultra-pure. Les mélanges ont été préparés selon le protocole du chapitre 2 utilisé pour les diagrammes de stabilité.

Nous pouvons indiquer ici que le latex de NR n'est pas sensible de la même façon aux cations NH_4^+ qu'aux Na^+ . Il pourrait s'agir d'un effet lié à l'ion tel que ceux évoqués par les travaux sur les séries de Hofmeister¹. Cependant, le latex de NR à 10% environ en masse est instable pour $C(\text{Na}^+)_{\text{mélange}} \approx 0,05 \text{ M}$. Cette valeur est plus faible que celle obtenue avec les cations NH_4^+ mais dans les deux cas, la déstabilisation du latex de NR est observée pour des valeurs de force ionique plus importantes qu'en présence de cations Mg^{2+} . Cette observation va dans le sens de l'influence spécifique des cations divalents dans le phénomène d'agrégation du latex de NR.

¹ Dos Santos, A.P. et Levin, Y. 2011. *Ion Specificity and the Theory of Stability of Colloidal Suspensions*. s.l. : American Physical Society, Apr 2011, Phys. Rev. Lett., Vol. 106, p. 167801

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse nous avons cherché à comprendre et à caractériser le processus de déstabilisation du latex de caoutchouc naturel (NR) par des cations divalents. L'objectif sur le long terme de ce travail étant d'utiliser ces connaissances pour développer un procédé de fabrication original de matériaux composites en phase liquide. Le latex de NR est une dispersion colloïdale naturelle de laquelle est extrait le caoutchouc naturel, polymère aux propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, très largement utilisé dans l'industrie du pneumatique.

Le latex de NR concentré ammoniacé, utilisé industriellement, est constitué de particules de NR stabilisées par une couche complexe de phospholipides, protéines et d'acides gras, dispersées dans un sérum aqueux.

Dans une première partie, nous avons décrit et caractériser la coagulation du latex de NR par des cations divalents. Nous avons tout d'abord décrit les conditions de stabilité du latex de NR en présence de cations Mg^{2+} . La déstabilisation du latex de NR par les cations Mg^{2+} intervient pour une concentration minimum en Mg^{2+} . La quantité de particules agrégées entre-elles augmente avec la concentration en Mg^{2+} jusqu'à coagulation totale du latex sous forme d'un solide. Ce phénomène est irréversible et le solide formé lors de la coagulation totale est cohésif et possède des propriétés élastiques. Ensuite, nous avons montré que le phénomène de coagulation du latex de NR par des cations divalents ne peut pas être expliqué seulement par un phénomène d'écrantage dû à une augmentation de la force ionique. Nous avons comparé l'action des cations divalents et monovalents et nous avons observés que le mode d'agrégation n'est pas le même suivant le cation. Nous avons aussi montré en comparant les diagrammes de stabilité que les limites de stabilité sont différentes. Enfin, nous avons pu voir que ce phénomène de déstabilisation n'est pas propre au latex de NR et peut être obtenu avec un latex synthétique selon le tensioactif utilisé pour recouvrir les particules. La surface des particules synthétiques du latex qui se déstabilise était couverte de molécules d'acide gras ionisées (stéarate) pour assurer leur stabilité colloïdale. Or, nous avons vu que des acides gras contribuent aussi à assurer la stabilité colloïdale du latex de NR. Dans ces conditions, nous avons pu souligner l'importance de la composition de la surface des particules dans le processus de coagulation. L'étude de la cinétique d'agrégation des particules de NR en présence de cations divalents a permis de montrer, tout d'abord, que la diffusion n'est pas le facteur cinétiquement déterminant. La coagulation des particules semble liée à l'efficacité du contact entre les particules et notamment à l'interaction particulière des cations divalents avec la surface. Nous avons aussi pu évaluer la barrière d'énergie du système autour de $10kT$ en présence de cations. Cette valeur est suffisamment faible pour que le système coagule. En revanche, elle n'est pas nulle ce qui peut être un indicateur de la stabilité colloïdale élevée du latex de NR seul. Pour compléter cette partie sur la caractérisation de la coagulation du latex de NR par des cations divalents, nous avons montré que le solide formé est viscoélastique avec une composante élastique majoritaire. Ces mesures suggèrent que l'adhésion entre les particules dans le coagulum est assurée par les segments de chaînes de caoutchouc proches

de la surface. Toutes les conclusions obtenues dans cette première partie nous ont permis de suggérer un mécanisme pour le processus de coagulation des particules de NR par les cations divalents. Nous pouvons rapprocher cette observation de l'hétérocoagulation du latex de NR avec des particules hydrophobes (noir de carbone) et suggérer que dans ce cas ce sont les interactions entre les segments de chaînes de caoutchouc proches de la surface et les particules hydrophobes qui dominent. Dans le cas des cations divalents, l'ajout des cations entraîne une augmentation de la force ionique qui écrante les répulsions électrostatiques. Parallèlement, ces cations divalents forment des ponts ioniques entre les surfaces des particules. Enfin, lorsque les particules sont au contact, des interactions entre les segments de chaînes de polyisoprène proches de la surface maintiennent les particules agrégées et sont à l'origine de l'irréversibilité de la coagulation.

Dans un second temps, nous avons étudié l'importance de la surface des particules de NR dans le maintien de sa stabilité colloïdale. Pour cela, nous avons utilisé des tensioactifs qui en s'adsorbant à la surface des particules ont modifié la nature et la composition de la surface. En mesurant la mobilité électrophorétique de ces particules, nous avons mis en avant la nature complexe de leur surface. En effet, nous avons montré que tous les tensioactifs ajoutés (anionique, cationique ou non-ionique) s'adsorbent à la surface des particules. Ensuite, nous avons vu qu'une fois ces tensioactifs adsorbés, le phénomène de coagulation du latex par des cations divalents était moins intense et qu'il pouvait même être inhibé. Lorsqu'un tensioactif est ajouté en grande quantité, nous avons observé un phénomène de floculation réversible dû aux interactions de déplétion. Enfin, pour finir cette étude de la surface des particules, nous avons examiné le rôle de la taille des particules de NR sur la surface. Nous avons mis en évidence que les particules issues des deux populations extrêmes du latex de NR avaient une charge de surface légèrement différente, mais cela pourrait aussi venir du protocole de séparation des deux populations.

Au-delà du polymère qu'il contient, le latex de NR est une substance naturelle qui suscite l'intérêt des chercheurs de différents domaines. La synthèse du caoutchouc n'est pas encore entièrement comprise, les propriétés de ce polymère ne sont pas non plus totalement expliquées, enfin, la raison pour laquelle certaines plantes sécrètent du latex de NR n'est pas claire. Il reste donc de nombreuses questions à étudier concernant cette substance. Les réponses pourraient permettre de développer de nouveaux matériaux ou de nouveaux procédés de fabrication.

A travers cette étude, nous avons mis en évidence la complexité du latex de NR liée à son origine naturelle, caractériser sa stabilité colloïdale en présence de cations divalents et étudier l'importance de la composition de la surface dans ce processus. Il pourrait alors être envisageable de développer un protocole permettant de contrôler la coagulation du latex de NR par des cations divalents. Ensuite, il serait intéressant de déterminer si, après coagulation des particules par des cations divalents mais avant séchage, les particules coalescent. Une expérience de marquage des molécules de la surface avec une molécule fluorescente pourrait nous renseigner sur cette question. Enfin, nous nous sommes particulièrement intéressés à la phase caoutchouc du latex de NR lors de nos expériences. L'étude du sérum pourrait aussi

être une source d'informations supplémentaires pour caractériser la stabilité colloïdale du latex de NR.

Etude de la stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel

Cette thèse, menée en collaboration avec Michelin dans le cadre de la fabrication de matériaux composites, porte sur la stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel (NR). Ce latex est une dispersion colloïdale polydisperse d'un polymère naturel dans un sérum aqueux. Les particules sont stabilisées par une couche complexe de phospholipides et de protéines. Cette dispersion peut être coagulée de façon irréversible par voie physique (sous cisaillement) ou par voie physico-chimique (ajout de cations divalents ou de particules hydrophobes). Dans ce travail, nous avons étudié la coagulation du latex par les cations divalents. Pour cela nous avons utilisé des outils physico-chimiques : diagrammes de stabilité en présence de divers cations, suivi cinétique de l'agrégation des particules et mesures rhéologiques. Ensuite, nous avons sondé la surface de particules de NR, par électrophorèse, en présence de tensioactifs et aussi selon la taille des particules. Pour expliquer la coagulation, nous suggérons que l'augmentation de la force ionique écrante les interactions répulsives et que les cations forment des ponts ioniques entre les particules. Ces ponts les maintiennent au contact et l'irréversibilité du phénomène est assurée par l'adhésion entre les chaînes de polymères proches de la surface. L'adsorption des tensioactifs modifie la surface des particules et la coagulation du latex. Une légère différence de charge de surface a été observée entre les particules de NR selon leur taille. Enfin, un phénomène de coagulation similaire a été obtenu avec un latex synthétique, ce qui ouvre la voie à l'exploitation industrielle de ce phénomène de coagulation.

Study of the colloidal stability of the natural rubber latex

This work, in collaboration with Michelin for the fabrication of composite materials, deals with the colloidal stability of the latex of natural rubber (NR). The NR latex is a polydisperse colloidal dispersion of a bio-polymer in an aqueous serum. The particles are stabilized by a complex layer of phospholipids and proteins. This dispersion can be coagulated by a physical way (under shearing), or by a physical-chemical way (addition of divalent cations or hydrophobic particles). In this thesis, we studied the coagulation of the NR latex by divalent cations with physical-chemical tools (stability diagrams with different cations, aggregation kinetic of particles, rheological measurements). Then, the surface of NR particles has been characterized by electrophoresis, firstly in the presence surfactants and secondly depending on the particles size. From the results of the first part we suggest that the coagulation with divalent cations is due to a screening effect because of the increase of ionic strength and that divalent cations can bridge the particles together. This allows keeping them in contact. Adhesion between polymer chains near the surface ensures the irreversible cohesion. In a second time, we saw that the adsorption of surfactants changes the particles surface and the coagulation of NR latex with cations. A small difference of surface charge is observed between the biggest and the smallest NR particles. Finally, a similar behavior has been obtained with a synthetic latex in presence of divalent cations. Our results could be used to develop an industrial process based on this coagulation phenomenon.