

Systemes associatifs à base de POE linéaire et en étoile : Caractérisation et Modélisation

THÈSE

présentée le 27/09/2002

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université du Maine – Le Mans

(Spécialité Chimie et physico-chimie des polymères)

par

Fabrice LAFLECHE

Composition du jury

Monsieur Y. GNANOU : Université de Bordeaux	: <i>Président</i>
Monsieur G. PORTE : Université de Montpellier	: <i>Rapporteur</i>
Monsieur A. JOHNER : Université de Strasbourg	: <i>Rapporteur</i>
Monsieur C. CHASSENIEUX : ESPCI, Paris	: <i>Examineur</i>
Madame M. ARNAUD ROUX : L'Oréal	: <i>Examineur</i>
Monsieur D. DURAND : Université du Maine	: <i>Examineur</i>
Monsieur T. NICOLAI : Université du Maine	: <i>Examineur</i>

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dominique Durand pour m'avoir proposé cette thèse et avoir contribué par ses qualités scientifiques et humaines à la mener à bien. Je remercie Taco Nicolai pour sa disponibilité, son engouement, sa patience et ses connaissances qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie Albert Johner et Grégoire Porte pour avoir accepté de juger ce mémoire de thèse, ainsi que Mireille Arnaud Roux et Christophe Chassenieux pour avoir accepté d'être membre du Jury et d'examiner ce travail.

Je remercie Yves Gnanou pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et ainsi permis d'accroître mes connaissances sur la synthèse macromoléculaire.

Concernant Bordeaux, je remercie toutes les personnes qui m'ont épaulé et avec lesquelles j'ai partagé de vrais grands moments : François et Stéphane, mes deux compères de synthèse, Jano pour sa convivialité et son esprit fédérateur, Alex "de Paris", Arnaud, Julien, Sophie, "zizou", et tous les autres membres du LCPO (permanents ou non) qui ont contribué à rendre conviviale l'ambiance du laboratoire.

Concernant le laboratoire PCI au Mans, je tiens à remercier tous les thésards (Carole, Maud, Karine, Nico, Jérôme, Manu, Olivier (Bob), ...Rémi) et permanents (Danielle, Gérard, Jean Luc, Jean François, Jean Pierre, Lazhar, Chantal, Fabienne, Gwen, Jean Christophe) pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je remercie en particulier Philippe pour ses qualités humaines, scientifiques et informatiques qui se sont avérés indispensables au bon déroulement de ma fin de thèse. Je n'oublie évidemment pas François, "un nouveau" avec lequel j'ai pu me familiariser de très belle manière avec cette petite ville du Mans (Vaudeville et compagnie)....

Dans le registre extra-laboratoire je tiens à remercier dans l'ordre chronologique Nicolas, Xav, Adriano (el Kador), Anis et enfin Vav (Kador's brother) et Fanav, d'une part, pour les avoir connu pendant ma thèse, et d'autre part pour tous ces moments exceptionnels que j'ai pu partager avec eux et qui sont bien loin d'être terminés...

Enfin, une petite pensée pour mes amis : Alex, Steph et Sabine, Franck et Rosie, David, Flower, Etienne et Virginie, Gonzi, Laurent et Sophie , Fabrice et Carine, Julie et Jeremie et tous les bébés venus (Teo, Max ,Louise) et à venir...

*Je dédie cette thèse
à mes parents, mon frère
et à Katia, ma moitié.*

Table des matières

Chapitre I

Polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement : Situation bibliographique

I.1	Caractéristiques structurales et physico-chimiques	6
I.2	Processus d'agrégation	9
I.3	Micelles fleur, agrégation par pontage et séparation de phase	11
I.4	Concentration d'agrégation critique (CAC)	14
I.4.1	Techniques de caractérisation	14
I.4.2	Influence des paramètres structuraux sur la CAC	15
I.4.2.1	Influence de la masse de POE	15
I.4.2.2	Influence de la taille des greffons hydrophobes	15
I.4.2.3	Influence de la polydispersité	15
I.4.2.4	Influence de la rotule sur la CAC	16
I.5	Agrégation au delà de la CAC	17
I.5.1	Principales techniques de caractérisation	17
I.5.2	Influence des paramètres structuraux sur p	19
I.6	Comportement rhéologique des POE associatifs	19
I.6.1	Aspects généraux	19
I.6.2	Le réseau transitoire	22
I.6.3	Evolution de τ avec la concentration	22
I.6.4	Evolution de G_0 avec la concentration	23
I.6.5	Influence des paramètres structuraux sur les propriétés rhéologiques (η, τ, G_0)	25
I.6.5.1	Longueur de la chaîne POE	25
I.6.5.2	Fonctionnalisation des extrémités POE	25
I.6.5.3	Longueur et la nature des greffons hydrophobes	26
I.6.5.4	Nature de la rotule	26
I.7	Conclusion	28

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1	Rhéométrie	30
II.1.1	Etude en régime permanent	30
II.1.2	Etude en régime dynamique	31

II.1.3	Les rhéomètres utilisés	31
II.1.3.1	Le rhéomètre Low-Shear LS40	31
II.1.3.2	Le rhéomètre AR1000 (TA Instruments)	32
II.2	La diffusion de la lumière	33
II.2.1	Diffusion statique de la lumière (SLS)	33
II.2.2	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	36
II.2.3	Appareillage expérimental	38
II.2.4	Traitement des données de dynamique (DLS)	40
II.2.4.1	le programme REPES	41
II.2.4.2	Le programme GEX	41
II.2.5	Traitement des données de statique (SLS)	43
II.2.6	Conditionnement et préparation des échantillons	43
II.3	Spectroscopie de fluorescence	44
II.3.1	Rappels des principes de la spectroscopie de fluorescence	44
II.3.2	Appareillage	46
II.3.3	Préparation des solutions	47
II.4	SEC : La chromatographie d'exclusion stérique	48

Chapitre III

Synthèse

III.1	Présentation	51
III.2	Synthèse des POE en étoiles	53
III.3	Caractérisation des POE précurseurs	55
III.3.1	Effet de la ramification	55
III.3.2	Etude viscosimétrique	57
III.3.3	Etude par diffusion statique de la lumière	59
III.3.4	Etude par diffusion dynamique de la lumière	59
III.4	Modification chimique des POE	61
III.5	Contrôle de la fonctionnalisation	63
III.6	Caractérisation du POE Brij700	65
III.7	Conclusion	67

Chapitre IV

Etude du système POE $1m5C_{16}/2m10C_{16}$

IV.1	Introduction	70
------	------------------------	----

IV.2 Diagrammes de phase	71
IV.2.1 Influence de f et de T sur la démixtion	71
IV.2.2 Evolution de f_c ($C = 10\text{g/l}$) en fonction de la température	73
IV.3 Observation du phénomène de séparation de phase par diffusion de la lumière	73
IV.3.1 Influence de f sur l'état d'agrégation en solution	73
IV.3.1.1 Diffusion statique de la lumière	73
IV.3.1.2 Diffusion dynamique de la lumière	76
IV.3.2 Influence de T sur l'état d'agrégation en solution	76
IV.3.3 Evolution de la phase dense avec la concentration	78
IV.4 Rhéologie	79
IV.4.1 Principales propriétés rhéologiques	79
IV.4.2 Evolution de la viscosité avec f	81
IV.4.3 Evolution du module G_0 avec f	81
IV.4.4 Evolution du temps de relaxation avec f	83
IV.4.5 Apparition de l'effet sphère dure sur les propriétés visco-élastiques .	84
IV.4.5.1 Etude du mélange POE 1m5C ₁₆ /2m10C ₁₆ : $f=0.2$	84
IV.4.5.2 Cas du POE 2m10C ₁₆	86
IV.4.5.3 Influence de f sur l'effet gel dur	88
IV.5 Conclusion	90

Chapitre V

Influence de la structure du POE modifié

V.1 Introduction	91
V.2 Effet de la longueur des greffons alkyles	92
V.2.1 Etude des POE 2m10C _{<i>n</i>}	92
V.2.2 Etude des POE 1m5C _{<i>n</i>} /2m10C _{<i>n</i>} avec $f=0.2$	94
V.2.2.1 Etude par fluorescence statique	94
V.2.2.2 Diffusion statique de la lumière	96
V.2.2.3 Diffusion dynamique de la lumière	99
V.2.2.4 Etude du comportement rhéologique	101
V.3 Effet de l'architecture	105
V.3.1 Influence sur la démixtion	105
V.3.2 Etude de la série POEC ₁₂	107
V.3.2.1 Etude viscosimétrique	107
V.3.2.2 Etude par diffusion statique de la lumière	108

V.3.2.3	Etude par diffusion dynamique de la lumière	108
V.3.2.4	Détermination de la CAC par fluorescence statique	110
V.3.3	Etude du POE 3m15C ₁₆	110
V.3.3.1	Résultats de la diffusion de la lumière	110
V.3.3.2	Résultats de la rhéologie	111
V.4	Conclusion	113

Chapitre VI

Modélisation et interprétation

VI.1	Théorie du champ moyen	115
VI.1.1	Hypothèses	115
VI.1.2	Détermination des énergies libres de mélange	116
VI.1.3	Notion de fraction volumique effective φ_e	118
VI.2	Application du modèle des sphères collantes aux résultats expérimentaux .	120
VI.2.1	Modélisation des résultats de diffusion de lumière	120
VI.2.1.1	Détermination de l'équation $KC/I_r = f(\varphi_e)$	120
VI.2.1.2	Etude du Brij 700 par diffusion de la lumière	121
VI.2.2	Application du modèle sur le système POEC ₁₆	121
VI.2.2.1	Modélisation des résultats de diffusion statique de la lumière	121
VI.2.2.2	Comparaison des diagrammes de phases expérimentaux avec les prédictions du modèle	126
VI.2.3	Application du modèle en fonction de x et n	128
VI.2.3.1	Cas des diagrammes de phases $f=f(T)$	128
VI.2.3.2	Modélisation des résultats de diffusion de la lumière	130
VI.2.4	Interprétation du comportement rhéologique	133

Conclusion

Bibliographie

Introduction

Ces dernières décennies, de nouveaux polymères hydrosolubles sont apparus sur le marché, il s'agit de copolymères constitués d'une structure principale hydrophile et de parties garnies de blocs ou séquences hydrophobes situées aux extrémités, sur le corps de la chaîne ou sur des greffons pendants. Ces matériaux qui possèdent de remarquables propriétés épaississantes des milieux aqueux sont connus sous le nom de polymères associatifs. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels aussi divers que les peintures, les colles, la cosmétologie, la récupération assistée du pétrole et l'agro-alimentaire.

Parmi les systèmes associatifs non ioniques qui ont été les plus étudiés figurent les polymères téléchéliques à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) : il s'agit de chaînes linéaires de POE, modifiées à leurs extrémités par des blocs ou des séquences hydrophobes. En solution, à partir d'une certaine concentration, ces polymères s'associent pour former des micelles "fleur" dont le coeur forme un microdomaine hydrophobe. Ces micelles ont pour particularité de pouvoir se lier entre elles par pontage de chaînes dont chaque extrémité appartient à un microdomaine différent. Lorsque la concentration en polymère est suffisante, le système percole et il se forme un réseau tridimensionnel transitoire dont les briques élémentaires sont les micelles de polymère qui sont liées entre elles de manière réversible. La formation de ce réseau confère à ces systèmes leurs propriétés épaississantes en milieu aqueux. Ces systèmes possèdent un comportement rhéologique avec un module au plateau et un temps de relaxation caractéristique du temps de vie d'un pont ainsi qu'une énergie d'activation de type Arrhénius. Leur comportement physico-chimique a été largement étudié aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Cependant la di-

versité structurale des systèmes et de leur technique d'étude décrites dans la littérature limite une compréhension fine de leurs propriétés associatives en fonction de la concentration quant à l'influence de nombreux paramètres comme la température ou la nature et la longueur des entités hydrophobes. D'autre part, ces systèmes sont sujet au phénomène de démixtion qui engendre la formation d'une phase gel dense et d'un surnageant contenant quelques micelles et unimères isolés. L'apparition de ce phénomène est déterminée par la balance entre le gain d'entropie dû à la formation des ponts inter-micellaires et les interactions de volume exclu. En d'autres termes, ce phénomène apparaît lorsque l'attractivité inter-micellaire domine le caractère répulsif du volume exclu.

Ces dernières années, les progrès réalisés au niveau de la polymérisation contrôlée ont permis l'étude de systèmes modèles de nature et structure précises dans le but d'établir quantitativement les relations Structure - Propriétés. Il existe également un certain nombre d'approches théoriques visant à décrire la structure et les propriétés de ces systèmes. L'objectif de ce travail est la compréhension et la modélisation des comportements, en particulier rhéologiques, de systèmes modèles modulables à la fois sur le plan de l'architecture et sur celui de la force des interactions. Le rôle joué par les points de ramification sur la dynamique de ces systèmes sera également examiné. Les techniques expérimentales utilisées seront principalement les techniques de diffusion, en particulier la diffusion statique et dynamique de la lumière, la fluorescence et les techniques rhéologiques.

Ce mémoire propose deux axes d'études de ces systèmes modèles constitués de chaînes de POE hydrophobiquement modifiées :

- Le premier concerne la réalisation et la modélisation d'un diagramme de phase complet réalisé en étudiant un système constitué de chaînes monofonctionnelles et de chaînes difonctionnelles dont la masse est double (même Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)) et dont la fraction (f) varie. Ainsi, la structure micellaire est conservée tout en contrôlant l'attractivité inter-micellaire résultant du pontage des chaînes difonctionnelles. L'influence de la fraction f et de la température sur les propriétés associatives de tels systèmes sera décrite et modélisée.

- Le second se consacre à décrire et à modéliser l'influence, d'une part de la force des interactions hydrophobes réalisée en modulant pour une structure donnée la HLB et, d'autre part, l'influence de l'architecture de la chaîne POE (linéaire ou en étoile de même HLB) sur l'associativité et les propriétés rhéologiques de tels systèmes.

Ce mémoire est organisé en 6 chapitres :

- Le premier chapitre présente la bibliographie concernant les systèmes associatifs en solution aqueuse et plus précisément les POE téléchéliques.
- Le second chapitre présente les techniques expérimentales utilisées, à savoir la diffusion de la lumière, la fluorescence et la rhéologie
- Le troisième chapitre concerne la synthèse des échantillons étudiés.
- Le quatrième chapitre traite de l'étude du mélange entre un POE 5K monofonctionnalisé et un POE 10K difonctionnalisé, tous les deux modifiés avec des greffons C_{16} . Cette étude est consacrée à l'influence de la concentration et de la température sur la structure et les propriétés de ce système en solution aqueuse en fonction de sa composition (caractérisée par la fraction f de chaînes difonctionnelles).
- Le cinquième chapitre concerne l'influence de la longueur des greffons alkyles (caractérisée par le nombre de carbone n) et celle de l'architecture linéaire ou en étoile (caractérisée par le nombre de bras x) de la chaîne POE sur les propriétés associatives.
- Enfin, le sixième chapitre est consacré à la modélisation des résultats obtenus et présentés dans les deux chapitres précédents.

I

Polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement : Situation bibliographique

Sommaire

I.1	Caractéristiques structurales et physico-chimiques	6
I.2	Processus d'agrégation	9
I.3	Micelles fleur, agrégation par pontage et séparation de phase	11
I.4	Concentration d'agrégation critique (CAC)	14
I.4.1	Techniques de caractérisation	14
I.4.2	Influence des paramètres structuraux sur la CAC	15
I.5	Agrégation au delà de la CAC	17
I.5.1	Principales techniques de caractérisation	17
I.5.2	Influence des paramètres structuraux sur p	19
I.6	Comportement rhéologique des POE associatifs	19
I.6.1	Aspects généraux	19
I.6.2	Le réseau transitoire	22
I.6.3	Evolution de τ avec la concentration	22

I.6.4	Evolution de G_0 avec la concentration	23
I.6.5	Influence des paramètres structuraux sur les propriétés rhéologiques (η, τ, G_0)	25
I.7	Conclusion	28

I.1 Caractéristiques structurales et physico-chimiques

Les polymères associatifs hydrosolubles sont des macromolécules amphiphiles constituées d'un squelette polymère hydrophile lié chimiquement à des groupes hydrophobes. En milieu aqueux, ces groupes hydrophobes (non polaires) s'associent afin de minimiser leur surface de contact avec le solvant (polaire), l'organisation des molécules d'eau autour de domaines hydrophobes étant entropiquement défavorable. Le comportement rhéologique en solution de ces polymères associatifs est la conséquence directe de la formation de ces microdomaines hydrophobes qui, lorsque la concentration en polymère est suffisante, conduisent à la formation d'un réseau transitoire. Il en résulte un accroissement spectaculaire des propriétés épaississantes de ces systèmes à base de polymères modifiés par rapport aux systèmes composés des mêmes polymères non modifiés (homologues précurseurs) (figure I.1).

Les polymères associatifs hydrosolubles se différencient par la nature de la chaîne hydrophile et la répartition des greffons sur la chaîne (figure I.2). Ceux-ci peuvent être situés aux extrémités de la chaîne (polymères associatifs téléchéliques), ou disposés le long de la chaîne. Dans ce dernier cas les greffons peuvent être répartis aléatoirement le long de la chaîne ou régulièrement, ou bien encore répartis par bloc le long de la chaîne. La chaîne hydrophile (figure I.3) est généralement constituée de polyacrylamide (HMPAM) [1],[2],[3],[4], de polyoxyéthylène (POEM, HEUR) ou de cellulose (HMHEC)(et ses dérivés) mais elle peut aussi être ionisée (polyélectrolyte) comme le polyacrylate de sodium (HMPAA) [5],[6],[7]. Dans ce dernier cas, il existe des suspensions de ce polymère (HASE) [8],[9] contenant des fonctions acides, dont la solubilité et le gonflement des échantillons

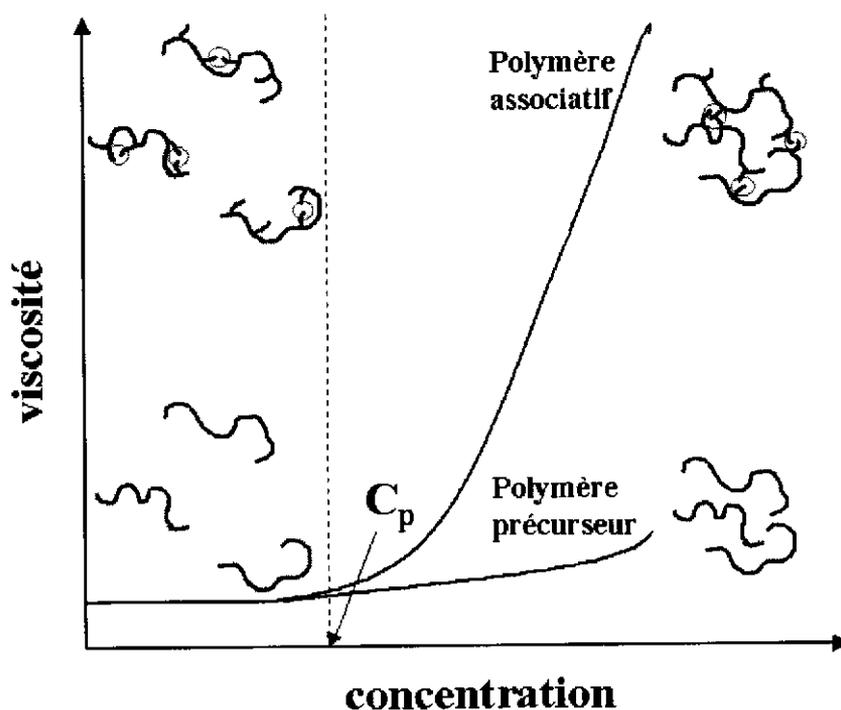


FIG. I.1 – Comparaison de l'évolution de la viscosité d'un polymère associatif comparée à son homologue précurseur

dépendent du pH. Les greffons incorporés sont le plus souvent de type alkyle et parfois fluoré.

Dans l'étude bibliographique qui suit, nous présenterons essentiellement les travaux concernant les systèmes étudiés dans le cadre de ce mémoire, à savoir les polymères hydrosolubles associatifs constitués d'un squelette polyoxyéthylène (POE) substitué à ses extrémités par des groupes hydrophobes (systèmes téléchéliques).

Dans cette catégorie, on distingue plusieurs types de systèmes :

- Les polymères obtenus par polycondensation de POE de faible masse molaire sur un monoalcool (ou monoamine) alkylé en présence de diisocyanates. Les polymères ainsi obtenus présentent des distributions larges des masses molaires [10],[11].
- les polymères à squelette POE terminés par des greffons hydrophobes via une rotule uréthane (HEUR)[12],[13],[14].
- les polymères à squelette POE modifiés directement par des greffons hydrophobes,

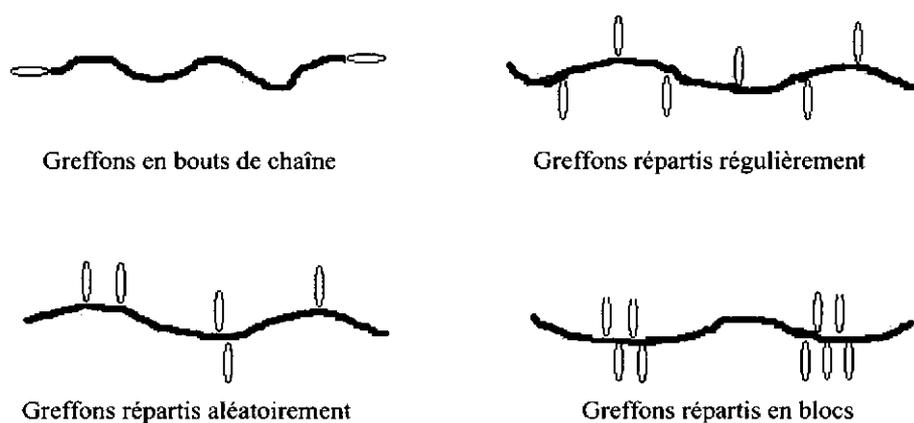


FIG. I.2 – Représentation des différentes répartitions des greffons hydrophobes sur la chaîne hydrophile

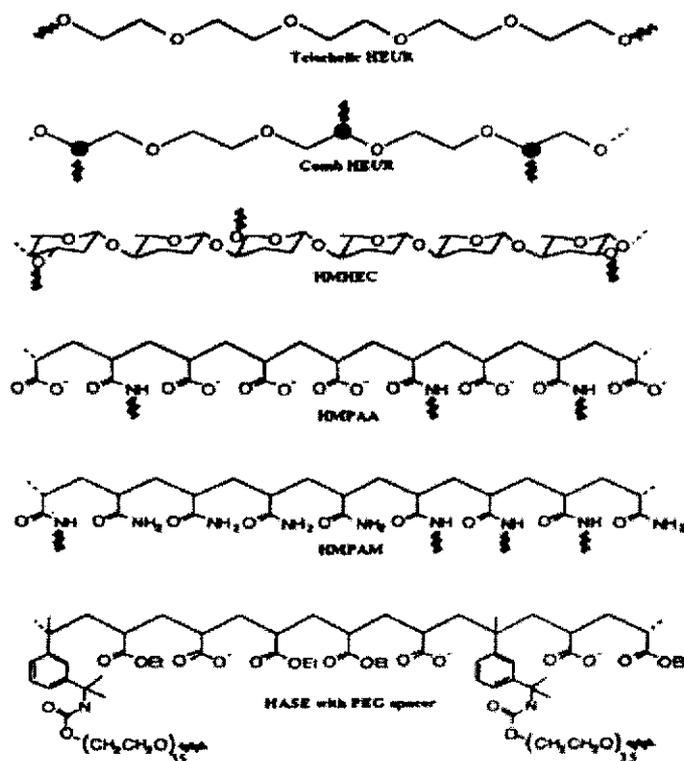


FIG. I.3 – Représentation des principaux types de polymères associatifs hydrosolubles

reliés par une liaison ester (par addition de chlorure d'acide contenant le greffon hydrophobe) ou éther (par addition d'un dérivé tosylé hydrophobe). Ce sont des polymères sans rotule (POEM) [15],[13],[16]. Le plus couramment, les POE étudiés possèdent des masses molaires comprises entre 5 et 50 kg/mol et leurs greffons sont de nature aliphatiques (le nombre de carbones variant de C_8 à C_{20}). Quelques études ont également été menées sur des systèmes à greffons semi-fluorés du type $(CH_2)_m - C_nF_{2n+1}$ avec m et $n \leq 10$. Ces systèmes peuvent être de type HEUR ou POEM [17],[18],[19].

Ces polymères associatifs de structure simple sont assez facilement caractérisables (SEC, UV, RMN....) et constituent d'excellents systèmes pour étudier et modéliser les relations structure-propriétés en solution. La compréhension du comportement en solution de tels systèmes nécessite la détermination et la comparaison de certains paramètres caractéristiques. Ces paramètres sont les suivants :

- la concentration d'association critique (CAC), à partir de laquelle il y a association entre greffons hydrophobes et formation de microdomaines hydrophobes.
- La taille, la forme et le nombre d'agrégation (p) qui représente le nombre de greffons hydrophobes par microdomaine.
- le temps de vie τ d'un greffon hydrophobe dans un microdomaine.
- la viscosité η et le module au plateau G_0 de la solution.

L'étude du mode d'agrégation et du comportement rhéologique de ces polymères en fonction de leur composition structurale et de la concentration a été réalisée sur ces différents systèmes (HEUR, POEM, F-HEUR....) à l'aide de différentes techniques présentées dans ce chapitre.

I.2 Processus d'agrégation

Le processus d'agrégation proposé pour les systèmes télécheliques POE alkylés ou fluorés peut être décrit de la manière suivante (figure I.4) :

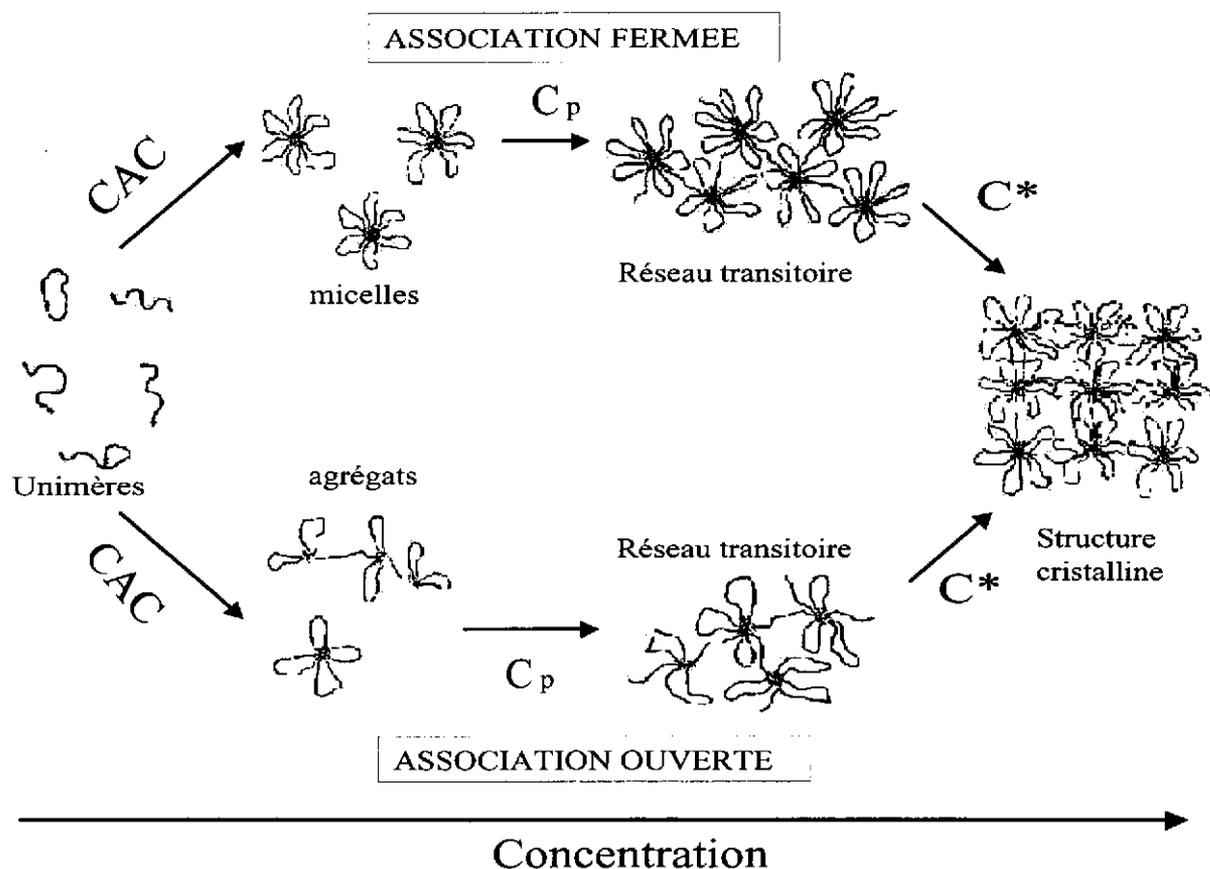


FIG. I.4 – Schéma général du processus d'agrégation de POE télécheliques

- A très faible concentration, les macromolécules sont isolées en solution à l'état d'unimères.
- A partir d'une certaine concentration, les greffons hydrophobes se rencontrent et s'associent pour former des micelles simples ou des micelles fleurs. C'est la concentration d'association agrégation critique ou CAC. Au delà de la CAC, les micelles vont s'agréger jusqu'à une concentration C_p appelée concentration de percolation à partir de laquelle il y a formation d'un réseau infini.
- Pour des concentrations comprises entre la CAC et C_p , il existe deux variantes concernant le mode d'agrégation : L'association ouverte, qui est observée pour des systèmes faiblement hydrophobes [16],[20],[15],[13],[21]. Elle est caractérisée par une

agrégation progressive des entités POE modifiées avec la concentration, et il n'existe pas d'état micellaire bien défini. L'association fermée, qui est observée pour les HEUR les plus hydrophobes [22],[23],[24],[25],[26]. Dans ce cas, les micelles gardent le même état d'agrégation sur une certaine gamme de concentration et ne s'agrègent par pontage que lorsque la concentration est proche de C_p .

- Pour des concentrations supérieures à la concentration C_p , les micelles se connectent de plus en plus et la proportion de ponts augmente avec la concentration. On forme ainsi un réseau transitoire par un processus de percolation, où les ponts contribuent à l'élasticité [27],[28],[12].
- Lorsque ces fleurs remplissent tout l'espace, la concentration critique de recouvrement C^* est atteinte. Pour des concentrations supérieures à C^* , on obtient des phases cristallines cubiques compactes de micelles pontées [20],[15],[13],[17].

I.3 Micelles fleur, agrégation par pontage et séparation de phase

A partir du modèle des brosses sphériques développé par Daoud et Cotton [29], il a pu être mis en évidence la possibilité pour des systèmes téléchéliques de former des micelles fleur. La validité de ce modèle repose sur le fait que le coeur hydrophobe de la micelle est petit comparé à la couronne hydrophile [30]. Si les chaînes hydrophiles sont trop courtes, l'énergie conformationnelle ne sera pas en faveur de la formation de boucles. Il existe un compromis entre la friction inter-chaînes qui augmente avec leur longueur et la possibilité des chaînes à former des boucles qui est favorisée lorsque leur longueur augmente.

Plus récemment, en utilisant la diffusion des neutrons aux petits angles, Serero et al. [31], ont montré que la taille et la morphologie des agrégats formés à partir de F-HEUR 10K ne varient pas sur une large gamme de concentration. De plus, en comparant ce système difonctionnalisé avec un système micellaire simple constitué de F-HEUR 5K monofonctionnalisé, ils ont montré que les facteurs de forme et de structure sont comparables (figure

I.5). Ceci sous-entend la présence d'une structure micellaire de type fleur pour le système difonctionnalisé.

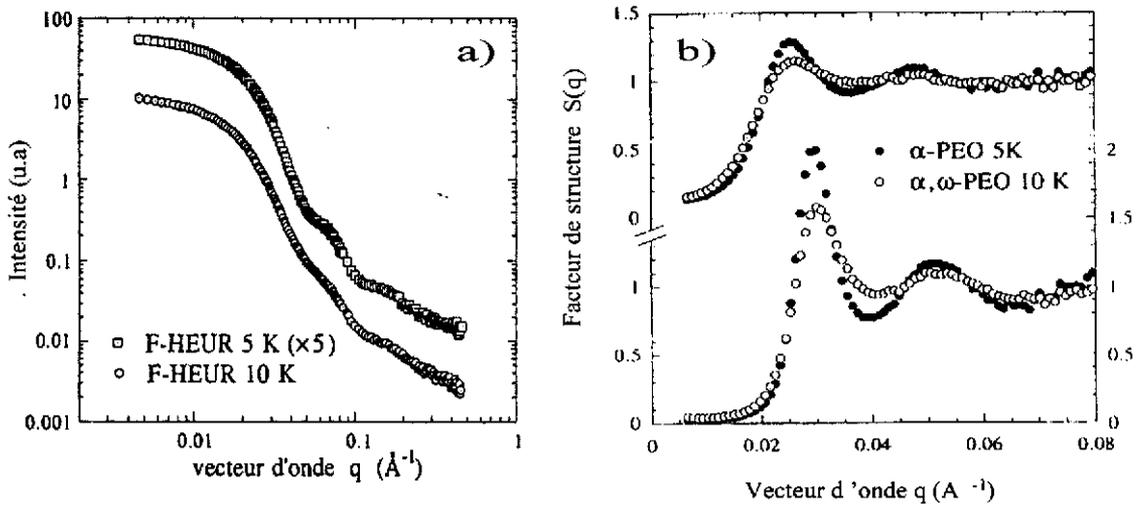


FIG. I.5 – Comparaison des facteurs de forme pour $C = 0.5\%$ (a) et de structure pour $C = 4$ et 8% de haut en bas respectivement (b) pour un POE F-HEUR 5K monfonctionnalisé avec son équivalent difonctionnalisé F-HEUR 10K

A partir du modèle des brosses sphériques et en s'appuyant sur une théorie développée par Milner et Witten [32] pour des brosses de polymères possédant des extrémités à fort pouvoir adsorbant vis à vis des surfaces, Semenov et al. [33] ont montré que des interactions attractives entre micelles apparaissent lorsque les couronnes s'interpénètrent sur une profondeur de l'ordre de la taille du blob extérieur de la couronne (figure I.6).

Cette énergie attractive est expliquée par la possibilité de pontage entre les micelles. Elle est d'autant plus importante que le nombre d'agrégation au sein de chaque micelle est élevé. Au delà de la CAC, lorsque le nombre d'association est suffisant il en résulte une séparation de phase macroscopique conduisant à une phase dense composée de micelles connectées et une phase diluée contenant essentiellement des chaînes libres. Plusieurs sé-

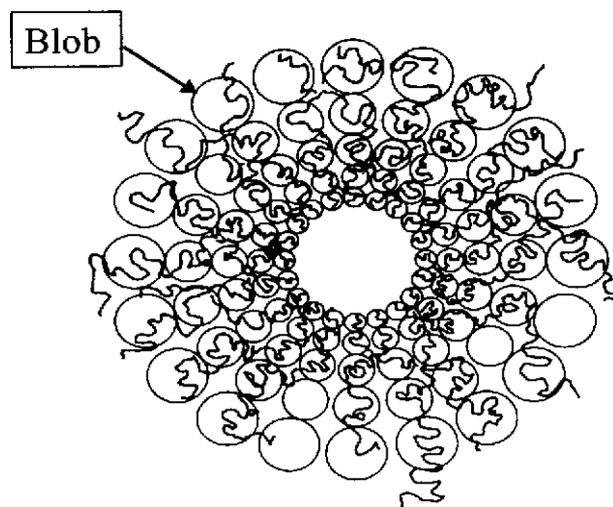


FIG. I.6 – Schématisation d'une brosse sphérique partagée en blobs dont la taille augmente du coeur vers la couronne

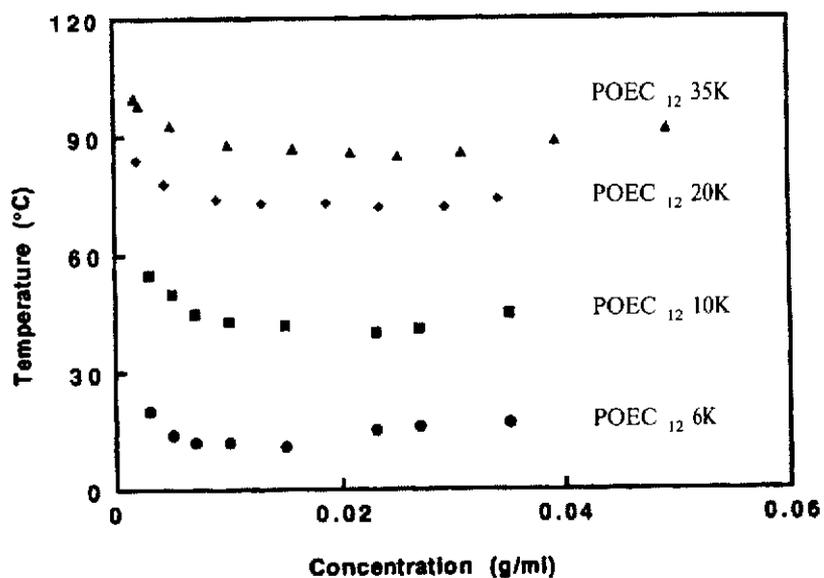


FIG. I.7 – Représentation des températures de point trouble (démixtion) en fonction de la concentration de POEM possédant différentes masses molaires

parations de phases ont été observées par différents auteurs [34],[15],[13], [14],[31],[35] sur des POE téléchéliques. Certaines conditions sont nécessaires pour voir apparaître cette séparation de phase :

- Un taux de fonctionnalisation proche de 100%.
- Une longueur de chaîne hydrophile modérée par rapport à l'hydrophobicité des greffons. Ceci signifie que c'est la balance hydrophile/hydrophobe (HLB) qui joue un rôle déterminant sur l'apparition du phénomène de démixtion. En effet, si la masse du polymère hydrophile est élevée, la barrière entropique pour passer d'une boucle à un pont sera élevée, et le pontage entre les micelles et l'apparition d'une séparation de phase sera gênée. la figure I.7 illustre cet effet de masse en mettant en évidence pour des POEM modifiés en C_{12} l'augmentation de la température à laquelle apparaît cette séparation avec la masse de POE.

I.4 Concentration d'agrégation critique (CAC)

I.4.1 Techniques de caractérisation

- La technique de fluorescence est la plus couramment utilisée afin d'étudier l'association par agrégation de tels systèmes [36],[20],[37],[38],[22],[23],[24],[39]. Cette technique spectroscopique nécessite une sonde hydrophobe dont le spectre d'émission varie avec la polarité de l'environnement local (généralement le pyrène). Ainsi il est possible de déterminer la concentration d'agrégation critique (CAC) de ces systèmes en mesurant les variations du rapport d'intensité entre le premier et le troisième pic du spectre d'absorption du pyrène (1.8 dans l'eau, 1.3 dans un environnement hydrophobe).
- La diffusion de la lumière [40],[21],[41],[42],[43],[16] est une technique qui permet d'accéder à l'évolution de la masse apparente M_{wapp} (par diffusion statique de la lumière, SLS) et du coefficient de diffusion D_{app} (par diffusion dynamique de la lumière dynamique, DLS) des systèmes étudiés. Cependant il est nécessaire de se

limiter à des concentrations pour lesquelles les interactions de volume exclu n'interviennent pas ($C \ll C_p$). Ainsi, dans cette gamme de concentration, il est possible de déterminer la CAC, caractérisée par une augmentation de la masse apparente et une diminution du coefficient de diffusion apparent.

- La Résonance magnétique nucléaire RMN^1H [44] ,[45] est une méthode spectroscopique qui permet de caractériser l'agrégation hydrophobe (et donc la CAC) par le phénomène d'échange chimique et l'évolution des déplacements chimiques caractéristiques des espèces en solution selon la nature de leur environnement (qui varie avec la structure et la concentration).

I.4.2 Influence des paramètres structuraux sur la CAC

I.4.2.1 Influence de la masse de POE

Alami et al. [13] ont montré par fluorescence que la valeur de la CAC est d'autant plus faible que la masse du POE est faible. Chassenieux et al. ont constaté la même tendance par diffusion de lumière (décroissance du rapport M_wKC/R_0) [16] et par RMN^1H [44] (augmentation du déplacement chimique δ_{CH_3} du groupement méthyl terminal des greffons alkyles sur des POEM modifiés en C_{12}). En effet, l'agrégation des chaînes apparaît d'autant plus loin de C_p que la masse molaire du POE est faible (figure I.8).

I.4.2.2 Influence de la taille des greffons hydrophobes

Abrahmsen-Alami et al. [20] ont montré par fluorescence sur des POEM 20K modifiés par des greffons C_{12} et C_{16} que la CAC apparaît d'autant plus basse en concentration que le nombre de C sur l'alkyle est élevé.

I.4.2.3 Influence de la polydispersité

De manière générale pour ces systèmes, la transition unimère-micelle se fait sur une ou deux décades en concentration. Lorsque l'on regarde la transition pour des tensio-actifs

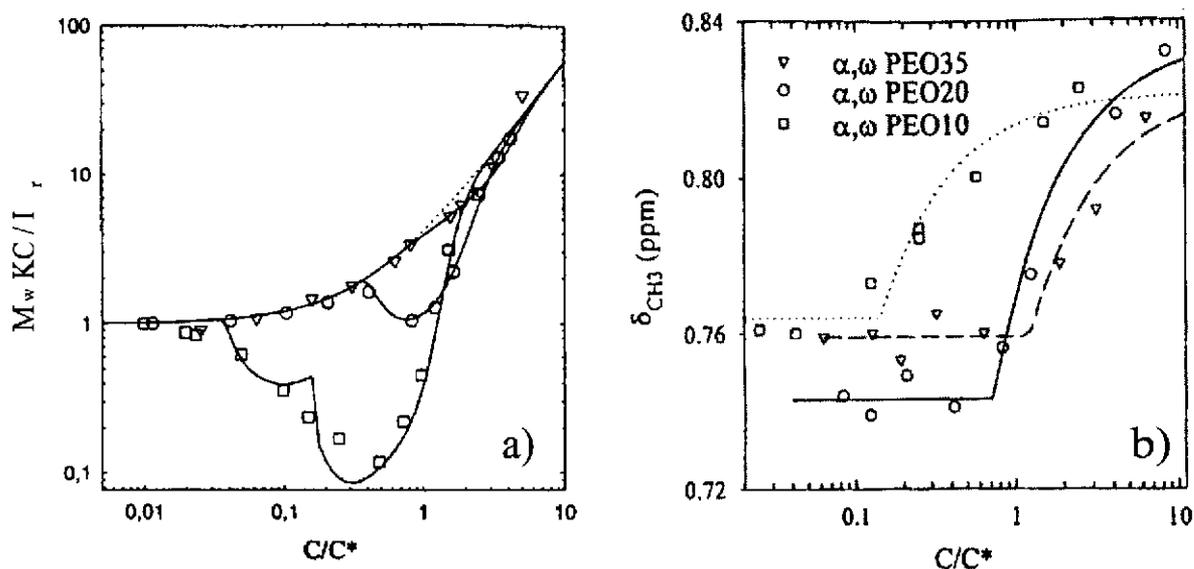


FIG. I.8 – Variation de la CAC avec la masse du POE par SLS (a) et RMN¹H (b)

classiques comme le SDS, on constate qu'elle se fait de façon beaucoup plus coopérative (10 fois moins étalée en concentration). Cette différence est en partie expliquée par la polydispersité des systèmes. Cette tendance a pu être confirmée avec un échantillon industriel plus polydisperse (avec rotule uréthane) qui présente une transition encore plus large.

I.4.2.4 Influence de la rotule sur la CAC

La comparaison de systèmes de type HEUR, possédant une rotule uréthane, avec des systèmes avec simple liaison éther montre des différences sur certaines propriétés physico-chimiques [46]. En présence de la rotule, la concentration d'agrégation critique apparaît pour une concentration plus faible. Cette différence peut s'expliquer en partie par l'aptitude des fonctions uréthane à former des liaisons hydrogène. Toutefois il s'est avéré difficile de quantifier cette influence. La figure I.9 illustre la plupart des tendances évoquées dans ce paragraphe.

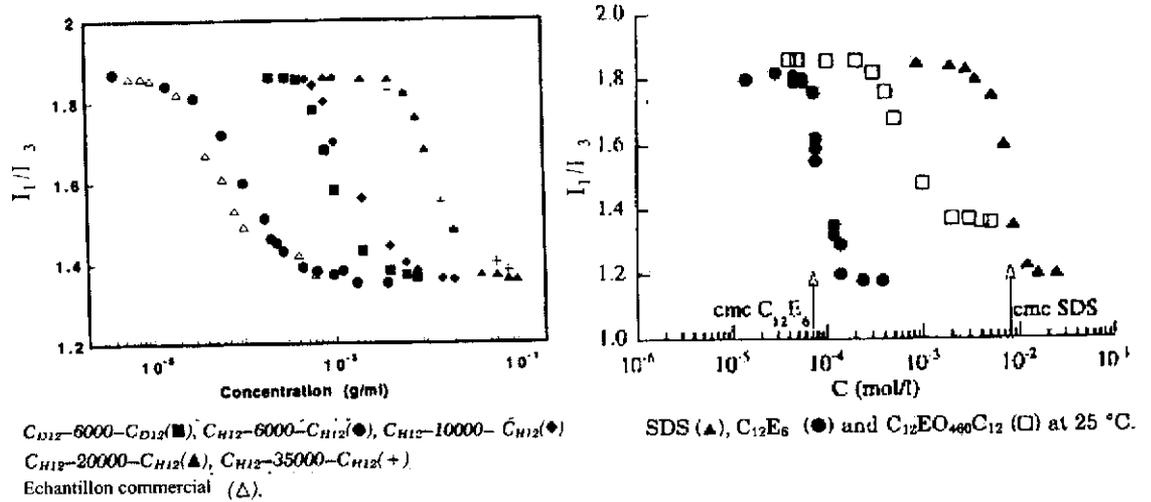


FIG. I.9 – Représentation de la CAC obtenue par fluorescence pour des POE associatifs de composition variable

I.5 Agrégation au delà de la CAC

Le plus généralement, l'état d'agrégation est mesuré par le nombre d'agrégation p défini comme étant le nombre moyen de greffons hydrophobes par microdomaine. De nombreux travaux portant sur ces systèmes téléchéliques montrent que la détermination du nombre d'agrégation s'avère plus délicate que pour les tensio-actifs classiques. En effet, selon la structure des produits et les techniques d'étude utilisées, les résultats présentent des différences notables. Ce paragraphe, non exhaustif, s'efforce de dresser un bilan succinct des avancées dans ce domaine.

I.5.1 Principales techniques de caractérisation

- La technique de fluorescence, évoquée précédemment, permet d'accéder au nombre d'agrégation des greffons hydrophobes dans les microdomaines par un suivi de l'extinction de la fluorescence de la sonde par un inhibiteur (dont la répartition au sein

des microdomaines est supposée suivre une loi de Poisson) en jouant sur le rapport entre la concentration en inhibiteur et la concentration en microdomaine comme l'indique la relation suivante :

$$\frac{[inhibiteur]}{[microdomaine]} = \frac{[inhibiteur]_p}{C_{polymere} f_{greffon}} \quad (I.1)$$

avec $f_{greffon}$, la fraction de greffon par chaîne de polymère (en mol/g). Toutefois, la validité de telles études exige un nombre d'agrégation conséquent ainsi qu'une bonne connaissance du taux de modification des produits étudiés. De plus, la nature de la sonde peut influencer l'estimation du nombre d'agrégation [13].

- La diffusion statique de la lumière permet d'accéder au nombre d'agrégation en faisant le rapport entre la masse d'une micelle avec la masse d'un unimère précurseur obtenues à partir de l'intensité diffusée [47].
- La diffusion dynamique de la lumière, couplée à la viscosimétrie [13] permet aussi de remonter au nombre d'agrégation

Cependant, cette technique (diffusion statique et dynamique de la lumière) est limitée à des concentrations pour lesquelles il n'y a pas d'interactions de volume exclu ($C \ll C^*$).

- La Résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé [48],[49],[50],[51],[52]. Cette méthode spectroscopique, couplée à la viscosimétrie, permet également la détermination du nombre d'agrégation des espèces en présence par l'étude de la mobilité (coefficient d'auto-diffusion) des chaînes en solution.
- La diffusion aux petits angles (X et neutrons)[20],[15],[13]. Ces techniques sont utilisées sur des systèmes concentrés et fournissent des informations sur la structure en se basant sur la détermination des distances entre les domaines hydrophobes deutérés qui constituent les entités diffusantes du système. Le rayon moyen des domaines hydrophobes est obtenu en utilisant le modèle des sphères monodisperses.

I.5.2 Influence des paramètres structuraux sur p

Le tableau I.1 présente pour différents systèmes les caractéristiques des micelles déterminés à l'aide des différentes techniques décrites précédemment. Selon la technique choisie, on constate que les résultats présentent des variations notables. Il est donc préférable de comparer des systèmes à partir d'une même technique lorsque l'on souhaite mettre en évidence l'influence de tel ou tel paramètre structural sur le degré d'agrégation. Dans le régime de concentration compris entre la CAC et C^* , la plupart des auteurs travaillant avec des systèmes suffisamment hydrophobes (C_{16} , C_{18} ou fluorés) constatent que le nombre d'agrégation reste constant sur une décade ou deux en concentration, ce qui montre un processus d'association fermée. Au delà de C^* , le nombre d'agrégation des domaines hydrophobe a tendance à croître [35],[15]. Pour des systèmes moins hydrophobes (C_{12}), le processus d'agrégation est de type association ouverte. Ainsi, le nombre d'agrégation varie plus ou moins continuellement entre la CAC et la formation du réseau transitoire [39],[43]. Dans ce cas, la mesure du nombre d'agrégation n'est donc pas précise. Enfin, ces résultats montrent que le nombre d'agrégation augmente avec l'hydrophobie des greffons et la présence de la rotule uréthane. L'influence de la masse molaire du POE sur p est beaucoup moins évidente.

I.6 Comportement rhéologique des POE associatifs

I.6.1 Aspects généraux

La principale utilisation de ces polymères téléchéliques réside dans leur capacité, par leur nature amphiphile, d'accroître la viscosité de solutions aqueuses, comparée à celles de leur polymères précurseurs. L'augmentation de cette viscosité dépend de nombreux facteurs comme la balance hydrophile-hydrophobe (HLB) du polymère ou le taux de fonctionnalisation mais également de la polymolécularité. Lorsque la concentration en polymère est suffisante, ces systèmes téléchéliques forment un réseau physique tridimen-

Technique	Type	M (kg/mol)	greffon	p	Référence
Fluorescence	HEUR	40	C_{16}	13	[36]
	HEUR	47	C_{16}	23	[36]
	HEUR	34	C_{16}	20	[22]
	HEUR	10	C_{16}	28	[53]
	F-HEUR	35	$C_2C_8F_{17}$	15-20	[54]
	HEUR	35	C_{16}	21 ± 1	[25]
	HEUR	35	C_{18}	23	[35]
	POEM	20	C_{12}	15 et 28	[39]
	POEM	6	C_{12}	12	[13]
	POEM	10	C_{12}	22	[13]
	POEM	20	C_{12}	20	[13]
	POEM	35	C_{12}	14	[13]
RMNPGSE	25	HEUR	C_{12} et C_{16}	8-10	[50]
	HEUR	27 à 48	C_{16}	18-26	[51]
	F-HEUR	35	$C_{11}C_8F_{17}$	30	[54]
DLS	HEUR	13	C_{12}	4	[21]
	HEUR	35	C_{16}	40 ± 4	[14]
	HEUR	35	C_{18}	66 ± 18	[14]
DNPA	POEM	6, 10 et 20	C_{12}	8	[26]
	F-HEUR	5 mono	$C_{11}C_8F_{17}$	110 ± 10	[31]
	F-HEUR	10	$C_{11}C_8F_{17}$	110 ± 12	[31]
	F-HEUR	20	$C_{11}C_8F_{17}$	70 ± 6	[31]
	F-POEM	20	$C_{11}C_8F_{17}$	52 ± 10	[31]

TAB. I.1 – Détermination de p pour différents systèmes téléchéliques à l'aide de différentes techniques

sionnel transitoire, du fait de la réversibilité des liaisons inter-chaînes.

En régime oscillatoire, le comportement viscoélastique de ces polymères répond au modèle de Maxwell [11],[12],[55], caractérisé par un temps de relaxation τ , et un module au plateau G_0 , comme l'illustre la figure I.10 .

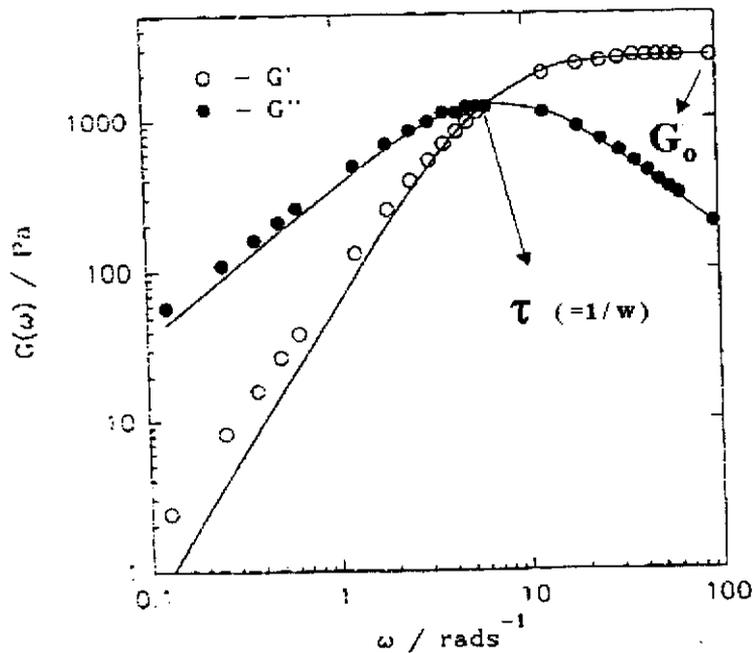


FIG. I.10 – Exemple de comportement rhéologique : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour un HEURC₁₆ 35K à 25°C. Les traits pleins représentent le modèle de Maxwell

Sous écoulement (régime permanent), lorsque l'on augmente progressivement la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, on passe d'un plateau newtonien à une rhéofluidification, précédée pour la plupart de ces systèmes d'un rhéoépaississement [56],[15] d'amplitude variable et parfois dépendant de la concentration.

Dans la suite de cet exposé bibliographique, nous nous limiterons à décrire le comportement de ces systèmes dans le domaine linéaire.

I.6.2 Le réseau transitoire

Le comportement de ces polymères peut être interprété à partir de la théorie des réseaux transitoires [27],[57],[58],[59]. Le fait de posséder deux extrémités hydrophobes par chaîne de polymère permet au système de former des ponts entre les microdomaines hydrophobes, responsables de la forte viscosité observée.

Cette théorie définit un potentiel d'attache pour une extrémité hydrophobe dans un microdomaine hydrophobe (au cœur des micelles), caractérisée par une énergie d'activation E_a pour le départ d'un greffon d'un microdomaine. Le temps de relaxation τ correspond à l'inverse de la vitesse de désengagement du greffon.

I.6.3 Evolution de τ avec la concentration

Si la théorie du réseau transitoire [27], [58],[59] permet d'expliquer le temps de relaxation et sa dépendance en loi d'Arrhénius avec la température, elle ne permet pas de comprendre sa dépendance avec la concentration. Cette dépendance peut être expliquée par l'existence de super-ponts [12] entre les micelles, à travers desquels la contrainte est transmise.

Ainsi, comme le montre la figure I.11, la rupture d'un pont entre deux noeuds du réseau séparés par un super-pont équivaut à la rupture simultanée de tous les ponts présents au sein de ce super-pont. De plus, lorsque la concentration augmente, la longueur des super-ponts diminue, induisant une augmentation du temps de relaxation. L'existence de ces super-ponts a été confirmée par simulations de Monte Carlo sur des polymères associatifs [60],[61],[62]. De manière plus générale, il est difficile de proposer une loi d'évolution universelle du temps de relaxation avec la concentration. En effet, selon les auteurs et les caractéristiques de leurs systèmes (taille et nature chimique des greffons, polymolécularité du polymère, nature de la rotule) les résultats diffèrent [63],[64].

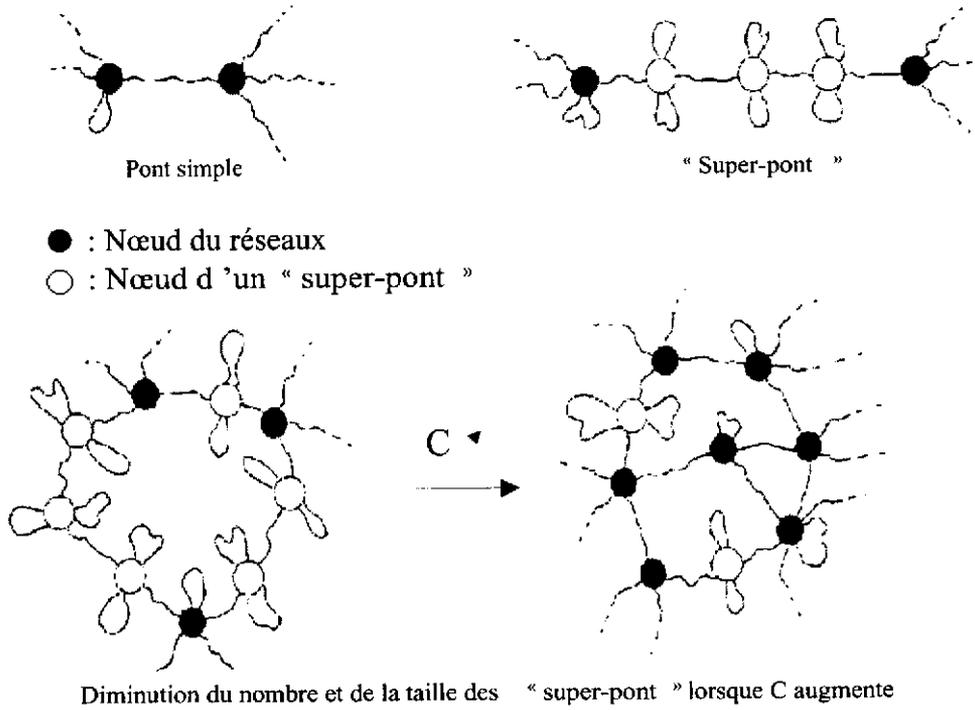


FIG. I.11 – Représentation de super-ponts et influence de la concentration

I.6.4 Evolution de G_0 avec la concentration

Concernant le module élastique G_0 , il ne présente pas d'évolution linéaire avec la concentration comme le prévoit la théorie de l'élasticité caoutchoutique appliquée aux réseaux transitoires (Tanaka-Edwards) qui considère toutes les chaînes comme élastiquement actives. Annable et al. [12] ont donc modifié cette théorie en considérant que cette non linéarité est expliquée par le fait qu'une partie des chaînes forme des boucles (élastiquement inactives). Le module G_0 est directement proportionnel à la concentration en chaînes élastiquement actives ν_{eff} (nombre de moles de chaînes actives par unité de vo-

lume) dont l'expression s'écrit :

$$G_0 = \nu_{eff}RT \quad (I.2)$$

Des simulations visant à connaître le nombre de chaînes élastiquement actives en fonction de la concentration ont été réalisées par ces mêmes auteurs avec pour hypothèse que la position relative des micelles entre elles n'est pas corrélée [12]. Mais ils ont constaté que le pontage inter-micellaire se produit sur des distances inter-micellaires de courte portée indépendantes de la concentration, ce qui est en désaccord avec l'hypothèse précédente. D'autre part, à partir de cette théorie confirmant l'existence d'un système micellaire (par la présence de boucles), des études menées par Pham et al. [64] ont mis en évidence des contributions au module autres que les chaînes élastiquement actives. Dans leurs systèmes (HEUR 35K modifiés en C_{16} (HDU) et C_{18} (ODU)), l'évolution des modules en fonction de la concentration est en accord avec celle prévue pour les dispersions colloïdales, montrant ainsi que l'attraction entropique et les interactions de volume exclu jouent un rôle important dans le comportement viscoélastique de ces systèmes. D'autre part, en supposant le coeur des micelles comme étant les noeuds du réseau, Xu et al. [55] ont estimé que la proportion de chaînes élastiquement actives augmentait linéairement avec la concentration entre 1 et 3% en poids, et qu'à partir de 3% , celle ci était égale à 18% (en nombre). Concernant l'effet de la température, tous les auteurs s'accordent sur le fait que le temps de relaxation ainsi que la viscosité diminuent avec une augmentation de la température. D'autre part, Ng et al. [65] ont constaté sur des systèmes HEUR polycondensés modifiés en C_{20} que le module au plateau ainsi que le temps de relaxation caractéristique des greffons C_{20} (6s) diminuent quand la température augmente. Cependant ils ont constaté la présence d'un second temps plus court qui augmente avec la température. Ils interprètent ce second temps comme étant le temps de vie d'un greffon dans une micelle (plus proche des temps de relaxation obtenus par RMN) et attribuent le premier comme un temps de relaxation propre à une restructuration du gel et non pas au temps de vie d'un greffon dans une micelle considéré par Annable et al. [12].

I.6.5 Influence des paramètres structuraux sur les propriétés rhéologiques (η, τ, G_0)

Il est à noter qu'il existe, selon les systèmes étudiés dans la littérature, de nombreuses variations structurales induisant des différences notables sur les propriétés rhéologiques. A partir de cette constatation, il semble intéressant de décrire les différents paramètres responsables de telles variations.

I.6.5.1 Longueur de la chaîne POE

Glass et al. [66] ont montré que les propriétés épaississantes des polymères associatifs augmentent avec la masse du POE jusqu'à un maximum obtenu pour une masse avoisinant 20K g/mol et qu'elles diminuent ensuite. Ils constatent que la nature de la rotule ne modifie pas cette tendance. Enfin, à forte concentration, Alami et al. [67] ont montré que pour des greffons C_{12} , il existe une masse de POE (10K g/mol) pour laquelle la probabilité de pontage s'avère maximale.

I.6.5.2 Fonctionnalisation des extrémités POE

Glass et al. [66] montrent que le taux de fonctionnalisation (proportion des extrémités de chaîne POE modifiées hydrophobiquement) influe sur la valeur de la viscosité sans modifier la concentration pour laquelle celle-ci augmente brusquement. Il a été observé une séparation de phase pour de nombreux systèmes totalement fonctionnalisés en C_{16} , C_{18} ou fluorés. L'étude des propriétés de ces derniers est réalisée avec addition de tensio-actifs (SDS) [34],[15],[39],[31] afin d'obtenir des systèmes homogènes. Pour l'étude et la comparaison de tels systèmes, il est donc important d'avoir connaissance de leur taux de fonctionnalisation. Selon les systèmes et les auteurs, différentes techniques sont employées pour déterminer la fonctionnalité. Les techniques les plus utilisées sont la RMN^1H et ^{13}C , la titration par spectroscopie UV, la chromatographie en phase liquide inverse.

I.6.5.3 Longueur et la nature des greffons hydrophobes

L'augmentation de la taille des greffons alkylés a pour effet d'accroître les propriétés épaississantes de ces systèmes en solution. Cet effet est encore plus accentué si on est en présence de greffons fluorés. A partir de systèmes de type HEUR, Annable et al. [12] ont fait varier la longueur des greffons alkyles. Cette étude montre que l'énergie d'activation augmente avec la longueur des greffons alkyles ($E_a = 28kT$ un HEUR C_{16} et $E_a = 16.8kT$ pour un HEUR C_{12}). De plus, ils montrent que le temps de relaxation est d'autant plus élevé que les greffons alkyles sont longs (décalage d'une décade en fréquence pour 2 carbones supplémentaires). Enfin, ils ont vérifiés expérimentalement les conditions évoquées précédemment en comparant le comportement viscoélastique de mélanges de polymères 35K à 3% avec différentes longueurs de greffons dont les proportions de chaque polymère varient ($C_{12} : C_{16} : C_{20}$). La figure I.12 illustre le fait que l'apparition des temps de relaxations caractéristiques de chaque type de greffon est proportionnelle à la proportion de chacun des greffons dans le mélange.

Récemment, Calvet et al. [19] ont comparé des systèmes à greffons alkylés simples et alkylés fluorés de même masse et possédant la même rotule. Sachant qu'une unité CF_2 équivaut à 1.5 CH_2 en terme de tension interfaciale, ils constatent logiquement, comme Xu et al. [55], que le temps de relaxation est d'autant plus long que l'équivalent en CH_2 est élevé. De plus, les valeurs d'énergie d'activation sont nettement plus élevées pour les systèmes fluorés.

I.6.5.4 Nature de la rotule

Calvet et al. [19], ont comparé des systèmes POEM, HEUR, F-HEUR, F-POEM (sans rotule), modifiés en C_{18} pour les deux premiers et en $C_{11}C_8F_{17}$ pour les deux derniers I.13. La comparaison des temps de relaxation (plus courts sans rotule) montre qu'une rotule uréthane correspondrait à 4 CH_2 supplémentaires en terme d'hydrophobie. De plus, l'énergie d'activation est supérieure en présence de rotule. Cet effet est encore plus marqué avec les systèmes fluorés.

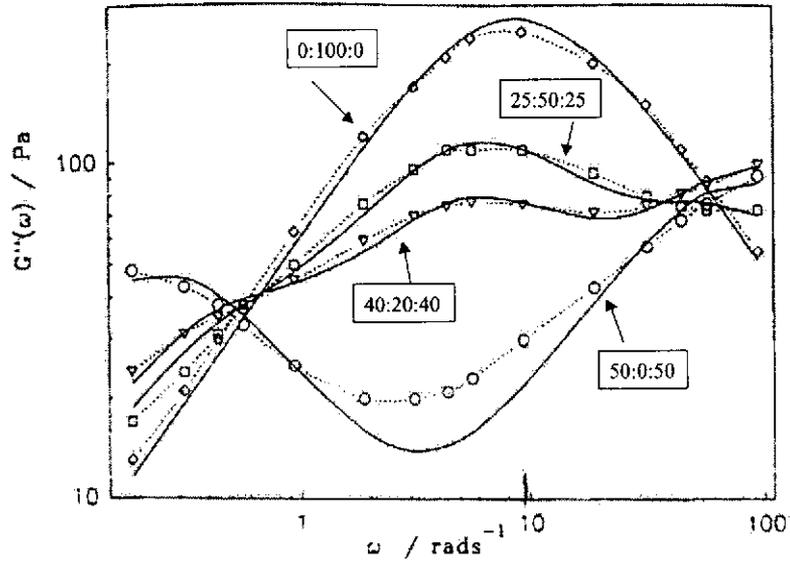


FIG. I.12 – Représentation du comportement viscoélastique d'un mélange de POE 35K ($T = 298\text{K}$, $C = 3\%$) possédant différents types de greffons et avec des compositions $C_{12} : C_{16} : C_{20}$ variables. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements théoriques réalisés par les auteurs [12]

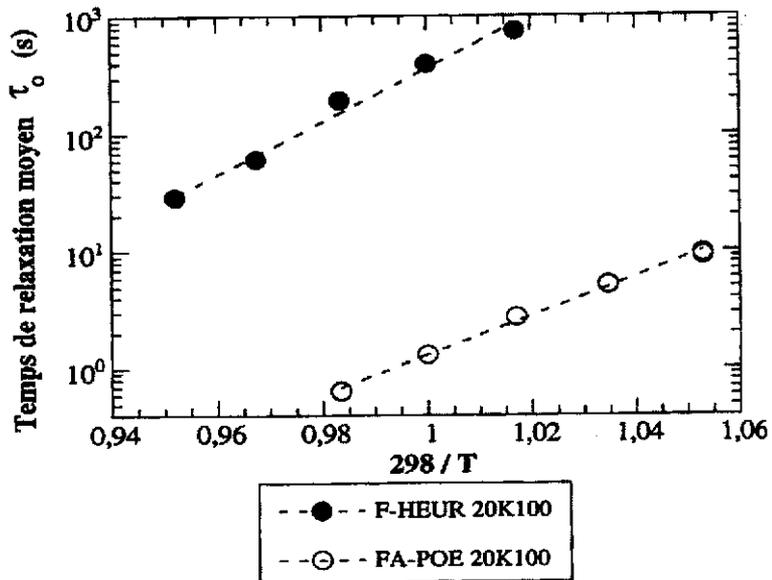


FIG. I.13 – Comparaison des temps de relaxation d'un système F-HEUR avec un système sans rotule uréthane F-POEM

La même tendance a été observée par Pham et al. [64] pour des systèmes HEUR comparables possédant pour l'un, une liaison uréthane par rotule (système HDU) et pour l'autre, deux liaisons par rotule (système IPDU). Le système IPDU présente un temps de relaxation deux fois plus élevé que le système HDU.

I.7 Conclusion

Cette description bibliographique des polymères hydrosolubles téléchéliques, permet de dégager les grandes lignes suivantes :

Le comportement rhéologique de ces systèmes, bien que dépendant fortement de la masse molaire et de la polymolécularité du polymère ainsi que de la nature et de la structure des greffons, présente une certaine universalité : un temps de relaxation caractéristique, un module au plateau, une rhéofluidification souvent précédée d'un rhéoépaississement.

Le mode d'agrégation est proche de l'association ouverte pour les systèmes à greffons peu hydrophobes et de l'association fermée pour les systèmes plus hydrophobes. On peut cependant remarquer que les systèmes à greffons plus hydrophobes et à chaîne polymère plus courte s'associent fortement au delà de la CAC et démixent.

Etant donné la dispersion des résultats de la littérature nous avons décidé de réaliser une étude systématique sur des mélanges POE 5K monofonctionnalisés et POE 10K, 15K et 20K respectivement di, tri et tétradifonctionnalisés.

II

Techniques expérimentales

Sommaire

II.1 Rhéométrie	30
II.1.1 Etude en régime permanent	30
II.1.2 Etude en régime dynamique	31
II.1.3 Les rhéomètres utilisés	31
II.2 La diffusion de la lumière	33
II.2.1 Diffusion statique de la lumière (SLS)	33
II.2.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	36
II.2.3 Appareillage expérimental	38
II.2.4 Traitement des données de dynamique (DLS)	40
II.2.5 Traitement des données de statique (SLS)	43
II.2.6 Conditionnement et préparation des échantillons	43
II.3 Spectroscopie de fluorescence	44
II.3.1 Rappels des principes de la spectroscopie de fluorescence	44
II.3.2 Appareillage	46
II.3.3 Préparation des solutions	47
II.4 SEC : La chromatographie d'exclusion stérique	48

Les principales caractéristiques physico-chimiques concernant les propriétés d'agrégation de ces systèmes sont fournies à travers les différentes techniques d'étude détaillées ci-après.

II.1 Rhéométrie

La caractérisation des propriétés rhéologiques des produits peuvent être réalisées selon deux types de régimes.

- Le régime permanent où l'on établit un rhéogramme (contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement) sur une échelle étendue de taux de cisaillement. Ces expériences sont très importantes pour caractériser le phénomène de rhéoépaississement et de rhéofluidification présents dans les systèmes associatifs.
- Le régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

II.1.1 Etude en régime permanent

Lorsqu'on soumet un matériau à un ensemble de forces, il peut se déformer. L'intensité et la répartition des forces appliquées vont alors influencer son mouvement. Les rhéomètres utilisés permettent d'appliquer aux échantillons des contraintes engendrant un mouvement laminaire de cisaillement simple. Au cours de ce mouvement, le matériau se présente comme une superposition de couches infiniment minces glissant les unes par rapport aux autres sans aucun transfert de matière. Il en résulte l'apparition d'une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Cette force s'exerçant sur une certaine surface on obtient la contrainte de cisaillement σ . La variation de déplacement des couches de matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation γ dont la dérivée par rapport au temps notée $\dot{\gamma}$ est égale au gradient de vitesse également appelé taux de cisaillement.

II.1.2 Etude en régime dynamique

Elle permet de déterminer les propriétés viscoélastiques d'un produit en appliquant à l'échantillon une sollicitation sinusoïdale. Si la déformation varie sinusoïdalement dans le temps, on peut l'écrire sous la forme :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

On mesure alors la contrainte qui s'applique à l'échantillon :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{II.2})$$

δ est l'angle de déphasage entre la déformation et la contrainte. Il a une valeur comprise entre 0° (cas d'un solide élastique) et 90° (cas d'un liquide visqueux). Cette expérience conduit à la détermination des modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation.

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (\text{II.3})$$

G' est le module de conservation, en phase avec la déformation. Il caractérise le comportement élastique du matériau. G'' est le module de perte, en quadrature avec la déformation. Il caractérise la composante visqueuse.

II.1.3 Les rhéomètres utilisés

II.1.3.1 Le rhéomètre Low-Shear LS40

C'est un rhéomètre fonctionnant à vitesse imposée en géométrie à cylindres. Le cylindre interne est maintenu fixe par l'intermédiaire d'un couple appliqué à un fil de torsion ce qui permet de calculer la contrainte de cisaillement pour une géométrie des outils donnée. Les capacités du moteur et les géométries des cellules permettent d'imposer un taux

de cisaillement compris entre $6.610^{-5}s^{-1}$ et 2.610^2s^{-1} et les capteurs permettent de mesurer des couples de forces compris entre $0.01610^{-3}mN.m$ et $10 mN.m$ soit des contraintes comprises entre $2.6510^{-2} Pa$ et $16.5 Pa$ selon la géométrie utilisée. Bien adapté aux échantillons de faible viscosité, cet appareil nécessite de prendre des précautions particulières (sensibilité aux vibrations, problèmes de coaxialité, présence éventuelle de bulles).

II.1.3.2 Le rhéomètre AR1000 (TA Instruments)

Ce rhéomètre à contrainte imposée a été utilisé en géométrie cône plan pour les types de mesures décrites précédemment (figure (II.1)). Les problèmes d'inertie sont masqués

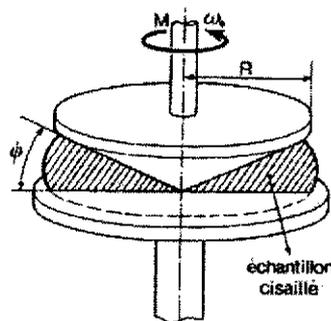


FIG. II.1 – Représentation schématique de la géométrie cône-plan

par l'utilisation de géométries plus légères en aluminium anodisé. Le rhéomètre possède un système de régulation de température à effet Peltier. Les caractéristiques du rhéomètre selon les géométries utilisées sont :

Outils	Diamètre (2R) (mm)	Angle ϕ (°)	Gamme de contrainte (Pa)
40/0.58	40	0.58	$0.0059 < \sigma < 5960$
60/0.58	60	0.58	$0.00176 < \sigma < 1768$

TAB. II.1 – Caractéristiques des géométries utilisées

II.2 La diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière par un échantillon permet d'accéder à des informations quantitatives tant du point de vue statique que dynamique, telles que la masse molaire, la taille, la structure, les interactions entre les constituants mais également l'état d'agrégation des constituants en fonction de la concentration. .

Ce chapitre n'a pas pour vocation d'exposer les principes théoriques de la diffusion de la lumière mais de présenter les principales équations nécessaires à la compréhension des phénomènes que nous avons observés par cette technique. Les lecteurs plus particulièrement intéressés par la théorie peuvent consulter quelques ouvrages de références : [68], [69],[70].

II.2.1 Diffusion statique de la lumière (SLS)

Quand la lumière traverse un milieu continu possédant une propriété optique globale mais qui est localement inhomogène, une partie de celle-ci est diffusée. Lorsque le milieu est un liquide pur, les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée proviennent des fluctuations de densité et de température, ces dernières étant souvent négligeables. Quand on considère une solution, il faut y ajouter les fluctuations de concentration. Pour des concentrations suffisamment faibles, les fluctuations de densité de la solution sont équivalentes à celle du solvant pur. Donc, si on considère l'excès d'intensité diffusée par le soluté comparé au solvant, on considère seulement les fluctuations de concentration. On obtient alors :

$$(I_{\text{soluté}}) = (I_t - I_{\text{solvant}}) = \frac{bK'CRTX(q)}{d\pi/dC} \quad (\text{II.4})$$

– b est caractéristique de l'appareillage :

$$b = \frac{I_i V}{R^2} \quad (\text{II.5})$$

avec I_i l'intensité du rayonnement incident ; V , le volume diffusant et R , la distance entre le volume diffusant et le détecteur.

- I_t représente l'intensité totale diffusée par la solution.
- K' est le pouvoir de diffusion (cette constante regroupe tous les paramètres optiques du système). Dans le cas d'une lumière polarisée verticalement, on peut écrire :

$$K' = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \quad (\text{II.6})$$

avec n , l'indice de réfraction du milieu, proche du solvant dans le cas d'une solution diluée ; λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident ; $(\partial n/\partial C)$ l'incrément d'indice de réfraction.

- R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.
- C est la concentration de soluté en unité de masse par volume :

$$C = \frac{N_p M}{N_a V} \quad (\text{II.7})$$

avec M la masse molaire, N_p le nombre de particules de soluté comprises dans le volume de diffusion V et N_a le nombre d'Avogadro.

- $(d\pi/dC)$ est l'inverse de la compressibilité osmotique.
- $X(q)$ est le facteur de structure du soluté, combinaison des facteurs de structure inter et intra moléculaire des molécules considérées.

q est le vecteur de diffusion. Il est relié à l'angle θ entre la lumière incidente et celle diffusée par la relation :

$$q = \frac{4n\pi}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (\text{II.8})$$

Expérimentalement, il est difficile de mesurer des intensités absolues, en raison de l'incertitude qui règne sur l'estimation de paramètres comme le volume diffusant ou la distance échantillon-détecteur. On mesure donc l'intensité relative (I_r) du soluté comparée

à celle d'une référence qui ne présente pas de dépendance angulaire (dans notre étude, le toluène). On obtient alors :

$$(I_r) = \frac{(I_t - I_{\text{solvant}})}{I_{\text{toluene}}} = KC \frac{RT}{d\pi/dC} X(q) \quad (\text{II.9})$$

avec

$$K = K' \left(\frac{n_s}{n}\right)^2 \frac{1}{R_s} = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 \left(\frac{n_s}{n}\right)^2 \frac{1}{R_s} \quad (\text{II.10})$$

avec n_s , l'indice de réfraction de la référence et R_s son rapport de Rayleigh.

$$R_s = \frac{I_{\text{solute}}}{b} \quad (\text{II.11})$$

Pour $\lambda = 532\text{nm}$, on a $R_s = 2.7910^{-5}\text{cm}^{-1}$ pour le toluène mesuré à un angle de 90° [43]. L'expression analytique de $X(q)$ est en général très compliqué en raison du calcul du facteur de structure inter moléculaire, pour lequel il faut tenir compte de toutes les interactions entre toutes les unités diffusantes dans le volume sondé. Cependant, dans le cas d'une solution diluée (C tendant vers 0), on peut négliger les interactions entre les particules : $X(q)$ est alors égal au facteur de structure intra moléculaire $S(q)$.

Lorsque $qR_g \ll 1$ et lorsque l'on se place dans le cas d'une chaîne gaussienne de rayon de giration R_g , $S(q)$ a pour expression :

$$S(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (\text{II.12})$$

En pratique, on mesure en SLS des rayons de giration compris entre 20 et 100 nm. Pour les polymères associatifs étudiés dans ce mémoire, leurs dimensions ($2\text{nm} < R_g < 20\text{nm}$) sont trop petites et on pourra seulement estimer leur masse moyenne en poids.

Dans le cas des solutions diluées, l'inverse de la compressibilité osmotique peut s'écrire sous la forme d'un développement du viriel :

$$\frac{d\pi}{dC} = RT \frac{KC}{I_r} = RT \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C + \dots \right) = \frac{RT}{M_w} (1 + 2B_2C + \dots) \quad (\text{II.13})$$

où M_w est la masse molaire en poids et A_2 le second coefficient du viriel et $B_2 = A_2M_w$, traduisant l'écart à l'idéalité de la solution dû aux interactions binaires entre les molécules.

II.2.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

L'intensité de la lumière diffusée par un échantillon fluctue dans le temps autour d'une valeur moyenne et possède une distribution en fréquence autour de la fréquence de l'onde incidente. En statique, on s'intéresse à la moyenne temporelle de l'intensité tandis qu'en dynamique, on s'intéresse à ces fluctuations de l'intensité qui sont également reliées aux fluctuations de densité et de concentration.

Expérimentalement, on s'intéresse à la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée mesurée à un angle donné, $G_2(q,t)$, qui correspond au produit de l'intensité à un instant 0 par l'intensité à un instant t moyenné sur une longue période.

$$G_2(q, t) = \langle I(0).I(t) \rangle \quad (\text{II.14})$$

Une renormalisation conduit à :

$$g_2(q, t) = \frac{G_2(q, t)}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (\text{II.15})$$

On ne peut pas relier les fluctuations de l'intensité directement à la diffusion des particules. Celles-ci sont liées aux fluctuations du champ électrique diffusé. Lorsque la distribution des fluctuations de l'intensité est gaussienne autour de sa valeur moyenne (ce qui nécessite un temps d'acquisition d'autant plus long que les relaxations sont lentes) la fonction d'auto-corrélation de l'intensité $G_2(q, t)$, est reliée à la fonction d'auto-corrélation

du champ électrique, $G_1(q, t)$, par la relation de Siegert :

$$g_2(q, t) = 1 + a.(g_1(q, t))^2 \quad (\text{II.16})$$

où a ($0 < a < 1$) rend compte des caractéristiques internes de l'appareillage utilisé.

De la même façon qu'en statique, différents types de fluctuations induisent des fluctuations du champ électrique. Il y a d'abord les fluctuations de densité, qui sont en général trop rapides pour être mesurées directement au moyen d'un corrélateur. Mais il y a surtout les fluctuations de concentration, qui ne sont généralement pas couplées aux fluctuations de densité.

La fonction $g_1(q, t)$ est donc une mesure de la relaxation des fluctuations de concentration. On peut envisager plusieurs processus de relaxation (réaction chimique, relaxation viscoélastique, à petite échelle, relaxation par rotation ou par mouvement interne de molécules, ...) mais on se limitera à la description de la relaxation des fluctuations de concentration par diffusion des molécules. Dans ce cas, $g_1(q, t)$ prend une forme très simple :

$$g_1(q, t) = \exp - (\Gamma.t) \quad (\text{II.17})$$

La vitesse de relaxation (Γ) qui caractérise la décroissance exponentielle de $g_1(q, t)$ est directement reliée au coefficient de diffusion mutuelle (D_c) par la relation $\Gamma = D_c.q^2$.

C'est la différence des potentiels chimiques qui est à l'origine de la relaxation des fluctuations de concentrations, à laquelle s'oppose la friction entre les molécules de soluté et de solvant. On peut donc écrire le coefficient de diffusion mutuelle comme une fonction de l'inverse de la compressibilité osmotique ($d\pi/dC$) et du coefficient de friction (f_r) :

$$D_c = \frac{(1 - c/\rho)^2}{f_r} \frac{d\pi}{dC} \quad (\text{II.18})$$

où ρ est la densité du polymère.

De même qu'en diffusion statique de la lumière nous avons décrit, pour des solutions diluées, l'effet de la concentration par un développement du viriel, on peut faire de même avec le coefficient de friction, que l'on écrit alors :

$$f_r = f_{r0}(1 + k_f C + \dots) \quad (\text{II.19})$$

Dans le cas de solutions diluées, D_c s'écrit alors :

$$D_c = D_0(1 + k_d C + \dots) \quad (\text{II.20})$$

Le second coefficient du viriel dynamique (k_d) rend compte aussi bien des interactions hydrodynamiques que des interactions thermodynamiques entre les particules :

$$k_d = 2A_2M - 2/\rho - k_f \quad (\text{II.21})$$

D_0 est reliée au rayon hydrodynamique (R_h) par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_b T}{6\pi\eta_s R_h} \quad (\text{II.22})$$

avec η_s la viscosité du solvant.

II.2.3 Appareillage expérimental

Les expériences ont été réalisées sur un système ALV couplé à un laser solide Millenia (Spectra Physics) polarisé verticalement et ayant une longueur d'onde fixe de 532nm. Ce système est schématisé figure II.2.

Le faisceau laser est focalisé sur le centre de la cellule de diffusion grâce à un système optique (lentille + pinhole). La cellule de diffusion cylindrique est placée au centre d'une cuve remplie de décaline qui est isoréfractive du verre ce qui évite les problèmes de reflets du faisceau incident, cette cuve est thermostatée par un bain externe au système. Lorsque l'on travaille à température élevée, la décaline est remplacée par de l'huile siliconée.

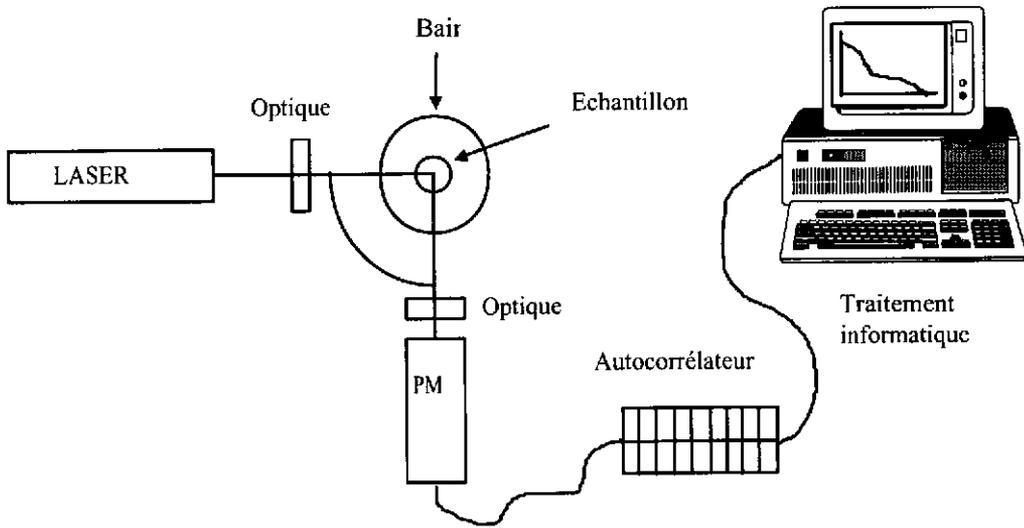


FIG. II.2 – Schéma de l'appareillage de diffusion de lumière

Le faisceau diffusé éclaire directement une partie de la surface active de la photocathode du photomultiplicateur (PM). Cette surface peut être modifiée grâce à un système de diaphragmes selon les conditions dans lesquelles on travaille. La photocathode émet alors des photoélectrons qui sont dirigés grâce à une électrode de focalisation sur un pont de dynodes. Celui-ci multiplie le nombre d'électrons suivant le processus d'émission secondaire. Tous les électrons sont finalement captés par l'anode et transformés en signal électrique. Ce signal étant trop faible pour être exploité directement, un amplificateur-discriminateur le transforme en impulsions d'amplitude et de durée directement utilisables par l'analyseur.

La corrélation de photons est assurée par un corrélateur digital ALV-5000/E multitaux. Les impulsions d'entrée, délivrées par le PM à des fréquences pouvant aller jusqu'à 125 MHz, sont analysées en temps réel par 288 canaux de corrélation travaillant en parallèle. Chacun de ces canaux correspond à des intervalles de temps Δt . Ceux-ci sont répartis de façon logarithmique dans une gamme allant de $0.2\mu s$ à pratiquement 100 secondes.

Le corrélateur compte le nombre de pulses délivrés par le PM au temps t pendant une période Δt et le multiplie par le nombre de pulses comptés sur la même période au temps $t' = t - \Delta t$ qui correspond au temps de décalage. Ces produits sont ajoutés et mis dans le canal correspondant à ce Δt .

Avec ce type de matériel, nous ne travaillons qu'en mode homodyne et nous mesurons la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée $G_2(t, q)$. On en déduit ensuite, via la relation de Siegert, la fonction d'auto-corrélation normalisée du champ électrique $g_1(t, q)$.

Conditions expérimentales :

- Les mesures ont été effectuées sur une gamme d'angles s'étendant de 10° à 150° , ce qui dans le cas de l'eau correspond à une échelle spatiale comprise entre 30nm et 360nm.

- Le corrélateur permet de sonder une échelle temporelle comprise entre $0.2\mu s$ et quelques dizaines de secondes.

- Avant d'effectuer des mesures, l'alignement de l'appareillage est vérifié en passant un étalon de toluène à différents angles. La situation est jugée acceptable quand la dépendance angulaire de l'intensité diffusée par le toluène est inférieure ou égale à 1%. Dans le cas des systèmes aqueux, un étalon d'eau fraîchement filtrée peut aussi être utilisé.

II.2.4 Traitement des données de dynamique (DLS)

On peut écrire g_1 sous la forme d'une somme pondérée d'exponentielles décroissantes en tenant compte de la contribution de chacune des espèces présentes dans la solution. Le traitement des données consiste à extraire de g_1 ou g_2 une distribution des temps de relaxation. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser une transformée de Laplace inverse.

II.2.4.1 le programme REPES

Le programme REPES effectue la transformée de Laplace inverse sur la fonction g_2 . Le principe général de l'ajustement s'écrit :

$$g_2(q, t) - 1 = \beta \left[\int A(\tau_r) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right]^2 \quad (\text{II.23})$$

Où $A(\tau_r)$ est la distribution des temps de relaxation et τ_r les différents temps de relaxation permettant de décrire la fonction de corrélation. La distribution obtenue possède souvent de nombreux pics et discret d'allure symétrique qui ne représente pas distinctement la distribution des particules en solution. A l'aide d'une fonction de lissage (prob), il est possible de diminuer le nombre de pics pour retrouver une distribution plus cohérente tout en optimisant la symétrie de chaque pic. La figure (II.3) illustre l'influence du lissage sur la distribution des pics et montre également une comparaison avec le traitement GEX décrit ci-après.

II.2.4.2 Le programme GEX

Le programme GEX permet d'ajuster des distributions larges et continues de temps de relaxation que REPES a tendance à découper arbitrairement en plusieurs pics. Son expression est la suivante :

$$A(\tau_r) = \frac{|s| \tau_r^{p-1} \tau_a^{-p} \exp\left(-(\tau_r/\tau_a)^s\right)}{\Gamma(p/s)} \quad (\text{II.24})$$

Où p , s et τ_a sont des paramètres ajustables. p et s doivent être du même signe, τ_a détermine la position de la distribution sur l'axe des temps de relaxation, p et s déterminent la largeur et l'asymétrie de la courbe. Pour $s > 0$, la courbe possède une traînée aux temps courts tandis que pour $s < 0$, la traînée concerne les temps longs. Γ représente la fonction gamma.

Il convient pour un traitement correct des données :

- de limiter la quantité d'informations à extraire, c'est à dire de réduire le plus possible le

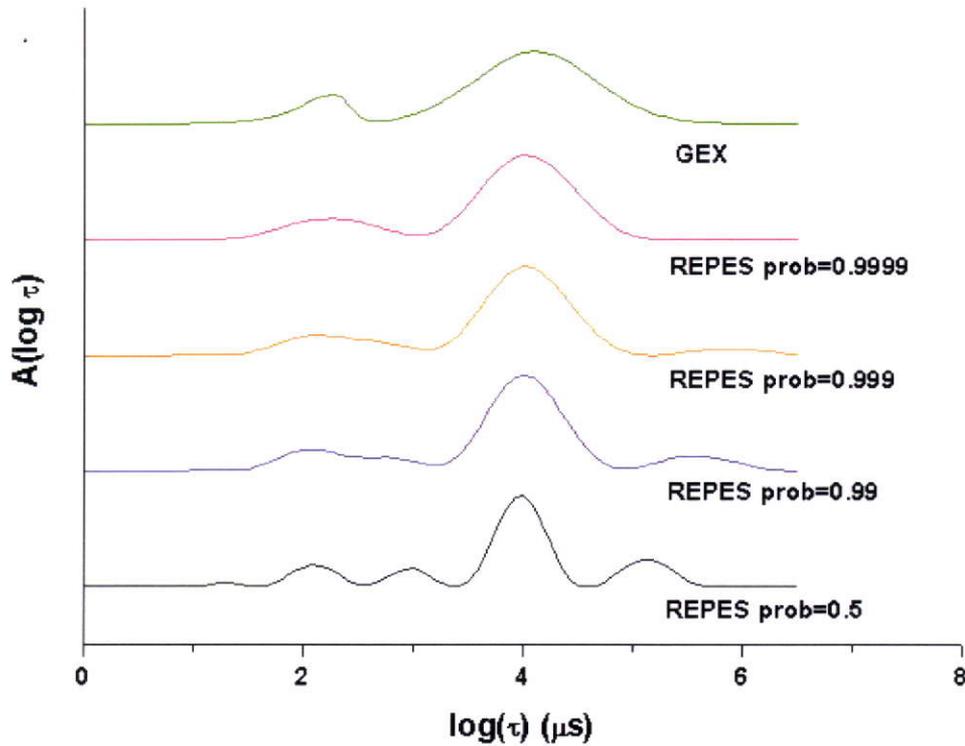


FIG. II.3 – Représentation d'un exemple de distributions des temps de relaxations obtenus par les programmes RE PES (pour plusieurs probabilités de rejection) et GEX sur un échantillon commun

nombre de composantes de la distribution. Cela permet d'éviter l'apparition de résultats dénués de sens physique mais en contrepartie, le risque est de ne pas décrire correctement la forme réelle de la distribution ;

- il faut également avoir une idée de la forme de la distribution recherchée : est-elle continue ou bien possède-t-elle plusieurs pics ?

- enfin, on doit appliquer le principe de régularisation qui stipule que parmi toutes les solutions, la plus simple doit être retenue. Une telle solution ne contiendra pas nécessairement tous les détails de la distribution, mais le risque d'inclure des artefacts est réduit.

II.2.5 Traitement des données de statique (SLS)

Un des objectifs de la diffusion statique de la lumière est de caractériser les POE associatifs en solution. Or, il existe en solution aqueuse de gros agrégats de POE qui parasitent le traitement des données. A l'état dilué ces agrégats qui représentent moins de 1% en masse peuvent être éliminés par filtration. En milieu plus concentré, lorsque la solution est visqueuse, leur élimination par filtration s'avère délicate. Dans ce cas leur contribution sur l'intensité diffusée doit être soustraite du signal reçu. Cela est possible grâce à la DLS, qui montre que les distributions des temps de relaxation des POE agrégés ou non et des gros agrégats parasites sont bien distinctes. Les amplitudes relatives de ces distributions ($A_{(POE)}$ et $A_{(agregat)}$) sont proportionnelles aux intensités relatives diffusées par ces deux populations. On a donc :

$$I_{(POE)} = A_{(POE)} \times I_{tot} \quad (II.25)$$

II.2.6 Conditionnement et préparation des échantillons

Étant donné la sensibilité des POE à l'air et la lumière [71], il est important de conserver les échantillons à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte. Les solutions aqueuses sont réalisées avec un agent anti bactérien (NaN_3 , 200ppm). Certains antioxydants comme l'hydroquinone sont parfois ajouté [72] afin de ralentir la dégradation en milieu aqueux. Cependant, ils risquent de jouer un rôle sur les propriétés en solution. Ainsi les solutions sont généralement réalisées juste avant les mesures de caractérisation physico-chimiques et sans anti-oxydant. La mise en solution de POE modifiés demande généralement une nuit sur table d'agitation. Pour les systèmes les plus hydrophobes et récalcitrant à la solubilisation (modifiés en C_{16} et C_{18}), les solutions sont chauffées brièvement jusqu'à 60°C. Pour les expériences de diffusion de lumière, des filtres de type Anotop de porosité 200nm sont utilisés pour filtrer les solutions diluées. Les solutions légèrement visqueuses sont filtrées avec des filtres 450nm. Les solution les plus visqueuses ne sont pas filtrées. Pour de

tels systèmes associatifs, lorsque l'on se situe dans le domaine semi-dilué, il existe une contribution importante sur l'intensité diffusée d'agrégats parasites [43]. A la différence des précurseurs, pour des concentrations de l'ordre de C_p , la viscosité des POE modifiés ne permet pas leur filtration avec un filtre permettant l'élimination totale des agrégats.

II.3 Spectroscopie de fluorescence

Avec la technique de spectroscopie de fluorescence, il est possible de mener une étude de l'agrégation de domaines hydrophobes en milieu aqueux dans une très large gamme de concentration, contrairement à d'autres techniques comme la RMN ou la diffusion du rayonnement.

Cette technique est très utilisée pour mettre en évidence la présence d'agrégats hydrophobes en solution aqueuse (spectroscopie de fluorescence statique), et peut aussi être utilisée pour caractériser leur nombre d'agrégation, leur polydispersité ainsi que leur microviscosité (spectroscopie de fluorescence dynamique). Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes interrogés sur l'existence ou non d'une concentration d'agrégation critique (CAC) en utilisant la technique de spectroscopie de fluorescence statique.

II.3.1 Rappels des principes de la spectroscopie de fluorescence

Nous nous contentons ici de rappeler quelques aspects de la spectroscopie de fluorescence. Une présentation détaillée de cette technique est disponible dans différents ouvrages et articles de revue [73],[74],[75].

L'illumination d'une molécule fluorescente par un rayonnement de longueur d'onde appropriée se traduit par le passage de cette molécule dans un état électronique excité. La molécule retourne alors à l'état fondamental en émettant un photon de longueur d'onde

supérieure à celle du photon d'excitation, car la désexcitation s'accompagne également de phénomènes de transferts non radiatifs. Cette émission de photons par la molécule excitée constitue le phénomène de fluorescence. Il est généralement rencontré pour des molécules possédant des systèmes de doubles liaisons conjuguées. Une expérience de spectroscopie de fluorescence statique consiste donc à illuminer la molécule fluorescente (fluorophore) avec une radiation excitatrice de longueur d'onde choisie, et à déterminer son spectre d'émission de fluorescence.

Le fluorophore, dont les caractéristiques de fluorescence dépendent fortement des propriétés du milieu dans lequel il est dissous (comme par exemple sa polarité ou sa viscosité), est utilisé comme sonde. Il peut être soit libre dans le milieu, soit greffé chimiquement à l'un des constituants du système. Pour notre part, nous avons utilisé la première solution.

Le pyrène est une sonde fluorescente très largement utilisée. Ce fluorophore possède, en effet, un temps de vie dans l'état excité relativement long (210 ns dans l'eau et 430 ns dans le cyclohexane [74]) et, d'autre part, la structure vibrationnelle de son spectre d'émission de fluorescence est très sensible à la polarité de son microenvironnement ([76],[77],[78]). Ainsi, à l'état monomère, le spectre d'émission du pyrène est composé de 5 pics de vibration (figure II.4).

En raison de l'effet Ham mettant en jeu l'exaltation par le solvant de certaines transitions électroniques, l'intensité relative des pics varie avec la polarité du solvant. En particulier, le rapport I_1/I_3 de l'intensité du premier pic de fluorescence ($\lambda_1 \approx 373nm$) sur l'intensité du troisième pic ($\lambda_3 \approx 383nm$) est très sensible à la polarité du microenvironnement dans lequel se trouve le pyrène. Ainsi, dans l'hexane, ce rapport vaut 0,6 alors que, dans l'eau, sa valeur est proche de 1,9. Dans des solutions aqueuses présentant des agrégats hydrophobes, le pyrène, qui est une sonde hydrophobe, va se solubiliser préférentiellement voire sélectivement au sein de ces microdomaines. Remarquons cependant

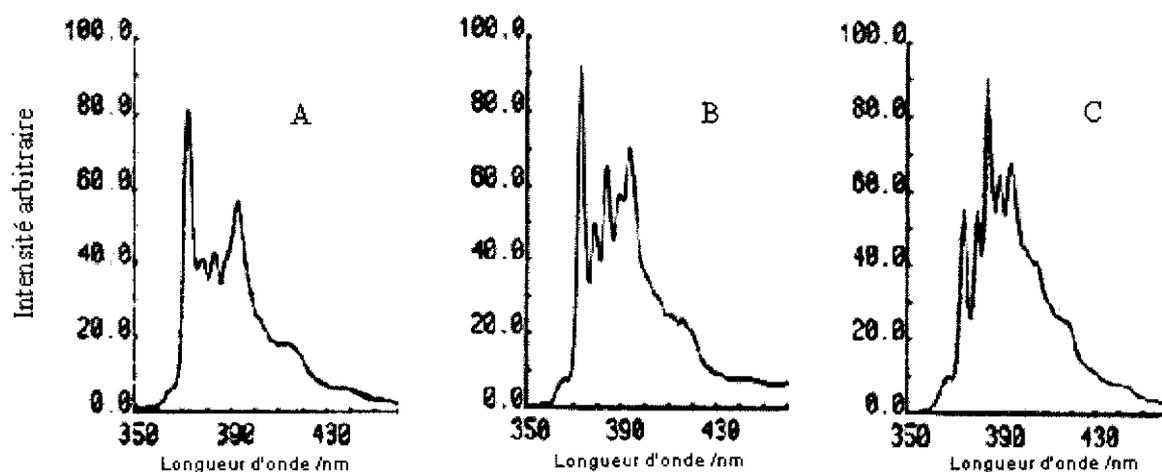


FIG. II.4 – Spectre d'émission du Pyrène dans différents milieux : (A) $3 \cdot 10^{-7} M$ de Pyrène dans l'eau ; (B) $1 \cdot 10^{-5} M$ de Pyrène dans $5 \cdot 10^{-2} M$ de CTAB (conc. sup. à la CMC) ; (C) Pyrène dans le *n*-hexane. D'après les références [79] et [80]

que le spectre de fluorescence obtenu dans ces systèmes est une moyenne des spectres correspondant aux différents sites accessibles aux molécules de pyrène.

Ces propriétés du pyrène ont été amplement exploitées dans l'étude des solutions de tensioactifs pour mesurer la concentration micellaire critique et le nombre d'agrégation de systèmes micellaires [77] mais, également, dans l'étude de l'agrégation ainsi que la caractérisation des microdomaines hydrophobes formés par les polysavons [81],[82],[83] et les polymères associatifs [39],[20],[24].

II.3.2 Appareillage

Les mesures de fluorescence statique ont été réalisées avec un spectrofluorimètre Aminco 500 SPF. La longueur d'onde excitatrice est fixée à 334 nm et les bandes passantes en excitation et en émission sont réglées respectivement à 5 nm et à 1 nm. L'acquisition des spectres se fait entre 350 nm et 600 nm. Toutes les mesures ont été réalisées à 25°C.

Pour l'étude des solutions les plus concentrées, nous observons une absorbance non négligeable des polymères qui entraîne une décroissance du rapport I_1/I_3 . Nous n'avons pas estimé nécessaire d'apporter une correction du rapport I_1/I_3 mais il est possible de le faire de façon suivante, à partir de la loi de Beer-Lambert qui s'écrit :

$$\left(\frac{I_1}{I_3}\right)_{cor} = \left(\frac{I_1}{I_3}\right)_{exp} \cdot 10^{(A_1-A_3)/2} \quad (\text{II.26})$$

où A_1 et A_3 sont les absorbances mesurées respectivement à la longueur d'onde du premier et du troisième pic d'émission de fluorescence du pyrène dans l'échantillon de polymère en l'absence de pyrène, en utilisant la même cuve que celle utilisée lors des expériences de fluorescence (1 cm d'épaisseur).

II.3.3 Préparation des solutions

Des solutions mères de polymère (ou de SDS) sont préparées par dissolution de la quantité adéquate de produit sous forme solide dans de l'eau Millipore. Ces solutions sont agitées à température ambiante pendant au moins 15 heures, avant d'être diluées (plusieurs fois pour les échantillons les moins concentrés) de façon à obtenir des échantillons à différentes concentrations dans la gamme souhaitée.

L'ajout de pyrène à ces solutions se fait de la façon suivante : Une solution de pyrène (6.10^{-4} M) est préparée dans l'éthanol. Une microquantité (mesurée avec une microseringue) de cette solution éthanolique est ajoutée directement à la solution à étudier, afin d'obtenir une concentration finale du pyrène de 6.10^{-7} M. Ces solutions sont à leur tour équilibrées à température ambiante pendant quelques heures. Certaines solutions mères de polymères peuvent aussi être préparées en solubilisant le polymère dans une solution aqueuse de pyrène à 6.10^{-7} M. les différentes concentrations en polymère sont obtenues en diluant les solution mères avec la solution aqueuse de pyrène à 6.10^{-7} M.

II.4 SEC : La chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, Size Exclusion Chromatography) est une chromatographie en phase liquide à haute vitesse dont le but est de fractionner une population de molécules selon leur taille ou plus exactement selon leur volume hydrodynamique en solution.

Le principe de cette méthode est d'éluer une solution de macromolécules possédant une distribution des masses molaires dans une colonne contenant un matériau poreux, appelé phase stationnaire. Selon leur taille, les macromolécules vont pouvoir s'attarder plus ou moins longtemps dans les pores et sont donc éluées par volume hydrodynamique décroissant.

Le volume qu'une macromolécule peut visiter est le volume intergranulaire V_0 auquel s'ajoute une fraction K du volume poreux total V_p , fraction qui dépend bien entendu du volume hydrodynamique de la macromolécule. Soit V_e le volume d'élution d'une macromolécule de taille donnée. On a alors la relation :

$$V_e = V_0 + K.V_p \quad (\text{II.27})$$

K varie entre 0 quand il y a exclusion totale, et 1 quand la macromolécule est suffisamment petite pour visiter tous les pores.

Les caractéristiques des colonnes THF utilisées sont indiquées dans le tableau II.2. Le détecteur utilisé est un réfractomètre différentiel qui mesure en continu la différence d'indice de réfraction ($\Delta(n_i) \propto C_i \propto N_i M_i$) entre la solution éluee et une solution de référence contenant le solvant d'élution seul.

Un étalonnage avec des échantillons de masse parfaitement connues et relativement isomoléculaires est nécessaire pour connaître la masse précise associée à chaque volume d'élution V_e . Les masses molaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w déterminent alors la distribution en masse de l'échantillon et l'indice de polymolécularité I_p , qui est égal au rapport M_w/M_n . L'étalonnage pour la colonne en solvant $\text{H}_2\text{O}/\text{NaNO}_3$ est réalisé

Type de colonne	Caractéristiques	Gamme de masse étudiée
C5	Styrène DVB sulfoné Jordi-gel 500, 5mm, 50cm	< 20Kg/mol
G5	Styrène DVB sulfoné PL-gel Mixed C, 5mm, 60cm (Polymer Lab.) + Précolonne 5cm PL	< 3.10 ³ Kg/mol

TAB. II.2 – Caractéristiques des colonnes utilisées en solvant THF

à partir d'échantillon de pullulanes, pour le solvant THF, l'étalonnage est réalisé avec des échantillons polystyrènes. Il est nécessaire d'établir une correction en utilisant le facteur de Benoît B, pour des échantillons de nature chimique différente de l'étalon.

$$B = \frac{[\eta]_{PS}}{[\eta]_x} = \frac{M_{wx}}{M_{wPS}} \quad (\text{II.28})$$

Dans ce travail, le polymère étudié est le POE dont le facteur de Benoît dans le THF est estimé à $B = 0.66$. Enfin, cette technique permet d'accéder à l'incrément d'indice (dn/dc) des polymères précurseurs et des polymères modifiés respectivement égaux à 0.066 et 0.067 dans le THF comparables aux valeurs obtenues dans la littérature [43]. Nous n'avons pas trouvé de différence notable du (dn/dc) entre les différents polymères étudiés. Le (dn/dc) utilisé dans l'eau a pour valeur 0.14 pour tous les polymères étudiés.

III

Synthèse

Sommaire

III.1 Présentation	51
III.2 Synthèse des POE en étoiles	53
III.3 Caractérisation des POE précurseurs	55
III.3.1 Effet de la ramification	55
III.3.2 Etude viscosimétrique	57
III.3.3 Etude par diffusion statique de la lumière	59
III.3.4 Etude par diffusion dynamique de la lumière	59
III.4 Modification chimique des POE	61
III.5 Contrôle de la fonctionnalisation	63
III.6 Caractérisation du POE Brij700	65
III.7 Conclusion	67

III.1 Présentation

L'objectif de ce travail consiste à réaliser une étude comparative de systèmes POE télécheliques dont le nombre de bras varie de 1 à 4 comme le montre la figure III.1.

- La masse de POE par bras a été choisie égale à 5 kg/mol.

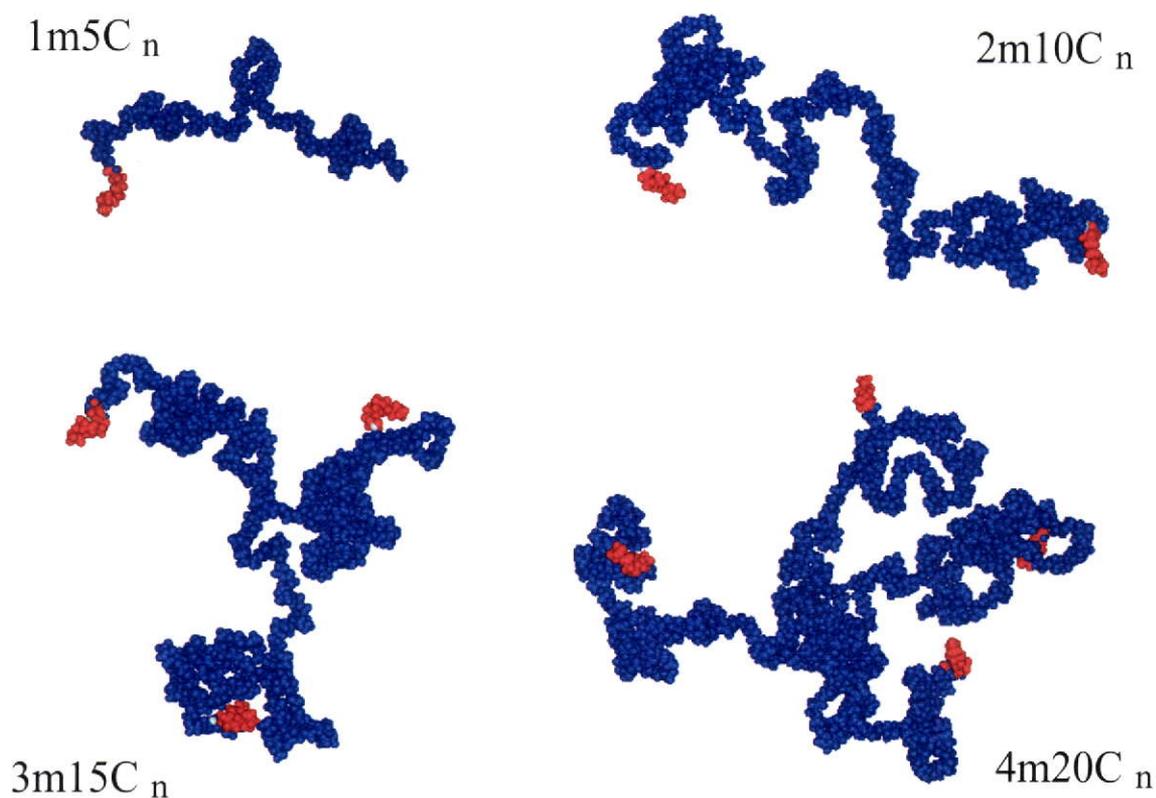


FIG. III.1 – Modélisation en trois dimensions des POE hydrophobiquement modifiés synthétisés

- Les greffons hydrophobes sont de nature aliphatique avec un nombre de carbonnes allant de 10 à 18. Ces greffons sont liés au POE via une liaison ester.
- La nomenclature suivie est définie ainsi : $XmAC_n$. X correspond au nombre de bras, mA correspond à la masse théorique en kg/mol. n représente le nombre d'atomes de carbonnes que possède chaque greffon hydrophobe.

Ainsi, $3m15C_{14}$ signifie un POE en étoile à trois bras de masse totale 15K modifié par des chaînes alkyles possédant 14 carbonnes.

Les POE $1m5$ et $2m10$ n'ont pas été synthétisés au laboratoire car commerciaux. Par contre, les polymères à structure en étoiles ($3m15$ et $4m20$) ont été synthétisés par poly-

mérisation anionique au laboratoire. Toutes les modifications chimiques concernant l'alkylation des POE ont été réalisées selon le même mode opératoire décrit ci-après.

III.2 Synthèse des POE en étoiles

La synthèse des polymères du type POE à structure en étoile régulière à 3 et 4 branches (3m15 et 4m20) est réalisée à partir de la méthode divergente (polymérisation à partir du coeur de l'étoile) développée par Gnanou et al ([84]). Le schéma réactionnel est représenté figure III.2. La synthèse du POE à 3 branches est réalisée à partir du 1,1,1,triméthylol-

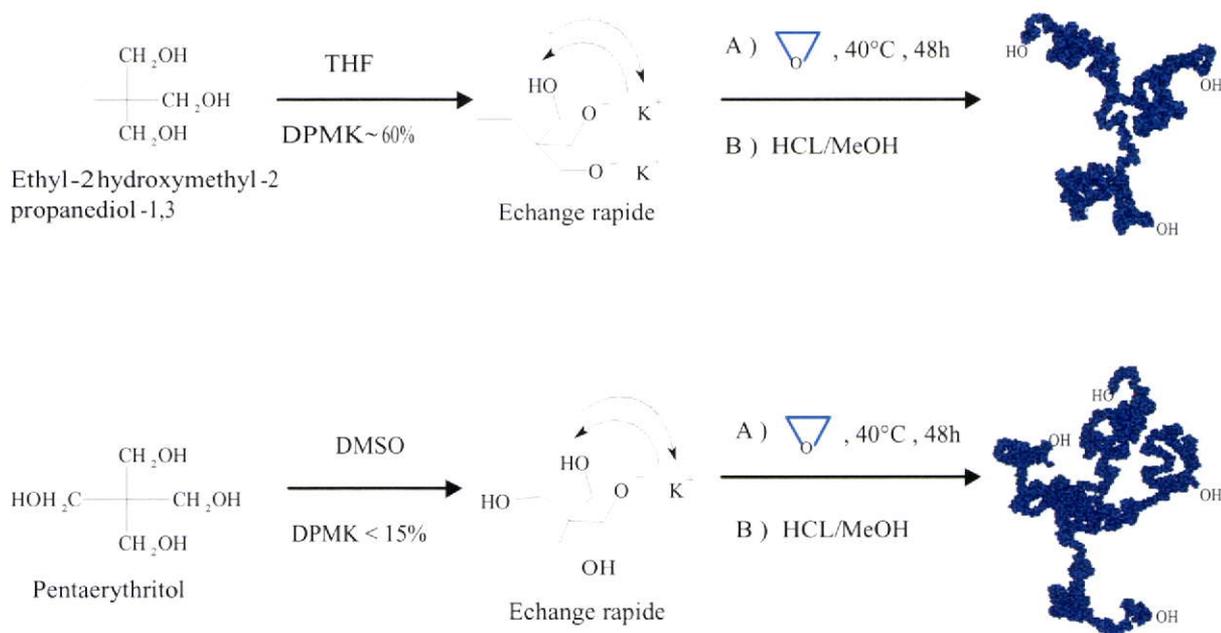


FIG. III.2 – Polymérisation anionique des POE à trois et quatre bras

propane (TMP). Cette molécule ne présente pas de caractère suffisamment hydrophobe pour pouvoir jouer un rôle parasite sur l'agrégation des futures étoiles modifiés hydrophobiquement. Le TMP est préalablement lyophilisé, solubilisé dans le THF anhydre

et partiellement déprotoné par du diphenylméthylpotassium (DPMK) de concentration connue. L'alcoolate ainsi formé va permettre d'amorcer la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène. La déprotonation totale du TMP n'est pas souhaitable en raison du phénomène d'agrégation des alcoolates. De plus, il risque d'y avoir un excès de DPMK dans le milieu, susceptible d'amorcer lui même l'oxyde d'éthylène et de générer des POE linéaires. La déprotonation partielle n'a pas d'impact significatif sur la distribution des masses molaires des polymères obtenus étant donné qu'il existe des réactions d'échanges suffisamment rapides entre les fonctions hydroxyle et alcoolate par rapport à la vitesse de polymérisation de l'oxyde d'éthylène. On peut noter qu'avant l'introduction de l'oxyde d'éthylène, la solution de THF contenant les alcoolates est trouble, ces derniers étant peu solubles dans le THF. Après l'introduction de l'oxyde d'éthylène, la solution devient rapidement homogène étant donné que les centres actifs sont solvatés par les chaînes macromoléculaires en formation. En fin de polymérisation, le milieu réactionnel est visqueux car il contient un réseau polymère agrégé par le biais des alcoolates. Après ajout d'un excès de méthanol acidifié, la viscosité chute et indique la reformation des fonctions hydroxyle au détriment des alcoolates. Le polymère est précipité plusieurs fois dans l'éther, séché sous vide à 40°C et conservé à l'abri de la lumière sous atmosphère inerte (N_2).

La synthèse du polymère à 4 branches s'avère plus délicate étant donné que l'amorçage est réalisé à partir du pentaérythritol (choisi pour les mêmes raisons que le TMP) qui est insoluble dans le THF. La parade consiste à utiliser comme solvant le diméthylsulfoxyde (DMSO) qui solubilise le pentaérythritol et est plus dissociant que le THF. Le problème est qu'il est très hygroscopique et également à l'origine de réactions de transfert aboutissant à des chaînes linéaires (traînée dans les forts volumes d'élution) en quantité variable selon les synthèses mais qui augmente toujours lorsque l'on souhaite obtenir des masses élevées. Dans le cadre de ce mémoire, une synthèse d'un POE 20K s'est avérée acceptable. Quelques produits issus de cette synthèse ont pu être étudiés. En ce qui concerne la polymérisation, le même mode opératoire que celui du POE à 3 branches a été suivi. Le seul changement réside dans le taux de déprotonation de pentaérythritol qui ne doit pas

excéder 10% à cause de la tendance de l'alcoolate à précipiter et qui dans ce cas perturbe la distribution en masse des polymères obtenus.

III.3 Caractérisation des POE précurseurs

Les précurseurs fournis (1m5, 2m10) et synthétisés (3m15, 4m20) sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), par rhéologie et par diffusion de la lumière dont les détails techniques sont décrits dans le chapitre 2. Les résultats sont présentés dans le tableau III.1. Les chromatogrammes des 4 POE précurseurs sont présentés sur le graphique III.3. Il est à noter que le POE monofonctionnel 1m5 est parasité par 20% de POE difonctionnel de masse double issue de la synthèse industrielle (amorçage par des molécules d'eau parasites). Pour des raisons de commodités, cet échantillon est appelé POE 1m5* et est équivalent au mélange POE 1m5/2m10 avec une fraction $f=0.2$ en POE 2m10. Le pourcentage de POE de masse double est déterminé par le calcul des hauteurs relatives de chacun des deux pics du chromatogramme et par la détermination du pourcentage de polymère impliqué dans chaque pic par rapport à la quantité de polymère injectée.

III.3.1 Effet de la ramification

En raison de sa structure ramifiée, un polymère en étoile possède un volume hydrodynamique inférieur à celui de son homologue linéaire (de même masse). Il en résulte une viscosité intrinsèque inférieure à celle d'une chaîne linéaire en milieu dilué. Zimm et Stockmayer [85],[86] ont défini g comme le rapport des rayons quadratiques moyens d'un polymère en étoile et de son équivalent linéaire de même masse molaire :

$$g = \left(\frac{\langle R_{\text{étoile}}^2 \rangle}{\langle R_{\text{linéaire}}^2 \rangle} \right)^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

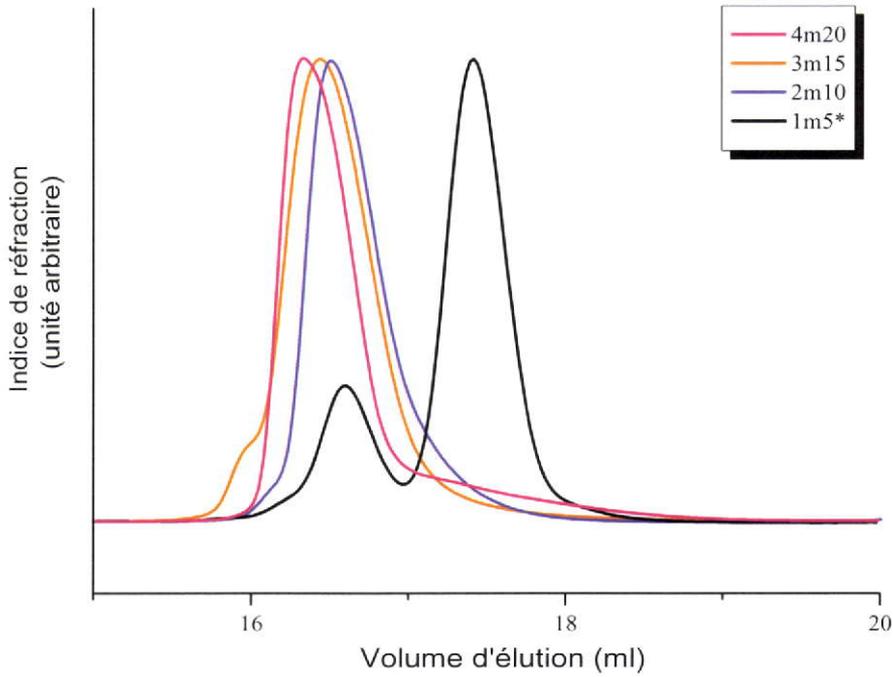


FIG. III.3 – Comparaison de la distribution des masses des POE précurseurs par chromatographie d'exclusion stérique

Dans le cas d'un polymère en étoile possédant x branches de même longueur (cas de polymères synthétisés par polymérisation vivante), ce rapport peut s'écrire sous la forme :

$$g = \frac{3x - 2}{x^2} \quad (\text{III.2})$$

Si l'on raisonne en terme de volume hydrodynamique V_h , on obtient :

$$\frac{\langle V_{h\text{étoile}} \rangle}{\langle V_{h\text{linéaire}} \rangle} = g' = \left(\frac{\langle R_{\text{étoile}}^2 \rangle}{\langle R_{\text{linéaire}}^2 \rangle} \right)^{3/2} = g^{3/2} = \left(\frac{3x - 2}{x^2} \right)^{3/2} \quad (\text{III.3})$$

Cette relation nous permet de pouvoir estimer les masses moyennes des POE en étoiles à partir des résultats de la chromatographie d'exclusion stérique qui procède à un étalon-

nage à partir de polymères linéaires. Ainsi, pour l'étoile à 3 branches, le facteur correctif est $g' = 0.686$ et pour l'étoile à 4 branches, il est égal à $g' = 0.494$.

POE	M_p (SEC) (Kg/mol)	M_p (corr) (Kg/mol)	I_p	Mw (SLS) (Kg/mol)
1m5	6.7	4.4	1.05	4.8
1m5*	7.7	5.4	1.1	5.8
2m10	14.1	9.3	1.08	9.8
3m15	14.7	14	1.1	14.5
4m20	15.4	21	1.2	17.2

TAB. III.1 – Caractéristiques physico-chimiques des différents POE. M_p représente la masse au sommet du pic d'éluion

On peut noter le bon accord entre les valeurs absolues des masses obtenues par diffusion de lumière avec les valeurs des masses obtenues par SEC après correction. L'écart obtenu pour le POE 4m20 s'explique en partie par la présence d'une traînée dans les faibles masses. Les masses "corrigées" (M_p (corr)) sont obtenues en considérant le facteur de Benoît entre le POE et le Polystyrène donnant $M_{(POE)} = 0.66M_{(PS)}$ et le facteur correctif g' pour les POE en étoile.

III.3.2 Etude viscosimétrique

L'évolution de la viscosité des différents POE précurseurs a été réalisée avec le rhéomètre AR1000 utilisé en régime permanent. Afin d'avoir des valeurs de viscosité intrinsèque précise, des mesures à l'état très dilué ont été effectuées avec le rhéomètre Low-shear LS40.

Le graphique III.4 représente l'évolution de la viscosité η avec la concentration. On peut constater que cette évolution est identique entre les POE 2m10, 3m15 et 4m20. La viscosité intrinsèque de chaque précurseur (tableau III.2) est obtenue par la relation III.4.

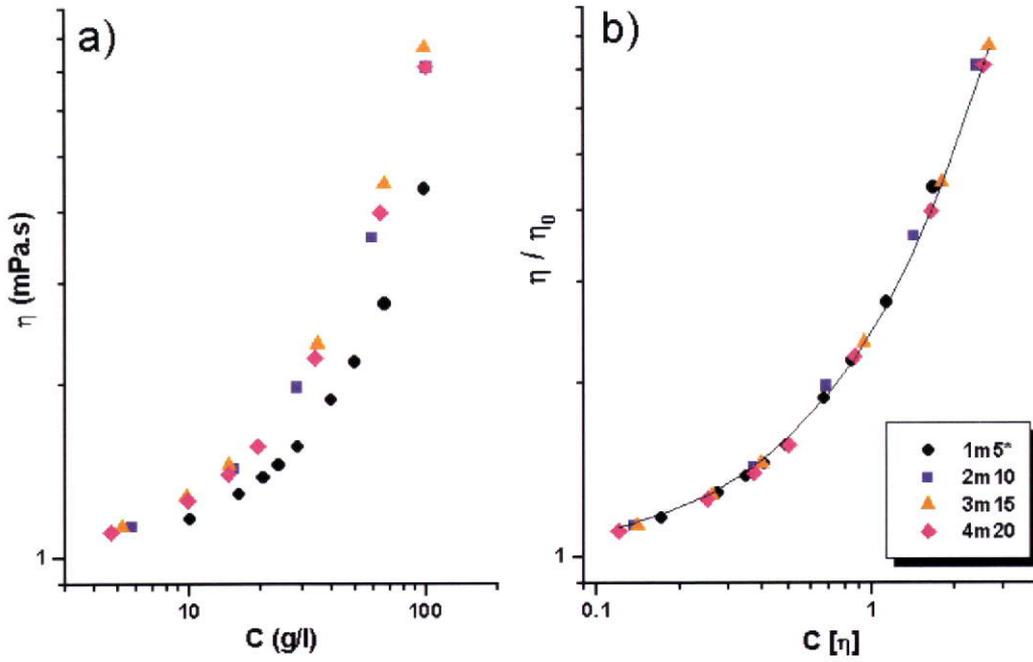


FIG. III.4 – a) Evolution de la viscosité des POE précurseurs en fonction de la concentration ;
 b) Courbe maîtresse issue de la normalisation par η_0 et $[\eta]$, ajustée avec la relation III.5

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{(\eta - \eta_{eau})}{\eta_{eau} C} \right) \quad (III.4)$$

On peut, à partir de ces résultats réaliser une courbe maîtresse en normalisant η par η_0 (viscosité du solvant) et C par $[\eta]$ (viscosité intrinsèque de chaque précurseur). Dans le régime semi dilué, la viscosité doit évoluer comme $C^{15/4}$ avec la concentration [87]. On obtient ainsi pour la viscosité spécifique la relation semi empirique III.5 qui permet de fitter la courbe maîtresse :

$$\eta / \eta_0 = [1 + 0.55([\eta]C) + 0.02([\eta]C)^2]^{(15/8)} \quad (III.5)$$

III.3.3 Etude par diffusion statique de la lumière

Sur toute la gamme de concentration étudiée, ces POE précurseurs présentent une viscosité faible, ce qui permet la filtration systématique de tous les échantillons. Les mesures réalisées par cette technique nous permettent de pouvoir obtenir la masse moyenne en poids des systèmes ainsi que le second coefficient du viriel A_2 . Les masses moyennes en poids M_w sont obtenues en extrapolant à concentration nulle l'évolution en concentration du rapport KC/I_r ($= 1/M_w$ pour $C = 0$) mesurée pour chacun des 4 systèmes (tableau (III.3)) car pour de tels systèmes il n'y a pas de dépendance angulaire (indépendance en q) et il n'est donc pas nécessaire d'extrapoler à angle nul pour chaque concentration. Les valeurs retenues sont obtenues en faisant la moyenne du rapport KC/I_r sur cinq angles distincts (typiquement 30, 60, 90, 120 et 150°). L'évolution de ce rapport en fonction de la concentration est représentée figure III.5(a) pour chacun des 4 POE. La figure III.5(b) représente la courbe maîtresse issue des courbes normalisée par la masse M_w et par le coefficient B_2 de chaque POE. La relation permettant de fitter la courbe maîtresse est donnée par :

$$\frac{KCM_w}{I_r} = 1 + \frac{1}{8} \left[9X - 2 + \frac{2}{X} \ln(1 + X) \right] \exp \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{X} + \left(1 - \frac{1}{X} \right) \ln(1 + X) \right) \right] \quad (\text{III.6})$$

Cette relation décrit l'évolution de polymères linéaires flexibles [88] pour des échantillons de faible masse avec $X = B_2C$. Le fit de la figure III.5(b) montre que cette relation s'adapte également sur des systèmes en étoile avec un faible nombre de bras.

III.3.4 Etude par diffusion dynamique de la lumière

La filtration systématique permet d'obtenir un signal ne présentant qu'un seul temps de relaxation caractéristique. A partir de l'évolution de ce temps en fonction de q^2 , il est possible de remonter au coefficient de diffusion apparent D_{app} dont l'évolution en fonction de la concentration est représentée figure III.6(a). La courbe maîtresse issue de la normalisation par D_0 et k_d est présentée figure III.6(b). Le fit est obtenu par une relation

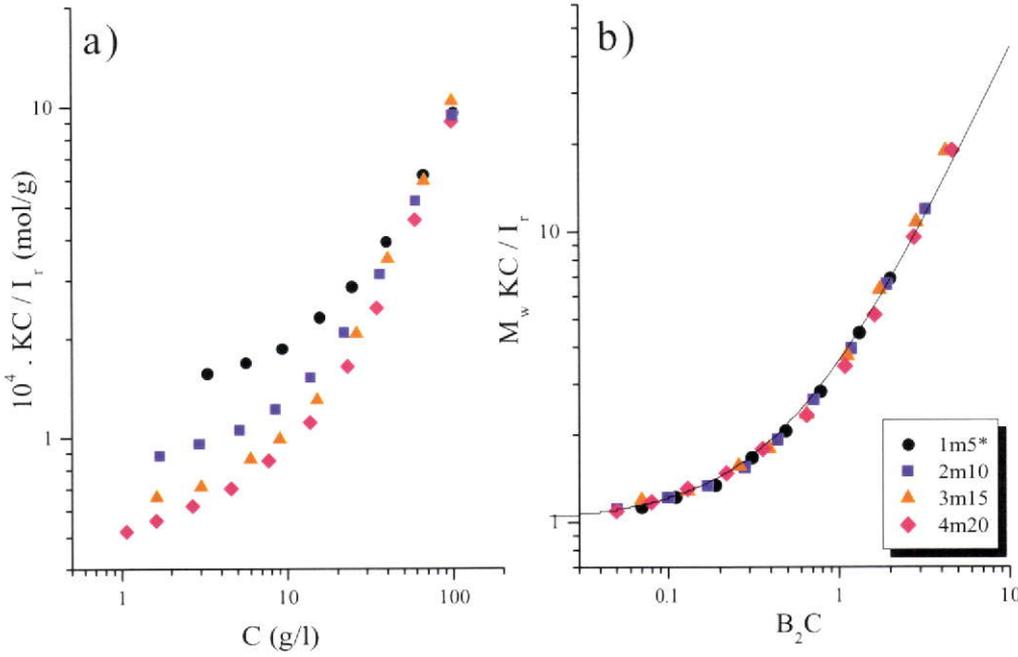


FIG. III.5 – a) Evolution du rapport KC/I_r des POE précurseurs en fonction de la concentration ; b) Courbe maîtresse issue de la normalisation par M_w et B_2 , ajustée avec la relation III.6

empirique qui tient compte de la dépendance en $C^{0.7}$ attendue pour ce type de système dans le régime semi-dilué [89].

$$D_{app}/D_0 = [1 + 1.3(k_d C) + 0.2(k_d C)^2]^{(0.7/2)} \quad (\text{III.7})$$

L'extrapolation à angle nul de D_{app} permet de connaître le coefficient de diffusion caractéristique de chaque précurseur. Les rayons hydrodynamiques de ces précurseurs sont obtenus par la relation de Stokes-Einstein (II.22). La concentration critique d'enchevêtrement C^* est obtenue à partir de la relation (III.8) :

$$C^* = \frac{3M_w}{4\pi N_a R_g^3} \quad (\text{III.8})$$

Avec $R_g = 2.15M_w^{0.583}$ (nm) pour les POE linéaires [90]. Pour les POE en étoile, la même relation est appliquée et corrigée par la relation (III.2). On peut constater que l'effet de ramification a pour conséquence l'obtention d'une valeur comparable de C^* entre les POE 2m10, 3m15 et 4m20 et compense donc l'augmentation de masse.

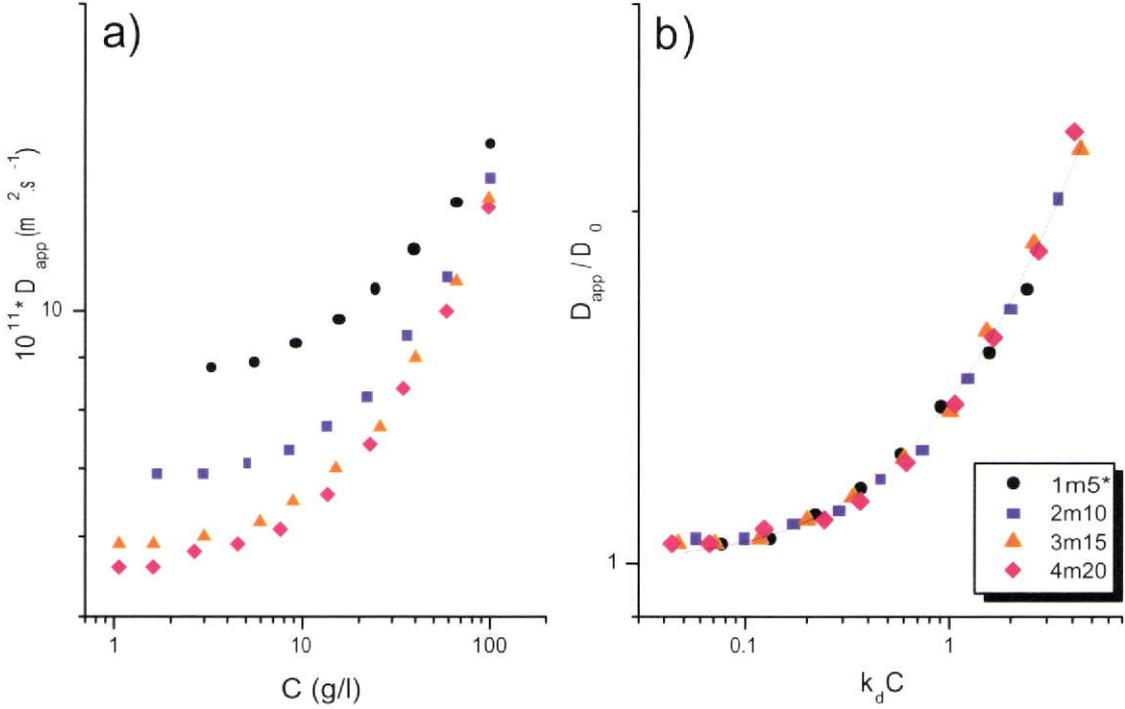


FIG. III.6 – a) Evolution du coefficient de diffusion D_{app} des POE précurseurs en fonction de la concentration ; b) Courbe maîtresse issue de la normalisation par D_0 et k_d , ajustée avec la relation (III.7)

Les caractéristiques physico-chimiques des POE sont rassemblées dans le tableau III.2. Les caractéristiques du POE 1m5 sont estimées à partir des résultats obtenus avec l'échantillon 1m5* à l'aide des relations suivantes :

-Pour la masse moyenne en poids

$$M_{w(1m5^*)} = (1 - f)M_{w(1m5)} + fM_{w(2m10)} \quad (\text{III.9})$$

- Pour le rayon (R_h et R_g)

$$\frac{1}{R_{(1m5^*)}} = \frac{\frac{(1-f)M_{w(1m5)}}{R_{(1m5)}} + \frac{fM_{w(2m10)}}{R_{(2m10)}}}{(1 - f)M_{w(1m5)} + fM_{w(2m10)}} \quad (\text{III.10})$$

III.4 Modification chimique des POE

La modification chimique des POE consiste à greffer des chaînes alkyles aux extrémités des chaînes POE. Il existe différentes façons de réaliser ce greffage (voir la partie

POE	$[\eta](l/g)$	$M_w(Kg/mol)$	$R_g(nm)$	$B_2(l/g)$	$R_h (nm)$	$k_d (l/g)$	$C^*(g/l)$
1m5*	0.017	5.8	3.4	0.02	2.5	0.0235	68
1m5	0.017	4.8	3	-	2.25	-	70
2m10	0.024	9.8	4.6	0.032	3.23	0.034	41
3m15	0.027	14.5	4.5	0.042	3.77	0.044	54
4m20	0.026	17.2	4	0.047	3.9	0.041	44

TAB. III.2 Caractéristiques physico-chimiques des différents POE

bibliographique). Pour des raisons de commodités, et en vue d'avoir un bon taux de fonctionnalisation, le mode d'alkylation des POE choisi est une réaction d'estérification faisant réagir les fonctions hydroxyles des POE sur les chlorures d'acide alkylés. Ces chlorures d'acide sont obtenus à partir de leurs acides correspondants (commerciaux, Aldrich) en solution dans le $SOCl_2$ au reflux à $80^\circ C$ pendant une nuit. Cette réaction est totale et l'excès de $SOCl_2$ est éliminé par cryodistillation puis sous vide dynamique pendant plusieurs heures. Deux méthodes ont été utilisées pour le greffage des chlorures d'acide sur le POE.

1. La première méthode est réalisée sous vide et sous agitation en solution dans le THF anhydre. Une fois le POE solubilisé à chaud dans le THF ($50^\circ C$), les fonctions hydroxyle terminales sont déprotonées totalement par addition de DPMK (à $25^\circ C$). On considère la déprotonation comme totale lorsque la solution présente une coloration orange persistante après plusieurs heures. Il est nécessaire d'ajouter un large volume de THF afin de réduire la montée de viscosité due à l'agrégation des alcoolates. Un large excès de chlorure d'acide (5 fois en nombre) préalablement dissous dans du THF anhydre, est additionné goutte à goutte à la solution de POE sous forme alcoolate. La solution est laissée sous agitation pendant la nuit. Les sels formés sont éliminés par filtration et le POE modifié est précipité deux à trois fois dans le pentane (ou l'hexane) refroidi avec redissolution dans le dichlorométhane.

2. La deuxième méthode est réalisée sous atmosphère anhydre et sous agitation. Cette fois, le POE est dissous dans du dichlorométhane séché et distillé. Le chlorure d'acide alkylé (en large excès) est également dissous dans le dichlorométhane anhydre et ajouté goutte à goutte à la solution de POE. Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, un large excès de NaHCO_3 est versé délicatement dans le mélange réactionnel. On laisse le mélange plusieurs heures (jusqu'à une nuit). Les sels formés sont éliminés par filtration et le POE modifié est précipité deux à trois fois dans le pentane (ou l'hexane) refroidi avec redissolution dans le dichlorométhane.

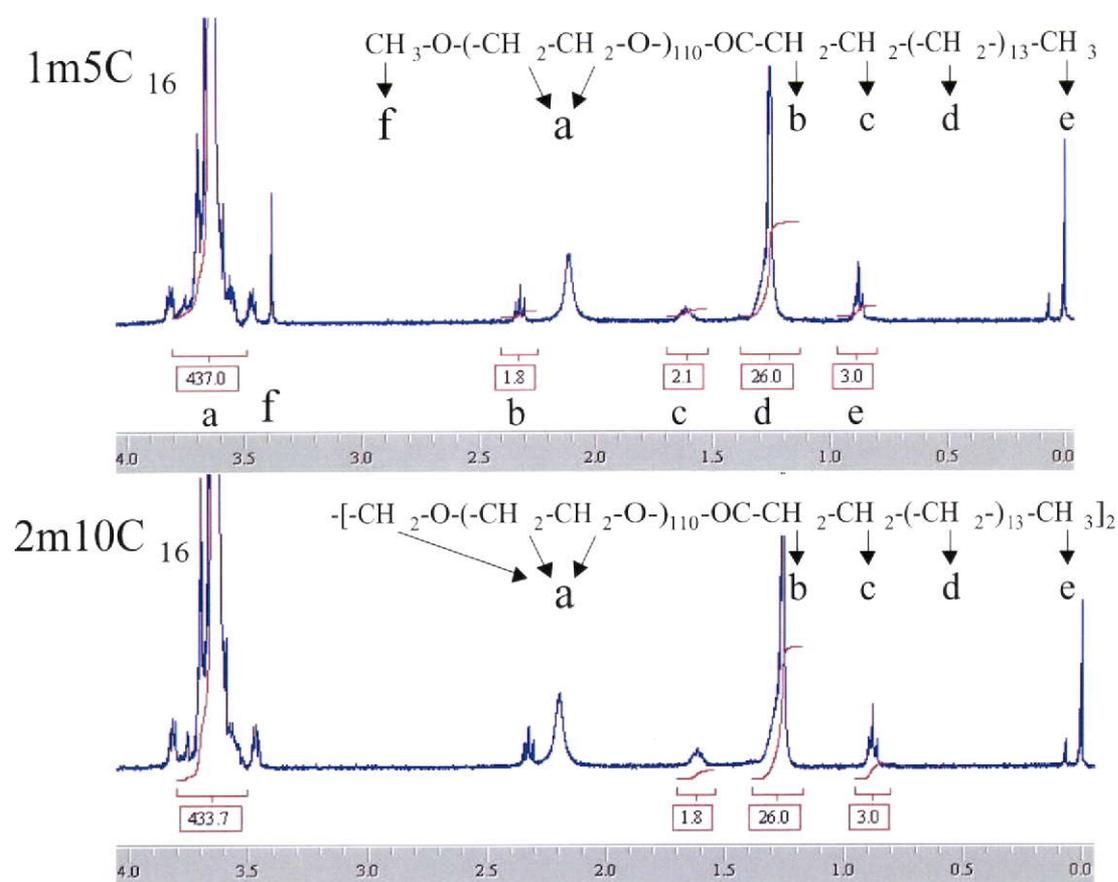
POECn	Taux de fonctionnalisation	POECn	Taux de fonctionnalisation
1m5*C ₁₀	100%	2m10C ₁₆	100%
1m5*C ₁₂	75%	2m10C ₁₈	100%
1m5*C ₁₂ b	100%	3m15C ₁₂	75%
1m5*C ₁₄	100%	3m15C ₁₂ b	100%
1m5*C ₁₆	100%	3m15C ₁₄	95%
1m5*C ₁₈	100%	3m15C ₁₆	100%
2m10C ₁₂	80%	4m20C ₁₂	80%
2m10C ₁₂ b	100%	4m20C ₁₄	100%
2m10C ₁₄	100%	Brij 700	100%

TAB. III.3 – Type et taux de fonctionnalisation des différents POE modifiés

Les deux méthodes se sont avérées d'une efficacité comparable.

III.5 Contrôle de la fonctionnalisation

Il existe dans la littérature diverses techniques de caractérisation des POE associatifs pour déterminer le taux de modification des fonctions hydroxyle terminales. La plus classique est la titration acido-basique, mais étant donné les masses couramment étudiées


 FIG. III.7 – Spectre RMN¹H du POE 1m5C₁₆ et 2m10C₁₆

(entre 10 et 35K), la quantité d'OH à doser est trop faible pour pouvoir obtenir des mesures précises. Une autre méthode consiste à faire réagir les fonctions hydroxyle restantes avec un marqueur chromophore dosable par UV. Pour les systèmes ayant des masses entre 10K et 20K, et à condition d'avoir un appareil possédant une résolution suffisante, l'analyse RMN s'avère assez précise. Certains auteurs utilisent la chromatographie en phase liquide inverse qui permet de séparer les chaînes polymères selon leur degré d'hydrophobie. La spectroscopie de masse peut également apporter des informations lorsque les masses ne sont pas trop grandes. Dans notre cas, c'est la RMN qui a été utilisée pour vérifier et estimer la bonne fonctionnalisation des différents polymères synthétisés.

Le taux de modification se vérifie par le rapport d'intégration entre les CH_2 aliphatiques caractéristiques des greffons hydrophobes (1,2ppm) (**d**) et les CH_2 de la chaîne POE (3,6ppm)(**a**). Cette technique s'est avérée fiable avec une marge d'environ 5%. Le

solvant deutéré utilisé est le chloroforme deutéré car il ne parasite pas la région entre 1 et 4 ppm. Le tableau III.3 présente les différents POE modifiés ainsi que leur taux de fonctionnalisation avec une erreur sur les mesures estimée à 5%. La figure III.7 présente la comparaison des spectres RMN^1H du POE $1m5^*C_{16}$ et $2m10C_{16}$ et la figure III.8 compare les spectres obtenus pour les POE $2m10C_{14}$, $3m15C_{14}$ et $4m20C_{14}$.

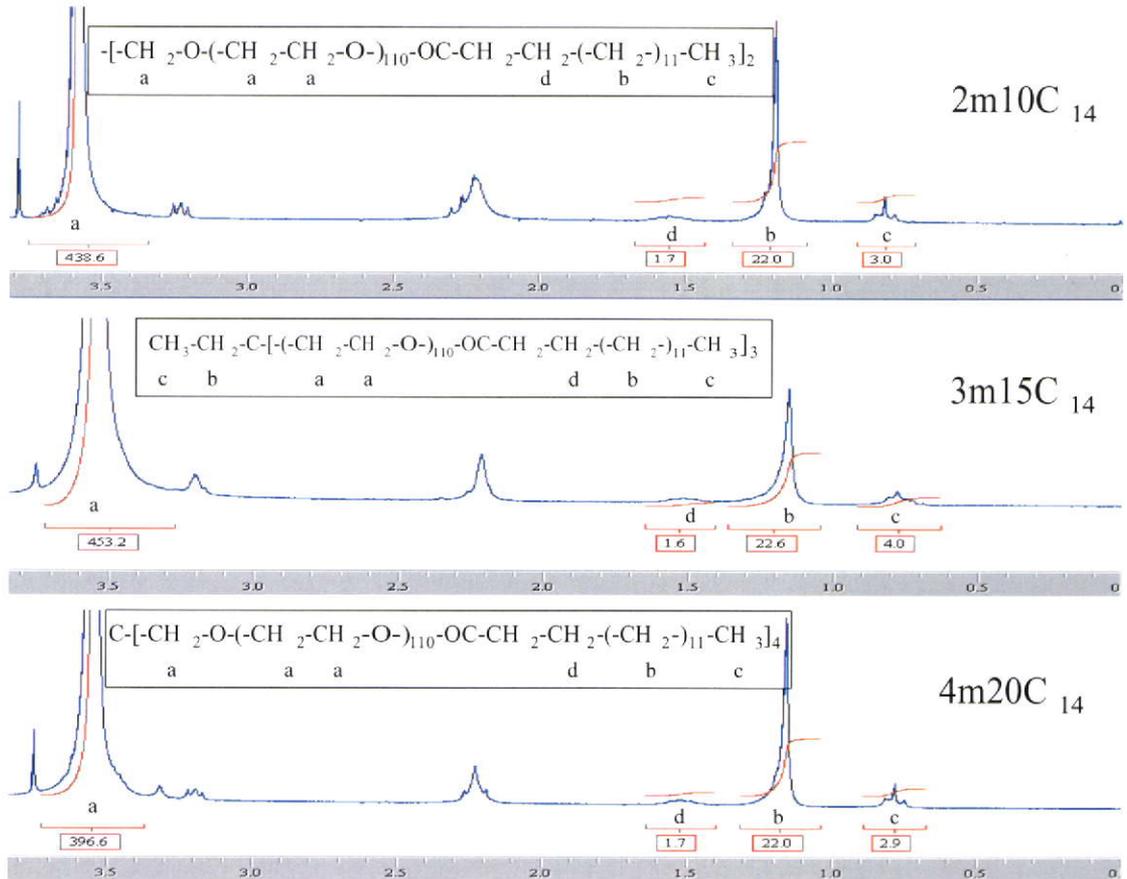


FIG. III.8 – Spectre RMN^1H du POE $2m10C_{14}$, $3m15C_{14}$ et $4m20C_{14}$

III.6 Caractérisation du POE Brij700

Le POE Brij700 est un POE commercial (Aldrich) monofonctionnelisé avec un greffon de type C_{18} de masse proche de celle des différents POE $1m5C_n$ modifiés. Ce POE sera utilisé comme système témoin. Il est donc important de connaître précisément sa masse.

Les caractéristiques massiques du Brij700 obtenues par la Chromatographie d'exclu-

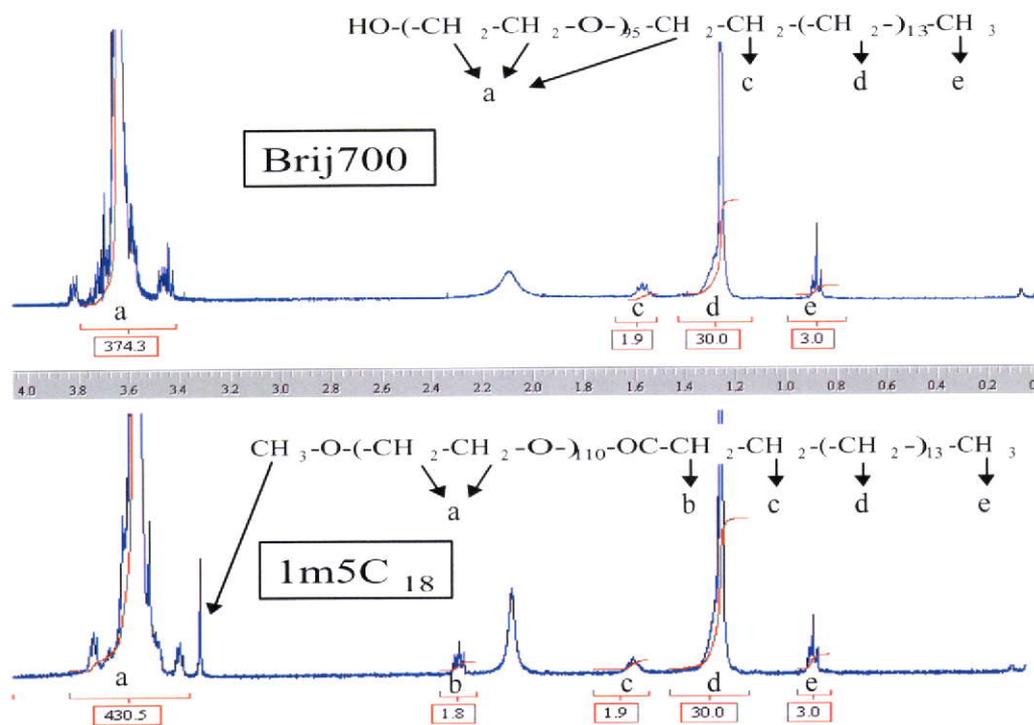


FIG. III.9 – Spectre RMN¹H du POE 1m5C₁₈ et Brij700

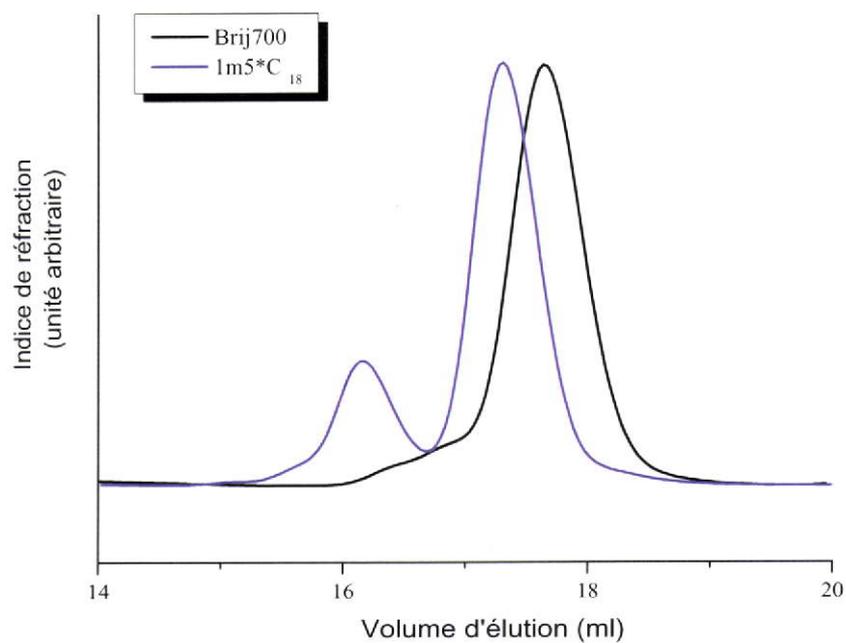


FIG. III.10 – Chromatogrammes du POE Brij700 et du POE 1m5C₁₈, ce dernier contenant 20% en masse de POE 2m10C₁₈

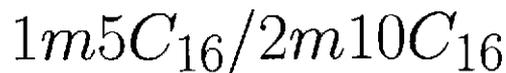
sion stérique (SEC) (figure III.10) et par RMN^1H (figure III.9) sont systématiquement comparés aux caractéristiques du système POE 1m5C₁₈. Après analyse SEC, on constate que le Brij présente une masse $M_n = 4K$ et un indice de polymolécularité $I_p = 1.05$. Sachant que le greffon alkyles C₁₈ est la molécule (C₁₈H₃₇OH) ayant servi à amorcer la synthèse du Brij, la fonctionnalisation de ce dernier est totale. Ainsi, Par RMN^1H , il est possible de déterminer $M_n = 4,1K$. Ce qui est en accord avec la valeur obtenue par SEC. Enfin, on peut remarquer que cette valeur est sensiblement inférieure à celle obtenue pour le POE 1m5C₁₈.

III.7 Conclusion

Cette partie synthèse a présenté les différents systèmes utilisés dans le reste de ce mémoire. Les systèmes précurseurs ont été entièrement caractérisés et serviront de référence afin de bien caractériser les différences de comportement physico-chimique en solution aqueuse des systèmes hydrophobiquement modifiés.

IV

Etude du système POE



Sommaire

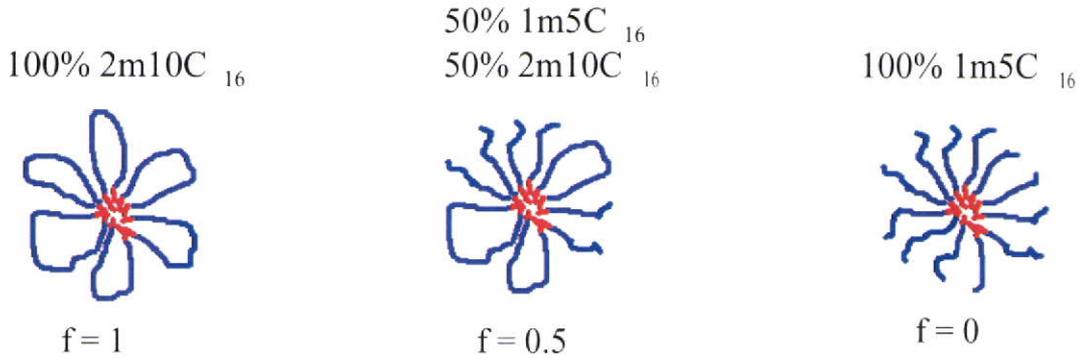
IV.1 Introduction	70
IV.2 Diagrammes de phase	71
IV.2.1 Influence de f et de T sur la démixtion	71
IV.2.2 Evolution de f_c ($C = 10\text{g/l}$) en fonction de la température	73
IV.3 Observation du phénomène de séparation de phase par dif- fusion de la lumière	73
IV.3.1 Influence de f sur l'état d'agrégation en solution	73
IV.3.2 Influence de T sur l'état d'agrégation en solution	76
IV.3.3 Evolution de la phase dense avec la concentration	78
IV.4 Rhéologie	79
IV.4.1 Principales propriétés rhéologiques	79
IV.4.2 Evolution de la viscosité avec f	81
IV.4.3 Evolution du module G_0 avec f	81
IV.4.4 Evolution du temps de relaxation avec f	83
IV.4.5 Apparition de l'effet sphère dure sur les propriétés visco-élastiques	84
IV.5 Conclusion	90

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à décrire le comportement physico-chimique en solution aqueuse du mélange POE $1m5C_{16}$ et POE $2m10C_{16}$ en fonction de la température, de la concentration et de leurs quantités respectives dans le mélange. Le POE $2m10C_{16}$ est un POE téléchelique qui, au delà d'une concentration d'agrégation critique, s'associe pour former des micelles de fleurs capables de se ponter puis de former un réseau transitoire au delà d'une certaine concentration. Dans ce cas, la HLB de ce polymère est telle que l'énergie attractive fournie par les ponts inter-micellaires s'avère supérieure à l'énergie répulsive imposée par le volume exclu [33]. Ainsi, une séparation de phase apparaît sur une large gamme de concentration (voir chapitre I). Cette séparation de phase se caractérise par une phase supérieure diluée liquide et transparente et une phase inférieure dense et visqueuse dont le volume et la turbidité diminuent avec le temps et se stabilisent après plusieurs dizaines d'heures au repos. Le POE $1m5C_{16}$, monofonctionnel, possède une masse deux fois plus faible que celle du POE $2m10C_{16}$. Il possède donc la même HLB, mais ce système s'associe pour former des micelles simples dont la taille et le nombre d'agrégation sont comparables aux micelles fleur excepté leur incapacité de pontage.

Lorsque l'on mélange ces deux types de polymère, on s'attend à former des micelles mixtes dont le taux de boucles dans une micelle varie proportionnellement avec la fraction de POE $2m10C_{16}$. Nous appelons f la fraction de POE $2m10C_{16}$ dans le mélange POE $1m5C_{16}/2m10C_{16}$. Ces différents types de micelles sont schématisés figure IV.1.

Concernant le phénomène de séparation de phase, lorsque l'on ajoute du POE $1m5C_{16}$ à une solution de POE $2m10C_{16}$ celui-ci joue un rôle comparable à celui d'un agent tensio-actif classique comme le SDS ([91],[92]) et permet l'homogénéisation de la solution. En effet, la présence de POE $1m5C_{16}$ permet de diminuer la probabilité de pontage inter-micellaire et ainsi d'abaisser l'énergie attractive jusqu'à empêcher la démixtion.

FIG. IV.1 – représentation schématique des micelles formés en fonction de f

IV.2 Diagrammes de phase

IV.2.1 Influence de f et de T sur la démixtion

En faisant varier la fraction f et la température T , deux types de diagrammes de phases ont été établis. Le premier diagramme présente l'influence de f sur le phénomène de démixtion en fonction de la concentration pour les températures de 20 et 60°C (figure IV.2a). Le second diagramme représente l'influence de la température en fonction de la concentration pour des fractions f de 0,5 et 0,7 (figure IV.2b). Il est à noter que pour des concentrations inférieures à 1 g/l il devient difficile de voir la séparation de phase. Ces diagrammes mettent clairement en évidence l'existence d'une concentration critique C_c à laquelle la séparation de phase est observée pour une valeur minimum de f appelée fraction critique f_c (pour une température donnée). De la même façon, on parle de température critique T_c (pour f donnée). C_c se situe pour une concentration comprise entre 10 et 15 g/l quelles que soient f et T . Les fractions critiques à 20°C et à 60°C sont respectivement $f_c = 0.7$ et 0.5 . De manière générale, on constate qu'une augmentation de f ou de T élargit le domaine de démixtion. On peut également noter que la séparation de phase est plus sensible à une variation de composition du mélange (f) qu'à une variation de température.

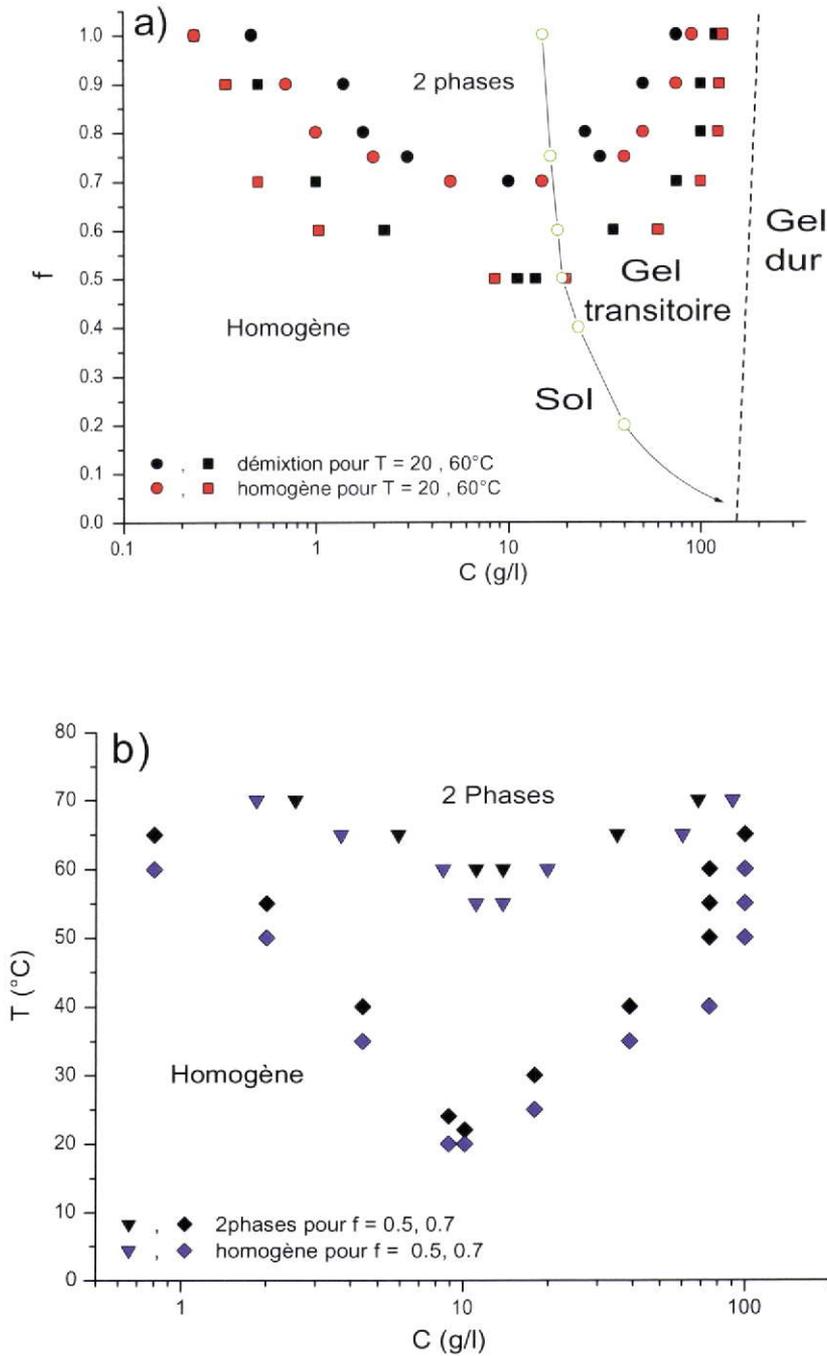


FIG. IV.2 – a) Diagramme de phase obtenu en fonction de f et de la concentration pour les températures de 20 et 60°C ; Les points reliés par une ligne continue représente la limite de percolation (C_p); b) Diagramme de phase obtenu en fonction de T et de la concentration pour les fractions $f = 0.5$ et 0.7

IV.2.2 Evolution de f_c ($C = 10\text{g/l}$) en fonction de la température

La figure IV.3 montre que f_c diminue approximativement linéairement avec la température.

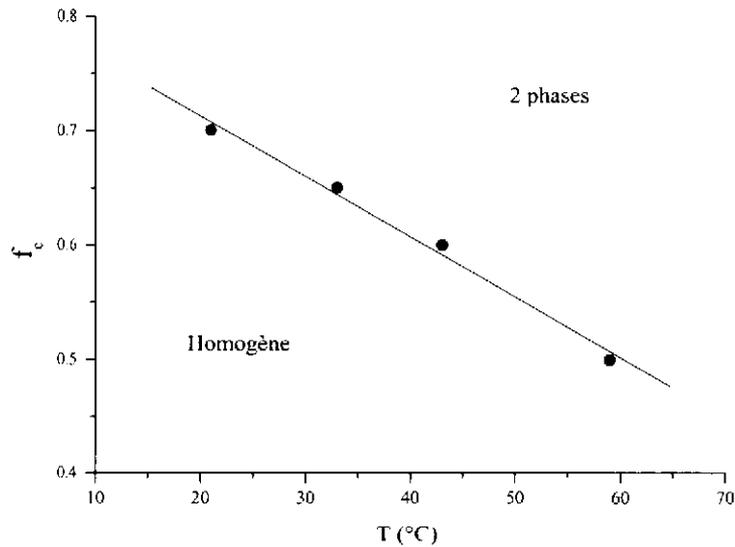


FIG. IV.3 Evolution de f_c en fonction de T_c

IV.3 Observation du phénomène de séparation de phase par diffusion de la lumière

IV.3.1 Influence de f sur l'état d'agrégation en solution

IV.3.1.1 Diffusion statique de la lumière

Des mesures de diffusion de la lumière ont été réalisées à 20°C pour différentes fractions en POE $1m5C_{16}$. La figure IV.4 représente l'évolution du rapport KC/I_r , en fonction de la concentration pour différentes valeurs de f . Ce rapport n'est autre que l'inverse de la masse apparente M_{app} des espèces présentes. Les résultats présentés sont obtenus en ne tenant

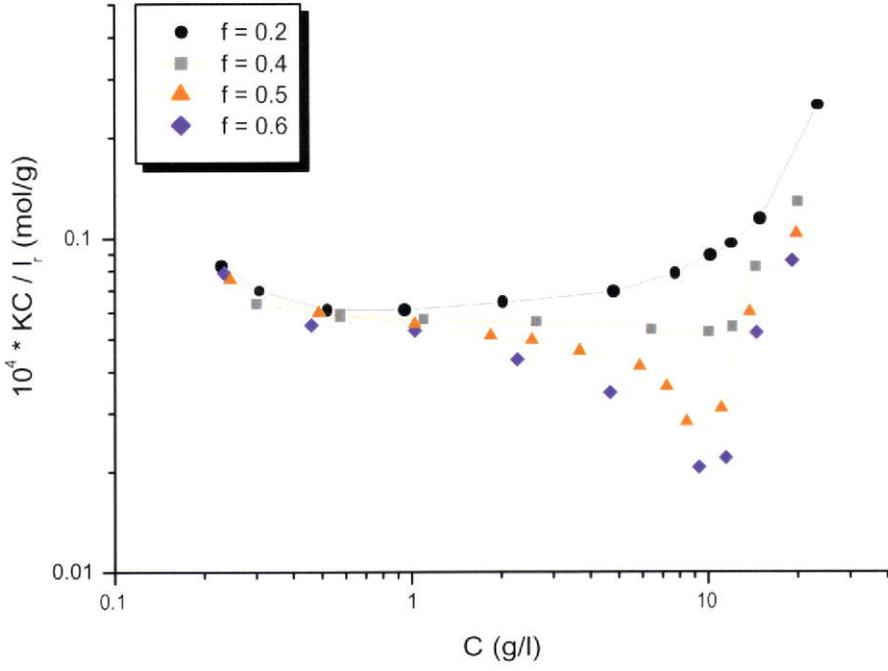


FIG. IV.4 – Evolution du rapport KC/I_r en fonction de la concentration pour différentes fractions f à $T = 20^\circ C$

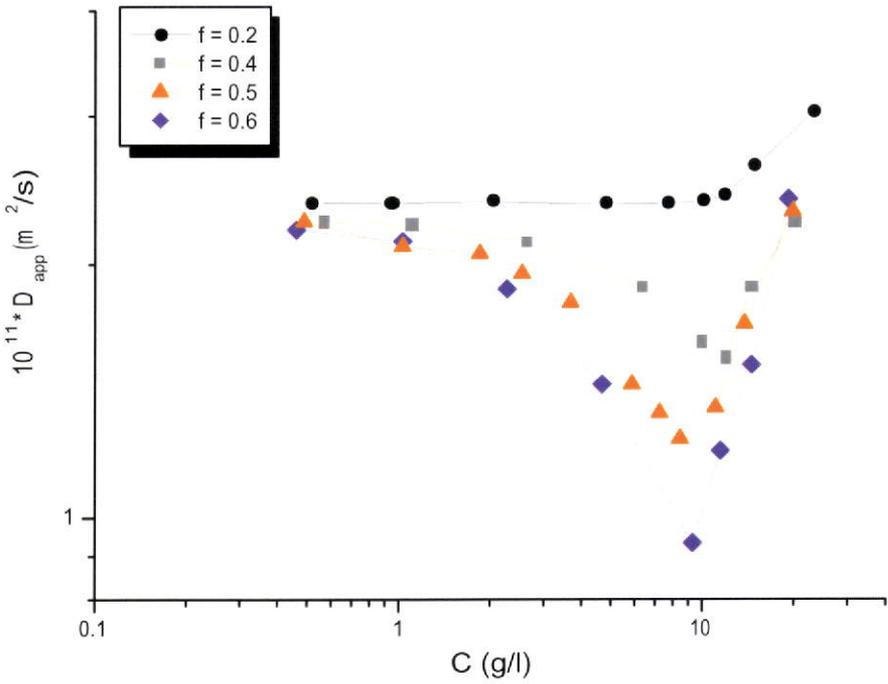


FIG. IV.5 – Evolution du coefficient de diffusion coopératif apparent D_{app} en fonction de la concentration pour différentes fractions f à $T = 20^\circ C$

compte uniquement de la contribution du mode rapide à l'intensité diffusée. En effet, lorsque l'on représente l'évolution des temps de relaxation pour différentes concentrations (figure IV.6), on constate la présence d'un mode lent dont la contribution intrinsèque au système est parasitée par la présence d'agrégats de POE dont il est impossible de quantifier l'influence.

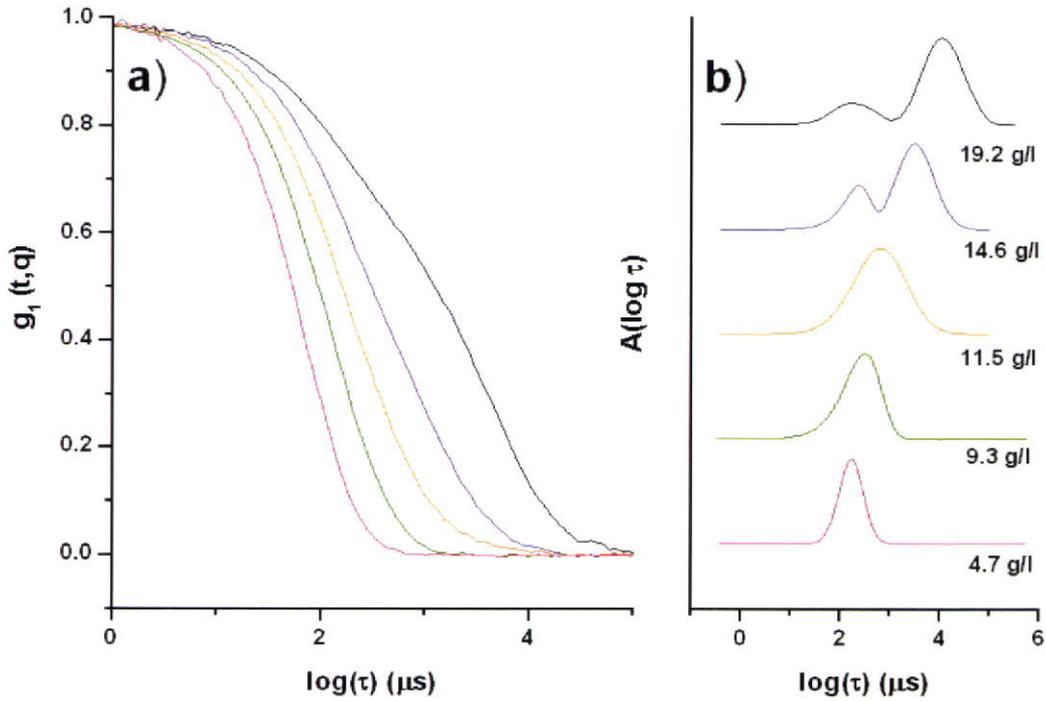


FIG. IV.6 – Représentation de $g_1(t, q)$ en fonction de τ (a) et de la distribution $A(\tau)$ en fonction de τ (b) pour différentes concentrations dans le cas où $f=0.5$ à $20^\circ C$

A l'état dilué ($C \ll C_p$), on peut constater que le rapport KC/I_r varie très peu avec f . Ceci montre que la masse et donc le nombre d'agrégation dans les micelles ne varie pas lorsque l'on change la composition du mélange (HLB identique). Ce résultat semble être en accord avec l'hypothèse d'une répartition statistique de chaque espèce dans la micelle (figure IV.1). Pour les concentrations les plus faibles, la masse apparente décroît. Ceci est le signe que l'on est proche de la CAC du système (une étude systématique de la CAC est présentée dans le chapitre suivant). Lorsque l'on augmente la concentration, il apparaît une décroissance du rapport KC/I_r d'autant plus importante que f est élevée,

jusqu'à un minimum pour une concentration d'environ 10 à 15 g/l. Cet ordre de grandeur correspond à la concentration C_c vue précédemment. Ces mesures nous indiquent donc un accroissement de la masse apparente des agrégats lorsque l'on approche de la démixtion ($C \simeq C_c$). Au delà de C_c , le rapport KC/I_r augmente en raison des interactions inter-particulaires qui dominent la diffusion.

IV.3.1.2 Diffusion dynamique de la lumière

La figure IV.5 montre que le coefficient de diffusion coopératif apparent D_{app} des particules varie avec la concentration de manière comparable au rapport KC/I_r . Ces mesures montrent que le phénomène d'auto-diffusion diminue lorsque l'on approche de C_c , ce qui est en accord avec un accroissement de la masse et de la taille des agrégats. On peut cependant noter que pour les concentrations les plus faibles, la résolution des mesures (de la distribution) est trop faible pour pouvoir fournir des données fiables. Ce qui explique la raison pour laquelle on ne peut pas descendre aussi bas en concentration qu'en diffusion statique qui est directement liée à l'intensité diffusée mesurée.

IV.3.2 Influence de T sur l'état d'agrégation en solution

La figure VI.6 présente l'évolution du rapport KC/I_r avec la concentration étudiée à différentes températures pour le mélange POEC₁₆ de fraction $f = 0.5$. Cette évolution avec un accroissement de température est comparable à celle observée lorsque l'on augmente f . Ainsi, On observe un minimum du rapport KC/I_r pour une concentration C_c de l'ordre de 10 à 15 g/l. Ce minimum diminue avec la température pour diverger à partir de la température de démixtion.

Ces mesures de diffusion montrent un accroissement considérable de la masse et de la taille apparente lorsque l'on s'approche du point critique de démixtion (point où le minimum diverge) défini par une température critique (T_c) et une fraction critique (f_c). En d'autres termes, c'est l'attractivité et donc l'agrégation inter-micellaire qui est accrue lorsque l'on s'approche de la démixtion (observée pour une fraction $f_c = 0.7$ à 20°C).

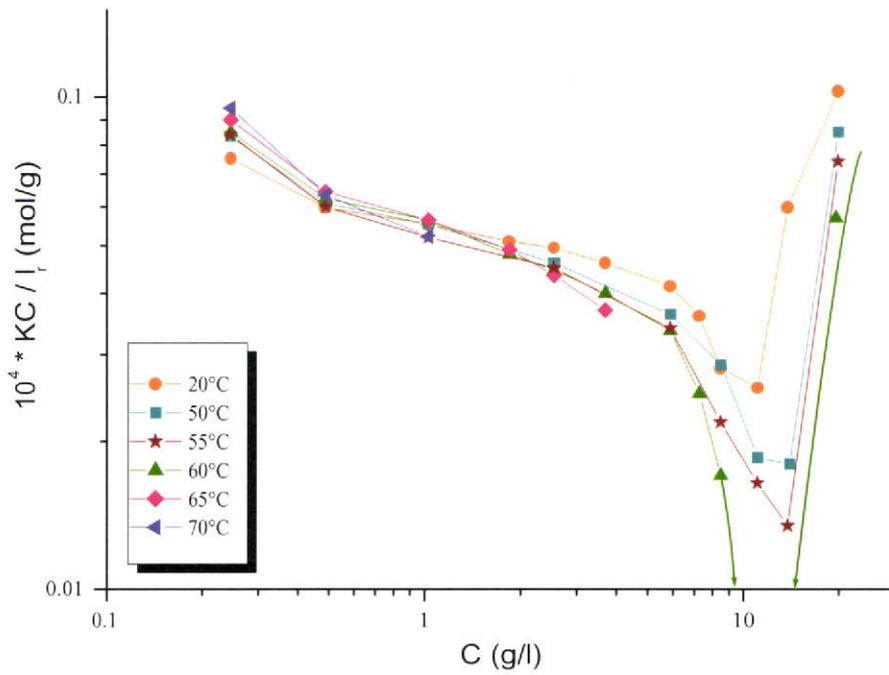


FIG. IV.7 – Evolution du rapport KC/I_r en fonction de la concentration pour différentes températures et une fraction $f = 0.5$; Les courbes fléchées indiquent la divergence de l'intensité due à l'apparition de la démixtion

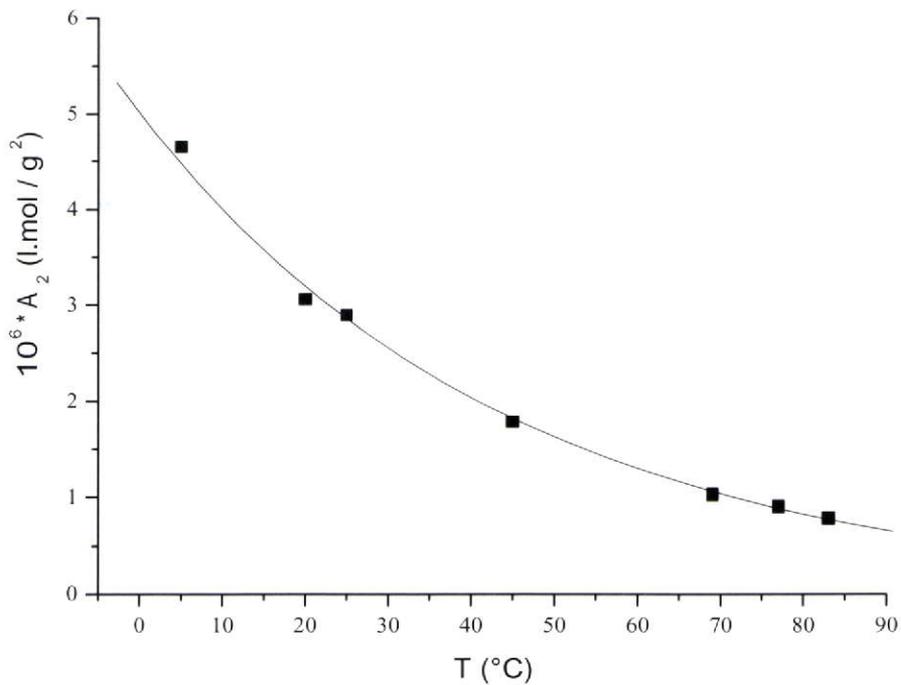


FIG. IV.8 – Evolution de A_2 en fonction de la température pour le POE 2m10

L'augmentation de l'attractivité inter-micellaire avec T est liée au fait que les interactions de volume exclu (et donc la qualité du solvant) diminuent avec T. La figure IV.8 montre une diminution du second coefficient du viriel (A_2) avec T pour le POE 2m10.

IV.3.3 Evolution de la phase dense avec la concentration

Concernant le POE 2m10C₁₆ seul, on constate que la hauteur de la phase dense varie linéairement avec la concentration. La concentration mesurée dans la phase supérieure est faible et quasi-constante avec la concentration ($< 1g/l$). La concentration de la phase dense reste donc constante et sa valeur n'est autre que la concentration pour laquelle cette phase dense remplit tout le volume de la solution. La figure IV.9 représente l'évolution de la hauteur relative occupée par la phase dense en fonction de la concentration pour différentes températures. La reproductibilité des mesures est assurée par une forte agitation suivie d'une rhéhomogénéisation au repos jusqu'à stabilité. On constate que la concentration de la phase dense augmente avec la température. Cette observation est contraire aux résultats obtenus par Pham et al. [14] qui n'observent pas de variations de hauteur de phase avec la température. Cette différence peut être expliquée par le fait que la stabilisation de la phase est lente et exige une homogénéisation par agitation systématique à chaque température ainsi qu'un long temps de repos.

Pour les mélanges dont la composition laisse apparaître une séparation de phase, la répartition en polymère dans chacune des phases est plus complexe. En effet, dans ce cas, les mesures de diffusion de lumière montrent que la concentration de la phase supérieure évolue de manière croissante et linéairement avec la concentration. Cependant, il est impossible de distinguer les deux types de polymères. On peut supposer que lorsque le POE 1m5C₁₆ n'est pas en quantité suffisante pour permettre l'homogénéité de la solution, il se retrouve majoritairement dans la phase diluée. Ceci explique également pourquoi la hauteur de la phase dense n'évolue pas linéairement avec la concentration ou la température.

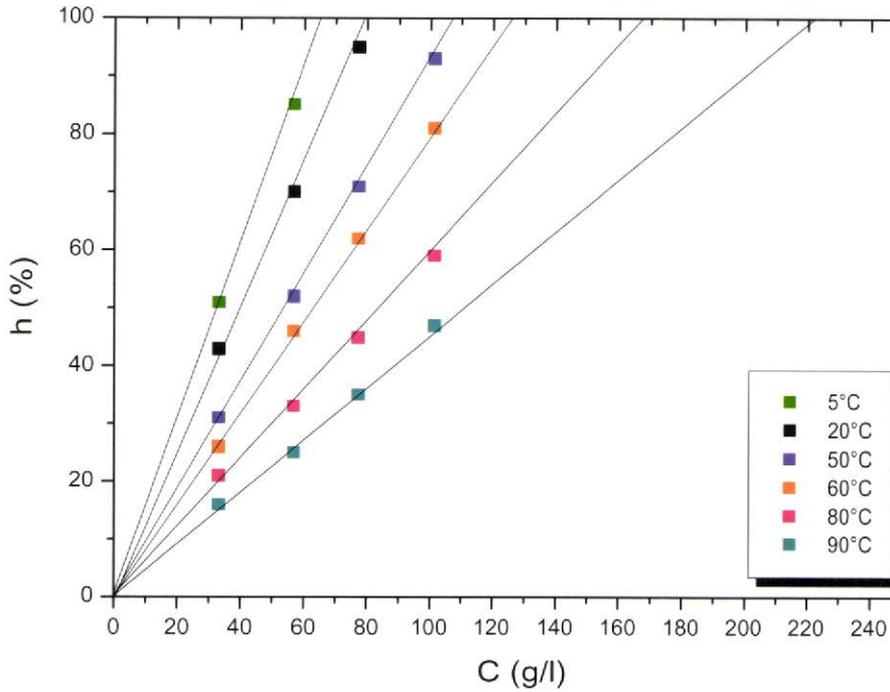


FIG. IV.9 – Evolution de la hauteur (h) de la phase dense du POE 2m10C₁₆ en fonction de la concentration pour différentes températures

IV.4 Rhéologie

Concernant l'étude des propriétés visco-élastiques de ce système, une série de mélange POE 1m5C₁₆/2m10C₁₆ de fraction f variable a été étudié en fonction de la concentration et de la température sous régime dynamique dans le domaine linéaire.

IV.4.1 Principales propriétés rhéologiques

La figure IV.10a montre un exemple de l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures pour $f = 0.5$ et $C = 100\text{g/l}$. La figure IV.10b représente la courbe maîtresse obtenue en appliquant le principe de superposition temps-température. Pour cela, on choisit la courbe obtenue à 20°C (température de référence) et on décale les autres courbes par translation horizontale (a_T) afin de les superposer à la courbe de référence.

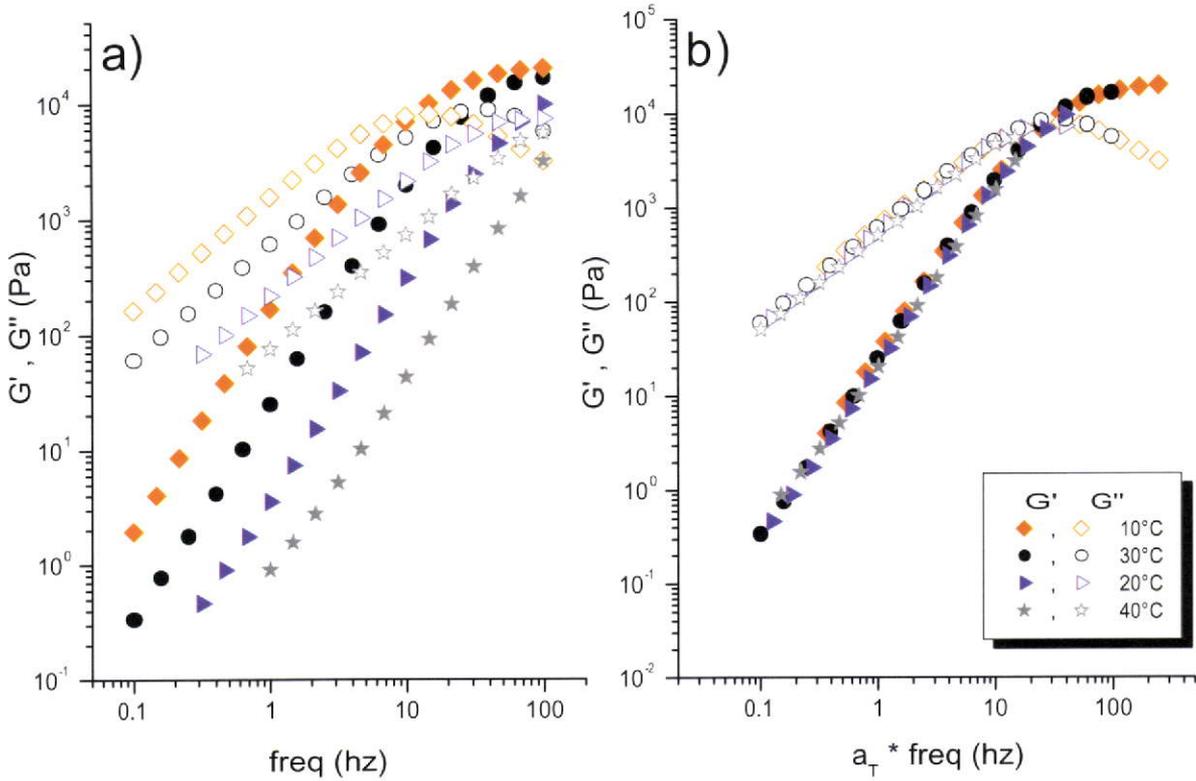


FIG. IV.10 – a) Evolution des modules G' et G'' du mélange $f = 0.5$ ($C=100$ g/l) en fonction de la température ; b) Courbe maîtresse obtenue à $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$ à l'aide des facteurs de shift a_T

Ainsi, la gamme de fréquence explorée devient plus large comparée à celle balayée par le rhéomètre à 20°C . De plus, on gagne en précision sur la forme des courbes. On peut observer un comportement visco-élastique de type maxwell, avec une distribution étroite de temps de relaxation et un module au plateau G_0 . A partir des shifts en température (a_T), on peut remonter à l'énergie d'activation E_a du système. En effet, le temps de relaxation caractéristique τ de ce type de système suit une loi d'Arrhénius de la forme :

$$\tau \propto \exp(E_a/RT) \quad (\text{IV.1})$$

Avec $\tau = 1/(2\pi \text{freq}_{max}) = 1/\omega$. Tous les mélanges ont été étudiés selon ce principe en fonction de la température et de la concentration. Les facteurs de shift (a_T) en fréquence

réalisés lors de l'élaboration des courbes maîtresses se sont avérés invariants quelles que soient f et C ($a_T = 2.5, 0.35$ et 0.12 pour $10, 30$ et 40°C respectivement). L'énergie d'activation E_a obtenue correspond à 76 kJ/mol et est en accord avec les résultats obtenus par Annable et al. [12]. Dans tous les cas, il n'est pas nécessaire de réaliser des shifts verticaux.

IV.4.2 Evolution de la viscosité avec f

La figure IV.11a montre que la montée en viscosité des solutions apparaît d'autant plus bas en concentration que f est élevée. On remarque cependant que le phénomène de démixtion observé pour les fractions $f = 1$ et 0.75 ne permet pas de réaliser de mesures sur une large gamme de concentration. La réalisation d'une courbe maîtresse (figure IV.11b) par des shifts horizontaux permet de déterminer la concentration C_p de chaque mélange étudié (avec ou sans démixtion). Cette concentration représente le seuil de percolation à partir duquel la viscosité augmente brusquement. L'évolution de C_p déterminée en fonction de f est représentée figure IV.2 (ligne continue) .

IV.4.3 Evolution du module G_0 avec f

La figure IV.12a montre l'évolution du module au plateau G_0 en fonction de la concentration pour différentes fractions f . Lorsque la concentration diminue, le module chute d'autant plus rapidement que la fraction f est faible. Pour les fractions les plus élevées (0.75 et 1), l'apparition d'une séparation de phase ne permet pas de mesurer sur toute la gamme de concentration. Si on considère que toutes les chaînes $2m10C_{16}$ sont élastiquement actives et contribuent toutes au module G_0 , sa valeur théorique G_{0theo} dépendante de la concentration est obtenue par la relation :

$$G_{0theo} = \nu RT \quad (\text{IV.2})$$

ν représente la concentration en moles de chaînes difonctionnelles POE $2m10C_{16}$

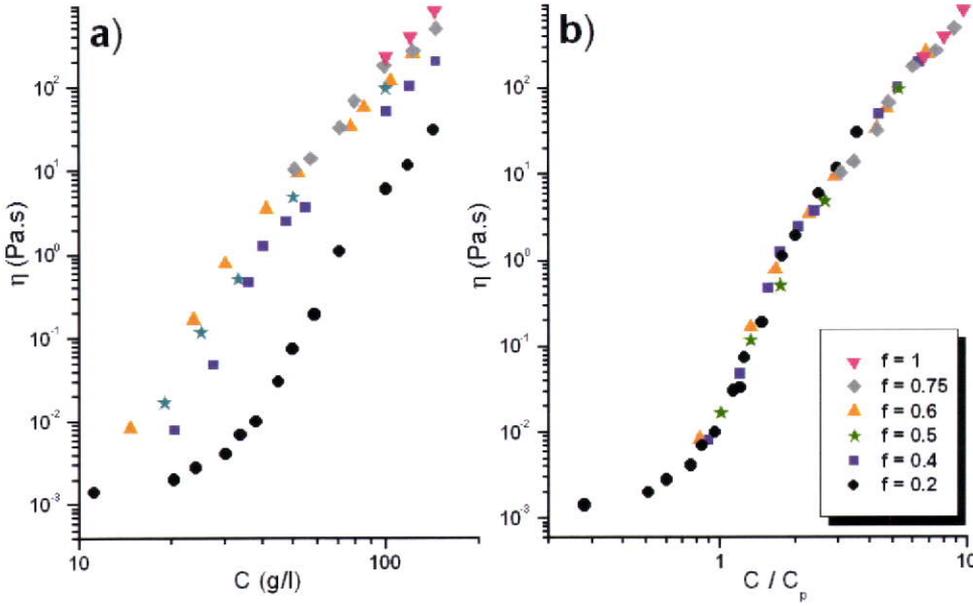


FIG. IV.11 – a) Evolution de la viscosité à 20°C avec la concentration pour différentes fractions f ; b) Courbe maîtresse obtenue en normalisant C par C_p

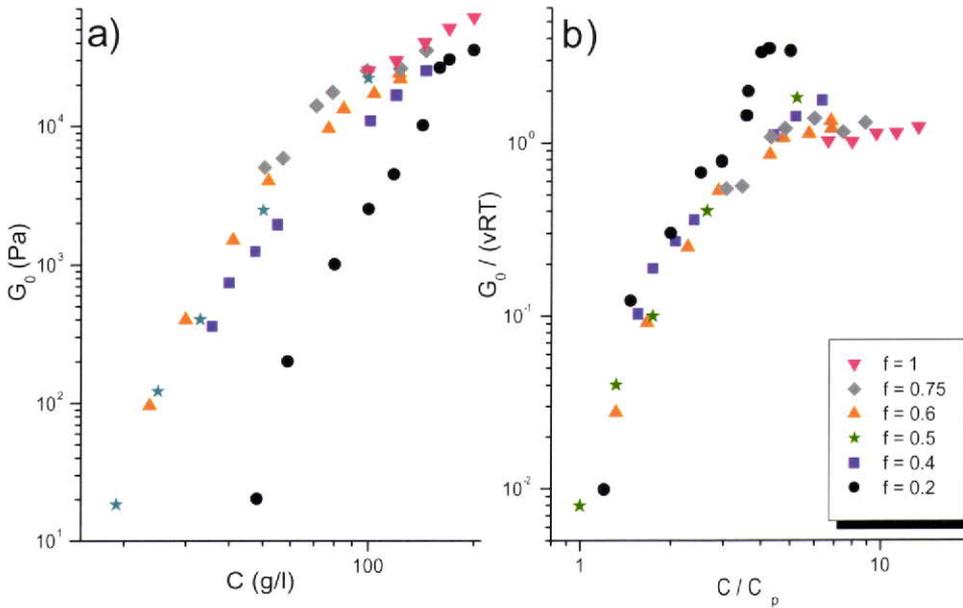


FIG. IV.12 – a) Evolution du module au plateau G_0 à 20°C en fonction de la concentration obtenue pour différentes valeurs de f ; b) Evolution du module G_0 normalisé par G_{0theo} en fonction de C normalisée par C_p

($\nu = fC/M$ avec $M = 9.4\text{kg/mol}$. En faisant le rapport G_0/G_{0theo} , il est possible de déterminer la fraction de chaînes élastiquement actives (ν_{eff}/ν) en fonction de la concentration normalisée par C_p (figure IV.12b). Les résultats montrent que lorsque $f \geq 0.4$, la fraction de chaînes élastiquement actives atteint l'unité lorsque $C \approx 3C_p$. Par contre, lorsque $f < 0.4$ la fraction ν_{eff}/ν dépasse l'unité. Ce résultat s'explique par l'apparition d'une nouvelle contribution au module de cisaillement détaillée dans le paragraphe IV.4.5.

IV.4.4 Evolution du temps de relaxation avec f

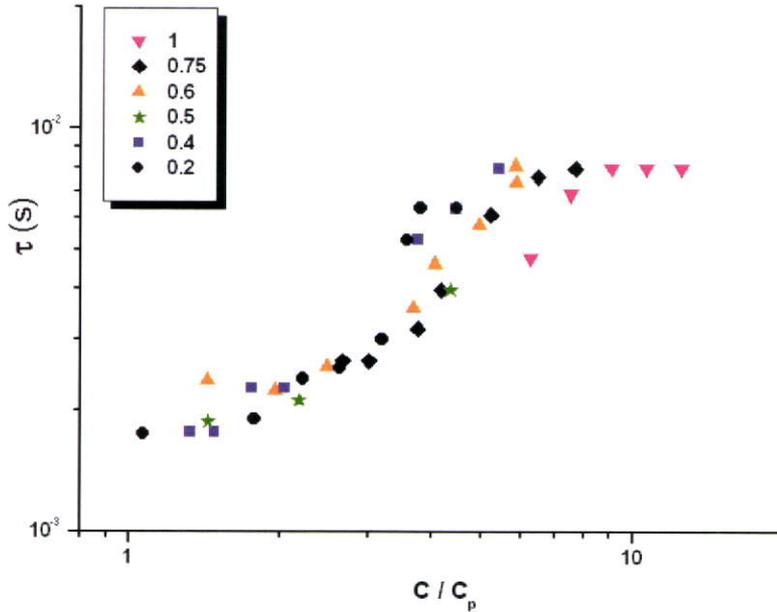


FIG. IV.13 – Evolution du temps de relaxation τ à 20°C en fonction de la concentration normalisée par C_p pour différentes fractions f du mélange $1m5C_{16}/2m10C_{16}$

La figure IV.13 montre que le temps de relaxation croît avec la concentration. Pour une concentration donnée, lorsque l'on fait varier la fraction f , on constate que τ reste sensiblement invariant. En effet, τ représente la durée de vie d'un greffon alkyle dans un micro-domaine hydrophobe (coeur d'une micelle) qui ne dépend pas de f mais de la nature du greffon. L'augmentation de τ avec la concentration est expliquée par l'existence de super-ponts intermicellaires [12] dont le comportement en fonction de la concentration est détaillé au chapitre I, § I.6.3.

IV.4.5 Apparition de l'effet sphère dure sur les propriétés visco-élastiques

IV.4.5.1 Etude du mélange POE 1m5C₁₆/2m10C₁₆ : $f=0.2$

Lorsque l'on étudie ce mélange à des concentrations de l'ordre de 170 g/l, un nouveau comportement visco-élastique apparaît. La figure IV.14a présente le comportement visco-élastique du mélange à 170 g/l à différentes températures. Les courbes présentées ici ont été normalisées à 20°C à l'aide des facteurs de shifts obtenus lors de l'élaboration des courbes maîtresses (§IV.4.1). On constate l'apparition d'un second mode de relaxation dont la fréquence caractéristique est de l'ordre de 10⁻³Hz. Pour des fréquences supérieures, le mélange se comporte comme un gel dur caractérisé par un module de conservation G' supérieur au module de perte G'' sur plusieurs décades de fréquence (entre 10⁻³ et 10³Hz). Il est intéressant de noter que les courbes d'évolution en fréquence des modules à 10 et 20°C montrent la présence d'un mode de relaxation à une fréquence intermédiaire entre la fréquence de relaxation des greffons C₁₆ et le second mode de relaxation décrit précédemment.

La transition entre ce comportement de type gel dur et le comportement de type maxwell (caractéristique de ces systèmes à plus faible concentration) est dépendante de la température et de la concentration. La transition apparaît pour une température comprise entre 20 et 30°C. Lorsque l'on étudie le mélange à 200 g/l (figure IV.14b), cette même transition apparaît entre 30 et 40°C. Ainsi, la température de transition augmente avec la concentration. Ce comportement de gel dur a été constaté sur des polymères en étoile très ramifiés [93] mais également sur des systèmes micellaires formés à partir de polymères diblocs amphiphiles [94].

La figure IV.15 montre l'évolution des modules G' et G'' de l'échantillon avec $f=0.2$ à 170 g/l en fonction du temps après une trempe de 30°C à 10°C. Ce suivi cinétique à la fréquence de 10Hz illustre le passage par un état métastable à 10°C où la formation du gel dur n'est pas immédiate. Cette métastabilité est responsable du manque de précision quant

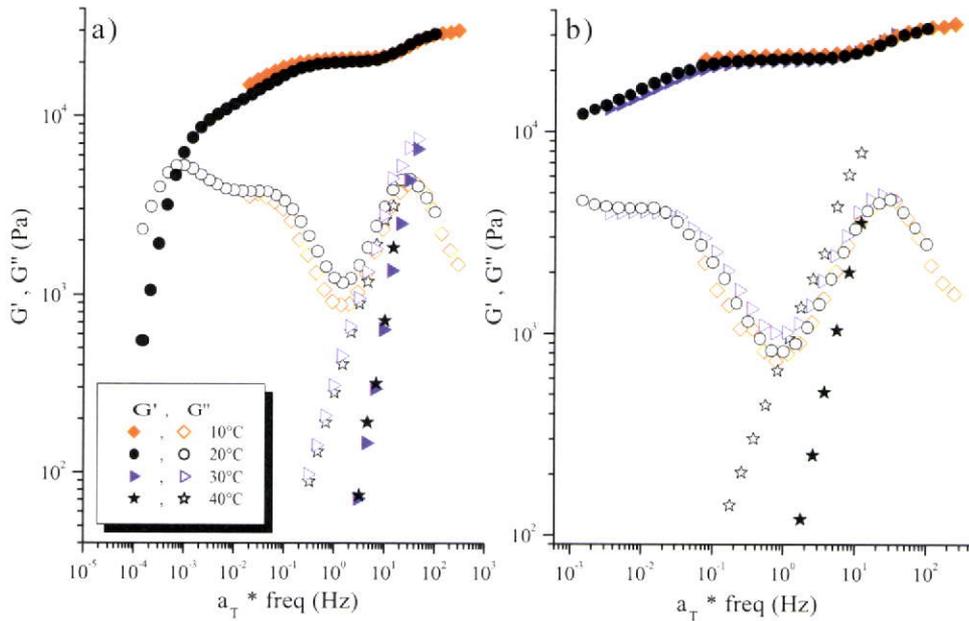


FIG. IV.14 – Evolution en fréquence des modules G' et G'' du mélange $1m5C_{16}/2m10C_{16}$ avec $f = 0.2$ en fonction de la température à $C = 17\%$ (a) et 20% (b). Les courbes sont normalisées à $20^\circ C$

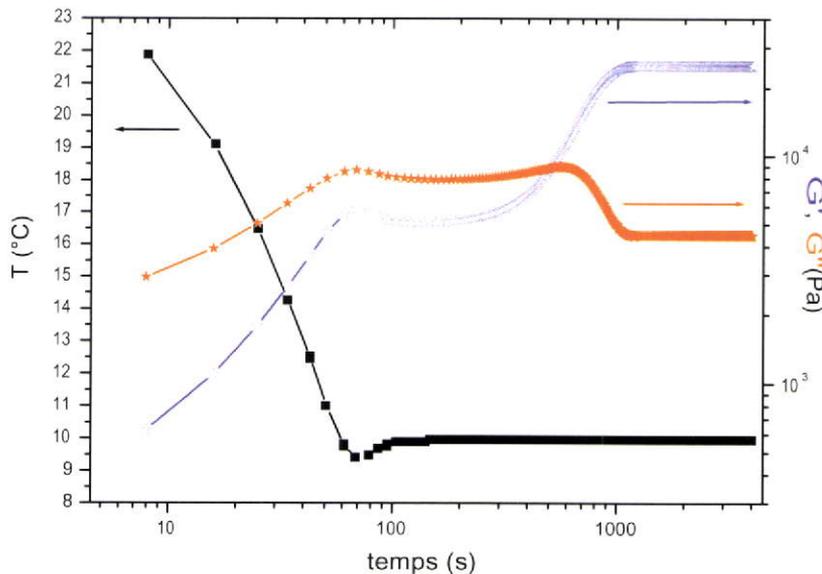


FIG. IV.15 – Evolution des modules G' et G'' à 10 Hz du mélange $1m5C_{16}/2m10C_{16}$ avec $f = 0.2$, $C=17\%$, à $10^\circ C$ en fonction du temps à partir d'une trempe réalisée de 30 à $10^\circ C$

à la détermination exacte de la température de transition. En effet, à une concentration donnée, plus on est proche de la température de transition, plus la cinétique de formation du gel dur est lente.

IV.4.5.2 Cas du POE 2m10C₁₆

Etudié à la concentration de 200 g/l, cet échantillon $f=1$ présente un comportement visco-élastique comparable à l'échantillon $f=0.2$ puisque l'on observe un comportement gel dur avec une transition gel transitoire - gel dur pour une température comprise entre 30 et 40°C (figure IV.16). Cependant, au delà de 40°C, lorsque l'on regarde plus précisément le comportement en régime dynamique de ce système, on peut constater la présence d'un second mode de relaxation. Ce mode, absent lorsque $f=0.2$, se situe à une fréquence inférieure d'environ une décade comparée à la fréquence caractéristique du mode de relaxation des greffons C₁₆ comme le montre la figure IV.16. Il en est de même pour les concentrations comprises entre 100 et 170 g/l (figure IV.18), indépendamment de la température. Ce mode de relaxation n'évolue pas avec le temps.

Afin de comprendre s'il existe un lien entre ce mode de relaxation et le comportement de gel dur, nous avons réalisé une expérience consistant à suivre l'évolution des modules G' et G'' en fonction du temps sur un échantillon ayant subi une trempe à la température de 10°C à partir de 40°C. La figure IV.17 illustre l'évolution temporelle des modules G' et G'' après trempe. Le temps est mesuré en nombre de cycles de balayage en fréquence réalisés. Les conditions choisies (concentration et température de trempe) permettent de bien visualiser ce phénomène qui est d'autant plus rapide que la concentration est élevée et la température basse. On constate que ce deuxième mode de relaxation observé dès une concentration de 100 g/l évolue avec le temps vers les basses fréquences. Le module G'', montre deux maxima. Le premier maximum à haute fréquence correspond à la relaxation des greffons C₁₆. Il reste constant avec le temps. Le second maximum (ou épaulement) se décale progressivement vers les basses fréquences.

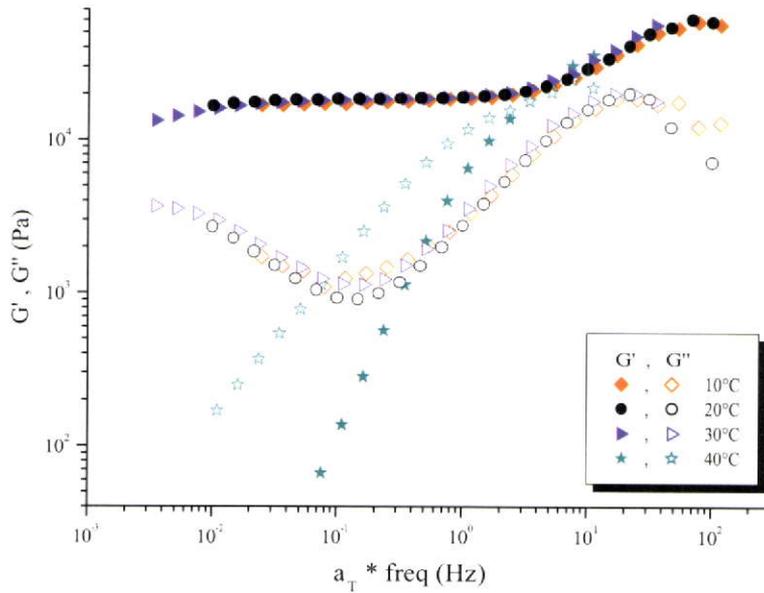


FIG. IV.16 – Evolution avec la fréquence des modules G' et G'' du POE 2m10C₁₆ ($C=200$ g/l) pour différentes températures normalisées à 20°C par les facteurs a_T

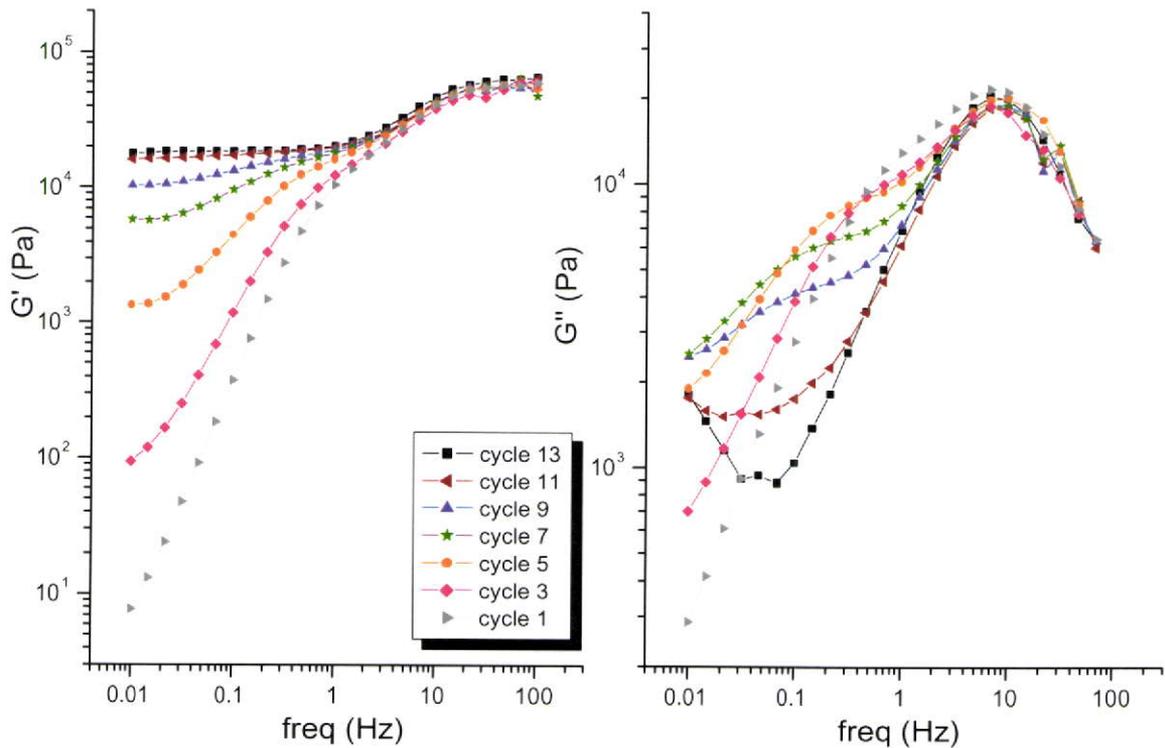


FIG. IV.17 – Evolution avec la fréquence des modules G' et G'' du POE 2m10C₁₆ ($C=200$ g/L) en fonction du temps (nombre de cycles) à 10°C après une trempe de 40 à 10°C 87

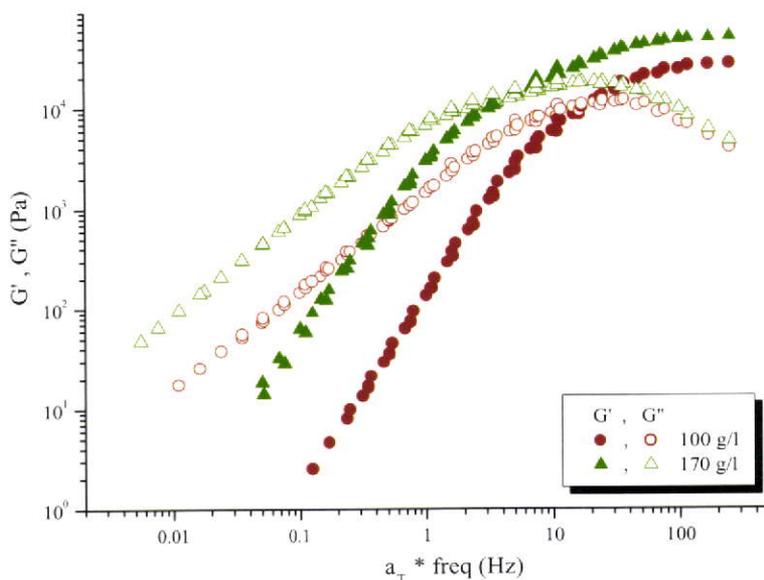


FIG. IV.18 – Evolution avec la fréquence des modules G' et G'' à 20°C du POE 2m10C₁₆ pour $C= 100$ et 170 g/l

IV.4.5.3 Influence de f sur l'effet gel dur

Le comportement de gel dur est observé quelle que soit la composition f du mélange. Il existe une concentration minimale pour laquelle se phénomène apparaît à 20°C quelle que soit la composition du mélange. Cette concentration se situe entre 160 ($f = 0.2$) et 180 g/l ($f = 1$). Il est difficile d'atteindre une grande précision sur la concentration ou la température de transition étant donné que la cinétique de transition est très variable d'un échantillon à l'autre. Ceci révèle une zone de métastabilité. On peut remarquer que l'apparition d'un deuxième temps de relaxation pour des concentrations inférieures à la transition gel transitoire - gel dur est observée quelle que soit f . Les figures IV.19 et IV.20 représentent l'évolution de G'' normalisée en fonction de la fréquence pour différentes fraction f aux concentrations respectives de 100 et 150 g/l. Les courbes en trait plein représentent le comportement théorique de type Maxwell. La figure IV.19 ($C = 100\text{g/l}$) montre que lorsque f est inférieure à 0.6, les points expérimentaux se superposent au comportement Maxwellien. Au delà, on distingue l'apparition du second temps de relaxation

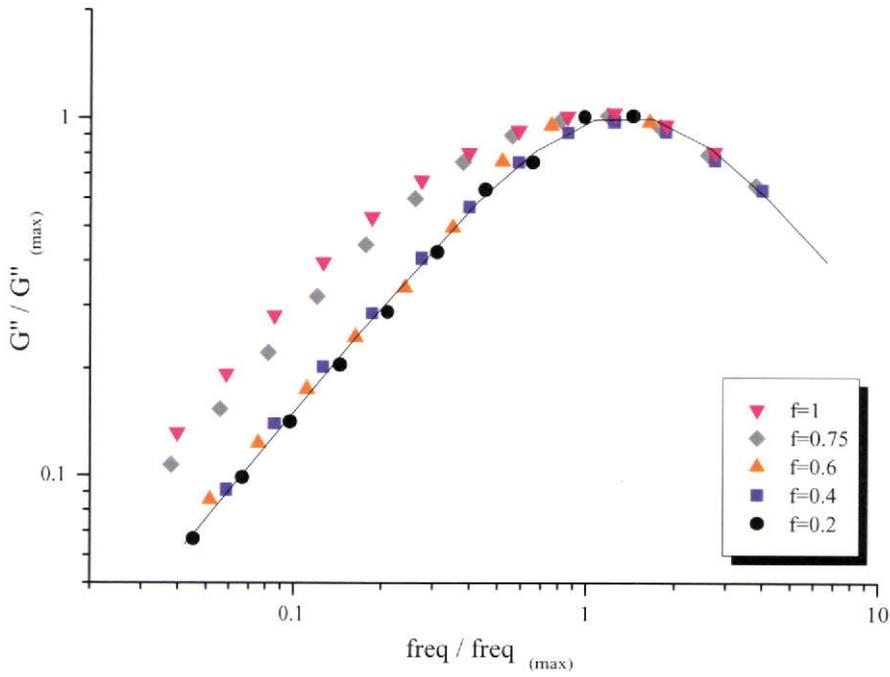


FIG. IV.19 – Courbes normalisées de G'' à 20°C en fonction de la fréquence pour différentes fraction f à $C = 100\text{g/l}$

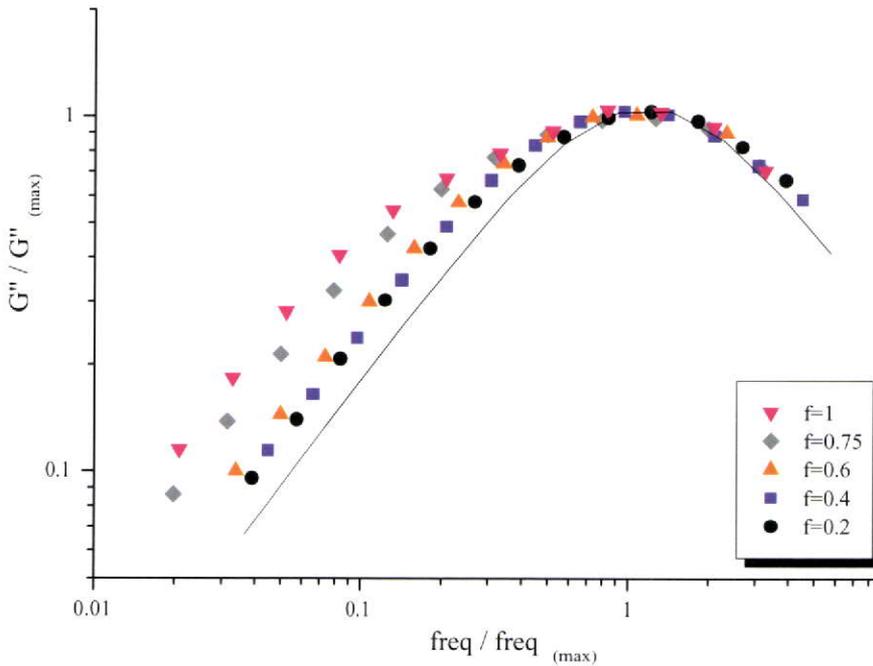


FIG. IV.20 – Courbes normalisées de G'' à 20°C en fonction de la fréquence pour différentes fraction f à $C = 150\text{g/l}$

dont la fréquence diminue avec f . La figure IV.20 ($C = 150\text{g/l}$) montre que l'apparition du second mode s'est généralisée à tous les échantillons (écart systématique au comportement de Maxwell) en constatant que sa fréquence diminue avec f et avec C sans pour autant évoluer cinétiquement.

IV.5 Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'étude des propriétés associatives du système POE 1m5C₁₆/2m10C₁₆. Le diagramme de phase obtenu montre un phénomène de démixtion dépendant de f et de T . Des mesures de diffusion statique de la lumière ont permis de mettre en évidence que p varie de manière négligeable avec f et T . D'autre part, on observe un maximum d'intensité diffusée pour $C \approx 10\text{g/l}$ quelles que soient f et T . Les mesures de diffusion dynamique de la lumière sont en accord avec les résultats de la statique et donnent un rayon hydrodynamique constant avec f et T ainsi qu'un minimum du coefficient de diffusion pour $C \approx 10\text{g/l}$. Concernant les propriétés rhéologiques, les échantillons étudiés pour $0.2 \leq f \leq 1$, lorsqu'ils ne présentent pas de démixtion forment un gel transitoire au delà du seuil de percolation C_p avec l'apparition d'un module élastique G_0 , un temps de relaxation τ et une énergie d'activation E_a indépendant de f . G_0 et τ augmentent entre C_p et $3C_p$. Pour des concentrations correspondant à un empilement compact des micelles, on observe une transition gel transitoire - gel dur. Ce gel présente un module élastique sur une large gamme de fréquence. La transition apparaît quelle que soit f pour des concentrations très voisines, cependant elle présente une très forte dépendance en température.

V

Influence de la structure du POE modifié

Sommaire

V.1	Introduction	91
V.2	Effet de la longueur des greffons alkyles	92
V.2.1	Etude des POE $2m10C_n$	92
V.2.2	Etude des POE $1m5C_n/2m10C_n$ avec $f=0.2$	94
V.3	Effet de l'architecture	105
V.3.1	Influence sur la démixtion	105
V.3.2	Etude de la série $POEC_{12}$	107
V.3.3	Etude du POE $3m15C_{16}$	110
V.4	Conclusion	113

V.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de mettre en évidence l'effet de la longueur des greffons hydrophobes (n) et de l'architecture (qui diffère par le nombre de bras x) de la chaîne POE sur l'état d'agrégation et les propriétés rhéologiques des systèmes en solution.

V.2 Effet de la longueur des greffons alkyles

V.2.1 Etude des POE 2m10C_n

En ce qui concerne la série 2m10C_n, les POE modifiés en C₁₄, C₁₆ et C₁₈ présentent une démixtion à 20°C. Seul les POE 2m10C₁₂ et 2m10C₁₀ ne présentent pas de séparation de phase à cette température. L'étude de ces systèmes en concentration à 20°C révèle que pour des concentration très faibles, inférieures ou de l'ordre de la CAC propre à chaque polymère, les solutions sont homogènes. Dans tous les cas, la phase inférieure contient la quasi totalité de la matière présente en solution. De plus, quelle que soit n, la fraction de cette phase dense évolue linéairement avec la concentration. A partir d'une certaine concentration la phase dense occupe tout le volume et le système se retrouve à l'état homogène. Cette concentration limite appelée C_d représente la concentration de la phase dense. Cette concentration C_d est d'autant plus élevée que la longueur du greffon est importante. Lorsque l'on augmente la température, la hauteur de la phase dense diminue. Etant donné que la concentration dans le surnageant est invariante avec la température, on peut en déduire que c'est la concentration de la phase dense qui augmente avec la température. Des mesures de C_d ont été effectuées en fonction de la température et sont présentées figure(V.1) pour la série POE2m10C_n avec n=12, 14 et 16. Les résultats montrent que C_d augmente avec T de manière linéaire jusqu'à environ 65°C ou cette augmentation devient plus brutale. Concernant le POE 2m10C₁₂, on peut constater que la séparation de phase apparaît à partir de 40°C. Dans tous les autres cas étudiés, la démixtion est présente sur toute la gamme de température étudiée (entre 10 et 80°C). L'évolution de C_d dans le cas du POE 2m10C₁₈ n'est pas présenté car la phase dense s'est avérée trop délicate à mesurer de manière précise.

De manière analogue au cas du mélange POEC₁₆ étudié au chapitre précédent, la détermination de la fraction critique f_c pour les systèmes POEC₁₄ et POEC₁₈ en fonction de la température a été réalisée. La figure(V.2) montre que la fraction f_c diminue avec la longueur des greffons alkyles mais également avec l'augmentation de la température. Si la

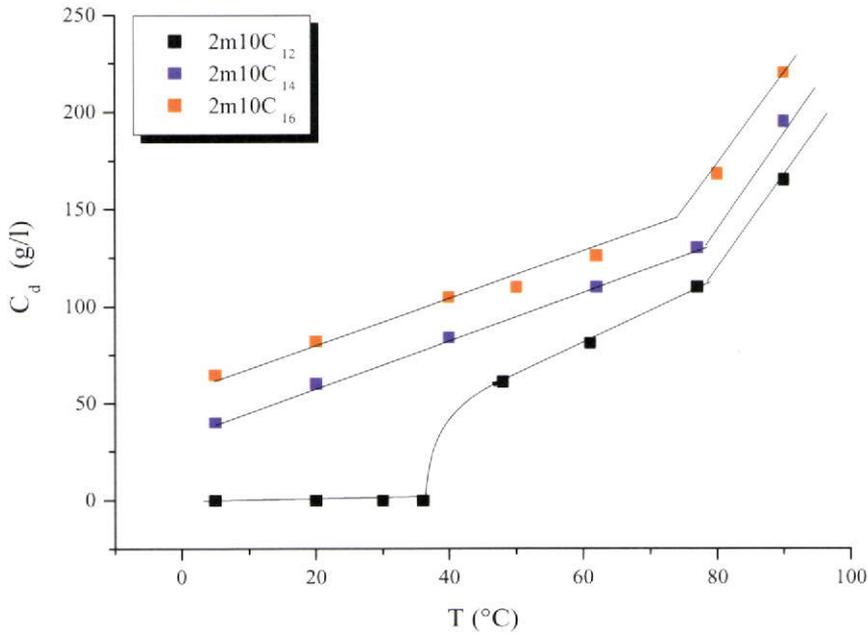


FIG. V.1 – Evolution de la concentration de la phase dense C_d pour la série POE $2m10C_n$ ($n=12, 14$ et 16) en fonction de la température

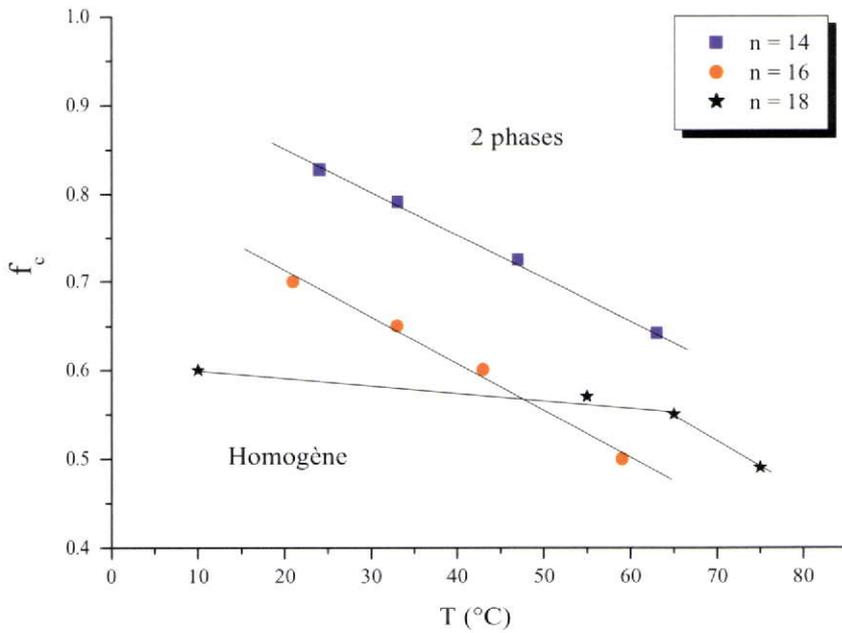


FIG. V.2 – Evolution de la fraction critique f_c pour la série POE $2m10C_n$ ($n=14, 16$ et 18) en fonction de la température

dépendance en température est comparable lorsque $n=14$ et $n=16$, elle s'avère beaucoup moins marquée lorsque $n=18$.

V.2.2 Etude des POE $1m5C_n/2m10C_n$ avec $f=0.2$

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que pour une fraction $f=0.2$, quelle que soit la température et la concentration, aucune séparation de phase n'apparaît. De plus, dans ces conditions, les propriétés rhéologiques sont tout à fait dans la mesure de répondre à une étude comparative en fonction de la longueur des greffons alkyles C_n . Ainsi, une étude systématique par diffusion de la lumière et par rhéologie de la série $(1m5/2m10)C_n$: $f=0.2$ ($n = 10, 12, 14, 16$ et 18) a été entreprise. Plusieurs études réalisées par différentes équipes (ref chapitre biblio) tendent à montrer que le nombre d'agrégation, la viscosité et le temps de relaxation augmentent avec n . Cependant, il nous a paru intéressant de réaliser cette étude sur des mélanges de même origine ne présentant pas de démixtion ($f=0.2$), analysés dans les mêmes conditions par le biais des mêmes techniques.

V.2.2.1 Etude par fluorescence statique

La fluorescence est utilisée afin de déterminer la CAC des produits étudiés. La figure V.3 présente l'évolution du rapport I_1/I_3 en fonction de la concentration à 25°C pour chacun des systèmes étudiés. Les résultats présentés montrent clairement que la CAC apparaît d'autant plus bas que n est élevé. De plus, on constate que la décroissance du rapport I_1/I_3 est comparable quel que soit n . Par des shifts horizontaux (a_n), il est ainsi possible de construire une courbe maîtresse présentée figure V.4. Lorsque l'on reporte la valeur de la CAC en fonction de n , on observe une linéarité qui dévie pour $n = 16$ et $n = 18$ (figure V.5). Il est important de mentionner que les mesures de la CAC réalisées sur les POE modifiés en C_{16} et C_{18} peuvent être surestimées. En effet, étant donné que le nombre d'agrégation des micelles formées lorsque $n=16$ et $n=18$ est de l'ordre de 40 (voir les résultats de la diffusion de la lumière), aux faibles concentrations ($< 0.1\text{g/l}$), le nombre de moles de pyrène devient rapidement supérieur au nombre de moles de micelle.

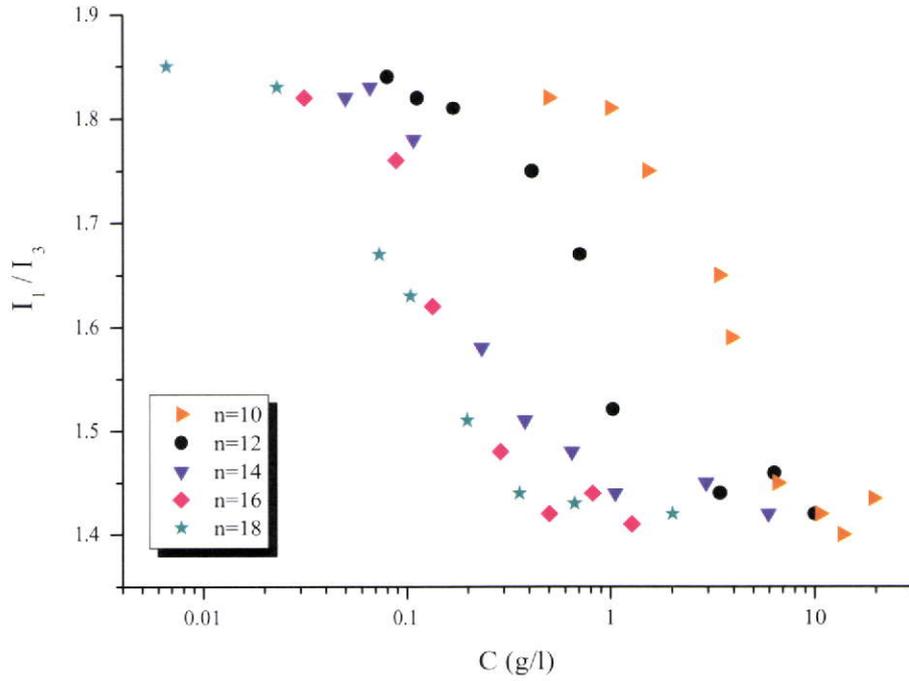


FIG. V.3 – Evolution du rapport I_1/I_3 en fonction de la concentration pour différentes valeurs de n avec $f=0.2$

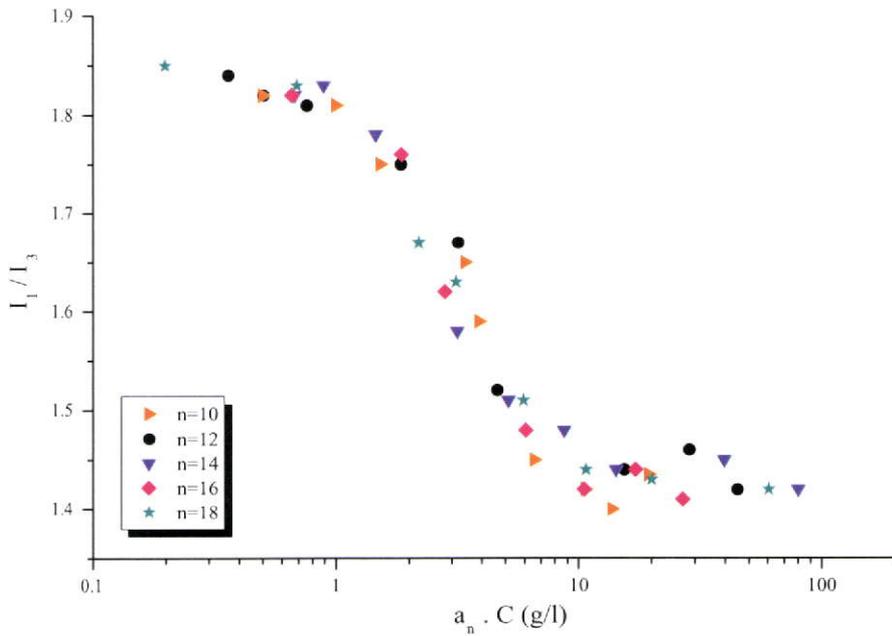


FIG. V.4 – Evolution du rapport I_1/I_3 en fonction de la concentration normalisés par a_n pour différentes valeurs de n avec $f=0.2$

Ainsi, il est possible d'assister à un partage du pyrène entre les coeurs hydrophobes des micelles et l'eau. Dans ce cas, le rapport I_1/I_3 augmente à cause des molécules de pyrène présentes dans l'eau alors que les micelles sont encore formées.

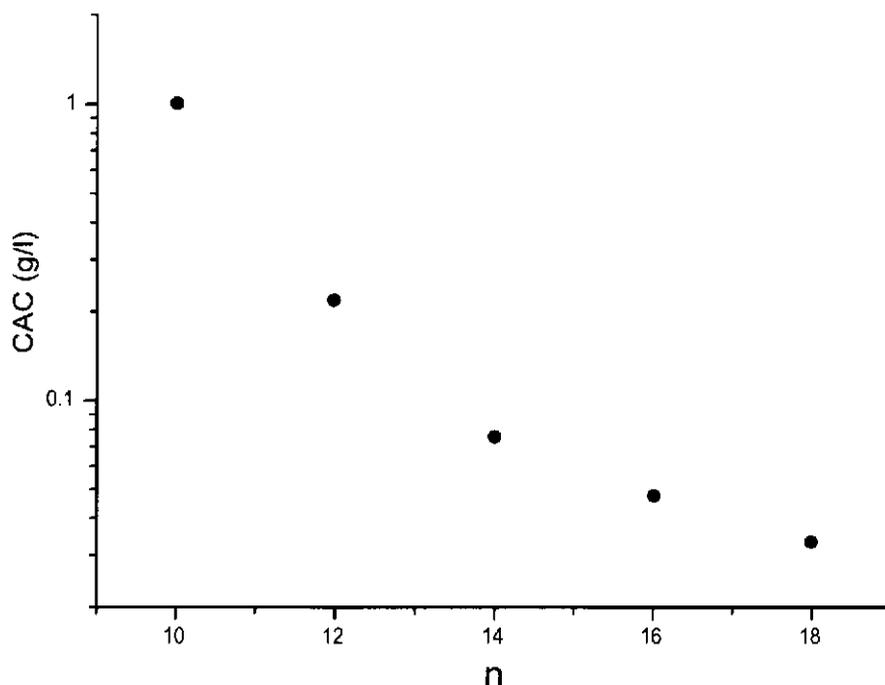


FIG. V.5 Evolution de la valeur de la CAC avec n

V.2.2.2 Diffusion statique de la lumière

Les résultats de la diffusion statique de la lumière sont présentés figure V.6. Ils permettent de montrer l'évolution de la masse apparente des espèces et de suivre ainsi leur état d'agrégation. Concernant les systèmes POE modifiés en C_{10} , C_{12} et C_{14} , il est possible de déterminer leur CAC. En effet, pour ces produits mesurés à faible concentration, le rapport KC/I_r retrouve une valeur comparable à celle du mélange non modifié, indiquant que les chaînes en solution sont à l'état d'unimère. La comparaison avec les expériences de fluorescence montre que la CAC mesurée par diffusion de lumière est légèrement supérieure. Cette différence peut s'expliquer de par la nature hydrophobe du pyrène qui semble

exercer une légère influence sur les propriétés d'agrégation des chaînes de polymère. Du fait des valeurs relativement élevée de leur CAC, le suivi de la masse apparente à des concentrations supérieures est limité par l'apparition des interactions inter-particulaires qui influent sur l'intensité diffusée. Malgré cet inconvénient, il ne fait aucun doute que la masse apparente des espèces agrégées augmente avec n . Le nombre d'agrégation p des systèmes POEC₁₂ et C₁₄ est estimé en faisant le rapport entre la masse apparente mesurée (correspondant au minimum du rapport KC/I_r) et la masse d'un unimère. Le système modifié en C₁₀ présente un caractère associatif trop faible pour pouvoir donner précisément une idée de son nombre d'agrégation, masqué par la contribution des effets de volume exclu. Concernant les systèmes POEC₁₆ et C₁₈, cette technique ne permet pas de mettre en évidence la CAC, trop basse en concentration par rapport aux capacités de mesure de l'appareil de diffusion. Il est juste possible de distinguer un début de décroissance de la masse apparente de ces systèmes aux plus basses concentrations étudiées. Le nombre d'agrégation est déterminé de la même manière que les systèmes POEC₁₂ et C₁₄. Tous les résultats obtenus par ces mesures de diffusion statique sont présentées tableau V.1.

Le système POEC₁₈ a été étudié en fonction de la concentration pour différentes températures (figure V.7). Les résultats montrent qu'à la différence du système POEC₁₆, le nombre d'agrégation p (proportionnel au rapport KC/I_r) diminue légèrement avec la température passant de $p=43$ à $p=37$ entre 20 et 74°C. D'autre part, les interactions de volume exclu inter-micellaires (responsables de la croissance du rapport KC/I_r avec la concentration) apparaissent à des concentrations plus élevées lorsque la température augmente, en accord avec la diminution attendue du second coefficient du viriel avec la température (présentée chapitre IV). Concernant la diminution de p , elle est en désaccord avec l'augmentation des interactions hydrophobes avec la température. Cependant, l'élévation de température diminue la qualité de solvatation de l'eau pour le POE, ce qui semble être le phénomène responsable de la diminution de p pour ce système.

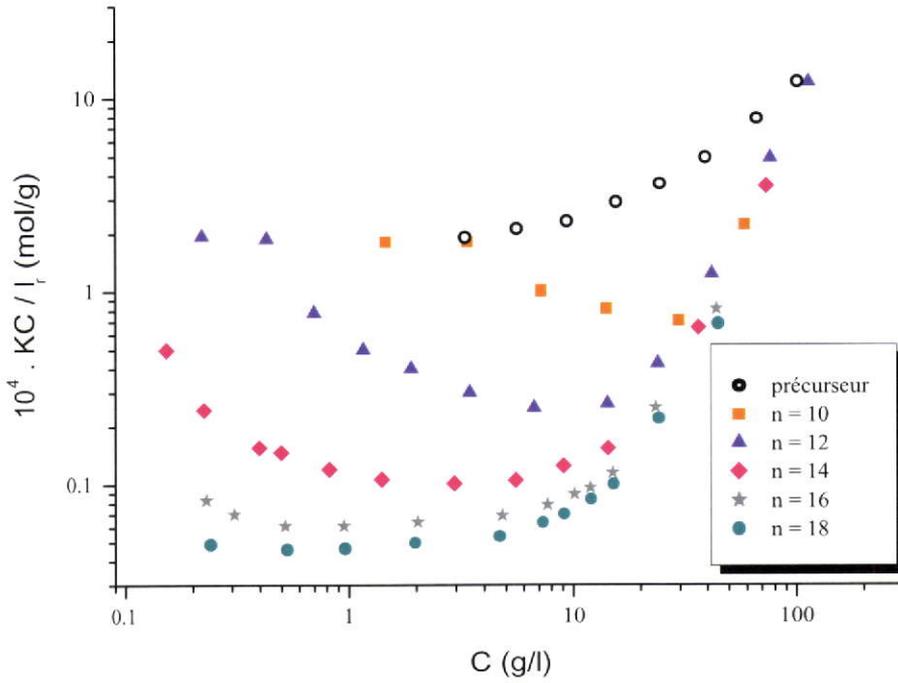


FIG. V.6 – Evolution du rapport KC/I_r à 20°C des systèmes POE $1m5C_n/2m10C_n$: $f=0.2$ en fonction de la concentration pour différentes valeurs de n

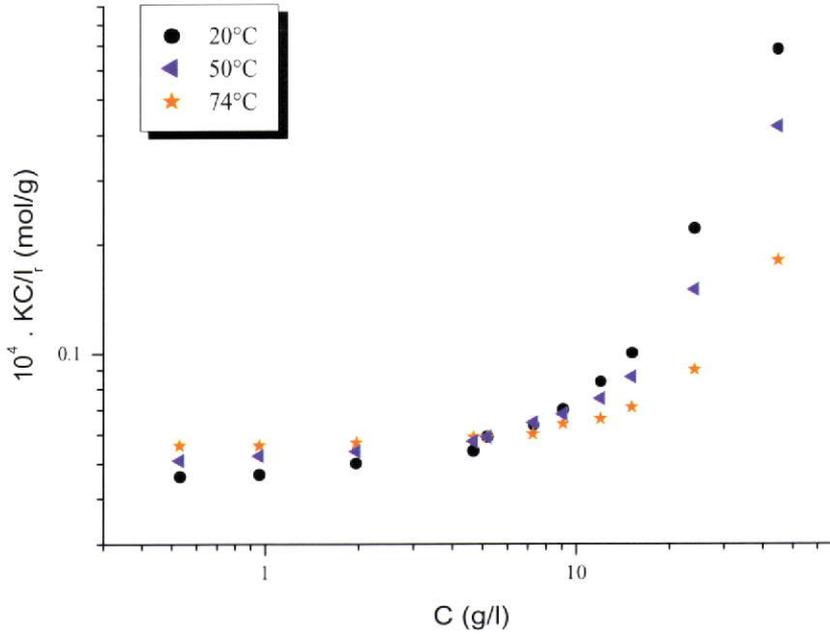


FIG. V.7 – Evolution du rapport KC/I_r du système POE $1m5C_{18}/2m10C_{18}$ avec $f=0.2$ en fonction de la concentration pour différentes températures

V.2.2.3 Diffusion dynamique de la lumière

Les résultats de la diffusion dynamique de la lumière (figure V.8) confirment les valeurs de CAC obtenues en diffusion statique pour $n=10$ et 12 puisqu'aux faibles concentrations leur coefficient de diffusion D rejoint celui du précurseur (unimère). Concernant la comparaison des coefficients de diffusion (inversement proportionnels aux rayons hydrodynamiques R_h), on constate qu'ils sont d'autant plus faibles que n est élevé. Cependant les écarts sont moins marqués que pour les masses apparentes correspondantes. Cette variation modérée de R_h s'explique par le fait qu'une micelle est assimilable à une étoile dont il a été montré que son rayon est peu dépendant du nombre de bras (correspondant à p dans le cas d'une micelle) [29]. On peut supposer une densification des micelles expliquant l'augmentation de C_d avec n dans le cas des systèmes difonctionnels. Les systèmes modifiés en C_{10} et C_{12} sont des systèmes trop faiblement associatifs pour pouvoir fournir des informations précises sur leur état micellaire. Dans leur cas, l'association micellaire n'est pas vraiment dissociable de l'agrégation inter-micellaire. Dans le cas des systèmes modifiés en C_{14} , C_{16} et C_{18} , la présence d'un plateau au minimum de D_{app} , permet de distinguer un état micellaire d'un état plus agrégé. Le tableau V.1 regroupe les différentes caractéristiques obtenues par diffusion de lumière en fonction de n .

De la même manière qu'en diffusion statique de la lumière, le système $POEC_{18}$ a été étudié en diffusion dynamique en fonction de la concentration pour différentes températures (figure V.9). Les coefficients de diffusion D_{app} à chaque température sont normalisés à 20°C afin de se prévenir des différences de viscosité avec la température et de pouvoir effectuer une comparaison directe de leur évolution en fonction de la concentration. Cette comparaison montre qu'à l'état dilué, D_{app} augmente avec la température. Par la relation de Stokes-Einstein, on obtient le rayon hydrodynamique équivalent qui diminue avec la température pour passer de 10.3nm à 9.1nm entre 20 et 74°C . Cette diminution est en accord avec la diminution du nombre d'agrégation (p) observée en diffusion statique de la lumière.

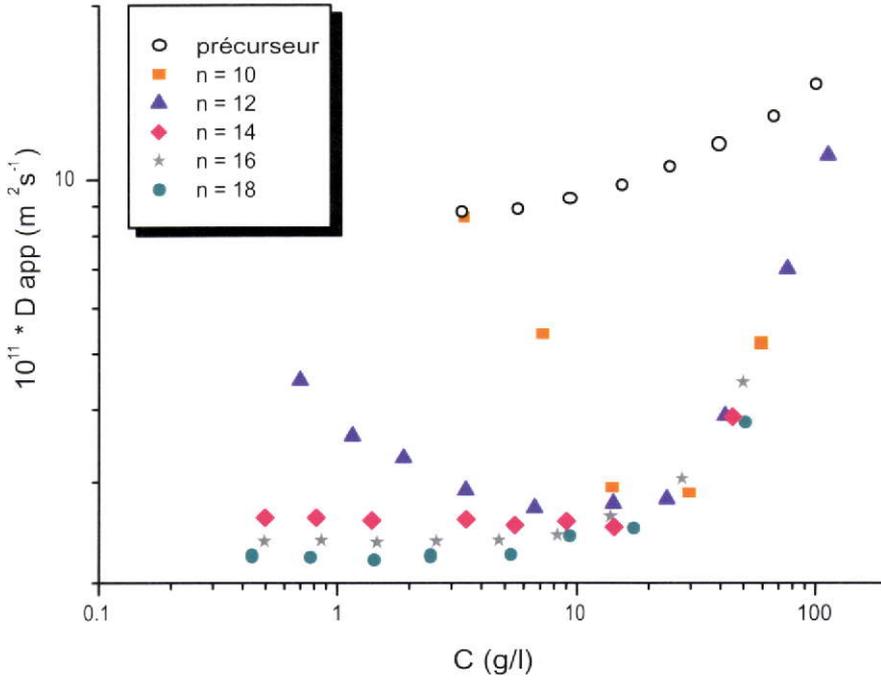


FIG. V.8 – Evolution du coefficient de diffusion à 20°C des systèmes POE $1m5C_n/2m10C_n$: $f=0.2$ en fonction de la concentration pour différentes valeurs de n

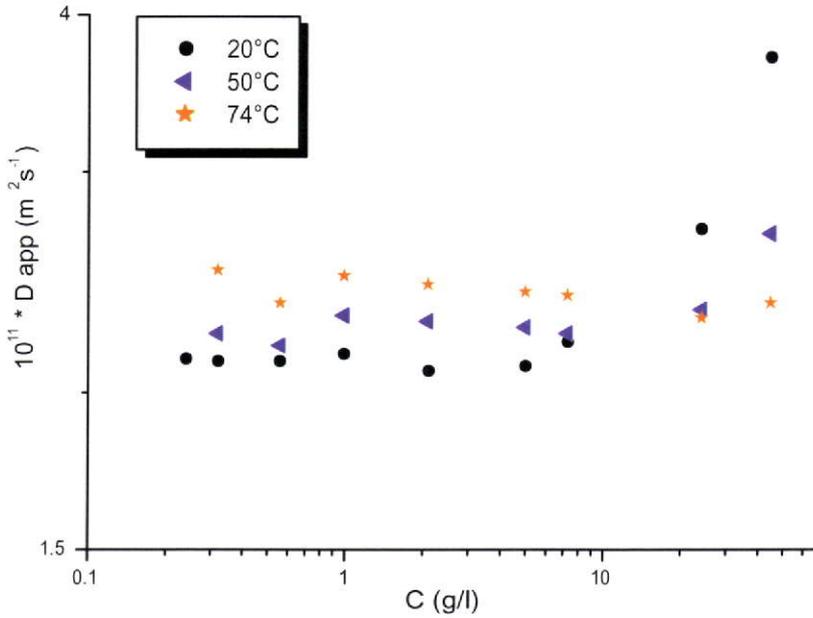


FIG. V.9 – Evolution du coefficient de diffusion du système POE $1m5C_{18}/2m10C_{18}$ en fonction de la concentration pour différentes températures

POE	$p = N_{ag}$	R_h (nm)	$B_2 = A_2M_w$ (g/l)	CAC (g/l)	E_a (kJ/mol) (η)	E_a (kJ/mol) (τ)
n=10	-	-	-	3	-	-
n=12	20	-	0.022	0.45	46	-
n=14	28	8.4	0.026	0.13	67	-
n=16	33	9.3	0.030	0.05	73	76
n=18	43	10.3	0.032	0.02	91	82

TAB. V.1 – Caractéristiques physico-chimiques obtenues par diffusion de la lumière, fluorescence et réologie en fonction de n

V.2.2.4 Etude du comportement rhéologique

a) Effet de n sur la viscosité

L'évolution de la viscosité en fonction de la concentration montre une augmentation d'autant plus forte que la longueur de l'alkyle (n) est élevée. Il est cependant possible de constater que quel que soit n , cette augmentation de viscosité se situe vers 30-40 g/l par rapport à l'évolution de viscosité de l'échantillon précurseur. Cette gamme de concentration correspond à la concentration de percolation C_p à partir de laquelle se forme un réseau transitoire par pontage inter-micellaire responsable de cette augmentation de viscosité.

b) Effet de n sur l'énergie d'activation

La viscosité présente une dépendance en température de type Arrhénius définie par la relation :

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/RT) \quad (V.1)$$

La figure V.11 présente l'évolution des ajustements en température (a_T) par rapport à la viscosité à 20°C en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de n lorsque $C > C_p$. Au delà de C_p , l'énergie d'activation E_a reste invariante avec la concentration et augmente avec n , comme l'indique le tableau V.1.

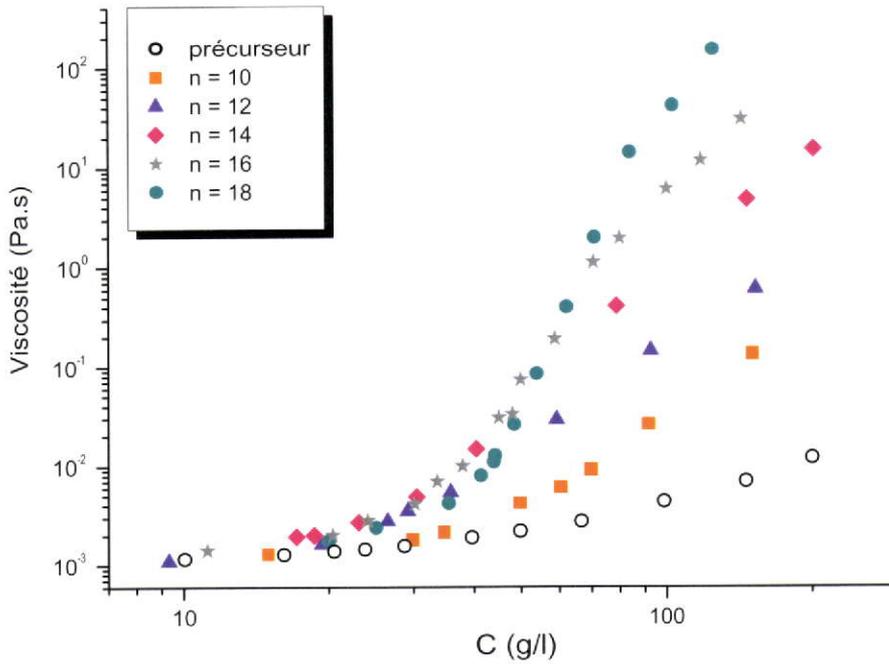


FIG. V.10 – Evolution de la viscosité à 20°C des systèmes POE 1m5C_n/2m10C_n avec $f = 0.2$ en fonction de la concentration pour différentes valeurs de n

c) Effet de n sur le module

Pour les mêmes raisons que le temps de relaxation, la détermination de G_0 est réalisable lorsque $n=16$ et 18 . Lorsque l'on compare la dépendance en température de ces deux systèmes, on constate une différence notable lors de la réalisation des courbes maîtresses à 20°C. En effet, à la différence du système modifié en C_{16} étudié au chapitre précédent(IV), la réalisation des courbes maîtresses du système modifié en C_{18} nécessite l'application de légers ajustements verticaux. Ceci signifie le module G_0 diminue légèrement avec la température. Cependant cette variation est négligeable comparée à la variation en fonction de la concentration. La figure V.12 représente l'évolution du nombre de moles de chaînes élastiquement actives, caractérisée par le rapport G_0/G_{0theo} , en fonction de la concentration pour $n=16$ et 18 . L'augmentation de ce rapport apparaît plus progressive lorsque $n=16$. Dans les deux cas, ce rapport atteint l'unité (signifiant que toutes les chaînes di-

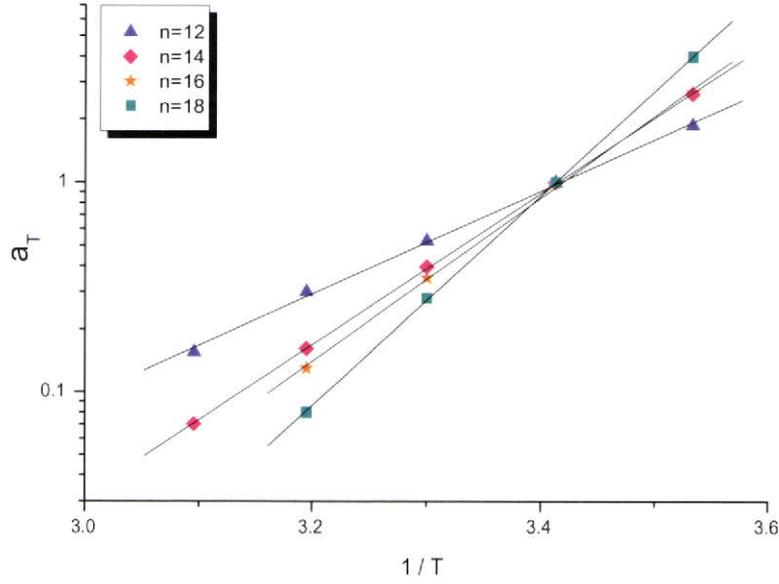


FIG. V.11 – Evolution des facteurs de shift en température (a_T) par rapport à la viscosité à 20°C des systèmes $(1m5/2m10)C_n$ avec $f = 0.2$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de n

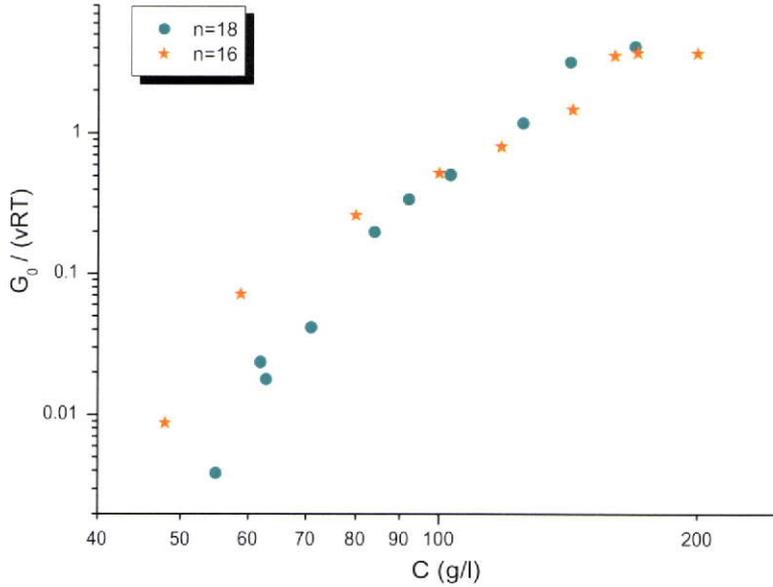


FIG. V.12 – Evolution du module G_0 normalisé par G_{0theo} à 20°C en fonction de la concentration pour $n=16$ et $n=18$

fonctionnelles sont élastiquement actives) au delà de 100 g/l. Le fait que le rapport dépasse l'unité traduit la présence d'une autre contribution au module au plateau G_0 dont l'origine provient des interactions de volume exclu inter-micellaires.

d) Effet de n sur le temps de relaxation

Le temps de relaxation diminue avec n. Cependant, seules les distributions des temps de relaxation pour n=16 et 18 sont mesurable sur la gamme de fréquence étudiée. En effet, pour les plus faibles valeurs de n, ces distributions se situent à des fréquences bien supérieures à 100Hz. Ainsi, les mesures réalisées en fonction de la concentration indiquent un temps de relaxation pour n=18 environ dix fois plus important que lorsque n=16 sur toute la gamme de concentration étudiée. Dans tous les cas, la dépendance en température est plus marquée que la dépendance en concentration. Lorsque l'on détermine l'énergie d'activation à partir de la dépendance en température du temps de relaxation pour n=18, on constate que la valeur obtenue est plus faible que celle déterminée à partir de la dépendance en température de la viscosité. Cette différence est expliquée par la légère dépendance en température du module G_0 , non observée pour le système n=16 où η est directement proportionnelle à τ ($\eta \approx G_0\tau$)

e) Influence de n sur l'apparition du gel dur

A partir d'une certaine concentration, les interactions de volume exclu inter-micellaire engendrent la formation du gel dur décrit dans le chapitre 4. Lorsque n=18, l'apparition de ce gel dur à 20°C est observée lorsque $C \approx 140$ g/l. Pour n=16 et n=14, cette transition gel transitoire/gel dur apparaît à 20°C respectivement pour $C \approx 160$ g/l et 220 g/l. Dans tous les cas, cette transition présente une dépendance en température. Elle apparaît donc d'autant plus bas en concentration que n est élevé et T est basse. Ce comportement de gel dur engendre une divergence de la viscosité de ces produits. Cependant, pour des fréquences inférieures à la fréquence de relaxation caractéristique des greffons alkyles, le comportement rhéologique devient indépendant de n.

V.3 Effet de l'architecture

Après avoir présenté l'effet de la longueur des greffons alkyles sur les propriétés associatives en solution de POE linéaires, la suite de ce chapitre consiste à présenter les résultats obtenus sur les POE en étoile à trois et quatre bras présentés dans le Chapitre III. Il est également présenté l'influence de la longueur des greffons alkyles sur de tels systèmes.

V.3.1 Influence sur la démixtion

De la même façon que pour la série $2m10C_n$, les POE $3m15C_{12}$, $3m15C_{14}$, $3m15C_{16}$ et $4m20C_{14}$ présentent une démixtion sur une large gamme de concentration. La hauteur de la phase dense présente également une évolution linéaire avec la concentration. La figure V.13 présente l'évolution de la concentration C_d en fonction de la température pour la série des $POEC_{14}$. Les résultats montrent que pour une température donnée, C_d augmente avec le nombre de bras (x) de la chaîne POE. Dans tous les cas, C_d augmente avec la température avec une pente comparable quelle que soit l'architecture. De plus, on observe dans tous les cas une dépendance en température plus accentuée à partir de 70°C .

La figure V.14 présente la fraction critique de POE plurifonctionnel (f_c) en fonction de la température au delà de laquelle on observe l'homogénéisation des solutions pour les $POE2m10C_{14}$, $3m15C_{14}$ et $4m20C_{14}$. Les résultats montrent clairement que cette fraction diminue avec la température mais également avec le nombre de bras de POE (x).

Concernant l'effet de la longueur de la chaîne alkyle (n), la figure V.15 sur les concentrations C_d de la série des $POE3m15C_n$, on constate une dépendance comparable à celle observée pour la série $POE2m10C_n$. En effet, la dépendance en température est linéaire jusqu'à environ 70°C , puis plus prononcée au delà (LCST du POE). D'autre part, pour toutes les températures, on constate que C_d augmente avec n .

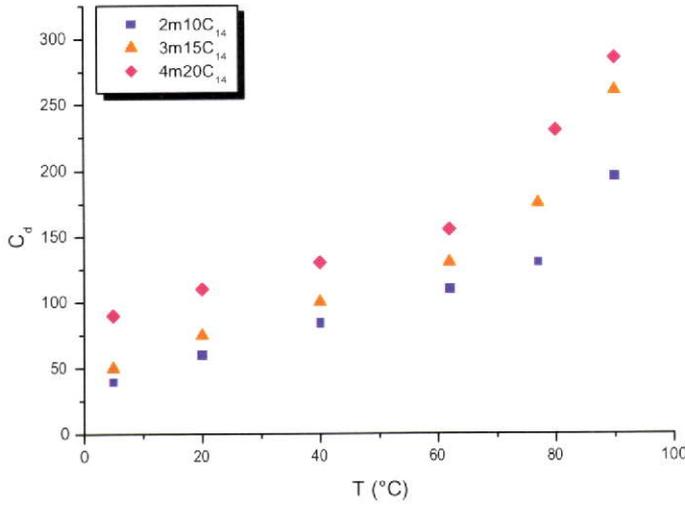


FIG. V.13 – Evolution de C_d en fonction de la température pour la série $xmBC_{14}$

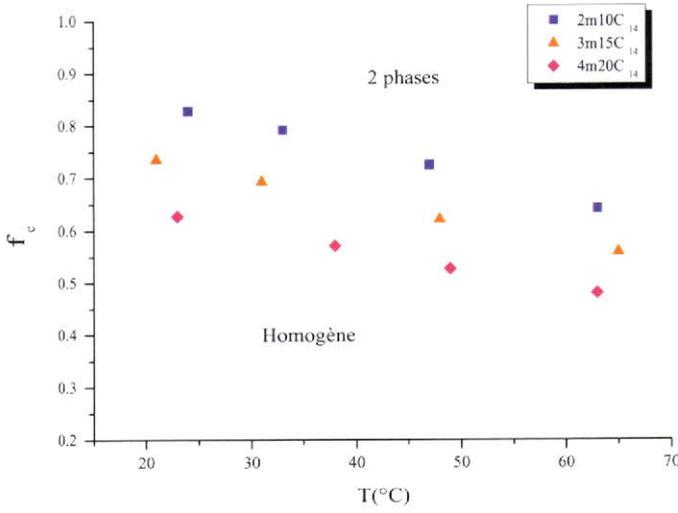


FIG. V.14 – Evolution de f_c en fonction de la température pour la série $xmBC_{14}$

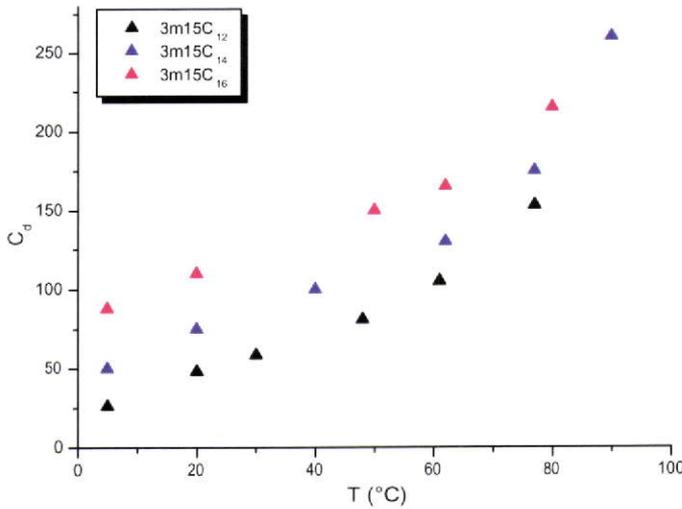


FIG. V.15 – Evolution de C_d en fonction de la température pour la série $3m15C_n$

V.3.2 Etude de la série $POEC_{12}$

Etant donné que la plupart des systèmes étudiés présentent une démixtion sur une large gamme de concentration, nous avons d'abord réalisé une étude systématique sur une série ne présentant pas ce phénomène à température ambiante. La série POE modifiée par des greffons C_{12} dont le taux de fonctionnalisation se situe autour de 80% pour les POE 2m10, 3m10 et 4m20 répond à ce critère.

V.3.2.1 Etude viscosimétrique

Pour ces systèmes, le comportement est de type liquide newtonien sur toute la gamme de concentration étudiée. Cette série de polymères, dont le taux de fonctionnalisation est de 80% présente une évolution en viscosité présentée graphique V.16.

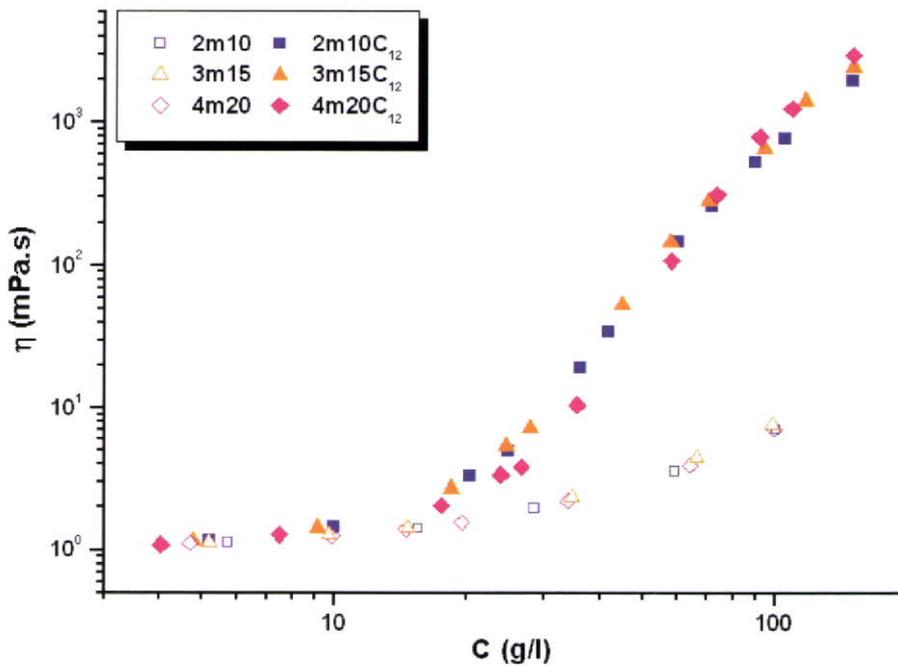


FIG. V.16 – Evolution de la viscosité de la série $POE\ x mBC_{12}$ fonctionnalisée à 80% en fonction de la concentration pour $x=2, 3$ et 4 comparée à celle des précurseurs.

Le graphique V.16 nous permet de constater le caractère associatif des $POEC_{12}$ dont la viscosité en régime semi-dilué est nettement plus élevée que celle des précurseurs respectifs. Cependant on peut noter que cette viscosité ne diverge pas, comme il l'a déjà été constaté

par différents auteurs ayant étudié des systèmes comparables [15],[44]. De plus on peut constater que les systèmes en étoile ($3m15C_{12}$ et $4m20C_{12}$) présentent une évolution de viscosité comparable à celle obtenue avec leur "équivalent" linéaire ($2m10C_{12}$).

V.3.2.2 Etude par diffusion statique de la lumière

A partir de la figure V.17, on peut voir l'évolution de l'état d'agrégation de chaque système $POEC_{12}$ ($x=2, 3$ et 4).

A partir de ces résultats, il est possible de faire les remarques suivantes :

- La concentration d'agrégation critique ne varie pas avec le nombre de bras (x) des différents $POEC_{12}$ étudiés.
- Dans tous les cas, le mode d'agrégation est du type "association ouverte" car la masse apparente (qui correspond à l'inverse du rapport KC/I_r) augmente progressivement avec la concentration.
- Pour une concentration donnée ($CAC < C \ll C_p$), la masse apparente est d'autant plus élevée que le système $POEC_{12}$ est ramifié.
- Dans tous les cas, à partir d'une concentration donnée, la masse apparente diminue (KC/I_r augmente) sans présenter de plateau à son maximum (minimum de KC/I_r) à cause des interactions de volume exclu qui interviennent sur l'intensité diffusée. Cette absence de plateau ne nous permet pas de conclure quant à la formation d'un état micellaire bien défini.

V.3.2.3 Etude par diffusion dynamique de la lumière

Les résultats obtenus par diffusion dynamique de la lumière montrent une évolution du coefficient de diffusion avec la concentration en accord avec les résultats de la statique. En effet, dans tous les cas, il diminue progressivement avec la concentration pour augmenter sans présenter de plateau au minimum.

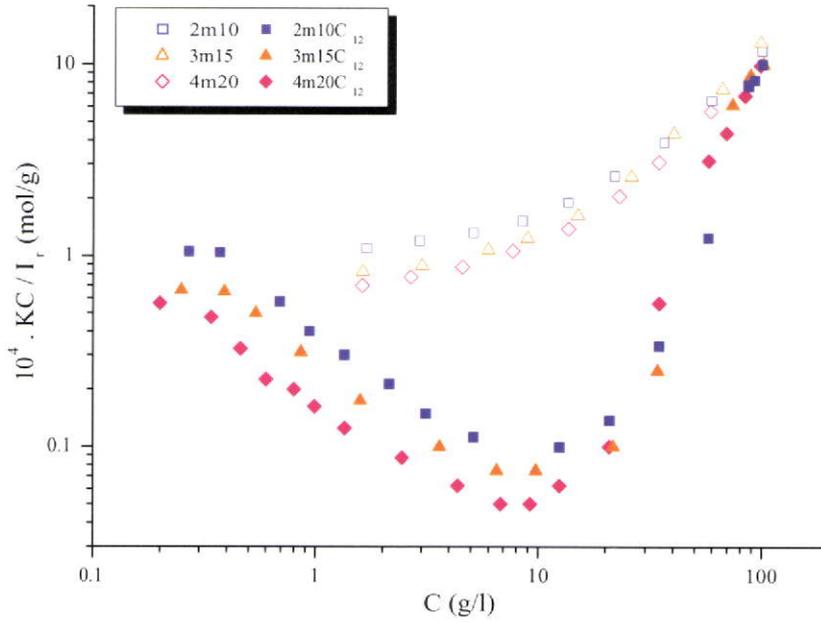


FIG. V.17 – Evolution du rapport KC/I_r à 20°C des POEC_{12} fonctionnalisés à 80% avec $x=2, 3$ et 4 en fonction de la concentration

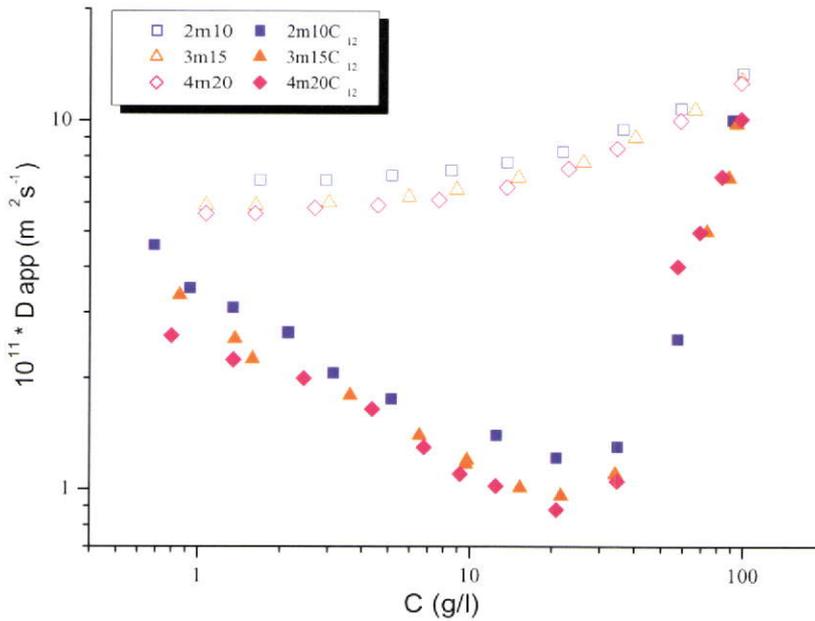


FIG. V.18 – Evolution du coefficient de diffusion D à 20°C des POEC_{12} fonctionnalisés à 80% ($x=2, 3$ et 4) en fonction de la concentration

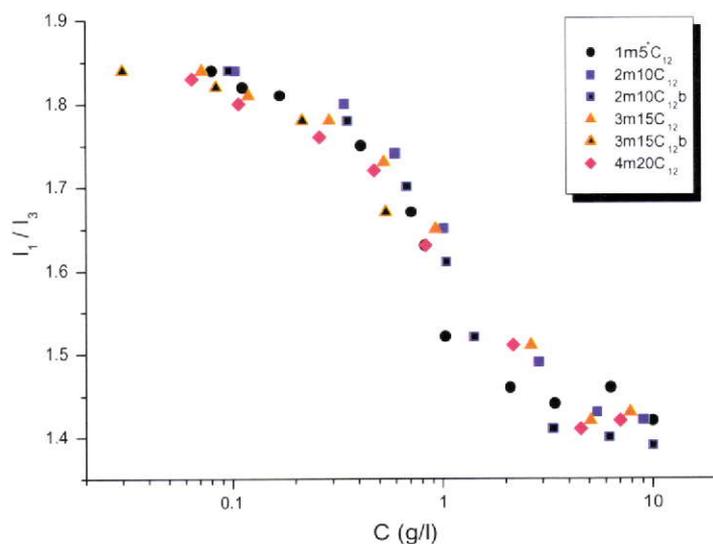


FIG. V.19 – Evolution du rapport I_1/I_3 à 20°C des POE C_{12} avec la concentration

V.3.2.4 Détermination de la CAC par fluorescence statique

Les valeurs de CAC obtenues par cette technique sont en accord avec celles obtenues en diffusion statique de la lumière, comme le montre la figure V.19. Cette figure présente les différents $POEC_{12}$ synthétisés et met clairement en évidence que le nombre de bras (x) et le taux de fonctionnalisation ont une influence négligeable sur la CAC. On peut remarquer que dans le cas du système $3m15C_{12}$ totalement fonctionnalisé, l'apparition du phénomène de démixtion ne permet pas d'obtenir des mesures pour des concentrations supérieures à la CAC.

V.3.3 Etude du POE $3m15C_{16}$

V.3.3.1 Résultats de la diffusion de la lumière

Dans la perspective de savoir si les micelles formées par les chaînes ramifiées de cet échantillon sont comparables à celles formées par l'équivalent linéaire ($2m10C_{16}$), des mesures comparatives ont été réalisées par diffusion statique (figure V.20a) et dynamique (figure V.20b) de la lumière. Etant donné que ces systèmes présentent une séparation de

phase, leur comparaison est effectuée à partir de mélanges avec des chaînes monofonctionnelles tels que $f=0.5$. Les résultats montrent que l'état d'agrégation est comparable entre les deux systèmes étudiés. Aux faibles concentrations, les résultats semblent donc indiquer que les micelles formées par des chaînes mono, di et trifonctionnelles sont comparables en terme de taille et nombre d'agrégation.

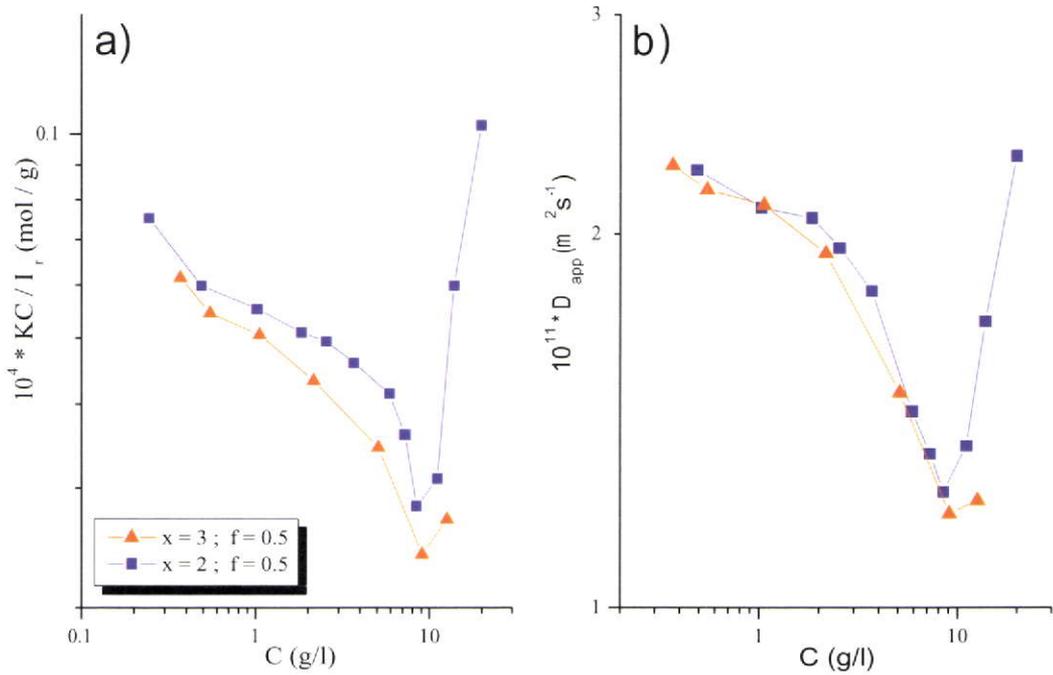


FIG. V.20 – Evolution à $20^\circ C$ du rapport KC/I_r (a) et du coefficient de diffusion D_{app} (b) des mélanges POE $1m5C_{16}/2m10C_{16}$ et $1m5C_{16}/3m15C_{16}$ avec $f=0.5$

V.3.3.2 Résultats de la rhéologie

La figure V.21 présente l'évolution des modules G' et G'' du POE $3m15C_{16}$ en fonction de la fréquence pour des concentrations comprises entre 120 et 200 g/l. On retrouve le profil de type maxwell avec un maximum de G'' caractéristique de la relaxation des greffons C_{16} et un module au plateau dont les dépendances en concentration sont comparable au POE $2m10C_{16}$. Un épaulement observé vers les plus faibles fréquences, également observé pour le POE $2m10C_{16}$, se décale vers les faibles fréquences lorsque la concentration augmente.

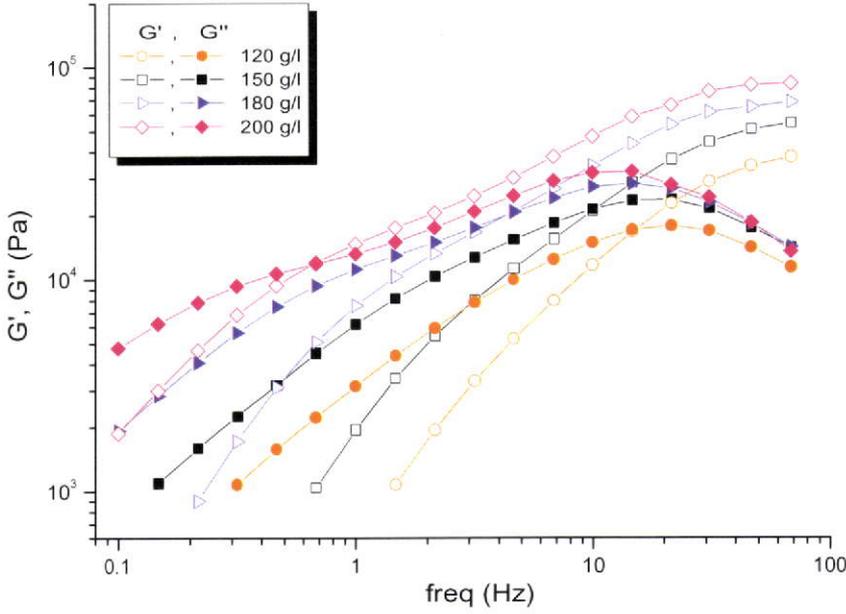


FIG. V.21 – Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour différentes concentrations du système $3m15C_{16}$

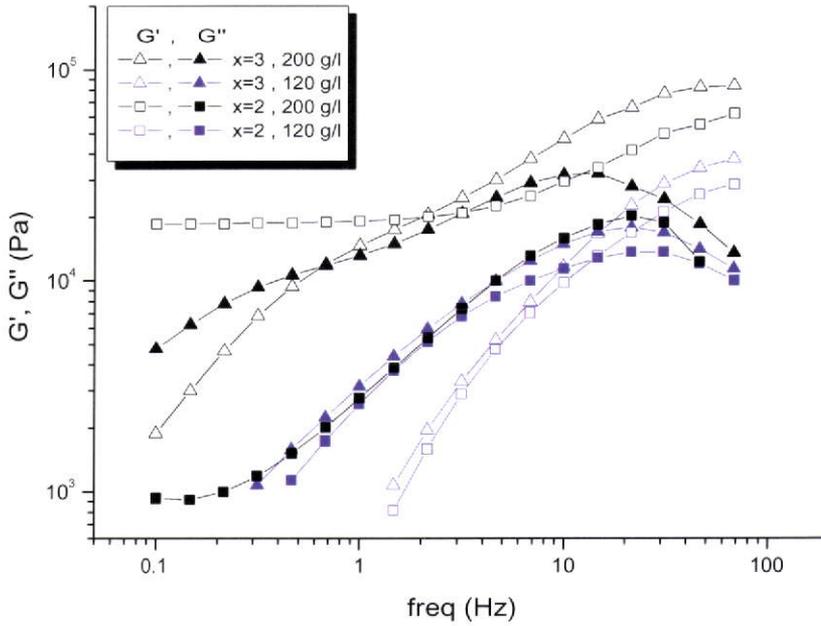


FIG. V.22 – Comparaison de l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour différentes concentrations entre les systèmes POE $2m10C_{16}$ et $3m15C_{16}$

La comparaison directe des POE $2m10C_{16}$ et $3m15C_{16}$ (figure V.22) montre un profil visco-élastique comparable avec un module au plateau légèrement supérieur lorsque $x=3$ à même concentration. Cependant, lorsque l'on compare les échantillons à 200 g/l, on constate que la transition gel transitoire - gel dur est beaucoup moins claire lorsque $x=3$.

V.4 Conclusion

Ce chapitre a eu pour but de présenter l'influence de n et de x sur les propriétés associatives des POE hydrophobiquement modifiés.

Concernant n , on constate que son augmentation entraîne un accroissement de p , une diminution de la CAC (à partir de laquelle on assiste à la micellisation des chaînes de polymère) et favorise la séparation de phase. Les résultats de diffusion de la lumière semblent confirmer un mécanisme d'association ouverte pour $n < 14$ et un mécanisme d'association fermée pour les greffons alkyles les plus longs. Pour des concentrations supérieures au seuil de percolation (C_p), seuls les systèmes avec $n=16$ et $n=18$ présentent un comportement viscoélastique de type Maxwell sur la gamme de fréquence étudiée. Pour des valeurs de n inférieures, les systèmes se comportent comme des liquides newtoniens visqueux (pente de 1 et 2 pour G'' et G' respectivement) sur toute la gamme de fréquence étudiée. Les analyses des mesures rhéologiques montrent une augmentation de η , τ et E_a avec n . La valeur du module G_0 ne dépend pas de n mais il apparaît à des fréquences d'autant plus basses que n est élevé. L'apparition de la transition gel transitoire - gel dur se produit pour une concentration qui augmente avec n .

Concernant l'influence de x sur les propriétés associatives, les résultats de diffusion de lumière et de fluorescence ne montrent pas de variations significatives sur la CAC et sur le nombre d'agrégation (p). Par contre, un des effets de la ramification est de favoriser la démixtion. Les propriétés rhéologiques sont comparables entre des systèmes linéaires ($x=1$ avec $f>0$, $x=2$) et en étoile ($x=3$, $x=4$) même si G_0 et η augmentent légèrement avec x . L'apparition de la transition gel transitoire - gel dur est beaucoup plus délicate à mettre

en évidence pour les systèmes ramifiés ($x > 2$). Cette différence est probablement due au fait de la démultiplication du nombre de liens élastiquement actifs qui semble abaisser les effets de volume exclu et gêner la réorganisation du réseau de sphères compactées.

VI

Modélisation et interprétation

Sommaire

VI.1 Théorie du champ moyen	115
VI.1.1 Hypothèses	115
VI.1.2 Détermination des énergies libres de mélange	116
VI.1.3 Notion de fraction volumique effective φ_e	118
VI.2 Application du modèle des sphères collantes aux résultats expérimentaux	120
VI.2.1 Modélisation des résultats de diffusion de lumière	120
VI.2.2 Application du modèle sur le système POEC ₁₆	121
VI.2.3 Application du modèle en fonction de x et n	128
VI.2.4 Interprétation du comportement rhéologique	133

VI.1 Théorie du champ moyen

VI.1.1 Hypothèses

Afin de pouvoir modéliser les diagrammes de phase obtenus ainsi que l'évolution des modules osmotiques des différents systèmes étudiés, nous avons utilisé la théorie du

champs moyen adaptée aux systèmes micellaires. L'utilisation de cette théorie requiert les hypothèses suivantes :

1. Au delà de la CAC, les polymères étudiés s'associent sous la forme de micelles.
2. Le nombre d'agrégation p et l'énergie libre interne des micelles ne varient pas avec la concentration ni avec la fraction f de chaînes multifonctionnelles (2m10C_n, 3m15C_n ou 4m20C_n) dans le cas des mélanges avec des chaînes monofonctionnelles (1m5C_n).
3. L'énergie libre de mélange F des micelles est définie par la somme d'un terme attractif F_a et d'un terme répulsif F_r ($F=F_a+F_r$). F_a représente l'énergie d'interaction attractive entre les micelles lorsque ces dernières possèdent des chaînes multifonctionnelles. Dans ce cas, la possibilité de pontage inter-micellaire permet d'accroître l'entropie du système. F_r représente l'énergie d'interaction de volume exclu entre les chaînes de polymère issues de micelles adjacentes. Elle est caractérisée par un caractère répulsif en bon solvant d'autant plus important que la concentration est élevée. F_r est supposée indépendante de f et tient compte de la contribution de l'entropie translationnelle qui intervient surtout aux faibles concentrations.

VI.1.2 Détermination des énergies libres de mélange

Les micelles issues de l'association de chaînes monofonctionnalisées possédant un nombre d'agrégation p élevé peuvent être considérées comme des sphères dures en solution. Pour des fractions volumiques φ supérieures au remplissage compact aléatoire, dont la valeur pour des sphères dures est $\varphi_p = 0.63$, on observe un comportement de gel dur (ou verre colloïdal). A partir de la fraction volumique φ , il est possible de calculer l'énergie libre de mélange F par unité de volume pour les sphères dures par la relation définie par Carnahan-Starling [95] :

$$F = F_r = \frac{kT\varphi}{v} \left[\ln \varphi + \varphi \frac{4 - 3\varphi}{(1 - \varphi)^2} \right] \quad (\text{VI.1})$$

avec v le volume occupé par une micelle qui est considéré indépendant de la concentration. On peut préciser que dans le cas de systèmes 100% monofonctionnels le terme $F_a = 0$ puisqu'il n'y a pas de pontage possible entre les micelles.

Dans le cas de systèmes multifonctionnels ou mixtes, le modèle du champ moyen permet de donner une estimation de la contribution du terme attractif F_a . En effet, lors d'un contact entre deux micelles, une fraction des greffons hydrophobes peut s'échanger d'une micelle à l'autre engendrant un gain d'entropie [33]. En principe, en plus de cette interaction binaire, il existe également des interactions mettant en jeu plus de deux micelles (interactions ternaires...). Mais, étant donné que ces échanges pluri-micellaires nécessitent une forte interpénétration micellaire, il est peu probable qu'ils se produisent pour des fractions volumiques inférieures à φ_p .

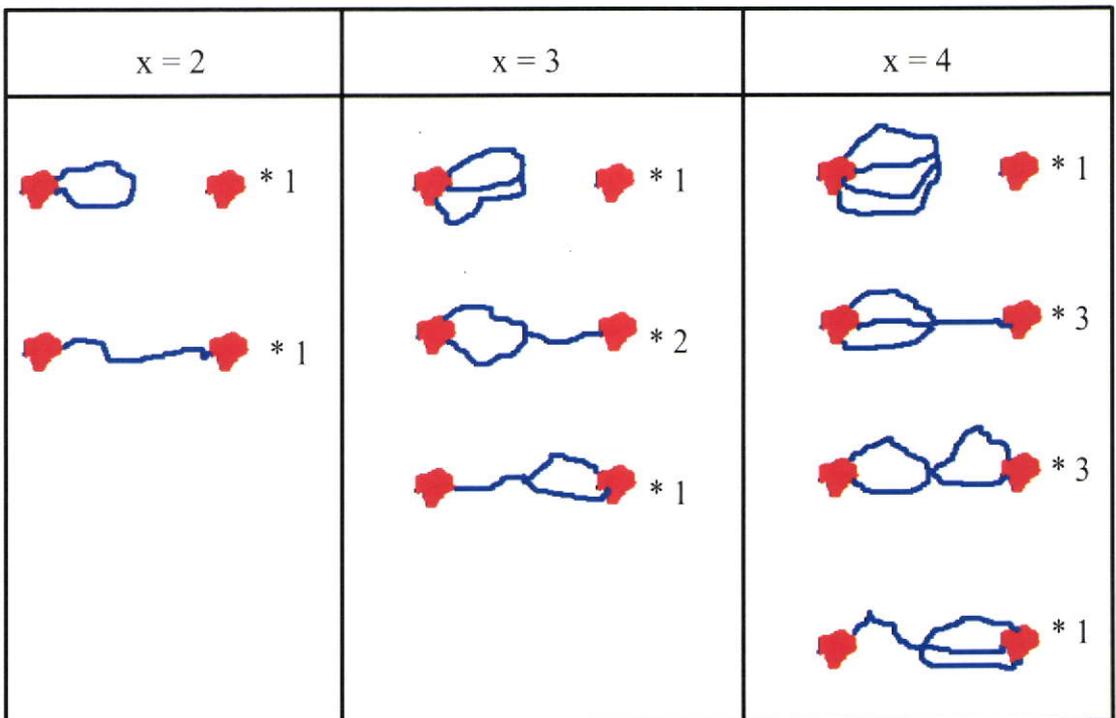


FIG. VI.1 – Représentation des différents pontages possibles pour différentes valeurs de x

La figure VI.1 représente une schématisation des différentes possibilités de pontage pour des systèmes di, tri et tétrafonctionnels en considérant qu'un des greffons est fixé dans une micelle. Si x désigne le nombre de bras hydrophobiquement modifiés par polymère, le gain d'entropie par bras a pour expression $k/x(Ln2^{x-1})$ que l'on peut écrire $k(Ln2)(x - 1)/x$, avec k la constante de Boltzmann. Le nombre de greffons susceptibles de s'échanger entre deux micelles en contact est proportionnel au nombre d'agrégation p . Lorsque $\varphi = 1$, on peut considérer que toutes les chaînes multifonctionnelles peuvent se ponter. Si f désigne la fraction en poids de chaînes plurifonctionnelles, on a $f.p$ possibilités de pontage par micelle. La théorie du champ moyen considère que le nombre de micelles en contact est proportionnel à φ^2 . Etant donné que la contribution enthalpique des échanges intermicellaires est considérée comme négligeable, la diminution de l'énergie libre de mélange par unité de volume peut s'écrire sous la forme :

$$F_a = -T\Delta S = -\frac{kT}{v} A\varphi^2 \quad (VI.2)$$

avec

$$A = fp(Ln2)(x - 1)/x \quad (VI.3)$$

VI.1.3 Notion de fraction volumique effective φ_e

L'eau n'est pas un bon solvant pour le POE (modifié ou non) et sa solvatation diminue avec la température. Ainsi, les micelles formées ne se comportent pas comme des sphères dures possédant un rayon efficace constant. Cela signifie que les interactions de volume exclu sont inférieures à celles attendues pour des sphères dures en bon solvant. Pour déterminer F_r , il est donc nécessaire d'introduire la fraction volumique effective φ_e donnée par la relation :

$$\varphi_e = \varphi \frac{v_e(T)}{v} \quad (VI.4)$$

avec $v_e(T)$, le volume effectif occupé par une micelle qui varie avec la température. Il suffit d'introduire ce terme dépendant de la température dans l'expression du paramètre d'interaction A :

$$A \approx \frac{v}{v_e(T)} \frac{(x-1)}{x} \ln(2)fp \quad (\text{VI.5})$$

Il est possible de représenter la courbe binodale en utilisant les tangentes communes sur la fonction $F(\varphi)$ pour déterminer les fractions volumiques des phases en équilibre [96]. La fraction volumique critique obtenue est $\varphi_c=0.13$ pour un paramètre d'interaction $A_c = 10.6$.

Si on veut considérer les interactions d'ordre supérieure aux interactions binaires utilisées dans le modèle du champ moyen, il est possible d'utiliser le modèle analytique développé par Percus-Yevick. En effet, à partir de ce modèle, Baxter [97] a calculé le diagramme de phase ainsi que le facteur de structure de sphères dures adhésives. Le principal attrait de ce modèle s'explique par la possibilité d'utiliser un paramètre unique (τ) capable de décrire un puit de potentiel carré d'interaction spécifique (largeur et profondeur) entre les sphères. Sa validité nécessite une distance d'interaction inter-micellaire bien inférieure au rayon des sphères [98]. Les deux modèles sont identiques pour les interactions binaires si $A = 1/\tau$. On obtient par cette approche de Baxter les valeurs critiques $\varphi_c=0.121$ et $A_c = 10.2$ comparables aux valeurs obtenues précédemment (modèle du champ moyen). Le modèle impliquant le potentiel d'interaction binaire inter-micellaire proposé par Semenov et al.[33] a été utilisé par Pham et al. [14] pour décrire le comportement de sphères dures collantes dans un système voisin. Les résultats obtenus présentent cependant des valeurs trop importantes du paramètre A (relatif à l'attractivité) pour pouvoir modéliser quantitativement le système étudié.

VI.2 Application du modèle des sphères collantes aux résultats expérimentaux

Le modèle d'origine thermodynamique décrivant l'interaction entre sphères collantes s'accorde qualitativement de manière satisfaisante avec la plupart des résultats expérimentaux concernant la diffusion de lumière et les diagrammes de phase. La description quantitative à partir de ce modèle nécessite de corrélérer la fraction f et la température T au paramètre d'interaction A .

VI.2.1 Modélisation des résultats de diffusion de lumière

Si la relation entre f et A est directement obtenue par le présent modèle, la relation entre T et A nécessite des données expérimentales obtenues en diffusion statique de la lumière.

La modélisation des résultats de diffusion de lumière est réalisée à partir de la relation donnant le rapport KC/I_r en fonction φ_e .

VI.2.1.1 Détermination de l'équation $KC/I_r = f(\varphi_e)$

Le rapport KC/I_r est relié au module de compressibilité osmotique par l'expression :

$$\frac{KC}{I_r} = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{dC} \quad (\text{VI.6})$$

D'autre part, Il est possible de relier le module de compressibilité osmotique à l'énergie libre de mélange par la relation :

$$\frac{d\pi}{dC} = C \frac{d^2 F}{dC^2} \quad (\text{VI.7})$$

En utilisant les relations VI.1, VI.2, VI.6 et VI.7 et en désignant par φ_e le rapport

C/C_e on obtient l'équation VI.9 :

$$\frac{KC}{I_r} = \frac{1}{M_w} \left[\frac{1 + 4\varphi_e + 4\varphi_e^2 - 4\varphi_e^3 + \varphi_e^4}{(1 - \varphi_e)^4} - 2A\varphi_e \right] \quad (\text{VI.8})$$

C_e représente la concentration effective de recouvrement pour laquelle $\varphi_e=1$, soit :

$$C_e = \frac{M_w}{N_a v_e(T)} \quad (\text{VI.9})$$

VI.2.1.2 Etude du Brij 700 par diffusion de la lumière

Le POE monofonctionnel commercial brij 700 ($f=0$), de masse 40 kg/mol possédant un greffon C_{18} (voir synthèse) a été étudié en diffusion de la lumière. L'intérêt de cet échantillon est qu'il ne présente aucune possibilité de pontage inter-micellaire et par conséquent l'énergie libre de mélange ne présente pas de composante attractive ($F_a = 0$). Les figures VI.2a et VI.4 représentent respectivement l'évolution du rapport KC/I_r et du coefficient d'autodiffusion apparent D_{app} du Brij 700 en fonction de la concentration pour différentes températures. On peut déduire de ces résultats que la masse et le rayon des micelles sont très peu influencés par la température. Les caractéristiques du Brij700 obtenues à 20°C sont $M_w(\text{micelle})=105$ kg/mol, $p=26$ et $R_h=7.6$ nm. Les lignes continues de la figure VI.2a représentent les ajustements réalisés à partir de l'équation VI.9 avec $A = 0$ (puisque $f = 0$). On peut constater le bon accord avec les points expérimentaux. La figure VI.2b représente la courbe normalisée à 20°C de $M_w KC/I_r$ en fonction de $\varphi_e (= C/C_e)$. A partir de la dépendance en température de C_e , il est possible de remonter à la variation du rapport $v_e(T)/v_e(20^\circ\text{C})$ en fonction de la température présentée par la figure VI.3.

VI.2.2 Application du modèle sur le système POEC₁₆

VI.2.2.1 Modélisation des résultats de diffusion statique de la lumière

La relation VI.9 est appliquée aux résultats expérimentaux obtenus sur le mélange $1m5C_{16}/2m10C_{16}$ en diffusion statique de la lumière pour différentes fractions f (figure

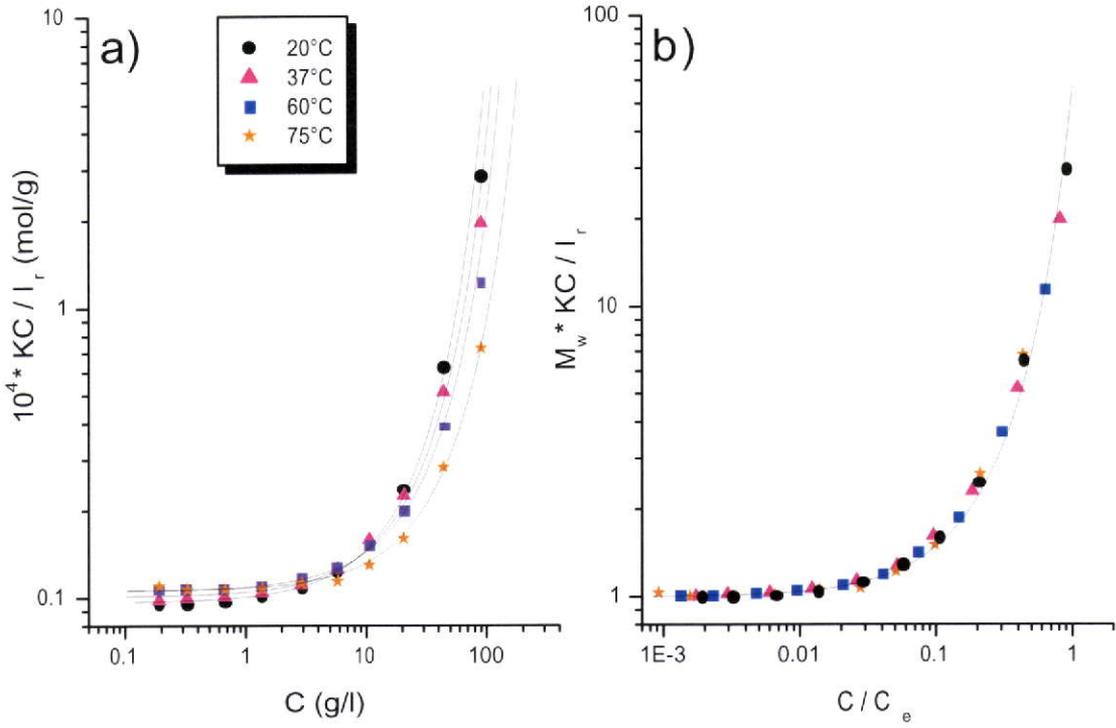


FIG. VI.2 – a) Evolution du rapport KC/I_r du Brij700 en fonction de la concentration pour différentes températures ; b) Courbe maîtresse représentant $M_w KC/I_r$ en fonction de $\varphi_e (= C/C_e)$. Les courbes en trait plein représentent les ajustements du modèle avec $A=0$

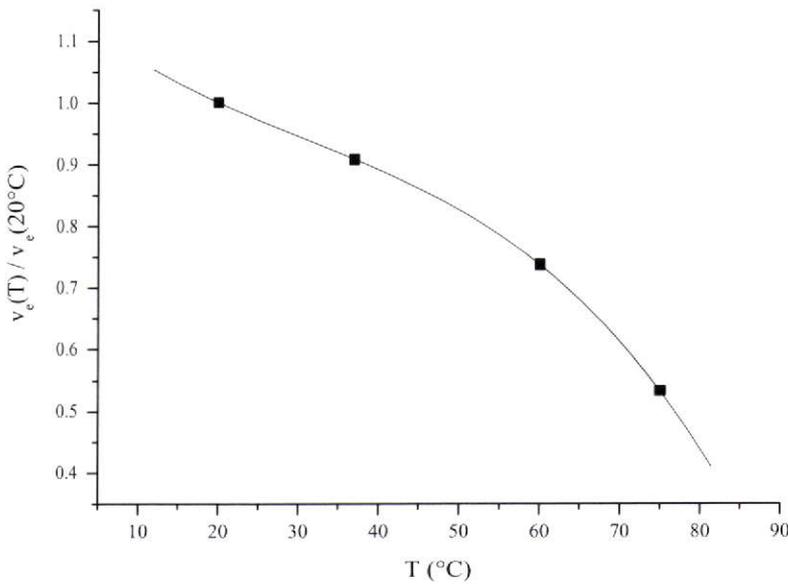


FIG. VI.3 – Evolution du rapport $v_e(T)/v_e(20^\circ\text{C})$ en fonction de la température

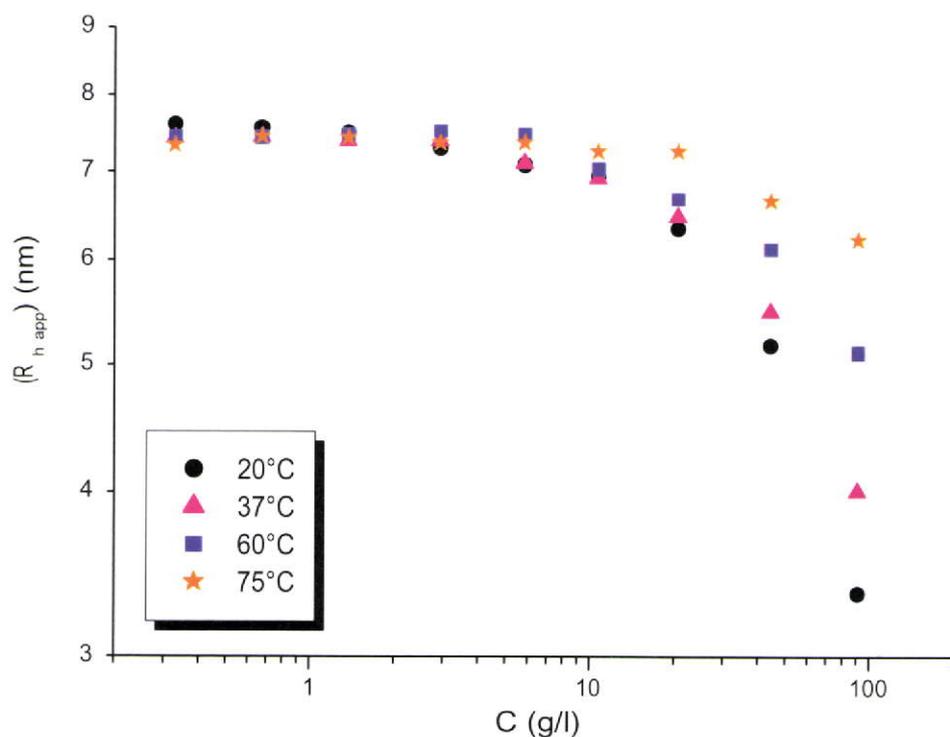


FIG. VI.4 – Evolution du rayon hydrodynamique apparent du Brij700 en fonction de la concentration pour différentes températures

VI.5) et températures T (figure VI.6). On suppose que la variation relative de $v_e(T)$ obtenue à partir de l'échantillon Brij 700 est comparable à la variation du système POE $1m5C_{16}$. Les valeurs des paramètres utilisés pour réaliser les ajustements des données expérimentales sont présentées dans le tableau VI.1.

A partir de la relation VI.5, on peut écrire le paramètre d'interaction A en fonction des trois variables b , $v_e(T)$ et f :

$$A = \frac{bf}{v_e(T)} \quad (\text{VI.10})$$

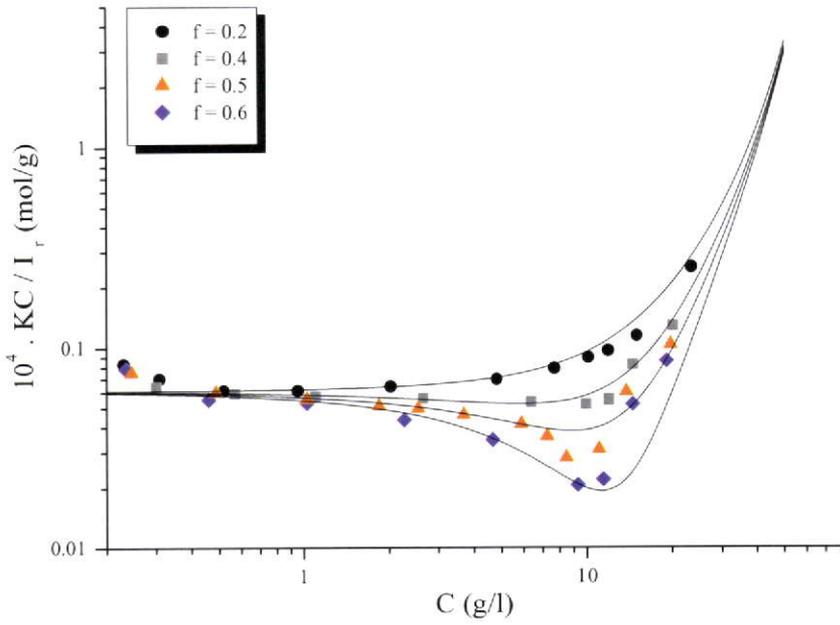


FIG. VI.5 – Evolution du rapport KC/I_r en fonction de la concentration pour différentes fractions f à $T = 20^\circ\text{C}$

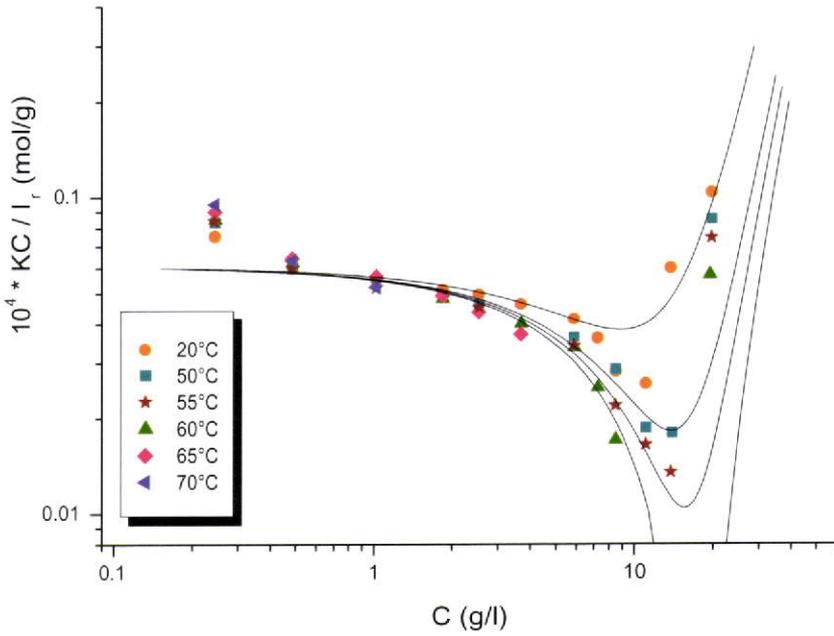


FIG. VI.6 – Evolution du rapport KC/I_r en fonction de la concentration pour différentes températures pour $f=0.5$

f	T (°C)	$C_e(g/l)$	A
0.2	20	100	3.3
0.4	20	100	6.5
0.5	20	100	8.5
0.6	20	100	9.7
0.5	50	111	9.4
0.5	55	114	9.7
0.5	60	115	10.2

TAB. VI.1 – Présentation des paramètres utilisés pour réaliser les ajustements par le modèle (courbes en traits continus) sur les résultats expérimentaux obtenus en diffusion statique de la lumière pour différentes valeurs de f (figure VI.5) et de T (figure VI.6)

avec

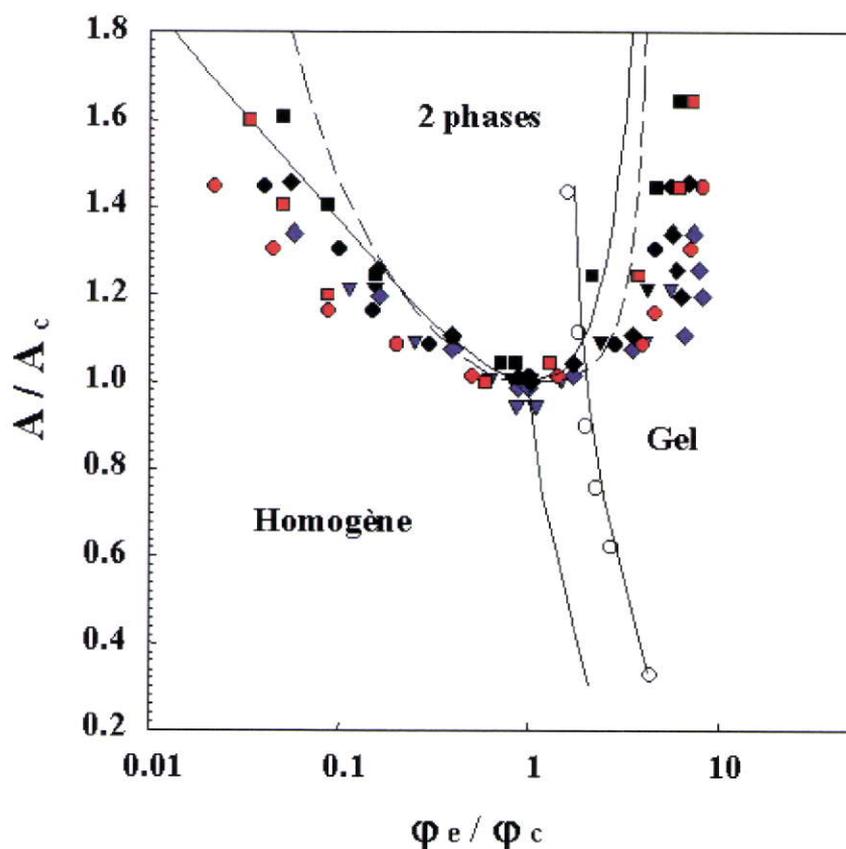
$$b \approx v.p.(Ln2).(x - 1)/x \quad (VI.11)$$

Pour ce système, $x=2$. La valeur de $v_e(20^\circ C)$ est déterminée en fonction des ajustements décrivant au mieux les minima de KC/I_r , obtenus expérimentalement. Ainsi, $v_e(20^\circ C) = 2.710^3 \text{ nm}^3$. Cette valeur correspond à $C_e = 100g/l$ avec $M_w = 165kg/mol$ ($p = 33$). Le paramètre b (dépendant de p et v) est déterminé en le considérant comme indépendant de f et T . On obtient $b = 4.510^4 \text{ nm}^3$. On peut constater que les fits obtenus (courbes en trait continu) présentent un certain décalage avec les valeurs expérimentales pour des concentrations supérieures aux minima de KC/I_r . C'est en effet pour ces concentrations que les mesures expérimentales sont les moins précises étant donné que seul le mode rapide est pris en compte dans les mesures et que la présence d'un mode lent (parasité par les agrégats naturels de POE) contribue de manière difficilement quantifiable à l'intensité. Connaissant la valeur de $v_e(20^\circ C)$, il est possible de déterminer la valeur du rayon thermodynamique R_T puisque $v_e(20^\circ C) = (4/3)\pi(R_T)^3$. Ainsi, on ob-

tient $R_T = 8.6nm$ valeur légèrement inférieure au rayon hydrodynamique $R_h = 9.3nm$. Etant donné que R_h est quasi indépendant de T, l'écart entre R_h et R_T augmente avec T. D'autre part, si on considère $v = (4/3)\pi(R_h)^3$, on obtient $b = 3.110^4 \text{ nm}^3$, valeur en accord avec celle utilisée pour modéliser les résultats expérimentaux.

VI.2.2.2 Comparaison des diagrammes de phases expérimentaux avec les prédictions du modèle

La figure VI.7 représente la superposition des quatre diagrammes de phase présentés chapitre IV pour le mélange $1m5C_{16}/2m10C_{16}$. Cette superposition est réalisée en portant le rapport A/A_c en fonction du rapport φ_e/φ_c . En utilisant l'équation VI.5 avec $n = 2$, on obtient $A/A_c = f/f_c$ pour les diagrammes de phases représentant f en fonction de C et $A/A_c = v_e(T_c)/v_e(T)$ pour les diagrammes représentant T en fonction de C. φ_e est estimé en considérant la valeur $C_e = 100g/l$ déduite des expériences de diffusion de la lumière et dont la dépendance en température est considérée comme comparable à celle du Brij 700. Dans tous les cas, $\varphi_c = 0.1$. Les courbes en trait continu et en pointillé correspondent respectivement aux binodales obtenues à partir du modèle du champ moyen et du modèle de Baxter. Les résultats expérimentaux présentent un domaine biphasique plus large que la prédiction des deux modèles. La courbe pondérée représente l'évolution expérimentale de f/f_c avec $(\varphi_e/\varphi_c)_p$. La courbe en trait continu parallèle à la courbe pondérée est obtenue par simulation en considérant le seuil de percolation de sphères dures collantes [99]. La comparaison directe entre la simulation et les résultats expérimentaux obtenus à $20^\circ C$ est semi-quantitative étant donné que v est supérieur à $v_e(20^\circ C)$. D'autre part, concernant la signification physique des seuils de percolation obtenus dans la zone biphasique, des simulations réalisées par Gimel et al. [100] ont montré qu'un gel transitoire peut se former avec une durée de vie proportionnelle à l'attractivité du système. Ce phénomène pourrait expliquer la cinétique lente de la démixtion après homogénéisation. Aux plus fortes concentrations, la persistance de l'état biphasique expérimental comparé aux modèles est expliquée par le fait que les interactions de volume exclu entre les micelles de POE sont

FIG. VI.7 – Evolution du rapport A/A_c en fonction du rapport φ_e/φ_c

inférieures à celles obtenues entre des sphères dures. Concernant les écarts observés aux plus faibles concentrations, ils peuvent être attribués à la difficulté de distinguer entre un état homogène et un état biphasique. Dans le cadre de cette étude, le fait d'ajouter du POE monofonctionnel à une solution de POE difonctionnel de même HLB tend à augmenter la température critique de démixtion. Alami et al. [67] ont ajouté un agent tensio-actif non ionique à une solution de POE difonctionnel. Pour de faibles fractions en tensio-actif, la température critique de démixtion décroît puis augmente à partir d'une certaine fraction. Dans ce cas, cet ajout semble modifier p ainsi que les interactions de volume exclu dans le sens d'accroître la fraction de chaînes de POE difonctionnel par micelle et de favoriser la démixtion. Lorsque la fraction en tensio-actif augmente, cet effet s'estompe progressivement et la démixtion est défavorisée.

VI.2.3 Application du modèle en fonction de x et n

VI.2.3.1 Cas des diagrammes de phases $f=f(T)$

A partir de l'équation(VI.5), il est possible de donner une estimation de la fraction critique f_c en fonction du nombre de bras de POE (x) et de la longueur du greffon (n) si on considère que p et v sont indépendants de T et f. En effet, à chaque valeur de n correspond un nombre d'agrégation p intervenant directement dans l'expression :

$$f_c \approx \frac{v_e(T)A_c}{b} \quad (\text{VI.12})$$

Les figures VI.8 et VI.9 présentent respectivement les données expérimentales des diagrammes présentant f_c en fonction de la température pour différentes valeurs de n et de x comparées au modèle représenté par les courbes en trait continu en considérant que f_c varie proportionnellement avec le rapport $(v_e(T)/v_e(20^\circ\text{C}))$. Le rapport $(A_c v_e(20^\circ\text{C})/b)$ appelé Υ représente le facteur de proportionnalité expérimental qui dépend de v, p et x. Le tableau VI.2 représente la comparaison entre les rapports des facteurs de proportionnalité obtenus avec comme référence le POE $2m10C_{14}$ pour ajuster les données expérimentales et les mêmes facteurs obtenus en considérant p variable et x constant (figure VI.8) et inversement, en considérant p constant et x variable (figure VI.9) (toutes choses étant égales par ailleurs). On notera que les calculs théoriques de la colonne 4 du tableau VI.2 prennent en compte les 20% de POE difonctionnels parasites lorsque $x > 2$.

Les résultats montrent que le modèle (colonne 4), malgré toutes ses approximations, ajuste correctement l'évolution de f_c en fonction de T. Il est nécessaire de préciser que lorsque $n=14$ et $n=16$, on considère que le volume thermodynamique varie avec la température de manière comparable à la variation obtenue avec l'échantillon Brij700 ($f=0$). Lorsque $n=18$, cette variation est différente car le nombre d'agrégation (p) et le volume réel (v) ne sont pas constants avec la température. On ne peut pas alors réaliser d'ajustement par le modèle.

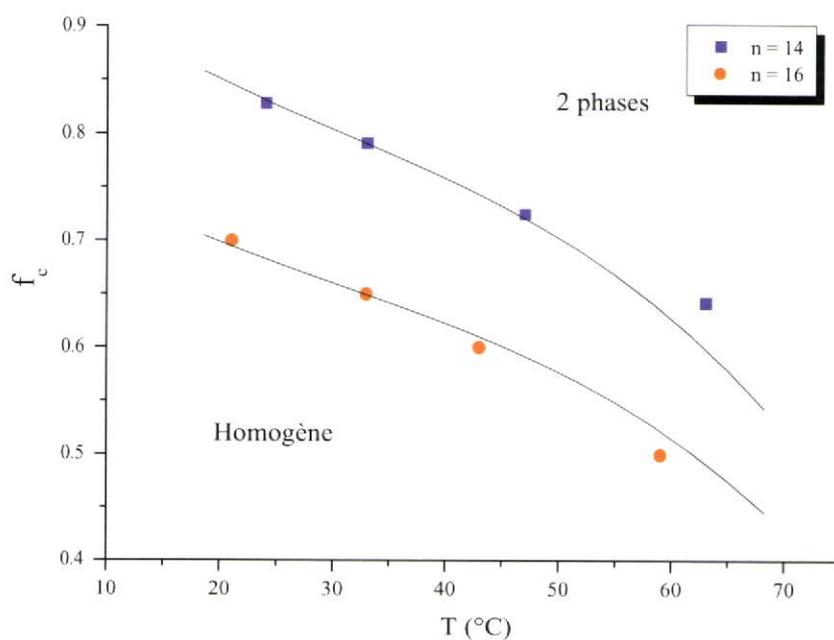


FIG. VI.8 – Evolution de f_c en fonction de la température pour la série POE 2m10C_n avec $n=14$ et 16 ajustée par le modèle (traits continus)

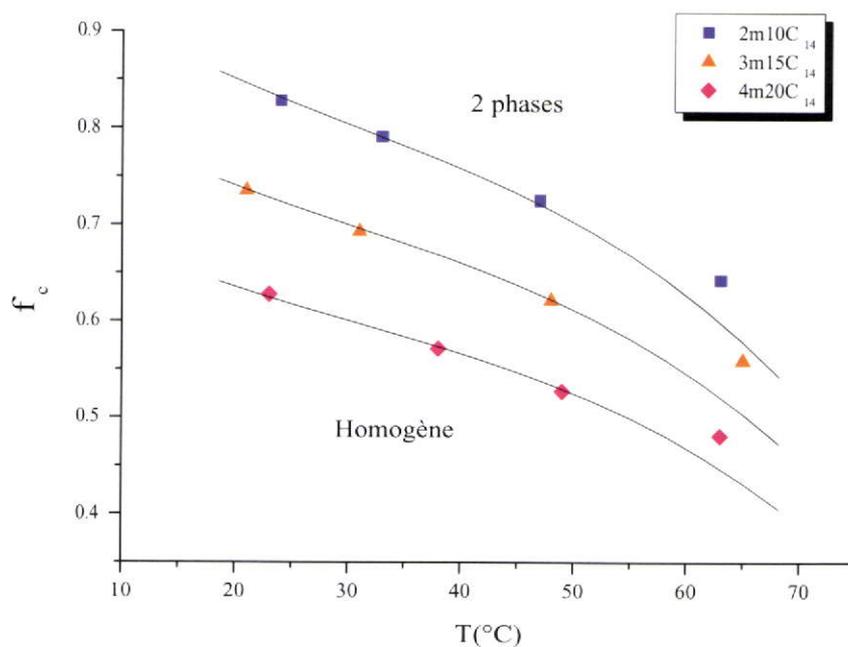


FIG. VI.9 – Evolution de f_c en fonction de la température pour la série POEC₁₄ avec $x=2$, 3 et 4 ajustée par le modèle (traits continus)

x	n	p	0.5*x/(x-1)	28/p	Υ
3	14	28	0.81	1	0.86
4	14	28	0.73	1	0.74
2	14	28	1	1	1
2	16	33	1	0.84	0.82

TAB. VI.2 – Comparaison des rapports des facteurs de proportionnalité obtenus par le modèle avec ceux déduits des données expérimentales

VI.2.3.2 Modélisation des résultats de diffusion de la lumière

Il est important de mentionner que dans le modèle utilisé pour décrire l'évolution de rapport KC/I_r des mélanges POE $1m5C_{16}/2m10C_{16}$ nous n'avons pas tenu compte de la concentration d'agrégation critique (CAC), indépendante de f et de T . Or, Lorsque l'on varie n , la CAC varie également et il est nécessaire d'inclure ce paramètre dans le modèle afin de donner une description théorique la plus fidèle possible des résultats expérimentaux. Pour des concentrations telles que $C < CAC$, la masse moyenne en poids M_w correspond à celle du POE précurseur (xM_b , avec M_b représentant la masse d'un bras de POE) du système étudié. Pour des concentrations telles que $C \geq CAC$, M_w est donnée par la relation :

$$M_w = M_b \frac{(x(CAC) + p(C - (CAC)))}{C} \quad (VI.13)$$

La figure VI.10 reprend les points expérimentaux de la série POE $1m5C_n/2m10C_n$, $f=0.2$ et les compare au modèle décrit par les relations (VI.9) et (VI.13) (représentés par les courbes en trait plein). Les valeurs des paramètres sont rassemblées dans le tableau VI.3. Le paramètre A est choisi de façon à ce que le rapport KC/I_r ne présente pas de minimum et en considérant le rapport $v/v_e(T)$ constant avec n . Dans ce cas, A est directement proportionnel à p . Les ajustements au modèle ont été tracés avec $A=0.07p$. C_e augmente légèrement avec n . On peut remarquer que la prise en compte de la CAC

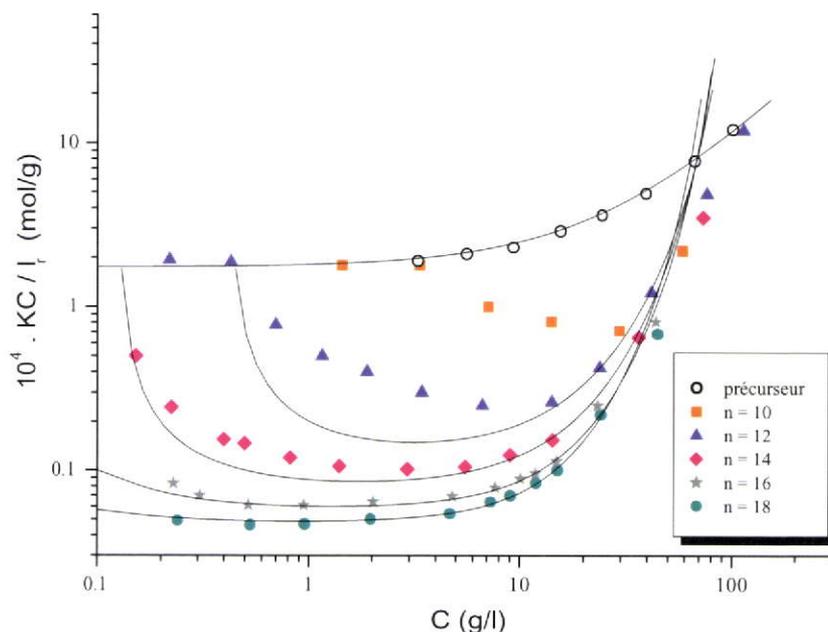


FIG. VI.10 – Evolution du rapport KC/I_r des systèmes POE $1m5C_n/2m10C_n$: $f=0.2$ en fonction de la concentration pour différentes valeurs de n ajustée par le modèle (traits continus)

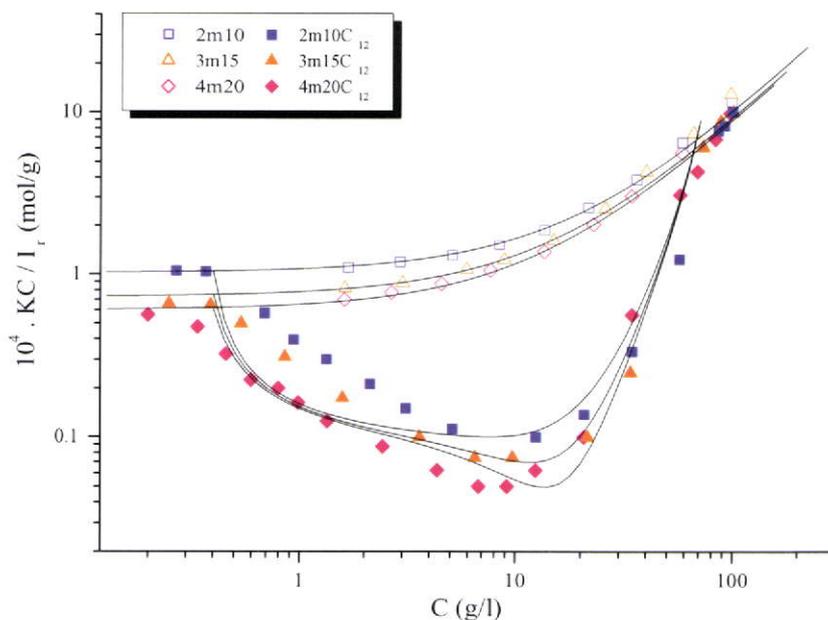


FIG. VI.11 – Evolution du rapport KC/I_r en fonction de la concentration pour les POEC₁₂ fonctionnalisés à 80% avec $x=2, 3$ et 4 à $T = 20^\circ\text{C}$ ajustée par le modèle (traits continus)

modifie les valeurs des paramètres intervenant dans le modèle utilisé pour le système POE $1m5C_{16}/2m10C_{16}$ étudié dans le Chapitre IV. En effet la valeur de p utilisée est de 36 au lieu de 33 pour ajuster au mieux les valeurs expérimentales.

n	x	CAC (g/l)	A	p	$C_e(g/l)$
12	1 (f=0.2)	0.45	1.1	20	130
14	1 (f=0.2)	0.13	1.6	28	120
16	1 (f=0.2)	0.05	2.5	36	115
18	1 (f=0.2)	0.02	3	43	105
12	2	0.45	5.7	20	130
12	3	0.45	7.6	20	130
12	4	0.45	8.6	20	130

TAB. VI.3 – Présentation des paramètres utilisés pour réaliser les ajustements par le modèle (courbes en traits continus) sur les résultats expérimentaux obtenus en diffusion statique de la lumière pour différentes valeurs de n (avec $f=0.2$) (figure VI.10) et de x (figure VI.11)

Concernant l'effet de l'architecture, la figure VI.11 reprend les résultats de la série POEC₁₂, $x=2, 3$ et 4 et les compare au modèle. Etant donné que nous avons constaté que p et la CAC ne varient pas de manière significative avec x , le paramètre A varie proportionnellement avec $(x-1)/x$. Les valeurs des différents paramètres sont détaillées tableau VI.3. On peut constater un écart marqué entre le modèle et les résultats expérimentaux qui pour ces derniers présentent une évolution de KC/I_r beaucoup plus progressive que ne le prédit le modèle. Ceci peut s'expliquer par la faible coopérativité interchaînes lorsque $n=12$ où l'agrégation inter-micellaire se confond avec la micellisation elle-même. Etant donné que les systèmes plus coopératifs ($n=14, 16...$) présentent tous une démixtion, on peut juste remarquer pour $n=12$ avec un taux de fonctionnalisation de 80% que le minimum de KC/I_r diminue avec x .

VI.2.4 Interprétation du comportement rhéologique

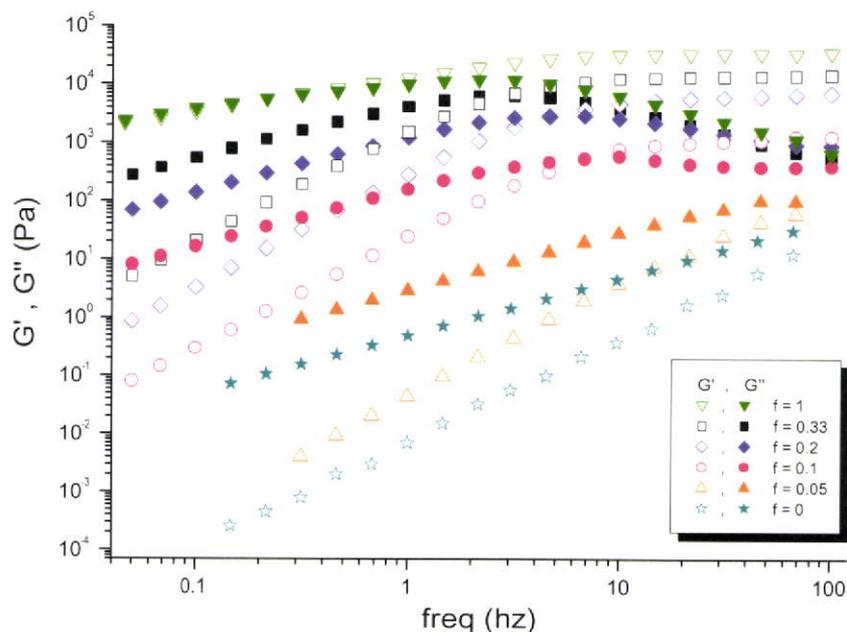


FIG. VI.12 – Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour le POE Brij700 mélangé à différentes fractions en poids (f) de POE 2m10C₁₈ pour une concentration totale de 160 g/l

En solution, ces polymères s'associent pour former des structures micellaires, qui dans le cas de systèmes plurifonctionnels ($f > 0$), forment un réseau transitoire par pontage inter-micellaire. La formation de ce réseau se produit lorsque la concentration atteint la concentration critique de percolation (C_p). Lorsque le pontage est irréversible, la viscosité diverge et un module élastique apparaît sur toute la gamme de fréquence. Pour les systèmes associatifs étudiés, la viscosité augmente sans diverger au delà de C_p étant donné que les ponts formés ont un temps de vie fini qui assure la réversibilité du pontage. Un module élastique apparaît pour les hautes fréquences (fréquences supérieures à la fréquence de relaxation d'un pont). A C_p , la fraction de ponts inter-micellaire élastiquement actifs (appartenant au moins à 2 micelles connectées au réseau, c'est à dire des micelles dont au moins trois liens vont à l'infini) dans le réseau est faible, la plupart des chaînes forment

des boucles. Cette fraction de ponts augmente ensuite rapidement avec la concentration jusqu'à environ $3 C_p$. Plus on s'éloigne de C_p vers les fortes concentrations, plus les micelles constituent des noeuds du réseau et la possibilité pour une chaîne d'appartenir à un super-pont diminue, expliquant l'augmentation de G_0 et de τ . Lorsque le nombre de super-ponts devient négligeable, tous les ponts élastiquement actifs contribuent de la même façon à G_0 et τ dont les valeurs se stabilisent pour les hautes concentrations.

Concernant l'effet de f , on constate que pour une concentration donnée, son augmentation a tendance à accroître G_0 et η . Cependant pour une concentration en chaîne difonctionnelle donnée, G_0 et η augmentent lorsque f diminue. Dans ce cas, c'est l'augmentation de la fraction volumique des micelles qui compense la diminution du nombre de chaînes difonctionnelles dans chaque micelle. C'est également la raison pour laquelle le fait d'ajouter un agent tensio-actif tend à accroître la viscosité des solutions contenant des polymères téléchéliques [101],[72]. Comme pour le cas de la séparation de phase (paragraphe VI.2.2), à partir d'une certaine quantité de tensio-actif, la viscosité diminue étant donné que le pontage des micelles est défavorisé. De plus, dans ce cas, la structure même de l'agent tensio-actif a tendance à diminuer les interactions de volume exclu, et favorise le passage par un maximum de viscosité. Ce sont ces mêmes interactions de volume exclu qui, dans le cas de nos systèmes et à la différence des systèmes avec tensio-actif sont à l'origine de la formation d'un gel dur. L'apparition de ce gel dur ne permet pas d'observer une rechute de la viscosité pour $f \geq 0.2$. Lorsque la concentration correspond à un remplissage compact des micelles, on assiste à une divergence de la viscosité et l'apparition d'un gel dur avec un module élastique sur une plus large gamme de fréquence descendant jusqu'à 10^{-4} Hz. Les micelles s'ordonnent alors pour former une phase cubique cristalline [15] responsable de l'apparition du gel dur, observée quelle que soit f ($0 \leq f \leq 1$).

Lorsque $f=0$ (cas du Brij700), on observe seulement une transition liquide - gel dur dont la concentration caractéristique augmente avec la température. Des comportements similaires ont été observés pour des copolymères diblocs POE-PPO ou PEO-PBO [94] ainsi que pour des polymères en étoile très ramifiés [93]. Dans certains cas, l'apparition d'un gel

transitoire attribué à des interactions attractives inter-micellaires dont l'origine n'est pas claire a été observée sur une gamme intermédiaire de concentration entre l'état liquide et l'état gel dur.

Lorsque $f > 0$, on observe systématiquement une transition liquide - gel transitoire (à C_p) suivie d'une transition gel transitoire - gel dur. Dans ce cas l'origine du gel transitoire est expliquée par le pontage inter-micellaire et le temps de relaxation caractéristique correspond au temps de séjour d'un greffon alkyle dans une micelle. Concernant la relaxation du gel dur, elle peut être expliquée par un processus de sauts micellaires au sein même du réseau compact, un saut étant d'autant plus lent que la concentration est élevée [33]. Deux études présentent des similarités avec le travail réalisé ici. D'une part, Lobry et al. [102] ont établi le diagramme de phase et étudié le comportement rhéologique de polymères triblocs PEO-PPO-PEO ('Pluronic') avec un modèle comparable de sphères collantes. Cependant, étant donné que la partie hydrophobe se situe au centre des chaînes du copolymère, l'attractivité inter-micellaire n'est pas facile à interpréter. Elle pourrait résulter d'une variation de la qualité thermodynamique du solvant. D'autre part Michel et al. [103][104] ont étudié par diffusion du rayonnement et rhéologie les propriétés associatives de microémulsions décane/eau stabilisée par différents agents tensio-actifs (ioniques ou non) additionnés de fractions variables de POE difonctionnels modifiés en C_{12} ou C_{18} . Leurs résultats montrent que le phénomène de démixtion apparaît à partir d'une certaine fraction de POE difonctionnels. Les chaînes de POE se retrouvent majoritairement dans la phase dense afin de maximiser l'entropie du système. Le diagramme de phase en fonction de f est comparable à celui obtenu pour notre système. De la même façon, le seuil de percolation diminue avec f . Au delà de ce seuil, lorsque les systèmes restent homogènes, on assiste à la formation d'un gel transitoire. Nous avons montré que la concentration C_p ne varie pas de manière significative avec x et n et varie faiblement avec f . Afin de détailler d'avantage l'influence de f sur les propriétés visco-élastiques, nous avons utilisé l'échantillon Brij700 avec différentes fractions en poids de POE $2m10C_{18}$ ajoutées. La figure VI.12 présente le mélange pour différentes fractions (f) à 160 g/l. Cette concentra-

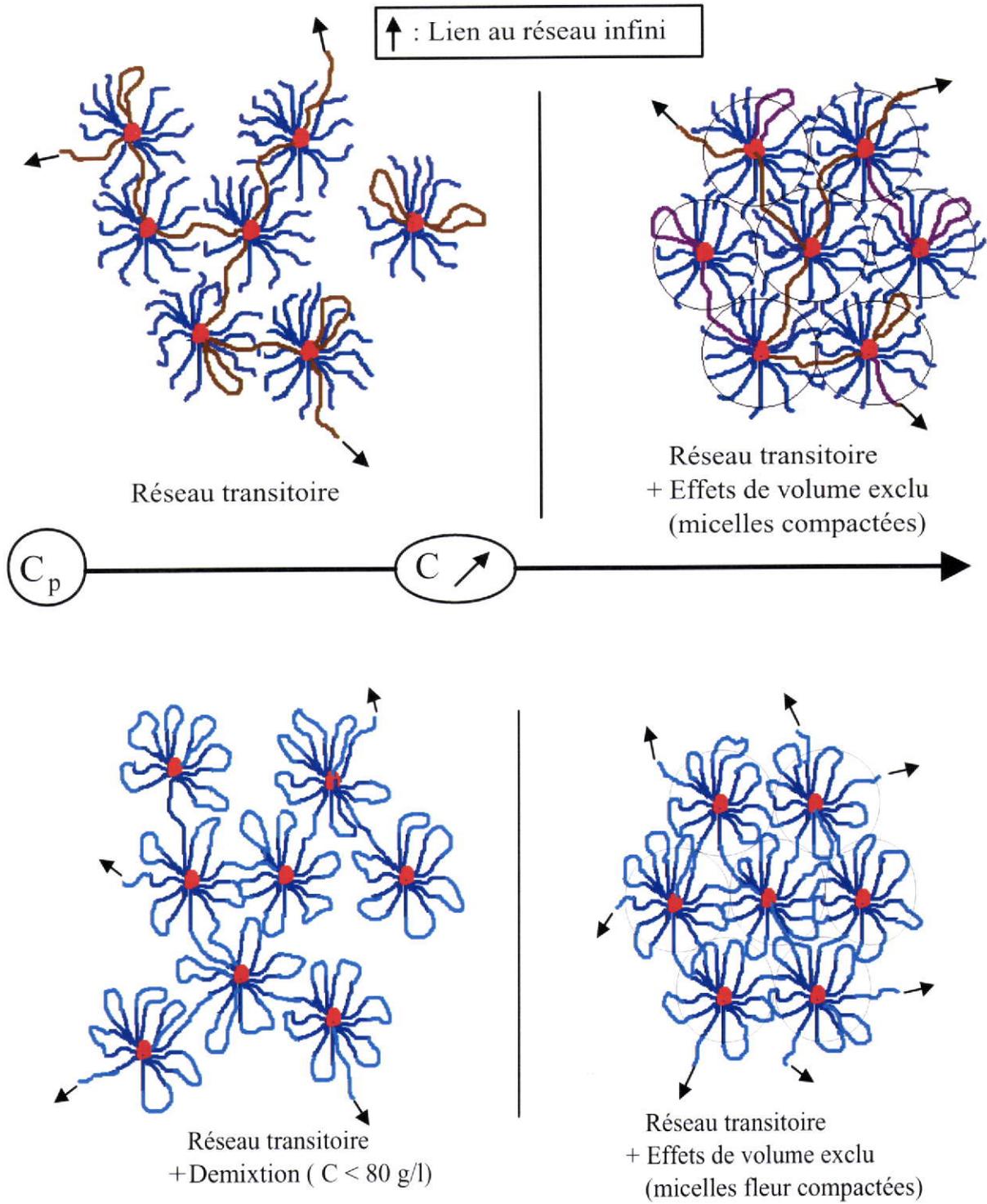


FIG. VI.13 – Schématisation de la microstructure des mélanges $f = 0.2$ (en haut de page) et $f = 1$ (en bas de page) en fonction de la concentration

tion a été choisie parce qu'elle se situe juste en dessous de la concentration où apparaît le gel dur. De plus, à cette concentration, toutes les micelles se connectent et le pontage est considéré comme total. Ainsi, il est possible de déterminer à partir de quelle fraction f les propriétés rhéologiques diffèrent nettement de celles du Brij700 seul. Les résultats montrent clairement que lorsque $f=0.05$, les propriétés rhéologiques sont comparables à celles du Brij700 seul ($f=0$), à savoir un comportement de fluide newtonien sur toute la gamme de fréquence étudiée. Par contre lorsque $f=0.1$ et au delà, on constate que le module G' présente un plateau à forte fréquence et que G'' présente un maximum dont la fréquence varie très peu avec f .

La figure VI.13 schématise le réseau micellaire formé au delà de C_p dans les cas où $f=0.2$ et $f=1$. Dans le cas où $f=1$, on forme un réseau connecté de micelles fleur. Dans ce cas, le gain entropique dû à la forte probabilité de pontage est tel que les micelles forment un réseau dense qui entraîne la démixtion si les greffons alkyles possèdent un caractère suffisamment hydrophobe (dans notre cas $C_n > C_{12}$ pour un bras de POE de masse 5Kg/mol) et si la concentration du réseau dense formé est supérieure à la concentration de la solution. Dans le cas où $f=0.2$, au delà de C_p , il y a formation d'un réseau transitoire mais du fait de la plus faible probabilité de pontage, l'attractivité inter-micellaire est insuffisante pour engendrer une démixtion sur toute la gamme de concentration (des micelles ou agrégats de micelles restent isolées avec le temps pour $C \leq C_e$). Lorsque l'on atteint la concentration d'empilement compacte des micelles, on assiste à la formation d'un gel dur dont l'origine provient des interactions de volume exclu inter-micellaires. En effet, les micelles se comportent comme des sphères dures dont le volume efficace dépend du nombre d'agrégation p (dépendant de n) et de la température T . Lorsque le volume efficace dépasse le volume occupé par un empilement compact aléatoire, les micelles forment un gel qui ne s'écoule que pour des temps longs (au moins plusieurs heures). Cet écoulement peut s'expliquer soit par un phénomène de saut micellaire nécessitant une déformation de la micelle, soit par un phénomène d'échange inter-micellaire dans lequel les chaînes d'une micelle se retrouvent progressivement dans les micelles adjacentes situées dans l'axe de la

sollicitation extérieure. La formation de ce gel dur dépend peu de f quand $x=2$. Cependant, lorsque f est proche de l'unité, le nombre élevé de ponts limite la réorganisation du système et la formation rapide du gel dur. Ceci peut expliquer les épaulements sur G'' qui traduisent des processus de relaxation lents ou coopératifs. Ce phénomène est encore plus accentué lorsque $x=3$. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que la formation de ce gel est rendue plus difficile du fait que la ramification accroît les possibilités de pontage et perturbe beaucoup la réorganisation du réseau micellaire.

Conclusion

Cette thèse sur l'étude des propriétés associatives de POE linéaires et en étoile composés de bras de masse molaire 5 kg/mol modifiés hydrophobiquement aux extrémités a permis d'évaluer d'une part l'effet de l'architecture des polymères associatifs pour une même balance hydrophile - lipophile (HLB), et d'autre part l'effet de la force associative pour un même polymère. Le rôle joué par les points de ramification sur la dynamique de ces systèmes a également été examiné. Dans un premier temps, les polymères en étoile ont été synthétisés et hydrophobiquement modifiés selon le même protocole que pour les polymères linéaires au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de Bordeaux dans le cadre d'une collaboration visant à étudier le comportement d'étoiles amphiphiles vis à vis de leurs homologues linéaires. Dans un deuxième temps, des mélanges de POE porteurs d'un ou deux groupes hydrophobes en extrémités mais possédant la même balance HLB ont été étudiés en parallèle par diffusion statique et dynamique de la lumière, par fluorescence et par rhéologie.

Ce système s'est avéré un très bon modèle pour comprendre le phénomène d'agrégation réversible, puisque il permet de faire varier finement l'attraction entre les sphères en mélangeant des polymères bifonctionnels et monofonctionnels. En solution aqueuse, ces mélanges forment des micelles avec des degrés d'agrégation qui sont indépendants de la fraction de POE bifonctionnels. Les POE bifonctionnels permettent un pontage réversible des micelles formées. Le diagramme de phase et l'association des micelles peuvent être décrits en considérant les micelles comme des "sphères collantes" avec une force d'adhésion

qui dépend de la fraction de POE bifonctionnels et de la température. Au-dessus d'une concentration critique, les micelles percolent provoquant un fort accroissement de la viscosité et l'apparition d'un module élastique à haute fréquence. L'énergie d'activation associée à la dépendance en température de la viscosité est proche de celle du temps de relaxation qui caractérise la décroissance du module de cisaillement. A plus forte concentration, on observe une transition abrupte correspondant à l'apparition d'un second processus de relaxation avec un temps caractéristique très long. Cette transition peut être induite par une faible augmentation de la température ou de la concentration. Ce processus de relaxation lent est attribué à la restructuration d'une solution ordonnée de micelles en remplissage compact tandis que la relaxation rapide qui est toujours visible même à forte concentration, est attribuée à la rupture des ponts élastiques qui permettent la sortie des groupes hydrophobes des micelles.

A partir du modèle thermodynamique des sphères collantes présenté dans ce mémoire (Champ moyen et Baxter), il est possible de modéliser de manière semi-quantitative l'influence des paramètres f (la fraction en chaînes plurifonctionnelles), x (le nombre de bras sur la chaîne POE), n (le nombre de carbones du greffon alkyle) et T sur les diagrammes de phase obtenus à partir de ces systèmes micellaires collants. Pour un système à HLB donnée, l'attractivité inter-micellaire peut être contrôlée en jouant sur la fraction f de POE plurifonctionnels. La séparation de phase résulte de la compétition entre une force répulsive dont l'origine provient des interactions de volume exclu et une force attractive due au gain d'entropie lors de la formation des ponts inter-micellaires. Dans de nombreux cas, diminuer f permet d'éviter tout phénomène de séparation de phase. A l'inverse, ce phénomène est favorisé lorsque la température augmente (puisque celle-ci abaisse les interactions de volume exclu) mais également lorsque x et n augmentent (ces deux paramètres augmentant les possibilités de pontage).

Concernant l'agrégation et les propriétés rhéologiques en solution, on peut présenter l'influence exercée par les principaux paramètres caractéristiques :

-
- La longueur de l'alkyle (n) : Elle abaisse la CAC des chaînes de POE alkylés et augmente le nombre d'agrégation (p) ainsi que la taille des micelles (R_h). Concernant les propriétés rhéologiques, le temps de relaxation (τ), la viscosité (η) et l'énergie d'activation (E_a) augmentent de manière notable en comparaison du module au plateau (G_0) qui augmente très peu avec n .
 - L'architecture (x) : Elle n'influence pas la CAC et très peu le nombre d'agrégation (p) et la taille des micelles (R_h). De même, les propriétés rhéologiques sont très peu modifiées.
 - La concentration : Au delà de la CAC, elle ne modifie pas le nombre d'agrégation ni la taille des micelles. Le temps de relaxation (τ) augmente avec la concentration. De même, la viscosité η et le module au plateau G_0 augmentent fortement.
 - La température (T) : Elle n'influence pas de manière notable la CAC. p et R_h diminuent faiblement. η et τ diminuent fortement alors que G_0 ne diminue pas ou très peu.

Les perspectives concernent d'une part, une étude plus systématique des systèmes monofonctionnels à forte concentration mélangés à de faibles fractions de difonctionnels afin de mieux comprendre les distributions des temps de relaxation observés. D'autre part, il serait intéressant d'étudier finement l'impact de f sur la rhéofluidification (et le rhéoépaississement éventuel) de ces systèmes dans le régime non linéaire. Enfin, un projet de recherche basé sur la synthèse de copolymères amphiphiles à blocs dont l'un des blocs présente un groupement photopolymérisable en extrémité de chaîne est actuellement envisagé par le laboratoire. Une fois en solution, ces polymères vont s'auto-assembler pour former des micelles, puis les structures transitoires formées seront figées par irradiation UV. L'une des principales originalités de cette approche réside dans la possibilité de synthétiser des architectures complexes originales grâce au contrôle non seulement de la chimie des précurseurs des micelles mais également de celui de la dynamique des auto-assemblages obtenus. En effet, les micelles étant des structures transitoires, ce sont leur structure et leur dynamique qui gouvernent la fonctionnalité des points de ramification après photoréticulation. Cette fonctionnalité influence ensuite les propriétés physico-chimiques des architectures

Conclusion

synthétisées. Cette nouvelle voie de synthèse devrait permettre également de disperser des charges dans un réseau de façon relativement homogène. L'étude des réseaux chargés ainsi formés constitue également un des objectifs du laboratoire. La richesse de ce type de démarche est d'associer étroitement la synthèse et la physico-chimie.

Bibliographie

- [1] C. Senan, J. Meadows, P. T. Shone, and P. A. Williams. Solution behavior of hydrophobically modified sodium polyacrylate. *Langmuir*, 10 :2471, 1994.
- [2] E. Volpert, J; Selb, and F. Candau. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylamide. *Polymer*, 39 :1025, 1998.
- [3] E.J. Regalado, J. Selb, and F. Candau. Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains. *Macromolecules*, 32 :8580, 1999.
- [4] E. Jimenez-Regalado, J. Selb, and F. Candau. Phase behavior and rheological properties of aqueous solutions containing mixtures of associating polymers. *Macromolecules*, 33 :8720, 2000.
- [5] F. Petit-Agnely, I. Iliopoulos, and R. Audebert. Hydrophobically modified polyelectrolyte with perfluorinated or hydrogenated alky chains. comparison of the associating behavior. *J. Chem. Phys.*, 93 :887, 1996.
- [6] B. Magny, I. Iliopoulos, R. Zana, and R. Audebert. Mixed micelles formed by cationic surfactants and anionic hydrophobically modified polyelectrolytes. *Langmuir*, 10 :3180, 1994.
- [7] A. Rauscher, H. Hoffmann, H. Rehage, and J. Fock. Hydrophobically modified polyacrylates. *Tenside. Surf. Det.*, 29 :101, 1992.
- [8] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, and R.D Jenkins. Superposition of oscillations on steady shear flow as a technique for investigating the structure of associative polymers. *Macromolecules*, 30 :1426, 1997.

- [9] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, and D.R. Basset. Stability of a model alkali-soluble associative polymer in the presence of a weak and a strong base. *Colloid and Polymer Science*, 277 :276, 1999.
- [10] J.E. Glass. *Polymers in aqueous media : Performance through association*. ACS Adv Chem Soc 223, Washington, 1989.
- [11] R.D. Jenkins. *The fundamental thickening mechanism of associative polymers in latex systems : a rheological study*. PhD thesis, Lehigh University, 1990.
- [12] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, and D. Whittlestone. The rheology of solutions of associating polymers : Comparison of experimental behavior with transient network theory. *Journal of Rheology*, 37 :695, 1993.
- [13] E. Alami, M. Rawiso, F. Isel, G. Beinert, W. Binana-Limbele, and J. François. Model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) in water. *Hydrophilic Polymers*, 65 :343, 1996.
- [14] Q.T. Pham, W.B. Russel, J.C. Thibeault, and W. Lau. Micellar solutions of associative triblock copolymers : Entropic attraction and gas-liquid transition. *Macromolecules*, 32 :2996, 1999.
- [15] J. François, S. Maître, M. Rawiso, D. Sarazin, G. Beinert, and F. Isel. Neutron and x-ray scattering studies of model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) aqueous solutions at rest and under shear. *Colloids and surfaces*, 112 :251, 1996.
- [16] C. Chassenieux, T. Nicolai, and D. Durand. Association of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 30 :4952, 1997.
- [17] Y. Séréro, R. Aznar, G. Porte, J-F Berret, D. Calvet, M. Viguier, and A. Collet. Associating polymers : from "flowers" to a transient network. *Phys. Rev. Lett.*, 31 :1, 1998.
- [18] N. Cathébras, A. Collet, M. Viguier, and J-F Berret. Synthesis and linear viscoelasticity of fluorinated hydrophobically modified ethoxylated urethanes (f-heur). *Macromolecules*, 31 :1305, 1998.

-
- [19] D. Calvet. "Polymères Associatifs téléchéliques alkylés et perfluoroalkylés : Synthèse, structure et rhéologie des solutions aqueuses." Thèse, Université Montpellier II, 2001.
- [20] S. Abrahmsén-Alami, E. Alami, and J. François. The lyotropic cubic phase of model associative polymers : small angle x-ray scattering (saxs), differential scanning calorimetry (dsc), and turbidity measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179 :20, 1996.
- [21] C. Maechling-Strasser, F. Clouet, and J. François. Hydrophobically end-capped polyethylene oxide urethanes : part 2. modelling their association in water. *Polymer*, 33 :1021–1025, 1992.
- [22] A. Yekta, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, and M.A. Winnik. A fluorescent probe study of micelle-like cluster formation in aqueous solutions of hydrophobically modified poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 26 :1829, 1993.
- [23] A. Yekta, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, P. Brochard, and M.A. Winnik. Association structure of telechelic associative thickeners in water. *Langmuir*, 9 :881, 1993.
- [24] A. Yekta, B. Xu, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, and M.A. Winnik. Fluorescence studies of associating polymers in water : Determination of the chain end aggregation number and a model for the association process. *Macromolecules*, 28 :956, 1995.
- [25] O. Vorobyova, A. Yetka, and M.A. Winnik. Fluorescent probe studies of the association in an aqueous solution of a hydrophobically modified poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 31 :8998, 1998.
- [26] K. Persson and B.L. Bales. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91 :2863, 1995.
- [27] M.S. Green and A.V. Tobolsky. *J. Chem. Phys.*, 14 :80, 1946.
- [28] F. Tanaka and S. F. Edwards. Viscoelastic properties of physically cross-linked networks. transient network theory. *Macromolecules*, 25 :1516, 1992.
- [29] M. Daoud and J.-P. Cotton. *J. Phys.*, 43 :531, 1982.
- [30] Halerpin. A. *Macromolecules*, 20 :2943, 1987.

- [31] Y. Séréro. "Réseaux transitoires de Polymères téléchéliques : Structure et rhéologie." Thèse, Université Montpellier II, 1999.
- [32] S.T. Milner and T.A. Witten. Bridging attraction by telechelic polymers. *Macromolecules*, 25 :5495, 1992.
- [33] A.N. Semenov, J.F. Joanny, and A.R. Kholkov. Associating polymers : Equilibrium and linear viscoelasticity. *Macromolecules*, 28 :1066, 1995.
- [34] R. May, J.P. Kaczmarski, and J.E Glass. Influence of molecular weight distributions on heur aqueous solutions rheology. *Macromolecules*, 29 :4745, 1996.
- [35] O. Vorobyova, W. Lau, and M.A. Winnik. Agregation number determination in aqueous solution of a hydrophobically modified poly(ethylene oxide) by fluorescent probe techniques. *Langmuir*, 17 :1357, 2001.
- [36] Y. Wang and M.A. Winnik. Onset of aggregation for water soluble polymeric associative thickeners : A fluorescence study. *Langmuir*, 6 :1437, 1990.
- [37] B. Richey, A.B. Kirk, and E.K. Eisenhart. Interactions of associative thickeners with paint component as studied by the use of fluorescently labeled model thickener. *Journal of Coatings Technology*, 63 :31, 1991.
- [38] J. Duhamel, Yekta. A., Y.Z. Hu, and M.A. Winnik. Evidence for intramolecular hydrophobic association in aqueous solution for pyrene-end-capped poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 25 :7024, 1992.
- [39] E. Alami, M. Almgren, W. Brown, and J. François. Aggregation of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) in aqueous solutions. fluorescence and light scattering studies. *Macromolecules*, 29 :2229, 1996.
- [40] C. Maechling-Strasser, J. François, F. Clouet, and C. Tripette. Hydrophobically end-capped polyethylene oxide urethanes : part 1. characterisation and experimental study of their association in aqueous solutions. *Polymer*, 33 :627, 1992.
- [41] J. François. Association in water of a model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide). *Progress in Organic Coatings*, 24 :67, 1994.

-
- [42] R. Johannsson, C. Chassenieux, D. Durand, T. Nicolai, P. Vanhoorne, and R. Jérôme. Dynamic properties of the transient network formed by telechelic ionomers studied by dynamic light scattering and dynamic mechanical analysis. *Macromolecules*, 28 :8504, 1995.
- [43] C. Chassenieux. " *Polymères associatifs téléchéliques : Propriétés dynamiques et statiques*". Thèse, Université du Maine, 1997.
- [44] C Chassenieux, T. Nicolai, D. Durand, and J. François. ^1H nmr study of the association of hydrophobically end capped poly(ethylene-oxide). *Macromolecules*, 31 :4035, 1998.
- [45] F. Petit-Agnely and I. Iliopoulos. Aggregation mechanism of amphiphilic associating polymers studied by ^{19}F and ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Journal of Physics and Chemistry. B*, 103 :4803, 1999.
- [46] S. Abrahmsén-Alami, E. Alami, and M Vasilescu. *Journal of Colloid and Interface Science*, 193 :152, 1997.
- [47] C. Chassenieux, R. Johannsson, D. Durand, T. Nicolai, P. Vanhoorne, and R. Jérôme. Telechelic ionomers studied by light scattering and dynamic mechanical measurements. *Colloids and surfaces*, 112 :155, 1996.
- [48] K. Persson, S. Abrahmsén-Alami, P. Stilbs, F.K. Hansen, and H. Walderhaug. The association of urethane-polyethylene oxide (heur) thickeners, as studied by nmr self-diffusion measurements. *Colloid and Polymer Science*, 270 :465, 1992.
- [49] B. Nyström, H. Walderhaug, and F.K. Hansen. Dynamic crossover effects observed in solutions of a hydrophobically associating water-soluble polymer. *Journal of Physical Chemistry*, 97 :7743, 1993.
- [50] H. Walderhaug, F.K. Hansen, S. Abrahmsén-Alami, K. Persson, and P. Stilbs. Associative thickeners. nmr self-diffusion and rheology studies of aqueous solutions of hydrophobically modified poly(oxyethylene) polymers. *Journal of Physical Chemistry*, 97 :8336, 1993.

- [51] B. Rao, Y. Uemura, L. Dyke, and P.M. MacDonald. Self-diffusion coefficients of hydrophobic ethoxylated urethane associating polymers using pulsed-gradient spin-echo nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*, 28 :531, 1995.
- [52] P.M. MacDonald, Y. Uemura, L. Dyke, and X. Zhu. "self-diffusion coefficients of associating polymers from pulsed-gradient spin-echo nuclear magnetic resonance spectroscopy". In J.E. Glass, editor, *Hydrophilics polymers*, pages 377–393. American Chemical Society, Washington DC, 1996.
- [53] K. Persson, G. Wang, and J. Oloffson. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 :3555, 1994.
- [54] A. Yekta, T. Nivaggioli, S. Kanagalingam, B. Xu, S. Masoumi, and M.A. Winnik. Urethane-coupled poly(ethyleneglycol) polymers containing hydrophobic end groups. In J.E. Glass, editor, *Hydrophilics Polymers*, pages 364–376. American Chemical Society, Washington DC, 1996.
- [55] B. Xu, A. Yetka, L. Li, S. Masoumi, and M.A. Winnik. The functionality of associative polymer networks : the association behavior of hydrophobically modified urethane-ethoxylate (heur) associative polymers in aqueous solution. *Colloids and surfaces A : Physico-chemical and engineering aspects*, 112 :239, 1996.
- [56] J.W. Van Egmond. Shear-thickening in suspensions, associating polymers, wormlike micelles, and poor polymer solutions. In E.W. Kaler and B.H. Robinson, editors, *Current Opinion in Colloid and interface science.*, volume 3, pages 385–390. Current Chemistry Ltd, 1998.
- [57] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. part 1. nonlinear stationary viscoelasticity. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.*, 43 :247, 1992.
- [58] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. part2. dynamic mechanical moduli. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.*, 43 :273, 1992.

-
- [59] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. part 3. time dependent phenomena. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.*, 43 :289, 1992.
- [60] R.D. Groot and G.M. Agterof. Monte carlo study of associative polymer networks. part 1. equation of state. *J. Chem. Phys.*, 100 :1649, 1994.
- [61] R.D. Groot and G.M. Agterof. Monte carlo study of associative polymers networks. part 2. rheologic aspects. *J. Chem. Phys.*, 100 :1657, 1994.
- [62] R.D. Groot and G.M. Agterof. Dynamic viscoelastic modulus of associative polymer networks : Off lattice simulations, theory and comparison to experiments. *Macromolecules*, 28 :6284, 1995.
- [63] G. Fonnum, J. Bakke, and F.K Hansen. Associative thickeners. part 1 : Synthesis, rheology and aggregation behavior. *Colloid and Polymer Science*, 271 :380, 1993.
- [64] Q.T. Pham, W.B. Russel, J.C. Thibeault, and W. Lau. Micellar solutions of associative triblock copolymers : The relationship between structure and rheology. *Macromolecules*, 32 :5139, 1999.
- [65] W.K. Ng, K.C. Tam, and R.D. Jenkins. Life-time and network relaxation time of a heur-c20 associative polymer system. *Journal of Rheology*, 44 :137, 2000.
- [66] J.P. Kaczmariski and J.E Glass. Synthesis and characterisation of step growth hydrophobically-modified ethoxylated urethane associative thickeners. *Langmuir*, 10 :3035, 1994.
- [67] E. Alami, M. Almgren, and W.Brown. Interaction of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) with nonionic surfactants in aqueous solution. fluorescence and light scattering studies. *Macromolecules*, 29 :5026, 1996.
- [68] B. Berne and R. Pecora, editors. *Dynamic Light Scattering*. Wiley : New York, 1975.
- [69] K.C. Higgins, J.S. ; Benoit, editor. *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press : Oxford, 1994.

- [70] Light Scattering. Principles and Developments, editors. *Polymer Handbook*. Clarendon Press : Oxford, 1996.
- [71] C Crouzet and J. Marchal. *Makromol. Chem.*, 166 :99, 1973.
- [72] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, P. Shepherd, and D. Whittlestone. The influence of surfactants on the rheology of associating polymers in solution. *Langmuir*, 10 :1060, 1994.
- [73] Marcel Dekker. *Practical Fluorescence*. Ed G.G. Guibault (2nd Ed), New York, 1990.
- [74] R. Zana. Surfactant solutions : New methods of investigation. *Surfactant science Series*, Ed R. Zana, New York, 22 :241, 1987.
- [75] A. Malliaris. *Int. Rev. in Phys. Chem*, 7 :95, 1988.
- [76] A. Nakajima. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44 :3272, 1971.
- [77] K. Kaladsundaram and J. K. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, 99 :2039, 1977.
- [78] D. Cong Dong and M. A. Winnik. *Can. J. Chem.*, 62 :2560, 1984.
- [79] F. Petit-Agnely. "Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes". PhD thesis, Paris VI, 1996.
- [80] Kenneth, C. Dowling, and Thomas J. K. *Macromolecules*, 23 :1059, 1990.
- [81] W. Binana-Limbelé and R. Zana. *Macromolecules*, 20 :1331, 1987.
- [82] W. Binana-Limbelé and R. Zana. *Macromolecules*, 23 :2731, 1990.
- [83] O. Anthony and R. Zana. *Macromolecules*, 27 :3885, 1994.
- [84] S. Angot, D. Taton, and Y. Gnanou. Amphiphilic stars and dendrimer-like architecture based on poly(ethylen oxide) and polystyrene. *Macromolecules*, 33 :5418, 2000.
- [85] B. H. Zimm and W. H. Stockmayer. *J. Chem. Phys*, 17 :1301, 1949.
- [86] V. Bloomfield and B. H. Zimm. *J. Chem. Phys*, 44 :315, 1966.
- [87] P.G. De Gennes. *Macromolecules*, 9 :587, 1976.

-
- [88] T. Ohta and Y. Oono. *Phys. Lett. A*, 89 :460, 1982.
- [89] M. Doi and S.F. Edwards. *The theory of polymers dynamics*. New york, 1986.
- [90] K. Devanand and J.C. Selser. Asymptotic behavior and long-range interactions in aqueous solutions of poly (ethylene oxide). *Macromolecules*, 24 :5943, 1991.
- [91] F. Quina, E. Abuin, and E. Lissi. Effect of pyrene chain end labeling on the interaction of poly(ethylene oxide) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions. *Macromolecules*, 23 :5173, 1990.
- [92] F.M Winnik and S.T.A. Regismond. Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers. *Colloids and surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 118 :1, 1996.
- [93] B. Loppinet, E. Stiakakis, D. Vlassopoulos, G. Fytas, and J. Roover. Reversible thermal gelation in star polymers : An alternative route to jamming of soft matter. *Macromolecules*, 34 :8216, 2001.
- [94] I.W. Hamley. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 359 :1017, 2001.
- [95] J.P. Hansen and I.R. McDonald. Theory of simple liquids. *Academic Press, San Diego*, 1990.
- [96] Klenin V.J., editor. *Thermodynamics of Systems Containing Flexible-chain Polymers*. Elsevier : Amsterdam, 1999.
- [97] J. Baxter. Shear flow effects on a critical binary mixture during phase separation. *J. Chem. Phys.*, 49 :2270, 1968.
- [98] K. Rao, P. S. Goyal, B. A. Dasannacharya, S. V. G. Menon, V. K. Kelkar, C. Manohar, and B. K. I. Mishra. *Physica B*, 174 :170, 1991.
- [99] W.G.T Kranendonk and D. Frenkel. Simulation of the adhesive hard sphere model. *Molecular Physics*, page 403, 1988.
- [100] J.C. Gimel, Nicolai T., and D. Durand. *Eur. Phys. J. E*, 5 :415, 2001.
- [101] J.P. Kaczmarski and J.E Glass. Synthesis and solution properties of



Bibliographie

- hydrophobically-modified ethoxylated urethanes with variable oxyethylene spacer lengths. *Macromolecules*, 26 :5149, 1993.
- [102] L. Lobry, N. Micali, F. Mallamace, C. Liao, and S. H. Chen. Interaction and percolation in the l64 triblock copolymer micellar system. *Phys. Rev. E*, 60 :7076, 1999.
- [103] E. Michel, M. Filali, R. Aznar, G. Porte, and J. Appell. Percolation in a model transient network : Rheology and dynamic light scattering. *Langmuir*, 16 :8702, 2000.
- [104] M. Filali, E. Michel, S. Mora, F. Molino, and G. Porte. Stress relaxation in model transient networks : Percolation and rearrangement of the crosslinks. *Colloids and Surfaces A*, 183 :203, 2001.

Résumé

Ce travail a essentiellement porté sur l'étude des propriétés associatives en solution aqueuse de mélanges de polyoxyéthylène (POE) linéaires modifiés hydrophobiquement à l'une (monofonctionnels) ou deux (bifonctionnels) extrémités de la chaîne. Ces mélanges s'organisent en micelles sphériques avec des degrés d'agrégation qui sont indépendants de la fraction de POE bifonctionnels. Les POE bifonctionnels permettent un pontage réversible des micelles formées. Ce système s'est avéré un très bon modèle pour comprendre le phénomène d'agrégation réversible puisqu'il permet de faire varier finement l'attraction entre les micelles en modulant la fraction de POE bifonctionnels. Le diagramme de phase et l'association intermicellaire peuvent être décrits et modélisés en considérant les micelles comme des "sphères dures collantes" avec une force d'adhésion qui dépend de la fraction de POE bifonctionnels et de la température. A forte concentration, il a été mis en évidence la formation d'un gel dur dû au compactage des sphères constituées par les micelles. Ces systèmes ont été étudiés en parallèle par diffusion statique et dynamique de la lumière, par fluorescence et par rhéologie.

La synthèse par voie anionique de polymères en étoile a permis, par comparaison avec les systèmes linéaires, de caractériser l'effet de l'architecture (structure linéaire ou en étoile) sur la dynamique et le diagramme de phase de ces systèmes associatifs. L'effet de la balance hydrophile - lipophile (HLB) sur les propriétés associatives de ces systèmes a également été étudié en faisant varier la longueur des greffons hydrophobes.

Mots-clés: Polymères associatifs, Architecture, Diffusion de la lumière, Séparation de phase, Rhéologie, Modélisation.

Abstract

This work deals with the study in aqueous solutions of mixtures of hydrophobically end-capped linear polyethylene oxide (PEO) on one (monofunctional) or two (difunctional) ends. Spherical micellar structures are formed by these mixtures with aggregation degrees which do not depend on the fraction of difunctional PEO. Difunctional PEO allows reversible bridging between the micelles. The system is a good model for understanding the reversible aggregation by varying inter-micellar attractivity. The phase diagram and the micellar association can be described and modeled by considering micelles as sticky hard spheres with attractive strength depending on the fraction of difunctional PEO and temperature. At high concentration, a so-called hard gel of close packed micelles is formed. Static and dynamic light scattering, fluorescence and rheology have been used to investigate these systems.

Anionic polymerisation has been used to synthesize hydrophobically end-capped star PEO in order to understand the influence of the architecture on the dynamics and the phase diagram of such associative systems. Hydrophilic - lipophilic balance has been changed by varying the alkyl length in order to study its influence on the associative behaviour.

Keywords: Associative polymers, Architecture, Light scattering, Phase separation, Rheology, Modelisation .