



HAL
open science

Structure et dynamique de microgels activés par des tensioactifs

Sarah Goujard

► To cite this version:

Sarah Goujard. Structure et dynamique de microgels activés par des tensioactifs. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. ⟨NNT : 2019PSLET062⟩. ⟨tel-05580242⟩

HAL Id: tel-05580242

<https://pastel.hal.science/tel-05580242v1>

Submitted on 3 Apr 2026

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris

Structure et dynamique de microgels activés par des tensioactifs

Soutenue par

Sarah GOUJARD

Le 20 décembre 2019

Ecole doctorale n° 397

**Physique et chimie
des matériaux**

Spécialité

Physico-chimie

Composition du jury :

Jean-François, JOANNY *Président du Jury*
Professeur, Collège de France

Valérie, RAVAINÉ *Rapporteur*
Professeur des universités, Université de Bordeaux - INP
Bordeaux

Martin, IN *Rapporteur*
Directeur de recherche, Université de Montpellier - CNRS

Olga, PHILIPPOVA *Examineur*
Professor, Lomonosov Moscow State University

Jean-Marc SUAU *Examineur*
Industriel, Coatex SAS

Michel, CLOÏTRE *Directeur de thèse*
Directeur de recherche, ESPCI Paris

Confidentielle jusqu'au 31/12/2025

Table des matières

Table des matières	1
Introduction générale	7
Chapitre I - Interactions entre polymères et tensioactifs : Revue et mises en perspective	13
I.1 Méthodes expérimentales d'investigation	13
I.1.1 Les mesures de tension interfaciale.....	13
I.1.2 Mesures conductimétriques	16
I.1.3 Mesures de spectrofluorimétrie	17
I.1.4 La diffusion des neutrons.....	18
I.1.5 Mesures potentiométriques à l'aide d'électrodes sélectives	19
I.1.6 La microcalorimétrie.....	20
I.2 Interactions entre polymères neutres et tensioactifs	21
I.2.1 Phénoménologie générale	22
I.2.2 Organisation en solution : effet de la concentration en polymère	23
I.2.3 Effet de la masse molaire du polymère.....	25
I.2.4 Effet de la force ionique du milieu.....	26
I.2.5 Effet des paramètres moléculaires	26
I.2.6 Organisation des macromolécules et des tensio-actifs à l'échelle moléculaire....	27
I.2.7 Conséquence sur les propriétés rhéologiques	29
I.2.8 Solubilisation des polymères en mauvais solvant.....	30
I.3 Interactions entre polymères et tensioactifs de charges opposées.....	31
I.3.1 Diagramme de phase	31
I.3.2 Mécanismes physiques.....	32

I.3.3	<i>Influence des paramètres moléculaires</i>	34
I.3.4	<i>Géométrie des structures formées</i>	39
I.4	Effet des modifications hydrophobes sur le polymère en interaction avec les tensioactifs.....	39
I.4.1	<i>Mécanisme d'association</i>	40
I.4.2	<i>Conséquences sur la viscosité</i>	42
I.4.3	<i>Effet des paramètres moléculaires</i>	43
I.5	Interactions entre tensioactifs et systèmes polymères réticulés neutres	44
I.5.1	<i>Gonflement de réseaux réticulés neutres par des tensioactifs</i>	44
I.5.2	<i>Effet du confinement : les microgels</i>	46
I.5.3	<i>Effet des paramètres moléculaires</i>	48
I.6	Interactions entre tensioactifs et systèmes polymères réticulés de charges opposées	49
I.6.1	<i>Mécanisme d'interaction</i>	50
I.6.2	<i>Applications développées sur ce principe</i>	51
I.6.3	<i>Influence des paramètres moléculaires</i>	52
I.7	Interactions entre microgels et tensioactifs photosensibles	55
I.8	Interactions entre microgels et molécules hôtes analogues aux tensioactifs	56
I.9	Conclusion	59
	Chapitre II - Matériels et méthodes	61
II.1	Matériels	61
II.1.1	<i>Microgels</i>	61
II.1.2	<i>Titration des fonctions acide carboxylique de l'acide méthacrylique</i>	67
II.1.3	<i>Purification des microgels par ultrafiltration</i>	68
II.1.4	<i>Tensioactifs</i>	69
II.2	Méthodes	73
II.2.1	<i>Diffusion du rayonnement</i>	73

II.2.2	<i>CryoTEM</i>	79
II.2.3	<i>Tensiométrie</i>	80
II.2.4	<i>Balance de Langmuir</i>	81
II.2.5	<i>Spectroscopie de fluorescence</i>	83
II.2.6	<i>Conductivité</i>	86
II.2.7	<i>Rhéologie</i>	86
II.3	Conclusion.....	90
 Chapitre III - Influence du réticulant sur les propriétés des microgels gonflés par effet polyélectrolyte 93		
III.1	Ionisation et gonflement des microgels.....	94
III.1.1	<i>Ionisation des microgels</i>	94
III.1.2	<i>Gonflement des microgels</i>	95
III.1.3	<i>Conclusion</i>	101
III.2	Etude de la microstructure.....	102
III.2.1	<i>Observations microscopiques par cryoTEM</i>	102
III.2.2	<i>Etude par diffusion des rayons X</i>	106
III.3	Propriétés interfaciales	110
III.3.1	<i>Adsorption des microgels aux interfaces</i>	110
III.3.2	<i>Compression des films</i>	115
III.4	Conclusions sur la microstructure	118
III.5	Conséquences de la microstructure : rhéologie des différents systèmes.....	120
III.5.1	<i>Influence du degré d'ionisation sur les propriétés rhéologiques</i>	120
III.5.2	<i>Etude des propriétés rhéologiques des microgels de type D et E au maximum de gonflement</i>	125
III.5.3	<i>Normalisation des courbes d'écoulement pour les fluides à seuil</i>	130
III.5.4	<i>Conclusion : diagramme d'états rhéologiques comparatifs</i>	131

III.6	Conclusion.....	134
Chapitre IV - Interactions entre un microgel AE-AMA et un tensioactif anionique modèle..... 137		
IV.1	Mise en évidence des interactions microgels - SDS.....	137
IV.1.1	<i>Suivi turbidimétrique</i>	137
IV.1.2	<i>Influence sur le pH</i>	138
IV.1.3	<i>Suivi conductimétrique</i>	139
IV.1.4	<i>Suivi par mesure des propriétés interfaciales</i>	140
IV.1.5	<i>Méthode spectroscopique</i>	142
IV.2	Gonflement des microgels par adsorption de SDS.....	147
IV.2.1	<i>Evolution du rayon hydrodynamique</i>	147
IV.2.2	<i>Détermination du facteur de forme</i>	148
IV.2.3	<i>Modèle de gonflement</i>	151
IV.2.4	<i>Conclusions sur les interactions entre le microgel modèle et le SDS</i>	152
IV.3	Etablissement d'un diagramme de phase.....	153
IV.3.1	<i>Courbes d'écoulement</i>	153
IV.3.2	<i>Modélisation des propriétés viscoplastiques</i>	157
IV.3.3	<i>Rhéologie oscillatoire</i>	158
IV.3.4	<i>Diagramme de phase</i>	160
IV.4	Structure des suspensions concentrées.....	162
IV.4.1	<i>Diffusion des Rayons X aux petits angles</i>	162
IV.4.2	<i>Cryo-TEM</i>	163
IV.4.3	<i>Modèle</i>	167
IV.5	Conclusion.....	168
Chapitre V - Interactions entre un microgel AE/AMA et un tensioactif cationique modèle..... 171		

V.1	Comportement des mélanges	171
V.1.1	<i>Stabilité des mélanges de microgel et tensioactifs</i>	171
V.1.2	<i>Analyse des suspensions par diffusion de la lumière</i>	172
V.1.3	<i>Analyse par cryo-TEM</i>	173
V.2	Proposition d'un mécanisme d'interaction	175
V.2.1	<i>Evolution de la turbidité</i>	175
V.2.2	<i>Influence de la nature du tensioactif</i>	177
V.2.3	<i>Modèle de surcharge et d'inversion de la charge</i>	178
V.2.4	<i>Diagramme d'état des mélanges de microgels et tensioactifs</i>	180
V.3	Conclusion.....	181
 Chapitre VI - Interactions entre un microgel modèle et les tensioactifs : effet de la variabilité du microgel		183
VI.1	Gonflement	183
VI.2	Spectrofluorimétrie	185
VI.2.1	<i>Signal du microgel gonflé par le SLES</i>	185
VI.2.2	<i>Signal du microgel gonflé par le Triton X-100</i>	187
VI.2.3	<i>Signal du microgel gonflé par le CAPB</i>	190
VI.3	Rhéologie.....	192
VI.3.1	<i>Mélanges de microgel et de SLES</i>	192
VI.3.2	<i>Mélanges de microgel et de Triton X-100</i>	194
VI.3.3	<i>Mélanges de microgel et de CAPB</i>	195
VI.4	Conclusion	197
 Chapitre VII - Effet des paramètres moléculaires des microgels.....		199
VII.1	Effet de la nature chimique du réticulant.....	199
VII.1.1	<i>Gonflement des différents microgels</i>	199
VII.1.2	<i>Visualisation des interactions entre SDS et microgels</i>	200

VII.1.3	<i>Propriétés d'écoulement des suspensions de microgel et tensioactifs</i>	202
VII.2	Effet de la réticulation	204
VII.2.1	<i>Gonflement des microgels</i>	205
VII.2.2	<i>Propriétés rhéologiques des microgels</i>	207
VII.3	Effet des modifications hydrophobes	209
VII.3.1	<i>Influence des modifications hydrophobes sur les microgels activés par le pH...</i>	209
VII.3.2	<i>Influence des modifications hydrophobes sur les microgels activés par le SDS.</i>	212
VII.4	Conclusion	218
	Conclusion générale	221
	Annexes	225
	Communications	228
	Références	230

Introduction générale

Cette thèse porte sur la compréhension des interactions physico-chimiques entre des microgels et des tensioactifs, et les propriétés rhéologiques de ces mélanges. La motivation de ces travaux est la préparation de nouveaux additifs de contrôle de la rhéologie utilisant de faibles quantités de matière active et satisfaisant à un cahier des charges exigeant pour des formulations cosmétiques ou des produits de soins personnels.

Ce projet est le fruit d'une collaboration entre l'entreprise Coatex SAS, filiale d'Arkema, qui possède l'expertise de la synthèse des microgels et la préparation d'additifs rhéologiques et le laboratoire « Chimie Moléculaire, Macromoléculaire, et Matériaux » de l'ESPCI Paris, qui apporte son expertise en physico-chimie de la matière molle.

Les additifs de contrôle de la rhéologie auxquels nous nous intéressons sont des fluides suspensivants qui possèdent deux fonctions : d'une part ils doivent maintenir en suspension les nombreux ingrédients qui constituent une formulation (gouttelettes d'émulsions, particules solides, bulles d'air) ; d'autre part procurer au produit final la texture appréciée par les consommateurs. Le profil rhéologique recherché est généralement celui d'un fluide à seuil d'écoulement qui est illustré sur la Figure 0-1. Le fluide doit se comporter comme un solide plastique au repos, et donc exercer sur les particules contenues dans la formulation une force de rappel élastique qui s'oppose aux forces de gravité qui tendent à les faire sédimenter. De plus, la formulation ne s'écoule que lorsqu'une sollicitation d'amplitude suffisante est appliquée lors de l'application ($\sigma > \sigma_y$ sur la Figure 0-1). D'un point de vue rhéologique, la contrainte tend vers une valeur constante non nulle dans la limite des très faibles sollicitations et augmente en loi de puissance avec le taux de sollicitation. Nous discutons ici ce profil rhéologique dans le contexte de la formulation de produits de soins personnels mais les fluides à seuil sont recherchés dans beaucoup d'autres applications : boues de forage, peintures pour impression sérigraphique.

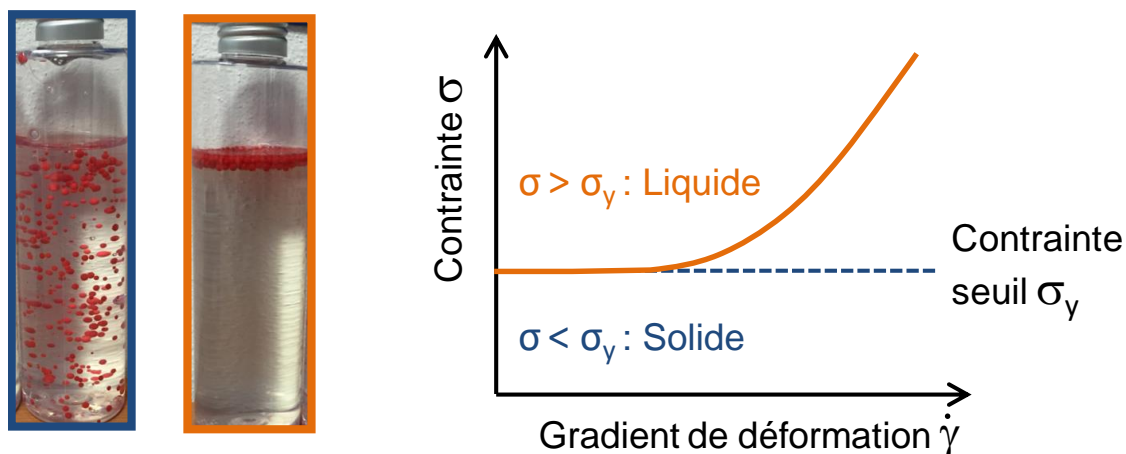


Figure 0-1 – Courbe d'écoulement d'un fluide à seuil et photos d'un fluide à seuil (à gauche) et d'une suspension dont la contrainte seuil n'est pas assez élevée pour suspendre des particules (à droite).

La question qui se pose maintenant est celui du design et de la formulation des fluides suspendants pour nos applications [1]. Les solutions de polymères possèdent des propriétés viscoélastiques et finissent toujours par s'écouler à temps longs même si leur viscosité est élevée. Elles sont donc en général inadaptées, à l'exclusion de certains polymères associatifs capables de former des gels physiques faibles. En réalité, la propriété de seuil d'écoulement se rencontre dans les milieux dispersés susceptibles de se structurer à l'échelle microscopique en formant une organisation plastique qui résiste aux contraintes appliquées [2]. Les interactions en jeu peuvent être attractives ou répulsives (Figure 0-2). Lorsque les interactions sont attractives, nous avons généralement affaire à des gels colloïdaux constitués de particules solides de forme sphérique ou fibreuse. La contrainte seuil au-delà l'écoulement est possible et directement associée aux forces d'interaction attractives entre les particules. La préparation de nombreux fluides suspendants utilise ce concept, notamment dans certaines peintures ou les boues de forage. En général, la présence de particules solides nuit à la transparence et peut conférer une texture inappropriée au produit. Lorsque les interactions sont répulsives, les fluides à seuil d'écoulement mettent en œuvre le concept de solide encombré ou '*jamming*' sur lequel nous allons nous attarder plus longuement.

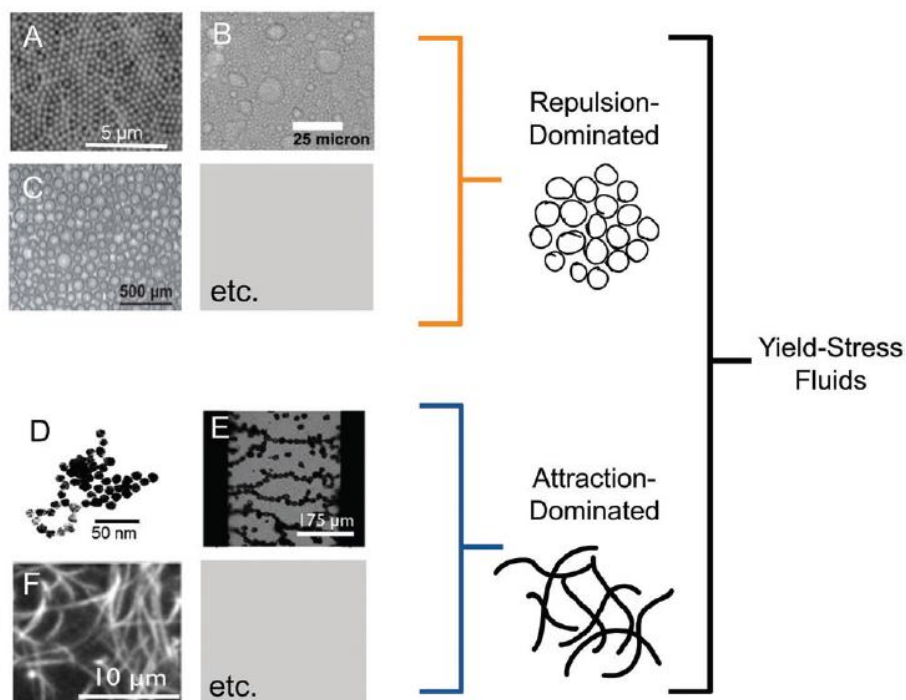


Figure 0-2 - Aide à la conception de fluides à seuil. Deux stratégies sont définies pour les concevoir : les suspensions dominées par la répulsion, ou par les attractions. Les exemples montrés sont (A) des suspensions de particules, (B) des émulsions, (C) des mousses, (D) des gels de particules, (E) des fluides rhéologiques électromagnétiques et (F) des gels fibreux, extrait de [3]

Le concept de '*jamming*' est issu de la physique des milieux macroscopiques désordonnés [4]. Il est illustré sur la Figure 0-3. Un empilement de particules non Browniennes est réputé acquérir les propriétés d'un solide à la fraction d'empilement compact ϕ_c qui est de l'ordre de 0,64 pour des sphères monodisperses. Ce solide est marginal pour $\phi = \phi_c$ mais, lorsque les sphères sont déformables, le module élastique augmente de façon linéaire avec la distance à la transition d'encombrement et il devient possible de contrôler l'élasticité de l'empilement. Dans ce régime encombré, il existe un seuil d'écoulement car chaque particule est piégée dans l'environnement de ses voisines. La contrainte seuil est liée à l'élasticité des cages qui exercent des forces de rappel et empêchent les déplacements sur des longues distances.

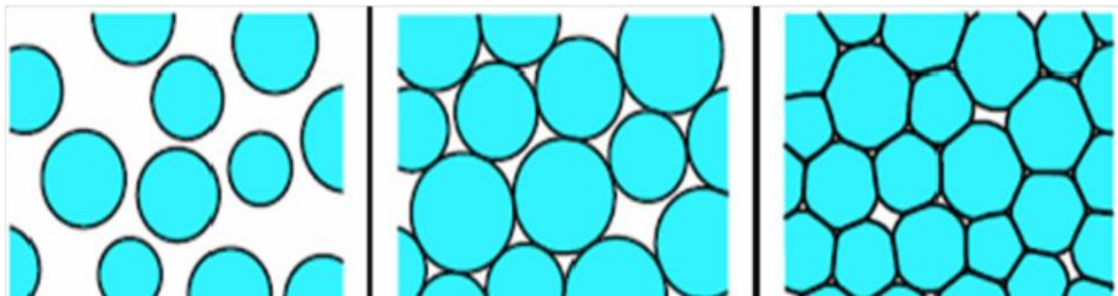


Figure 0-3 – Etats des suspensions de sphères déformables et sans frottement en fonction de la fraction volumique ϕ , en-dessous, égal à et au-dessus de la fraction d'empilement compact ϕ_c . A gauche : système liquide où la pression est nulle et il n'y a pas de contacts entre les particules. Au milieu : Suspension constituée de sphères non déformées, juste au contact. A la transition de *jamming*, les particules sont au contact de trois voisines pour un système 3D. A droite : suspensions à l'état de *jamming*. Extrait de [4]

De façon intéressante, ce concept de solide désordonné encombré s'applique aussi aux colloïdes déformables [5]. Il est donc possible d'obtenir des fluides à seuil d'écoulement à partir d'émulsions concentrées, de particules de gels comme les Carbopols, de vésicules et même de polymères en étoile.

Il existe une classe de colloïdes particulièrement intéressants dans ce contexte : les microgels. Les microgels sont des particules sphériques stimulables et déformables constituées d'un squelette polymère réticulé chimiquement (Figure 0-4-a). Sous l'action d'un stimulus, ils ont la capacité de gonfler : le rayon initial des microgels est de quelques dizaines de nanomètres, et peut atteindre quelques centaines de nanomètres une fois le gonflement maximal atteint. Les microgels comprennent une grande quantité de solvant de sorte qu'ils peuvent être assimilés à des particules colloïdales constituées majoritairement d'eau (typiquement $> 99\%$). Il est possible d'atteindre la fraction d'empilement compact et d'obtenir des propriétés de seuil d'écoulement avec très peu de polymère en conservant une très bonne transparence. Les suspensions peuvent être visualisées par AFM et il est possible d'observer la déformation des microgels pour atteindre des fractions volumiques supérieures à la fraction d'empilement compact (Figure 0-4-b).

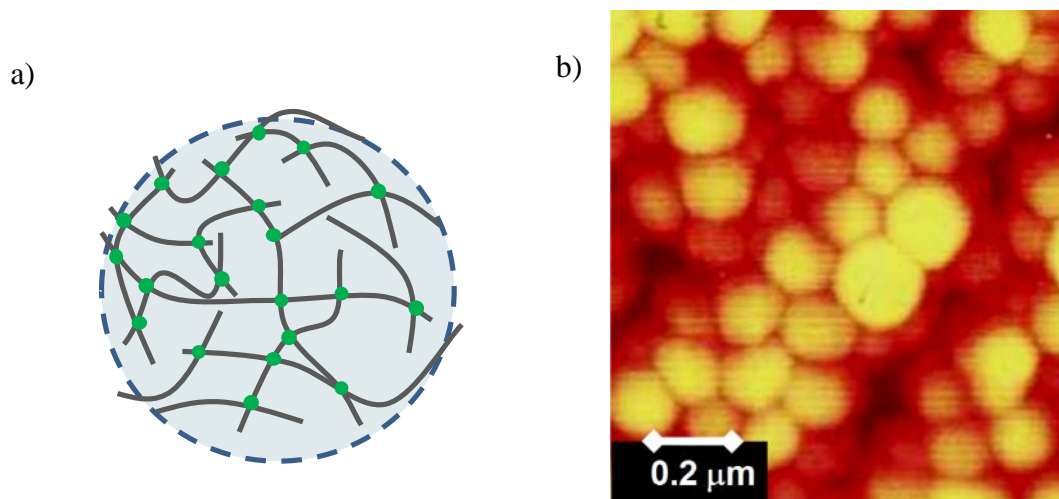


Figure 0-4 - a) Représentation schématique 2D d'un microgel. Les lignes grises décrivent le squelette polymère, les ronds verts font office de nœuds de réticulation. Le cercle extérieur en pointillé délimite visuellement les contours sphériques du microgel, tandis que le remplissage gris clair signale la présence du solvant. b) Image AFM d'une suspension de microgels, qui illustre la déformation des particules, extrait de [6]

Il existe une grande variété de microgels sensibles à de nombreux stimuli comme la température, le changement de pH, la lumière, ou l'ajout d'un composant extérieur [7]. Les microgels qui sont utilisés dans ce travail sont des copolymères d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique qui sont activés par ionisation des groupes carboxyliques portés par le squelette lors de l'ajout d'une base par exemple. C'est aussi le cas de nombreux produits commerciaux. Cependant, ce stimulus a l'inconvénient de rendre les solutions basiques donc agressives pour la peau humaine dont le pH est d'environ 4,5. La société Coatex cherche donc à développer des additifs rhéologiques de nouvelle génération dont le pH est fixé à 4,5. L'idée est donc de réaliser le gonflement des microgels par l'ajout d'un autre composant : les tensioactifs, qui sont déjà présents dans les formulations de ces produits. C'est au versant fondamental de ce problème que s'attaque cette thèse avec de nombreux allers et retours vers les applications.

Ce manuscrit débute par une revue et une mise en perspective des connaissances disponibles sur les propriétés des mélanges de tensioactifs avec des polymères linéaires ou réticulés. Nous présenterons les outils expérimentaux les plus utilisés avant de détailler des questions clés comme la nature des interactions moléculaires en jeu, l'organisation mésoscopique des mélanges en fonction de la composition des mélanges, l'importance des effets de charge. Deux classes de problèmes ressortent clairement : les mélanges comportant des polymères neutres et des tensioactifs chargés d'une part, les mélanges où les deux composants ont des charges opposées.

Dans un second temps, nous décrirons les systèmes étudiés dans la thèse, la méthode de préparation des mélanges, ainsi que les nombreuses techniques d'analyse que nous avons mises en œuvre.

Les premiers travaux que nous avons effectués nous ont appris que la nature chimique du réticulant a un fort impact sur l'architecture du microgel et que c'est un paramètre important à prendre en considération. Le chapitre III aborde cette question pour trois réticulants de natures chimiques différentes. Nous essayons de tracer un fil directeur entre la synthèse, la microstructure des microgels, leur déformabilité, et leurs propriétés rhéologiques. Ces expériences sont menées sur des microgels activés par ionisation, en l'absence de tensioactifs, car cela permet d'établir une référence pour les différents systèmes étudiés.

Le chapitre IV s'intéresse aux interactions développées entre un microgel modèle et un tensioactif anionique, et fait le lien avec les propriétés des suspensions en régime concentré. Un diagramme de phase très riche est obtenu en faisant varier les concentrations de ces deux composants.

Les interactions entre le microgel modèle et un tensioactif cationique sont ensuite présentées dans le chapitre V. Elles sont très différentes des précédentes et particulièrement riches. Les microgels précipitent à faible concentration en tensioactif puis se redispersent et gonflent à plus grande concentration, un phénomène qui présente des analogies avec les questions d'« *overcharging* » dans les protéines. Une étude poussée a été réalisée en fonction du degré d'ionisation du microgel et les résultats peuvent être synthétisés dans un diagramme de phase.

Le chapitre VI s'intéresse à l'effet d'autres tensioactifs en interaction avec le microgel modèle et montre notamment l'influence de l'ajout d'impuretés apportées par le tensioactif. L'objectif est de montrer si certaines propriétés génériques trouvées dans les cas modèles des chapitres précédents se retrouvent dans des situations plus proches de l'application.

Le dernier chapitre ouvre sur l'influence des paramètres moléculaires du microgel tels que : l'ajout de chaînes hydrophobes, l'influence de la nature et la quantité du réticulant sur les mélanges de tensioactifs et microgels.

Chapitre I - Interactions entre polymères et tensioactifs :

Revue et mises en perspective

L'étude des interactions entre polymères et tensioactifs est un sujet extrêmement actif qui a débuté dans les années 1970, motivé par des problématiques appliquées. De façon remarquable, la thématique a suscité des développements continus jusqu'à nos jours. Les études les plus récentes portent sur des systèmes polymères réticulés, gels ou microgels, d'architecture et de composition complexes. Une littérature foisonnante révèle que les interactions qui contrôlent la formation de complexes polymère-tensioactif dépendent du couple considéré et résultent fréquemment d'une compétition entre plusieurs interactions (électrostatique, hydrophobe, hydrophile). En préalable à cette thèse, nous avons voulu dégager quelques lignes directrices qui émergent des connaissances disponibles. Notre approche tente d'établir un lien entre les échelles moléculaires (détail des interactions, caractéristiques des polymères et des tensioactifs), l'organisation mésoscopique, et les propriétés macroscopiques.

I.1 Méthodes expérimentales d'investigation

De nombreuses méthodes ont été utilisées afin de caractériser les interactions entre des tensioactifs et des polymères, qu'ils soient réticulés ou non. Ce vaste sujet a fait l'étude de plusieurs revues [8]–[10], et notamment celle de E. D. Goddard qui s'attache à décrire un grand nombre de techniques de caractérisation existantes [11]. Dans un premier temps, nous expliciterons les méthodes les plus courantes, ainsi que les informations qui sont apportées. Dans les chapitres suivants, nous utiliserons à notre tour certaines de ces méthodes afin de caractériser nos systèmes.

1.1.1 Les mesures de tension interfaciale

Plusieurs équipes [11]–[15] ont choisi d'utiliser la mesure de tension interfaciale afin de comprendre les interactions polymères-tensioactifs en régime dilué. L'expérience classique

est de maintenir une concentration constante en polymère et d'augmenter progressivement la concentration en tensioactifs. L'évolution de la valeur de la tension interfaciale des mélanges, le plus souvent entre l'eau et l'air, permet de comprendre le mécanisme d'adsorption des particules à l'interface en relation avec le développement d'interaction entre les polymères et les tensio-actifs. Müller *et al.* [13] ont réalisé cette expérience pour un polymère hydrophile, le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), en interaction avec le dodécylsulfate de sodium (SDS). Leurs résultats sont présentés sur la Figure I-1-a). Nous observons une décroissance de la tension interfaciale en deux étapes pour le système contenant uniquement du tensioactif. La décroissance initiale et linéaire de la tension de surface correspond à l'adsorption des molécules de tensioactifs à l'interface entre l'eau et l'air. A partir de la concentration micellaire critique (appelée *cmc*), des micelles de tensioactifs se forment en solution et la valeur de tension interfaciale est constante.

Pour le système contenant une concentration fixe de PEO, le profil de la courbe est complexe et peut se décomposer en plusieurs étapes.

- $C < T_1$: la tension de surface diminue avec une pente constante, identique à celle du tensioactif dans l'eau pure. La majorité des tensioactifs se placent à l'interface eau/air, tandis que certains restent en solution sous forme d'unimères.
- $C = T_1$: les tensioactifs commencent à s'adsorber sur le polymère : cette concentration est appelée la concentration d'agrégation critique (*cac*).
- $T_1 < C < T_2'$: les tensioactifs s'adsorbent sur le polymère en formant des micelles mixtes. Ici, la tension de surface reste constante malgré l'ajout de tensioactifs car l'adsorption est le seul phénomène effectif. La longueur du plateau en terme de concentration en tensioactif est reliée à la quantité de tensioactifs adsorbée par le polymère.
- $C = T_2'$: les chaînes polymères sont saturées par les tensioactifs.
- $T_2' < C < T_2$: les tensioactifs, ne pouvant plus s'adsorber sur le polymère, se placent à l'interface eau-air jusqu'à atteindre la saturation. La pente est alors la même que dans la phase $C < T_1$, et la concentration en tensioactif mise en jeu dans ces deux phases correspond à la *cmc* du tensioactif dans l'eau pure.
- $C = T_2$: les premières micelles de tensioactifs sont formées.

- $C > T_2$: des micelles libres se forment à l'extérieur du polymère au fur et à mesure de l'ajout de tensioactifs. La tension de surface est alors constante car les tensioactifs ont recouvert l'interface eau/air.

Une illustration des différentes étapes afin de faciliter la compréhension est représentée sur la Figure I-1-b).

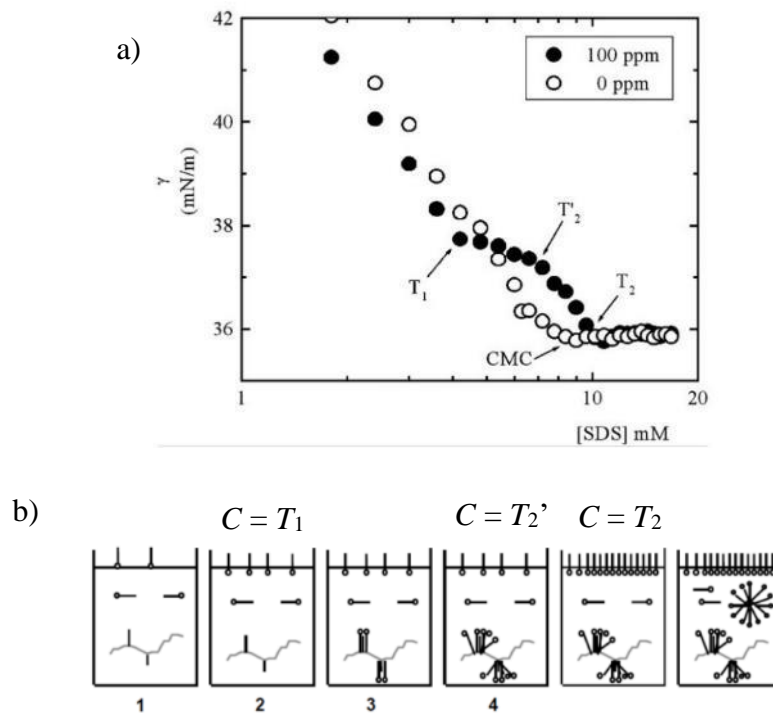


Figure I-1 - a) Suivi de la tension de surface pour 0 ppm et 100 ppm de PEO avec une augmentation de la concentration en SDS, extrait de [13] b) Représentation schématique des interactions entre polymère et tensioactifs, extrait de [16]

Dans certaines situations, l'adsorption de tensioactifs sur les chaînes de polymère conduisant à la formation de micelles mixtes est concomitante à l'adsorption des tensioactifs à l'interface eau/air. Dans ce cas, la tension de surface lors de la phase $T_2 < C < T_2'$ n'est pas constante; elle suit alors une pente décroissante de $C = T_1$ à $C = T_2$ qui est différente de celle dans la phase initiale [11].

Cette technique permet d'identifier les différentes phases des associations entre polymère et tensioactifs, avec la détermination de concentrations clefs comme la concentration d'agrégation critique, la concentration de saturation du polymère par les tensioactifs et la formation de micelles libres.

1.1.2 Mesures conductimétriques

Des mesures conductimétriques ont été fréquemment employées pour déterminer la *cmc* d'un tensioactif seul dans un solvant, ou détecter la présence d'interactions entre un polymère et un tensioactif [13]–[15], [17], [18]. O. Anthony *et al.* ont appliqué cette méthode à un mélange de PEO et de bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) [18]. Les courbes de conductivité sont présentées sur la Figure I-2 à une température de 60 °C en fonction de la concentration en DTAB. Lors de l'ajout de tensioactifs (courbe supérieure), la courbe peut être décomposée en deux pentes et la transition entre ces deux régimes signale la formation de micelles libres dans l'eau, soit la *cmc*. En présence de polymère, l'ajout de tensioactifs provoque un changement progressif de la pente de la courbe. Comme dans le cas du tensioactif seul, la première partie linéaire de la courbe correspond à la présence de DTAB en tant que molécule seule, et la seconde partie linéaire à la formation de micelles libres de DTAB dans le mélange. La zone intermédiaire (en pointillés sur la Figure I-2) entre 4 et 9 mM de DTAB est incurvée, ce qui témoigne d'interactions entre le polymère et le tensioactif. La *cac* est située à l'intersection entre la première partie et la partie incurvée, ce qui la rend difficile à mesurer dans ces expériences.

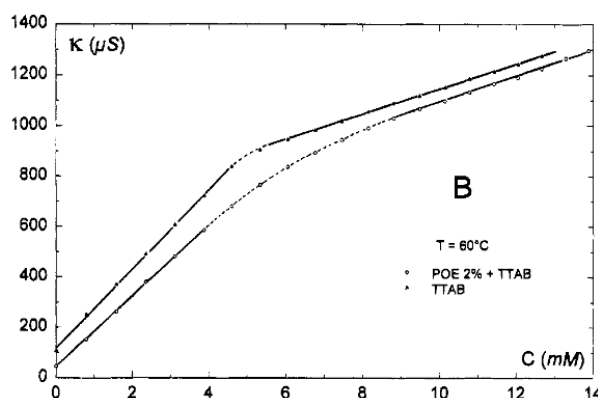


Figure I-2 - Evolution de la conductivité d'une solution aqueuse de 2 % de PEO lors de l'ajout de DTAB. La courbe supérieure, représentant le DTAB seul en solution, a été surélevée de 200 μS pour améliorer la visibilité, extrait de [18]. Les pointillés délimitent la zone de transition.

Cette technique permet de nouveau d'estimer la concentration de formation des micelles libres.

1.1.3 Mesures de spectrofluorimétrie

L'utilisation d'une sonde de fluorescence sensible à l'environnement hydrophobe ou hydrophile auquel elle est exposée permet également de détecter les interactions entre les polymères et les tensioactifs [18]–[20]. En fonction de l'environnement polaire ou apolaire, ces sondes peuvent émettre à des longueurs d'onde différentes ou avec des intensités variables.

C'est le pyrène qui est le plus fréquemment utilisé comme sonde de fluorescence [18]–[20] car il présente des pics fins dont l'intensité décroît fortement lorsque l'environnement devient hydrophobe. Le rapport entre les intensités du premier et du troisième pic d'émission, respectivement I_I et I_{III} , permet de mettre en évidence la polarité d'un solvant. Ces deux bandes sont choisies car leur rapport montre la plus grande variation et permet d'obtenir une bonne précision des mesures. Le pyrène est une sonde peu soluble dans les milieux hydrophiles. En présence de micelles de tensioactifs, le pyrène est préférentiellement solubilisé proche ou à l'intérieur des régions hydrophobes des micelles. N. J. Turro *et al.* [19] ont étudié l'interaction du poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) avec le SDS. Sur la Figure I-3-a, nous reproduisons leur représentation schématique de l'évolution du rapport I_I/I_{III} en fonction de la concentration en tensioactifs. Plusieurs plateaux sont observés, séparés par deux décroissances successives. La première est associée à la formation de complexes tensioactif-polymère, elle correspond donc à la *cac*, tandis que la seconde traduit la formation de micelles libres et correspond à la saturation du polymère par les tensioactifs. Les mesures réelles sont représentées sur la Figure I-3-b) pour un système contenant une concentration fixée de PVP et une concentration variable de SDS. Trois grades de PVP sont étudiés, correspondant à des masses molaires et des concentrations différentes. Les deux décroissances successives sont bien détectées.

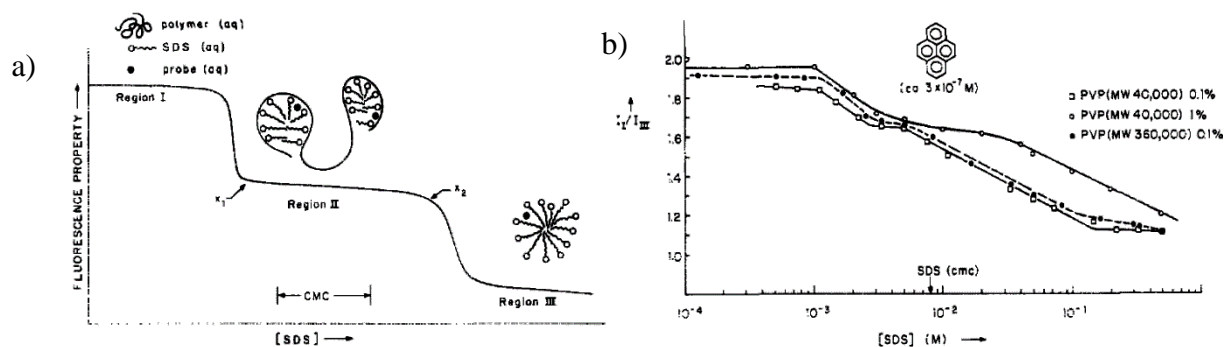


Figure I-3 - a) Représentation schématique de l'évolution du ratio I_1/I_∞ en fonction de la concentration en tensioactifs à concentration constante de polymère. b) Evolution du ratio pour une concentration constante en PVP en fonction de la concentration en SDS, extrait de [19].

Cette technique permet donc d'identifier la *cac*, ainsi que la formation de micelles libres.

1.1.4 La diffusion des neutrons

Les mélanges de polymères et tensioactifs sont composés de deux espèces en solution qui présentent des tailles différentes. Grâce à la diffusion des neutrons, il est possible d'observer séparément le signal de chaque espèce en utilisant la méthode de changement de contraste. Pour cela, il est nécessaire que les deux composants aient des longueurs efficaces de diffusion différentes. En utilisant de l'eau et/ou du tensioactif deutéré, le signal du polymère seul ou celui du tensioactif seul peut être observé. Le second avantage de la diffusion des neutrons est la plage de vecteurs d'onde sondés qui permet de d'étudier des petits objets de quelques dizaines d'ångströms. Cabane *et al.* [8], [21], [22] en particulier ont mené des études systématiques pour déterminer précisément les interactions entre le SDS et le PEO. L'utilisation de la diffusion des neutrons a permis de déterminer les concentrations clés des interactions telles que la *cac*, la saturation du polymère par les tensioactifs et la formation de micelles libres dans le solvant et ainsi de bâtir un diagramme de phase complet. De plus, cette technique apporte la connaissance du rayon de giration des micelles mixtes de polymères et tensioactifs, ainsi que le nombre de tensioactifs engagés dans les micelles mixtes en moyenne. Cette dernière quantité est obtenue en divisant la masse de l'agrégat formé (lié au rayon de giration) par la masse d'une molécule de tensioactif.

I.1.5 Mesures potentiométriques à l'aide d'électrodes sélectives

En utilisant une électrode réceptive à un tensioactif particulier couplée à une électrode de référence, il est possible de réaliser un système de mesure potentiométrique [8], [20], [23]. Les valeurs de force électromotrice (*emf*) peuvent être converties en concentration en tensioactifs grâce à une calibration. Varga *et al.* [20] ont mis en place une électrode réceptrice au SDS, pour identifier son interaction avec le PEO en présence de 0,1 M de bromure de sodium (NaBr) (Figure I-4-a)). Par calcul, ils ont déduit des isothermes d'adsorption afin de déterminer la quantité de SDS adsorbée sur le PEO (Figure I-4-b)).

Pour un tensioactif seul, les variations de force électromotrice en fonction de la concentration présentent une analogie formelle avec les variations de la tension interfaciale exposées plus haut. La courbe se décompose en deux pentes linéaires dont l'intersection indique la *cmc* (Figure I-4-a)); la formation de micelles en solution débute lorsque la quantité de tensioactif adsorbé est supérieure à 0 (Figure I-4-b)). Dans le cas d'un mélange polymère - tensioactif, l'adsorption de tensioactifs débute lorsque la variation de l'*emf* ne se superpose plus à celle du tensioactif seul (Figure I-4-a)), ou lorsque la quantité de tensioactifs adsorbée est positive (Figure I-4-b)). Ainsi cette technique permet non seulement de déterminer la *cac*, mais également d'évaluer la quantité de tensioactifs adsorbée sur le polymère.

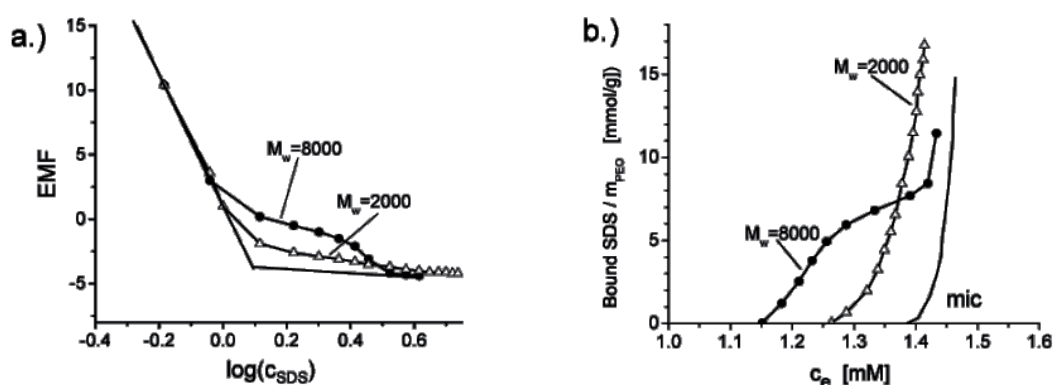


Figure I-4 - a) Courbes de force électromotrice mesurée avec et sans PEO (0,2 %) dans une solution de 0,1 M NaBr et b) isotherme d'adsorption du tensioactif correspondante, extrait de [20]. c_e représente la concentration d'équilibre en monomère de tensioactifs dans un système de référence sans polymère.

1.1.6 La microcalorimétrie

Les techniques microcalorimétriques ont été appliquées afin de quantifier les interactions entre polymères et tensioactifs et de déterminer précisément la *cac*, la saturation du polymère par les tensioactifs, et la formation de micelles libres de tensioactifs [8], [24]. Par conséquent, il est possible d'en déduire un diagramme de phase complet. Le principe est représenté sur la Figure I-5-a). Une cellule de référence contenant de l'eau, ainsi qu'une cellule contenant la solution de polymère à étudier, sont plongées dans une chambre adiabatique. Le microcalorimètre maintient ces deux cellules à une température identique. Lorsque le tensioactif est injecté dans la solution de polymère, les écarts de température avec la cellule de référence sont compensés par les dispositifs de chauffage. La quantité de chaleur fournie pour supprimer cet écart est enregistrée et est convertie en enthalpie. Lorsque des pics endothermiques et/ou exothermiques sont observés, cela signifie qu'il y a des interactions entre polymères et tensioactifs.

Ainsi, la Figure I-5-b) représente des mesures microcalorimétriques sur des mélanges de PEO et de SDS. La *cac* correspond à la concentration à laquelle les courbes obtenues pour le mélange et le tensioactif seul s'écartent l'une de l'autre. A partir de la *cac* est observé un pic endothermique (pic A dans l'encadré) : les unimères de SDS s'adsorbent de manière coopérative et forment des micelles mixtes avec le polymère. A concentrations plus élevées de SDS (pic B dans l'encart), le pic exothermique correspond à la réhydratation des chaînes de PEO qui étaient situées au cœur des micelles mixtes de PEO/SDS. Celles-ci s'agrègent par interaction ion-dipôle avec les charges portées par les micelles de SDS et retournent dans la phase aqueuse. Ainsi, les enthalpies des deux pics successifs ont la même valeur, mais sont de signes opposés. Le changement de pente permet de mesurer la saturation du PEO par le SDS (à la concentration C_2), ainsi que la formation de micelles mixtes (à la concentration C_m) lorsque la courbe rejoint celle du tensioactif seul.

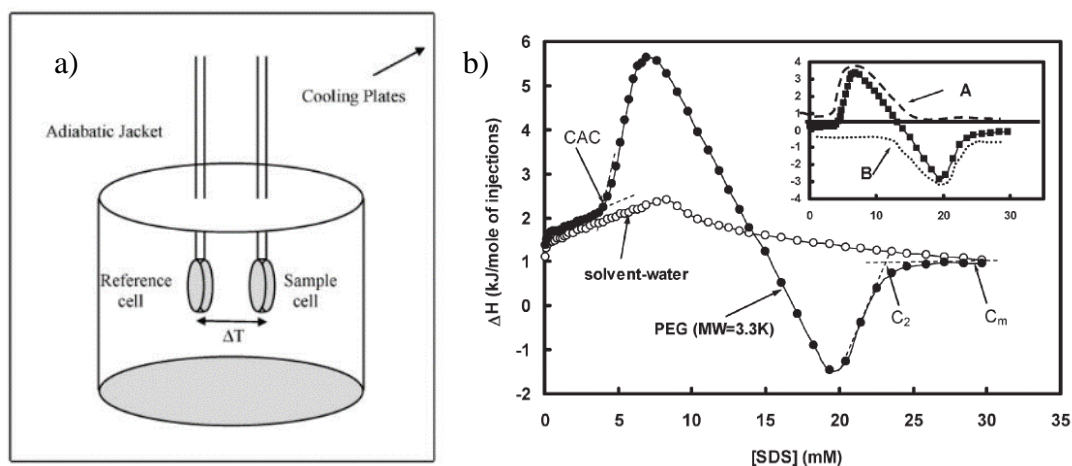


Figure I-5 - a) Schéma de principe de la microcalorimétrie et b) Evolution de l'enthalpie d'un système avec et sans polymère (0,1 %) en fonction de la concentration en SDS, extrait de [8]

I.2 Interactions entre polymères neutres et tensioactifs

Très souvent le polymère étudié est un polymère hydrophile. Les plus utilisés ont été le PEO [11]–[15], [17]–[32] et le PVP [8], [18], [19], [24], [27], [33], [34]. Ont aussi été utilisés en relation avec les applications : la méthylcellulose (MC), l'éthyl(hydroxyethyl) de cellulose (EHEC) l'hydroxyethyl de cellulose (HEC) [24], [29], [35], [36] et le poly-N(isopropylacrylamide), (PNIPAm) [37].

En ce qui concerne les tensioactifs, le SDS a été très fréquemment utilisé; c'est en fait le plus utilisé dans les études disponibles [8], [12], [13], [15], [17], [19]–[23], [25], [26], [28], [31], [33]. D'autres sels de dodécyl de sulfate [24], du dodécylsulfonate de sodium [14], toute une variété d'alkylsulfates où la longueur de la chaîne alkyl est variable [30] ont aussi été étudiés. Plusieurs tensioactifs cationiques ont également été utilisés : les alkyl de bétainate [35], les bromure et chlorure de tétradécyl ou de dodécyl-triméthylammonium, le chlorure de dodécylammonium, les chlorure de cétyl ou de dodécyl-pyridinium [17], [18], [24], [28]. Il faut noter que les tensioactifs neutres manifestent peu d'affinité pour les polymères neutres et donc ces couples ont été peu étudiés [10], [11], [17], [18], [28], [29], [31].

Il est important de remarquer qu'il s'agit de polymères et de tensioactifs modèles représentant mal la variété de composants utilisés dans les applications.

1.2.1 Phénoménologie générale

Lorsque les polymères et tensioactifs sont mélangés, ils forment des phases différentes en fonction de la composition du mélange [12], [21], [22]. La compréhension des interactions, grâce aux techniques de caractérisation décrites dans le paragraphe précédent, permet d'établir un diagramme de phase, comme celui réalisé par B. Cabane *et al.* [22], qui est reproduit sur la Figure I-6-a) pour le mélange PEO-SDS.

Lorsque le mélange comporte peu de polymère (zone I), il n'y a pas d'association entre le PEO et le SDS. A partir de la concentration x_1 , communément appelée concentration d'agrégation critique *cac*, les interactions entre tensioactifs et PEO débutent. La *cac* représente une concentration critique pour la formation de micelles mixtes polymère-tensioactif ; elle est plus faible que la *cmc* pour le tensioactif seul car les interactions favorables polymère-tensioactif conduisent à un gain énergétique par l'énergie d'adsorption [38]. En effet, Shirahama et Ide [30] indiquent que l'énergie libre d'adsorption du tensioactif sur le polymère est bien inférieure à celle nécessaire à la formation de micelles de SDS (0,3 $k_B T$ versus 10 $k_B T$ par molécule de tensioactif). La valeur de la *cac* diminue faiblement lorsque la concentration en polymère augmente. Dans le cas du PEO en interaction avec le SDS, c'est la tête hydrophile du tensioactif qui s'adsorbe sur le polymère hydrophile, comme représenté sur la Figure I-6-b). Il faut noter que cette conformation n'est pas générale et nous reviendrons sur cette question ultérieurement.

Lorsque la concentration en tensioactif augmente, le SDS s'adsorbe sur le PEO en formant des agrégats. Comme le PEO est en excès, il existe des sites d'adsorption libres et ceci jusqu'à la concentration de saturation en tensioactifs, nommée x_2 ici. Cette concentration varie de manière stœchiométrique avec la concentration en polymère. Ceci signifie que le rapport tensioactif/polymère afin d'atteindre la saturation en polymère est constant et vaut environ 2,5. La stœchiométrie à la saturation a été retrouvée pour d'autres systèmes, comme dans les mélanges de PVP et de SDS [33].

Au-delà de la saturation, le tensioactif est en excès et forme des micelles libres. Ceci se produit à partir de la ligne x_2' sur la Figure I-6. Nous voyons que la formation des micelles obéit aussi à une loi stœchiométrique, le rapport SDS/PEO étant constant.

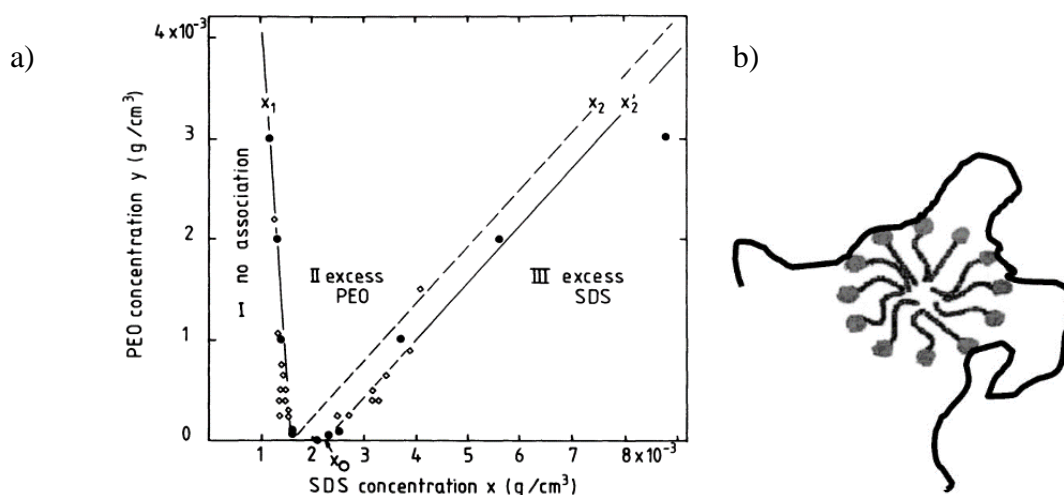


Figure I-6 - a) Diagramme de phase des interactions entre le PEO et le SDS en solution diluée. Les lignes correspondent aux concentrations remarquables : x_1 représente la *cac*, x_2 représente la saturation de l'adsorption, et x_2' la formation de micelles libres en solution. Extrait de [22]. b) Conformation des micelles de tensioactifs relativement au PEO, extrait de [23].

Dans certains systèmes, les interactions entre polymères et tensioactifs sont faibles, les valeurs de *cac* et *cmc* sont alors très proches et les agrégats polymères-micelles ne se forment pas [38].

1.2.2 Organisation en solution : effet de la concentration en polymère

L'organisation des agrégats polymère-tensioactifs dépend du régime de concentration et de la masse molaire du polymère. Elle a été étudiée par diffusion du rayonnement [22], [25].

En régime dilué, Cabane *et al.* [22] proposent le modèle de collier (appelé *necklace model* en anglais). Pour une concentration supérieure à la *cac*, des agrégats constitués de micelles de tensioactifs adsorbées sur le polymère sont formés. Ils sont représentés schématiquement sur la Figure I-7-a). Les micelles de SDS possèdent un rayon de l'ordre de 20 Å, semblable à celui des micelles formées dans les solutions pures de SDS à faible force ionique. La distance entre les micelles est contrôlée par la compétition entre les répulsions électrostatiques entre micelles et l'énergie libre de la chaîne polymère (entropie de configuration et gain d'énergie dû à l'adsorption des micelles). Au-delà d'une certaine concentration, il se produit un phénomène de saturation et, comme décrit plus haut, des micelles libres apparaissent en solution.

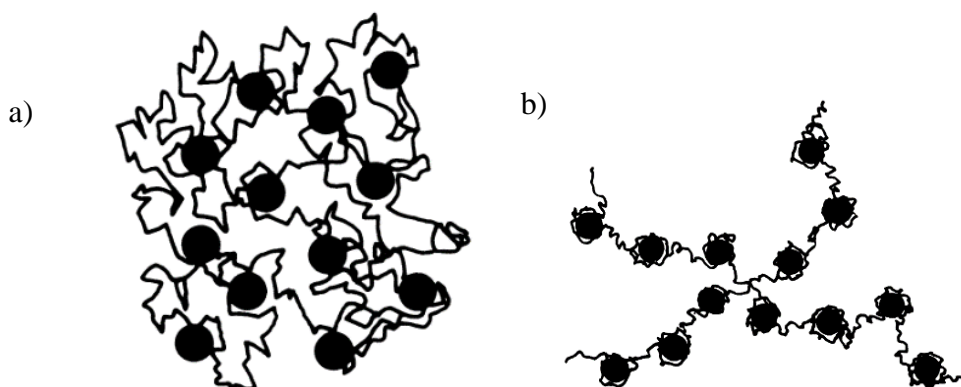


Figure I-7 - Représentation schématique des interactions PEO - SDS dans les régimes a) dilué [22] et b) semi-dilué [25]. Les disques représentent les micelles de SDS, tandis que le trait décrit le polymère.

En régime semi-dilué (Figure I-7-b)), Cabane *et al.* [25] montrent une dépendance de l'organisation en fonction de la concentration en tensioactif. Si le polymère est en excès par rapport au tensioactif, alors le modèle de collier s'applique (Figure I-7-b)). La distance entre deux micelles adsorbées sur le polymère (164-800 Å) est alors supérieure à la distance intermicellaire en l'absence de polymère (~100 Å). Lorsque la concentration en tensioactif augmente, les chaînes de polymères sont décorées par plusieurs micelles et la distance entre les micelles portées par le squelette polymère devient plus petite que la distance entre les micelles portées par des chaînes voisines. Il a été proposé que la structure ressemble plus à celle d'une cage de polymère gonflée par les tensioactifs qu'à un collier [26]. Lorsqu'il y a un excès de tensioactifs, le polymère est saturé et des micelles se forment en solution. Ceci se produit lorsque le coût énergétique lié à l'étirement des chaînes par les répulsions électrostatiques excède le gain en énergie libre d'adsorption.

Deux hypothèses ont été émises en ce qui concerne la répartition des micelles pour le modèle de collier. Lee *et al.* [37] se basent sur des expériences de diffusion des neutrons pour avancer qu'une micelle de tensioactif est adsorbée sur une seule chaîne de polymère, tandis que Wang *et al.* proposent la formation d'un réseau de polymère avec les micelles qui agissent comme réticulant physique [17].

1.2.3 Effet de la masse molaire du polymère

Plusieurs études explicitent l'influence de la masse molaire du polymère sur les interactions entre polymères et tensioactifs dans le cas du mélange PEO/SDS. Mészáros *et al.* [23] ont démontré qu'il n'y a pas de formation de complexe macromoléculaire lorsque la masse molaire du PEO est inférieure à 1 000 g/mol. Ils attribuent cette absence d'interaction par le fait que le gain énergétique d'adsorption du tensioactif sur le polymère est inférieur à celui de la formation de micelles libres. La *cac* est alors égale ou supérieure à la *cmc*, de sorte que la formation de complexes polymère-tensioactif n'est pas favorable sur le plan énergétique. Lorsque la masse molaire est comprise entre 1 000 et 8 000 g/mol, chaque chaîne de polymère est capable d'adsorber au maximum une micelle de tensioactifs. Dans ce régime, lorsque la masse molaire du polymère augmente, la valeur de la *cac* ainsi que le nombre de molécules compris dans une micelle diminuent. Pour une masse molaire supérieure à 8 000 g/mol, les chaînes de polymères peuvent adsorber plusieurs micelles sur une même chaîne et adoptent une structure de collier. De plus, la valeur de la *cac* est constante.

Wang *et al.* [17] ont observé la formation de liens entre une micelle et plusieurs chaînes de polymère. Les micelles agissent alors comme des points de réticulation entre les chaînes de polymères qui forment alors un réseau (Figure I-8), conduisant à une augmentation de la viscosité du système. Les réticulations physiques sont temporaires et peuvent être cassées et rétablies. Ce phénomène a été observé pour des tensioactifs anioniques et neutres, en interactions avec des PEO de masses molaires variées (de 3 000 et 20 000 g/mol) à différentes concentrations.

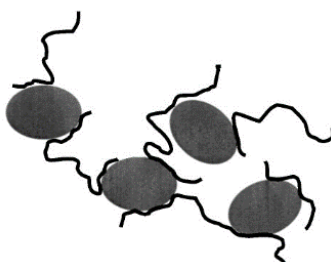


Figure I-8 - Illustration schématique du réseau transitoire de polymère réticulé par les micelles de tensioactifs (représentées par les ellipsoïdes), extrait de [23].

Mya *et al.* [32] ont également observé une augmentation de la viscosité pour un mélange de PEO et de tensioactif cationique lors de l'augmentation de la masse molaire du polymère.

Lorsque la masse molaire du PEO augmente et que le polymère est sous forme expansée grâce à l'adsorption des tensioactifs, la viscosité du mélange augmente car les chaînes de PEO sont plus étirées.

L'étude des chaînes de PEO à des masses molaires élevées ($> 6.10^5$ g/mol) en interaction avec du SDS et en présence de 0,1 M de chlorure de sodium (NaCl) a montré des comportements atypiques dans les mesures de conductivité [13] et de tension interfaciale. Pour des concentrations en tensioactifs comprises entre la *cac* et la saturation du polymère, un plateau est obtenu, indiquant une adsorption complète du SDS sur le polymère, ainsi qu'une forte adsorption des contre-ions par les agrégats de SDS/PEO. Müller *et al.* ont proposé que l'addition de sel provoque une contraction des chaînes qui s'enchevêtrent (au-delà de la concentration de recouvrement) et se séparent en microstructures indépendantes les unes des autres, semblables aux cages gonflées qui ont été évoquées précédemment (I.2.2) [26].

1.2.4 Effet de la force ionique du milieu

Les tensioactifs utilisés étant généralement chargés, les propriétés des mélanges sont sensibles à la force ionique. Chari *et al.* [26] ont étudié les interactions du mélange PEO-SDS en présence de chlorure de sodium à une concentration croissante. L'ajout de sel provoque une compression des 'cages gonflées' de polymères par les tensioactifs, jusqu'à l'état le plus extrême du polymère effondré. L'ajout de sel prouve que le gonflement des chaînes de polymères par les tensioactifs est dû à des répulsions électrostatiques entre les micelles adsorbées sur le squelette polymère. La présence de sel écrante les interactions électrostatiques entre les micelles adsorbées sur le polymère.

1.2.5 Effet des paramètres moléculaires

Le gain d'énergie libre par adsorption des tensioactifs sur un polymère est le moteur de la formation de complexes mixtes micelles-polymère [24], [28]. En pratique, l'énergie libre est la résultante de multiples interactions locales qui dépendent de la physico-chimie des polymères et des tensioactifs, d'où une certaine variabilité en fonction de nombreux

paramètres comme la taille de la tête polaire des tensioactifs [31], [39], la longueur des groupes alkyl hydrophobes [11], [35], [39] et la température [32], [37].

Un autre paramètre concerne l'architecture du squelette polymère. Dans les polymères en brosse, les capacités d'adsorption du tensioactif SDS sont diminuées par rapport à celles d'un polymère linéaire. L'évolution de l'adsorption en fonction de la densité de greffage a été réalisée par Varga *et al.* [20]. Plus la densité de greffage des chaînes latérales est élevée, moins l'adsorption est conséquente, ce qui peut être attribué au coût entropique lié aux déformations des chaînes latérales de la brosse.

Il résulte de cette grande variabilité de propriétés qu'il est difficile de disposer d'un cadre prédictif pour les mécanismes d'adsorption entre macromolécules neutres et les tensioactifs. Il est cependant possible de dégager des lignes directrices. Les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl de tensioactif et le polymère semblent jouer un rôle important notamment pour certains polymères hydrophobes peu solubles dans l'eau ou comportant des séquences à caractère hydrophobe. Dans le cas des polymères hydrophiles comme le PEO, le fait que la plupart des tensioactifs neutres n'aient pas d'interactions reconnues suggère que les interactions ion-dipôle jouent un rôle [11]. Une exception notable concerne les couples polymère neutre-tensioactifs neutres qui peuvent développer des liaisons H à l'origine de l'adsorption. Dans le cas où le tensioactif est neutre, alors des liaisons hydrogène sont créées entre le tensioactif (qui apporte l'oxygène) et le microgel (qui apporte généralement l'hydrogène) [40]–[42]. Ce mécanisme a été mis en évidence dans des mélanges de PNIPAm et de tensioactif neutre (Triton X). Nous allons voir dans la suite que la nature des interactions en jeu détermine l'organisation à l'échelle moléculaire des tensioactifs avec les chaînes polymères.

1.2.6 Organisation des macromolécules et des tensio-actifs à l'échelle moléculaire

Lorsque les tensioactifs et polymères interagissent, le détail de la conformation des chaînes polymères par rapport aux micelles qu'elles portent n'est pas connu dans le cas général et semble dépendant des systèmes en jeu (nature hydrophobe ou hydrophile du polymère, tensioactif neutre ou chargé).

Une étude par simulation réalisée par R. D. Groot apporte des éclairages sur les arrangements et conformations possibles en faisant varier les paramètres de Flory-Huggins entre le polymère et la tête ou la queue du tensioactif [39]. Les interactions sont schématisées sur la Figure I-9-a) où sont représentés les paramètres de Flory-Huggins entre le polymère et la tête hydrophile du tensioactif en ordonnée, et avec la queue hydrophobe en abscisse. Les interactions sont favorables lorsque le paramètre de Flory-Huggins est négatif.

Le modèle de collier est favorisé quand les interactions polymère - tête polaire du tensioactif sont les plus favorables. Dans ce cas, les macromolécules enrobent les micelles comme sur la Figure I-6-b), et le polymère contribue à diminuer l'énergie interfaciale effective entre le cœur apolaire des micelles et le solvant hydrophile. Cette conformation est observée dans le cas des mélanges SDS - PEO où les têtes polaires de tensioactifs interagissent avec le squelette comme nous l'avons vu dans le modèle proposé par Cabane [22]. Le processus est généralement coopératif, ce qui signifie que l'adsorption des molécules de tensio-actifs n'est pas indépendante l'une de l'autre : un site occupé tend à favoriser l'adsorption d'une molécule sur un site voisin [24]. L'adsorption coopérative est illustrée sur la Figure I-9-b) dans le cas où les polymères et tensioactifs sont de charges opposées. L'adsorption coopérative a aussi lieu pour les autres types de couples polymère-tensioactif. Dans certains cas, il a été proposé que les micelles pénètrent l'intérieur des micelles et créent des structures ouvertes, comme dessiné sur la Figure I-9-c) [14].

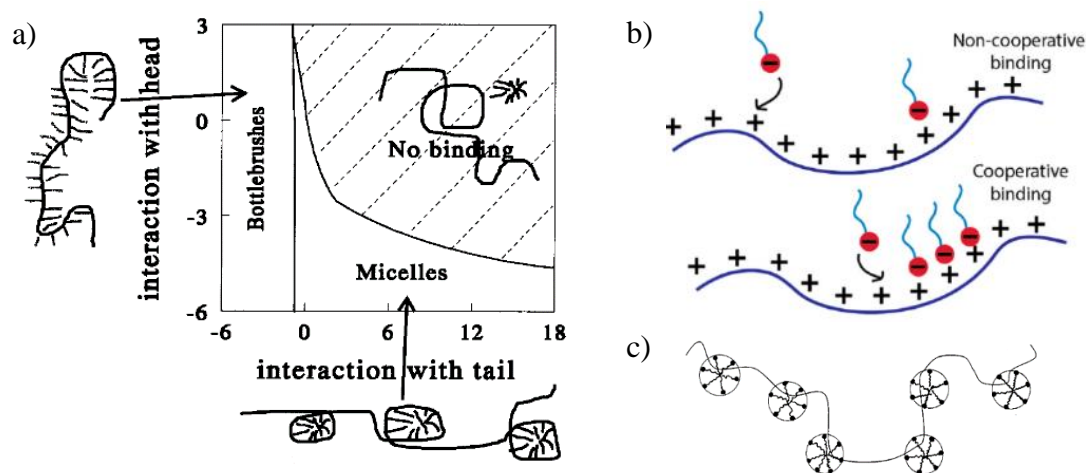


Figure I-9 - a) Diagramme d'interaction d'un système polymère-tensioactif pour lequel les affinités entre le polymère et la partie hydrophobe et/ou hydrophile du tensioactif sont favorisées, extrait de [39]. b) Mécanisme d'interaction coopératif ou non-coopératif, extrait de [43]. c) Schéma des interactions polymère - micelles de tensioactifs, extrait de [14].

Dans le cas contraire où les interactions entre les queues hydrophobes des tensioactifs et les chaînes macromoléculaires sont favorisées, une organisation de polymère en brosse est attendue (Figure I-9-a)). L'adsorption des tensioactifs sur le polymère est alors réalisée par les unimères de tensioactifs [39]. Il a été prédit théoriquement que dans le cas de cette dernière organisation, la longueur de persistance des macromolécules augmente [44].

1.2.7 Conséquence sur les propriétés rhéologiques

Plusieurs groupes ont étudié l'évolution de la viscosité d'un polymère en présence d'une concentration croissante en tensioactifs [14], [26], [32], [45]. La viscosité des mélanges de PEO avec les tensioactifs dodécyl sulfate de sodium et chlorure de cetyltriméthylammonium présentent des comportements similaires [26], [32], comme représenté sur la Figure I-10. Lorsque la concentration en tensioactifs augmente, la viscosité croît car la présence des micelles adsorbées sur le polymère augmente la force des répulsions électrostatiques et provoque l'expansion des chaînes. Une fois le polymère saturé par les tensioactifs, la viscosité atteint sa valeur maximale. Lorsque la concentration de saturation est dépassée, la viscosité diminue car les tensioactifs libres ajoutés apportent également des contre-ions qui écrantent les interactions répulsives au sein des micelles de tensioactifs liées au polymère. L'augmentation finale de viscosité provient d'un changement de forme des micelles qui étaient sphériques initialement et deviennent cylindriques. Cette dernière évolution est d'ailleurs retrouvée lors de l'étude des tensioactifs seuls [46].

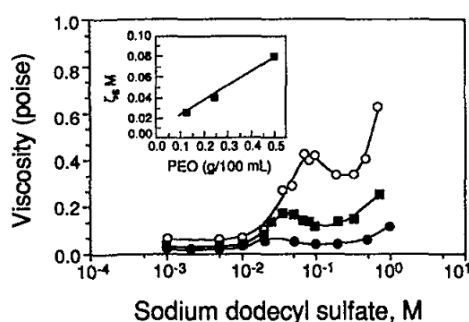


Figure I-10 - Evolution de la viscosité de mélanges de PEO et SDS. Trois concentrations en PEO sont étudiées : 0,1 % (●), 0,25 % (■) et 0,5 % (○). Extrait de [26].

I.2.8 Solubilisation des polymères en mauvais solvant

De façon intéressante, l'ajout de tensioactifs permet également de modifier les conditions de solubilité des polymères thermosensibles comme le PNIPAm [37] et les dérivés de la cellulose [35]. Le PNIPAm présente une température au-dessus de laquelle le polymère est effondré, appelée *LCST* pour 'Low Critical Solution Temperature', évaluée à 33 °C. La conformation des chaînes polymères est affectée par l'ajout d'un tensioactif, comme dans l'étude de Lee et Cabane [37]. A basse température, le PNIPAm est usuellement sous forme précipitée, mais la présence de SDS permet sa solubilisation sous forme de collier, comme expliqué dans le paragraphe I.2.2.

Dans le cas d'un polymère dérivé de la cellulose, l'éthyl(hydroxyethyl) de cellulose (EHEC), en présence de sel, l'évolution de la *LCST* en présence d'un tensioactif cationique, un alkyl bétainate (TeBo), est non monotone (Figure I-11). Lorsque la concentration en tensioactif est augmentée, la *LCST* qui vaut initialement 34 °C décroît initialement jusqu'à atteindre un minimum, puis ré-augmente de manière monotone ; elle est quasiment doublée pour une quantité de 1,5 % en tensioactif.

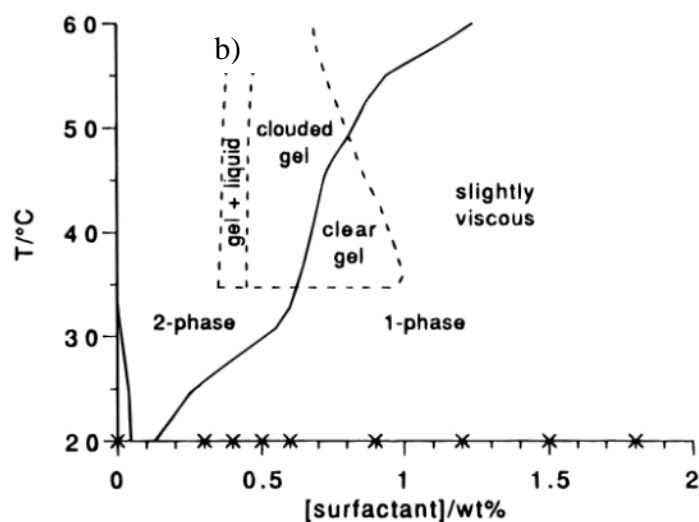


Figure I-11 - Diagramme de phase de mélanges d'EHEC (1,5 wt%) et de TeBo pour une concentration de 0,25 wt% en sel et une concentration variable en tensioactif. La ligne correspond à l'évolution de la *LCST*. Extrait de [35]

I.3 Interactions entre polymères et tensioactifs de charges opposées

Les couples de polymères et tensioactifs de charges opposées sont des systèmes très étudiés dans la littérature, qui ont fait l'étude de revues [9], [43], [47]. La majorité des études porte sur des couples de type polymères anioniques - tensioactifs cationiques, mais la situation inverse des polymères cationiques et tensioactifs anioniques est également rencontrée et les interactions sont analogues [48].

Dans ces couples de charges opposées, les polymères les plus fréquemment étudiés sont le hyaluronate de sodium (NaHy) [49]–[51], les acides polyacrylique [52]–[54] et méthacrylique [55], [56] ainsi que les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique et d'éthyle acrylate ou méthacrylate [57], [58]. Du côté des tensioactifs, ce sont principalement des bromure ou chlorure d'alkyltriméthylammonium qui ont été étudiés [49]–[53], [55]–[58]. Parmi eux, le chlorure ou bromure dodécyltriméthylammonium (DTAC ou DTAB), et le chlorure ou bromure de cetyltriméthylammonium (CTAC ou CTAB) sont les plus régulièrement cités.

I.3.1 Diagramme de phase

Il y a plus de 40 ans, il a été montré que les mélanges de polyélectrolyte et de tensio-actifs de charges opposées présentent un comportement très complexe menant à des diagrammes de phase très riches. Dans leur travail de pionniers, Goddard et Hannan [59] ont utilisé des mélanges d'un polymère cellulosique cationique et de dodécylsulfate de sodium chargé négativement. Ils ont observé la formation d'un précipité, qui se redissout lorsque le tensioactif est ajouté en excès.

Ce scénario est général et a été vérifié dans une grande variété de systèmes, comme par exemple pour des mélanges de carboxyméthylcellulose de sodium avec le CTAB ou DTAB [60], [61]. Une étude systématique pour des mélanges d'hyaluronate de sodium (NaHy) et de divers tensioactifs cationiques a permis d'établir des diagrammes de phase quantitatifs et d'étudier l'effet de différents paramètres moléculaires [32]–[34], tel que présenté sur la Figure I-12. Ce diagramme de phase révèle la présence d'une phase unique (au-dessus de la courbe) ou de deux phases (en-dessous de la courbe) en fonction des concentrations en sel et en tensioactif.

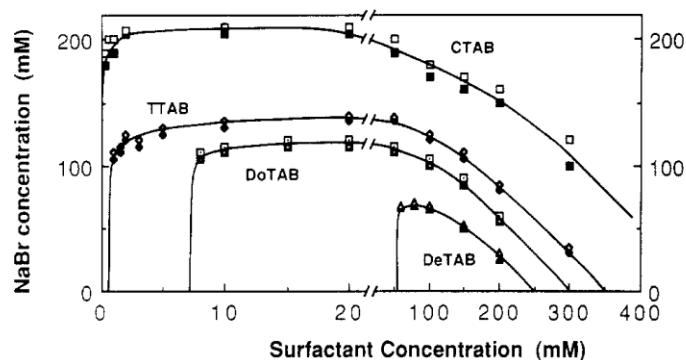


Figure I-12 - Etat des solutions composées de 1.0 mN de NaHy et de concentrations variables en sel et tensioactif. Les symboles ouverts réfèrent à des solutions homogènes, tandis que les symboles pleins témoignent de la présence de précipités. Extrait de [49].

1.3.2 Mécanismes physiques

Il est communément démontré qu'à faible concentration en tensioactif, les premiers stades de l'association sont contrôlés par les effets électrostatiques [49], [52], [55], [57]–[59], [62]. Les charges opposées du polymère et des tensioactifs s'attirent. Cette association est initiée à partir de la *cac* qui est très faible compte tenu de la force des interactions électrostatiques. De par ce type d'interaction entre la tête du tensioactif et la charge ionique portée par le polymère, le processus est généralement considéré comme étant de type tête du tensioactif-charge du polymère et coopératif [52], [55], [57], [63]–[67] c'est-à-dire que l'adsorption d'un tensioactif favorise l'adsorption d'autres tensioactifs sur les sites voisins (Figure I-9-b)). En utilisant des méthodes de titration microcalorimétrique [53], [58], il a été montré que ce processus est endothermique et correspond à un gain d'entropie lors de la libération des contre-ions.

L'adsorption de tensioactif change les propriétés du polymère comme les constantes diélectriques locales ou l'hydrophobie. Ceci peut induire des déplacements des équilibres acido-basique dans le cas des polyacides ou polybase et donc des variations de pH [67]. L'adsorption des tensioactifs participe à la neutralisation des charges portées par le polymère, ce qui diminue l'hydrophilie du polymère et par conséquent, induit la précipitation.

Lorsqu'un excès de tensioactif est ajouté, la redissolution du précipité se produit et deux mécanismes ont été proposés :

1.3.2.a L'inversion de charge par « overcharging » [48], [59], [68]

L'adsorption du tensioactif par le polymère se poursuit par interaction enthalpique entre les parties hydrophobes du précipité et les tensioactifs en excès. La charge nette portée par le polymère devient négative (dans le cas d'un tensioactif anionique) et augmente en valeur absolue ce qui cause la redissolution du précipité (Figure I-13-a)).

1.3.2.b Formation de micelles libres en solution

Celles-ci diminuent l'activité des tensioactifs et augmentent la force ionique du milieu, ce qui conduit à l'écrantage des interactions entre charges et à la désorption de tensioactifs [49]–[51]. Ce phénomène est représenté sur la Figure I-13-b). Thalberg *et al.* ont montré que l'ajout d'un excès de sel joue le même rôle [49].

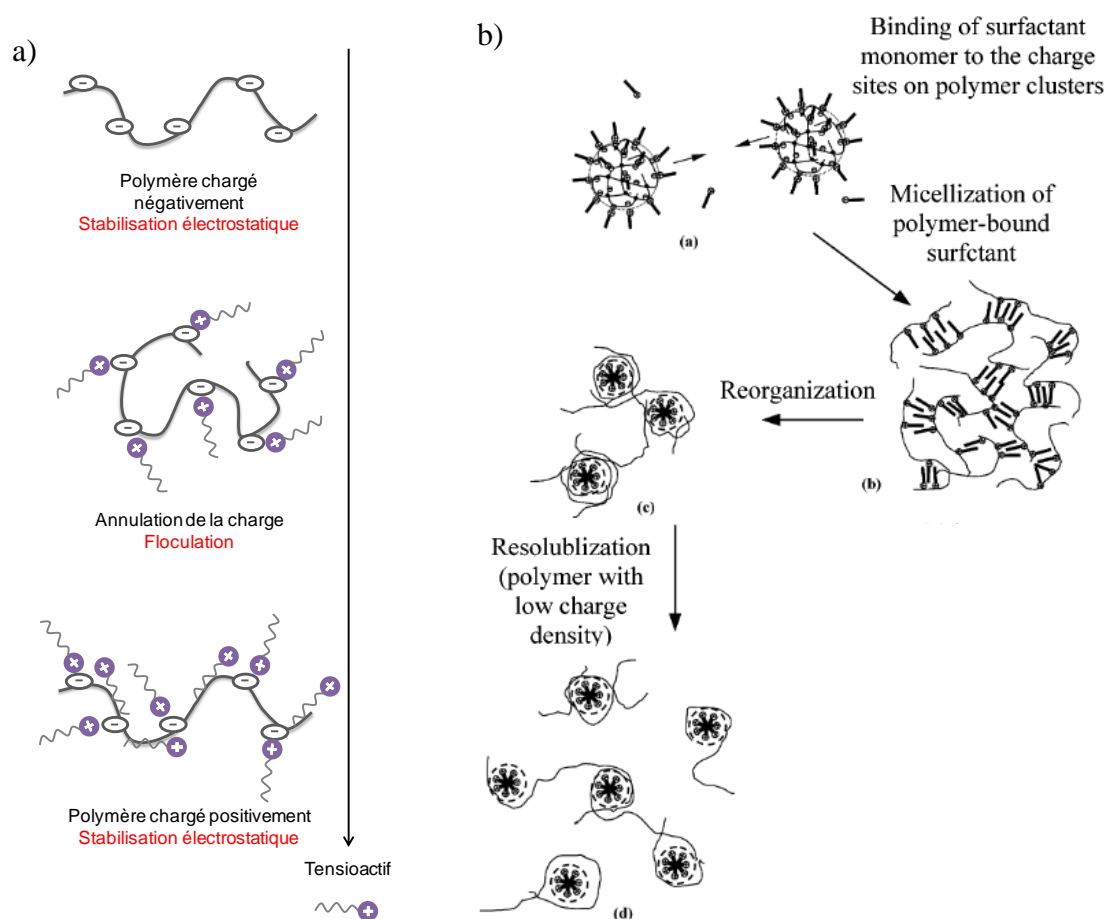


Figure I-13 - a) Schéma pour représenter les interactions entre un microgel anionique et un tensioactif cationique b) Schéma représentant la resolubilisation des polymères par apparition de micelles libres en solution, extrait de [58]

1.3.3 Influence des paramètres moléculaires

La précipitation et la redissolution des complexes polymère-tensioactif est le fruit des compétitions entre les interactions (i) électrostatiques entre les polymères et les tensioactifs de charges opposées et (ii) hydrophobes entre les parties hydrophobes du polymère et des tensioactifs. Ces phénomènes résultent de l'existence de compétitions entre les différents termes contribuant à l'énergie libre de mélange. Par conséquent, ils présentent une grande sensibilité aux paramètres moléculaires des composants du mélange tels que l'hydrophobie du polymère, sa conformation en bon ou mauvais solvant, la force ionique du milieu, l'architecture du tensioactif et le contre-ion associé.

Kwak et ses collaborateurs ont effectué une étude systématique dans le cas du sulfate de dextrane et du polystyrène sulfoné en variant systématiquement les tensioactifs utilisés, les contre ions, la force ionique du mélange [63], [69]–[71].

1.3.3.a Effets intrinsèques au polymère

Hydrophobie du polymère

Il s'agit d'un paramètre critique. Kwak *et al.* ont mis en évidence son influence en mélangeant un même tensioactif (le bromure de dodécyltriméthylammonium) à deux polyélectrolytes : le poly(styrène sulfonate) et le sulfate de dextrane. La constante d'association avec le poly(styrène sulfonate) qui est le plus hydrophobe est nettement supérieure à celle trouvée pour le sulfate de dextrane [63].

De nombreux travaux ont été consacrés à la question [57], [58], [72], [73], notamment en faisant varier la composition des comonomères. Il a été montré que l'augmentation du caractère hydrophobe du polymère favorise les interactions avec le tensioactif. Par exemple, Wang *et al.* [58] ont travaillé sur un copolymère linéaire d'acide méthacrylique (AMA) et d'acrylate d'éthyle (AE) qui est similaire au squelette des microgels que nous étudions. Ils ont fait varier la composition des deux monomères, l'AE étant plus hydrophobe que l'AMA. De Oliveira *et al.* [57] ont mis en évidence que lorsque l'hydrophobicité du polymère est augmentée, la *cac* et le nombre de molécules engagés dans les micelles mixtes diminuent.

La densité des charges

La densité des charges portées par le polymère joue également un rôle déterminant dans les interactions polymères - tensioactifs de charges opposées. Par simulation, T. Wallin et P. Linse ont modifié la densité des charges (également reliée à la longueur de persistance) et ont montré que si la longueur de persistance augmente (i.e. la densité de charge augmente), les interactions électrostatiques en jeu sont plus faibles [74]. A l'inverse, si la densité de charge augmente, la valeur de la *cac* diminue car les interactions électrostatiques sont favorisées [75].

Le cas des polymères polyélectrolytes en mauvais solvant dont le degré d'ionisation est dépendant du pH a été très étudié [55], [56], [67], [73], [76]–[79]. A bas degré d'ionisation, le polymère se trouve en mauvais solvant et présente une conformation effondrée, tandis qu'à un degré d'ionisation proche de 1, le polymère est rendu hydrophile grâce aux charges qu'il porte et se trouve en conformation étirée. En modifiant la densité des charges, c'est dans certains cas la conformation du polymère qui est changée et qui modifie l'accessibilité des charges.

Par exemple, Chu *et al.* [55] étudient un mélange d'acide polyméthacrylique en interaction avec plusieurs tensioactifs cationiques. A bas pH, l'acide méthacrylique dans l'eau est un polyélectrolyte en mauvais solvant. Celui-ci subit un changement de conformation effondrée à une conformation étirée au voisinage de $\text{pH} = 4$. A $\text{pH} = 8$, les macromolécules sont complètement étirées par les forces électrostatiques. L'addition d'un tensio-actif cationique qui s'adsorbe sur la chaîne diminue la charge électrique et provoque un changement de conformation vers la forme effondrée.

Lam *et al.* ont mis en relation la conformation du complexe polymère-tensioactif avec le pH de la solution [77]. Ils étudient un complexe de CTAB et de poly(4-vinyl benzoate), appelé pVB. La Figure I-14 présente la forme des complexes polymère-tensioactif en fonction du pH. A bas pH, le polymère est neutre et les complexes formés avec le tensioactif sont sous forme de collier (comme présenté dans le paragraphe I.2.2). A l'inverse, lorsque le polymère est sous forme polyélectrolyte, les complexes adoptent une conformation cylindrique.



Figure I-14 - Conformation des complexes tensioactif-polymère en fonction du pH de la solution. A bas pH, le polymère est neutre, tandis qu'à pH neutre, le polymère est sous forme polyélectrolyte. Extrait de [77]

Cui *et al.* présentent le cas particulier où les charges ne sont pas attachées chimiquement sur le polymère mais reliées par interaction supra-moléculaire [80]. Le polymère, hydroxypropyl guar (HPG) est intrinsèquement neutre et des charges sont attachées de manière réversible par condensation d'un acide borique sur le squelette. Dans ce cas, la présence du polymère facilite la micellisation du tensioactif, le DTAB. Cependant les interactions sont plus faibles que pour les systèmes classiques à cause de la réversibilité des charges sur le polymère qui présente un temps de vie très court et une faible densité de charge.

L'architecture du polymère

L'architecture linéaire ou branchée du polymère est au cœur d'une publication de Wang *et al.* [78]. Ils montrent qu'un polymère branché de poly(éthylène) imine (PEI) adsorbe la même quantité de tensioactif (ici SDS) à tout pH ; tandis que le polymère linéaire adsorbe une quantité de tensioactif inversement proportionnelle au pH. Ces résultats sont schématisés sur la Figure I-15. Plus le pH augmente, et moins le polymère comporte de charges qui vont créer des interactions électrostatiques. A l'inverse, le polymère branché s'associe au SDS par interaction hydrophobe et n'est donc pas influencé par la valeur du pH.

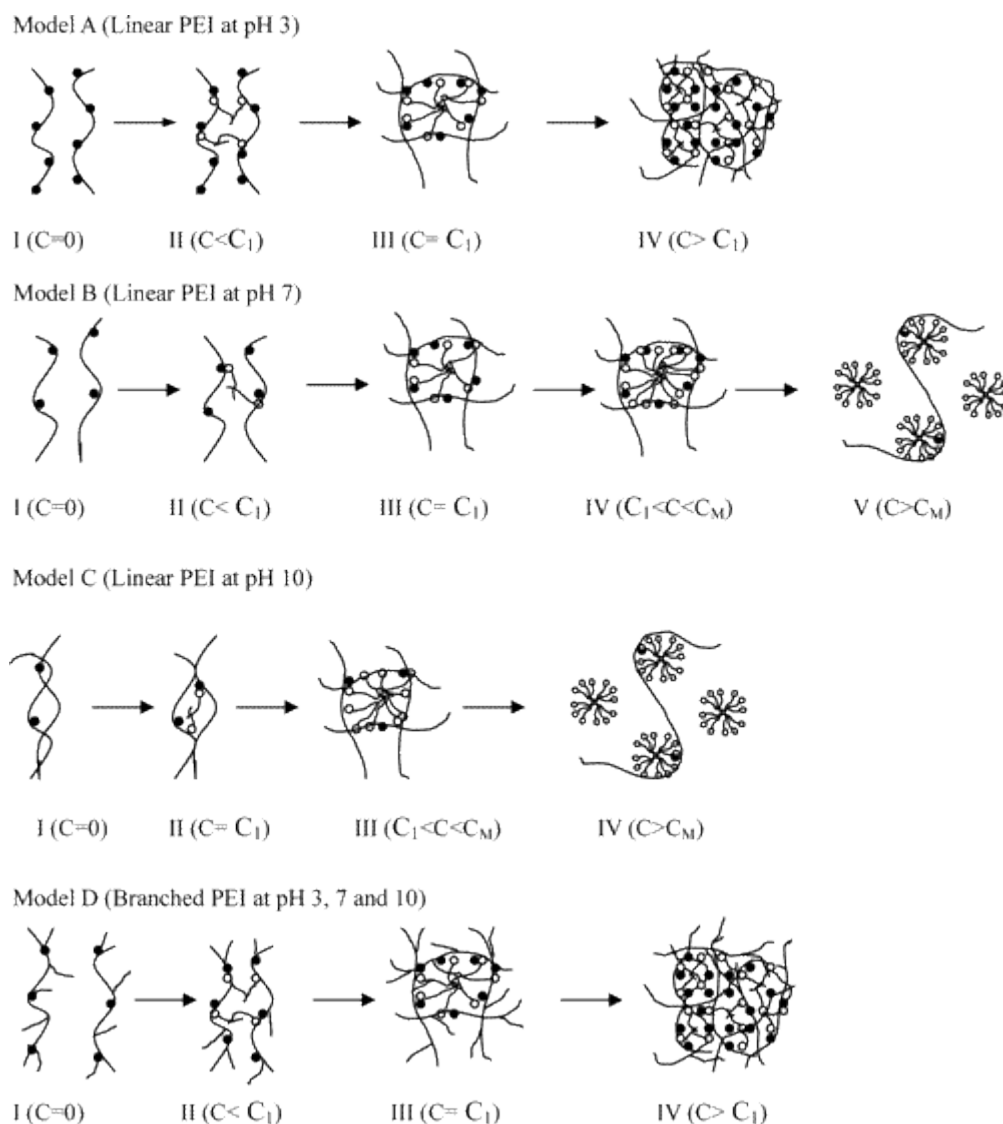


Figure I-15 - Schéma représentant l'adsorption des tensioactifs anioniques sur un polymère PEI à charge variable en fonction du pH et de son architecture linéaire (Modèle A,B, C) ou branché (Modèle D), extrait de [78].

1.3.3.b Influence du tensioactif

Longueur de la chaîne carbonée

Un paramètre très fréquemment étudié est la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif [49], [51], [52], [55], [62], [70], [76], [81], [82]. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée provoque une diminution de la cac [76], [83]. Les simulations de Wallin *et al.* montrent que le rapport cmc/cac diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente car cela provoque la diminution des interactions électrostatiques [83]. En effet, Kwak *et al.* ont estimé l'énergie d'association de l'ordre de $1,3 k_B T$ par motif $-CH_2$ [70]. Il est intéressant

de remarquer que cette valeur est comparable à celle existant dans la formation des micelles de tensioactif [84] ou de polymères associatifs téléchéliques [85].

Valence du contre-ion du tensioactif

L'influence de la valence des contre-ions du tensioactif a été étudiée par Hayakawa et Kwak [69]. En présence de contre-ions polyvalents, les isothermes d'adsorption sont décalées vers des concentrations plus élevées en tensioactifs, suggérant qu'il y a une compétition dans l'adsorption entre les contre-ions du tensioactif et ceux initialement portés par le polymère.

Encombrement de la tête polaire

L'encombrement de la tête polaire a été étudié par Bakshi *et al.* [54] et Liu *et al.* [86] qui sont arrivés à la même conclusion : une tête polaire volumineuse ou peu accessible diminue les interactions électrostatiques. En effet, des groupes volumineux comme un groupe aromatique peuvent cacher de manière stérique la charge du tensioactif.

Contre-ion du tensioactif

Le contre-ion du tensioactif tend également à favoriser ou défavoriser l'adsorption [53], [72], [87], [88]. Anghel *et al.* ont montré que l'adsorption des tensioactifs sur un polymère polyacrylique est favorisée dans l'ordre de la série de Hofmeister : $\text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$, tandis que Dos Santos *et al.* ont mis en évidence une adsorption préférentielle du tensioactif possédant le contre-ion Br^- par rapport au contre-ion Ac^- , ce qui améliore notamment la re-dissolution du précipité.

Mélanges de tensioactifs

Dans le cas d'un mélange de tensioactifs, il a été montré que l'adsorption est compétitive [86].

1.3.3.c Force ionique du milieu

La force ionique du milieu perturbe fortement les interactions entre polymères et tensioactifs. L'ajout de sels a été très étudié [58], [63], [79], [84], [89]–[92]. L'augmentation de la force ionique par l'ajout d'un électrolyte diminue les interactions polymère-tensioactif. A l'image de la *cmc* qui diminue en présence de sel, la *cac* diminue également lorsque la concentration en sel augmente. Ceci est dû (i) à l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les polymères et tensioactifs de charges opposés et (ii) à la stabilisation des agrégats de tensioactifs, ce qui diminue l'adsorption du tensioactif sur le polymère [63], [90]. A l'inverse, Konop et Colby ont reporté une augmentation de la *cac* lorsque la concentration en sel augmente [84]. Ceci est expliqué par la diminution du gain d'entropie due au relargage des contre-ions du polyélectrolyte.

1.3.4 Géométrie des structures formées

Les complexes polymères-tensioactifs formés peuvent s'organiser en de nombreuses géométries. Souvent, les structures formées sont des micelles mixtes de polymères et de tensioactifs qui englobent un seul polymère par micelle et dont le nombre d'agrégations varie en fonction des paramètres moléculaires des deux composants [55].

J.-F. Berret étudie un copolymère chargé négativement en interaction avec un tensioactif cationique et observe la formation de complexes colloïdaux [48]. Comme le copolymère comporte un bloc neutre et un bloc anionique, pour certains ratios des charges il est possible de former une structure cœur-écorce qui contient le bloc chargé et les micelles de tensioactifs au cœur et le bloc neutre à la périphérie.

I.4 Effet des modifications hydrophobes sur le polymère en interaction avec les tensioactifs

L'ajout de groupes pendants hydrophobes sur les chaînes polymères a été réalisé dans le but de créer des points de réticulation physiques formés par l'association de ces groupes hydrophobes. Ces polymères sont appelés polymères associatifs et font l'objet de nombreuses études, sous forme de polymère linéaire [93]–[102], de gel ou de microgel [103]–[106]. Des

applications ont été développées pour le domaine biomédical, comme l'encapsulation et le transport de principes actifs par les complexes tensioactifs-groupes hydrophobes [107], [108]. Une étude de microgels comportant des modifications hydrophobes a été réalisée en interaction avec des tensioactifs, ou bien en changeant le pH ; et sera présentée dans le Chapitre IV.

1.4.1 Mécanisme d'association

Un mécanisme d'association entre les groupes associatifs hydrophobes et les tensioactifs a été proposé dans de nombreux papiers [94], [97], [98], [101], [102], [106], [109]. Un schéma a été proposé par Seng *et al.* [94] pour des polymères polyélectrolytes en interaction avec un tensioactif anionique, le SDS (Figure I-16). Le même mécanisme est à l'œuvre dans des polymères associatifs neutres en interaction avec d'autres tensioactifs ioniques. Lorsque les chaînes polymères sont expansées, les tensioactifs ajoutés en faible quantité interagissent avec les groupes hydrophobes et forment des complexes hydrophobe-tensioactif. Ces complexes peuvent incorporer plusieurs groupes hydrophobes et ainsi créer des points de réticulation physique. Un réseau polymère est alors formé (Figure I-16-a)). A la concentration C_1 en tensioactifs, un nombre maximum de complexes tensioactifs-groupes hydrophobes est formé (Figure I-16-b)). Lorsque la concentration dépasse C_1 , alors les tensioactifs sont en excès et commencent à solubiliser individuellement chaque groupe hydrophobe : le réseau physique est détruit au fur et à mesure de l'ajout en tensioactifs. De plus, si le polymère est un polyélectrolyte, alors les contre-ions apportés par les tensioactifs écrantent les charges présentes sur le polymère et réduisent l'expansion des chaînes (Figure I-16-c)). L'utilisation d'agents fluorescents permet de suivre le nombre moyen de groupes hydrophobes présent au sein de chaque complexe avec les tensioactifs [98].

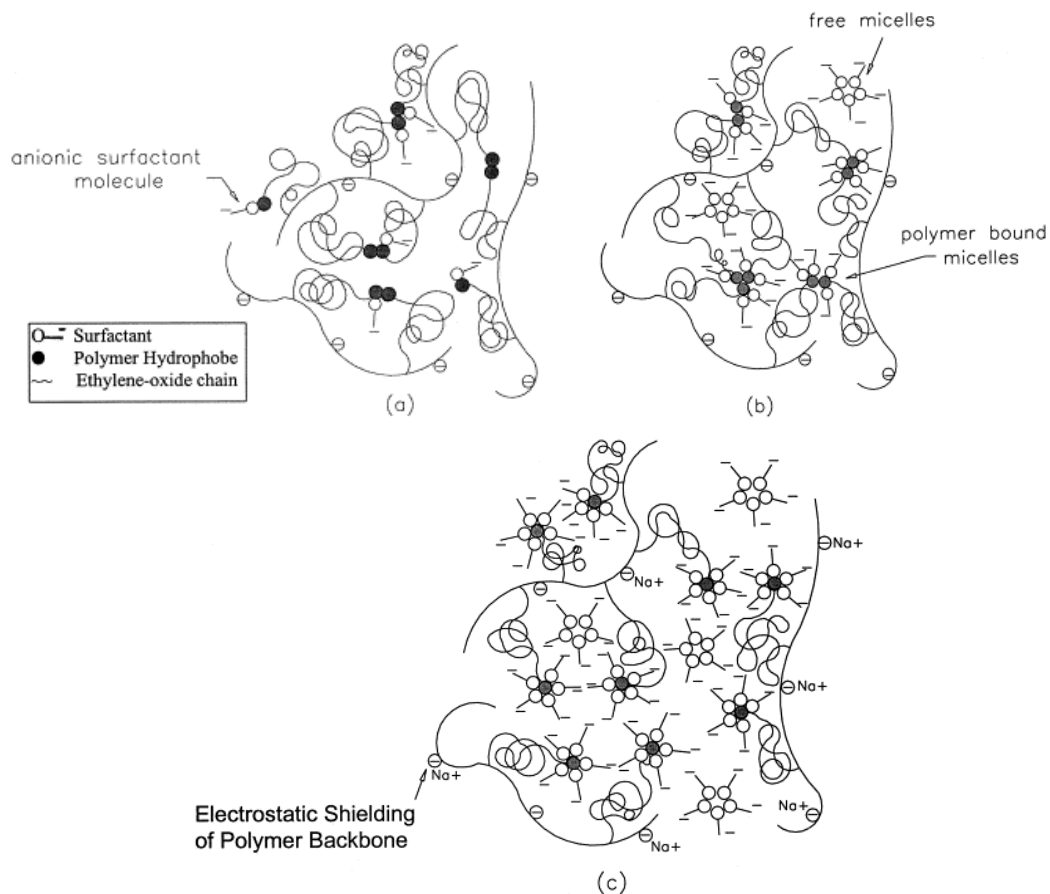


Figure I-16 - Schéma représentant les interactions entre un polymère polyélectrolyte associatif et des tensioactifs anioniques pour une concentration en tensioactifs a) $C < C_1$, b) $C = C_1$ et c) $C > C_1$. Les parties circulaires représentent les groupes hydrophobes associatifs (•) et la queue hydrophobe des tensioactifs (○). Extrait de [94].

Dans le cas des polymères neutres, un second mécanisme a été proposé par Seng *et al.* [94] lorsque $C > C_1$, représenté sur la Figure I-17. L'ajout de tensioactifs supplémentaires permet la formation de vésicules ou de bicouche de tensioactifs dont la taille est supérieure à celle des complexes tensioactifs-groupes hydrophobes (Figure I-17-b)). Ainsi, les points de réticulation incorporent un nombre plus élevé de chaînes polymères et augmentent les énergies des liaisons physiques.

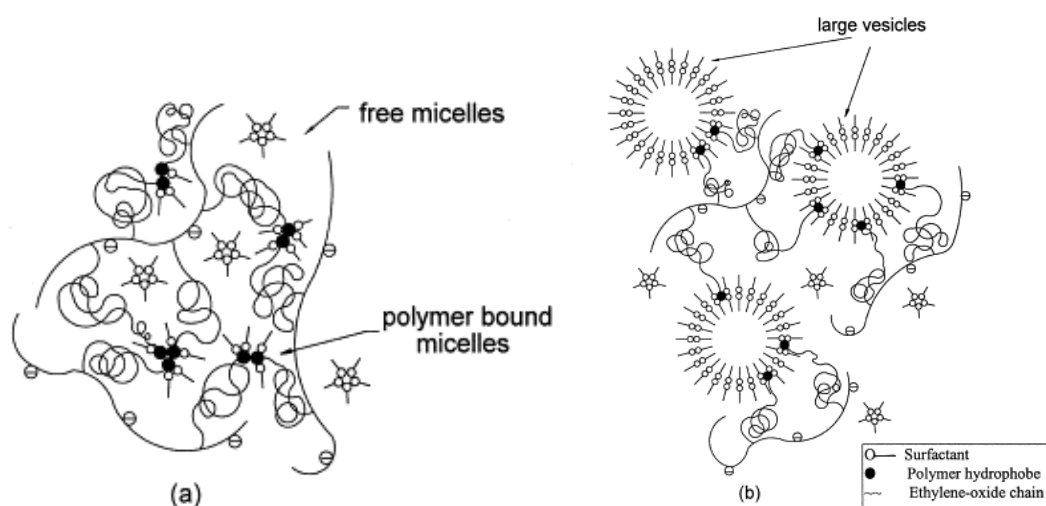


Figure I-17 - Représentation schématique des interactions entre un tensioactif neutre et un polymère polyélectrolyte associatif pour a) $C < C_1$ et b) $C > C_1$. Extrait de [94].

Des expériences sur des gels polymères ont démontré que la formation des complexes tensioactifs-groupes hydrophobes débute par la périphérie du gel [107].

1.4.2 Conséquences sur la viscosité

La création du réseau physique entraîne des changements importants de viscosité des solutions. Un schéma des interactions superposé à l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration de tensioactifs qui a été proposé par Talwar *et al.* [97] est représenté sur la Figure I-18. En l'absence de tensioactifs, les groupes hydrophobes s'associent de manière intra et intermoléculaire. La viscosité est alors constante jusqu'à une concentration particulière en tensioactifs (zone I). Lorsque les tensioactifs commencent à s'associer avec les groupes hydrophobes, des micelles mixtes sont créées et agissent comme des nœuds de réticulation physique entre les chaînes, générant une augmentation de la viscosité jusqu'à un optimum (zone II). Lorsque la concentration d'optimum est dépassée, les tensioactifs sont en excès par rapport au nombre de groupes hydrophobes disponibles et de sorte qu'il se forme des micelles autour d'un seul groupe hydrophobe, détruisant les liaisons physiques et provoquant une diminution de la viscosité (zone III). Dans la zone IV, chaque groupe hydrophobe est associé individuellement à une micelle de tensioactifs et la viscosité est alors constante. Les tensioactifs supplémentaires ajoutés forment des micelles libres en solution. Siu *et al.* [98] et Panmai *et al.* [99] identifient des variations similaires de la viscosité.

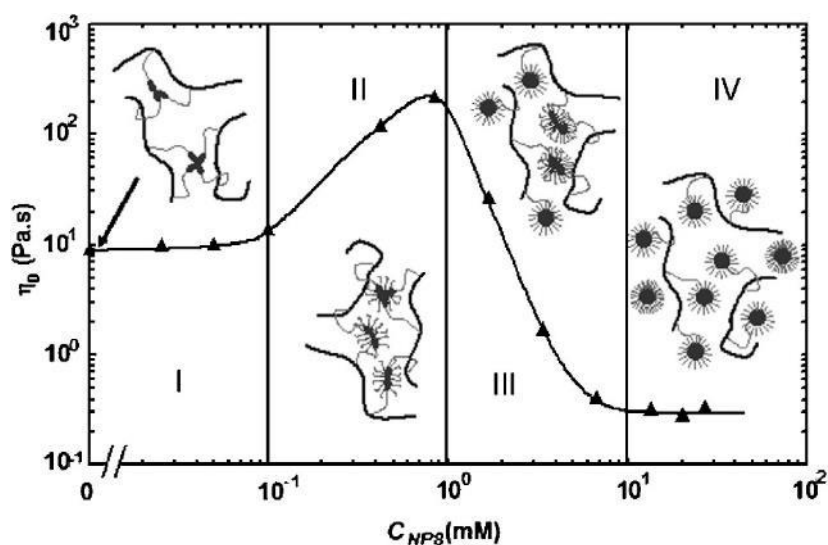


Figure I-18 - Evolution de la viscosité d'un polymère et d'un tensioactif neutre. Extrait de [97]

1.4.3 Effet des paramètres moléculaires

1.4.3.a Ajout de sel

Plusieurs groupes ont choisi d'ajouter du sel afin de changer la conformation des micelles de sphérique à cylindrique [93], [99], [104]. Cela provoque une augmentation de la viscosité dans la zone IV décrite par la Figure I-18. Panmai *et al.* [99] ont également provoqué cette transition en présence d'hexanol pour un système polymère-tensioactif neutre.

1.4.3.b Evolution de la taille du groupe hydrophobe

L'observation générale est l'augmentation de l'interaction avec les tensioactifs lorsque la longueur du groupe hydrophobe associatif est augmentée [104], [105].

De nombreux autres paramètres moléculaires ont été étudiés comme la nature plus ou moins hydrophile de la tête hydrophile du tensioactif [105], la nature du contre-ion du tensioactif [105], et la présence de charges au sein du groupe associatif [99], [110].

I.5 Interactions entre tensioactifs et systèmes polymères réticulés neutres

S'il existe une très vaste bibliographie concernant les interactions entre polymères et tensioactifs, il en est autrement pour les interactions entre systèmes polymères réticulés et tensioactifs, pour lesquelles la littérature est moins riche. La nature des interactions reste fondamentalement la même que pour les polymères et résultera principalement d'une compétition entre interactions électrostatiques et interactions hydrophobes. Cependant, la réticulation des polymères sous forme de gels ou de microgels apporte des effets nouveaux qui concernent par exemple la distance entre points de réticulation, l'évolution du rayon du microgel, et la possibilité de former des associations entre microgels. Les deux prochaines sections s'attacheront à détailler les interactions en jeu et leurs conséquences sur le volume des systèmes réticulés, l'impact sur la viscosité des suspensions, ainsi que l'effet de certains paramètres moléculaires.

Les systèmes polymères neutres réticulés les plus fréquemment étudiés utilisent le PVP [111] et le PNIPAm, qui est un polymère thermosensible comme nous l'avons vu (soluble pour $T < LCST$ et insoluble pour $T > LCST$) [112]–[116]. Ils ont principalement été étudiés en interaction avec des tensioactifs anioniques comme le SDS [111]–[120] ou bien des sulfates d'alkyl [117]; des tensioactifs cationiques tels que le chlorure de dodécylpyridinium [114], [117]. Comme précédemment, les couples systèmes polymères et tensioactifs neutres ont fait l'objet de peu d'études [113], [114].

Il est à noter que très souvent les microgels et gels de type PNIPAm décrits sont considérés comme neutres par les auteurs, même s'ils contiennent une faible quantité d'initiateur ionique. Or des études récentes ont en effet montré que l'ajout de charges, même en faibles quantités, impacte fortement les interactions entre polymères et tensioactifs [121].

1.5.1 Gonflement de réseaux réticulés neutres par des tensioactifs

Une des manifestations les plus spectaculaires de l'existence d'association entre un gel neutre et des tensioactifs est la possibilité de gonfler le gel à partir de l'état effondré et de moduler son gonflement par l'utilisation de tensioactifs possédant différentes affinités pour le réseau polymère [117]. De nouveau la plupart des études ont utilisé des tensioactifs chargés. A partir

de la *cac*, les interactions hydrophobes entre la queue du tensioactif et les domaines hydrophobes du squelette polymère provoquent le gonflement du réseau qui peut être un gel ou un microgel [40], [119]–[125] et l'adsorption du tensioactif se fait par un mécanisme coopératif [120]. Gao *et al.* expliquent aussi qu'un microgel décoré par les tensioactifs peut être vu comme un microgel polyélectrolyte [121]. Lorsque le réseau est saturé par les tensioactifs, des micelles libres se forment en solution.

Ce concept a été largement appliqué au cas de réseaux de PNIPAm [114], [126], et N-Diethylacrylamide [127]. Ainsi le PNIPAm présente une température au-dessus de laquelle le polymère est effondré, appelée *LCST* pour *Lower Critical Solubility Temperature*, évaluée à 33 °C. La Figure I-11-a) présente l'évolution de la *LCST* en fonction de la concentration en tensioactifs : elle augmente avec la concentration en SDS [114]. Cet effet est observé pour les tensioactifs SDS et le chlorure de dodécyltriméthylammonium (cationique), tandis que l'ajout d'un tensioactif neutre, qui ne s'adsorbe pas sur le réseau polymère, l'éther de dodécyl nanaoxyéthylène ne modifie pas la *LCST*.

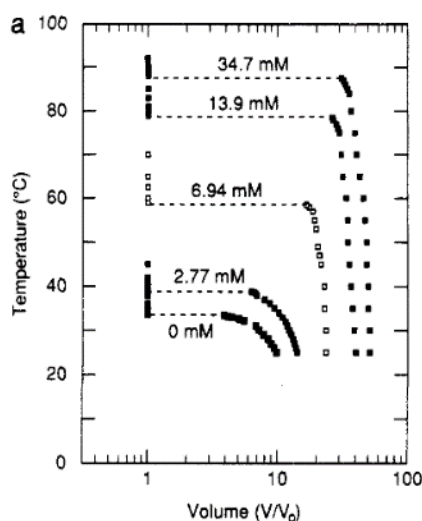


Figure I-19 - Evolution du gonflement volumique du gel de PNIPAm pour des concentrations croissantes en SDS en fonction de la température. Le gonflement a lieu pour la température correspondant au plateau de température représenté en pointillés. Extrait de [114].

Il est à noter que le gonflement du réseau peut ne pas être homogène. Ainsi dans le cas des gels de PNIPAm interagissant avec des tensioactifs anioniques, Kokufuta *et al.* ont montré que le gonflement débute à la périphérie du gel et qu'à l'état final, le gel présente un gradient

d'adsorption des tensioactifs. La périphérie contient plus de tensioactifs adsorbés que le centre du gel [115], [116], comme représenté sur la Figure I-20.

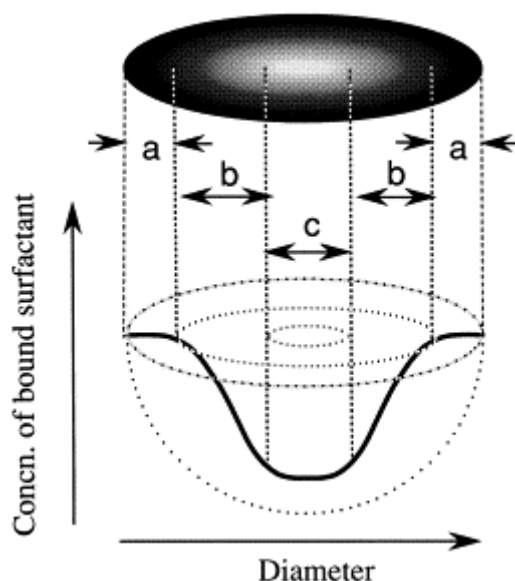


Figure I-20 - Représentation schématique d'un gel sphérique présentant un gradient d'adsorption des tensioactifs. Extrait de [115].

1.5.2 Effet du confinement : les microgels

De nombreux travaux se sont intéressés au cas des microgels avec l'objectif de formuler des suspensions à viscosité variables [40], [42], [119], [120]. Des études assez récentes [40]–[42] montrent que la géométrie des microgels peut induire une structuration particulière à l'intérieur et à l'extérieur des microréseaux. Ces études concernent des mélanges de tensioactifs non ioniques capables de s'adsorber sur le PNIPAm ou l'acide acrylique à cause de liaisons H. Ce concept a été vérifié par une augmentation de pH, qui favorise la déprotonation du microgel et la destruction des interactions [41], [42]. Selon Bradley *et al.* [41], des micelles sont formées à l'intérieur du microgel et chaque micelle comporte plusieurs sites d'adsorption sur le polymère. De plus, ces micelles comportent un nombre d'agrégation inférieur à celui d'une micelle classique. A l'inverse, Barreiro-Iglesias *et al.* [42] montrent qu'à la saturation, les liaisons hydrogène sont créées pour un ratio stœchiométrique entre les tensioactif et le nombre de groupes carboxyliques du microgel.

Les modèles présentés pour les interactions et l'évolution de la viscosité des suspensions de microgels ne sont pas tous en accord. Les interactions débutent à partir de la *cac*. Selon

Barreiro-Iglesias *et al.*, l'ajout du tensioactif provoque le dégonflement du microgel car les micelles agissent comme un réticulant interne au microgel [42]. Le mécanisme simplifié est schématisé sur la Figure I-21-a). Des ponts de tensioactifs peuvent se créer entre microgels, ce qui provoque aussi une augmentation de la viscosité. Lorsque le tensioactif est en excès, ces ponts sont alors détruits car il est plus favorable pour les tensioactifs de créer des micelles libres et la viscosité de la suspension diminue [40]. Ce mécanisme est représenté sur la Figure I-21-b). Dans certains cas, les agrégats de microgels et tensioactifs sont stabilisés par un excès de tensioactifs et cela provoque de nouveau une augmentation de la viscosité [42].

A l'inverse, Bradley *et al.* [41] expliquent qu'à faible concentration en tensioactif, leur présence à l'intérieur du microgel augmente la pression osmotique et favorise le gonflement, ce qui mène à une augmentation de la viscosité. Ce phénomène est également observé dans le cas des gels [118]. Deux effets favorisent le dégonflement : (i) lorsque le microgel est saturé, des micelles libres formées à l'extérieur du microgel augmentent la pression osmotique du solvant [118], et (ii) les micelles sont adsorbées sur plusieurs sites du microgel et agissent comme un réticulant.

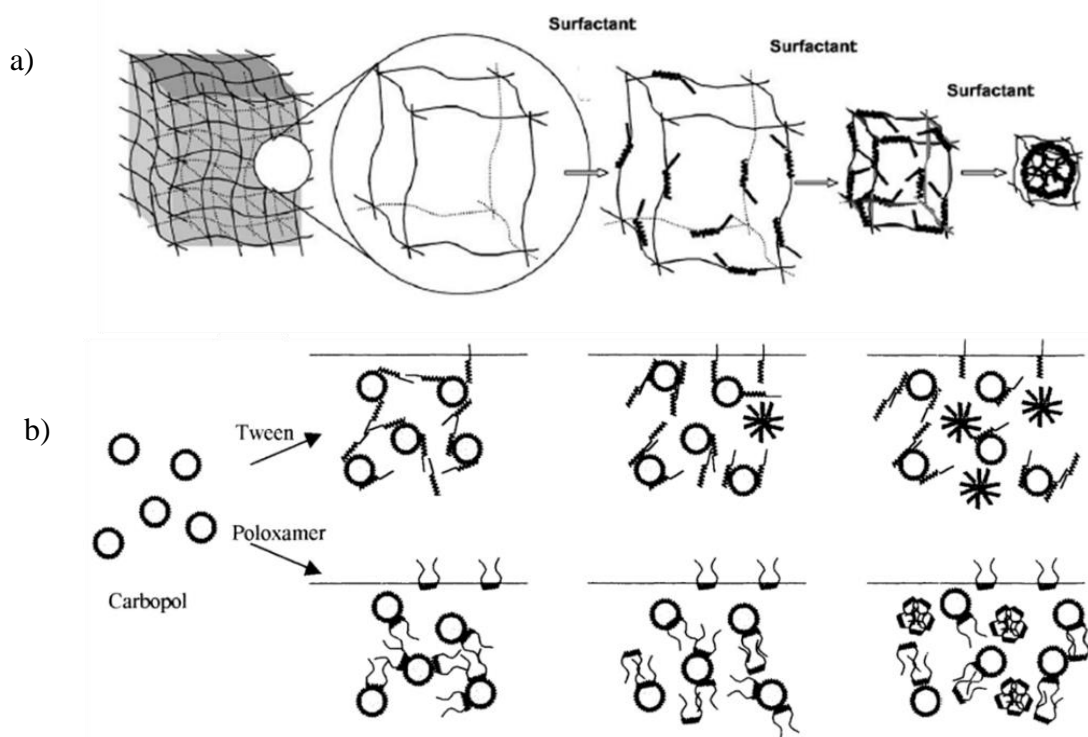


Figure I-21 - a) Schéma représentant le dégonflement d'un microgel neutre lorsqu'un tensioactif neutre est ajouté, extrait de [42]. b) Schéma représentant la création de ponts entre les microgels par les tensioactifs, extrait de [40].

1.5.3 Effet des paramètres moléculaires

Comme dans le cas des chaînes polymères non réticulées, de nombreux paramètres moléculaires ont été étudiés pour les systèmes réticulés tels que le caractère hydrophobe du polymère étudié [112], la longueur de la queue apolaire du tensioactif [117], la polarité des contre-ions [112], la température [37], [114] et les effets observés sont similaires. Nous allons ici nous focaliser sur les effets spécifiques apportés par la réticulation des réseaux polymères.

1.5.3.a Densité de réticulation du microgel

Dans le cas du microgel et des tensioactifs neutres, la densité de réticulation (i.e. la taille des pores du réseau) influence l'adsorption des tensioactifs. En effet, si le microgel est très réticulé et que la taille des pores est inférieure à celle des micelles de tensioactifs, alors celui-ci s'adsorbera uniquement sous forme de monomère. L'augmentation de la pression osmotique est par conséquent plus faible, et le gonflement moins important. Ce phénomène est observé par Bradley *et al.* qui comparent l'adsorption de deux tensioactifs neutres dont la longueur de la tête hydrophile varie [41]. Lorsque celle-ci est augmentée, alors les micelles de tensioactifs formées sont plus grosses, ce qui peut limiter leur adsorption dans les pores du microgel.

1.5.3.b Architecture du tensioactif

Longueur de chaîne hydrophobe du tensioactif

Dans le cas des mélanges de gels d'hydroxyéthyl de cellulose (HEC) et de tensioactifs anioniques alkyl sulfate, il est observé qu'une longueur de queue hydrophobe de 8 unités carbonées est nécessaire pour que les interactions soient favorables [117]. Par ailleurs, lorsque l'hydrophobicité du tensioactif augmente, la valeur de la *cac* diminue [112].

Effet du contre-ion pour les tensioactifs chargés

Lynch *et al.* [112] ont montré que dans le cas des gels, la concentration de saturation ainsi que le gonflement volumique apporté par les tensioactifs sont insensibles au contre-ion en présence.

1.5.3.c Force ionique du milieu

L'ajout de sel dans le milieu (ou augmentation de la force ionique) favorise les interactions entre microgels et tensioactifs et diminue la valeur de la *cac* [42], [120], [122]. Ce phénomène, déjà observé pour les polymères linéaires est retrouvé pour les microgels. Cependant, dans certains cas la valeur finale du gonflement du microgel diminue avec l'ajout de sel [122].

I.6 Interactions entre tensioactifs et systèmes polymères réticulés de charges opposées

A l'inverse de la littérature sur les interactions entre polymères et tensioactifs de charges opposées, les interactions entre gels et microgels et tensioactifs de charges opposées ont seulement fait l'objet d'une trentaine de publications à ce jour. L'étude des gels et tensioactifs de charges opposées a été initiée par Khokhlov *et al* au début des années 1990, puis reprise par plusieurs groupes [96], [128]–[130]. Les publications traitant des microgels sont principalement issues du travail de M. Bradley et B. Vincent.

Les systèmes réticulés sont principalement constitués d'acide poly(acrylique) [131], [132] et d'acide poly(méthacrylique) [133], [134], ainsi que de poly(N-isopropylacrylamide) modifiés par des acides poly(acryliques) [123], [135]–[138] qui sont chargés négativement lorsque le pH est élevé, et de poly(vinylpyridine) [139]–[141] qui est chargé positivement. Les tensioactifs étudiés sont majoritairement chargés positivement : le chlorure de cétalpyridinium (CPC) [123], [133], [134], [136] ou bromure de cétalpyridinium (CPB) [129], ou bien des chlorures d'alkylpyridinium [142]–[144]; le chlorure de benzalkonium (BkCl) [131], ainsi que le CTAB [138] et DTAB [145], [146] utilisés pour les systèmes non

réticulés. Pour les tensioactifs anioniques, le SDS [147] et le dodécylbenzènesulfonate de sodium [130], [140], [141] sont plébiscités.

I.6.1 Mécanisme d'interaction

A concentration fixée de gel polyélectrolyte, l'ajout d'un tensioactif de charge opposée provoque dans un premier temps des interactions électrostatiques (Figure I-22-a) : le contre-ion du polyélectrolyte est alors remplacé par la tête chargée du tensioactif [40], [121], [123], [131], [133], [135], [136], [140], [141], [148], [149]. Dans le cas d'un gel anionique, ce phénomène induit le relargage d'ions H^+ dans le milieu, ce qui mène à une diminution du pH [131]. Ce processus est schématisé sur la Figure I-22-b). Au fur et à mesure de l'ajout de tensioactif, le volume du gel ou microgel décroît jusqu'à ce que le complexe système polymère-tensioactif précipite. Dans le cas des microgel, le rayon minimum de gonflement est atteint lorsque les charges du microgel sont neutralisées par le tensioactif [140]. La précipitation a été attribuée à deux effets. D'une part il se forme des micelles à l'intérieur du gel : les tensioactifs engagés dans les micelles cessent d'exercer une pression osmotique de gonflement [96], [128]–[130], [134]. D'autre part il se développe des interactions hydrophobes entre les domaines hydrophobes du microgel et les tensioactifs qui contribuent à la précipitation du réseau. Lorsque la concentration du tensioactif est très grande, les dimensions du réseau coïncident avec celles du réseau neutre.

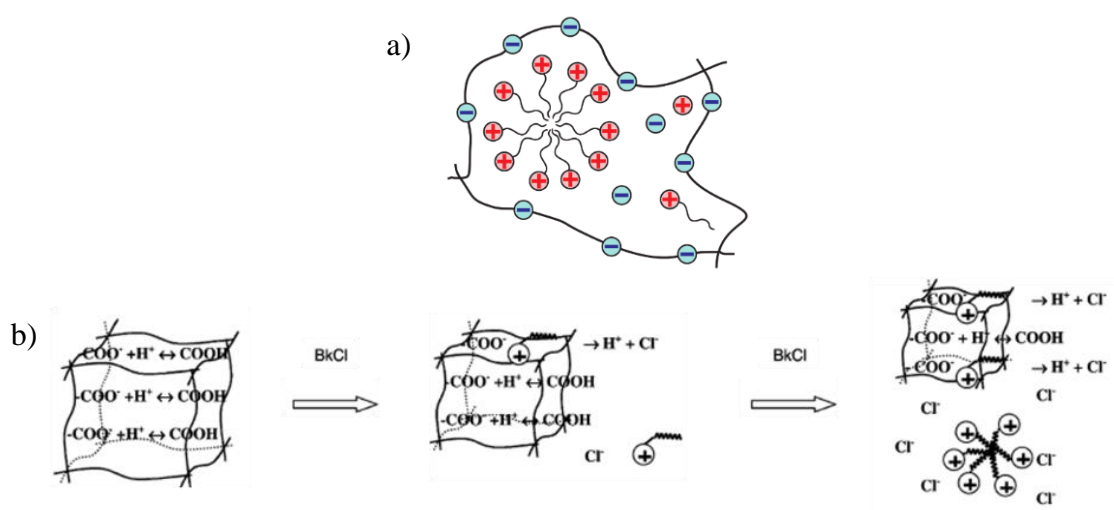


Figure I-22 - a) Schéma représentant le dégonflement du microgel lors de l'ajout de tensioactifs de charges opposées, extrait de [148]. b) Schéma représentant l'ajout d'un tensioactif cationique sur un microgel polyélectrolyte de charge négative, extrait de [131].

Quelques études mentionnent l'ajout de tensioactifs en excès qui mène à une re-dissolution des microgels, appelé dans la littérature le phénomène d'« *overcharging* » [123], [136], [140], [148] et des gels [138]. E.Y. Kramarenko *et al.* [148] fournissent un cadre descriptif théorique en insistant que le phénomène est favorisé par l'hydrophobicité du tensioactif. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer l'origine de la redissolution : le gain d'énergie est apporté par la micellisation du tensioactif à l'intérieur du microgel [136], [148], ou bien par le développement d'interactions hydrophobes entre la queue du tensioactif et les domaines hydrophobes du polymère [140], [148].

Dans le cas des gels, plusieurs groupes reportent que l'adsorption est coopérative [142], [143], [145], [150] (Figure I-9-c)). De plus, l'adsorption des tensioactifs peut mener à la formation de nœuds de réticulation physiques inter-chaînes de polymères et également favoriser la précipitation [138]. De plus, comme les contre-ions qui assuraient l'électroneutralité du polyélectrolyte sont remplacés par les tensioactifs, alors la pression osmotique interne au gel diminue et provoque également le dégonflement du gel [128], [129], [142], [144].

La réversibilité de l'adsorption du tensioactif a été étudiée dans le cas d'un microgel polyélectrolyte dont la charge dépend du pH de la solution. A pH élevé, le microgel est sous forme polyélectrolyte et l'ajout d'un tensioactif de charge opposée provoque son dégonflement. En diminuant le pH de ce mélange, le microgel devient neutre, les tensioactifs se désorbent et le microgel regonfle. Puis en augmentant de nouveau le pH, l'adsorption du tensioactif et le dégonflement du microgel sont de nouveau observés [133].

1.6.2 Applications développées sur ce principe

Dans les gels, les associations tensioactifs-polymères mènent à des évolutions structurales très importantes lorsqu'un des composants ou la force ionique sont modifiés [129], [130], [132], [134], [143], [145], [146]. Ces évolutions structurales dépendent du couple polymère-tensioactif.

Okuzaki *et al.* ont développé une application spectaculaire en rapport avec les changements de conformations des complexes [142]. Ils appliquent un champ électrique à un gel polymère moulé sous forme de barreau parallélépipédique. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, il se produit une migration des tensioactifs qui peuvent alors développer des interactions avec le

polymère. Celles-ci provoquent un effondrement local du gel, qui évolue d'une conformation linéaire à une conformation courbée. L'application d'un champ électrique permet d'imiter le processus de contraction d'un muscle et d'envisager leur utilisation dans des applications telles que la robotique molle (plus communément appelée *soft robotics* en anglais).

1.6.3 Influence des paramètres moléculaires

Dû au faible nombre d'études, seule l'influence de quelques paramètres moléculaires a été examinée. Dans la suite, seules les spécificités apportées par la réticulation sont discutées, les paramètres influençant les interactions entre les tensioactifs et le polymère étant les mêmes que celles discutées dans la section 1.3.2.

1.6.3.a Influence du polymère

Degré de réticulation

Lorsque le polymère est chimiquement réticulé (sous forme de gel ou d'hydrogel), le degré de réticulation a une forte influence sur les interactions avec les tensioactifs [138], [146]. Zhou *et al.* expliquent que lorsque le degré de réticulation est trop élevé, la maille du réseau polymère peut être proche de celle de l'arrangement ordonné des tensioactifs. De ce fait, il peut être difficile d'en déduire l'arrangement des tensioactifs [146].

Densité de charges du microgel polyélectrolyte

Dans les gels l'addition de tensioactifs sur la forme ionisée ou neutre du polymère a une forte influence sur leur gonflement [134], [138], [144]–[146]. Philippova *et al.* ont étudié l'interaction de l'acide polyméthacrylique avec le tensioactif cationique chlorure de cétypyridinium (CPCI) [134]. Même si la quantité de tensioactifs adsorbée est similaire à tous les pH, le gonflement du gel est lui très différent. A bas pH, le polymère est neutre et les tensioactifs interagissent avec le polymère via des interactions hydrophobes qui augmentent la solubilité et provoquent le gonflement du gel (*cf* § 1.2.6). A l'inverse, lorsque le pH est supérieur à 2,5, le polymère est chargé et ce sont désormais les interactions électrostatiques

qui prédominent, provoquant l'effondrement du complexe. L'ajout de tensioactifs mène à la neutralisation du gel : les contre-ions portés par le polyélectrolyte sont remplacés par les tensioactifs, ce qui diminue fortement la différence de pression osmotique à l'intérieur et à l'extérieur du gel [144]. L'ajout de tensioactifs provoque également la formation de nœuds de réticulation physique qui contribue à l'effondrement du gel [138].

Des microgels polyélectrolytes sophistiqués ont été synthétisés dont le degré d'ionisation varie avec le pH. M. Bradley et B. Vincent ont notamment conçu un microgel cœur-écorce dont les deux parties sont constituées d'un polymère polyélectrolyte cationique présentant des équilibres acido-basiques différents. Ainsi, il est possible d'étudier le microgel polyélectrolyte avec seulement l'écorce ionisée, ou avec le cœur et l'écorce ionisés [133]. Ils ont observé que la quantité de tensioactifs adsorbée augmente avec le nombre de charges opposées, et ces résultats convergent avec les autres études sur le sujet [123], [136], [140].

Flexibilité de la chaîne polymère

Des travaux théoriques ont abordé l'influence de la flexibilité de la chaîne polymère [129], [146]. Certains auteurs ont mis en évidence l'effet sur la structure des complexes formés [146]. Lorsque la flexibilité du polymère est élevée, les agrégats sont sphériques ou bien sont des courts cylindres ; lorsque le polymère est rigide, les agrégats forment de longs cylindres. Selon Khokhlov *et al.*, la diminution de la flexibilité du polymère diminue la quantité adsorbée de tensioactifs et provoque une transition volumique plus brutale à une concentration plus faible en tensioactifs [129].

1.6.3.b Influence du tensioactif : Longueur de la chaîne hydrophobe

Comme pour les chaînes de polymères, un paramètre très fréquemment étudié dans les systèmes réticulés est la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif, ceci pour les gels [143], [144], [146], [151] et les microgels [135]. Il est fréquemment reporté qu'un nombre minimum d'atomes de carbone est requis afin d'initier les interactions avec le polymère [143], [144]. Par ailleurs, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée provoque une diminution de la *cac* [135], [143] et un changement de structure [146].

Dans le cas des microgels en interactions avec des sels organiques [135], l'ajout d'un excès de sels organiques (qui agissent comme les tensioactifs) ne permet pas systématiquement de resolubiliser les microgels. En effet, ceux qui comportent les chaînes carbonées les plus longues sont intrinsèquement trop hydrophobes et par conséquent, possèdent une faible solubilité dans l'eau.

1.6.3.c Force ionique du milieu

La force ionique du milieu perturbe fortement les interactions entre polymères et tensioactifs, [129], [132], [134], [143], [145], [146]. L'augmentation de la force ionique par l'ajout d'un électrolyte diminue les interactions polymère-tensioactif. Un groupe a reporté une augmentation de la *cac* lorsque la concentration en sel augmente [143]. Ceci est expliqué par la diminution du gain d'entropie lors du relargage des contre-ions du polyélectrolyte.

Dans le cas des gels, Nilsson *et al.* [132] expliquent que l'ajout d'électrolyte est le principal facteur influençant la structure des agrégats. Ils reportent une transition de structure cubique, à des micelles désordonnées, puis à la formation de micelles libres au fur et à mesure que la concentration en électrolyte augmente. Zhou *et al.* ont découvert qu'à partir d'une concentration critique en sel, il n'y a plus d'association possible entre les polymères et les tensioactifs [146]. Khokhlov *et al.* [129] ont montré que la présence de sel a une influence sur le gonflement volumique du gel en fonction du polymère étudié. Dans certains cas, une diminution de volume est observée, attribuée à la diminution de la pression osmotique des contre-ions à l'intérieur du gel [129].

Smith et Lyon [137] ont étudié l'encapsulation de protéines sur des microgels polyélectrolytes de charges opposées. Le mécanisme d'adsorption est électrostatique et ils observent que l'augmentation de la force ionique du milieu provoque l'écrantage des charges du microgel et par conséquent diminue la quantité de protéines encapsulées.

I.7 Interactions entre microgels et tensioactifs photosensibles

Les interactions entre microgels et tensioactifs photosensibles ont été étudiées pour des systèmes de charges opposées théoriquement et expérimentalement [152]–[157]. Le mécanisme d'interactions entre microgels et tensioactifs est le même que détaillé précédemment (§ I.3.2) et indique le dégonflement du microgel à partir de la *cac*, jusqu'à ce que le microgel précipite lorsque la neutralisation du microgel est atteinte. Pour de larges quantités en tensioactifs, le mécanisme d'« *overcharging* » permet la re-dissolution du microgel par adsorption de tensioactifs sur le microgel grâce aux interactions hydrophobes développées.

Ce sont tout d'abord M. Bradley et B. Vincent qui ont introduit cette thématique en étudiant un microgel de PVP (cationique pour un pH inférieur à 4,5) en interaction avec un tensioactif anionique contenant une unité d'azobenzène [156]. Ce dernier est photosensible : il est détruit sous exposition à la lumière UV. Lorsque le microgel est dégonflé par le tensioactif, l'application de la lumière UV détruit le tensioactif, et par suite les interactions avec le microgel, ce qui provoque son re-gonflement. Le désavantage apporté par cette méthode est qu'elle est irréversible.

Les études ultérieures ont développé des tensioactifs non dégradables contenant un groupe azobenzène qui change de conformation sous stimulation lumineuse [152]–[155], [157]. La conformation *trans* du tensioactif rend la queue du tensioactif hydrophobe, ce qui favorise son adsorption sur le microgel, et mène à son dégonflement car les tensioactifs créent des nœuds de réticulation. En appliquant une lumière UV, la conformation du tensioactif change et devient *cis*, dans laquelle il est hydrophile et les interactions avec les polymères sont alors moins favorables, ce qui provoque le re-gonflement du microgel. L'exposition à la lumière bleue permet le retour à la conformation *trans* (cf Figure I-23). Ainsi, l'adsorption du tensioactif sur le microgel est réversible et permet d'envisager de nombreuses applications grâce à un système d'encapsulation-relargage pilotable par photostimulation.

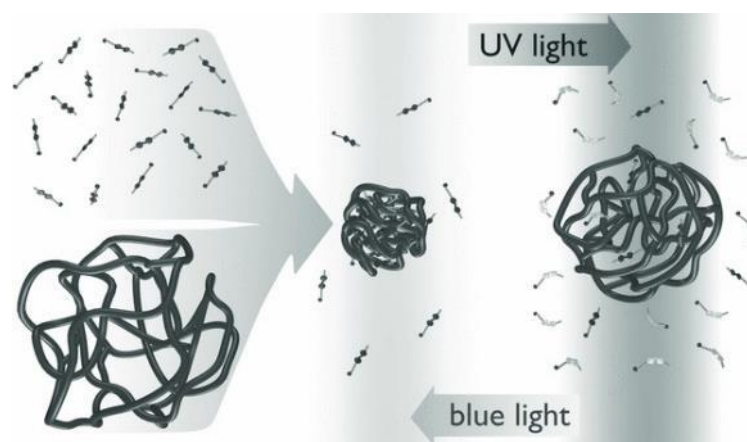


Figure I-23 - Schéma des interactions entre un microgel et un tensioactif photosensible. Extrait de [153].

Certaines études se sont penchées sur l'influence des paramètres intrinsèques du tensioactif et du microgel, comme la densité de charge [152], la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif [152], la valeur de la *LCST* [153], le nombre de charges portées par le tensioactif [154] et les résultats obtenus confirment ceux obtenus précédemment (§ I.3.3).

I.8 Interactions entre microgels et molécules hôtes analogues aux tensioactifs

Plusieurs travaux rapportent des résultats intéressants sur l'adsorption de molécules hôtes autres que les tensioactifs sur des microgels de charges opposées. Le mécanisme d'adsorption est encore contrôlé par la présence d'interactions électrostatiques qui sont prédominantes. L'adsorption mène à un dégonflement du microgel et les molécules hôtes peuvent agir comme des points de réticulation supplémentaires (Figure I-24). Dans le cas où des sels organiques sont utilisés comme molécules-hôtes, les interactions sont plus faibles que pour les tensioactifs [135], [139]. Lorsque la protéine est la molécule-hôte, il est remarquable que la quantité de protéines encapsulées dans les microgels est supérieure à la limite de solubilité des protéines dans l'eau [137].

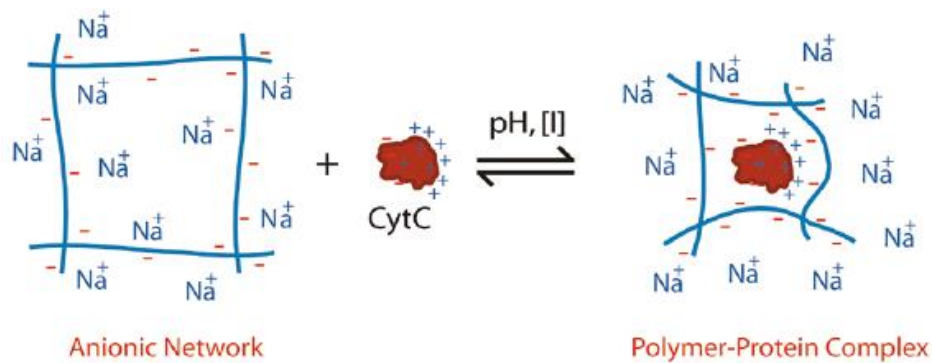


Figure I-24 - Schéma représentant l'adsorption de protéines sur un microgel de charge opposée, provoquant le dégonflement du microgel, extrait de [137].

Il est également possible d'utiliser des molécules-hôtes autres que les tensioactifs afin de réaliser des interactions avec le microgel. Le cas des protéines et des sels organiques de charges opposées aux microgels a déjà été abordé dans le paragraphe 1.6.3.

Kim *et al.* [158] ont proposé un système hydrogel-protéine qui fonctionne sur un principe similaire aux microgels et tensioactifs de charges opposées. Les interactions électrostatiques sont remplacées par la complexation entre le glucose et une protéine délivrant de l'insuline appelée concavalin. L'idée est d'encapsuler et/ou de relarguer la protéine dans certaines conditions avec l'objectif de l'utiliser pour traiter des pathologies comme le diabète. Pour ce faire, des molécules de glucose ont été fixées sur le squelette polymère de l'hydrogel. Lorsqu'il n'y a pas de glucose libre, les protéines sont exclusivement liées au glucose fixé sur l'hydrogel et agissent comme un réticulant : les protéines sont encapsulées. En revanche, lorsqu'une grande quantité de glucose libre est présent, alors la concavalin se lie indifféremment au glucose libre ou accroché au squelette : les nœuds de réticulation sont détruits et la protéine est relarguée. Un schéma représentant ce principe est proposé sur la Figure I-25.

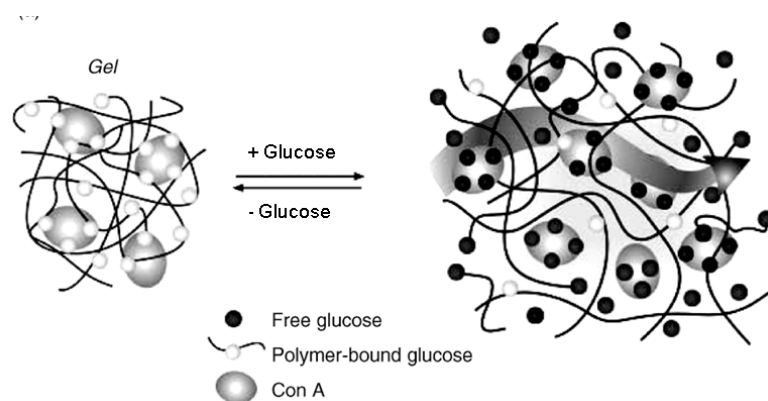


Figure I-25 - Schéma représentant l'encapsulation et le relargage de la protéine concanavalin (Con A), extrait de [158]

L'ajout de polymère linéaire PEO à un microgel de type PNIPAm a été étudié en utilisant une approche thermodynamique par Routh *et al.* [159]. A faible concentration de polymère linéaire, des liaisons hydrogène se créent entre le microgel et le PEO (qui peut être vu ici comme un tensioactif neutre constitué uniquement d'une tête hydrophile). Deux contributions favorisent l'augmentation du rayon hydrodynamique du microgel : (i) les liaisons H améliorent l'affinité du polymère avec le solvant (l'eau) et (ii) la présence des polymères linéaires dans le microgel augmente la pression osmotique interne. Lorsque le microgel est saturé par le PEO, alors les chaînes libres s'accumulent dans la phase extérieure et l'augmentation de la pression osmotique extérieure aux microgels provoque leur dégonflement. Routh *et al.* [160] étudient également les interactions entre un microgel de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et des chaînes linéaires de PMMA afin d'en déduire la structure interne du microgel (homogénéité ou inhomogénéité de réticulation).

L'encapsulation de nanoparticules de boîtes quantiques (appelées *quantum dots* en anglais) par un microgel de polystyrène a été réalisée par Bradley *et al.* [161]. L'adsorption est favorisée lorsque le microgel est en bon solvant (i.e. gonflé) et lorsque le degré de réticulation est faible. Ainsi, les nanoparticules peuvent pénétrer par diffusion dans la totalité du microgel car ses pores sont suffisamment larges pour les accueillir. De jolis clichés présentent l'incorporation uniquement à la périphérie du microgel lorsque le microgel est en mauvais solvant (Figure I-26-a)), ou bien lorsqu'il est trop réticulé au cœur (Figure I-26-c)). A l'inverse, la répartition des nanoparticules est homogène lorsque le microgel est peu réticulé, et qu'il est en bon solvant (Figure I-26-b)).

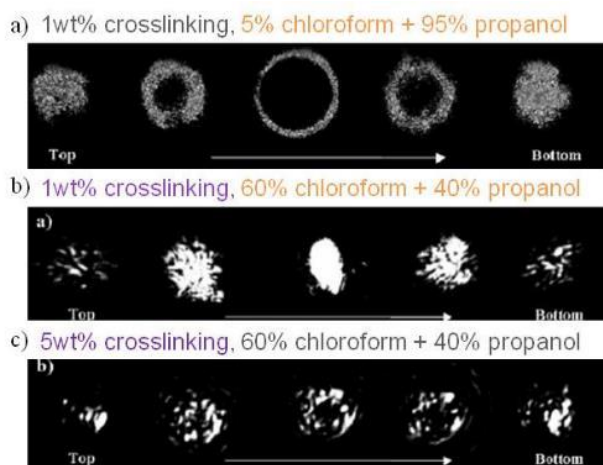


Figure I-26 - Clichés représentant l'incorporation de boîtes quantiques à l'intérieur d'un microgel de polystyrène, extrait de [161].

I.9 Conclusion

Nous venons de proposer une revue des nombreux travaux qui ont été réalisés concernant les interactions entre systèmes polymères et tensioactifs. Les premières études, souvent motivées par des problématiques appliquées, remontent aux années 1970-1980. Tout en se poursuivant de façon continue, elles suscitent un regain d'intérêt depuis le début des années 2000.

La diversité des systèmes étudiés, qu'elle concerne les polymères ou bien les tensioactifs, est relativement limitée. En effet, ce sont fréquemment les mêmes couples qui sont étudiés, à savoir pour les polymères le PEO, PVP, PNIPAm ou bien des dérivés de la cellulose et pour les tensioactifs le SDS ou les tensioactifs cationiques contenant un groupement ammonium.

Le comportement des mélanges dépend de la nature des interactions, qui elles-mêmes dépendent du système. Cependant, de grandes lignes directrices sont disponibles (Figure I-27). Dans les cas des polymères neutres, les interactions entre polymères et tensioactifs sont majoritairement de deux types. Lorsque le tensioactif est neutre, il peut se développer des liaisons H entre la partie hydrophile des tensioactifs et les domaines hydrophiles du polymère. Seuls quelques mélanges de ce type ont été décrits dans la littérature. Lorsque le tensioactif porte une charge ionique, situation beaucoup plus répandue, il faut invoquer des interactions de type ion-dipôle. Dans les deux cas, la structure admise est une structure de collier où les polymères s'enroulent autour des micelles de tensioactifs. Des interactions hydrophobes peuvent également se développer entre les domaines hydrophobes du polymère et la queue du

tensioactif. Dans les cas où les polymères et tensioactifs sont de charges opposées, des interactions électrostatiques sont dominantes : les tensioactifs remplacent les contre-ions portés par le polymère, ce qui provoque son dégonflement car son hydrophobicité est fortement augmentée. L'effondrement est maximum lorsque la charge du polymère est entièrement annulée par les tensioactifs. Lorsque les tensioactifs sont ajoutés en excès, il est possible d'observer un regonflement du polymère par « *overcharging* » ou l'apparition de micelles libres en solution. Le cas des réseaux réticulés apporte un degré de complexité supplémentaire dans la mesure où les nœuds du réseau tendent à confiner le tensioactif.

Les conséquences sur les propriétés des solutions de polymères ou les suspensions de microgels, en particulier les propriétés rhéologiques, ont été très peu approfondies.

C'est dans ce contexte que nous allons étudier un système modèle à intérêt industriel constitué d'un copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle, rarement cité dans la littérature, en interaction avec une grande diversité de tensioactifs. Certains résultats permettront d'établir un modèle d'interaction, tandis que d'autres auront un intérêt applicatif direct. De nouvelles questions seront soulevées telles que le couplage entre l'adsorption et le gonflement en fonction de la concentration en tensioactif, et l'impact sur le design de systèmes à rhéologie contrôlée.

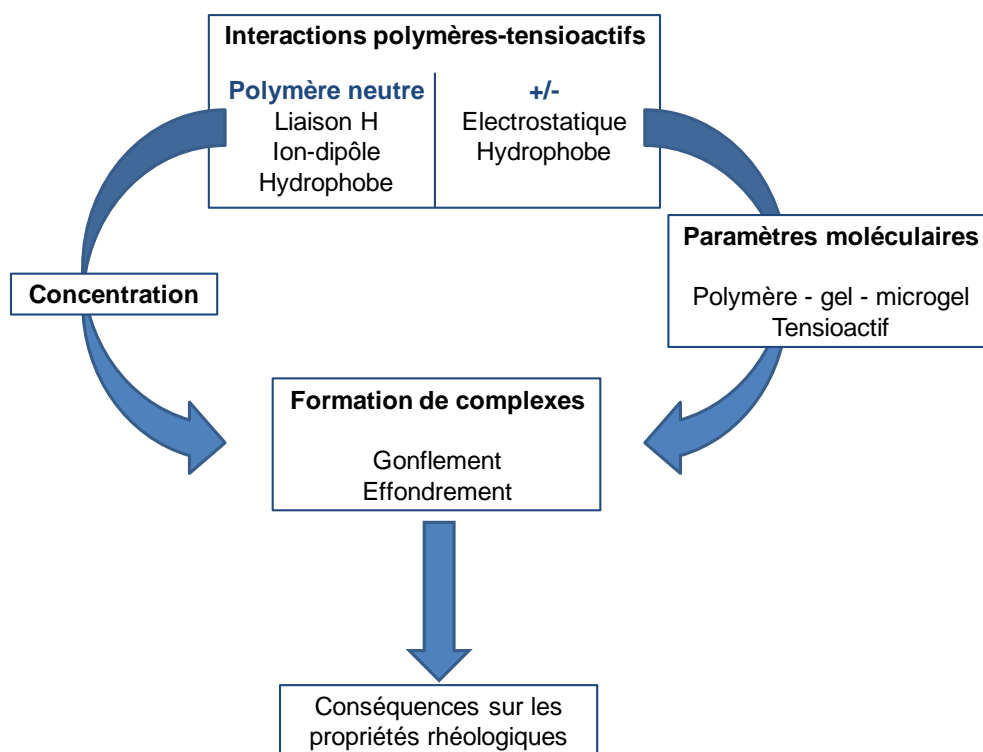


Figure I-27 - Schéma récapitulatif du chapitre I

Chapitre II - Matériels et méthodes

II.1 Matériels

II.1.1 Microgels

II.1.1.a Composition chimique

Les microgels utilisés dans cette étude sont des copolymères réticulés, constitués de monomères d'acrylate d'éthyle (AE) et d'acide méthacrylique (AMA), dans des proportions massiques de l'ordre de 65% et 35% respectivement. Ces proportions correspondent à celles d'un mélange azéotrope des deux composés [162]. Trois réticulants sont utilisés dans ce projet : le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA), le diallyl phthalate (DAP), et l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA). Les deux derniers sont divalents alors que le premier est trivalent. En outre, ces réticulants se distinguent par leur nature chimique, et notamment leur caractère hydrophile (EGDMA) ou hydrophobe (DAP), ce qui aura une importance dans l'étude de la microstructure présentée dans le Tableau II-1. Les différents monomères et réticulants sont présentés sur la Figure II-1.

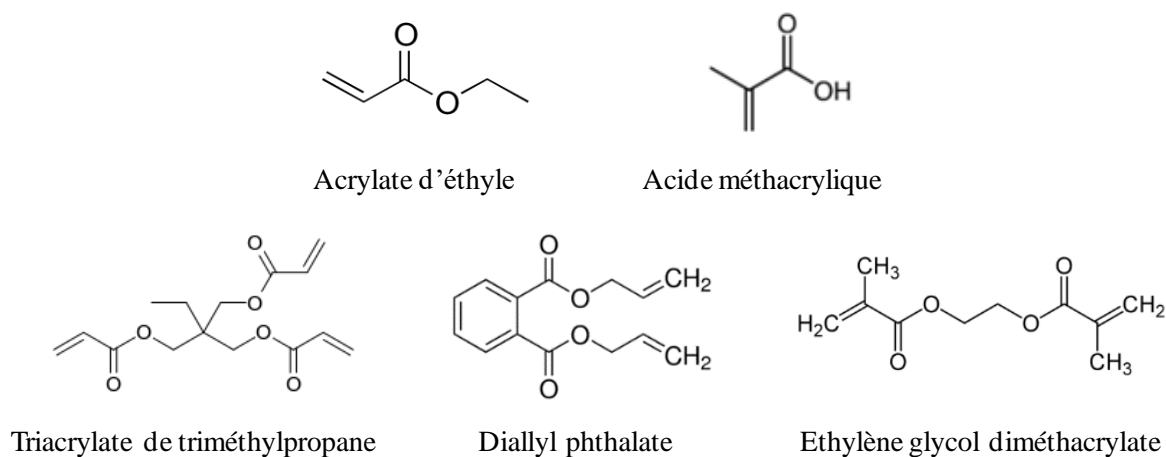


Figure II-1 - Structure chimique des monomères et réticulants utilisés lors de la polymérisation des microgels

Les microgels peuvent être fonctionnalisés par des chaînes pendantes associatives portées par des macromonomères qui sont copolymérisés in situ et intégrés de manière covalente au squelette du microgel. Ces chaînes pendantes sont constituées d'une partie hydrophile de 25 unités d'oxyde d'éthylène $\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}$ qui sert d'espaceur, et d'une chaîne alkyle hydrophobe comportant 12 atomes de carbone $\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ (cf Figure II-2). L'ensemble est lié au squelette du microgel par un groupe méthacrylate. Les groupes hydrophobes sont responsables d'interactions attractives et peuvent s'associer entre eux pour former des micelles [103]. De plus, en présence de tensioactifs, nous nous attendons à ce que des micelles mixtes se forment à cause de l'affinité des segments alkyls et des parties hydrophobes des tensioactifs (cf Chapitre I). Dans ce projet, nous souhaitons étudier l'impact des deux parties des chaînes pendantes, c'est pourquoi nous étudions 3 types de chaînes pendantes : la première comporte uniquement l'espaceur hydrophile, la seconde comporte uniquement le groupe hydrophobe, et la troisième l'espaceur et le groupe hydrophobe.



Figure II-2 - Schéma et structure chimique d'un groupe associatif complet

Dans le Tableau II-1 ci-dessous sont référencés les différents types de microgels étudiés dans ce manuscrit, ainsi que leur composition molaire, notamment en réticulant et en groupe associatif. La lettre **E** désigne les microgels réticulés avec l'EGDMA, **D** pour ceux avec le DAP, **T** pour le TMPTA et **S** pour les copolymères préparés sans réticulant. Le nombre en indice désigne le pourcentage molaire du réticulant. L'ajout de la lettre **M** indique la présence de chaînes pendantes et la lettre en indice détaille la nature des chaînes pendantes : **f** pour 'full' (complet en français), **c** pour hydrophobe et composé d'une chaîne carbonée, et **h** pour hydrophile.

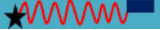


Nom	AE	AMA	Réticulant	M_f	M_c	M_h
						
E _{0,4}	62,43	37,19	0,39			
E _{0,8}	62,19	37,04	0,77			
E _{1,2}	61,94	36,89	1,16			
E _{0,4} M _f	62,17	37,03	0,4	0,4		
E _{0,4} M _c	62,17	37,03	0,4		0,4	
E _{0,4} M _h	62,17	37,03	0,4			0,4
D _{0,4}	62,43	37,19	0,39			
D _{0,8}	62,19	37,04	0,77			
D _{1,2}	61,94	36,89	1,16			
D _{0,4} M _f	62,17	37,03	0,4	0,4		
D _{0,4} M _c	62,17	37,03	0,4		0,4	
D _{0,4} M _h	62,17	37,03	0,4			0,4
T _{0,2}	59,58	40,22	0,2			
T _{0,8}	59,58	39,70	0,83			
S	62,67	37,33	0			
SM _f	62,42	37,18	0	0,4		

Tableau II-1 - Tableau récapitulatif des différents microgels utilisés dans cette étude et leur composition molaire

II.1.1.b Synthèse

Les microgels étudiés ont été synthétisés par la société Coatex SAS par polymérisation radicalaire en émulsion en régime affamé (Figure II-3). Cette méthode est connue pour limiter l'existence d'inhomogénéités de distribution de points de réticulation à l'intérieur des microgels et permet de s'approcher de la synthèse de particules uniformément réticulées [163]–[165]. Ce point sera discuté ultérieurement. Par opposition, de nombreuses études portent sur des microgels de poly(N-isopropylacrylamide (PNIPAm) synthétisés par polymérisation radicalaire par précipitation qui est connue pour former des objets hétérogènes [166]. Les ingrédients requis comprennent les monomères qui constituent le squelette du microgel, un réticulant, un initiateur, des tensioactifs et l'eau comme phase continue. Le mécanisme de synthèse est illustré sur la Figure II-3.

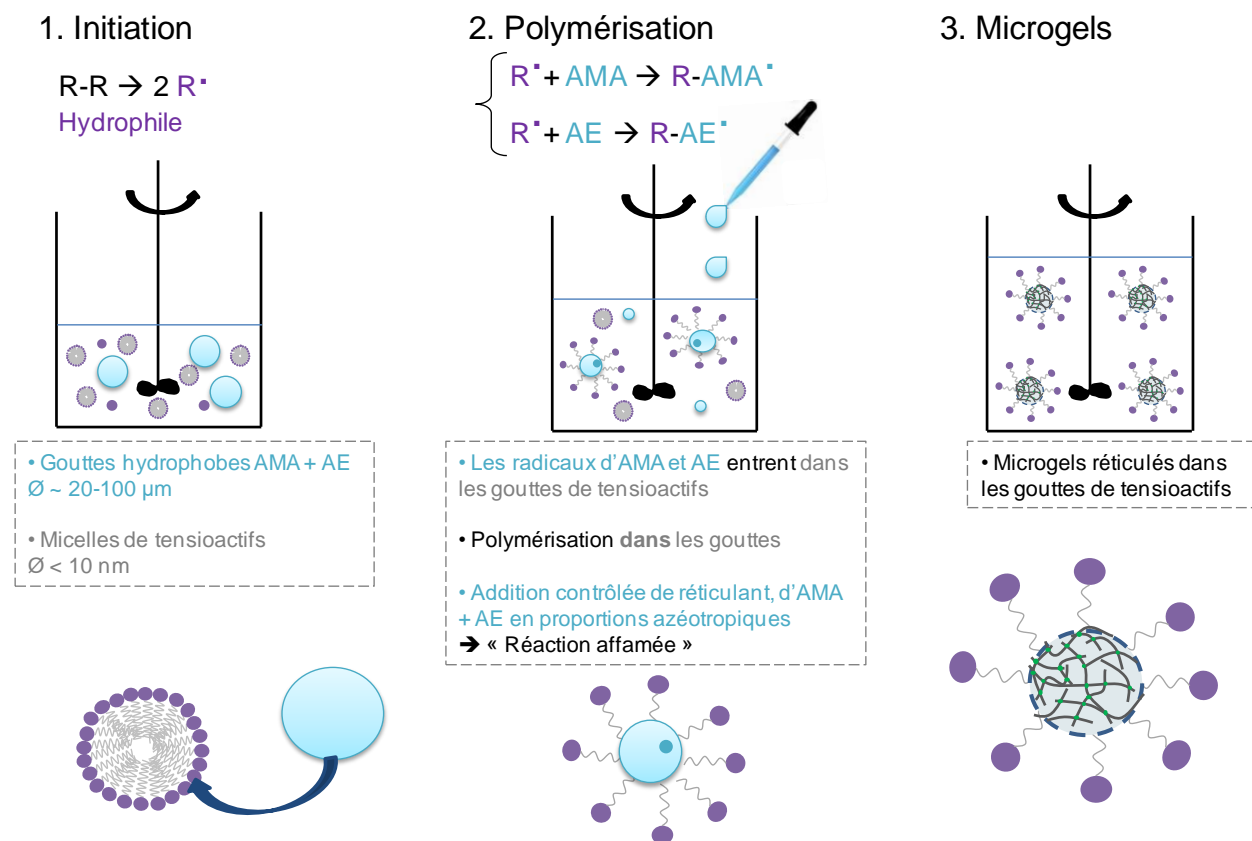


Figure II-3 - Schéma illustrant la polymérisation radicalaire en émulsion en conditions affamées

La synthèse a lieu à pH acide (2-3). La première étape consiste en la réaction d'initiation des radicaux. A cet effet, une solution constituée d'eau, de tensioactifs, d'une petite quantité de monomères et d'initiateur est introduite dans le réacteur et chauffée à 85 °C. L'amorçage a lieu dans la phase continue. Cette température, qui sera maintenue durant toute la polymérisation, permet la décomposition de l'initiateur en radicaux. Initialement, le pied de cuve comprend donc des micelles de tensioactifs ($\varnothing < 10 \text{ nm}$), ainsi que des gouttelettes hydrophobes ($\varnothing \sim 20-100 \mu m$) constituées de monomères et de tensioactifs. La Figure II-4-a) représente le dispositif expérimental mis en place lors de la synthèse des microgels.

La deuxième étape est la propagation ou polymérisation. En conditions affamées, les monomères et le réticulant sont ajoutés au fur et à mesure selon un débit constant. Les radicaux initient la polymérisation par réaction avec les monomères en solution dans l'eau, ce qui conduit à la formation de macroradicaux qui sont hydrophobes et pénètrent dans les micelles de tensioactifs. La réaction de propagation a alors lieu à l'intérieur des micelles qui deviennent des nanoparticules. Ces particules en cours de croissance ne contiennent pas

d'eau : la plastification par l'eau se produit ultérieurement. L'addition contrôlée de monomères et de réticulant permet d'obtenir une meilleure répartition du réticulant dans le microgel et d'ainsi synthétiser des particules plus homogènes.

Dans l'état final de la polymérisation, nous obtenons des particules solides stabilisées en surface par des molécules de tensioactifs et par des charges négatives dues à la présence d'acide méthacrylique dont une petite partie est ionisée. La dispersion est ensuite filtrée pour éliminer d'éventuels agrégats formés lors de la polymérisation, puis est refroidie jusqu'à atteindre la température ambiante. Il comporte environ 30 % en masse de microgel dans l'eau. Cet extrait sec est mesuré par thermogravimétrie par Coatex, et vérifié au laboratoire.

L'enrochement (formation d'un début solide) sur la pôle ainsi que la présence de composés insolubles sont mesurés à l'issue de chaque synthèse et pour chaque microgel préparé, les pesées ont indiqué des résultats similaires avec un enrochement inférieur à 2 g, et moins de 0,5 g de composés insolubles. Cela signifie que tous les composés ont bien été incorporés lors de la synthèse.

Après synthèse, les microgels sont dits « à l'état de préparation ». Ils sont effondrés car le copolymère AMA/AE est en mauvais solvant et se présentent sous la forme de particules colloïdales sphériques de rayon hydrodynamique d'environ 30 nm. La dispersion a une apparence laiteuse, contrairement à la solution de microgels gonflés qui est transparente (cf Figure II-4-b)). Les caractéristiques des microgels sont détaillées dans les chapitres suivants.

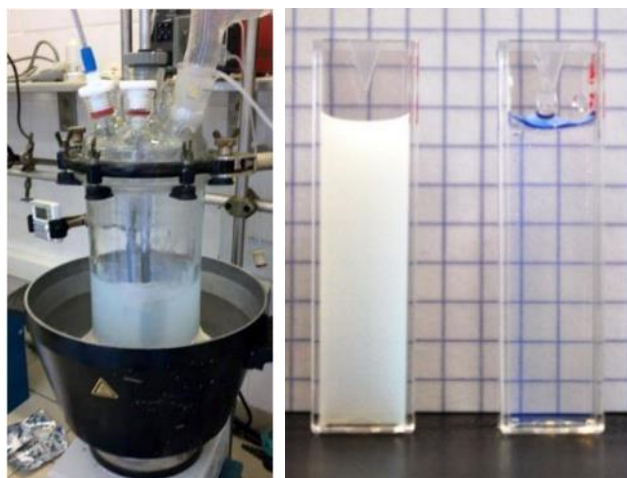


Figure II-4 - a) Dispositif expérimental pour la synthèse des microgels b) Deux suspensions de microgels à 2 % : à l'état de préparation à gauche et gonflés à droite

II.1.1.c Préparation des suspensions de microgels

De par leur composition contenant environ 40 mol% d'acide méthacrylique (AMA) et de 60 mol% d'acrylate d'éthyle (AE), les microgels sont des polyélectrolytes en mauvais solvant. Dans l'état de préparation, le pH est dans l'intervalle 2-3 de sorte que peu de fonctions AMA sont ionisées : les microgels sont insolubles ce qui explique leur conformation effondrée. Lorsque de la soude est ajoutée, les fonctions AMA s'ionisent et les contre-ions Na^+ associés exercent une pression osmotique qui provoque le gonflement des microgels [167], [168].

Les suspensions sont préparées dans des récipients en verre borosilicaté de haute pureté pour éviter le relargage des ions souvent ajoutés aux verres de moins bonne qualité pour abaisser leur température de fusion. Afin de minimiser les hétérogénéités de concentration, les solutions sont préparées en mélangeant deux volumes identiques de liquide (mélange isovolumique). Le premier volume contient une quantité prescrite de microgels prélevée dans la solution mère, qui est ensuite diluée avec de l'eau. Le second volume contient la solution de soude requise pour ioniser les microgels, ainsi que de l'eau distillée milli-Q. Après préparation des deux volumes, le contenu du bécher est doucement versé dans le flacon, puis lentement tourné afin d'obtenir une suspension homogène. Le flacon est ensuite scellé à l'aide de parafilm, puis est posé sur une plaque oscillante environ 24 h pour assurer sa mise à l'équilibre. Il faut noter que l'eau distillée utilisée pour les dilutions est systématiquement purifiée avec un filtre sur seringue de taille de pores égale à 200 nm pour éviter l'ajout d'impuretés. Par ailleurs, la soude et le microgel sont mélangés une fois dilués dans l'eau pour éviter un choc osmotique qui provoquerait la précipitation du microgel.

Le degré d'ionisation α est caractérisé par le rapport entre le nombre de moles d'ions hydroxyde introduits et le nombre de moles d'AMA disponibles, soit $\alpha = \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{COOH}]_i}$. Dans ce travail, α est généralement égal à 1 sauf mention contraire. Les microgels polyélectrolytes ont fait l'objet de nombreuses études, tant du point de vue de la compréhension des mécanismes de gonflement que de leurs propriétés [6], [103], [167], [169], [170].

Pour les microgels gonflés aux tensioactifs, la procédure suivie est similaire en remplaçant la soude par le tensioactif. Le mécanisme d'activation des microgels par les tensioactifs n'est pas connu et fait l'objet de cette thèse.

Dans ce travail, les concentrations seront principalement exprimées en concentrations massiques, accompagnés du symbole %. Lorsque les concentrations seront molaires, ce sera précisé par l'ajout du suffixe mol%.

II.1.2 Titrage des fonctions acide carboxylique de l'acide méthacrylique

Les microgels étudiés contiennent de l'AMA portant des fonctions carboxyliques. Lorsque les fonctions carboxyliques sont ionisées, le squelette porte de nombreuses charges anioniques : le microgel est polyélectrolyte. Il est possible de suivre l'ionisation des groupes carboxyliques par titrage à la soude. Le titrimètre utilisé pour réaliser les mesures est un modèle Ti-Touch 916 de Metrohm. Pour le degré d'ionisation $\alpha = 0$, le microgel est à l'état de préparation. Lorsque $\alpha = 1$, l'ionisation est théoriquement complète. Un titrage pH-métrique nous permet donc de vérifier que toutes les fonctions acides carboxyliques sont accessibles (cf Figure II-5). La courbe observe un premier saut de pH à très bas taux d'ionisation, dû à la création de charges sur la surface du copolymère et à la neutralisation des groupes sulfoniques résidus de l'initiateur persulfate. S'ensuit ensuite un plateau de pH relativement large, et un deuxième saut de pH. L'équivalence correspond au point d'inflexion du deuxième saut de pH. En ajoutant plus de soude que d'AMA (en molaire), toutes les fonctions acides carboxyliques sont ionisées et les contre-ions Na^+ sont en excès. Nous vérifions ainsi que la composition des microgels obtenus est conforme à la composition visée.

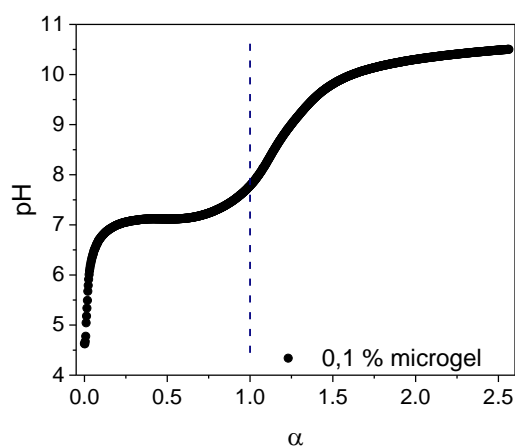


Figure II-5 - Suivi pH-métrique d'un microgel suite à l'ajout de soude

II.1.3 Purification des microgels par ultrafiltration

Les microgels issus de la synthèse contiennent une petite proportion d'impuretés de différentes natures : tensioactifs utilisés lors de la synthèse, résidus d'initiateur, présence de poussière provenant de l'eau utilisée. Pour différents volets de ce projet (propriétés interfaciales, diffusion de lumière), il est nécessaire de disposer de produits purifiés. L'ultrafiltration est réalisée à l'aide d'une cellule à agitation Amicon 8400, de contenance 400 mL, couplée à une pompe sous pression (Figure II-6). La cellule contenant le microgel à purifier est remplie à plusieurs reprises d'eau distillée. Les eaux de rejet collectées à la sortie de l'appareil sont analysées par la méthode de la goutte pendante. Le microgel, filtré à l'état dégonflé, est considéré propre lorsque la tension de surface des eaux rejetées correspond à celle de l'eau pure 72,8 mN/m. Il est à noter que les premières eaux collectées présentent une tension de surface d'environ 68 mN/m, ce qui indique que les microgels issus de la synthèse en émulsion contiennent effectivement peu d'impuretés, comparés à ceux synthétisés par polymérisation par précipitation [171].

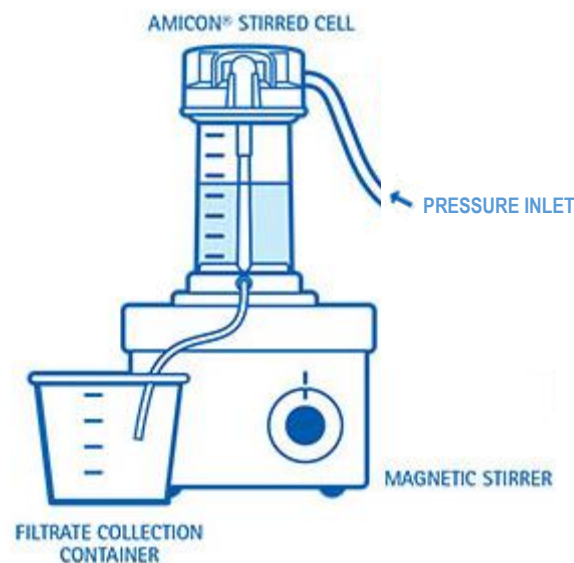


Figure II-6 - Schéma de la cellule Amicon [172]

II.1.4 Tensioactifs

Nous avons étudié un large panel de tensioactifs qui se distinguent par leur charge : anionique, cationique, zwitterionique, neutre. Ils ont été choisis soit pour des raisons d'utilisation dans l'industrie cosmétique, soit parce qu'ils représentent des systèmes modèles pour étudier les interactions avec les copolymères AMA/AE. Tous les tensioactifs étudiés sont représentés sur la Figure II-7.

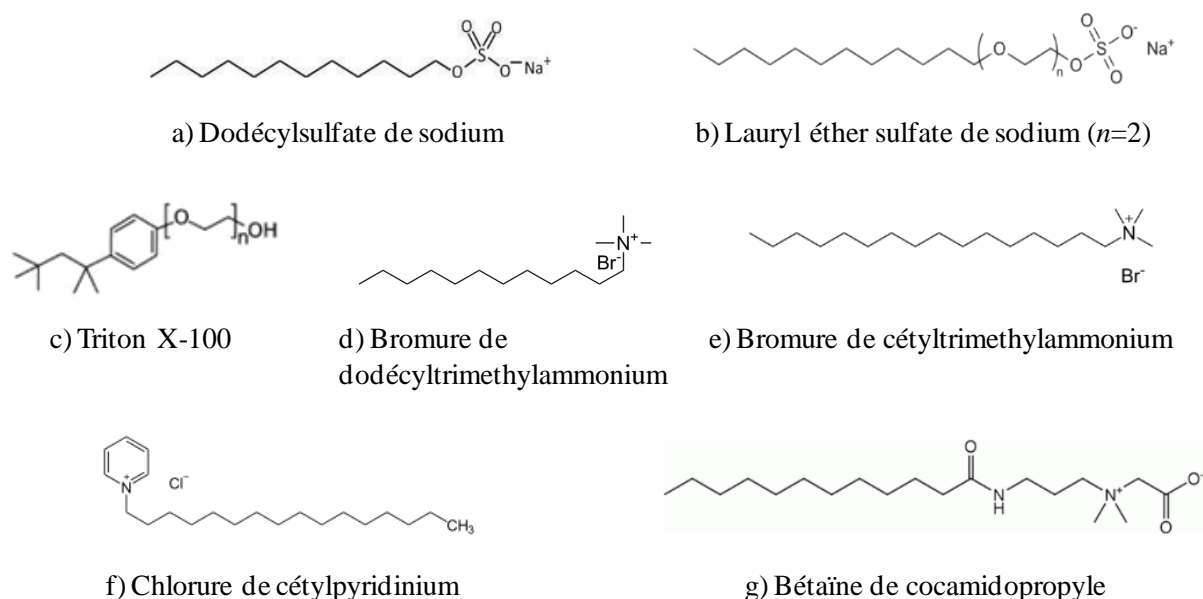


Figure II-7 - Molécules de tensioactifs utilisés dans cette étude

II.1.4.a Docéylsulfate de sodium (SDS)

Ce tensioactif anionique est le plus étudié dans ce manuscrit et nous sert de référence. Il a été choisi car il est très étudié dans les interactions polymères-tensioactifs comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il est très facile de s'en procurer à des hauts taux de pureté (> 99 m%), et à des coûts raisonnables. Il n'est plus utilisé aujourd'hui dans l'industrie cosmétique car très critiqué par les consommateurs pour ses propriétés irritantes. La molécule de SDS (Figure II-7-a) est constituée d'une chaîne alkyle hydrophobe de 12 carbones, et d'une tête anionique hydrophile. Sa masse molaire a pour valeur 288 g/mol.

Le diagramme de phase du SDS (Figure II-8) indique que la structure des solutions dépend de la concentration et de la température. Pour une température ambiante de 20°C, trois domaines sont observés. Pour une concentration inférieure à la concentration micellaire critique (*cmc*), les molécules de SDS sont individuelles et se situent à l'interface eau-air ou bien dans l'eau. A partir de la *cmc* (~ 0,2 %) et dans une gamme de concentration massique entre 0 et 25 %, des micelles sphériques de SDS sont formées, d'environ 8 nm de diamètre. Des phases organisées sont obtenues à plus grande concentration en tensioactif A basse température, le SDS n'est pas soluble dans l'eau et il forme des cristaux.

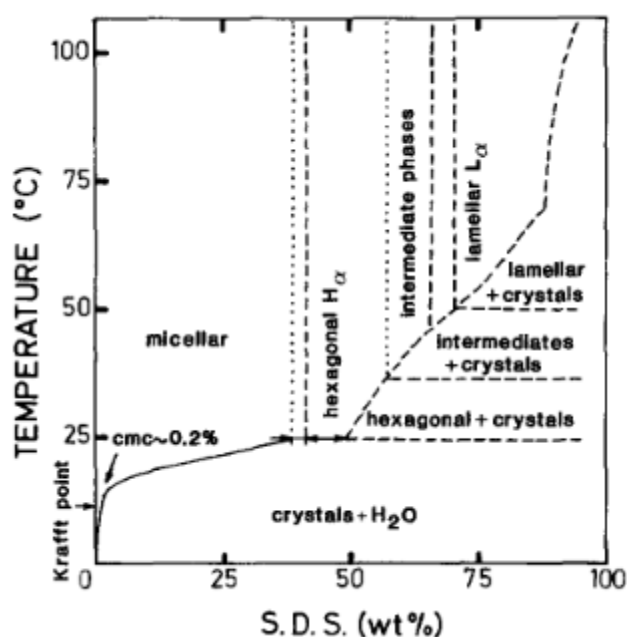


Figure II-8 - Diagramme de phase du SDS en fonction de la concentration et de la température [173]

II.1.4.b Lauryl éther sulfate de sodium (SLES)

Le SLES est un tensioactif anionique, très utilisé en cosmétique, souvent en association avec la bétaine de cocamidopropyle (CAPB). La structure chimique est décrite sur la Figure II-7-b). La molécule comporte une chaîne hydrophobe de 12 carbones (comme le SDS), et comporte une tête hydrophile plus conséquente avec la présence de deux unités d'oxyde d'éthylène. Contrairement au SDS, le SLES est très difficile à trouver pur auprès des fournisseurs habituels. Le SLES utilisé dans la suite est le Texapon fourni par BASF ; il a l'inconvénient de contenir de la soude et d'autres impuretés. Ce tensioactif a été étudié en

relation avec les applications de Coatex. La *cmc* du SLES est très faible, inférieure à 0,1 % (0,78 mM selon Aoudia *et al.* [174]). Sa masse molaire est estimée à 376 g/mol.

II.1.4.c Triton X-100

Ce tensioactif est neutre, et comporte une partie hydrophobe plus courte que le SDS et le SLES. La partie hydrophile est composée de 9,5 groupes d'oxyde d'éthylène en moyenne ($n=9-10$) et d'une fonction hydroxyl terminale (Figure II-7-c)). La *cmc* du Triton X est très faible, située entre 0,013-0,016 % (ou 0,22-0,25 mM) [175], le tensioactif forme des micelles sphériques d'environ 10 nm de diamètre. Le tensioactif étudié est d'une pureté supérieure à 99 %. Sa masse molaire est de 624 g/mol.

II.1.4.d Bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB)

Le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) est un tensioactif cationique, composé d'une tête hydrophile constituée d'un ammonium quaternaire, et d'une chaîne hydrophobe de 12 atomes de carbones, identique à celle du SDS (Figure II-7-d)). Sa masse molaire est de 308,3 g/mol et la valeur de la *cmc* est de 0,47 % (15,6 mM [176]).

II.1.4.e Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)

Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) est un tensioactif cationique, composé de la même tête hydrophile que le DTAB, un ammonium quaternaire, et d'une chaîne carbonée plus longue de 16 atomes de carbone (Figure II-7-e)). Sa *cmc* est de 0,034 % (0,94 mM [176]) et sa masse molaire est de 364,4 g/mol.

II.1.4.f Chlorure de cétyl pyridinium (CPCI)

Le chlorure de cétyl pyridinium (CPCI) est un tensioactif cationique, composé d'une chaîne hydrophobe de 16 carbones, comme le CTAB, et d'une tête hydrophile de type cycle

aromatique composé de 5 carbones et d'un ammonium quaternaire (Figure II-7-f)). Il a une masse molaire de 340 g/mol, et une *cmc* évaluée à 0,031 % (0,9 mM [177]).

II.1.4.g Bétaïne de cocamidopropyle (CAPB)

La CAPB est un tensioactif zwitterionique car il peut être chargé positivement et négativement. Le tensioactif étudié est le Dehyton PK45, produit par BASF et contient de nombreuses impuretés. Il est également composé d'une chaîne longue de 12 atomes de carbone et d'un ammonium quaternaire qui fournit la charge positive (Figure II-7-g)). La constante d'acidité de l'ammonium quaternaire est d'environ 7 et celle de la fonction acide carboxylique est dans l'intervalle 6-7. Pour des pH de 4-5, le CAPB est alors sous forme de tensioactif cationique. Sa *cmc* est inférieure à 0,03 % (soit 0,09 mM [178]). Il a une masse molaire de 342 g/mol. Il est étudié dans ce projet car il est souvent utilisé comme co-tensioactif avec le SLES dans les gels douches, et par ailleurs il a une chaîne carbonée similaire à celle du SDS, SLES et DTAB.

Les *cmc* des différents tensioactifs sont résumées dans le Tableau II-2. Plusieurs de ces tensioactifs partagent des propriétés communes qui permettront par la suite de comparer l'effet de la chaîne hydrophobe, ou bien de la charge sur le gonflement du microgel :

- le SDS, SLES, DTAB et le CAPB ont une chaîne hydrophobe identique composée de 12 atomes de carbone,
- le CTAB et le CPCI ont une chaîne hydrophobe composée de 16 atomes de carbone,
- le SDS et SLES sont anioniques,
- le DTAB, CTAB et CPCI sont tous trois des tensioactifs cationiques.

Tensioactif	SDS	SLES	Triton X-100	DTAB	CTAB	CPCI	CAPB
<i>cmc</i>	0,2 % [173]	0,03 % [174]	0,013 % [175]	0,47 % [176]	0,034 % [176]	0,031 % [177]	0,03 % [178]

Tableau II-2 - Tableau récapitulatif des *cmc* pour les différents tensioactifs

II.2 Méthodes

II.2.1 Diffusion du rayonnement

La diffusion de lumière et les rayons X aux petits angles sont utilisés pour accéder aux caractéristiques structurales des microgels à l'état de préparation et au cours du gonflement pour les différents stimuli (ionisation par la soude ou ajout de tensioactifs).

II.2.1.a Diffusion de la lumière

Principe

Un faisceau laser est envoyé sur une suspension diluée et l'intensité diffusée par cette suspension est collectée par un détecteur placé à un angle θ par rapport au rayon incident (cf Figure II-9). La suspension étudiée doit être stable au cours du temps, être soumise au mouvement Brownien et la sédimentation négligeable. Par ailleurs, il est nécessaire de se placer dans une situation de diffusion simple. On définit le vecteur d'onde spatial \vec{q} selon l'équation suivante :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad \text{Équation II-1}$$

avec n comme indice de réfraction de la solution et λ la longueur d'onde de la source lumineuse.

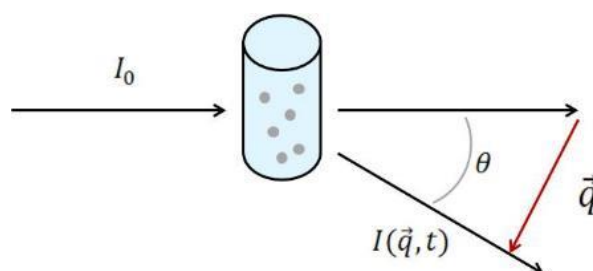


Figure II-9 - Schéma de principe de la diffusion de lumière

Lorsque les particules diffusantes sont en mouvement ou s'il existe des fluctuations de concentration, l'intensité mesurée par le détecteur fluctue au cours du temps (cf Figure II-10).

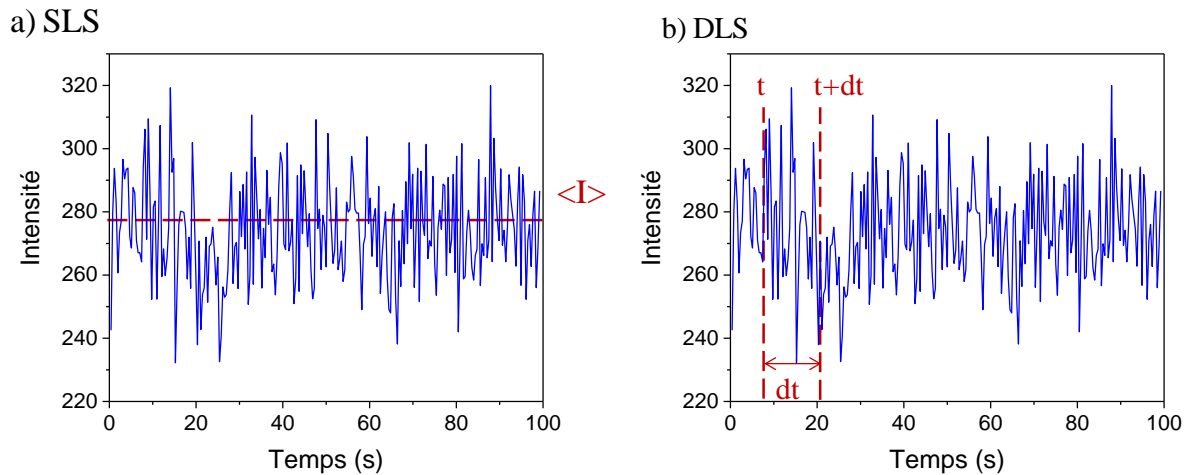


Figure II-10 - Diffusion de lumière statique et dynamique

Deux approches sont alors possibles pour sonder les particules : un mode statique qui moyenne ces fluctuations, et un mode dynamique qui exploite les fluctuations temporelles en calculant une fonction d'autocorrélation.

Diffusion statique de la lumière

La diffusion statique de la lumière (SLS pour *Static Light Scattering*) analyse le signal moyenné au cours du temps pour associer à chaque angle (ou vecteur d'onde) une intensité $I(\vec{q}, t)$ (cf Figure II-10-a)). L'intensité diffusée sous un angle θ est calculée à partir du nombre de photons incidents sur les détecteurs, noté CR (pour *Count Rate*). Les variations de l'intensité avec le vecteur d'onde \vec{q} donnent accès aux caractéristiques géométriques des fluctuations de concentration. La quantité CR doit être corrigée par la variation de volume diffusant quand θ varie. On définit le rapport de diffusion (SR pour *Scattering Ratio*) en normalisant l'intensité mesurée par l'intensité incidente I_{mon} :

$$SR = \frac{Count\ Rate}{I_{mon}} \sin \theta \quad \text{Équation II-2}$$

Les variations du rapport de diffusion avec le vecteur d'onde spatial \vec{q} donnent accès au facteur de forme $P(q)$ dans le cas de suspensions très diluées. L'expression du facteur de forme dépend de la structure des objets diffusants. Pour des sphères, différentes expressions

sont disponibles dans la littérature selon que nous avons affaire à des sphères dures, des sphères à structure cœur-écorce ou des sphères à gradient de concentrations, appelées « fuzzy spheres » [179]. Pour des sphères dures, lorsque le vecteur d'onde spatial \vec{q} est petit devant les dimensions caractéristiques des sphères diffusantes (régime de Guinier [180]), nous pouvons définir leur rayon de giration R_g comme :

$$\ln(SR(q)) \sim -\frac{q^2 R_g^2}{3} \quad \text{Équation II-3}$$

Ainsi, en traçant le logarithme népérien de l'intensité moyenne diffusée en fonction du vecteur d'onde au carré, la pente correspond à $-\frac{R_g^2}{3}$ et donne accès au rayon de giration.

Dans le cas de suspensions concentrées où les particules présentent des corrélations spatiales, l'intensité est une combinaison du facteur de forme $P(q)$ et du facteur de structure $S(q)$. Le premier décrit la morphologie et la taille des objets, tandis que le second reflète les interactions entre les particules.

$$I(q) = I_0 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad \text{Équation II-4}$$

Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS pour *Dynamic Light Scattering*) utilise l'évolution temporelle de l'intensité diffusée dans sa totalité. Pratiquement, une fonction d'autocorrélation de l'intensité normalisée $g_2(q, t)$ est calculée en observant les corrélations entre l'intensité à un temps t_0 et à un temps $t_0 + dt$ (Figure II-10.b)).

$$g_2(t) = \frac{\langle I(q, t_0) I(q, t_0 + dt) \rangle}{\langle I(q, t_0) \rangle^2} - 1 \quad \text{Équation II-5}$$

Similairement, la fonction de corrélation du champ électrique est définie comme :

$$g_1(t) = \frac{\langle E(q, t_0) E^*(q, t_0 + dt) \rangle}{\langle E(q, t_0) \rangle^2} \quad \text{Équation II-6}$$

Les deux fonctions de corrélation sont reliées par l'équation de Siegert (Équation II-7) où β est la fonction d'appareil, qui vaut environ 0,9 dans nos expériences :

$$g_2(q, t) = 1 + \beta[g_1(q, t)]^2 \quad \text{Équation II-7}$$

L'analyse de $g_1(q, t)$ donne accès à la dynamique des fluctuations de concentration et permet de déduire le ou les temps caractéristiques des modes dynamiques des solutions étudiées. Lorsque ces temps correspondent à des processus diffusifs, des coefficients de diffusion D peuvent être déduits via l'Équation II-8 avec le temps de relaxation τ .

$$\tau = \frac{1}{Dq^2} \quad \text{Équation II-8}$$

Pour une suspension diluée de particules colloïdales, il est possible de déterminer le rayon hydrodynamique des particules via la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_h} \quad \text{Équation II-9}$$

La viscosité du solvant est caractérisée par la variable η_s . Le rayon hydrodynamique décrit le rayon d'une sphère équivalente qui subirait la même force de friction que les particules diffusantes étudiées. Le rayon hydrodynamique et le rayon de giration d'une solution monodisperse de sphères dures sont liés par l'Équation II-10 [181].

$$\frac{R_g}{R_h} = \sqrt{\frac{3}{5}} \quad \text{Équation II-10}$$

Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un appareil ALV/CGS-3 Compact Goniometer System à laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) qui permet de travailler en diffusion statique et dynamique de la lumière (cf Figure II-11). Les échantillons étudiés sont introduits dans des cuves cylindriques en verre qui ont une contenance d'environ 2 mL. Ces cuves sont plongées dans un récipient cylindrique en quartz contenant du toluène dont la température est maintenue à 20 °C par un bain thermostaté (sauf indication contraire). Le solvant de la suspension étudiée doit avoir un indice de réfraction différent de celui du toluène. Le laser est envoyé dans l'échantillon, qui

diffuse alors une intensité collectée par un photomultiplicateur placé à un angle qui varie entre 25 et 150 °. Les mesures sont effectuées sur des périodes de 100 s, répétées 3 fois et la fonction d'autocorrélation est calculée par le logiciel. Le solvant utilisé est l'eau distillée filtrée en utilisant des filtres hydrophiles dont la taille de pores est de 200 nm.



Figure II-11 - Photographie du dispositif expérimental [182]

Analyse des données

Dans le cas d'une solution très diluée monodisperse, la fonction de corrélation est caractérisée par un unique temps de relaxation τ . La fonction g_1 précédemment présentée prend alors la forme d'une exponentielle décroissante simple : $g_1(q, t) = e^{-t/\tau}$ (cf Figure II-12).

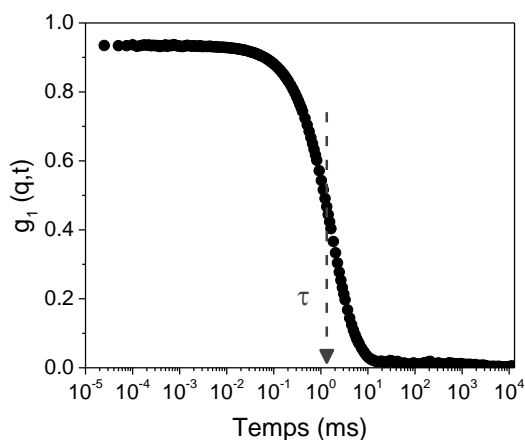


Figure II-12 - Fonction de corrélation pour une suspension monodisperse de microgels à 0,01 %

La méthode des cumulants prend en compte les déviations faibles par rapport au cas monodisperse et la fonction d'autocorrélation suit un développement limité (Équation II-11) :

$$\ln[g_1(q, t)] = -\frac{t}{\tau} + \frac{\Gamma_2}{2!}t^2 - \frac{\Gamma_3}{3!}t^3 + \dots \quad \text{Équation II-11}$$

Le premier cumulant $1/\tau$ correspond à l'inverse du temps de relaxation caractéristique du système, qui est relié au coefficient de diffusion par l'Équation II-12. Le second cumulant donne accès à l'indice de polydispersité (*PDI*) de la solution calculée par la relation suivante :

$$PDI = \Gamma_2\tau^2 \quad \text{Équation II-12}$$

Nous considérons que la méthode des cumulants donne des résultats quantitativement corrects quand la valeur du *PDI* est inférieure à 0,2.

Lorsque la suspension contient des particules possédant une large distribution en taille, la fonction de corrélation g_1 est analysée comme la transformée de Laplace inverse d'une fonction de distribution des temps caractéristiques. L'**algorithme de CONTIN** [183] est alors utilisé pour discriminer les différentes populations, caractérisées par les temps de relaxation et coefficients de diffusion déduits numériquement.

II.2.1.b Diffusion des rayons X

L'utilisation des rayons X permet d'observer le signal des micelles mixtes de polymère-tensioactif, celui des microgels et la présence d'attractions interactives au sein du système. Par rapport à la diffusion de lumière, il apporte une gamme de vecteurs d'onde à sonder plus étendue qui permet d'accéder à des tailles d'objets beaucoup plus étendues ; et permet également d'étudier des suspensions concentrées qui comprennent un facteur de structure $S(q)$. Ainsi, il est possible d'étudier les tailles réelles des microgels à des fractions volumiques comparables à celles du *jamming*, ce qui n'est pas le cas par la méthode de diffusion de la lumière.

Les mesures ont été réalisées à l'ESRF dans des capillaires en quartz sur la ligne ID-02, ainsi qu'à Soleil sur la ligne SWING, en collaboration avec Thomas Bizien.

Les solutions ont été placées dans des capillaires en quartz, et pour chaque suspension étudiée, trois capillaires ont été remplis, et chacun a été scanné cinq fois durant moins d'une seconde (750 ms typiquement). Ainsi, la précision des mesures a été améliorée.

II.2.2 CryoTEM

L'objectif des observations en microscopie électronique en transmission cryogénique est de visualiser les microgels pour avoir accès à leur microstructure, leur taille, leur arrangement en milieu concentré, et éventuellement de visualiser les micelles de tensioactifs, ou bien des regroupements de tensioactifs. La cryo-microscopie permet l'observation des systèmes sans séchage, figés dans leur état [184], [185]. La résolution atteinte est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Les expériences et dépositions des échantillons ont été réalisées par Jean-Michel Guigner à l'IMPMC (Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie) sur le campus Jussieu de Sorbonne Université. Les images ont été prises avec un cryo-microscope de type JEOL JEM 2100 (JEOL, Japon). Les électrons dans le microscope sont fournis par une pointe LaB6 et accélérés par une tension de 200 kV. Pour protéger les échantillons lors de l'observation, le microscope possède un système à faible dose (Minimum Dose System, MDS) réduisant l'illumination de l'échantillon lors de la prise de vue. 4 microlitres de suspension sont déposés à la pipette sur une grille Quantifoil (Quantifoil, Allemagne). Ce sont des grilles de carbone avec des trous calibrés. Afin de faciliter le dépôt, les grilles sont ionisées préalablement sous un plasma d'argon pour les rendre hydrophiles. Une fois le dépôt effectué, le surplus est éliminé avec un papier Whatman et la grille est rapidement plongée dans de l'éthane liquide afin de vitrifier le film de solution restant sur la grille et notamment dans les trous où les observations seront réalisées. La grille est ensuite transférée sur un porte-objet cryo de marque GATAN (GATAN, USA) afin de maintenir l'échantillon en-dessous de -180 °C pendant toute la durée des prises de vue. Les images sont enregistrées avec une caméra CCD Ultrascan 1000 de marque GATAN (GATAN, USA). La résolution de son capteur est de 2k x 2k pixels. Des analyses de taille ont été réalisées à l'aide du logiciel Image J, moyenné sur 20 particules au minimum.

II.2.3 Tensiométrie

La tensiométrie permet de suivre l'évolution de la tension de surface du microgel lors de l'ajout du tensioactif, qui est révélatrice des interactions entre les deux composants. Dans le cas des tensioactifs dans l'eau pure, cette technique est classiquement utilisée pour déterminer la *cmc*. Pour des systèmes composés également de polymères, des associations polymères-tensioactifs peuvent être mises en évidence comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent.

Appareil de mesure

L'appareil utilisé est un « Drop Shape Analyzer DSA25 » du fournisseur Krüss. Les mesures réalisées dans ce manuscrit sont des suivis de la tension de surface en utilisant la méthode de la goutte pendante. Des gouttes d'un volume de 10 à 30 μL sont obtenues à l'aide d'une aiguille de diamètre 1,832 mm, et sont étudiées à l'interface avec l'air à une température d'environ 20 °C. Le volume de la goutte est diminué au fur et à mesure de l'ajout en tensioactif car la tension de surface décroît ce qui peut provoquer un décrochage de la goutte au niveau de l'aiguille. Sur les courbes présentées dans ce travail, chaque point correspond à une suspension préparée au préalable et stabilisée durant au minimum 24 h.

L'équilibre atteint par la goutte dépend des forces exercées sur elle : les forces de gravité qui l'étirent et les forces capillaires qui la maintiennent sphériques. Lorsque les densités de l'air et de la solution, ainsi que le diamètre de l'aiguille sont connus, il est possible de calculer la tension interfaciale. Les mesures du profil de la goutte et la déduction de la tension de surface sont réalisées par le logiciel ADVANCE DropShape fourni par Krüss.

Concepts

Lorsque la goutte de solution aqueuse est formée, les espèces hydrophobes se mettent à l'interface : les tensioactifs diffusent très rapidement (< 1 s), alors que les polymères peuvent diffuser bien plus lentement (> 5 h). Différentes mesures peuvent donc être réalisées : des études à temps courts pour les mélanges de microgels et de tensioactifs et d'autres à temps longs pour les microgels gonflés à la soude et en présence de sel.

De nombreux paramètres influencent la cinétique d'adsorption des particules à l'interface. Les travaux effectués par Schmitt et Ravaine pour des microgels de PNIPAm [171], [186] nous permettent d'appréhender leur influence :

- la taille : plus la particule est petite, plus elle s'adsorbera rapidement,
- la présence de chaînes pendantes : plus il y a de chaînes pendantes, plus l'adsorption à l'interface eau-air est rapide,
- l'hydrophobicité de l'espèce : plus l'espèce est hydrophobe, plus elle s'adsorbera rapidement.
- la présence de groupes ionisés : ceux-ci ralentissent l'adsorption à l'interface des microgels ou des macromolécules.

II.2.4 Balance de Langmuir

L'objectif est d'approfondir nos connaissances sur l'architecture des différents microgels étudiés, suite à la variation de la nature chimique du réticulant et l'homogénéité de la réticulation. Ces expériences ont été réalisées au laboratoire CRPP à Pessac, en collaboration avec Véronique Schmitt et Marie-Charlotte Tatry qui m'ont initiée à la technique et à l'interprétation des résultats. Les travaux de cette équipe notamment dans le cas des microgels de PNIPAm ont montré que cette méthode permet de sonder les hétérogénéités du microgel en termes de réticulation [186].

Les isothermes de compression sont enregistrées à 20 °C à l'aide d'un dispositif de cuve de Langmuir. La cuve présente une aire totale de 1000 cm² (145 mm x 690 mm). La pression de surface est mesurée par une balance équipée d'une plaque de Wilhelmy en papier (cf Figure II-13.a)). La cuve est remplie d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à 10⁻² mol/L, puis les microgels sont délicatement déposés à la surface à l'aide d'une seringue surmontée d'une aiguille. Lors de cette étape, les microgels sont dispersés dans un mélange eau-isopropanol (3:3 en proportion volumique) afin de les rendre plus hydrophobes et permettre leur adsorption à l'interface eau-air. Par la suite, un temps de repos de 30 mn est laissé : ainsi l'isopropanol s'évapore et seuls les microgels sont sondés. Les barrières sont fermées à une

vitesse constante de 1 cm/mn et le suivi de la pression de surface donne des courbes de compression telles que montrée sur la Figure II-13.

Dans le cas des sphères dures, seuls deux domaines sont présents. Un exemple de courbe de compression est présenté sur la courbe noire de la Figure II-13.b), extraite des travaux de D Vlassopoulos *et al.* [187]. Dans le premier domaine, les sphères ne sont pas en contact et montrent une répulsion : la pression de surface mesurée est quasi-nulle. Dans un second temps, les microgels entrent en contact et on observe une augmentation abrupte de la pression de surface, qui témoigne de la solidification du film. Comme les objets ne sont pas déformables, la pente tend vers l'infini.

Pour les particules molles, les résultats établis par les équipes de l'ISM et CRPP à Bordeaux [171], [186], ainsi que ceux réalisés par l'équipe de W. Richtering [179], [188] pour les microgels de type PNIPA ont apporté une compréhension fine des courbes de compression des microgels. La Figure II-13.c) montre la courbe de pression pour un microgel de PNIPAm (en rouge). Lorsque les barrières sont ouvertes, les microgels ne sont pas en contact, et la pression est nulle (domaine I). Lorsque les microgels commencent à interagir, la pression de surface augmente (domaine II) : les microgels se comportent comme un liquide étendu. La pente de la courbe de compression est révélatrice de l'élasticité des microgels : plus ils sont déformables, plus la pente est faible. Le domaine III est caractérisé par la présence d'un quasi-plateau qui révèle la coexistence de deux phases : une phase liquide et une phase condensée. La longueur de ce plateau est corrélée à la déformabilité des microgels : plus il s'étend, plus les microgels sont déformables. Dans le domaine IV, les microgels atteignent leur compression maximale et forment une phase condensée. Le domaine V montre un effondrement du film pour lequel le film n'est plus constitué d'une unique épaisseur de microgel, mais d'une superposition de couches. Dans la suite, nous étendrons ces interprétations pour les microgels polyélectrolytes étudiés dans ce travail (cf Chapitre III).

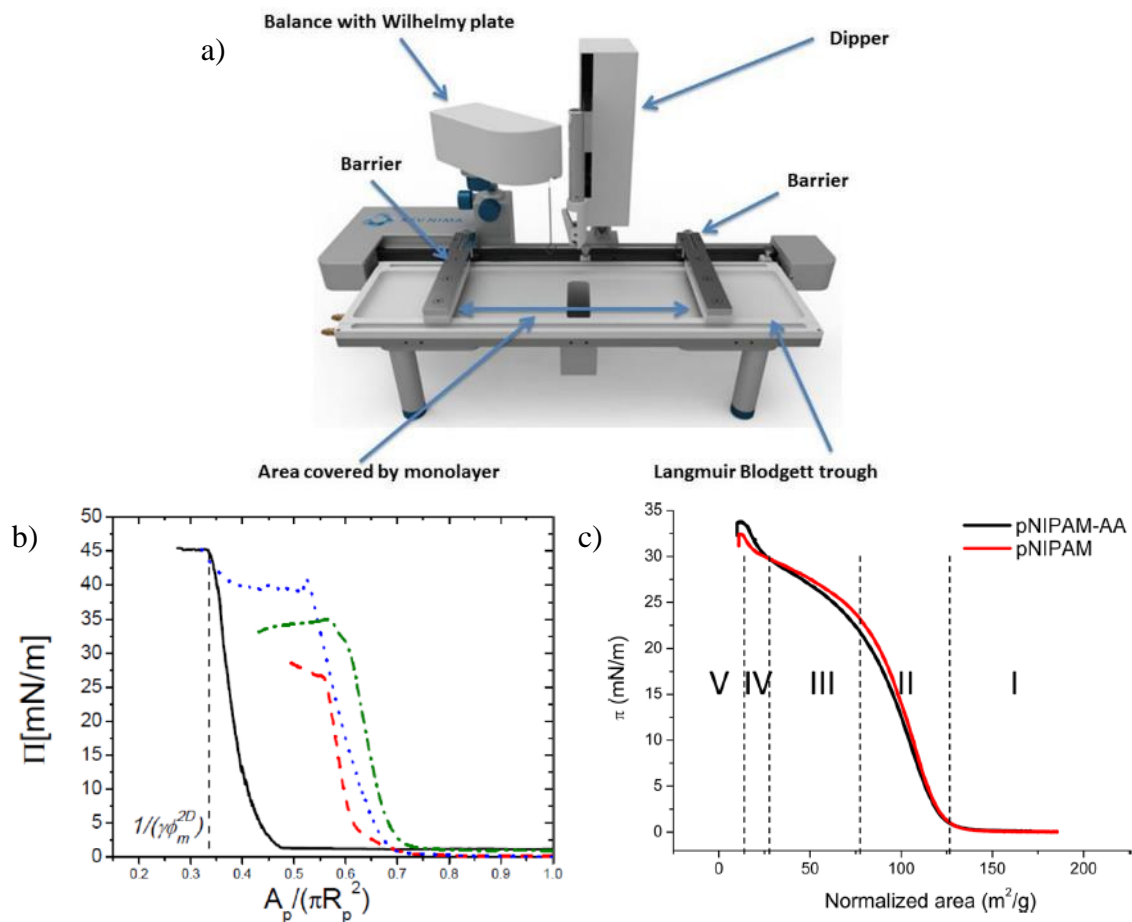


Figure II-13 - a) Schéma d'une balance de Langmuir. Pression de surface en fonction de l'aire normalisée pour b) des sphères dures de polystyrène (en noir), extrait de [187] c) un microgel de PNIPAm (en rouge) [186]

Par ailleurs, l'élasticité du microgel dépend de son taux de réticulation, de l'homogénéité de la réticulation (exemple : réticulation très importante au centre, très faible à l'extérieur), de la présence de chaînes pendantes, etc.

II.2.5 Spectroscopie de fluorescence

La spectrofluorimétrie a été utilisée afin de comprendre le mécanisme de gonflement des microgels par l'ajout de tensioactifs. Le rouge du Nil est choisi pour mettre en évidence les zones hydrophobes et microgel et/ou du tensioactif. Le squelette du microgel est hydrophobe, ainsi que les micelles de tensioactifs. Lors du gonflement, l'intérêt est de suivre le spectre de fluorescence en émission afin de mieux appréhender l'organisation des tensioactifs au contact

du microgel. Cette méthode est fréquemment employée pour suivre la formation de micelles et d'agrégats comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1 [189].

II.2.5.a Rouge du Nil comme sonde fluorescente

Le rouge du Nil est une sonde fluorescente solvatochromique, dont le spectre d'émission dépend fortement de la polarité son environnement. En effet, lorsque la molécule voit la polarité de son milieu augmenter, l'intensité du spectre d'émission (le rendement quantique) diminue, et la position du maximum d'intensité se décale vers des longueurs d'onde plus élevées [189]. Dans la littérature, ceci est expliqué par l'apparition d'un transfert de charge au sein de la molécule : un groupe diéthylamine donneur d'un électron est connecté par une liaison simple libre de rotation à un cycle aromatique accepteur d'électron (cf Figure II-14). Sous photoexcitation, le groupe diéthylamine subit une rotation interne qui peut causer un transfert de charge intramoléculaire. Celui-ci est accompagné d'une torsion entre les groupes donneur et accepteur. La relaxation de ce phénomène (retour à l'état de départ) mène à la diminution du rendement quantique et le décalage de la bande d'émission vers des longueurs d'onde plus élevées. Lorsque le rouge du Nil est dans un milieu très confiné, la rotation du groupe diéthylamine est restreinte, et empêche le processus de transfert de charge et rotation.

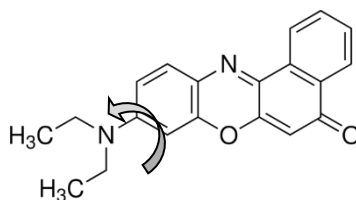


Figure II-14 - Molécule de rouge du Nil

Dans cette étude, les mesures sont réalisées à 20°C, et la concentration de rouge du Nil est fixée à $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L (sauf indication contraire). Lors de la préparation des échantillons, le rouge du Nil est ajouté à la fin du protocole détaillé plus haut à partir d'une solution mère à 0,1 mmol/L dans l'éthanol. L'échantillon est ensuite protégé de la lumière extérieure par une couche d'aluminium et conservé à l'abri.

II.2.5.b Protocole expérimental

Le spectrofluorophotomètre provient de la société Shimadzu Corporation (RF-5301PC Series). La longueur d'onde d'excitation est de 543 nm, le spectre d'émission est enregistré à un pas de 1 nm de 550 nm à 800 nm. Le photorécepteur est placé à 90° du signal incident. Les ouvertures de fente sont de 1,5 nm pour les phases d'excitation et d'émission. Les différents échantillons sont placés dans des cellules en quartz (section carrée de 10 x 10 mm). Le protocole expérimental est inspiré de celui mis en place par Clémentine Locatelli qui a étudié les associations dans les copolymères d'acide méthacrylique et l'acrylate d'éthyle non réticulés [189]. Un exemple de spectre pour un copolymère de type AMA/AE est présenté sur la Figure II-15.

Le spectre de fluorescence de ces copolymères est composé d'une ou deux bandes, qui dépendent de l'environnement hydrophobe du rouge du Nil. Pour déterminer les positions et intensités du signal, le spectre est ajusté par une (ou la somme de deux) fonction Lorentzienne. Dans le cas d'une double-Lorentzienne, elle suit l'Équation II-13.

$$I = \frac{2I_a}{\pi} \frac{w_a}{4(\lambda - \lambda_a)^2 + w_a^2} + \frac{2I_b}{\pi} \frac{w_b}{4(\lambda - \lambda_b)^2 + w_b^2} + \delta I \quad \text{Équation II-13}$$

I_a et I_b correspondent à l'intensité totale émise par les bandes a et b , qui sont respectivement centrées sur les longueurs d'onde λ_a et λ_b . w_a et w_b représentent la largeur des bandes à mi-hauteur. Les analyses sont réalisées avec le logiciel Origin 2016 en utilisant la fonction pré-enregistrée dans le pack d'analyse non-linéaire.

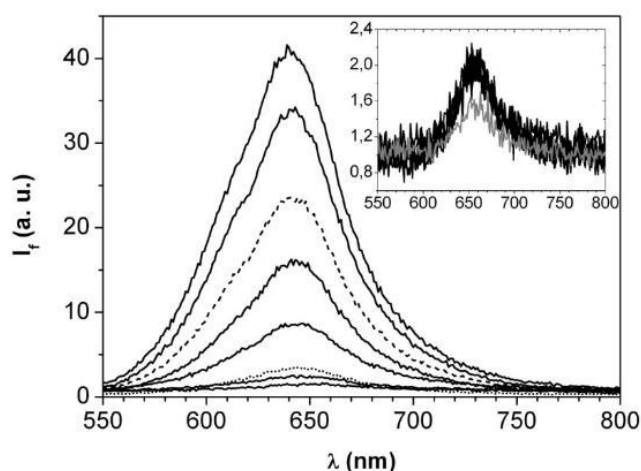


Figure II-15 - Exemple de spectre d'un copolymère AMA/AE ($\alpha = 1$) non réticulé à différentes concentrations en polymère présence de rouge du Nil, extrait de [190]

II.2.6 Conductivité

Le suivi conductimétrique est un outil de suivi classique des interactions entre molécules de tensio-actifs et les polymères comme nous l'avons discuté dans le paragraphe *I.1.2* [42]. Comme pour la tensiométrie, les variations de pente révèlent la présence d'interactions spécifiques ou d'associations.

Le conductimètre utilisé est de type Metrohm 712, associé à une électrode Metrohm, dont la constante de cellule vaut $K = 0,799 \text{ cm}^{-1}$ et possède une sonde de température pour en tenir compte lors de la mesure. Le dispositif permet de mesurer des conductivités entre $1 \mu\text{S/cm}$ et 100 mS/cm . L'électrode est calibrée grâce à des solutions tampons de chlorure de potassium (KCl) à $0,01 \text{ mol/L}$. Le titrage conductimétrique est réalisé par ajouts manuels de 10 à $20 \mu\text{L}$ de SDS (solution mère à $20 \text{ wt}\%$) sous agitation magnétique, un temps d'équilibrage de 30 s minimum est attendu avant de relever la valeur de conductivité.

II.2.7 Rhéologie

La rhéologie décrit l'écoulement des matériaux et permet d'obtenir des grandeurs caractéristiques telles que la viscosité, le module élastique et la contrainte seuil par exemple. Le principe général est d'appliquer un stimulus mécanique à l'échantillon et d'enregistrer sa réponse mécanique. Cette technique permet d'évaluer l'état des microgels gonflés : liquide, dans l'état de '*jamming*' ou solide, et de comparer quantitativement les différents matériaux obtenus. Elle est centrale à l'objectif de cette thèse qui est de concevoir des fluides à seuil d'écoulement pour les formulations.

II.2.7.a Dispositif expérimental

Les expériences sont réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée, de référence Physica MCR 502, fabriqué par Anton Paar GmbH. La géométrie utilisée est de type cône-plan CP50-2/S (diamètre de 50 mm , angle de troncature de 2°), les deux faces du cône-plan présentent une rugosité pour éviter le glissement. Dans le cas de mesures longues (plus d'une demi-journée), le piège à solvant (systématiquement utilisé) est scellé par un linge imbibé d'eau afin d'empêcher l'évaporation de l'eau. Les mesures sont réalisées à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.2.7.b Écoulement permanent

Les courbes d'écoulement et de viscosité sont réalisées en imposant une variation logarithmique du taux de cisaillement de 10^{-3} à 10^3 s^{-1} . Pour chaque taux de cisaillement, les mesures sont effectuées une fois l'état stationnaire atteint. A bas taux de cisaillement, certains matériaux présentent un plateau de viscosité (cf Figure II-16.a)), qui est appelé la viscosité newtonienne η_0 et l'échantillon est un liquide visqueux. Dans le cas de matériaux au comportement solide (cf Figure II-16.b)), la courbe d'écoulement présente une contrainte seuil à bas taux de cisaillement σ_0 : si la contrainte appliquée sur le matériau est inférieure à cette valeur, il ne s'écoule pas. A l'inverse, si la contrainte appliquée dépasse la contrainte seuil, alors le matériau s'écoule. La pente n de la courbe à hauts gradients de cisaillement est également caractéristique et vaut environ 0,5 - 0,6. Ces résultats sont décrits par le modèle d'Herschel-Bulkley [191]:

$$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n \quad \text{Équation II-14}$$

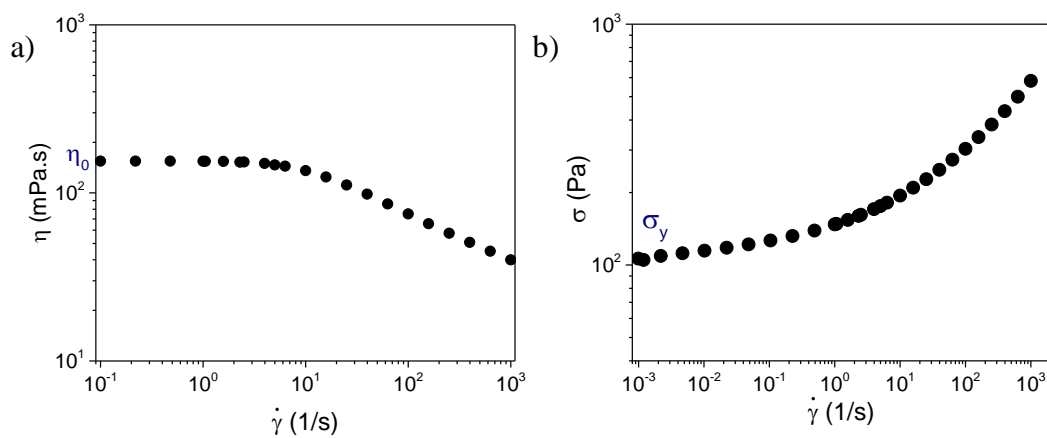


Figure II-16 - a) Courbes d'écoulement d'un fluide à viscosité newtonienne à bas taux de cisaillement b) Courbe d'écoulement d'un fluide à seuil

Il est souvent difficile d'accéder à la valeur de la contrainte pour de faibles taux de cisaillement ($< 10^{-3}$ s^{-1}). Pour affiner la valeur de la contrainte seuil avec précision, il est possible de réaliser des mesures de fluage.

Une contrainte proche de la contrainte seuil est appliquée sur l'échantillon sur de longues durées, et le taux de cisaillement à temps longs est moyenné, ce qui permet de rajouter des points à bas taux de cisaillement. Sur la Figure II-17, une contrainte de 33 Pa est appliquée et la moyenne de taux de cisaillement est prise entre 400 et 600 s.

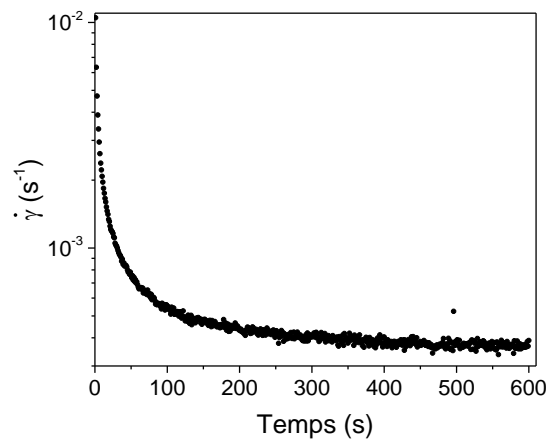


Figure II-17 - Courbe de fluage pour affiner la détermination de la contrainte seuil

II.2.7.c Ecoulement oscillatoire

Deux types de test ont été utilisés selon l'amplitude de la sollicitation appliquée.

Balayage en fréquence ou 'Small Amplitude Oscillatory Shear' (SAOS)

Ce test permet de sonder les propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence à petites déformations. Dans le régime linéaire, la structure au repos et la morphologie à l'équilibre du matériau sont testées. La déformation imposée est sinusoïdale de forme $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ avec γ_0 fixé à 1%. La fréquence ω est variée logarithmiquement des hautes aux basses fréquences (100 à 0,01 rad/s). La réponse en contrainte mesurée est de type $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ avec δ le décalage de phase. Le signal de la contrainte peut également être décomposé en partie en phase (réponse solide) et la part en opposition de phase (réponse liquide). Ces deux contributions sont exprimées dans la formule $\sigma = \gamma_0 G' \sin(\omega t) + \gamma_0 G'' \cos(\omega t)$ avec G' comme module de stockage (ou élastique) et G'' le module de perte (ou visqueux).

Ce test nous permet de déterminer le caractère solide ou liquide de l'échantillon. Lorsque $G' > G''$, alors l'échantillon est solide et la valeur de G' au minimum de G'' représente le

module élastique G_0 (Figure II-18.a)). Lorsque $G'' > G'$, alors l'échantillon est liquide et les pentes respectives des modules visqueux et élastiques dans le régime terminal sont de -1 et -2 (Figure II-18.b)).

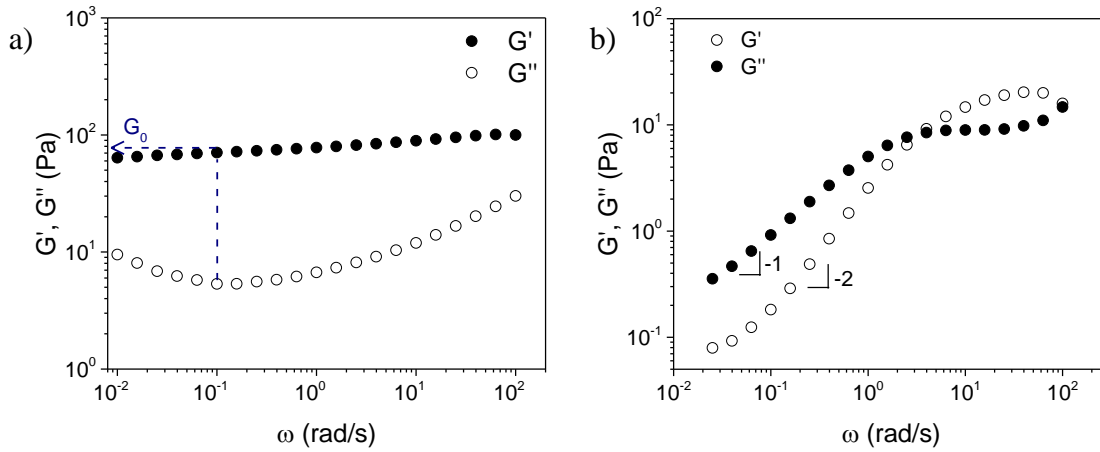


Figure II-18 - Balayage en fréquence a) d'un matériau solide b) d'un matériau liquide

Balayage en déformation ou 'Oscillatory Rheology at Large Amplitude' (LAOS)

Lorsque la déformation imposée augmente, deux régimes sont observés (Figure II-19.a)) : un régime solide à petites déformations avec $G' > G''$, et la valeur de G' correspond au module élastique G_0 ; un régime liquide lorsque les déformations sont non-linéaires ($G'' > G'$).

Le principe des oscillations est similaire au paragraphe précédent, cependant cette fois-ci, la fréquence ω est fixée (généralement égale à 1 rad/s dans ce travail) tandis que la déformation varie logarithmiquement de 0,01 à 1000 %. Lorsque la contrainte est tracée en fonction de la déformation, il est également possible d'en déduire la contrainte seuil comme valeur de la contrainte à l'intersection entre le régime linéaire à faible déformation et le régime en loi de puissance à grande déformation (Figure II-19.b)). Elle représente la transition entre le régime linéaire et l'écoulement, et est mesurée à l'intersection entre les deux pentes.

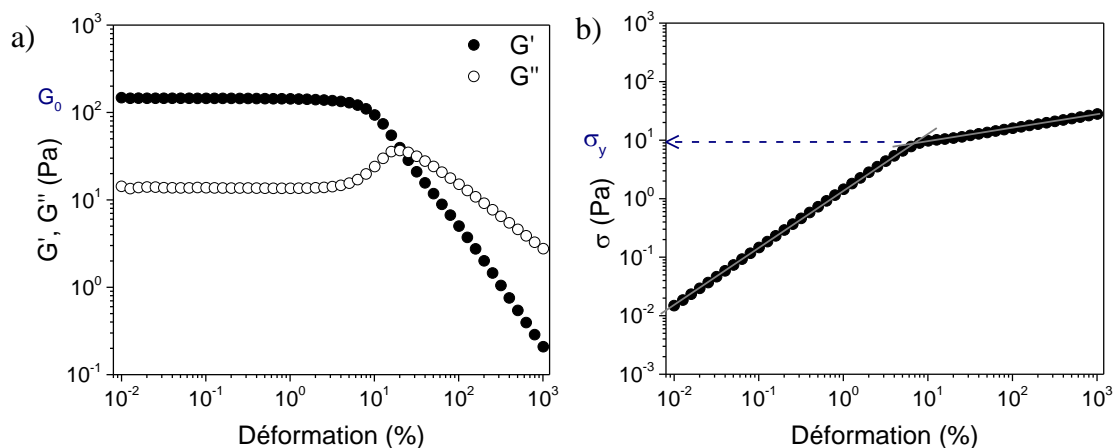


Figure II-19 - Evolution a) des modules élastiques et visqueux et b) de la contrainte en fonction de la déformation lors d'un balayage en déformation

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, les microgels et tensioactifs utilisés dans ce travail ont été présentés. Afin de caractériser les mélanges de ces deux composants, les techniques de caractérisations qui seront utilisées par la suite ont également été développées. Chacune a son propre champ d'action parmi les suivants : la compréhension de l'architecture des microgels, les interactions polymères-tensioactifs, le gonflement du microgel et les propriétés rhéologiques des suspensions. Ceci est résumé sur la Figure II-20.

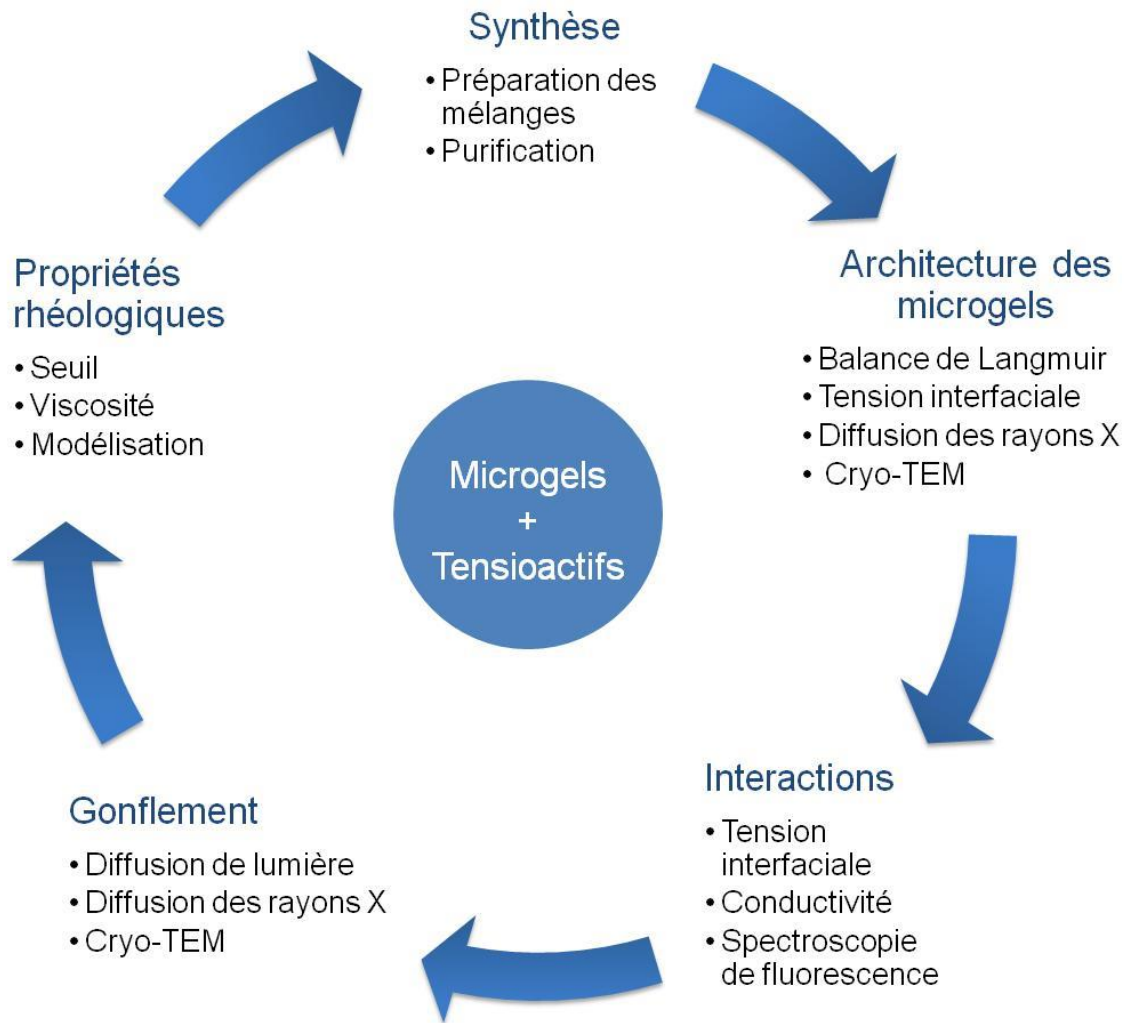


Figure II-20 - Schéma récapitulatif du chapitre II

Chapitre III - Influence du réticulant sur les propriétés des microgels gonflés par effet polyélectrolyte

La plupart des nombreuses études physiques, chimiques, et physicochimiques qui concernent les microgels les décrivent comme des particules élastiques et déformables de composition uniforme. Ce paradigme a permis des progrès considérables y compris sur le plan théorique et peut légitimement être adopté en première approximation [7]. Ce n'est que très récemment que les microgels de PNIPAm synthétisés par polymérisation en précipitation ont attiré un certain intérêt à cause de leur microstructure hétérogène résultant directement de la synthèse. Leurs propriétés structurales, bien que non complètement élucidées, ont été reliées à la capacité de s'adsorber et de se déformer aux interfaces [171], [186], [188], [192]. Lally *et al.* [193] se sont intéressés à l'influence de la nature chimique du réticulant pour un degré de réticulation constant. Ils ont observé des gonflements et des comportements rhéologiques différents. D'autres groupes se sont intéressés à l'influence du degré de réticulation [186], [194], [195], et notamment pour des microgels très faiblement réticulés [188].

En débutant notre étude sur l'activation des microgels AE/AMA par des tensioactifs et la formation des complexes associés, nous avons rapidement observé des différences de comportement majeures selon la nature chimique des réticulants utilisés. Bien que ceux-ci soient utilisés en très faibles quantités (souvent bien inférieures à 1 mol%), nous avons constaté qu'ils ont un impact considérable sur les propriétés finales, ce que nous avons attribué à des différences de microstructure. Ceci a motivé une étude systématique des caractéristiques structurales des microgels que nous avons à notre disposition. Par souci de simplicité, cette étude est menée sur des microgels polyélectrolytes ne contenant pas de tensioactif et activés par ajout de soude.

Dans ce chapitre, la nature chimique du réticulant, ainsi que le taux de réticulation sont variés afin d'étudier leur influence respective sur la microstructure du microgel, et au-delà sur les propriétés rhéologiques. Trois réticulants sont étudiés dans ce paragraphe : le DAP et l'EGDMA qui sont des réticulants bivalents, et le TMPTA qui est trivalent.

La compréhension et la caractérisation de la microstructure des différents microgels serviront de référence dans l'étude des mélanges avec les tensioactifs qui sera présentée dans les chapitres suivants.

III.1 Ionisation et gonflement des microgels

III.1.1 Ionisation des microgels

L'étude de l'ionisation des microgels est réalisée par des expériences de titration. Des volumes connus de soude sont progressivement ajoutés à une suspension de microgel et la mesure en continu du pH est effectuée. L'avancement de la neutralisation est mesuré grâce au paramètre α qui compare le nombre de moles d'ions hydroxyde ajoutés au nombre de moles de fonctions acide carboxylique initialement présentes dans la solution, (cf paragraphe II.1.2). Les résultats sont représentés sur la Figure III-1 pour les trois différents réticulants étudiés. Les courbes présentent toutes la même allure que nous avons brièvement discutée dans le paragraphe II.1.2 : une augmentation rapide de pH au voisinage de $\alpha = 0$ due à l'ionisation des fonctions $-\text{COOH}$ en surface des microgels effondrés, un plateau où le pH reste constant, et une augmentation rapide du pH au voisinage de $\alpha = 1$. Le saut de pH observé pour $\alpha = 1$ indique que toutes les fonctions $-\text{COOH}$ sont ionisées et en particulier qu'il n'y a pas de condensation des contre-ions. Le plateau à pH constant est une signature des courbes de titration des polyélectrolytes en mauvais solvant. Un modèle théorique présenté dans la référence [168] attribue l'origine du plateau à l'existence de corrélations électrostatiques entre les charges positives des sites ionisés. Pour les chaînes polyélectrolytes en mauvais solvant, la hauteur du plateau dépend exclusivement de la force ionique par l'intermédiaire de la concentration et de l'ajout d'électrolyte [6], [168], [170]. Pour les microgels réticulés par le DAP et le TMPTA (Figure III-1-a) et b)), nous observons une dépendance de la hauteur du plateau en fonction du degré de réticulation qui exprime le fait que la réticulation affecte la conformation des chaînes. Qualitativement, un degré de réticulation important limite l'expansion des chaînes et augmente les interactions électrostatiques, d'où un plateau plus élevé. De façon remarquable, les courbes de titration des microgels réticulés par l'EGDMA (Figure III-1-c)) sont indépendantes du degré de réticulation ; elles diffèrent cependant de la courbe de titration des chaînes non réticulées par le fait que le pH au plateau prend une valeur supérieure.

En conclusion, bien que les courbes de titration des microgels étudiés dans ce travail présentent des caractéristiques communes, elles permettent d'identifier deux classes de systèmes : les microgels réticulés par le DAP et le TMPTA d'une part, et ceux réticulés par l'EGDMA d'autre part. Ces derniers présentent des propriétés d'ionisation qui rappellent celles des chaînes libres tout en s'en distinguant.

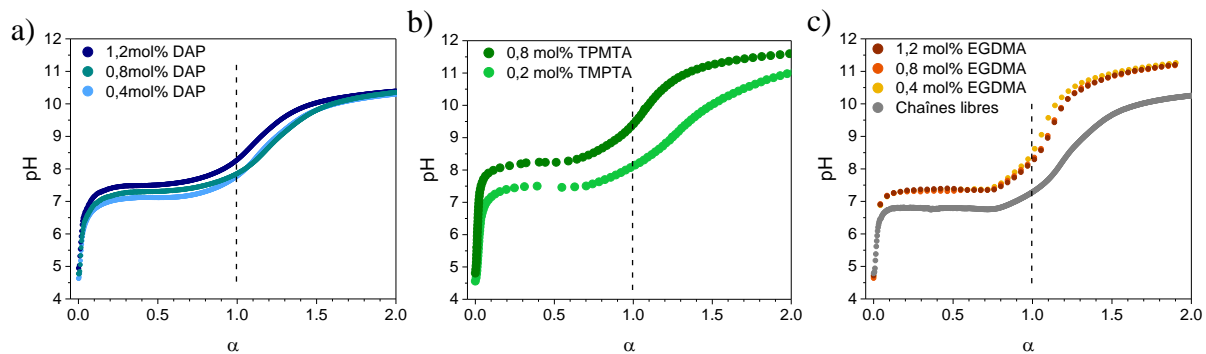


Figure III-1 - Titration pH des différents microgels à une concentration massique de 0,1 % réticulés a) par le DAP, b) le TMPTA et c) l'EGDMA

III.1.2 Gonflement des microgels

III.1.2.a Rappel théorique

Les gonflements linéaire Q_r et volumique Q_v des microgels sont calculés selon l'Équation III-1 dans laquelle R correspond au rayon hydrodynamique mesuré par diffusion de la lumière en mode dynamique.

$$Q_r = \frac{R_f}{R_i} \quad Q_v = \left(\frac{R_f}{R_i}\right)^3 \quad \text{Équation III-1}$$

Le gonflement des microgels polyélectrolytes provient de l'équilibre des pressions osmotiques entre l'intérieur π_{int} et l'extérieur π_{ext} du microgel [167]. Les pressions comprennent un terme dû à la présence des ions en solution, un terme dû à l'énergie de mélange polymère-solvant, et un terme associé à l'élasticité du réseau. Lorsque les fonctions acide carboxylique sont neutralisées, les contre-ions Na^+ apportés par la soude restent confinés au sein du microgel afin d'assurer l'électroneutralité (Figure III-2). La présence de ces contre-ions augmente la pression osmotique à l'intérieur du microgel. A l'inverse,

l'élasticité des microgels (π_{el}) tend à limiter le gonflement : plus le microgel est réticulé, moins il gonflera. Le degré de réticulation est un paramètre essentiel car l'augmentation du nombre de points de réticulation va à l'encontre du gonflement. Lorsque le degré d'ionisation est supérieur à 1, les contre-ions Na^+ supplémentaires apportés par la soude s'accumulent dans le solvant et augmentent la pression osmotique extérieure, pouvant mener à un dégonflement du microgel.

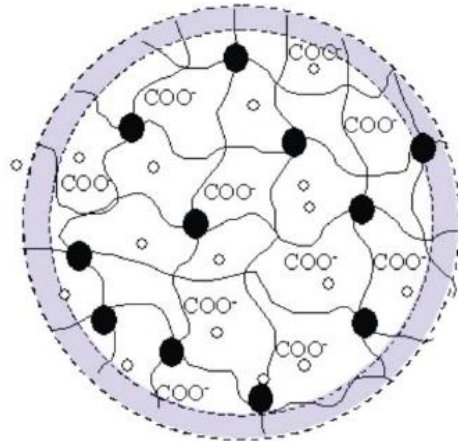


Figure III-2 - Représentation schématique de la particule de microgel dans l'état gonflé [167]. Les cercles pleins représentent les points de réticulation, les cercles vides sont les contre-ions. La zone externe foncée schématise la région où l'électroneutralité des microgels n'est pas vérifiée.

Des modèles de gonflement et de dégonflement osmotique des microgels polyélectrolytes ont été proposés dans la littérature [6], [196], [197]. Dans le régime dilué, il est prédit que le gonflement dépend essentiellement des degrés d'ionisation et de réticulation par l'intermédiaire du nombre d'unités statistiques entre deux nœuds de réticulation N_x selon l'Équation III-2.

$$Q_v \sim (N_x \alpha)^{3/2} \quad \text{Équation III-2}$$

Notons que cette expression est aussi celle qui décrit le gonflement d'un gel polyélectrolyte macroscopique. Il existe cependant une différence essentielle entre les microgels et les gels immergés dans un bain. Dans le cas de microgels de dimension submicronique, une proportion importante de contre-ions associés aux charges est non confinée à l'intérieur du gel et diffuse dans le bain. Un modèle simple considère que les contre-ions associés aux charges dans une couronne périphérique de largeur égale à la longueur de Debye sont libres (Figure

III-2) [169], [196]. Lorsque la concentration en microgels est élevée, ces contre-ions libres augmentent la force ionique et la pression osmotique qu'ils exercent à l'extérieur du microgel provoque son dégonflement osmotique. Nous serons amenés à prendre en compte cet effet dans la suite du manuscrit.

III.1.2.b Etude expérimentale du gonflement

L'étude du gonflement des différents microgels est réalisée par DLS pour chaque degré d'ionisation en extrayant des fonctions de corrélation un temps caractéristique qui permet de calculer le rayon hydrodynamique correspondant. Afin de donner un aperçu détaillé des résultats pour chaque famille de microgels, les fonctions de corrélation pour $\alpha = 1$ à trois angles (30, 90 et 150°) sont tracées pour les trois types de microgels à une concentration de 0,01 % sur la Figure III-3-a) b) c) ; ainsi que l'évolution du rayon hydrodynamique moyenné sur la plage d'angle 30 - 150° du détecteur en fonction du degré d'ionisation α sur la Figure III-3-d) e) f).

Les fonctions de corrélations présentées sur la Figure III-3-a) b) c) présentent toutes l'allure caractéristique attendue pour des suspensions colloïdales diluées, avec notamment une seule décroissance à un temps caractéristique qui dépend de l'angle d'étude. Cependant, sur la Figure III-3-c) obtenue pour les microgels réticulés avec l'EGDMA, nous observons que la valeur initiale de la fonction de corrélation diminue à mesure que l'angle augmente. Ce comportement singulier révèle une forte polydispersité dans les distributions de taille.

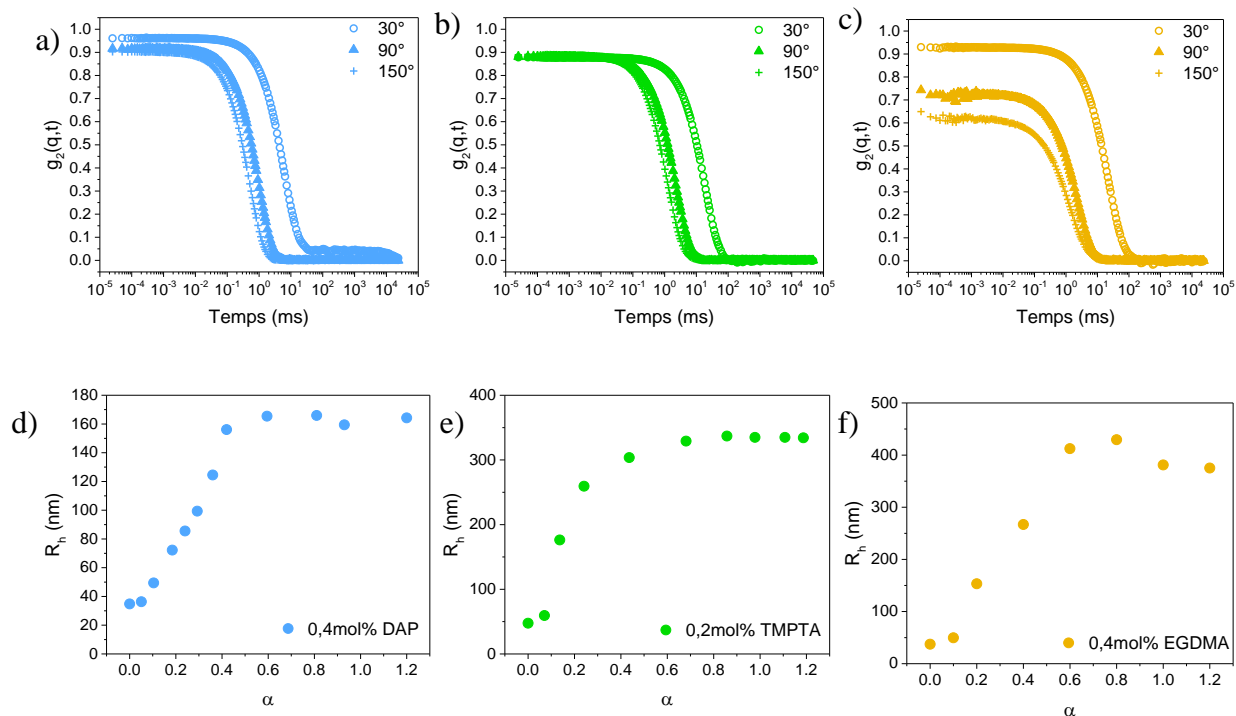


Figure III-3 - Fonctions de corrélation à $\alpha = 1$ à $30, 90$ et 150° des microgels réticulés à a) $0,4$ mol% de DAP, b) $0,2$ mol% de TMPTA et c) $0,4$ mol% d'EGDMA. Evolution du rayon hydrodynamique des microgels en fonction du degré d'ionisation α réticulés d) au DAP, e) au TMPTA et f) à l'EGDMA

III.1.2.c Résultats

Nous avons analysé les fonctions de corrélations de l'intensité mesurée par DLS selon la méthode des cumulants présentée dans le paragraphe II.2.1.a. La Figure III-3-d) e) f) présente l'augmentation du rayon hydrodynamique en fonction du degré d'ionisation pour les trois familles de microgels considérées. De nouveau, nous observons une tendance commune : le rayon hydrodynamique augmente de façon monotone avec le degré d'ionisation. Le gonflement maximum est atteint pour $\alpha = 1$ sauf dans le cas des microgels réticulés par l'EGDMA où il est atteint pour $\alpha = 0,6$ et décroît ensuite. Ce résultat peut nous indiquer que la distribution du polymère et des contre-ions dans ces microgels est singulière et différente de celle dans les deux premières familles de microgels.

Il est particulièrement intéressant d'analyser les valeurs de gonflement des rayons hydrodynamiques des microgels effondrés ($\alpha = 0$) et au maximum de gonflement ($\alpha = 1$), respectivement R_0 et R_f . Celles-ci sont reportées dans le Tableau III-1. Les rayons des **microgels effondrés** sont de l'ordre de 35 nm pour les microgels de type **T** (réticulés par le

TMPTA) où ils sont respectivement de 47 et 57 nm pour des degrés de réticulation de 0,2 mol% et 0,8 mol%. Ceci est dû à des changements de détails dans les protocoles de synthèse et n'est pas sensé affecter les propriétés. **Dans l'état gonflé**, nous trouvons plusieurs résultats notables. Tout d'abord, le rayon hydrodynamique pour les microgels **D** et **T** est d'autant plus grand que le degré de réticulation est faible, ce qui est conforme à ce que nous attendons. Pour les microgels **E**, les rayons hydrodynamiques R_f sont pratiquement indépendants du degré de réticulation et atteignent des valeurs bien supérieures à ce qui est trouvé pour les autres microgels de type **D** et **T**. Il est également instructif d'observer les valeurs de l'indice de polydispersité calculé à partir des deux premiers cumulants (paragraphe II.2.1.a). Les indices de polydispersité sont très faibles pour les microgels **D** ($< 0,07$), ce qui indique des distributions de taille assez monodisperses, ce qui est généralement assez difficile à obtenir dans les suspensions colloïdales. La même conclusion s'applique aux microgels de type **T** bien que leur indice de polydispersité soit supérieur. Par contre, la distribution de taille pour les microgels de type **E** est très large avec des polydispersités de l'ordre de 0,3. Ceci confirme l'hypothèse émise pour justifier la diminution drastique de la valeur de $g_2(t=0)$ avec l'angle de détection sur la Figure III-3-c).

Microge I étudié	DAP			TMPTA		EGDMA		
	0,4mol %	0,8mol %	1,2mol %	0,2mol %	0,8mol %	0,4mol %	0,8mol %	1,2mol %
R_0 (nm)	35	35	35	47	57	37	38	40
R_f (nm)	165	120	95	335	237	381	371	395
Q_v	105	41	19	357	70	1061	920	963
PDI pour $\alpha=1$	0,07	0,06	0,04	0,14	0,16	0,30	0,35	0,27

Tableau III-1 Tableau représentant l'évolution des rayons hydrodynamiques initiaux R_0 et finaux R_f , des gonflements volumiques Q_v , et des indices de polydispersité (PDI) pour les différents microgels étudiés

III.1.2.d Discussion

Il est intéressant de présenter une vue synthétique des résultats obtenus jusqu'ici en portant sur le même graphique les valeurs du gonflement volumique en fonction du nombre d'unités statistiques entre deux points de réticulation N_x . Ce dernier est calculé en faisant l'hypothèse forte que la distribution des points de réticulation est homogène dans le microgel et que les deux (DAP et EGDMA) ou trois (TMPTA) double liaisons portées par les réticulants ont toutes réagi. Cette représentation fait apparaître plusieurs résultats importants. Tout d'abord, la loi $Q_v \sim (N_x \alpha)^{3/2}$ semble assez bien vérifiée pour les microgels de type **D** et le type **T**, sauf pour le système le moins réticulé (0,2 mol%). Les résultats pour les microgels de type **D** sont pratiquement superposés à ceux publiés dans la littérature pour des microgels de même composition et réticulé avec le dicyclopentényloxyéthyle méthacrylate (DCPOEMA) [6]. Ainsi, nous trouvons un bon accord pour deux systèmes différents et synthétisés par deux équipes différentes avec des protocoles différents. Les microgels de type **T** suivent bien la loi attendue (sauf pour le système le moins réticulé) mais présentent un gonflement nettement supérieur à celui mesuré pour les microgels **D**. Une première explication consiste à considérer que parmi les trois liaisons possibles du réticulant avec des chaînes de copolymères AE/AMA, certaines ne réagissent pas ou ne forment pas de point de réticulation effectif, de sorte que la valeur de N_x calculée est sous-évaluée. Il est cependant facile de constater par un calcul simple que cette hypothèse ne permet pas de rendre compte des différences observées. L'autre explication est de considérer que la distribution des points de réticulation est différente. Enfin, les microgels **E** sont singuliers avec un gonflement pratiquement indépendant du degré de réticulation qui est bien plus élevé que pour les autres familles de microgels (3 fois plus élevé que pour le type **T**, et 9-10 fois plus élevé que pour le type **D**). Ceci indique une moindre efficacité de la réticulation lorsque le réticulant EGDMA est utilisé.

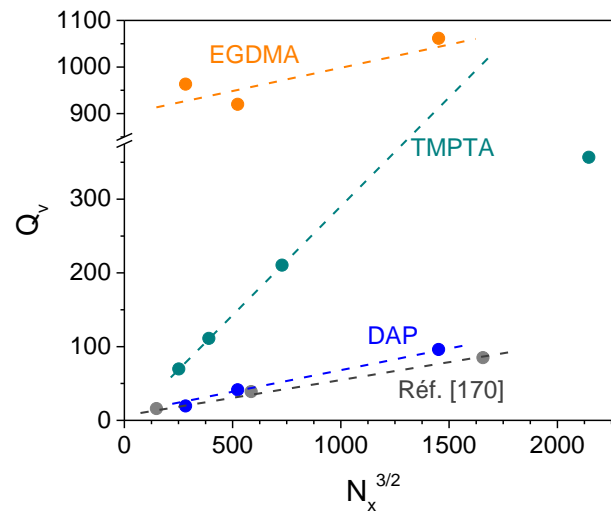


Figure III-4 - Gonflement volumique des microgels à $\alpha = 1$ en fonction du nombre d'unités entre deux nœuds de réticulation

III.1.3 Conclusion

Grâce à des expériences de titration et des mesures de rayons hydrodynamiques par DLS, nous avons commencé à mettre en évidence les caractéristiques communes et les spécificités des trois familles de microgels que nous étudions. Tout d'abord, nous avons pu vérifier qu'ils se comportent bien comme des polyélectrolytes en mauvais solvant et qu'ils subissent une transition de volume lors de l'ionisation. De plus, ce sont bien des objets colloïdaux présentant des contraintes topologiques, les points de réticulation, qui maintiennent les chaînes. Cependant, nous avons mis en évidence un effet notable de la nature chimique du réticulant pour des conditions de synthèse fixées. Nos résultats posent la question de la nature de microstructure entre les trois systèmes étudiés. Ceci fera l'objet de la partie suivante.

Il est à noter que dans tous les cas, le réticulant a bien été incorporé aux différents microgels car aucune anomalie n'a été observée lors de la synthèse des différents microgels, ce qui aurait pu se manifester par un enrochement significatif, ou la présence de composés insolubles. Cela a été mesuré à l'issue de chaque synthèse et les résultats obtenus pour les trois réticulants sont similaires avec un enrochement inférieur à 2 g, et moins de 0,5 g de composés insolubles. C'est probablement une réaction chimique secondaire durant la synthèse ou à faible rendement de la réaction de réticulation qui a mené à des architectures inhabituelles des microgels de type E.

III.2 Etude de la microstructure

La partie précédente a montré des disparités au niveau des microgels concernant les gonflements volumiques atteints, et pose des questions sur la nature de la réticulation. Au vu de ces résultats, l'étude de la microstructure des microgels apparaît indispensable afin de comprendre les différences observées.

III.2.1 Observations microscopiques par cryoTEM

Des clichés cryo-TEM sont réalisés pour les trois types de microgels, aux deux degrés de réticulation extrêmes. La Figure III-5-a) et b) est obtenue pour les microgels $D_{0,4}$ et $D_{1,2}$ respectivement. Ils montrent des particules disposées de façon équidistantes les unes par rapport aux autres, ce qui indique qu'elles subissent des interactions répulsives. Les microgels portant une charge électrostatique faible [196], l'origine des interactions répulsives doit être les forces élastiques de contact. Nous pouvons donc supposer que les microgels sont en contact et que la distance entre les centres des deux particules fournit une estimation du diamètre. Nous l'avons mesuré à l'aide du logiciel ImageJ et nous avons trouvé des valeurs de 182 et 142 nm pour les diamètres hydrodynamiques de $D_{0,4}$ et $D_{1,2}$. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues par diffusion de lumière dans le paragraphe III.1.2 à dilution infinie, qui sont respectivement de 330 et 190 nm. Deux explications peuvent être invoquées. Tout d'abord, ces mesures sont réalisées sur des suspensions concentrées où nous savons que le phénomène de dégonflement osmotique intervient. Il a été trouvé sur des microgels synthétisés de façon similaire et de degré de réticulation voisin que le dégonflement peut atteindre 25% en linéaire au voisinage de la concentration de 'jamming', ce qui est le cas ici [169]. Cet argument ne rend pas complètement compte de l'écart observé pour $D_{0,4}$, mais il apparaît raisonnable pour $D_{1,2}$. Un deuxième facteur à prendre en compte est le caractère perturbatif de la méthode qui congèle le matériau et crée des contraintes internes.

Une deuxième observation importante porte sur l'aspect hétérogène des particules qui présentent un cœur gris sombre. Les diamètres des cœurs sont mesurés à 120 et 80 nm pour $D_{0,4}$ et $D_{1,2}$ respectivement. Cette observation ne peut pas être due à un effet d'intégration verticale propre à la technique car les nuances de gris ne sont pas continues selon la direction radiale et dépendent du degré de réticulation. Si nous admettons que les particules sont en contact, nous devons conclure qu'elles sont constituées d'un cœur possédant une densité de

polymère plus importante donc plus réticulé, entouré d'une couronne moins réticulée. Par ailleurs, les clichés obtenus sont très représentatifs de l'échantillon et de nombreuses images ont montré des résultats similaires. Les tailles reportées ici résultent d'ailleurs de la moyenne des tailles mesurées sur différents clichés.

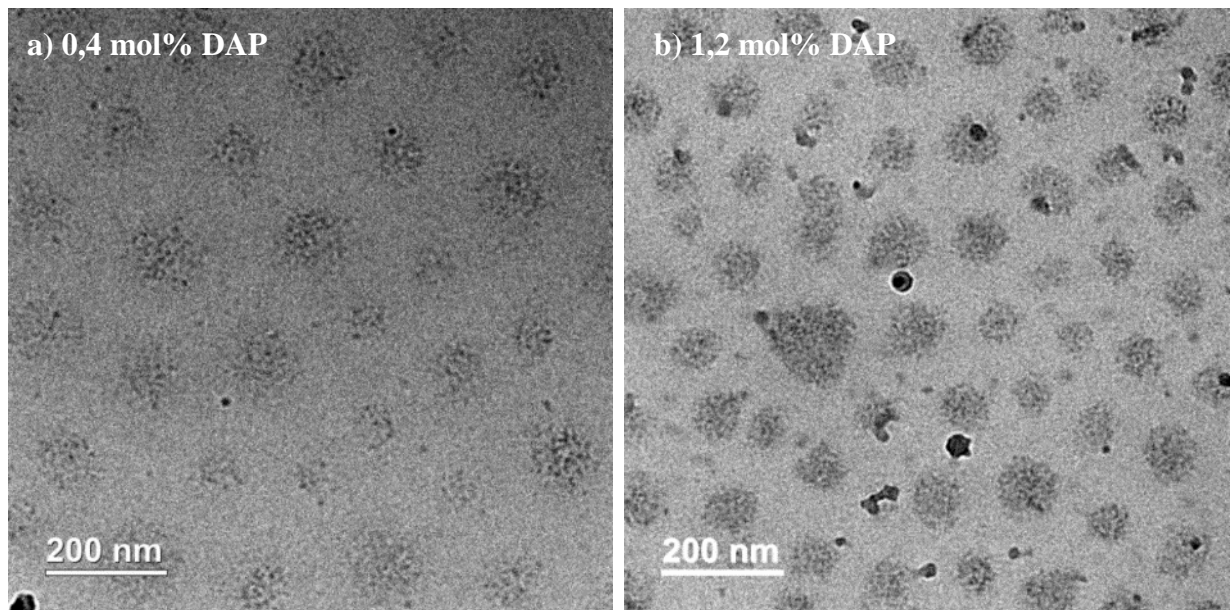


Figure III-5 - Clichés de microgels à 0,5 % et $\alpha = 1$ réalisés au cryo-TEM pour une quantité de réticulant DAP de a) 0,4 mol% et b) 1,2 mol%

La Figure III-6-a) et b) représente les clichés cryo-TEM de suspensions de microgels réticulés au TMPTA à 0,2 et 0,8 mol% respectivement. La concentration, $C = 0.1$ % a été choisie plus petite que pour les expériences de la Figure 5 pour tenir compte de la différence de gonflement et garder des solutions assez fluides. Les particules visualisées sont très différentes de celles observées précédemment. Tout d'abord, leur diamètre est beaucoup plus élevé et varie fortement d'une particule à l'autre : 318 ± 57 nm pour $T_{0,2}$ et 268 ± 60 nm pour $T_{0,8}$. Ces tailles sont encore inférieures aux diamètres hydrodynamiques mesurés en DLS, de 670 nm et 536 nm respectivement. Par ailleurs, les particules observées sont isolées les unes des autres. Lors des séances de cryo-TEM, il a été difficile de trouver des zones comportant plusieurs particules qui s'apparentent à des microgels. Les résultats obtenus sont donc à manier avec prudence. Dans le cas des microgels $T_{0,8}$, une seconde population de particules a été visualisée avec des diamètres très faibles (71 ± 10 nm) (encart de la Figure III-6-b)), qui

correspondrait plutôt à celui des particules effondrées. Ces particules n'ont pas de dimension caractéristique. Cela suggère une très forte polydispersité dans la distribution en taille qui n'est pas détectée en diffusion de lumière. Dans les deux cas, les particules observées ne présentent pas de gradient de réticulation comme les microgels de type **D** et ont une circonférence bien définie. Nous pouvons donc conclure que les microgels visualisés sont réticulés de façon uniforme. Des expériences complémentaires seront réalisées pour confirmer ces résultats et apporter des conclusions définitives.

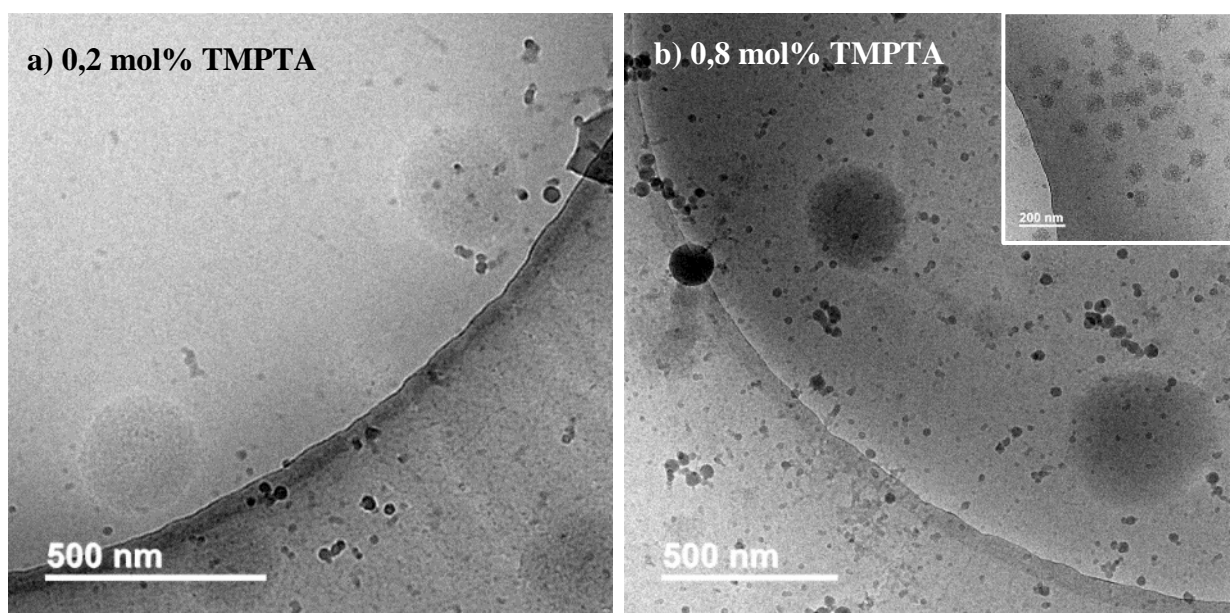
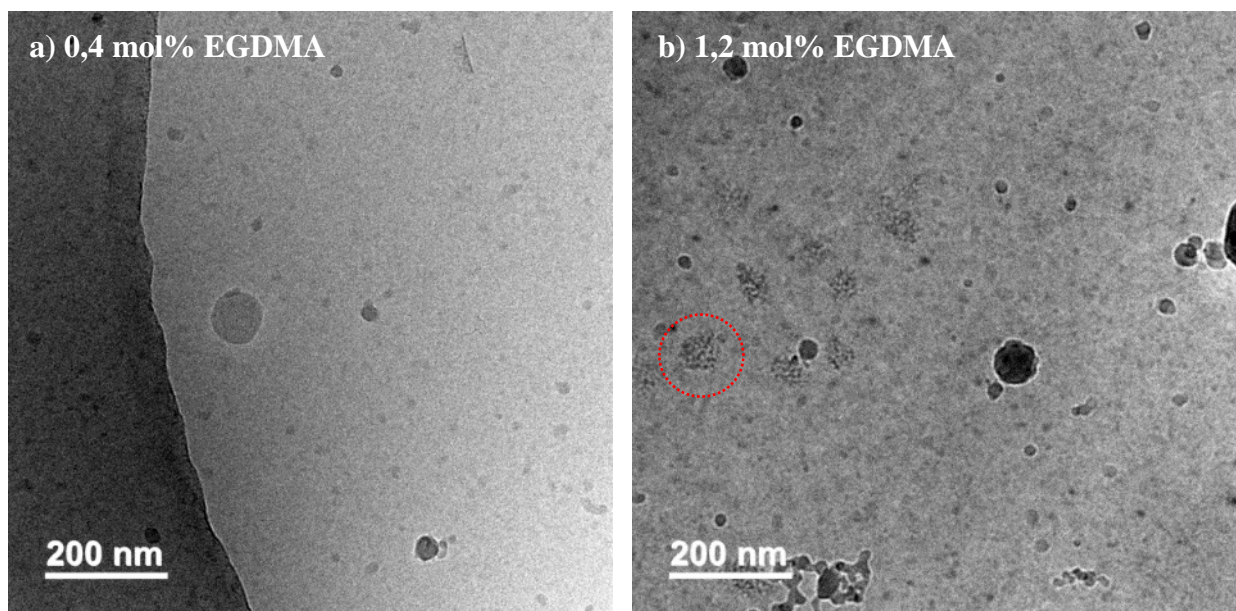


Figure III-6 - Clichés de microgels à 0,1 % et $\alpha = 1$ réalisés au cryo-TEM pour une quantité de réticulant TMPTA de a) 0,2 mol% et b) 0,8 mol%

La Figure III-7 représente les observations cryo-TEM pour les microgels **E_{0,4}** et **E_{1,2}**. Pour 0,4 mol% d'EGDMA, nous observons des petites particules sphériques d'un diamètre de 88 nm, ce qui est très éloigné du diamètre hydrodynamique de 800 nm mesuré en diffusion de lumière. La Figure III-7-a montre un objet légèrement plus gros que le microgel à l'état de préparation. On peut se demander si le cliché représente bien un microgel ou s'il s'agit d'un artefact expérimental. Pour 1,2 mol% d'EGDMA, plusieurs particules avec un cœur plus foncé sont observés (entourées d'un rond rouge en pointillés, à ne pas confondre avec les objets noirs qui résultent de la contamination de la grille et ne représentent pas des microgels). Ces particules ont un diamètre d'environ 60 nm, ce qui diffère encore des résultats trouvés par

diffusion de lumière (790 nm de diamètre avec un PDI de 0,4). D'après les résultats déconcertants obtenus au paragraphe précédent et l'évidence d'une réticulation hétérogène, la visualisation cryo-TEM suggère que seul le cœur des microgels est fortement réticulé (et donc visible) et que les objets sont constitués de longues chaînes pendantes plus de 360 nm. Ces particules sont difficiles à visualiser car elles ne forment pas un ensemble compact et que les différences de contraste électronique du polymère avec l'eau sont trop faibles.

Les images cryo-TEM nous permettent d'observer les particules de microgels. Les résultats obtenus pour le réticulant DAP sont très reproductibles et permettent d'avoir une vision fidèle des microgels. Cependant, pour les autres réticulants, il a été plus compliqué de visualiser des zones de microgels et les clichés obtenus sont moins précis ; les caractéristiques géométriques trouvées sont très éloignées de celles attendues de l'étude par diffusion de lumière. Des expériences complémentaires sont planifiées.



**Figure III-7 - Clichés de microgels à $\alpha = 1$ réalisés au cryo-TEM pour de a) 0,4 mol% d'EGDMA à 0,5 %
b) 1,2 mol% d'EGDMA à 0,1 %**

III.2.2 Etude par diffusion des rayons X

Les différents microgels sont préparés à un degré d'ionisation $\alpha = 1$ et sont étudiés par diffusion des rayons X à une concentration massique de 0,1 %. A cette concentration, l'intensité mesurée est composée uniquement du facteur de forme et le facteur de structure $S(q)$ vaut 1. Le protocole d'analyse des suspensions est détaillé dans le Chapitre II. Les intensités déduites sont présentées sur la Figure III-8.

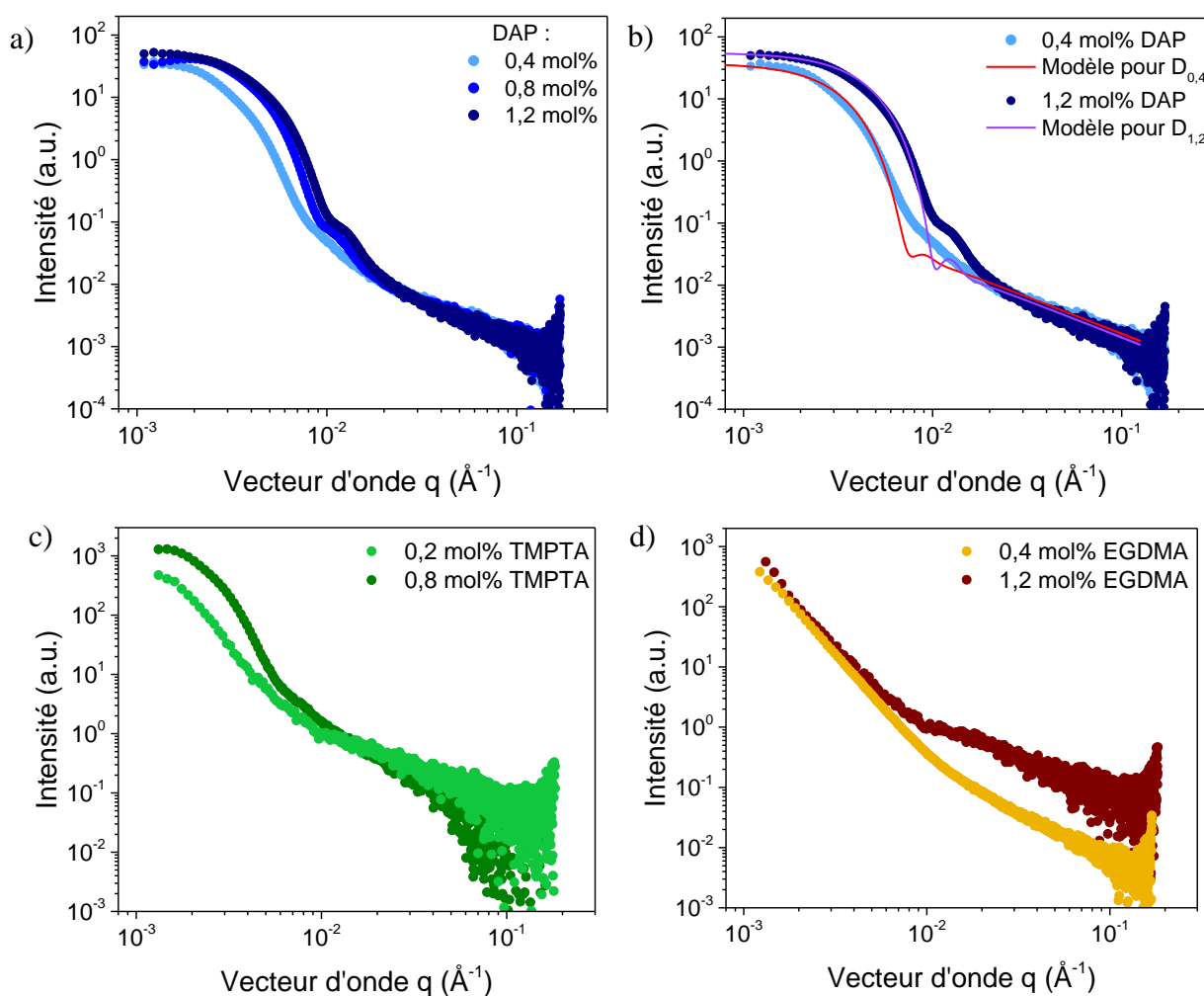


Figure III-8 - Intensités mesurées par rayons X pour les microgels à 0,1 % et $\alpha = 1$ de type a) D, c) T et d) E. b) Modélisation réalisé pour les microgels de type D

III.2.2.a Résultats

La Figure III-8-a) présente les variations de l'intensité diffusée par les microgels de type D. Les résultats sont similaires pour les trois degrés de réticulation. L'intensité décroît de

manière monotone pour des vecteurs d'ondes spatiaux q inférieurs à $0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Pour des vecteurs d'onde supérieurs, l'intensité décroît selon une loi de puissance $I(q) \sim q^{-1,2}$. Plusieurs caractéristiques distinguent ces spectres expérimentaux de celui des sphères homogènes. Tout d'abord, le second maximum est d'intensité beaucoup plus faible indiquant une perte de corrélation à petite distance. D'autre part, la décroissance $q^{-1,2}$ du signal à grands vecteurs d'onde est très différente de la décroissance en q^{-4} pour des particules sphériques homogènes.

Lorsque le degré de réticulation diminue, le signal se décale vers de plus faibles vecteurs d'onde traduisant l'augmentation de la taille des microgels lors du gonflement. Les maxima secondaires disparaissent, indiquant que la structure s'écarte nettement de celle d'une sphère homogène.

Les spectres d'intensité des microgels **T** et **E** sont respectivement présentés sur la Figure III-8-c) et d). Sur tous les spectres, nous retrouvons la décroissance en loi de puissance de la forme $q^{-1,2}$ à grands vecteurs d'onde. Les microgels **T** présentent des spectres assez similaires à ceux des microgels de type **D**. Dans le cas des microgels **E**, le facteur de forme à faibles vecteurs d'onde est beaucoup plus évasé à faibles vecteurs d'onde.

III.2.2.b Modèle théorique

Nous allons modéliser l'intensité diffusée par un facteur de forme $P(q)$ de sphère diffuse (« *fuzzy sphere* » en anglais) qui caractérise une particule dont le degré de réticulation diminue à la périphérie, associé à une contribution de type Ornstein-Zernike afin de décrire la décroissance de l'intensité aux grands vecteurs d'onde. Ce dernier terme décrit les corrélations de densité à l'intérieur des microgels. Il est directement associé à la nature polymère des microgels à petite échelle, ce qui explique les similarités des spectres à grands vecteurs d'onde. Le facteur de forme d'une sphère diffuse est décrit par l'équation suivante [179] :

$$P(q) = I_1 \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \exp\left(-\frac{(\sigma q)^2}{2}\right) \right]^2 \quad \text{Équation III-3}$$

Dans cette équation, I_1 décrit l'intensité de la fonction, R est le rayon de la particule où l'intensité de diffraction (reflétant la densité de la particule) a diminué de moitié par rapport à celle mesurée au centre, et σ décrit la longueur pour laquelle les contours de la particule sont flous. Ainsi, le rayon mesuré en cryo-TEM correspond à $R+2\sigma$, comme expliqué par Richtering *et al.* [179] et schématisé sur la Figure III-9.

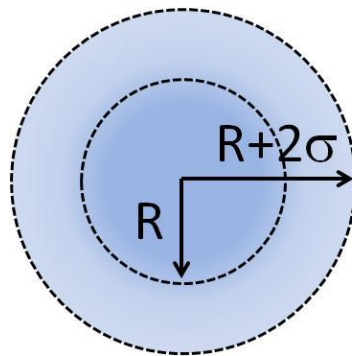


Figure III-9 - Schéma d'une sphère diffuse.

Lorsque nous ajoutons la contribution Ornstein-Zernike, l'intensité est décrite par l'équation suivante :

$$I(q) = P(q) + \frac{I_2}{(1 + q^2\xi^2)^{d/2}} \quad \text{Équation III-4}$$

Dans ce terme, ξ représente la longueur des fluctuations de densité des chaînes au sein de la couronne, d est la dimension fractale des blobs de polymères dans la couronne et I_2 correspond à l'intensité de cette contribution. Pratiquement, la grandeur $-d$ correspond à la pente visible sur la Figure III-8-a).

Cette modélisation pourrait être améliorée en tenant compte de la polydispersité des microgels, ceci pourrait être réalisé en appliquant par exemple la distribution de Schulz. Ici, les modélisations ne tiennent pas compte de la polydispersité.

Ce modèle a été fréquemment utilisé pour modéliser l'intensité diffusée (neutrons ou rayons X) par des microgels.

III.2.2.c Paramètres issus des modélisations

Il est possible de modéliser ces résultats comme présenté dans le paragraphe précédent. La pente d est mesurée séparément et fixée à 1,2 pour les modélisations réalisées. Notons que cette valeur diffère de celle connue pour des polymères en bon solvant qui est de 1,7. La différence exprime une rigidification de la chaîne sous l'action des charges portées par le polymère. Les résultats sont superposés aux courbes expérimentales sur la Figure III-8-b). Les modélisations sont récentes et pourraient être améliorées pour être plus proches des courbes expérimentales, cependant elles permettent d'obtenir une description satisfaisante de nos résultats. Les paramètres descriptifs des microgels **D** sont reportés dans le Tableau III-2. Le cœur dense des microgels est mesuré à 58 et 43 nm de rayon pour les microgels **D_{0,4}** et **D_{0,8}** respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles mesurées en cryo-TEM, avec des rayons mesurés à 60 et 40 nm (paragraphe III.2.1). La dernière colonne du tableau donne les valeurs des rayons qui sont à comparer avec les mesures de diamètres de particules représentées sur les clichés de cryo-TEM (Figure III-5). Les diamètres obtenus par modélisation sont évalués à 200 nm et 146 nm pour les microgels **D_{0,4}** et **D_{0,8}**, et sont proches des résultats de cryo-TEM : 182 et 142 nm respectivement.

	R (nm)	I_1	σ (nm)	ξ	I_2	$R+2\sigma$ (nm)
D_{0,4}	58	340	21	20	0,06	100
D_{0,8}	43	500	15	16	0,04	73

Tableau III-2 - Paramètres obtenus par la modélisation des microgels de type **D**

III.2.2.d Conclusion

Les spectres d'intensité par rayons X permettent de mieux comprendre la structure des microgels étudiés. Un modèle de sphère diffuse associé à une contribution de type Ornstein-Zernike est proposée pour décrire la structure des microgels. Les résultats obtenus pour les microgels de type **D** sont proches des mesures effectuées sur les clichés cryo-TEM. Ce modèle est prometteur pour les microgels **D** et pourra être appliqué aux microgels **E** et **T**.

III.3 Propriétés interfaciales

III.3.1 Adsorption des microgels aux interfaces

III.3.1.a Contexte de l'étude

Cette étude a été inspirée par les travaux de l'équipe du Dr Schmitt au CRPP à Bordeaux avec qui nous avons mis en place une collaboration. Cette équipe étudie l'adsorption de microgels PNIPAM à des interfaces à l'aide de mesures de tension interfaciale. Plusieurs publications ont montré que les cinétiques d'adsorption présentent des signatures distinctes en fonction de plusieurs paramètres moléculaires et structuraux [171], [179], [186], [188], [192], [198].

III.3.1.b Systèmes étudiés

Nous avons étudié les microgels de type **D**, **T** et **E**. Pour chaque type, trois états sont observés : l'état de préparation, l'état où les microgels sont totalement ionisés et celui où ils sont totalement ionisés en présence de chlorure de sodium. Pour mener cette étude nous rappelons que les suspensions ont au préalable été purifiées par ultrafiltration jusqu'à atteindre une valeur de tension de surface à $t=0$ égale à celle de l'eau pure (72,8 mN/m). Lors de l'ultrapurification, les tailles des microgels sont légèrement modifiées sans doute à cause d'une variation du pH ; elles ont été vérifiées par DLS. Les rayons hydrodynamiques des microgels dans les différents états sont ainsi répertoriés dans le Tableau III-3.

	D_{0,4}	D_{1,2}	T_{0,2}	T_{0,8}	E_{0,4}	E_{1,2}
R_0 (nm)	36	37	82	91	44	45
R_f (nm)	184	97	602	385	446	591
R_f dans 10⁻²M de NaCl (nm)	136	86	424	295	234	247

Tableau III-3 - Rayons hydrodynamiques des différents microgels et des chaînes libres après ultrapurification

III.3.1.c Résultats

Nous avons mesuré l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps en utilisant le protocole décrit dans le paragraphe II.2.3. La tension interfaciale diminue lentement au cours du temps ce qui indique que les microgels s'adsorbent lentement à l'interface eau-air. Dans le plus favorable des cas, les microgels commencent à s'adsorber à partir de 10 s et la tension de surface tend vers une valeur d'équilibre après 10 000 s.

III.3.1.d Interprétation du comportement des microgels effondrés ($\alpha = 0$)

Les courbes d'adsorption des différents microgels à l'état effondré sont présentées sur la Figure III-10. Celles-ci montrent des adsorptions lentes, car au bout de 10 000 s, le plateau d'adsorption n'est pas complètement atteint. Il est néanmoins possible d'essayer de dégager quelques grandes tendances. Les différences entre les microgels sont faibles ; ceci provient du fait que les particules de microgels obtenues en fin de synthèse sont très proches (charges et composition de surfaces, tailles détaillées dans le Tableau III-3). Les petites différences observées sont cependant significatives car les mesures sont reproductibles. Pour les microgels réticulés par l'EGDMA, les courbes sont parfaitement superposées et il n'y a pas d'influence de la quantité de réticulant introduite. Pour les microgels de type **T**, ce sont les particules les moins réticulées qui s'adsorbent le plus rapidement. Pour les microgels de type **D**, le comportement inverse est observé : c'est le **D_{1,2}** qui s'adsorbe le plus rapidement. Ceci suggère une différence de structuration entre les réticulants **D** et **T**, qui est détectée avant même d'ioniser les microgels.

Dans l'état effondré, cette expérience montre que les microgels s'adsorbent lentement aux interfaces et que les différences pour chaque type de réticulant et degré de réticulation sont faibles.

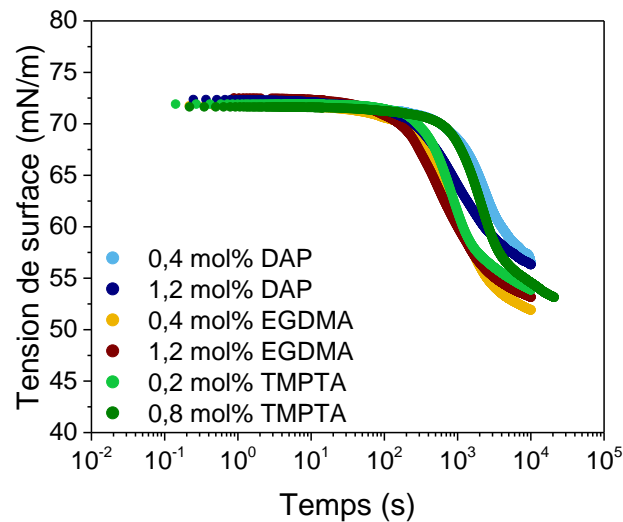


Figure III-10 - Courbes d'adsorption des différents microgels effondrés à 0,1 % ($\alpha = 0$)

III.3.1.e Interprétation du comportement des microgels totalement ionisés ($\alpha = 1$)

Dans le cas où les microgels sont totalement ionisés, les courbes d'adsorption sont présentées sur la Figure III-11. La tendance générale est que l'adsorption est plus lente que dans le cas précédent où les microgels sont effondrés (Figure III-10). Ceci peut se justifier par la présence de charges de surface dues à l'ionisation, ainsi que par l'augmentation du rayon hydrodynamique, ce qui amène une diffusion plus lente des particules à l'interface.

Le comportement des microgels **D**_{0,4}, **D**_{1,2} et **T**_{0,8} est identique : il n'y a quasiment pas d'adsorption après 10 000s. Ceci provient probablement de l'effet des charges de surface. Il semblerait que la différence de tailles des particules (Tableau III-3) n'ait pas d'impact.

A la différence des précédents, le microgel **T**_{0,2} s'adsorbe de façon efficace. Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons invoquer la faible réticulation de ce microgel, qui rend la particule déformable et plus favorable à l'adsorption. Cela suffit à compenser le rôle défavorable des charges électrostatiques.

Les microgels de type **E** ont un comportement intermédiaire. De nouveau, il n'y a pas de différence entre les deux degrés de réticulation.

Cette expérience démontre que les microgels totalement ionisés s'adsorbent difficilement aux interfaces, sauf s'ils sont très déformables.

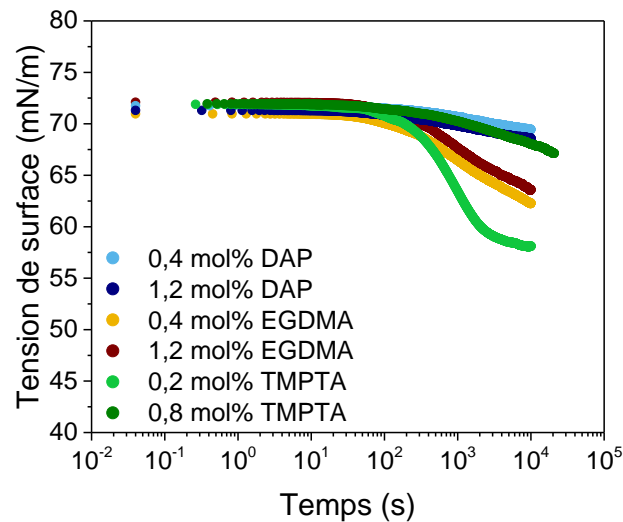


Figure III-11 - Courbes d'adsorption des différents microgels complètement ionisés ($\alpha = 1$) à 0,1 % dans l'eau distillée

III.3.1.f Interprétation du comportement des microgels totalement ionisés ($\alpha = 1$) en présence de chlorure de sodium

Afin d'observer des adsorptions plus rapides à l'interface, les microgels sont placés dans un bain de sodium à 10^{-2} M afin d'écranter les charges électrostatiques portées par le microgel, de renforcer le caractère hydrophobe du polymère, et de diminuer le gonflement des microgels, i.e. d'améliorer leur diffusion aux interfaces. Les courbes d'adsorption correspondantes sont présentées sur la Figure III-12. Nous remarquons que les valeurs de tension de surface aux temps initiaux ne sont pas exactement superposées, ce qui peut être dû à une légère contamination des solutions lors de l'addition de chlorure de sodium.

Pour les microgels de type **D**, le microgel le moins réticulé et le plus déformable, **D**_{0,4}, s'adsorbe plus rapidement que le microgel **D**_{1,2}. Le même effet est observé pour les microgels de type **T**. Cependant, les microgels **D** s'adsorbent plus lentement que les microgels **T**. Les degrés effectifs de réticulation des microgels **T** sont plus faibles que les microgels **D** correspondants, car le TMPTA est un réticulant trivalent et qu'il n'est pas certain que toutes ses terminaisons soient activées pour la réticulation. Cela les rend plus déformables, et favorise leur adsorption.

Pour les microgels **E**, les courbes sont une fois de plus superposées et les adsorptions sont similaires.

Cette expérience révèle les différences de déformabilité des microgels en fonction du type de réticulant.

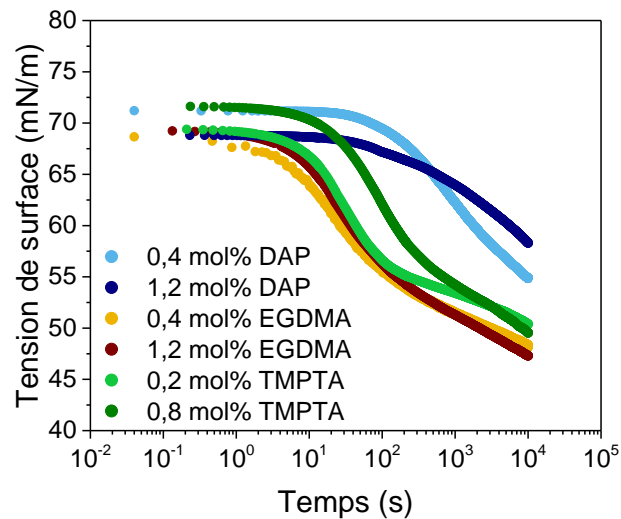


Figure III-12 - Courbes d'adsorption des différents microgels complètement ionisés ($\alpha = 1$) à 0,1 % dans un bain aqueux de chlorure de sodium à $10^{-2}M$

III.3.1.g Conclusions

Nous nous sommes ici limités à comparer les microgels de même réticulant et de degré de réticulation différent. Les résultats semblent indiquer que :

- (i) tous les systèmes étudiés sont relativement hydrophiles et éprouvent des difficultés à s'adsorber spontanément à l'interface eau-air ;
- (ii) les microgels réticulés par l'EGDMA montrent des cinétiques d'adsorption très proches et indiquent que le degré de réticulation effectif est proche pour les deux microgels ;
- (iii) les microgels $T_{0,2}$ sont très déformables, ce qui favorise leur adsorption à l'interface eau-air comparé au microgel plus réticulé $T_{0,8}$.

III.3.2 Compression des films

Les propriétés d'adsorption des différents microgels étant désormais connues, ils sont ensuite étudiés grâce au dispositif de la balance de Langmuir afin de tester leur déformabilité, ce qui nous permettra d'en déduire des informations sur leur microstructure, soit l'homogénéité de la réticulation (cf paragraphe II.2.4). Il est important de préciser que ces expériences ont été réalisées pour une vitesse mécanique de fermeture des barrières fixée à 1 cm/mn pour tous les microgels. Par ailleurs, les dépôts sont réalisés dans un bain d'eau distillée contenant du chlorure de sodium à 10^{-2} M, et les microgels déposés sont gonflés à $\alpha=1$ et contiennent également 10^{-2} M de NaCl. La grande différence par rapport au dispositif de goutte pendante est que l'adsorption est ici favorisée par le dépôt des microgels à l'interface grâce à une seringue, et par la présence du solvant d'isopropanol qui rend les microgels plus hydrophobes.

Dans ces conditions, les films de microgels produits ne sont pas des films de Langmuir stables. En effet, si les barrières sont arrêtées alors que la pression de surface n'est pas nulle, on observe une diminution de la pression de surface signifiant que les microgels diffusent dans le bain. Ceci s'explique par le caractère plutôt hydrophile des microgels totalement ionisés. Similairement, si une consigne de pression de surface est appliquée, alors une fois qu'elle sera atteinte grâce au déplacement des barrières, celles-ci vont devoir continuer à se fermer très lentement afin de maintenir la pression de surface demandée. Les microgels sont mécaniquement forcés par les barrières à être en contact, et lorsque l'action mécanique s'arrête, il est plus favorable pour les microgels de migrer dans le milieu aqueux plutôt que de rester adsorbés à l'interface. Cependant, en appliquant les mêmes conditions expérimentales, il est possible de comparer les comportements des différents microgels lors de la compression et d'en déduire des informations sur la microstructure.

Les courbes de pression sont représentées sur la Figure III-13. L'aire normalisée est calculée comme l'aire de la cuve A (qui diminue au fur et à mesure que les barrières sont fermées), divisée par la masse de polymère m_{pol} . Celle-ci est calculée en fonction du volume de suspension (Équation III-5). Pour rappel, cette suspension est initialement constituée d'un mélange isovolumique d'isopropanol et d'une solution de microgel dans un solvant aqueux. Or, lorsque de l'eau et de l'alcool sont mélangés, il y a une contraction des espèces et le volume final est inférieur à la somme des deux volumes ajoutés. Par ailleurs, l'isopropanol et l'eau ont des coefficients de contraction différents et Kuchuk *et al.* [199] ont calculé ce

coefficient de contraction pour ce type de mélange. La solution de microgel est assimilée à une solution d'eau. Ainsi, $V_{microgel} = V_{dépôt} \cdot \left(\frac{0,94}{1,79} + \frac{2,5}{100} \right)$. Ainsi, pour 80 μL de solution déposée, le volume de solution de microgel sera de 44 μL . Connaissant l'extrait sec (*ES*) de la solution de microgel mélangée à l'isopropanol, on peut en déduire la masse de polymère déposée ainsi :

$$m_{pol} = ES (\%) \cdot V_{microgel} \quad \text{Équation III-5}$$

Sur la Figure III-13, les isothermes d'adsorption sont représentées pour chaque microgel en fonction de l'aire normalisée. Chaque profil obtenu est typique des microgels déformables, détaillé dans le paragraphe II.2.4 [186], [200]. Pour rappel, les courbes sont analysées en allant des hautes aires normalisées aux plus faibles. Dans un premier temps, la pression de surface est nulle (zone I), puis augmente (zone II) et atteint un plateau (zone III) suivi d'une augmentation brutale (zone IV) et d'un plateau finale (zone V).

Nous observons des différences importantes entre les différents réticulants. Dans le cas du réticulant DAP, on observe que la pente de compression (zone II) est plus élevée que pour les autres familles de microgels. Par ailleurs, le plateau représentant la phase condensée de microgels est très étroit, voire quasiment inexistant pour **D**_{1,2}. Pour rappel, plus le plateau est long et plus les objets sont compressibles. Ceci signifie que les microgels réticulés au DAP sont peu compressibles comparé aux autres familles de microgels. Le microgel le plus réticulé est logiquement le moins compressible, avec une pente plus élevée dans la zone II.

Cette hiérarchie est logiquement retrouvée pour les microgels réticulés au TMPTA. Cependant, ils montrent un plateau de compressibilité plus allongé. Dans le cas du **T**_{0,2}, ce plateau est nettement plus long que celui du **T**_{0,8} et indique une très forte compressibilité. Ce résultat est cohérent avec les conclusions énoncées par Maddalena Mattiello dans son manuscrit de thèse [103], qui présente ce microgel comme 'ultra-mou'. On remarque que la zone II (cf paragraphe II.2.4) démarre pour des aires normalisées des plus faibles (DAP), à des aires de plus en plus élevées (TMPTA, puis EGDMA) - soit une compressibilité plus importante.

Dans le cas des microgels réticulés à l'EGDMA, les résultats obtenus sont surprenants : tout d'abord parce que le microgel le plus réticulé **E**_{1,2} semble plus déformable (la zone II débute à des aires normalisées plus faibles) ; et parce que les deux microgels montrent des

comportements très proches, avec notamment des plateaux de compressibilité quasiment superposés. C'est d'ailleurs le plateau le plus allongé par rapport aux trois familles de microgels et cela indique une déformabilité très élevée des microgels. Cette quasi-superposition des isothermes indique que le degré de réticulation effectif des microgels est similaire au sein des deux microgels, et est en accord avec les résultats précédemment obtenus dans ce chapitre.

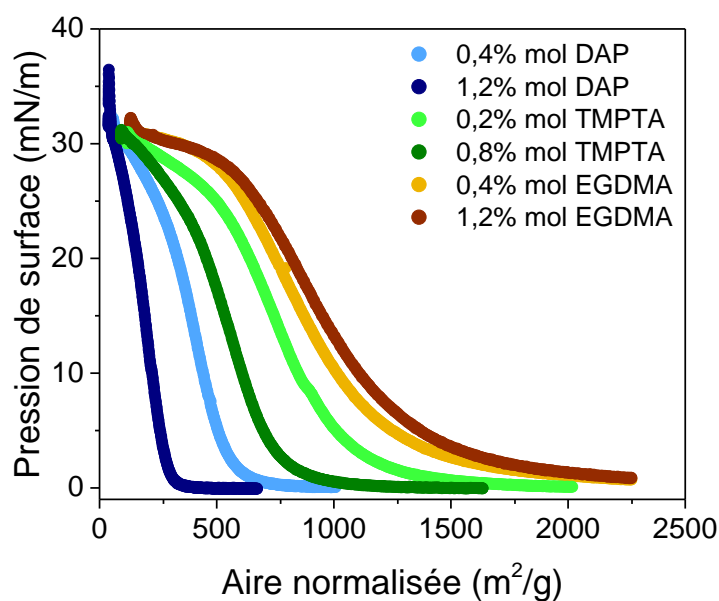


Figure III-13 - Isothermes de compression des microgels représentées en fonction de l'aire normalisée (soit l'aire de la cuve divisée par la masse de polymère déposée)

Une énergie de compressibilité peut être calculée comme $E_G = -\frac{d\pi}{d\ln A}$, avec π la pression de surface et A l'aire de la cuve [186]. Le maximum d'élasticité provient de la densité de segments de polymères adsorbés à l'interface. Le schéma classique est que la valeur maximale de l'élasticité de surface diminue lorsque le degré de réticulation augmente : en effet, l'augmentation du nombre de points de réticulation diminue la déformabilité du microgel ainsi que la densité des chaînes interpénétrées étendues à l'interface. Ce résultat est retrouvé Figure III-14 pour les microgels de type **D**, et plus subtilement pour les microgels de type **T**. La Figure III-14-c) montre des courbes d'élasticité de surface superposées pour les deux microgels réticulés à l'EGDMA ainsi que pour les chaînes libres. Ce résultat confirme nos précédentes déductions, à savoir que les microgels de type **E** comportent effectivement un

degré de réticulation très faible, ou bien avec une réticulation concentrée au cœur du microgel, car le comportement observé est très proche de celui des chaînes libres.

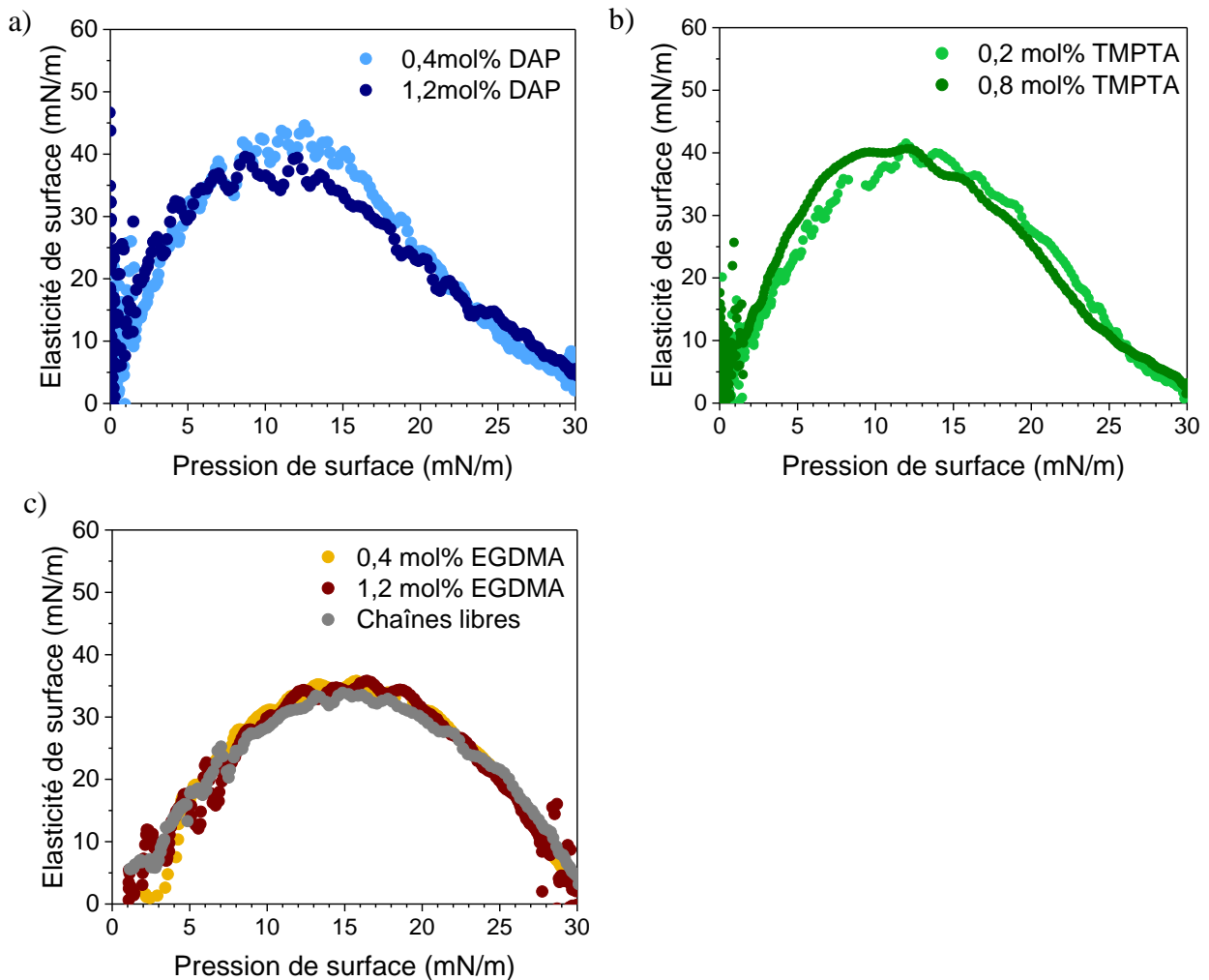


Figure III-14 - Elasticité de surface en fonction de la pression de surface pour les microgels réticulés a) au DAP, b) au TMPTA, et c) à l'EGDMA ainsi que les chaînes libres

III.4 Conclusions sur la microstructure

L'étude des différents microgels par titrage, suivi du gonflement, observations microscopiques, caractérisation structurale et propriétés interfaciales ont apporté des informations déterminantes afin de mieux comprendre les architectures des microgels.

Les microgels réticulés au DAP présentent des caractéristiques similaires aux microgels précédemment étudiés : le rayon hydrodynamique est maximal pour $\alpha=1$, le gonflement et la déformabilité du microgel sont plus importants lorsque le degré de réticulant est moins élevé. Par ailleurs, une analyse microstructurale par rayons X en régime dilué montre des particules sphériques aux contours diffus. Les spectres d'intensité des rayons X peuvent être mis en relation avec les clichés cryo-TEM qui montrent un gradient de réticulation du cœur vers la périphérie.

Les microgels réticulés par le TMPTA vérifient également les caractéristiques habituelles des microgels. Les clichés cryo-TEM semblent indiquer une homogénéité de la réticulation avec une taille de microgel clairement définie. Les propriétés interfaciales montrent un caractère très déformable du microgel à 0,2 mol% avec une déformabilité très élevée et des adsorptions à l'interface eau-air favorisées, ce qui semble provenir de la présence de chaînes pendantes à la périphérie du microgel.

Les microgels réticulés à l'EGDMA présentent de fortes singularités par rapport aux autres familles de microgels. Dans ce chapitre, ils sont d'ailleurs fréquemment comparés aux chaînes libres car ils présentent de nombreuses similitudes avec ces systèmes. Les courbes de titrage semblent indiquer qu'il n'y a pas de différence concernant les trois degrés de réticulation présentés, alors que théoriquement la hauteur du plateau devrait augmenter avec le degré de réticulation (ce qui est retrouvé pour les autres réticulants). Cependant, la valeur du plateau de pH nous indique que ces systèmes sont différents des chaînes libres. Les clichés cryo-TEM présente des objets visibles de très faibles diamètres, et il est possible que seul le cœur du microgel soit observé par cette technique. Par ailleurs, les propriétés interfaciales révèlent des particules très déformables et fortement interpénétrables, qui présentent une élasticité de surface identique à celle des chaînes libres. Il est vraisemblable que lors de la synthèse, une structuration particulière du réticulant ou un défaut de réactivité a modifié le processus de réticulation des microgels, créant un cœur fortement réticulé de faible diamètre, auquel sont attachées de manière covalente de longues chaînes de copolymères.

Une façon de comprendre les mécanismes en jeu lors de la synthèse serait d'étudier les paramètres de réactivité et de Hansen des différents réticulants, ainsi que ceux des monomères en jeu. L'objectif serait d'identifier des copolymérisations préférentielles en fonction de la

nature hydrophobe/hydrophile des différents monomères, et en particulier de leur affinité avec l'AMA et l'AE.

III.5 Conséquences de la microstructure : rhéologie des différents systèmes

Dans cette partie nous montrons comment la microstructure des microgels influence les propriétés rhéologiques. Deux paramètres seront principalement discutés : la nature du réticulant chimique et le degré de réticulation. Nous comparerons les résultats dans des diagrammes d'états synthétiques qui permettent de bâtir un cadre unificateur reliant les caractéristiques microstructurales aux propriétés macroscopiques.

III.5.1 Influence du degré d'ionisation sur les propriétés rhéologiques

Nous allons commencer par étudier les propriétés rhéologiques en fonction du degré d'ionisation pour les microgels de type **D** et de type **E**. Ceci va nous permettre de mettre en perspective les résultats obtenus dans les parties précédentes.

III.5.1.a Propriétés rhéologiques des suspensions des microgels réticulés par le DAP (type D)

Cette étude est réalisée uniquement pour le microgel contenant 0,4 mol% de réticulant, les suspensions de microgels **D_{1,2}** ayant des propriétés similaires. Les résultats sont représentés sur la Figure III-15-a) dans le cas où $C = 1\%$ de **D_{0,4}**. A faible degré d'ionisation, la contrainte augmente linéairement avec le taux de déformation à faible cisaillement, indiquant que les suspensions ont un comportement Newtonien et qu'il est possible de définir une viscosité Newtonienne. Celle-ci croît avec le degré d'ionisation, exprimant le fait que les particules gonflent et donc que la fraction volumique augmente. A partir de $\alpha = 0.6$, la forme des courbes d'écoulement change drastiquement : la contrainte ne tend plus vers 0 quand le taux de cisaillement diminue. Ceci révèle l'existence d'une transition liquide-solide et l'apparition de propriétés viscoplastiques caractérisées par l'existence d'un seuil

d'écoulement. Les courbes d'écoulement sont bien décrites par l'équation de Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_y + \gamma^n$) permettant de déterminer le seuil d'écoulement.

La Figure III-15-b) montre l'évolution de la contrainte seuil (lorsqu'elle est présente) pour deux concentrations en microgel : $C = 1$ et 2% . Les deux courbes présentées sont similaires. La contrainte seuil augmente avec le degré d'ionisation jusqu'à atteindre son maximum pour $\alpha = 1$. Une modélisation d'Herschel-Bulkley est superposée sur la courbe pour cette suspension. Ensuite, sa valeur diminue. Cette diminution de contrainte seuil est attribuée au dégonflement des microgels dû à la présence de contre-ions à l'extérieur du microgel (comme expliqué dans le paragraphe III.1.1). Par ailleurs, les contraintes seuil augmentent avec la concentration en microgel, ce qui est logique car les suspensions plus concentrées ont une fraction volumique plus élevée lorsque la concentration en polymère augmente.

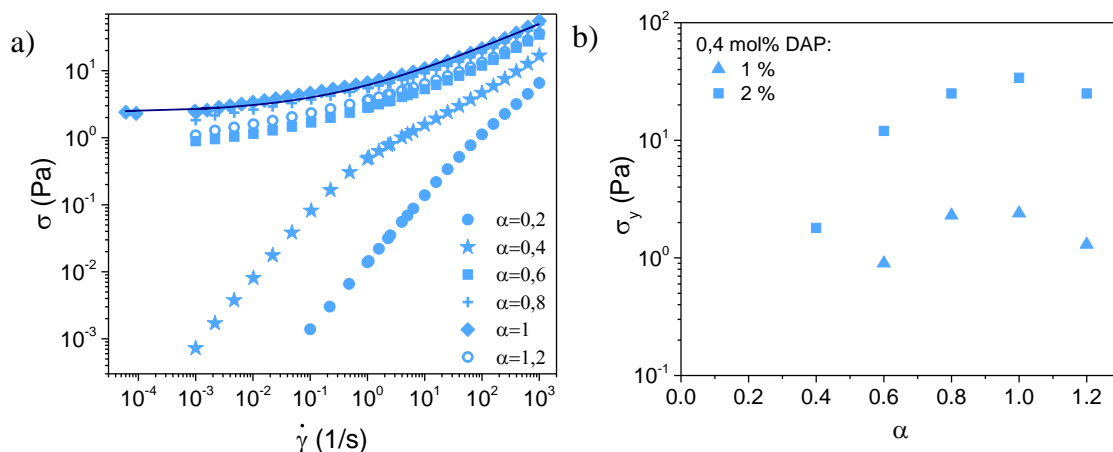


Figure III-15 - a) Courbe d'écoulement de 1 % du microgel $D_{0,4}$ en fonction du degré d'ionisation b) Contraintes seuil du microgel à 1 et 2 % en fonction du degré d'ionisation

III.5.1.b Propriétés rhéologiques des suspensions des microgels réticulés par l'EGDMA (type E)

Les courbes de viscosité pour $E_{0,4}$ et $E_{1,2}$ sont présentées sur la Figure III-16-a) et b). Les suspensions ont un comportement visqueux quel que soit le degré d'ionisation. Le comportement est Newtonien à faible taux de cisaillement et rhéofluidifiant à grand cisaillement. La viscosité newtonienne augmente lorsque le degré d'ionisation croît de 0 à 0,6.

La viscosité atteint une valeur maximale pour α compris entre 0,5 et 0,7. Pour $\alpha > 0,7$, la viscosité newtonienne diminue et se stabilise à une valeur constante comparable à celle mesurée pour $\alpha = 0,4$. A forts gradients de cisaillement, le caractère rhéofluidifiant est moins prononcé que dans les premières phases du gonflement ($\alpha < 0,7$). Pour $0,8 \leq \alpha \leq 1,2$ les courbes sont superposées à hauts gradients de cisaillement ($> 10 \text{ s}^{-1}$). Les valeurs des viscosités newtoniennes sont représentées en fonction du degré d'ionisation pour les microgels **E**_{0,4} et **E**_{1,2} sur la Figure III-16-c).

Plusieurs résultats sont inhabituels pour des suspensions de microgels et méritent d'être mis en avant.

(i) Les variations des viscosités obtenues pour $C = 1 \%$ sont identiques pour les deux degrés de réticulation. En complément des résultats obtenus pour la microstructure des particules et les rayons hydrodynamiques mesurés en DLS, ce résultat apporte une preuve supplémentaire que le degré de réticulation obtenu et la microstructure ne sont pas ceux attendus et qu'ils dépendent peu du degré de réticulation.

(ii) la viscosité des suspensions des microgels **E**_{1,2} est pratiquement constante lorsque la concentration massique de polymère est doublée de 0,5 à 1 %.

(iii) Lorsque $\alpha = 1$, les solutions ne présentent pas de contrainte seuil et gardent un comportement Newtonien, même en augmentant la concentration. Les valeurs de la viscosité Newtonienne en fonction de la concentration sont portées sur la Figure III-16-d). Les viscosités atteintes peuvent être conséquentes, avec une augmentation de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la viscosité de l'eau. Il est à noter que les suspensions de **E**_{1,2}, avec un degré de réticulation nominal plus grand, montrent une viscosité légèrement plus élevée. Ceci est contraire à ce qui est observé pour les suspensions de microgels de type **D** plus haut.

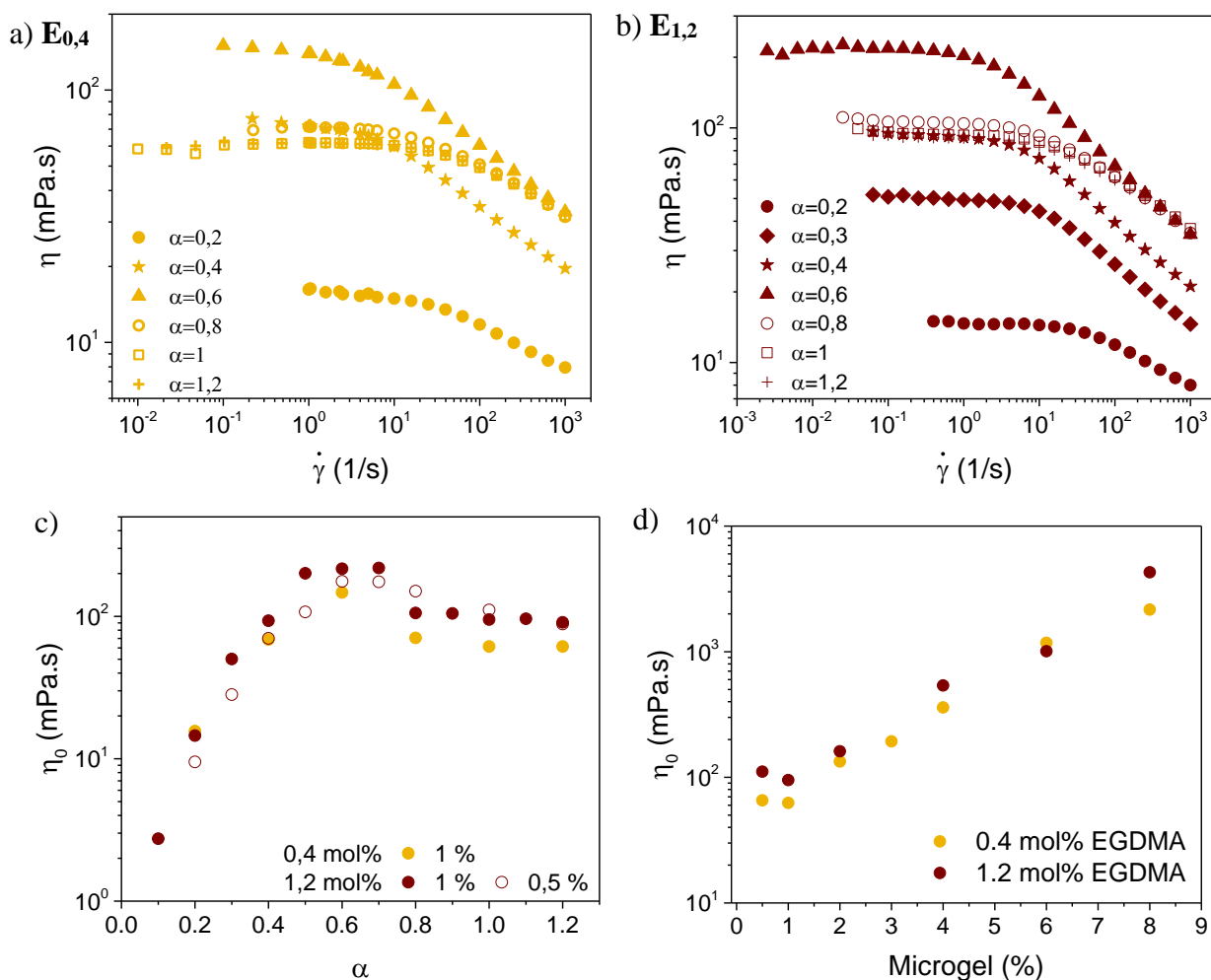


Figure III-16 - Courbes de viscosité en fonction du degré d'ionisation α pour une concentration massique de 1 % des microgels a) $E_{0,4}$ et b) $E_{1,2}$. Viscosités newtoniennes des microgels $E_{0,4}$ et $E_{1,2}$ c) à différentes concentrations pour un degré d'ionisation variant de 0 à 1,2 et d) à $\alpha = 1$ en fonction de la concentration en microgel

(iv) Sur les résultats présentés ici, la viscosité atteint une valeur maximale pour un degré d'ionisation de $\alpha = 0,6$. Pour les solutions les plus concentrées, l'aspect visuel des solutions semble indiquer la présence d'un comportement de solide élastique, la solution ne s'écoulant pas lorsqu'elle est retournée. Pour quantifier cette observation, nous avons déterminé les spectres viscoélastiques des solutions de concentration $C = 4\%$ autour de $\alpha = 0,6$. Les résultats sont présentés sur la Figure III-17.

Les spectres viscoélastiques confirment l'existence d'une transition liquide - solide au voisinage de $\alpha = 0,6$. En effet pour $\alpha = 0,4$ et $0,6$, les modules de conservation G' mesurés sont supérieurs aux modules de perte G'' sur toute la gamme de fréquence explorée. Pour $\alpha = 0,8$,

la suspension a un comportement de liquide car le module de perte est désormais supérieur au module de conservation. Ces résultats sont confirmés par les mesures des courbes d'écoulement dont les résultats sont présentés sur la Figure III-17-b). Pour $\alpha = 0,4$ la suspension présente une contrainte seuil, tandis que les suspensions à $\alpha=0,8$ et 1 présentent une viscosité newtonienne qui diminue alors que le degré d'ionisation augmente. Nous pouvons noter que le maximum des propriétés rhéologiques est atteint pour $\alpha = 0,4$ lorsque $C = 4\%$ au lieu de $\alpha = 0,6$ pour $C = 2\%$, ce qui suggère une dépendance de la transition liquide - solide avec la concentration de microgel.

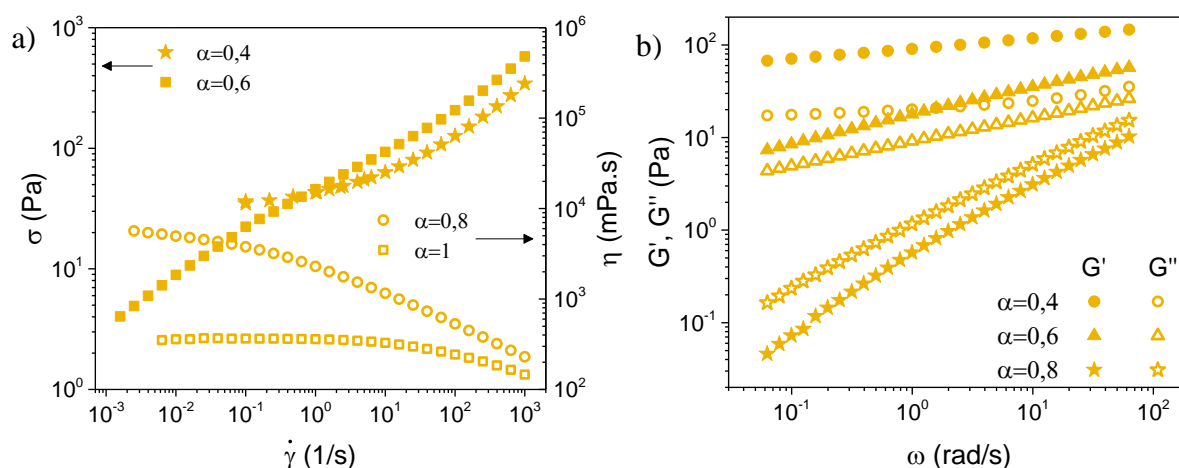


Figure III-17 - Étude du microgel E_{0,4} à une concentration fixe de 4 % et une variation du degré d'ionisation : a) Courbes de viscosité et d'écoulement et b) Balayages en fréquence à une déformation imposée de 1%.

III.5.1.c Conclusion

L'étude des propriétés rhéologiques en fonction du degré de neutralisation vient de révéler que les suspensions de microgels **D** et **E** présentent des comportements notablement différents. Ceci a justifié une étude complète des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires en fonction de la concentration des deux systèmes au maximum de gonflement, que nous considérons obtenu pour $\alpha = 1$ pour les microgels de type **D** et $\alpha = 0,6$ pour les microgels de type **E**. Cette étude est présentée dans la suite.

III.5.2 Etude des propriétés rhéologiques des microgels de type D et E au maximum de gonflement

III.5.2.a Propriétés rhéologiques au maximum de gonflement des suspensions de microgels réticulés avec le DAP (type D)

La Figure III-19 présente un ensemble de courbes d'écoulement mesurées pour les suspensions de microgels **D_{0.4}**, **D_{0.8}** et **D_{1.2}** en fonction de la concentration. Ces résultats montrent que les trois types de microgels possèdent une transition liquide - solide en fonction de la concentration. Cette transition sépare un régime où les suspensions sont des liquides visqueux rhéofluidifiants à faible concentration et un régime où ce sont des solides élastiques dont l'écoulement est décrit par la loi de Herschel-Bulkley. La transition liquide - solide apparaît à des concentrations d'autant plus petites que le degré de réticulation est faible et donc le gonflement important. Ainsi pour **D_{1.2}** et **D_{0.8}**, la transition a lieu pour une concentration située entre $C = 1\%$ et $C = 2\%$ alors que pour **D_{0.4}** la concentration la plus faible $C = 1\%$ a déjà un comportement solide. Compte tenu de cette similarité de comportement, dans la suite nous focalisons notre étude détaillée sur le microgel **D_{0.4}**.

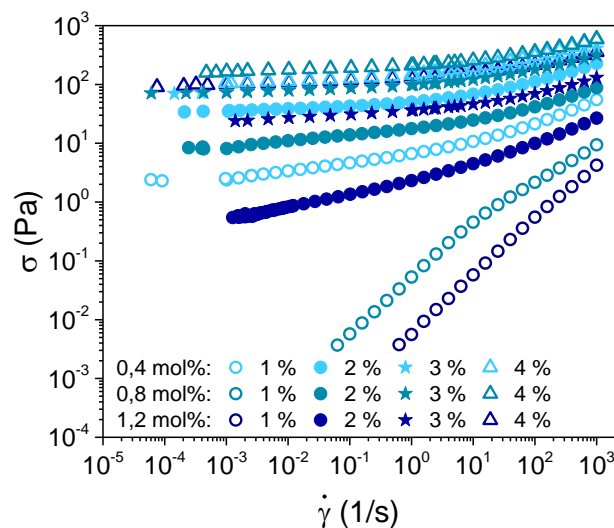


Figure III-18 - Courbes de contrainte en fonction du gradient de cisaillement des suspensions de microgels de type D en fonction de la concentration.

Dans le régime dilué, les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations croissantes sont représentées sur la Figure III-19-a) pour des concentrations croissantes en microgel. La viscosité est constante sur toute la gamme de taux de cisaillement explorée lorsque $C < 0,3$ %. Pour $C > 0,3$ %, un plateau Newtonien est observé à faible cisaillement suivi d'un comportement rhéofluidifiant avec une viscosité qui diminue pour de hauts gradients de cisaillement. Ce comportement est classiquement observé dans les suspensions [201]. Les valeurs des viscosités au plateau Newtonien sont représentées Figure III-19-b) en fonction de la concentration en microgel. La viscosité augmente avec la concentration en microgel, ce qui reflète l'augmentation de la fraction volumique. La forme de la courbe a déjà été observée pour d'autres types de microgels [169], [196]. Le régime liquide prend fin à la fraction volumique de 'jamming', ce qui correspond ici à une concentration de l'ordre de 0,7 %.

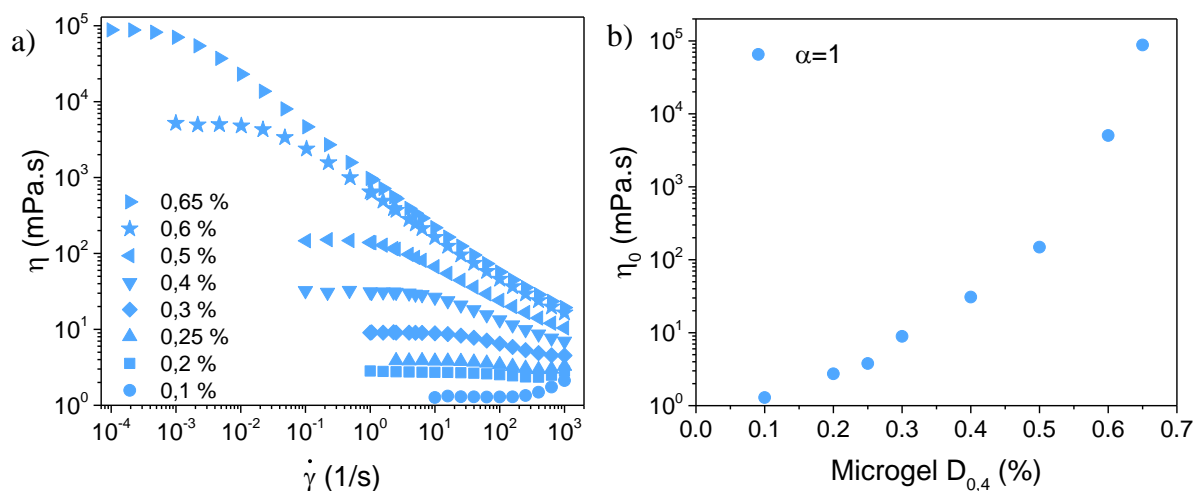


Figure III-19 - a) Courbes de viscosité et b) Viscosités newtoniennes pour une fraction volumique inférieure au *jamming* en fonction de la concentration en microgel

Nous avons réalisé une étude complète des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires de suspensions de $D_{0.4}$ dans le régime de solide à seuil d'écoulement. Les spectres viscoélastiques sont présentés sur la Figure III-20-a). Pour $C = 0,65$ %, les modules de perte et de conservation se croisent à une fréquence intermédiaire : le régime terminal est obtenu à basses fréquences mais les suspensions ont un comportement solide à plus grandes fréquences. Nous considérons que cette concentration marque la transition liquide-solide. Les

valeurs du module élastique prises à la fréquence où G'' est minimum sont reportées sur la Figure III-20-b). Au-delà de $C = 1 \%$, le module élastique augmente linéairement avec la concentration : c'est le régime de 'jamming'. Ce régime de variation linéaire est précédé pour $0.65 \% \leq C \leq 1 \%$ par un premier régime où le module élastique augmente très rapidement, en pratique de presque deux ordres de grandeur pour une augmentation limitée de la concentration : c'est le régime de verre entropique [169]. Pour caractériser la mise en écoulement des suspensions, nous avons effectué les mesures de balayage en déformation qui sont présentées sur la Figure III-20-c). Ces courbes présentent l'allure caractéristique trouvée pour beaucoup de fluides à seuil d'écoulement : à faible déformation, les modules sont constants (domaine de réponse linéaire) ; à grande déformation il y a écoulement puisque le module de perte est très supérieur au module de conservation ; le seuil d'écoulement est situé dans le régime intermédiaire où le module de conservation commence à décroître et le module de perte passe par un maximum. L'analyse des variations de la contrainte avec la déformation (voir paragraphe II.2.7.c) nous a permis de déterminer que la déformation seuil est de l'ordre de quelques pourcents. Finalement les courbes d'écoulement sont représentées sur la Figure III-20-d) et confirment l'existence d'un seuil d'écoulement. L'évolution de la contrainte peut être décrite par l'équation d'Herschel-Bulkley (lignes superposées).

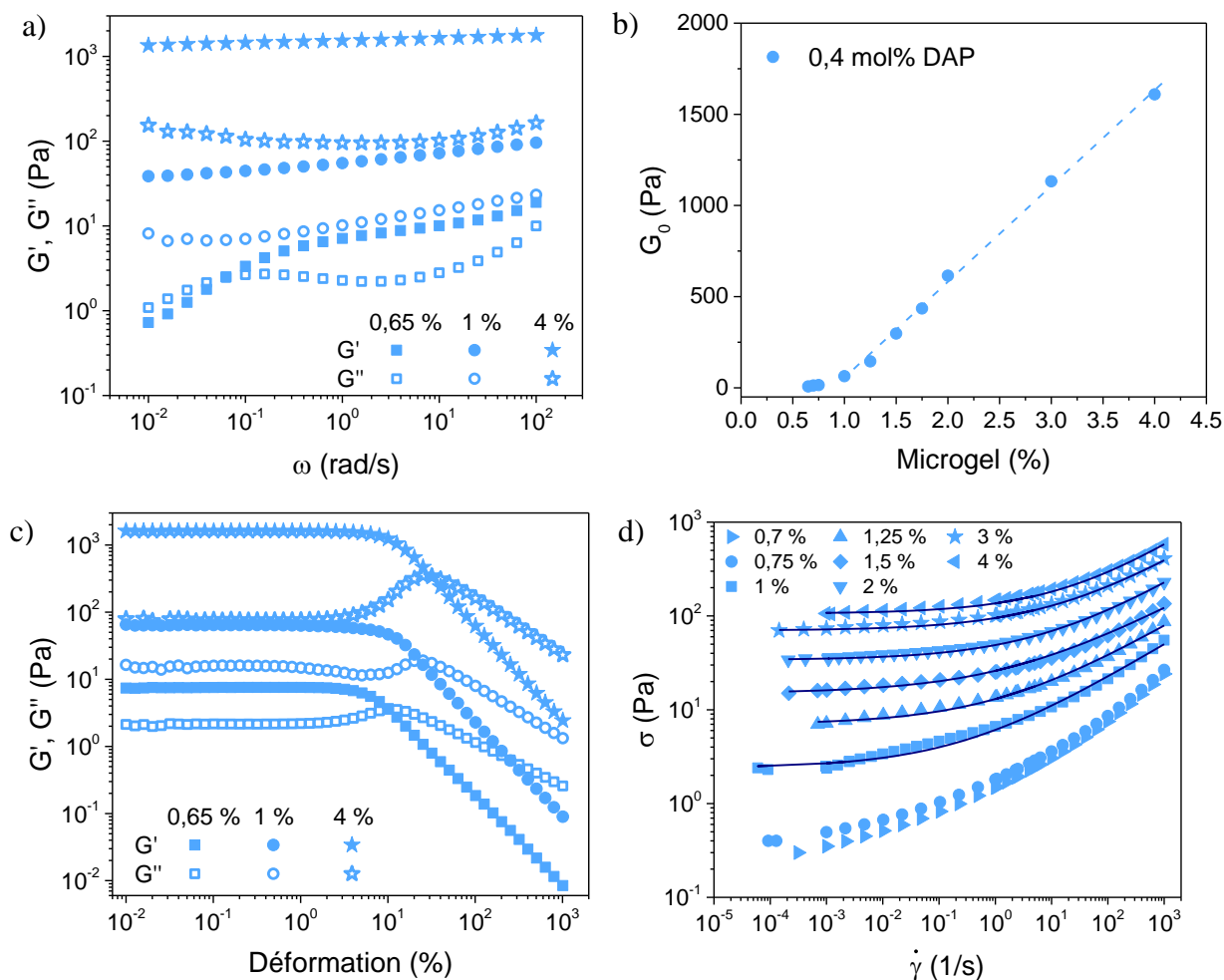


Figure III-20 - Propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires des suspensions de $D_{0.4}$ dans le régime concentré. a) spectres viscoélastiques à petite déformation ($\gamma = 1\%$) ; b) variations du module élastique linéaire au plateau en fonction de la concentration ; c) courbes de balayage en déformation à une fréquence angulaire de 1 rad/s, d) courbes d'écoulement

III.5.2.b Propriétés rhéologiques au maximum de gonflement des suspensions de microgels réticulés avec l'EGDMA (type E)

Dans les expériences qui suivent, le degré d'ionisation du microgel $E_{1,2}$ est fixé à $\alpha = 0,6$ et la concentration massique en microgel est variée. La Figure III-21-a montre les spectres viscoélastiques des solutions à des concentrations croissantes. Pour les concentrations inférieures à 2 %, la réponse est celle de liquides visqueux avec une prédominance du module de perte sur toute la gamme de fréquence et l'atteinte d'un régime terminal à très basse fréquence pour la concentration la plus faible. Pour la solution de concentration $C = 2\%$, les modules de conservation et de perte sont égaux sur la plage de fréquences étudiée, les deux

modules variant comme $\omega^{0,5}$. Ce comportement est caractéristique de la formation d'un gel. Ceci est confirmé par le balayage en déformation présenté Figure III-21-b), qui a été réalisé à une fréquence angulaire de 1 rad/s. En effet les modules G' et G'' restent constants jusqu'à une déformation élevée de l'ordre de 100 %, les deux modules et notamment le module élastique étant faible (~ 1 Pa). De nouveau, ce comportement révèle la formation d'un gel polymère. Les variations de la contrainte montrent que les gels sont capables de s'écouler sans seuil d'écoulement.

En conclusion, les suspensions des microgels de type E au voisinage du maximum de gonflement ($\alpha = 0,6$) s'apparentent à des gels physiques, à la différence des suspensions de microgels **D** et **T** qui sont des verres colloïdaux présentant une transition d'encombrement. Nous pensons que la formation des gels à une concentration suffisante élevée est due à l'existence de domaines hydrophobes liant les chaînes de polymère peu réticulées qui constituent les microgels. Lorsque le degré d'ionisation est faible, les microgels restent sous forme globulaire car le gonflement n'a pas permis une expansion suffisante des chaînes. Les suspensions se comportent alors comme des suspensions colloïdales diluées. Or, plusieurs auteurs ont démontré que les copolymères AE/AMA forment des domaines hydrophobes susceptibles de connecter les chaînes entre elles [190], [202]; ces agrégats sont sensibles au degré d'ionisation et se dissolvent lorsque l'ionisation des chaînes est maximale. A mesure que le degré d'ionisation d'augmente, le gonflement se poursuit, les chaînes s'étendent, et le gonflement entre en compétition avec l'existence des domaines hydrophobes. Dans un état intermédiaire, il se forme la phase gel que nous avons détectée par les mesures rhéologiques.

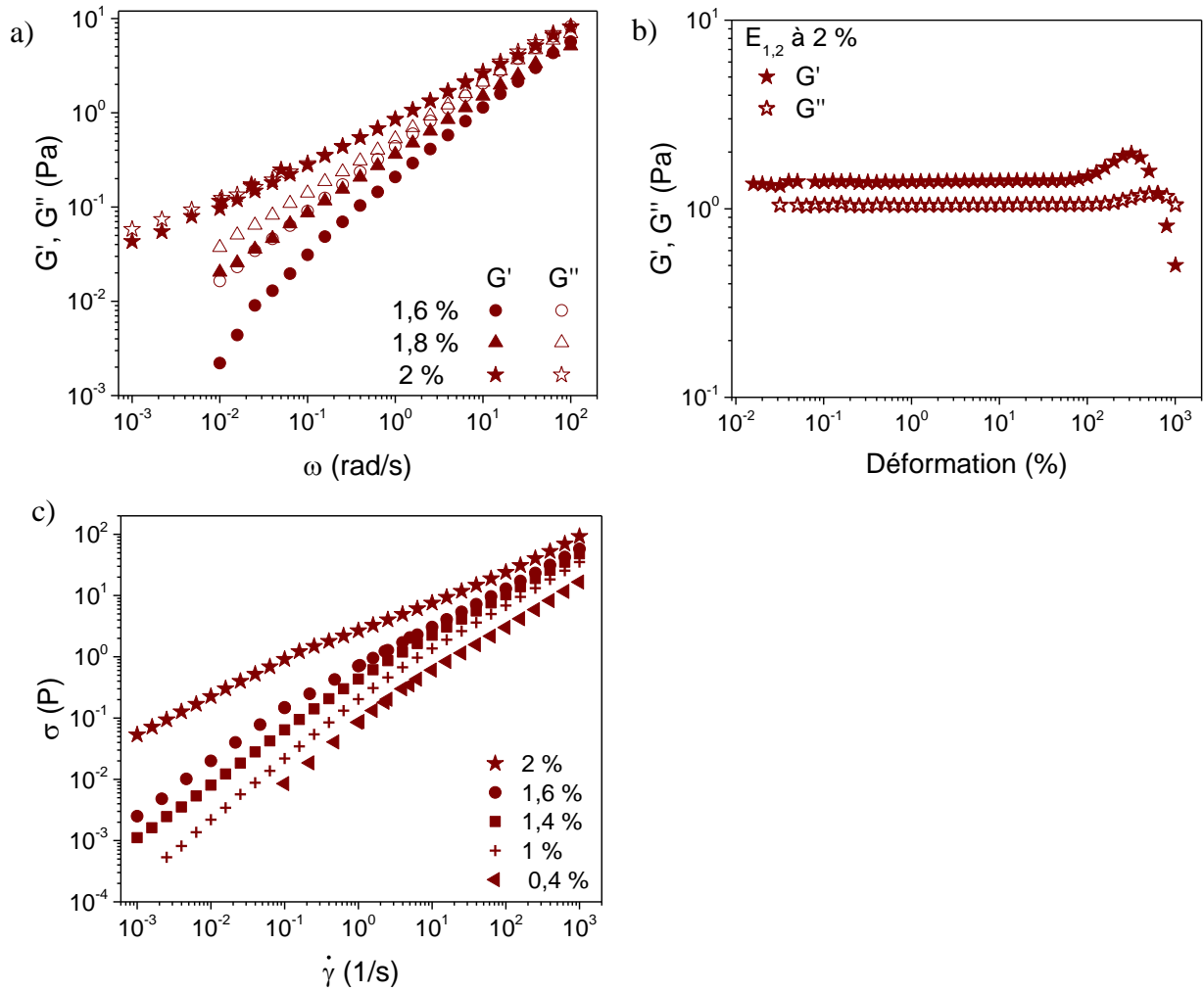


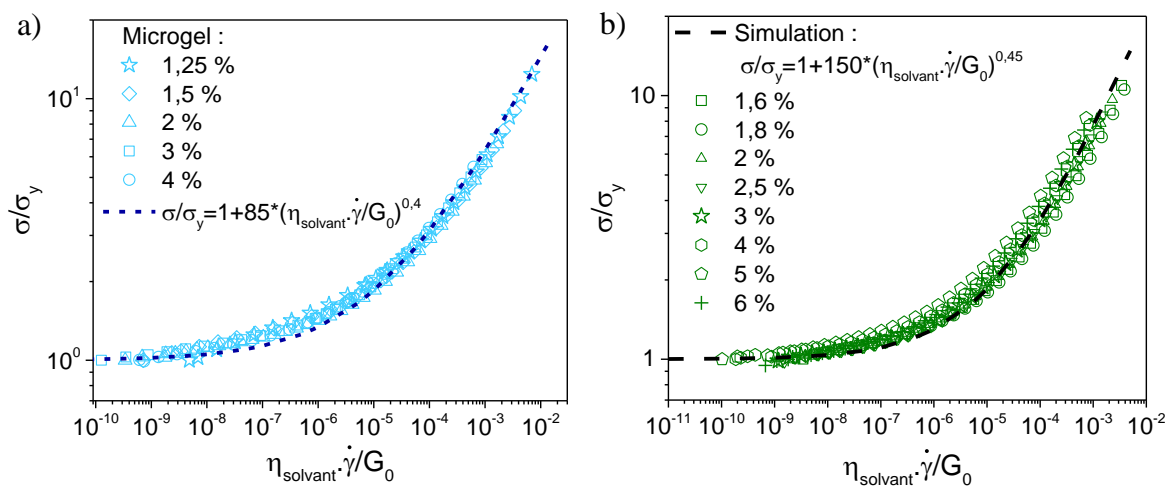
Figure III-21 - Etude du microgel E_{1,2} avec un degré d'ionisation fixe $\alpha = 0,6$ et différentes concentrations massiques : a) Courbes de viscosité, b) Balayage en fréquence à une déformation de 1% et c) Balayage en déformation à une fréquence angulaire de 1 rad/s pour 2% de microgel

III.5.3 Normalisation des courbes d'écoulement pour les fluides à seuil

Pour une concentration supérieure au *jamming* et $\alpha = 1$, les suspensions de microgels sont des fluides à seuil. L'équation d'Herschel-Bulkley (Équation II-14) permet alors de modéliser l'évolution de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement.

Il est possible de normaliser les courbes de rhéologie en divisant l'ordonnée par la contrainte seuil σ_y et en multipliant le gradient de cisaillement par un temps caractéristique $\eta_{\text{solvant}}/G_0$ (Figure III-22). L'abscisse et l'ordonnée sont alors des valeurs adimensionnées. Ce temps caractéristique a été introduit dans une étude précédente [203] et il exprime la compétition

entre les forces visqueuses qui agissent sur les particules et les forces élastiques ressenties lors des ré-arrangements avec les particules voisines. En effectuant ces deux transformations, les courbes d'écoulement se superposent pour les microgels **D_{0,4}** (Figure III-22-a)) et **T_{0,8}** (Figure III-22-b)). De plus, ces normalisations correspondent également aux simulations effectuées par le groupe de Bonnecaze [204], [205], dont la courbe en pointillés se superpose aux résultats expérimentaux du **T_{0,8}**. Pour le microgel **D_{0,4}**, Les courbes sont superposées mais suivent une équation d'état différentes des simulations. La superposition de ces résultats montre que le microgel peut être uniquement décrit par son module élastique. En effet, c'est le seul paramètre ici qui joue, car la viscosité du solvant est toujours la même (celle de l'eau), et car la contrainte seuil est reliée de manière affine au module élastique. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la valeur de la pente n est proche de 0,5, c'est un exposant générique fréquemment mesuré qui caractérise le comportement rhéofluidifiant de suspensions de particules déformables [167], [169], [204]–[210].



III.5.4 Conclusion : diagramme d'états rhéologiques comparatifs

L'ensemble des études physicochimiques, structurales et rhéologiques menées sur les différents microgels à notre disposition nous permettent d'identifier des classes de systèmes

selon le réticulant utilisé et le degré de réticulation. Il est intéressant de discuter les similarités et les différences de comportement propres à chaque classe.

Les microgels de type **D**, **T** et **E** présentent tous un comportement colloïdal lorsque l'ionisation est totale. Néanmoins, des différences de comportement très importantes existent en relation avec la microstructure interne des objets.

Les microgels de type **D** et **T** peuvent être considérés comme des objets réticulés sans ségrégation mésoscopique du réticulant. Nous avons montré que les microgels **D** peuvent être décrits comme des sphères diffuses qui se caractérisent par une légère décroissance du degré de réticulation du centre vers la périphérie. Les microgels de type **T** semblent réticulés de façon plus homogène mais des études complémentaires seront nécessaires pour assoir nos conclusions. Un effet notable est celui du degré de réticulation réel qui est beaucoup plus faible que le degré attendu, sans doute à cause d'une moindre réactivité de certaines double-liaisons ou des réactions de transfert qui conduisent à la formation de chaînes pendantes à l'intérieur du réseau. Les microgels de type **E** possèdent une réticulation non homogène menant à des objets proches de structures hyperbranchées constituées de chaînes polymères connectées.

Ces différences de microstructure ont des conséquences importantes sur la déformabilité des microgels que nous avons évaluée par des mesures aux interfaces. Les microgels de type **D** sont les moins déformables et à l'autre extrême se situent les microgels **E**. Les microgels **T** ont une déformabilité intermédiaire.

Sur le plan rhéologique, les microgels de type **D** et **T** présentent une unité de comportement qui bien illustrée sur la Figure III-23. Lorsque la concentration est augmentée, nous rencontrons successivement plusieurs états rhéologiques qui ont été identifiés et définis dans une étude précédente [169] : suspension colloïdale, verre colloïdal entropique, verre encombré. Le module élastique au plateau augmente de deux ordres de grandeur dans le régime de verre entropique, et linéairement dans le régime de verre encombré. Lorsque le degré de réticulation est très faible et les objets très déformables (**T_{0.2}**), les deux régimes de verre se confondent en un seul régime qu'il serait intéressant de caractériser plus en détail [103].

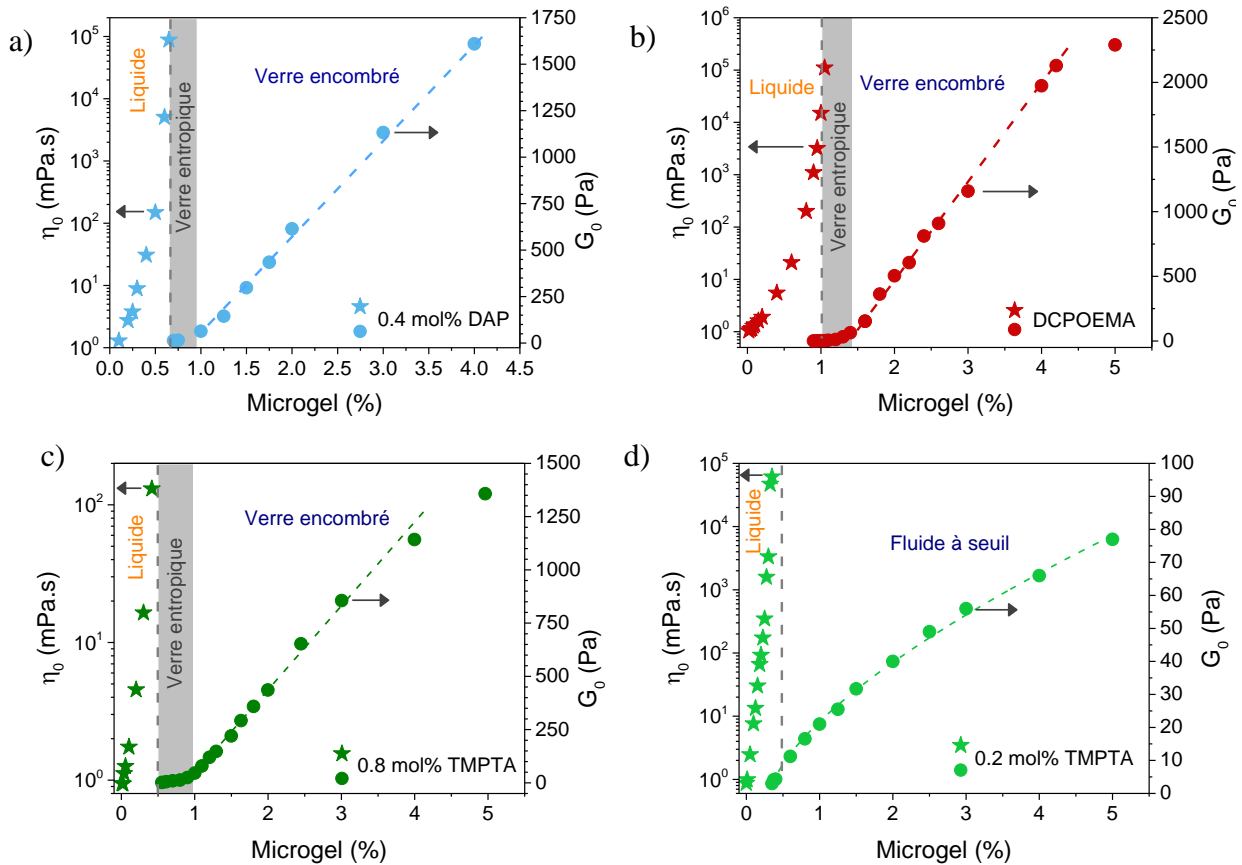


Figure III-23 - Diagrammes de phase des microgels a) D_{0,4}, b) réticulé par le DCPOEMA [169], c) T_{0,8} et d) T_{0,2} [103]

Les microgels de type **E** sont complètement différents à cause de leur structure dominée par l'existence de chaînes polymères. Les solutions complètement ionisées ont un comportement de liquide visqueux quelle que soit la concentration. Par contre l'existence de domaines hydrophobes lorsque l'ionisation est partielle induit la possibilité d'obtenir des phases gels (Figure III-24). Un diagramme d'état est établi en considérant que les microgels **E_{0,4}** et **E_{1,2}** sont identiques.

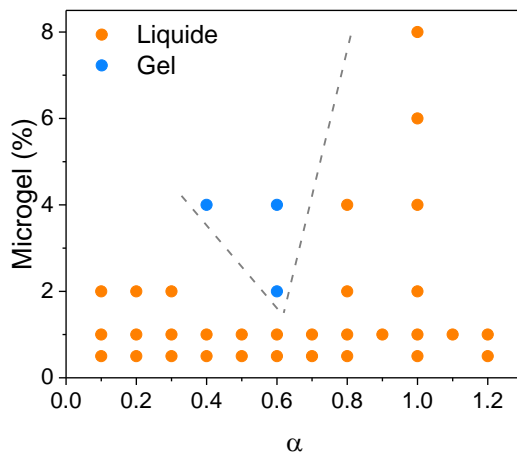


Figure III-24 - Diagramme de phase des microgels réticulés à l'EGDMA

III.6 Conclusion

Ce chapitre montre l'influence qu'a la nature chimique du réticulant sur l'architecture du microgel. La Figure III-25 schématise les architectures des microgels déduites des expériences.

Dans la suite de ce manuscrit, les microgels sont étudiés en interaction avec des tensioactifs. Ce chapitre constitue une référence avec les différents gonflements obtenus et les propriétés rhéologiques en présence de tensioactifs.

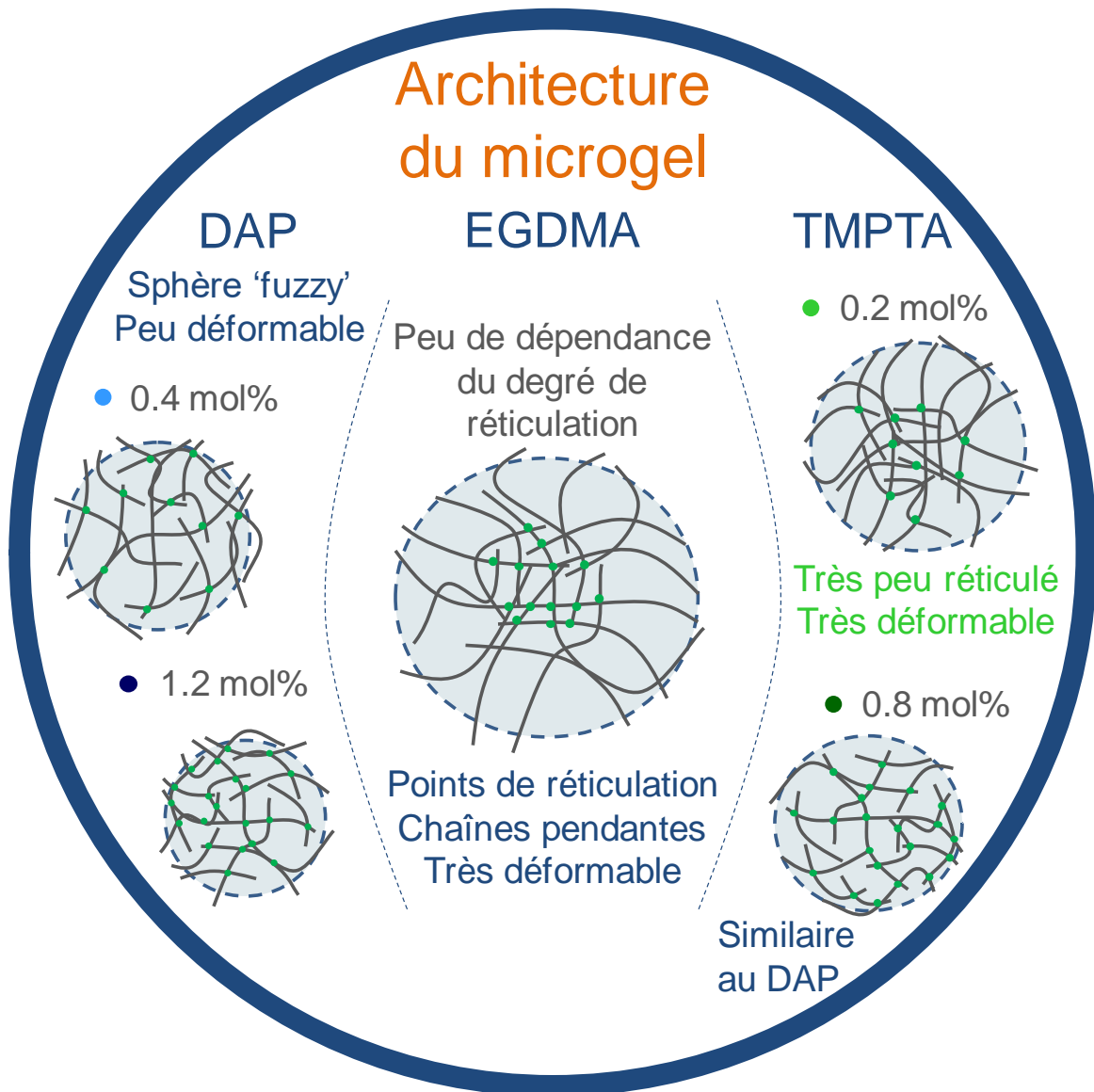


Figure III-25 - Schéma récapitulatif du chapitre III

Chapitre IV - Interactions entre un microgel AE-AMA et un tensioactif anionique modèle

Ce paragraphe est centré sur l'étude du système modèle composé du microgel $D_{0,4}$ et du tensioactif anionique SDS. Les deux premières parties s'intéresseront à l'étude des microgels en régime dilué. L'objectif est de comprendre les interactions polymère-tensioactif présentes afin de suivre et quantifier le gonflement du microgel en présence du SDS. Les questions concernant l'organisation polymère-tensioactif sont nombreuses : est-ce que le tensioactif entre dans le microgel ? Si oui, est-il sous forme de molécule seule, de micelle de tensioactifs, ou bien de micelles mixtes avec le polymère ? S'il y a une adsorption du SDS par le microgel, est-ce limité par une quantité maximale de SDS et que se passe-t-il si cette adsorption maximale est dépassée ? Ce sont à toutes ces questions que nous allons apporter des réponses dans ce chapitre.

Les parties suivantes se concentreront sur l'étude des suspensions en régime concentré. Les résultats permettront d'établir un diagramme de phase qui présente les propriétés rhéologiques. Celles-ci sont particulièrement d'intérêt par rapport aux applications.

Dans la suite de ce manuscrit, les annotations $C_{\mu\text{gel}}$ et C_{SDS} seront adoptées pour désigner respectivement les concentrations en microgel et en SDS.

IV.1 Mise en évidence des interactions microgels - SDS

IV.1.1 Suivi turbidimétrique

Lorsqu'une suspension de microgel ($C = 2 \%$) est mise en présence de SDS, son aspect initialement laiteux évolue vers la transparence (Figure IV-1). Ce premier indice visuel nous indique que des interactions entre microgels et tensioactifs se développent et provoquent le gonflement des microgels de la même façon que lors de l'ionisation par la soude.

De plus, la transparence des suspensions atteinte en présence de SDS est encourageante car elle est recherchée pour les applications de produits d'hygiène personnelle.

Dans la suite de l'étude, nous allons mettre en évidence la nature des interactions entre le microgel et le SDS, quantifier le gonflement des microgels en fonction de la teneur en tensioactifs, et rationaliser les propriétés rhéologiques.

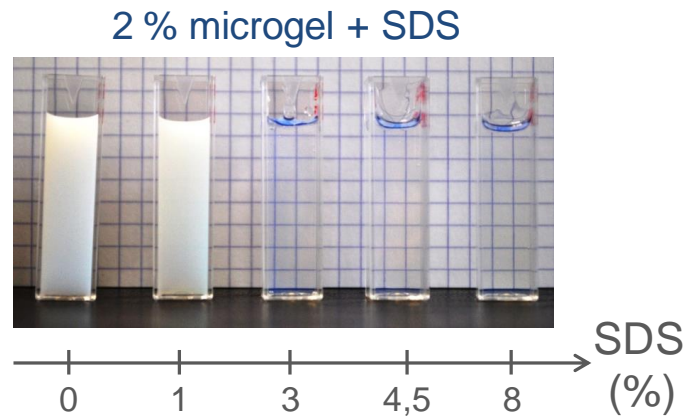


Figure IV-1 - Evolution de la turbidité des suspensions en fonction de l'augmentation de la concentration en SDS ($C = 2\%$)

IV.1.2 Influence sur le pH

Comme présentés dans le Chapitre III, les microgels étudiés sont polyélectrolytes et peuvent s'ioniser lorsque le pH de la solution est augmenté. Cela provoque alors leur gonflement. Par conséquent, il est indispensable de suivre l'évolution du pH lors de l'ajout de tensioactifs. Pour cela nous avons mesuré le pH d'une suspension de concentration $C_{\text{microgel}} = 1\%$ de lors de l'ajout de SDS (Figure IV-2). La concentration de SDS est augmentée jusqu'à 3,5 % et le pH de la suspension est stable autour de 4. Par conséquent, lorsque le SDS est ajouté, le microgel n'est pas ionisé et reste neutre. Il n'y a pas d'échange entre les cations du tensioactif et le cation hydrogène des fonctions carboxyliques.

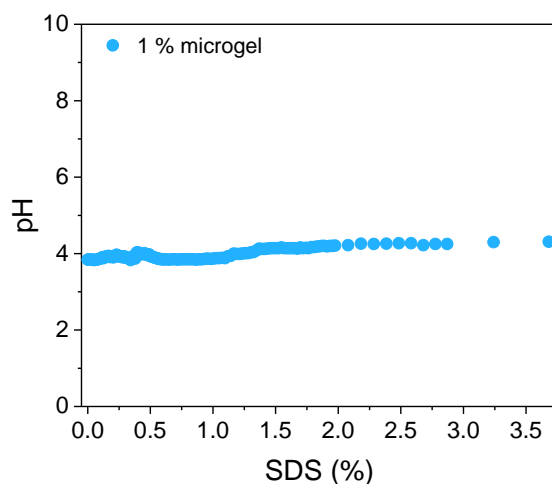


Figure IV-2 - Evolution du pH lors de l'ajout de SDS à une solution de 1 % de microgel

IV.1.3 Suivi conductimétrique

Lorsque les espèces étudiées sont chargées, le suivi conductimétrique est une méthode classique qui permet de suivre les interactions entre polymère et tensioactifs (cf paragraphe I.1.2). La Figure IV-3-a) montre les variations de la conductivité de solutions aqueuses de SDS. Un changement de pente est observé aux alentours de $C_{\text{SDS}} = 0,23 \%$ qui signale un changement de composition de la solution, ici la formation de micelles (*cmc*).

La Figure IV-3-b) montre l'évolution de la conductivité pour un mélange microgel - SDS avec $C_{\text{microgel}} = 0,1 \%$. Trois régimes sont visibles et identifiés par trois droites tracées par régression linéaire.

Dans un premier régime, la conductivité augmente avec un taux d'augmentation similaire à celle pour le SDS seul en solution (pente 1). Cela signifie qu'il n'y a pas d'interaction entre les microgels et le SDS.

Le premier changement de pente correspond à la formation des premières associations entre les microgels et le SDS. Ces associations débutent à la concentration d'agrégation critique (*cac*). Pour ce système, la *cac* est estimée à environ 0,1 %. Pour une concentration de SDS comprise entre la *cac* et 0,3 %, la pente (pente 1,5) change et signale la présence d'interactions microgel-tensioactif.

Lorsque $C_{\text{SDS}} > 0,3 \%$ (pente 2), la conductivité continue à augmenter de manière similaire à ce qui a été mesuré pour le SDS dans l'eau à une concentration supérieure à la *cmc*. Cette phase correspond à la formation de micelles de SDS, le microgel étant saturé par le SDS.

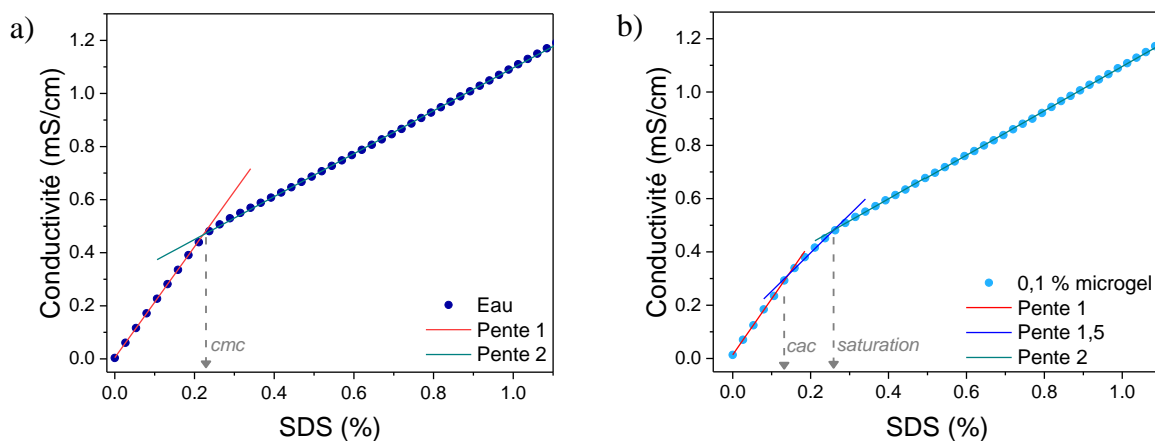


Figure IV-3 - Suivi conductimétrique au fur et à mesure de l'ajout de SDS pour a) une solution d'eau pure et b) 0,1 % en microgel

Grâce à cet outil, nous avons donc identifié trois régimes, ce qui correspond bien aux observations reportées dans la littérature pour les polymères [13]–[15], [17], [18]. La précision obtenue sur la valeur de la *cac* et de la concentration de saturation nécessitent d'effectuer des mesures resserrées en concentration de SDS, ou bien de travailler sur des suspensions dont la quantité de SDS adsorbée serait plus importante. Il en résulte que la détermination des différents régimes est assez imprécise. Ces mesures sont coûteuses en temps et ces raisons nous guident vers l'utilisation d'autres techniques.

IV.1.4 Suivi par mesure des propriétés interfaciales

Une solution à $C_{\text{µgel}} = 0,05 \%$ est étudiée et l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en SDS est relevée à temps courts (Figure IV-4). La courbe distingue trois régimes et nous nous appuyons sur le paragraphe 1.1.1 pour comprendre leur signification en termes de mécanismes d'interaction.

Tout d'abord, pour une concentration en SDS inférieure à la *cac* ($\sim 0,1\%$), la tension de surface diminue linéairement, comme pour une solution de SDS dans l'eau. Les tensioactifs se placent à l'interface eau-air de la goutte.

A partir de la *cac*, un plateau est observé : le tensioactif ajouté s'adsorbe sur le polymère. Comme la tension de surface est constante, c'est donc le seul phénomène en présence. Ainsi, l'adsorption du tensioactif sur le microgel n'est pas concomitante à la libération de SDS à l'extérieur du microgel. La quantité de tensioactif adsorbée peut être déduite de la longueur du plateau, soit $0,15\%$ SDS.

Lorsque $C_{\text{SDS}} > 0,23\%$, il y a une chute brutale de la tension de surface qui atteint celle du SDS seul en solution au-dessus de la *cmc* : des micelles de SDS sont formées. Entre les phases 2 et 3, il est souvent observé dans la littérature [16] une décroissance linéaire de la tension de surface de la même pente que lors de la phase 1, ce qui n'est pas observé ici.

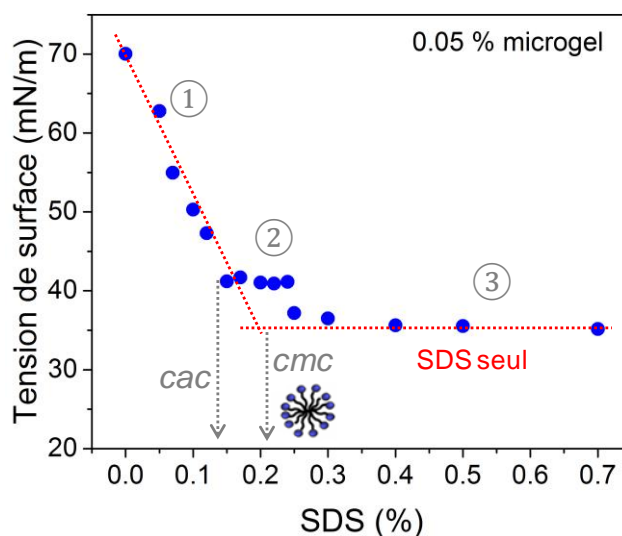


Figure IV-4 - Evolution de la tension de surface pour 0,05 % de microgel en fonction de la concentration en SDS

Cette méthode permet d'évaluer plus précisément la *cac* et la saturation du microgel, il est possible de calculer la quantité de SDS adsorbée. De plus, lorsque le microgel est saturé par le SDS, des micelles de SDS libres en solution sont formées. Cependant, cette méthode ne transmet pas d'information quant à la nature des interactions qui mènent à l'adsorption du SDS sur le microgel.

IV.1.5 Méthode spectroscopique

La première technique utilisée pour comprendre l'organisation des tensioactifs au sein des microgels est la spectrofluorimétrie. Dans un premier temps, les signaux du microgel et du SDS sont étudiés individuellement en présence du rouge du Nil. Dans un second temps seront suivis les signaux du microgel en interaction avec le SDS.

IV.1.5.a Signal du microgel

Le spectre d'émission du microgel à 0,1 %, en présence de rouge du Nil à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L est représenté sur la Figure IV-5-a). Il est composé de deux pics principaux qui peuvent être modélisés par une double fonction Lorentzienne (Équation II-13) : la bande *a* située à $\lambda_a = 639 \text{ nm}$ provient des molécules de rouge du Nil situées à la surface des zones hydrophobes, tandis que la bande *b* située à $\lambda_b = 612 \text{ nm}$ est due aux molécules à l'intérieur des zones hydrophobes. Ici, la concentration du microgel est de 0,1 %.

Les spectres du microgel sont enregistrés lorsque le degré d'ionisation augmente de $\alpha = 0$ à 1 (Figure IV-5-b)). Lorsque le degré d'ionisation augmente jusqu'à $\alpha = 0,6$, le signal reste celui du microgel avec la présence de la double fonction Lorentzienne, mais l'intensité globale diminue. En renormalisant les courbes par leur intensité maximum (relevée pour $\lambda_a = 639 \text{ nm}$), les courbes se superposent parfaitement. L'intensité diminue car l'hydrophobicité du microgel diminue lors de son gonflement. Lorsque $\alpha = 1$, le signal correspond à celui du rouge du Nil dans l'eau car plus aucune zone hydrophobe n'est présente au sein du microgel.

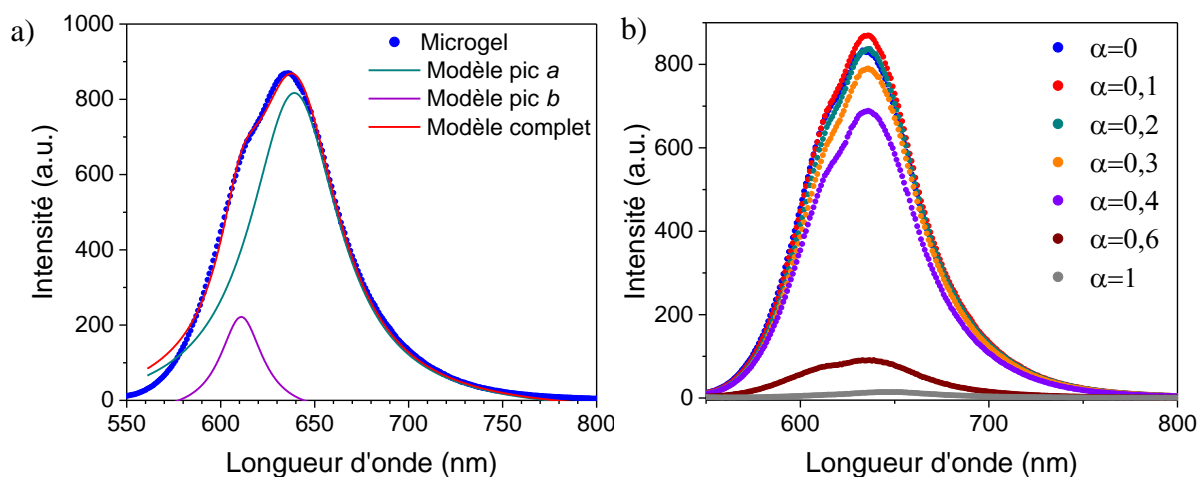


Figure IV-5 - a) Signal caractéristique de 0,1 % de microgel en présence de rouge du Nil et décomposition en une double fonction Lorentzienne. b) Spectres de 0,1 % de microgel pour des degrés d'ionisation de 0 à 1.

IV.1.5.b Signal du SDS dans l'eau pure

Le signal du SDS en présence de $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L de rouge du Nil est présenté sur la Figure IV-6-a) pour des concentrations allant jusqu'à $C_{SDS} = 1$ %.

Lorsque la concentration du SDS est inférieure à la *cmc*, le signal correspond à celui du rouge du Nil dans l'eau avec un pic de faible intensité situé à 652 nm. La formation des micelles a lieu à partir de $C_{SDS} = 0,23$ %. Lorsque les micelles sont formées, on observe une forte augmentation de l'intensité et un décalage de la bande d'émission à $\lambda_{SDS} = 647$ nm. Celle-ci est modélisée par une fonction Lorentzienne. La Figure IV-6-b) présente l'évolution de l'intensité mesurée au centre de la bande d'émission. On observe une forte augmentation de l'intensité de 0 à environ 500. La *cmc* est aisément identifiable car elle correspond au net changement de pente, ici $cmc_{SDS} \sim 0,2$ %. A partir de la *cmc*, l'intensité continue à faiblement augmenter.

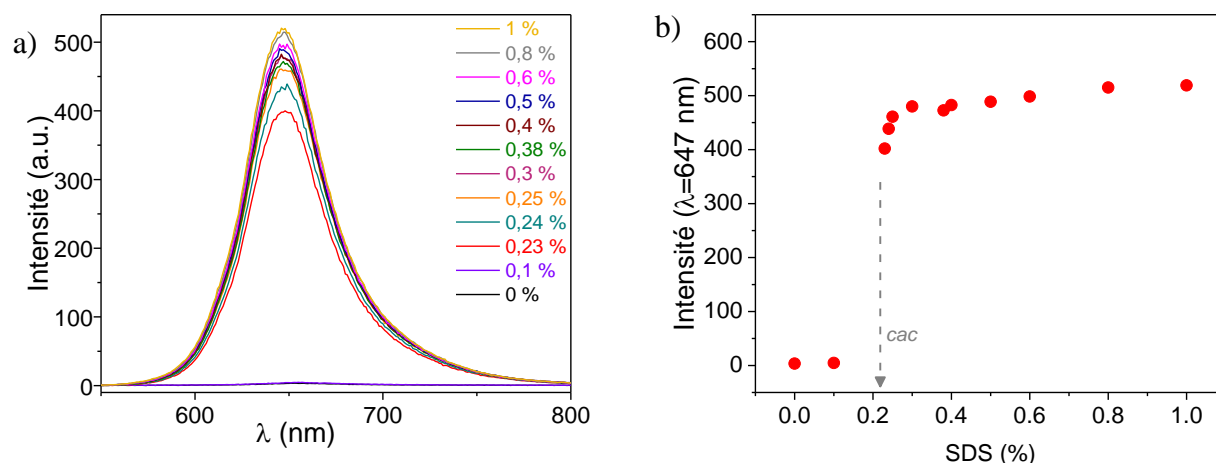


Figure IV-6 - a) Spectre d'émission de SDS dans l'eau b) Intensité pour $\lambda=647$ nm en fonction de la concentration en SDS

IV.1.5.c Signal du microgel en présence de SDS

Comme les signaux du microgel et du SDS présentent des bandes d'émission à des longueurs d'ondes différentes, il est possible d'étudier les mélanges de microgel et de SDS par spectrofluorimétrie afin d'améliorer la compréhension des interactions.

La concentration de microgel est fixée à 0,1 %, celle du rouge du Nil à $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L tandis que la concentration de SDS est progressivement augmentée. La Figure IV-7-a) représente les spectres d'intensité pour une concentration croissante en SDS. L'augmentation de SDS provoque la diminution de l'intensité qui dans un premier temps comporte deux pics, suivie d'un décalage du signal vers une longueur d'onde plus élevée et la transformation vers un spectre unimodal.

La Figure IV-7-b) réalise une normalisation de l'intensité par l'intensité maximum mesurée pour chaque concentration en SDS. Cette seconde représentation a l'avantage de superposer les signaux qui proviennent du microgel, et de différencier clairement la contribution du SDS. Les spectres sont superposés jusqu'à $C_{SDS} = 0,23$ %. A partir de cette concentration, le signal se décale vers la droite et se transforme en un seul pic.

Le traitement des spectres de fluorimétrie du pyrène s'intéresse à l'évolution du ratio λ_I/λ_{III} qui représentent les pics I et III nommés en fonction de la valeur de l'intensité maximum de chaque bande d'émission [19]. Dans ce travail, nous procéderons différemment et suivrons chaque pic car les transitions observées sont très nettes. Ainsi, les Figure IV-7-c) et d)

s'appuient sur les modélisations des signaux de type double ou simple Lorentzienne pour suivre l'aire de l'intensité de chaque bande, et leur longueur d'onde. Quatre régimes peuvent être distingués en fonction de la concentration en SDS.

Pour $C_{\text{SDS}} < cac$: le signal observé est superposé à celui du microgel pur, cela signifie qu'il n'y a pas d'interactions entre le microgel et le tensioactif. La valeur de la cac mesurée (0,1 %) est conforme à celle obtenue par conductivité et mesures interfaciales.

Pour $cac < C_{\text{SDS}} < 0,23$ % : l'intensité du signal diminue, signifiant une diminution de l'hydrophobicité du microgel. Ce phénomène est observé lors de l'ionisation du microgel (Figure IV-5-b)) et signifie que les domaines hydrophobes au sein du microgel diminuent car le microgel gonfle. Cependant, la renormalisation des courbes (Figure IV-7-b)) montre une superposition parfaite des spectres, dont le signal intrinsèque provient uniquement du microgel et aucune micelle de SDS n'est détectée. Les molécules de SDS entrent au sein du microgel et sont adsorbées sur son squelette, provoquant son gonflement. Les domaines hydrophobes créés par les agrégats de microgels et tensioactifs ne semblent pas contribuer de façon significative.

Pour $0,23$ % $< C_{\text{SDS}} < 0,5$ % : l'intensité des signaux diminuent, tandis que les pics caractéristiques du microgel s'effacent pour se décaler vers celui du SDS.

Pour $C_{\text{SDS}} > 0,5$ % : Le seul signal détecté est celui du SDS avec un unique pic dont l'intensité augmente avec la concentration en SDS. Le signal du microgel n'est plus visible. Il est possible que son intensité soit tellement faible qu'il soit caché par le SDS.

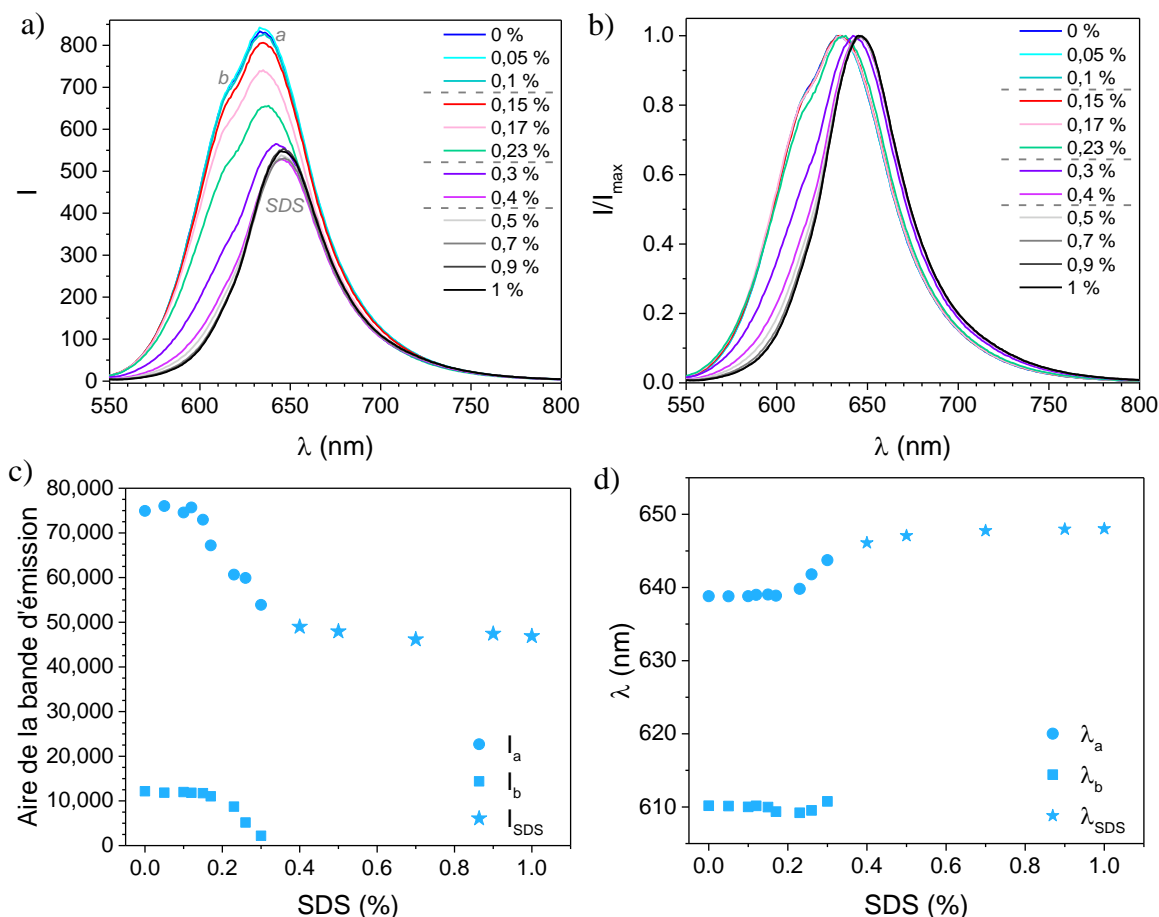


Figure IV-7 - a) Spectre d'intensité du microgel pour différentes concentrations de SDS et b) Spectre normalisé par l'intensité maximum pour chaque concentration en SDS. c) Aire de l'intensité et d) longueur d'onde de chaque bande d'émission en fonction de la concentration en SDS

Le suivi spectrofluorimétrique met en évidence quatre phases pour les interactions microgels-tensioactifs et apporte des briques de compréhension du système. La présence de la *cac* est confirmée, avant laquelle le microgel ne gonfle pas. Lorsque la concentration en SDS dépasse la *cac*, alors il est uniquement observé le gonflement du microgel avec pour seul phénomène en présence l'adsorption du tensioactif par le microgel. Le signal étant uniquement celui du microgel, il ne semble pas se former au sein du matériau de nouvelles zones hydrophobes. Les deux phases suivantes sont moins claires. Le décalage du signal du microgel vers celui du SDS à partir de 0,23 % et la décorrélation du signal du microgel (qui diminue) et celui du SDS (qui augmente) est difficile à identifier à cause de leur proximité en terme de longueur d'onde.

Une question subsiste par rapport à l'arrangement du SDS au sein du microgel : est-il sous forme d'unimères adsorbés individuellement sur le polymère, ou bien de micelles mixtes avec

le polymère ? Y a-t-il une évolution au fur et à mesure de l'adsorption de SDS : est-il initialement sous forme de molécules individuelles qui forment ensuite des micelles mixtes avec le polymère ? Nous chercherons à répondre à cette question par des études structurales. De plus, l'utilisation d'une autre sonde qui distinguerait clairement les contributions du SDS et du microgel pourrait également apporter des réponses.

IV.2 Gonflement des microgels par adsorption de SDS

IV.2.1 Evolution du rayon hydrodynamique

Le gonflement est suivi par mesure du rayon hydrodynamique en DLS pour trois concentrations de microgels : 0,01 %, 0,05 % et 0,1 % (Figure IV-8). La viscosité du solvant est prise en compte dans le calcul des rayons hydrodynamiques par la loi de Stokes-Einstein. La viscosité du SDS à 1 % dans l'eau pure a été mesurée à 0,96 mPa.s, l'erreur effectuée dans le calcul du rayon est donc faible car la concentration effective de SDS en solution est inférieure à 1 %. Cette dernière est difficile à établir précisément. Par simplicité, la viscosité du solvant est considérée être celle de l'eau, soit 0,89 mPa.s. Cependant, cette approximation ne pourrait plus être acceptable si la concentration de SDS est fortement augmentée, car l'erreur sur le calcul du rayon ne serait plus négligeable. De plus, les micelles de SDS sont difficilement détectables en DLS car elles sont trop petites ($R_h \sim 4$ nm).

Pour les trois concentrations de microgel, trois régimes sont observés lors du gonflement.

Lorsque la concentration de SDS augmente, initialement le rayon du microgel ne varie pas et reste à 33 nm. On visualise même une légère diminution du rayon hydrodynamique, qui est probablement due à la pression osmotique des tensioactifs à l'extérieur des microgels : c'est le premier régime.

Pour $C_{\text{SDS}} > 0,1$ %, le microgel commence à gonfler. Cette concentration est appelée concentration d'agrégation critique (*cac*) dans la littérature [38] et correspond à l'initialisation des interactions entre tensioactif et polymère. Nous pouvons noter que la *cac* a lieu pour une concentration inférieure à la concentration micellaire critique (*cmc*) du SDS dans l'eau pure. Le gonflement se poursuit jusqu'à une concentration en SDS d'environ 0,5 % : c'est la fin du second régime.

Dans le troisième régime, une saturation du gonflement est observée avec un rayon maximum atteint d'environ 105 nm, soit un gonflement volumique d'environ 33.

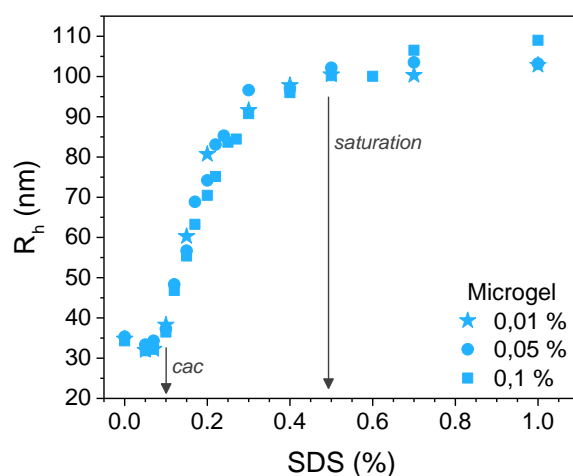


Figure IV-8 - Evolution du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration en SDS pour trois concentrations en microgel

Il est surprenant d'observer la superposition parfaite de ces trois courbes. En effet, il serait plus intuitif que la *cac* et la saturation varient avec la concentration en microgel. Concernant le début du gonflement, Cabane *et al.* [12] (Figure I-6-a) montrent que la valeur de la *cac* diminue très légèrement avec l'augmentation de la concentration en polymère. Ici, cette variation est probablement masquée par la précision de la mesure et serait probablement visible en réalisant des suivis du rayon hydrodynamique à des concentrations de SDS intermédiaires. Concernant la position de la saturation, l'intuition nous mènerait à penser que la concentration de SDS nécessaire au gonflement final serait proportionnelle à la quantité de microgel.

IV.2.2 Détermination du facteur de forme

La diffusion des rayons X aux petits angles permet de sonder la forme et l'organisation des particules en présence. Lorsqu'on travaille à des concentrations faibles où il n'y a pas d'interactions interparticulaires, alors seul le facteur de forme $P(q)$ est transmis par les expériences. Pour les systèmes microgels - tensioactifs, la technique est donc un atout pour suivre le rayon du microgel et déterminer sous quelle forme les tensioactifs adsorbés

s'organisent au sein du microgel, et détecter la formation de micelles extérieures au microgel. De plus, nous pouvons accéder à des plages de tailles d'objets beaucoup plus étendues.

IV.2.2.a Facteur de forme associé au SDS seul

Dans un premier temps, les spectres du tensioactif SDS sont réalisés à différentes concentrations et présentés sur la Figure IV-9. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne ID-02 à l'ESRF. Pour des concentrations inférieures à la *cmc*, les spectres sont proches de la ligne de base à grands vecteurs d'onde et n'indiquent aucune structure particulière. Pour des concentrations supérieures à la *cmc*, un signal caractéristique des micelles de SDS apparaît autour de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Un signal identique a été reporté par Rintaro *et al.* [46] qui modélisent les micelles de SDS par des facteurs de forme de type cœur-écorce ellipsoïdal. Dans leur travail, ils ajoutent du sel et observent la transition de forme des micelles vers la forme cylindrique. Ils expliquent que les micelles ellipsoïdales présentent un plateau pour les vecteurs d'onde compris entre $0,1$ et $0,6 \text{ \AA}^{-1}$, tandis que les micelles cylindriques présentent une pente décroissante.

Ces observations nous permettent d'affirmer que dans notre cas, les micelles restent ellipsoïdales jusqu'à 12 % de SDS.

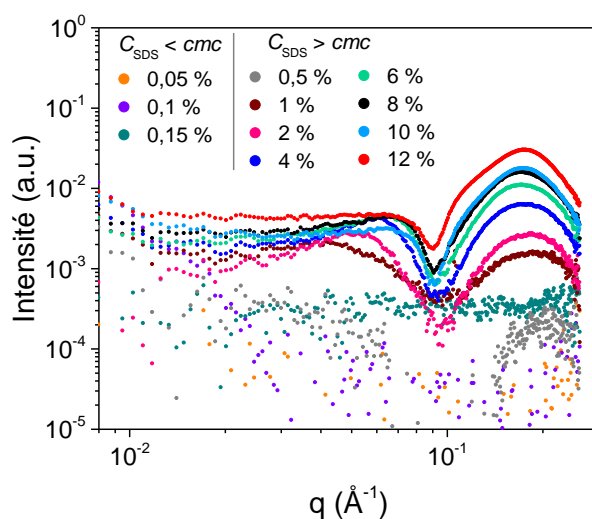


Figure IV-9 - Spectres de diffusion pour différentes concentrations de SDS

Il serait possible d'approfondir l'analyse en appliquant le modèle développé par Rintaro *et al.* afin d'obtenir précisément les facteurs de forme des micelles de SDS pour chaque concentration de SDS.

IV.2.2.b Facteur de forme dans les mélanges microgel-SDS

Pour $C_{\text{microgel}} = 0,1 \%$, la Figure IV-10 représente les spectres d'intensité obtenus après déduction du solvant (l'eau dans cette étude). Il est utile de décomposer chaque spectre entre une région haute fréquence qui correspond au signal des micelles de SDS, et une région basse fréquence qui représente le facteur de forme des microgels éventuellement gonflés par les tensioactifs. Pour les concentrations étudiées, deux régimes sont clairement identifiables et présentés indépendamment sur les figures a) et b).

Pour $C_{\text{SDS}} < 0,2 \%$, les facteurs de forme sont superposés à celui mesuré pour le microgel effondré que nous avons aussi modélisé dans le chapitre précédent en utilisant un facteur de forme de type sphère « *fuzzy* » (Figure IV-10-a)). Pour $C_{\text{SDS}} > 0,25 \%$, le facteur de forme du microgel se déplace vers de plus faibles vecteurs d'onde car le microgel gonfle et on observe l'apparition d'un signal autour de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ qui est représentatif des micelles de tensioactifs (Figure IV-10-b)).

En diffusion de lumière, l'augmentation du rayon hydrodynamique a été obtenue à partir de la *cac* (0,1 %), et il peut paraître étonnant de ne pas observer ici le début du gonflement à la même concentration. Il est possible que le début du gonflement concerne initialement des zones externes des microgels. Effectivement, nous pouvons observer des petites modifications du facteur de forme autour du second maximum qui ne sont pas détectées dans les expériences de SAXS. Une modélisation plus poussée du facteur de forme serait nécessaire.

De plus nous observons que le gonflement de la partie centrale est assez rapide et a majoritairement lieu entre 0,2 et 0,25 % de SDS ce qui est en accord avec les mesures de rayon hydrodynamique. Pour des concentrations plus élevées en SDS (1 %) on observe que le rayon continue à augmenter légèrement jusqu'à la concentration maximale de SDS étudiée ici.

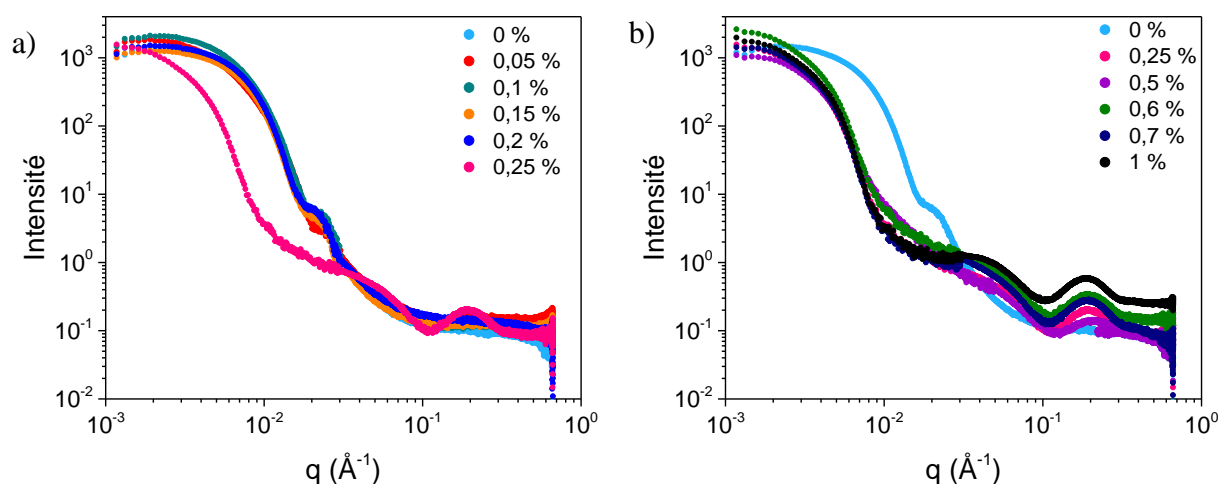


Figure IV-10 - Suivi de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour sept concentrations en SDS

Ces spectres sont particulièrement intéressants car les signaux du microgel et du SDS sont sur deux plages de vecteurs d'onde différents et il est possible d'analyser individuellement chaque contribution. Il est prévu de réaliser une modélisation complète du système en implémentant le facteur de forme sphérique pour le microgel et le facteur de forme cœur-écorce ellipsoïdal pour les micelles de SDS.

Cette modélisation (sphère 'fuzzy') n'a pas pu être possible, les résultats de ces expériences très délicates n'ayant été obtenus qu'après plusieurs tentatives à la toute fin de la thèse.

IV.2.3 Modèle de gonflement

Les différentes techniques de caractérisation utilisées nous ont permis de développer un modèle de gonflement des microgels qui est schématisé sur la Figure IV-11. A l'état initial, le microgel est effondré. Lorsque le tensioactif SDS est ajouté et que la *cac* est dépassée, le SDS s'adsorbe sur le polymère jusqu'à le saturer. Une fois cette concentration atteinte, le tensioactif supplémentaire ajouté forme des micelles libres en solution.

Le gonflement du microgel provient de deux effets. Le premier est un changement d'affinité entre le squelette du microgel et le solvant (l'eau). Par adsorption des queues hydrophobes du tensioactif sur les domaines hydrophobes du polymère, le microgel se trouve en meilleur solvant et tend à s'expanser. La deuxième contribution au gonflement est apportée par les

contre-ions du SDS. En effet, au fur et à mesure de l'adsorption du SDS sur le microgel, les contre-ions pénètrent également à l'intérieur du microgel afin d'assurer l'électroneutralité. Ceux-ci exercent une pression osmotique à l'intérieur du microgel et favorisent le gonflement. Ce même effet est reporté dans la littérature pour le gonflement des microgels polyélectrolytes par augmentation du degré d'ionisation (cf paragraphe III.1.1).

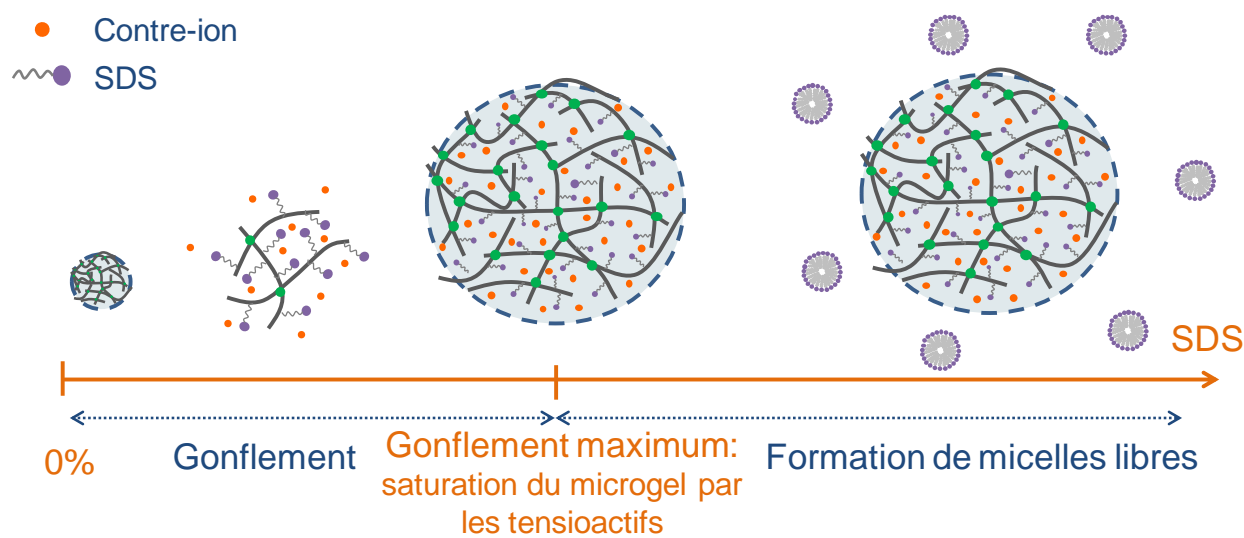


Figure IV-11 - Schéma représentant l'adsorption des tensioactifs par le microgel

IV.2.4 Conclusions sur les interactions entre le microgel modèle et le SDS

Dans ces deux premiers paragraphes, la présence d'une concentration d'agrégation critique (*cac*) a été mise en évidence, ainsi que l'adsorption des tensioactifs par les microgels. La quantité de SDS adsorbée peut être calculée grâce à un suivi tensiométrique. Les rayons X sont prometteurs pour calculer les concentrations adsorbées et identifier l'organisation du tensioactif au sein du microgel (micelle mixte ou molécule seule). Un modèle de gonflement théorique pourrait être établi, et les énergies en jeu pourraient être mesurées par un suivi calorimétrique, comme développé dans la littérature [8] et présenté dans le paragraphe I.1.6.

Grâce à cette étude, les interactions microgel - SDS sont mieux comprises et désormais, c'est leur comportement en régime concentré qui nous intéresse. En effet, pour l'application des produits personnels, les propriétés rhéologiques sont fondamentales (i.e. l'obtention d'un fluide à seuil).

IV.3 Etablissement d'un diagramme de phase

La rhéologie est l'outil adapté pour construire un diagramme de phase en fonction des concentrations en microgel et SDS.

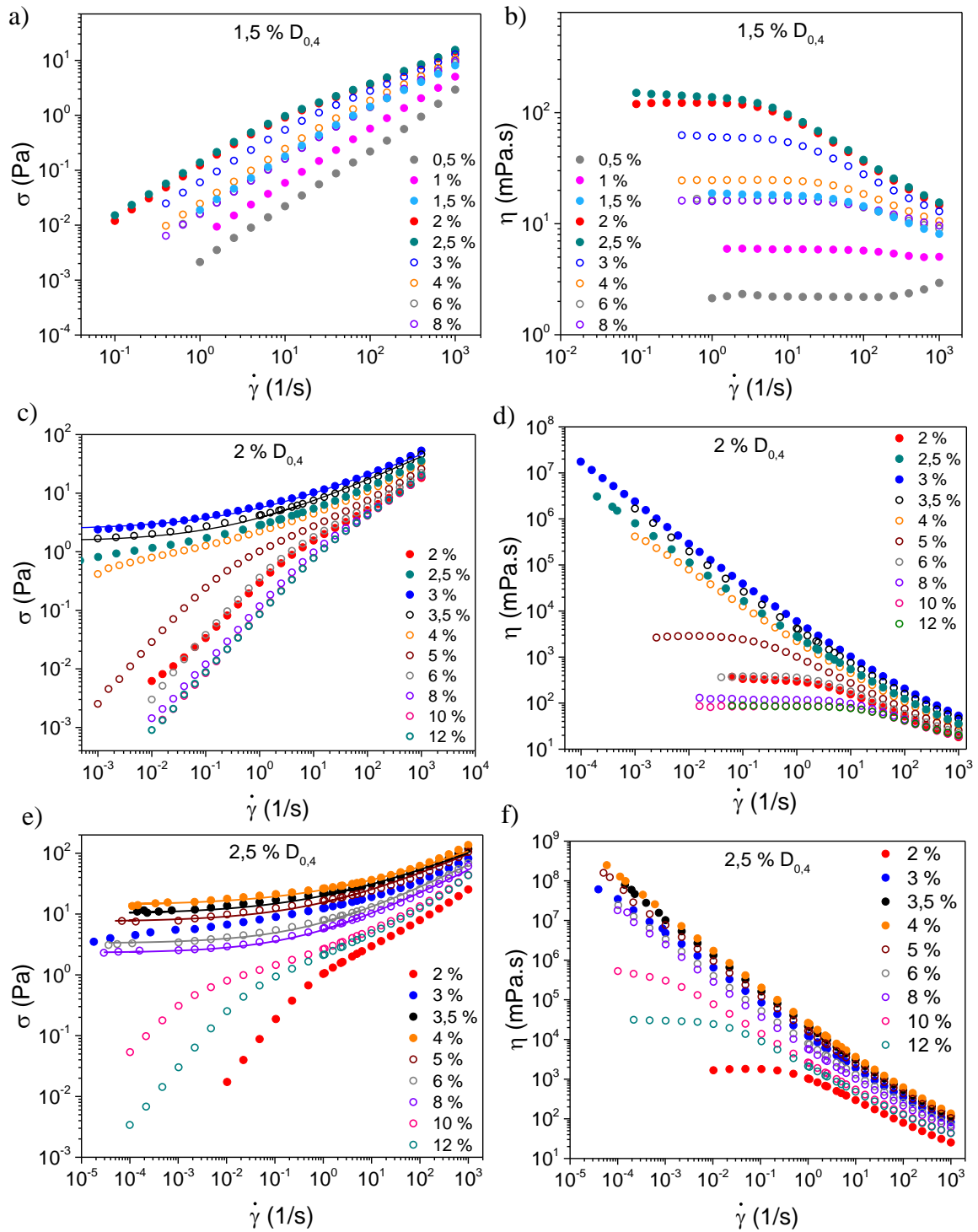
IV.3.1 Courbes d'écoulement

Les courbes de viscosité et d'écoulement sont mesurées pour 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 % et 4 % de microgel et la concentration en SDS est augmentée (Figure IV-12). Pour toutes ces concentrations de microgel, le même profil est obtenu. A faibles concentrations de SDS, la viscosité présente un plateau à bas gradients de cisaillement. Lorsque la concentration de SDS augmente, la viscosité augmente également jusqu'à atteindre un maximum. Lorsque la concentration de SDS augmente et que la concentration de microgel est supérieure à 1,5 %, la contrainte atteint un seuil à bas gradients de cisaillement. Après l'optimum, les viscosités des suspensions diminuent, et ceci est représenté sur la Figure IV-12 par des symboles évidés, tandis que la phase d'augmentation de la viscosité est représentée par des symboles pleins.

Pour $C_{\mu\text{gel}} = 1,5 \%$ (Figure IV-12-a) et b)), les suspensions restent toujours des liquides visqueux, quelle que soit la concentration de SDS. Cependant, nous observons que la viscosité newtonienne augmente jusqu'à $C_{\text{SDS}} = 2,5 \%$ pour laquelle la viscosité est maximum, et diminue ensuite.

Pour les concentrations supérieures de microgel, à partir d'une certaine concentration en SDS, les suspensions présentent une contrainte seuil d'écoulement, celle-ci augmente avec la concentration en SDS jusqu'à atteindre un optimum. A partir de cette valeur, la contrainte seuil diminue et pour $C_{\mu\text{gel}} = 2$ et $2,5 \%$, une transition ré-entrante est observée avec un retour au régime liquide à hautes concentrations de SDS.

Dans le cas où les suspensions présentent une contrainte seuil d'écoulement, les modèles d'Herschel-Bulkley (Équation II-14) ont été utilisés pour décrire la courbe d'écoulement. Ils sont représentés par les lignes continues et correspondent parfaitement aux données expérimentales.



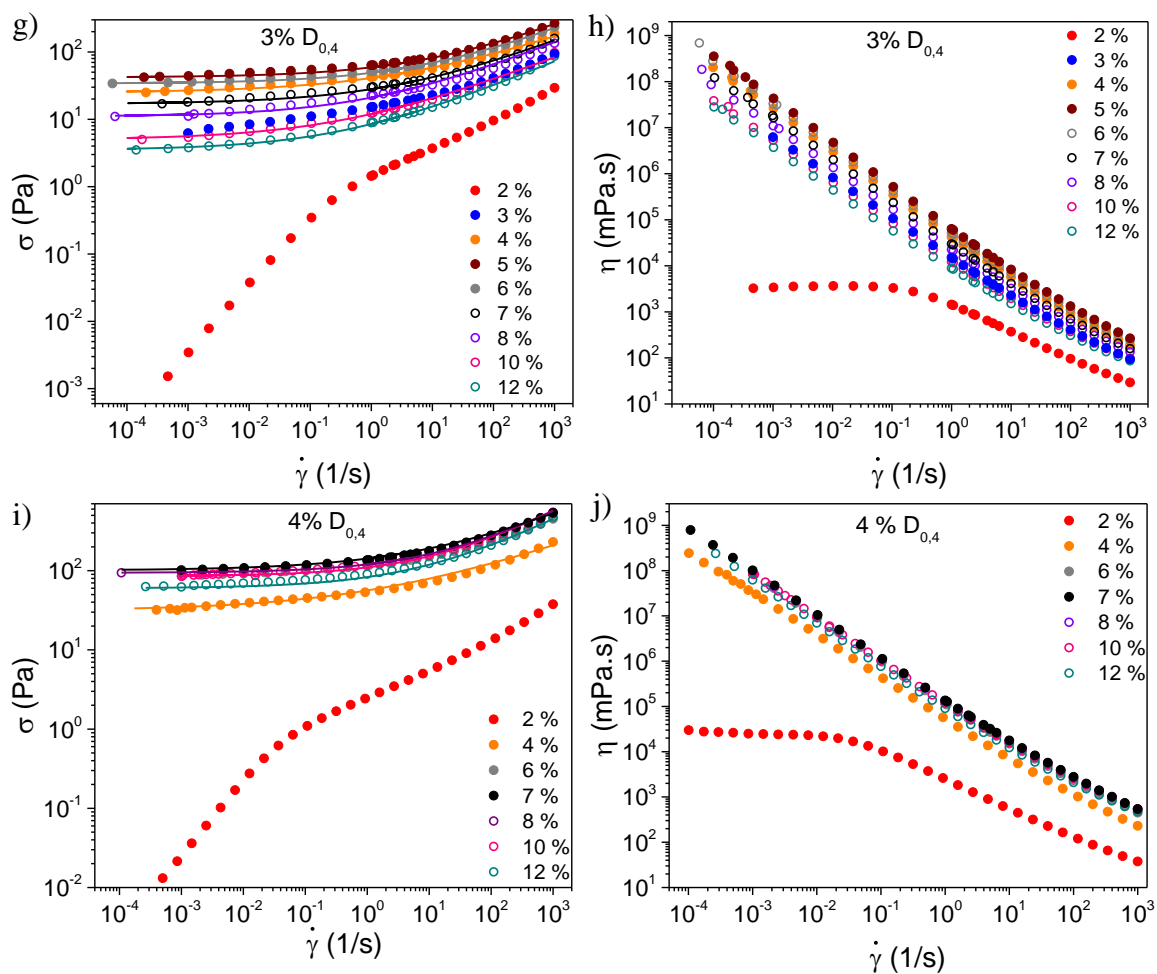


Figure IV-12 - Courbes d'écoulement présentant la contrainte de cisaillement et la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour a) et b) 1,5 %, c) et d) 2 %, e) et f) 2,5 %, g) et h) 3 %, i) et j) 4 % de microgel. Les lignes tracées sur les courbes de contrainte représentent la modélisation par l'équation d'Herschel-Bulkley.

Pour résumer les résultats aux différentes concentrations de microgel, nous avons récapitulé les concentrations de SDS pour lesquelles les transitions ont lieu : le *jamming*, l'optimum de viscosité, et la transition ré-entrante pour cinq concentrations en microgel dans le Tableau IV-1, ainsi que le ratio SDS / microgel à l'optimum.

Microgel (%)	1,5 %	2 %	2,5 %	3 %	4 %
Optimum	2,5 % SDS	3 % SDS	4 % SDS	5 % SDS	7 % SDS
Ratio SDS/microgel à l'optimum	1,67	1,5	1,6	1,67	1,75
Jamming	X	2,5 % SDS	3 % SDS	3 % SDS	4 % SDS
Transition ré-entrante	X	5 % SDS	12 % SDS	X	X

Tableau IV-1 - Tableau récapitulatif des concentrations de SDS au *jamming*, à l'optimum, et lors de la transition ré-entrante pour cinq concentrations en microgel, ainsi que le ratio SDS / microgel à l'optimum

Nous avons également représenté l'évolution de la viscosité newtonienne et de la contrainte seuil en fonction de la quantité en SDS pour différentes concentrations en microgel. Sur la Figure IV-13-a), le suivi des viscosités newtoniennes η_0 est réalisé pour 1,5 et 2 % de microgel. Pour $C_{\mu\text{gel}} = 2 \%$, il n'y a plus de viscosité newtonienne pour $C_{\text{SDS}} = 2,5 \%$ et une contrainte seuil apparaît. La valeur de viscosité représentée correspond à un taux de cisaillement de 10^{-3}s^{-1} . Sur la Figure IV-13-b), l'évolution de la contrainte seuil est représentée pour différentes concentrations en microgel. Le profil de toutes ces courbes est similaire avec l'augmentation de la contrainte seuil jusqu'à l'obtention d'un maximum, puis la diminution au fur et à mesure de l'ajout de SDS. De plus, une stœchiométrie entre les quantités de SDS et de microgels au maximum de viscosité se dessine avec des ratios à l'optimum qui s'échelonnent de 1,5 à 1,75 (cf Tableau IV-1) quand la concentration en microgel augmente, soit une valeur moyenne de 1,63. Ainsi, à l'optimum : $C_{\text{SDS}} = 1,63 C_{\mu\text{gel}}$.

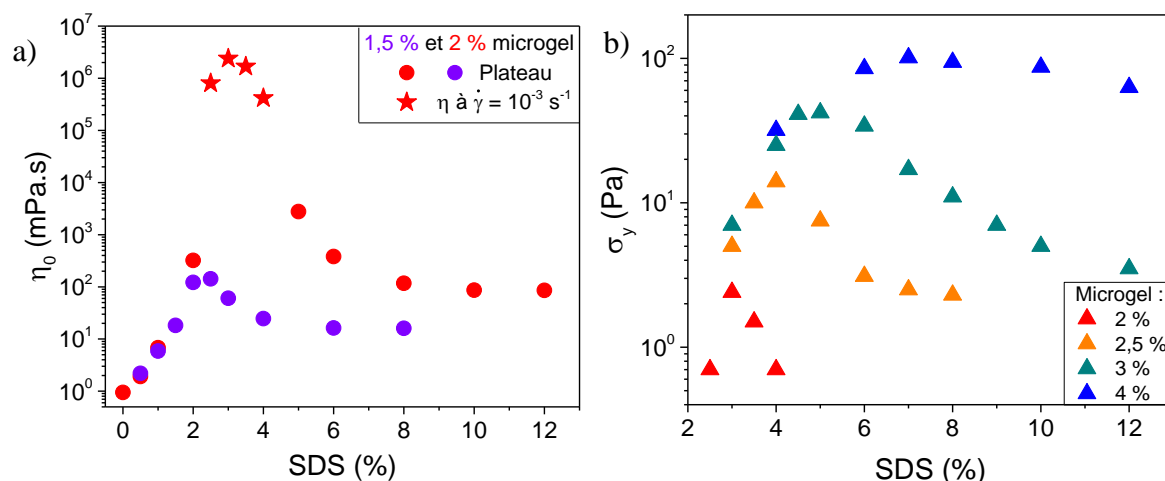


Figure IV-13 - a) Suivi de la viscosité newtonienne de 1,5 et 2 % de microgel et b) de la valeur de la contrainte seuil en fonction de la concentration en SDS

Les différentes concentrations en microgel étudiées montrent toutes un scénario similaire en trois phases lorsque le SDS est ajouté : (i) une augmentation de la viscosité, (ii) la présence d'un maximum et (iii) une diminution de la viscosité qui mène dans certains cas à une transition ré-entrante. Si l'origine de l'augmentation de viscosité est aisément attribuée au gonflement des microgels, les autres phénomènes sont plus difficiles à comprendre. Quelle est l'origine de ce maximum de viscosité ? Une hypothèse plausible est qu'il a lieu à la saturation du microgel par les tensioactifs. Celle-ci a lieu lorsque le ratio $C_{\text{SDS}} / C_{\mu\text{gel}}$ est égal à 1,63. La deuxième grande question concerne l'origine de la diminution de viscosité après le maximum.

IV.3.2 Modélisation des propriétés viscoplastiques

Pour un fluide à seuil, les courbes d'écoulement peuvent être modélisées par l'équation d'Herschel-Bulkley (Équation II-14). En divisant l'ordonnée par la contrainte seuil, et en effectuant une multiplication du gradient de cisaillement par un temps caractéristique (rapport de la viscosité du solvant et du module élastique de chaque suspension), il est possible d'obtenir une jolie superposition des différentes courbes (Figure IV-14). Les courbes sont représentées pour $C_{\mu\text{gel}} = 3 \%$ et C_{SDS} est comprise entre 4 et 12 %. Deux régimes sont observés pour des concentrations en SDS proches de l'optimum (Figure IV-14-a)) et supérieures à 8 % (Figure IV-14-b)). L'optimum de viscosité a lieu pour $C_{\text{SDS}} = 5 \%$ et $C_{\mu\text{gel}} = 3 \%$. Dans le premier cas, la normalisation des courbes amène à une superposition, qui

correspond également aux simulations réalisées par le groupe de Bonnecaze *et al.* [204], représentées en pointillés sur le graphique. Comme précédemment obtenu dans le paragraphe III.5.3, la superposition indique que les différents systèmes sont pilotés par la valeur du module élastique G_0 . Pour $C_{\text{SDS}} > 8 \%$, les courbes sont également superposées après normalisation. Cependant, ce régime est différent du premier pour les abscisses les plus élevées. Il est possible que ces différences proviennent des forces attractives entre microgels observées en cryo-TEM.

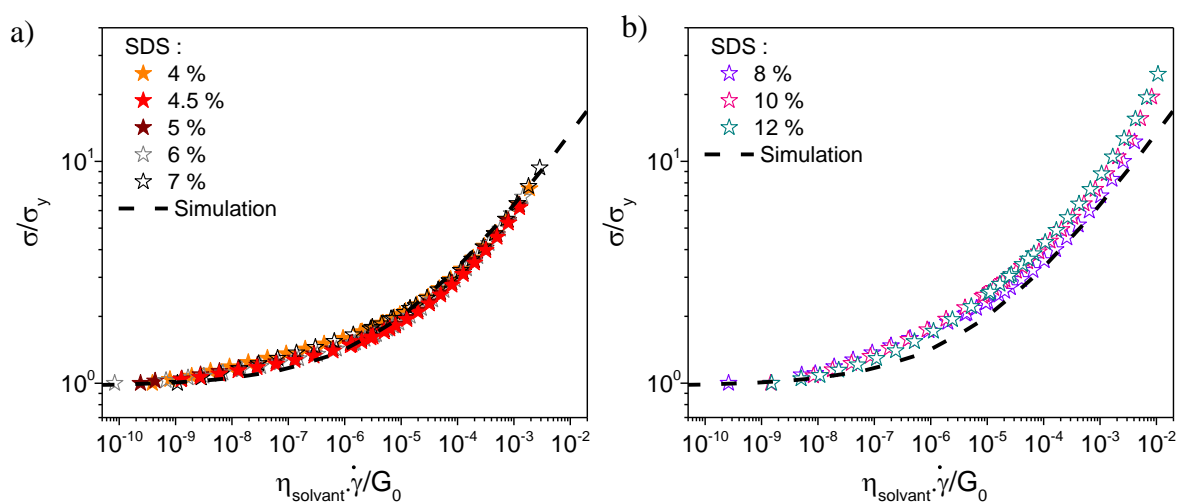


Figure IV-14 - Normalisation des courbes d'écoulement des fluides à seuil composé par des systèmes à 3 % de microgel pour des concentrations de SDS a) proches de l'optimum et b) supérieures à 8 %

IV.3.3 Rhéologie oscillatoire

Afin de sonder la transition ré-entrante des mélanges, la rhéologie oscillatoire a été utilisée. Elle permet notamment de visualiser le régime solide ou liquide du matériau. Pour $C_{\text{μgel}} = 2$ et 2,5 %, l'évolution des profils est représentée sur la Figure IV-15.

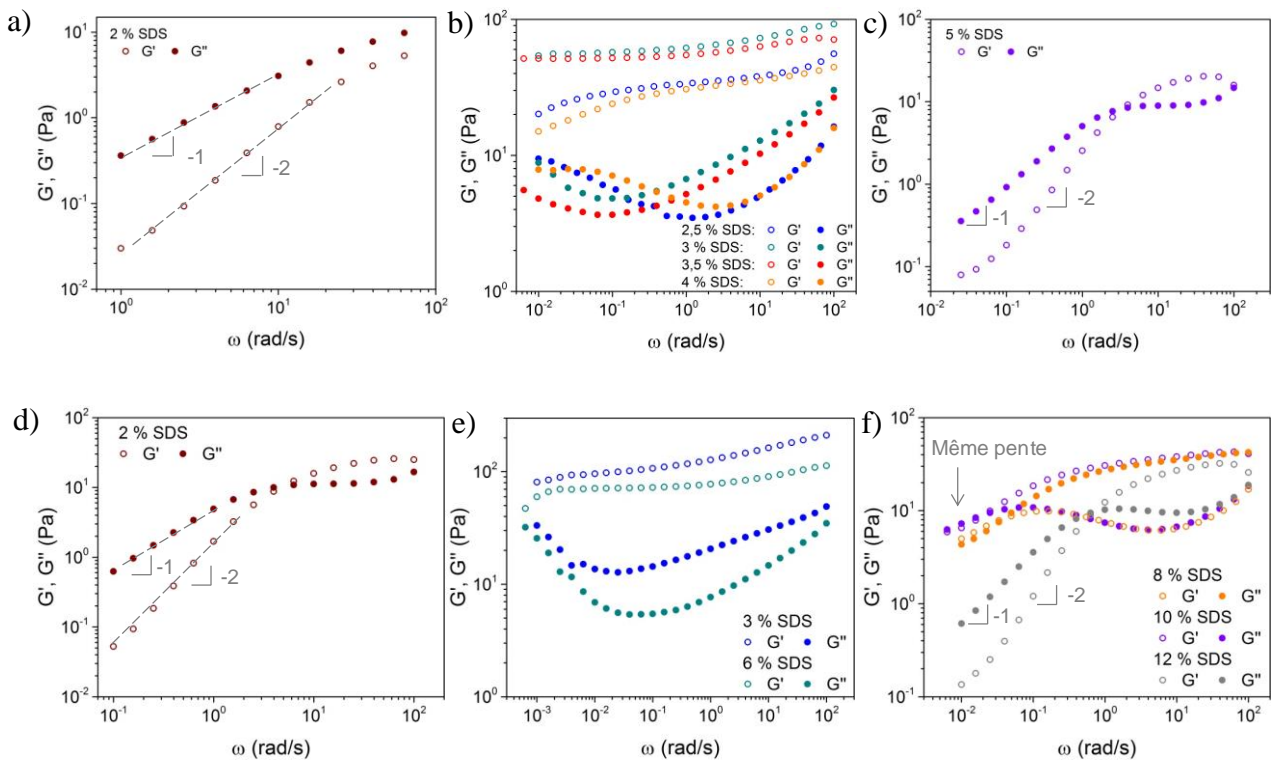


Figure IV-15 - Balayages en fréquence permettant de sonder la transition a) d) liquide - b) e) solide - c) f) liquide pour 2 et 2,5 % de microgel et différentes concentrations de SDS

Pour $C_{\text{SDS}} = 2\%$, le balayage en fréquence (Figure IV-15-a) et d)) met en évidence un régime liquide avec la prédominance du module visqueux aux basses fréquences angulaires, et les pentes des modules visqueux et élastiques qui valent respectivement -1 et -2.

A des concentrations intermédiaires de SDS (Figure IV-15-b) et e)), les suspensions sont solides avec le module élastique qui prédomine et des temps de relaxation inaccessibles expérimentalement.

Pour des concentrations en SDS supérieures (Figure IV-15-c) et f)), on observe un retour au régime liquide. Cependant pour $C_{\text{microgel}} = 2,5\%$ et $C_{\text{SDS}} = 8\%$, les basses fréquences sondent un matériau aux modules élastique et visqueux égaux, ce qui est révélateur de la présence d'interactions attractives et de la formation de gels. Ce régime transitoire est observé jusqu'à $C_{\text{SDS}} = 10\%$. Pour $C_{\text{SDS}} = 12\%$, le régime liquide classique est de nouveau observé.

La rhéologie oscillatoire met en évidence la transition ré-entrante et confirme la présence des interactions attractives. Par ailleurs, des balayages en amplitude sont également réalisés pour extraire la valeur du module élastique dans le régime solide en fonction des

concentrations en microgels et SDS (Figure IV-16). Pour les différentes concentrations en microgel, une augmentation du module élastique est observée jusqu'à sa valeur maximum, puis sa valeur décroît jusqu'à observer pour 2 et 2,5 % en microgel un retour au régime liquide (et il n'est alors plus possible de calculer un module élastique). Comme précédemment observé sur les courbes d'écoulement Figure IV-13, la valeur maximum du module élastique est atteinte pour les mêmes ratios de tensioactif et microgel.

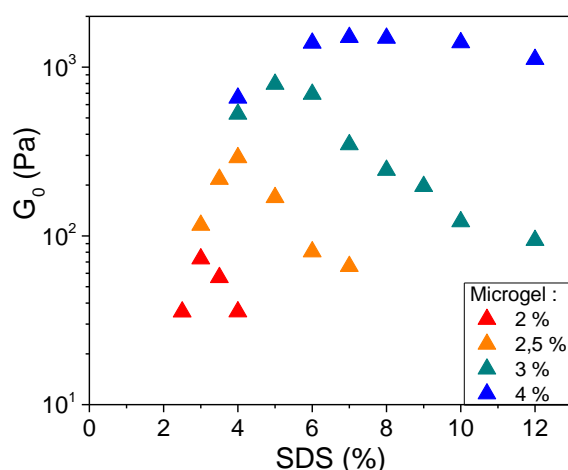


Figure IV-16 - Evolution du module élastique en fonction de la quantité en SDS pour différentes concentrations en microgel

IV.3.4 Diagramme de phase

Nous pouvons maintenant établir un diagramme de phase (Figure IV-17) afin de résumer l'état du système (liquide ou solide) pour des concentrations en microgel et tensioactif variables. Lorsque la concentration en microgel est faible ($C_{\mu\text{gel}} < 1,5 \%$), peu importe la concentration en tensioactif, le gonflement maximum des microgels ne permet pas d'atteindre le régime solide car il n'y a pas assez de particules pour atteindre la fraction volumique d'encombrement ou *jamming*. Pour $C_{\mu\text{gel}} > 1,5 \%$, trois états surviennent lors de l'augmentation de la concentration en SDS. Lorsqu'il y a peu de SDS, le fluide a une viscosité newtonienne. Lors de l'ajout de SDS, les microgels gonflent et augmentent la fraction volumique -et par conséquent la viscosité- jusqu'à atteindre une valeur de la fraction volumique ($\Phi \approx 0,64$) qui correspond à la transition de '*jamming*' à partir de laquelle le matériau présente un seuil d'écoulement. Ce seuil d'écoulement continue d'augmenter avec

l'ajout de SDS, jusqu'à atteindre une valeur maximale (qui correspond à la ligne pointillée rouge Figure IV-17). Dans le régime concentré, le ratio SDS/microgel à l'optimum est stoechiométrique et a pour valeur moyenne 1,63. Lorsque cet optimum est dépassé, la valeur de la contrainte seuil diminue. Pour les concentrations de microgel plus faibles (2-2,5 %), une transition ré-entrante est observée avec la ré-obtention d'un liquide à viscosité newtonienne. Le même phénomène serait probablement observé pour les concentrations plus élevées en microgels en ajoutant des quantités très importantes de SDS. Cependant, le SDS précipite lorsque sa fraction massique est trop élevée (20 % est proche de sa limite de solubilité à 20°C), donc nous ne pouvons pas vérifier cette hypothèse.

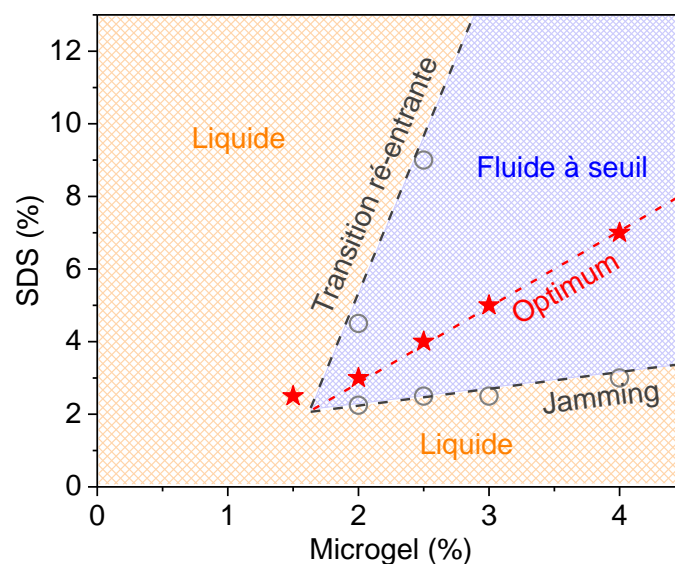


Figure IV-17 - Diagramme de phase représentant l'état du microgel en fonction de la quantité en tensioactif et microgel

L'origine de la diminution de viscosité, ainsi que de la transition ré-entrante n'est pas claire et des mesures complémentaires sont nécessaires. La visualisation des suspensions en utilisant la technique cryo-TEM ainsi que la réalisation de mesures de diffusion des rayons X aux petits angles vont nous permettre de répondre à cette question.

IV.4 Structure des suspensions concentrées

IV.4.1 Diffusion des Rayons X aux petits angles

La Figure IV-18 présente les spectres d'intensité obtenus à deux concentrations de microgel (2 et 2,5 %) lorsque la concentration de SDS augmente. La contribution du solvant (l'eau dans ce cas) a été soustraite dans tous les cas.

Sans tensioactif, le signal du microgel est uniquement composé du facteur de forme déjà discuté à plusieurs reprises.

En présence de SDS, le signal se complexifie avec l'apparition d'un pic de structure correspondant aux interactions entre microgels autour de $0,004 \text{ \AA}^{-1}$, et d'un facteur de forme des micelles (mixtes) de SDS (et microgels) autour de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$. La position du pic de structure permet de déduire la distance moyenne entre deux particules via l'équation suivante avec q^* le vecteur d'onde du pic de structure et d^* la distance entre deux objets :

$$q^* = \frac{2\pi}{d^*} \quad \text{Équation IV-1}$$

La position du pic de structure reste à peu près constante pour les deux concentrations étudiées, avec un léger décalage vers de plus hauts vecteurs d'onde entre 0,5 et 2 % de SDS pour $C_{\mu\text{gel}} = 2,5 \%$. Cela signifie que la distance entre microgels diminue. Pour les deux concentrations de microgel, ce pic diminue en intensité et s'élargit au fur et à mesure que la concentration en SDS augmente. Nous observons aussi une remontée du signal aux petits angles. Pour $C_{\mu\text{gel}} = 2 \%$ (Figure IV-18-a)), tous les spectres présentent une remontée aux petits angles mais des difficultés lors de la soustraction du signal du capillaire rend l'observation quantitative difficile. En revanche, pour $C_{\mu\text{gel}} = 2,5 \%$, les expériences ont été réalisées avec des capillaires de précision et nous observons clairement une remontée aux petits angles pour $C_{\text{SDS}} > 10 \%$ (Figure IV-18-b)). Toutes ces observations sont caractéristiques de forces attractives [211], [212], de type déplétion par exemple entre microgels en présence de tensioactifs au-delà de la saturation.

Les nombreux maxima secondaires du signal du microgel visualisés entre $0,007$ et $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ expriment la combinaison de la forme complexe des microgels gonflés par les tensioactifs et des corrélations de structure présentes pour les concentrations élevées en microgel.

Le signal du tensioactif se déplace vers de plus petits vecteurs d'onde avec l'augmentation du SDS, et se rapproche du signal des micelles de SDS seules (voir paragraphe IV.2.2.a). Cela signifie que des micelles mixtes de polymères et SDS sont formées à l'intérieur du microgel et qu'elles ont une forme différente de celle des micelles libres de SDS. Lorsque la saturation est dépassée, des micelles libres se forment en solution et le signal est dominé par celles-ci. C'est pourquoi le signal des micelles se déplace vers celui des micelles libres en solution. Des modélisations complexes peuvent être réalisés pour suivre l'évolution de la taille et forme des (co-)micelles de SDS, ainsi qu'accéder au facteur de forme et de structure des microgels. L'interprétation du déplacement du pic de tensioactif est complexe car il résulte de la convolution entre le signal des micelles et du signal du microgel.

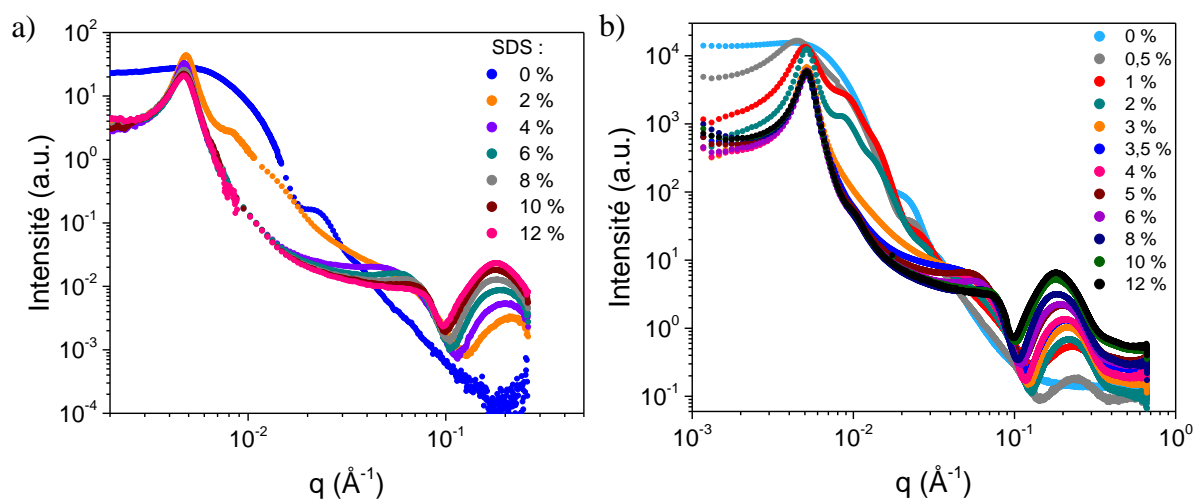


Figure IV-18 - Spectres d'intensité de a) 2 % et b) 2,5 % de microgel avec différentes concentrations en SDS

IV.4.2 Cryo-TEM

Des clichés sont réalisés pour $C_{\text{microgel}} = 2,5 \%$, en modifiant la concentration en SDS de 0 à 12 %.

Sans tensioactif (Figure IV-19-a)), l'image différencie clairement le microgel (plus foncé) du solvant (l'eau) en clair. Les microgels présentent des formes plus ou moins sphériques et ne sont pas répulsifs entre eux car aucune distance caractéristique entre les microgels n'est représentative de l'échantillon. Grâce au logiciel ImageJ, le diamètre des particules est estimé

à 46 nm environ, soit 23 nm de rayon. Le rayon mesuré est proche des valeurs obtenues en DLS avec 33 nm de rayon hydrodynamique, soit 25 nm de rayon de giration (Équation II-10).

Pour $C_{\text{SDS}} = 0,5 \%$ (Figure IV-19-b)), une distance caractéristique apparaît entre les différentes particules, indiquant des interactions répulsives. Le gonflement débute par la partie extérieure du microgel : une zone intermédiaire chevelue s'est formée autour du centre plus foncé des microgels. Elle provient de la présence des tensioactifs et se différencie nettement du cœur foncé du microgel. Chaque particule de microgel entourée de son « soleil » de tensioactifs semble séparée des autres particules par du solvant.

Pour $C_{\text{SDS}} = 1 \%$ SDS (Figure IV-19-c)), les observations sont très similaires à la concentration précédente. La seule différence est la présence des zones plus foncées au sein du microgel, qui correspondent probablement aux « cheveux » du microgel vus par le dessus et additionnés par la caméra.

Le cliché pour $C_{\text{SDS}} = 3 \%$ (Figure IV-19-d)) est très similaire au précédent. Le cœur foncé de chaque particule est distincte des autres, cependant la taille de la couronne de tensioactifs semble diminuer.

Pour $C_{\text{SDS}} = 4 \%$ (Figure IV-19-e)), l'image ressemble fortement à la précédente mis à part que certains microgels semblent avoir coalescé avec leurs voisins et forment des alignements de microgels. Des domaines de microgels et de tensioactifs sont créés par des forces attractives au sein du matériau.

Pour une concentration bien plus élevée de tensioactif ($C_{\text{SDS}} = 12 \%$), la Figure IV-19-f) montre l'expansion et la multiplication des zones coalescées de microgels. Les domaines de tensioactifs semblent être de moins en moins nombreux. Une microséparation de phase est observée, avec des canaux liquides (majoritairement constitués de SDS) séparant des zones de microgels coalescés.

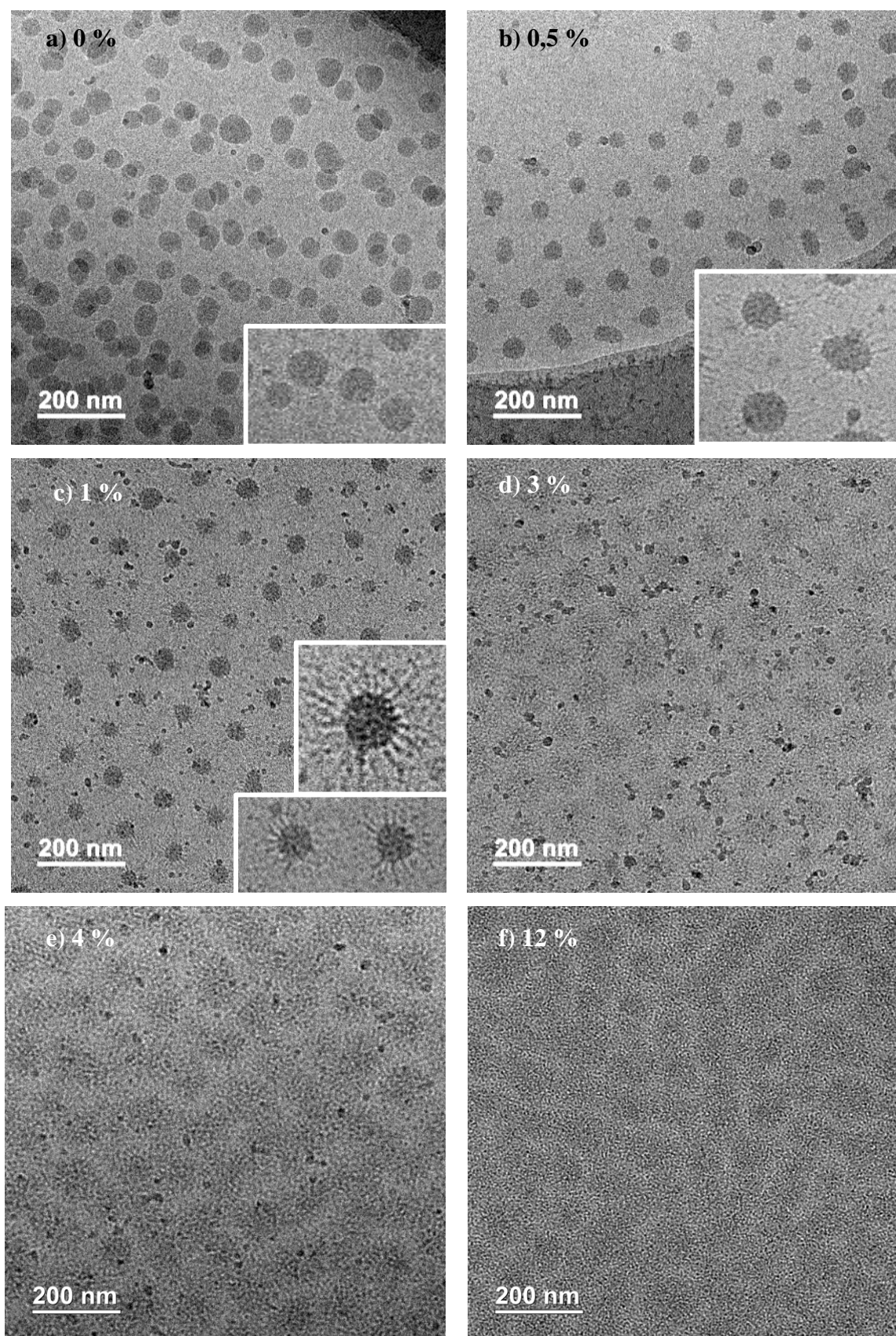


Figure IV-19 - Clichés cryo-TEM du système à 2,5 % de microgel et différentes concentrations de SDS : a) 0 %, b) 0,5 %, c) 1 %, d) 3 %, e) 4 %, f) 12 %.

L'évolution du cœur « foncé » du microgel, de la taille totale de la particule chevelue, ainsi que la distance interparticulaire est mesurée et représentée Figure IV-20 (lorsque les différentes zones sont distinguables à l'œil nu). Le diamètre du cœur foncé du microgel diminue légèrement puis augmente et se stabilise au fur et à mesure de l'augmentation en SDS. Cela permet de déduire qu'à partir de 4 % de SDS, le microgel ne gonfle plus. Sa taille maximum est atteinte à l'optimum de viscosité, et le rayon de giration du cœur est de 39 nm, soit 50 nm de rayon hydrodynamique. Celui-ci est bien inférieur à celui mesuré en DLS en régime dilué à 105 nm. Ces deux valeurs sont difficilement comparables car le rayon mesuré en DLS correspond à celui de la particule chevelue. Cependant, distinguer une particule chevelue de ses voisines a seulement été possible pour des concentrations de SDS inférieures à 2 %, avant la fin du gonflement.

Une augmentation du diamètre total de la particule a été observée pour $0 \% < C_{\text{SDS}} < 1 \%$, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la viscosité en rhéologie.

La distance interparticulaire augmente initialement, puis chute à $C_{\text{SDS}} = 2 \%$, et ré-augmente jusqu'à $C_{\text{SDS}} = 4 \%$ et enfin diminue pour $C_{\text{SDS}} = 12 \%$. La diminution finale témoigne des interactions attractives au sein du matériau.

La ligne en pointillés gris correspond à un guide pour les yeux de la taille de la particule de microgels chevelue en fonction de la concentration en SDS. Sans tensioactif, son diamètre correspond alors au diamètre foncé ; lorsque le SDS est ajouté en faible quantité, son diamètre correspond à celui de la particule « chevelue » ; puis lorsqu'il n'est plus possible de distinguer chaque particule individuellement, son diamètre peut alors être vu comme la distance interparticulaire. Le diamètre de la particule complète augmente pour $0 \% < C_{\text{SDS}} < 4 \%$ et diminue ensuite pour $C_{\text{SDS}} = 12 \%$. Ceci est cohérent avec les mesures rhéologiques qui placent l'optimum à $C_{\text{SDS}} = 4 \%$ pour 2,5 % de microgel (Figure IV-12-e) et f).

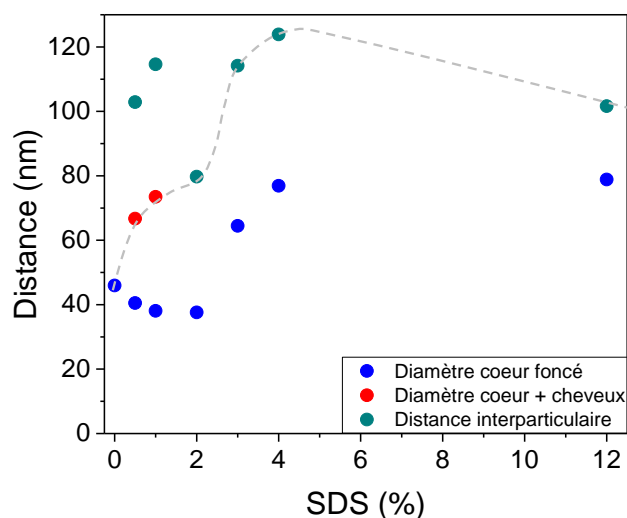


Figure IV-20 - Suivi des distances caractéristiques par analyse des images cryo-TEM

IV.4.3 Modèle

Grâce aux éléments de compréhension apportés dans ce chapitre, il est possible d'établir un modèle d'arrangement des microgels en suspension en fonction de la concentration. Le schéma présenté sur la Figure IV-21 correspond à une concentration de microgel pour laquelle un fluide à seuil est atteint ($> 1,5\%$).

A l'état initial, le microgel est effondré. Lorsque le SDS est ajouté, les microgels gonflent par le mécanisme présenté sur la Figure IV-11. Lorsque la fraction volumique est égale à 0,64 (fraction volumique de '*jamming*' ou d'encombrement), les suspensions présentent une contrainte seuil et sont sous l'état solide. Si l'on ajoute plus de SDS, les microgels continuent à gonfler, la fraction volumique augmente, ainsi que la contrainte seuil jusqu'à la saturation des microgels par les tensioactifs. La contrainte seuil atteinte est alors maximum. Tout SDS ajouté supplémentaire ne pourra plus être adsorbé par le microgel et forme des micelles dans le solvant (eau). Les micelles formées agissent comme des agents déplétants pour les microgels et créent des macroséparations de phase avec des domaines de microgels et des domaines de tensioactifs. Il est possible que les micelles extérieures augmentent la pression osmotique extérieure au microgel, et tendent à les dégonfler. Pour ces deux raisons, la contrainte seuil du microgel diminue. Dans certains cas, une transition ré-entrante a été observée, avec un retour à un régime liquide pour des concentrations élevées en SDS.

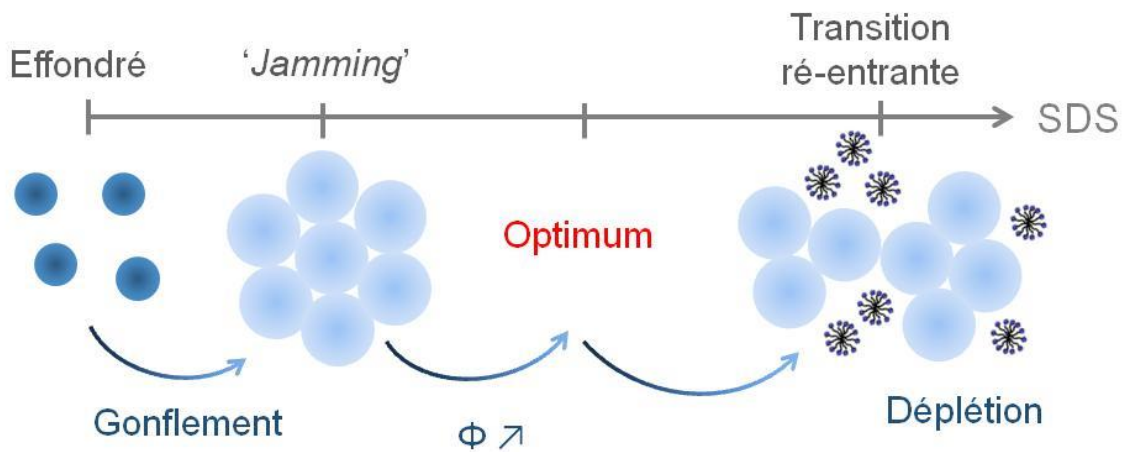


Figure IV-21 - Schéma représentant l'évolution de l'organisation des microgels en régime concentré lors de l'ajout de SDS

IV.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de déterminer la nature des interactions entre le microgel modèle et le SDS : celles-ci sont hydrophobes et se développent entre la queue du tensioactif et le squelette polymère du microgel. Ces interactions provoquent le gonflement du microgel et apportent un diagramme d'état riche pour les mélanges de microgel – SDS. Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure IV-22.

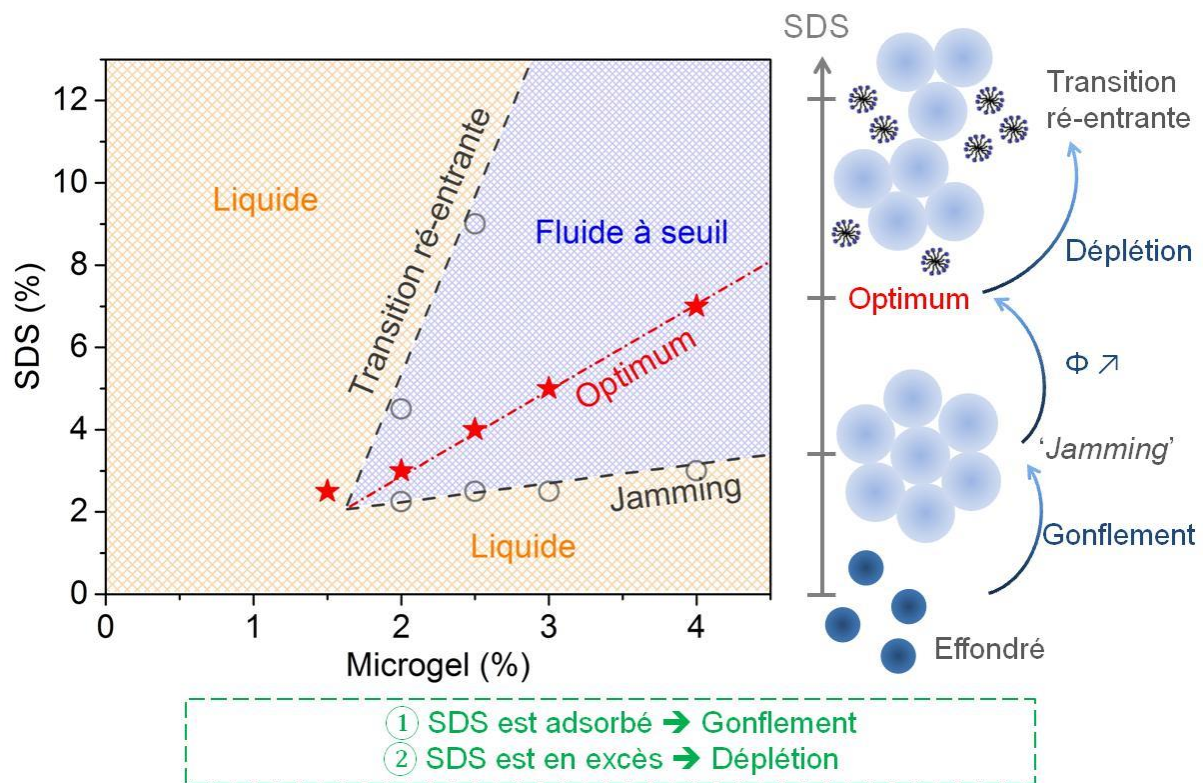


Figure IV-22 - Résumé du chapitre IV

Jusqu'à présent, les interactions microgels-tensioactifs ont été détaillées pour un système modèle microgel-tensioactif. Dans la suite, nous allons investiguer le comportement de ce même microgel modèle lorsqu'il est en présence d'un tensioactif cationique.

Chapitre V - Interactions entre un microgel AE/AMA et un tensioactif cationique modèle

Le travail présenté dans ce chapitre a été réalisé en partie pendant le stage de master II d'Arnaud Chaub que j'ai encadré lors de ma thèse. C'est un projet d'article qui sera soumis avec le titre « *Overcharging in microgel-surfactant mixtures* ». Dans ce chapitre, les interactions entre le microgel modèle et des tensioactifs cationiques sont explorées grâce à la diffusion de la lumière et la turbidimétrie. Trois tensioactifs cationiques sont étudiés : le chlorure de cetylpyridinium (CPCI), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB), principalement utilisé. Les deux composants sont de charges opposées puisque les microgels portent des charges négatives et les tensioactifs des charges positives. Nous cherchons à comprendre si cela influence la nature des interactions entre microgels et tensioactifs décrites dans le chapitre précédent.

V.1 Comportement des mélanges

V.1.1 Stabilité des mélanges de microgel et tensioactifs

Nous avons préparé des mélanges de microgels et de tensioactifs à différentes concentrations en microgel et à des quantités croissantes en tensioactifs. La Figure V-1 compare visuellement des solutions à une concentration en microgels fixée à 0,05 % et des concentrations croissantes en DTAB dans les deux cas où la quantité de fonctions acides carboxyliques ionisées (i) est fixée par l'équilibre acido-basique de la solution en l'absence de soude ajoutée ($\alpha = 0$) et (ii) où les microgels sont complètement ionisés ($\alpha = 1$), comme expliqué dans le Chapitre III.

Sur la Figure V-1-a) où $\alpha = 0$, les solutions sont légèrement turbides et contiennent des agrégats microscopiques qui sédimentent lentement lorsque $C_{DTAB} < 0,35$ %. Pour les concentrations supérieures en DTAB, les agrégats sont resolubilisés et les solutions sont transparentes. Sur la Figure V-1-b) où $\alpha = 1$, une solution homogène et limpide est obtenue pour $C_{DTAB} = 0,0667$ %. Puis des agrégats apparaissent et sédiment au fond de la cuve jusqu'à

$C_{\text{DTAB}} = 0,35 \%$. Les solutions sont de nouveau homogènes pour $C_{\text{DTAB}} > 0,35 \%$. Nous constatons que la neutralisation des fonctions acide carboxylique affecte donc la stabilité des mélanges, et pour $\alpha = 1$, il est nécessaire d'ajouter une concentration supérieure en DTAB pour former des agrégats.

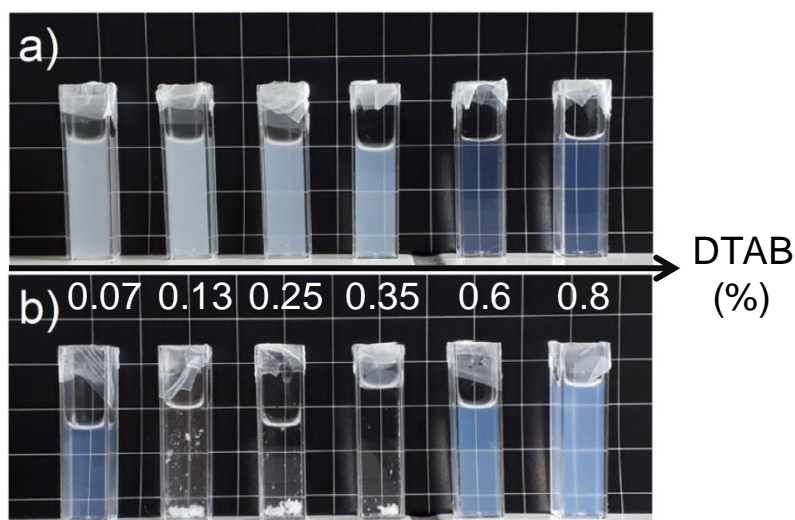


Figure V-1 – Photos de mélanges de microgel et de DTAB pour une concentration croissante de DTAB. $C_{\mu\text{gel}} = 0,05 \%$ et deux degrés d'ionisation sont étudiés : a) $\alpha = 0$ et b) $\alpha = 1$.

Le même comportement est observé pour différentes concentrations en microgel: 1,5 %, 2 % et 3% à $\alpha = 0$ et des concentrations variables en DTAB, mais les différentes concentrations (floculation et redissolution) mises en évidence plus haut dépendent de la concentration en microgel. Par exemple pour $C_{\mu\text{gel}} = 1,5 \%$, des agrégats stables sont obtenus pour des concentrations en DTAB comprises entre 0,5 et 0,75 %. Cependant pour $C_{\text{DTAB}} \geq 0,88 \%$, les agrégats sont resolubilisés après un certain temps. Une solution homogène est obtenue après plusieurs jours d'attente sur une plaque oscillante. Le temps nécessaire pour obtenir une solution limpide varie en fonction de la concentration en DTAB.

V.1.2 Analyse des suspensions par diffusion de la lumière

Les expériences de diffusion de lumière révèlent que les solutions sont constituées de particules colloïdales de distribution en taille relativement monodisperse ou d'agrégats. La Figure V-2 montre l'évolution du rayon hydrodynamique du microgel en fonction de la concentration en DTAB pour $\alpha = 0$ et $C_{\mu\text{gel}} = 0,01 \%$.

A faibles concentrations en DTAB (zone représentée en gris foncée), des agrégats macroscopiques sont présents dans les solutions, rendant impossibles les mesures de diffusion de lumière. Nous appellerons ce domaine le régime de macro-séparation de phase. Lorsque la concentration en DTAB augmente (zone grisée), les solutions sont homogènes mais troubles. Les analyses par DLS mettent en évidence l'existence de particules submicroniques caractérisées par un indice de polydispersité élevé ($PDI > 0,2$). De plus, ces solutions ne sont pas stables et les rayons hydrodynamiques varient lentement avec le temps. Des agrégats microscopiques sont présents en solution. Nous appellerons ce domaine la séparation de phase microscopique. Ainsi, l'évolution du rayon hydrodynamique sur la Figure V-2 dans cette zone n'est pas significative, et est seulement représentée ici pour illustrer les différences avec les concentrations plus élevées en DTAB. Pour $C_{DTAB} > 0,35$ %, les solutions sont homogènes et transparentes. Le rayon hydrodynamique augmente légèrement avec la concentration en DTAB et se stabilise autour de 60 nm, soit un gonflement d'un facteur deux. On observe le gonflement des microgels par ajout des tensioactifs, même si celui-ci est beaucoup plus faible qu'observé avec les tensioactifs anioniques (cf paragraphe IV.2.1).

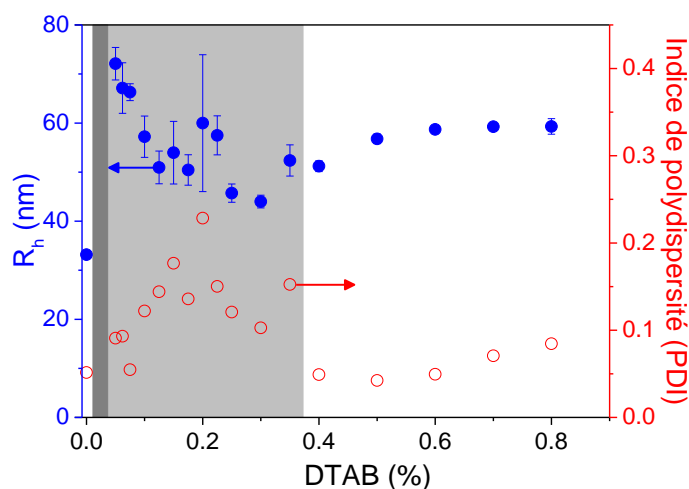


Figure V-2 - Evolution du rayon hydrodynamique du microgel (●) et indice de polydispersité (○) en fonction de la concentration en DTAB pour $C_{\mu\text{gel}} = 0.01$ % microgel et $\alpha = 0$. La zone en gris foncé représente les solutions contenant des agrégats macroscopiques, et en gris clair des agrégats microscopiques, avec un PDI élevé. La zone blanche décrit des solutions homogènes et transparentes à faible PDI.

V.1.3 Analyse par cryo-TEM

Pour confirmer ces résultats, nous avons observé les suspensions par cryo-TEM. La Figure V-3 compare deux solutions à $C_{\mu\text{gel}} = 2,5$ %. Les deux images supérieures (Figure V-3-a) et b)

correspondent aux microgels à l'état de préparation. Les microgels sont homogènes et relativement sphériques et monodisperses, avec un diamètre de 49 ± 8 nm. En DLS, le rayon hydrodynamique est évalué à 68 ± 2 nm, soit un diamètre de giration de 53 ± 1 nm qui est très proche de celui mesuré par cryo-TEM. Sur les images inférieures (Figure V-3-c) et d), les microgels sont gonflés par l'ajout de 6 % de DTAB. Les particules montrent des hétérogénéités avec un cœur sombre et une couronne plus claire. Ces observations sont qualitativement identiques à celles obtenues avec l'ajout du SDS dans le paragraphe IV.4.2. Les microgels sont organisés, ce qui suggère que les particules sont répulsives. Le diamètre moyen du cœur foncé est évalué à 79 ± 8 nm, tandis que la distance interparticulaire moyenne entre deux microgels voisins vaut 103 ± 13 nm. Comme les microgels sont en contact, il est possible d'assimiler cette valeur au diamètre de giration. Le raisonnement développé est similaire à celui expliqué dans le paragraphe IV.4.2. En DLS, le diamètre hydrodynamique vaut 120 ± 1 nm, soit 93 ± 1 nm pour le diamètre de giration. Cette valeur est proche de celle mesurée par cryo-TEM.

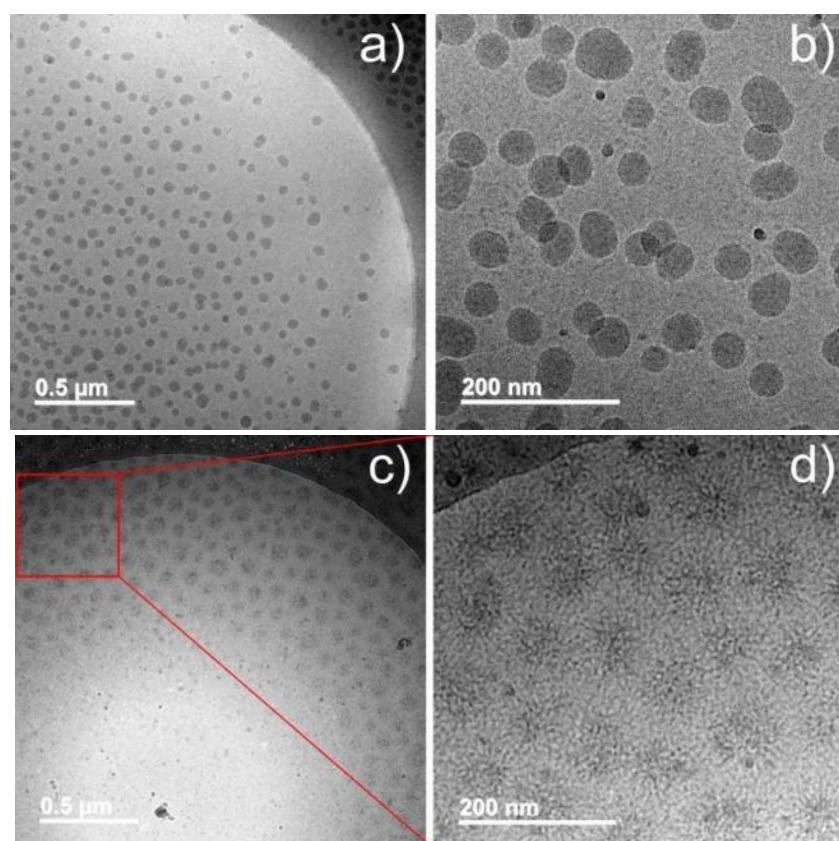


Figure V-3 - Clichés cryo-TEM pour $C_{\text{µgel}} = 2.5$ % et $\alpha = 0$. a) et b) correspondent aux suspensions sans tensioactif, respectivement à des grossissements de 10k et 40k. c) et d) correspondent aux suspensions contenant 6 % en DTAB, respectivement à des grossissements de 10k et 40k.

V.2 Proposition d'un mécanisme d'interaction

V.2.1 Evolution de la turbidité

Nous allons commencer par présenter des mesures de turbidité qui vont nous permettre de déterminer avec précision les différents régimes identifiés qualitativement plus haut. Les mesures sont réalisées par un spectromètre UV-visible de la marque Shimadzu UV-2401PC, les échantillons sont placés dans des cellules en Quartz. Les transmittances sont mesurées à $\lambda = 600$ nm, car à cette valeur les solutions de tensioactifs ont une transmittance de 100 %.

La Figure V-4-a) représente l'évolution de la transmittance et du rayon hydrodynamique pour une solution à $C_{\mu\text{gel}} = 0,05$ % et $\alpha = 1$ en fonction de la concentration en DTAB. Les microgels sont initialement gonflés par ionisation des fonctions acide carboxylique et le rayon hydrodynamique est de 147 nm. A faible concentration en DTAB, les solutions sont homogènes et transparentes. L'ajout de DTAB augmente légèrement la turbidité des solutions (i.e. diminue la transmittance). Ceci provient du dégonflement des microgels qui provoque une augmentation de l'indice de réfraction. Pour $C_{\text{DTAB}} = 0,058 \pm 0,002$ %, les microgels précipitent brutalement et la transmittance chute à quasiment 0 %. La solution est opaque et contient des agrégats macroscopiques. Lorsque la concentration en DTAB augmente, la turbidité diminue légèrement comme le montre l'augmentation de la transmittance jusqu'à ~ 20 %. Nous interprétons ce phénomène par l'agglomération d'agrégats microscopiques en agrégats macroscopiques, couplée à la sédimentation de ces derniers.

Pour $C_{\text{DTAB}} = 0,43 \pm 0,01$ %, la solution devient de nouveau transparente et les agrégats sont resolubilisés : la transmittance réaugmente à 83 % et reste constante lorsque la concentration en DTAB augmente. Ceci provient de la dissolution des agrégats et du regonflement des microgels, avec un rayon hydrodynamique final d'environ 60 nm.

La Figure V-4-b) est un zoom de la Figure V-4-a) à faibles concentrations en DTAB, et qui représente également l'évolution de la turbidité pour $C_{\mu\text{gel}} = 0,05$ % et deux degrés d'ionisation supplémentaires : $\alpha = 0$ et 0,5. Pour $\alpha = 0$, la formation des agrégats est signalée par une cassure de pente de la courbe de transmittance observée pour $C_{\text{DTAB}} = 0,004 \pm 0,001$ % ; tandis que pour $\alpha = 0,5$ elle apparaît pour $C_{\text{DTAB}} = 0,029 \pm 0,004$ %.

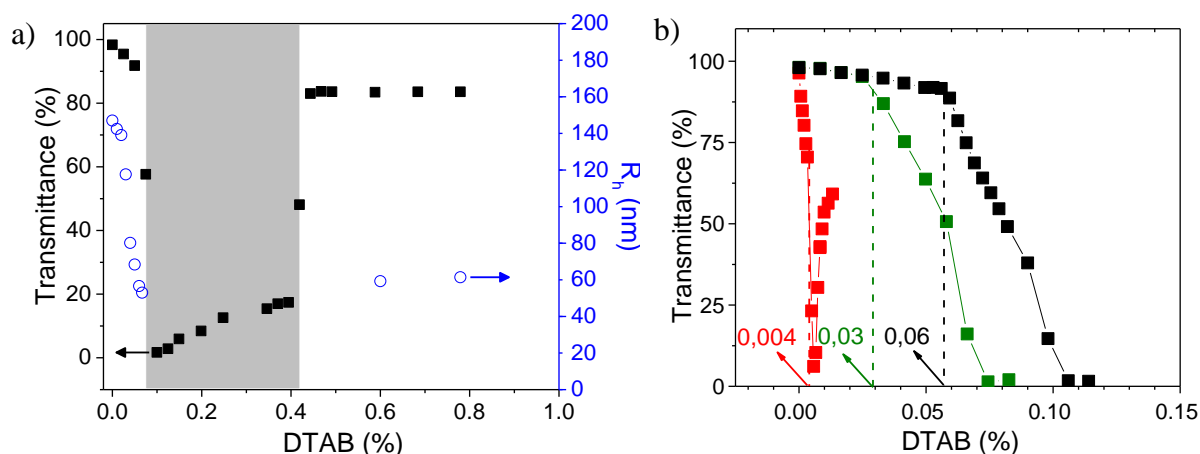


Figure V-4 – a) Evolution de la transmittance (\square) et du rayon hydrodynamique (\circ) des solutions à $C_{\text{microgel}} = 0,05$ % et $\alpha = 1$ en fonction de la concentration en DTAB. La zone rayée correspond aux mélanges contenant des agrégats macroscopiques. b) Evolution de la transmittance en fonction de la concentration en DTAB pour différents degrés d'ionisation des microgels. Les symboles sont noirs pour $\alpha = 1$, verts pour $\alpha = 0,5$ et rouges pour $\alpha = 0$.

Pour comprendre ces résultats, nous allons calculer la quantité de charges portées par les microgels à deux degrés d'ionisation : $\alpha = 0,5$ et 1. Pour $C_{\text{microgel}} = 0,05$ % et $\alpha = 1$, la concentration de charges négatives portées par les microgels est de $1,95 \times 10^{-3}$ mol/L. De même, pour $C_{\text{microgel}} = 0,05$ % et $\alpha = 0,5$, la charge portée par le microgel est de $0,975 \times 10^{-3}$ mol/L. Il est intéressant de comparer ces valeurs à la quantité de charges apportées par les tensioactifs lorsque les agrégats sont formés. Pour $\alpha = 1$, la précipitation apparaît à une quantité de charges apportée par le DTAB de 0,058 %, soit compte-tenu de la masse molaire de DTAB une concentration en charges de $1,7 \times 10^{-3}$ mol/L ; tandis que la concentration en charges positives est de $0,85 \times 10^{-3}$ mol/L lors de l'apparition des agrégats pour $\alpha = 0,5$. Nous constatons que pour ces deux degrés d'ionisation, le point de précipitation est proche de la neutralisation des charges négatives des microgels par les charges positives des tensioactifs, soit une annulation de la charge.

Ceci peut nous permettre de déduire précisément le degré d'ionisation des microgels après la synthèse. Pour un degré d'ionisation nul, la formation des agrégats apparaît pour $C_{\text{DTAB}} = 0,004 \pm 0,001$ %. Ainsi, la concentration de charges négatives portées par le microgel est de $1,3 \pm 0,3 \times 10^{-4}$ mol/L, signifiant qu'après la synthèse, 5 à 8 % des fonctions acides carboxyliques sont ionisées. Comme les fonctions d'acide carboxylique portées par le microgel ne présentent pas de pKa apparent, c'était une valeur difficilement accessible autrement que par ce dosage.

V.2.2 Influence de la nature du tensioactif

Dans la suite des expériences, le degré d'ionisation sera maintenu à $\alpha = 0$.

Les expériences précédemment détaillées sont répétées avec d'autres tensioactifs cationiques, afin de comprendre l'origine de la redissolution des microgels et l'influence de la longueur de la queue et de la tête du tensioactif. Le chlorure de cétypyridinium (CPCI) et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sont mélangés aux solutions de microgels. Le CPCI et le CTAB ont tous deux une queue hydrophobe (16 atomes de carbone) plus longue que celle du DTAB (12 atomes de carbone). De plus, le CPCI présente une tête hydrophile différente du CTAB et DTAB.

Les solutions sont préparées pour $C_{\text{microgel}} = 1,5 \%$ et des quantités variables de tensioactifs. Pour une concentration égale à $0,5 \%$ en CPCI ou CTAB, les mélanges comportent des agrégats macroscopiques, comme dans le cas du DTAB. Même si les concentrations précises de tensioactifs pour lesquelles des agrégats sont formés ne sont pas connues, des solutions homogènes sont obtenues pour une concentration de 1% en CPCI ou en CTAB. Ces simples observations indiquent que les interactions entre microgel et DTAB sont transposables à d'autres tensioactifs cationiques.

Des solutions à $C_{\text{microgel}} = 0,05 \%$ et $C_{\text{tensioactif}} = 0,8 \%$ sont préparées et leur rayon hydrodynamique est mesuré par DLS. Cette concentration en tensioactif est choisie car elle est largement supérieure à la concentration de resolubilisation des agrégats dans le cas du DTAB (cf Figure V-4) et correspond à un plateau de rayon hydrodynamique et de transmittance. Nous faisons ici l'hypothèse que pour les tensioactifs CPCI et CTAB, le régime de gonflement maximum est atteint. Les rayons hydrodynamiques sont mesurés à $91 \pm 3 \text{ nm}$ pour le CPCI and $90 \pm 2 \text{ nm}$ pour le CTAB, bien supérieur à celui obtenu dans le cas du DTAB ($60 \pm 1 \text{ nm}$). Ainsi, les queues hydrophobes de type cétyle provoquent un gonflement plus conséquent que celui obtenu par le DTAB (dodécyle). Ceci nous indique que la resolubilisation des microgels est associée à l'adsorption des tensioactifs sur les microgels par interactions hydrophobes.

L'évolution de la transmittance en fonction de la concentration est également mesurée pour le CTAB et comparée à celle mesurée avec le DTAB (Figure V-5). Les profils sont similaires pour les deux tensioactifs, avec une diminution de la transmittance à faibles concentrations en tensioactif. Pour $C_{\text{CTAB}} = 0,056 \pm 0,002 \%$, la transmittance chute soudainement, ce qui

correspond à la précipitation macroscopique des microgels. Cette valeur est plus faible que le rapport stœchiométrique attendu de 0,071 % pour atteindre l'annulation de la charge, mais est probablement suffisamment proche de l'équimolarité pour que des agrégats soient formés. Ceux-ci sont ensuite resolubilisés : la transmittance augmente et se stabilise à 82 % pour le CTAB. Ce phénomène apparaît pour des concentrations bien plus faibles pour le CTAB que pour le DTAB (0,13 % vs 0,42 %). Or, la seule différence entre ces deux tensioactifs est la longueur de la chaîne carbonée. Ceci nous amène à penser que le processus de resolubilisation est gouverné par des interactions hydrophobes qui sont favorisées en présence d'une queue hydrophobe plus longue.

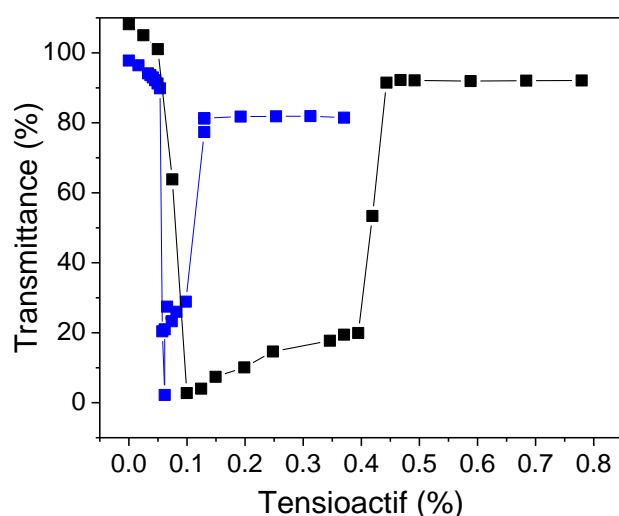


Figure V-5 - Evolution de la transmittance en fonction de la concentration en tensioactif pour $C_{\text{microgel}} = 0,05$ % et $\alpha = 1$. Les symboles noirs sont utilisés pour le DTAB et les bleus pour le CTAB.

V.2.3 Modèle de surcharge et d'inversion de la charge

Deux grandes conclusions peuvent être tirées des paragraphes précédents et permettent de développer un modèle d'interaction entre microgel et tensioactifs. Les premières interactions développées entre le microgel et le tensioactif sont des interactions électrostatiques, comme tous deux sont de charges opposées. Lorsque le tensioactif est ajouté dans des quantités molaires proches des charges portées par le microgel, le microgel précipite et forme des agrégats. Dans un second temps, l'ajout d'un excès de tensioactifs cationiques provoque une resolubilisation des microgels car les tensioactifs s'adsorbent sur le microgel par interactions hydrophobes.

Pour $\alpha = 0$, seulement une faible fraction des fonctions acide méthacrylique sont ionisées : ces charges créent une répulsion électrostatique au sein des microgels, suffisamment importante pour les stabiliser en solution aqueuse (Figure V-6-a). Les tensioactifs cationiques ajoutés s'adsorbent sur le microgel par interactions électrostatiques. Ainsi, la charge portée par les microgels diminue et les précédentes expériences montrent que la précipitation des microgels apparaît lorsque l'électroneutralité est approchée (Figure V-6-b).

Une fois les microgels agrégés, les tensioactifs supplémentaires ajoutés sont adsorbés sur les microgels par interactions hydrophobes. La charge globale portée par le microgel s'inverse, devient positive et augmente avec l'ajout de tensioactifs. A une certaine concentration de tensioactifs, les microgels sont suffisamment chargés pour être resolubilisés et stabilisés par répulsions électrostatique (Figure V-6-c).

Lorsque la queue hydrophobe du tensioactif est plus longue, la resolubilisation apparaît à une plus faible concentration en tensioactifs car l'adsorption par interactions hydrophobes est favorisée. Tout se passe comme s'il existait une *cac* effective associée aux interactions hydrophobes, qui diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif. Ce régime est identique à celui décrit dans la littérature pour un système polymère neutre et un tensioactif chargé (cf paragraphe 1.5.3.b). Les microgels atteignent alors un gonflement maximum lorsqu'ils sont saturés par les tensioactifs, la valeur du rayon hydrodynamique augmente avec l'hydrophobicité du tensioactif.

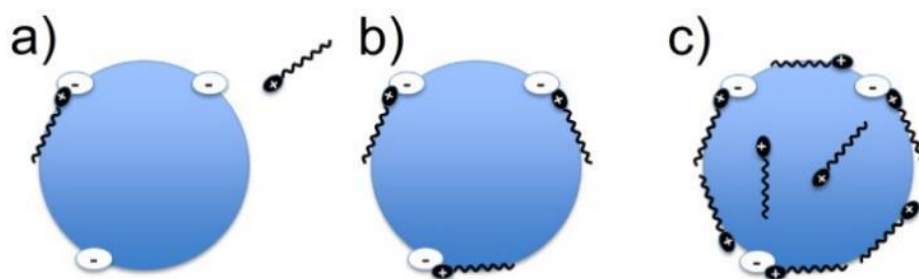


Figure V-6 – Schéma du mécanisme d'inversion de la charge. a) Les tensioactifs sont adsorbés par les microgels par interactions électrostatiques. Les microgels sont globalement chargés négativement et stabilisés par répulsions électrostatiques. b) L'annulation de charge cause la neutralité des microgels qui précipitent et floculent. c) Les tensioactifs sont adsorbés sur les microgels par interactions hydrophobes, ce qui permet de redissoudre les agrégats. Les microgels sont globalement chargés positivement et stabilisés par répulsions électrostatiques.

V.2.4 Diagramme d'état des mélanges de microgels et tensioactifs

Afin de résumer les comportements des mélanges de DTAB et de microgels à l'état de préparation ($\alpha = 0$), les résultats précédents sont organisés dans un diagramme d'état (Figure V-7). Trois domaines sont visibles : des solutions contenant des agrégats visibles, des solutions contenant des agrégats microscopiques, et des solutions homogènes à hautes concentrations en DTAB. Les expériences ont révélé l'existence d'une quatrième zone à très faibles concentrations de DTAB où les solutions sont homogènes, qui n'a pas été déterminée avec assez de précision pour être délimitée sur la Figure V-7.

La diffusion de la lumière a été utilisée pour déterminer la présence d'agrégats microscopiques ou non, et a seulement pu être utilisée pour de faibles concentrations en microgel. Pour des concentrations élevées en microgels ($> 0,1$ %), il est intéressant de noter que les agrégats macroscopiques sont préférentiellement formés par rapport aux agrégats microscopiques. Ce résultat n'a pas encore été expliqué.

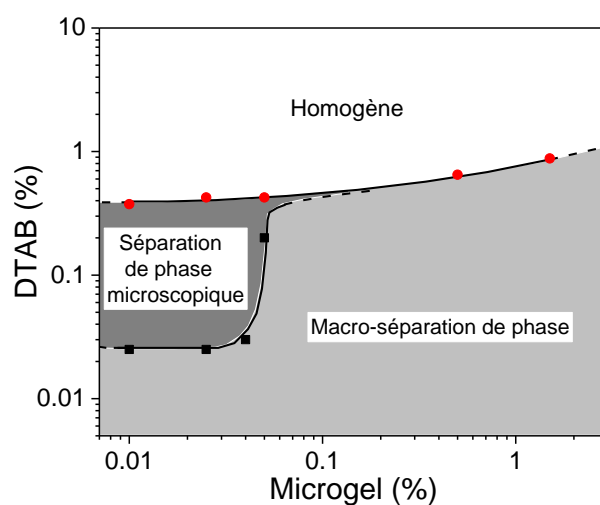


Figure V-7 – Diagramme d'état des mélanges de microgels à $\alpha = 0$ et de DTAB. Lorsque $C_{\text{microgel}} \leq 0,05$ %, les solutions sont étudiées par DLS, tandis que les concentrations supérieures sont catégorisées par observations visuelles. Les carrés noirs (■) délimitent les solutions contenant des agrégats microscopiques et macroscopiques. Les ronds rouges (●) délimitent l'apparition des solutions homogènes. Les lignes sont ajoutées comme guide pour les yeux.

V.3 Conclusion

Les suspensions de microgels gonflés sont utilisées pour les produits d'hygiène personnelle comme additifs rhéologiques afin d'apporter le comportement de fluide à seuil. La Figure V-8 montre l'évolution de la viscosité newtonienne des solutions de microgels à diverses concentrations (1,5 %, 2,5 % et 3 %), en fonction de la concentration en DTAB. Dans tous les cas, les suspensions sont des liquides rhéo-fluidifiants. Pour ces trois concentrations, l'ajout de DTAB augmente la viscosité newtonienne jusqu'à atteindre un plateau. L'augmentation de la concentration en microgel élève la valeur du plateau de viscosité. Pour $C_{\mu\text{gel}} = 3 \%$, la concentration la plus élevée étudiée, aucune transition de 'jamming' n'est observée et la valeur de viscosité maximum mesurée est 850 mPa.s.

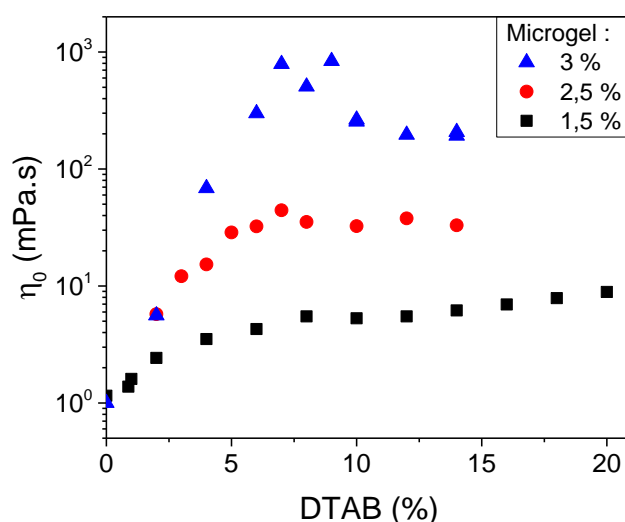


Figure V-8 – Evolution de la viscosité newtonienne pour trois concentrations en microgel (■ 1,5 %, ● 2,5 % et ▲ 3 %) en fonction de la concentration en DTAB.

Comme le CTAB permet d'atteindre un rayon hydrodynamique plus élevé que le DTAB (90 nm vs 60 nm), nous pensons que les propriétés rhéologiques seront améliorées et qu'un comportement de fluide à seuil pourrait être observé. De plus, l'utilisation du CTAB permet de diminuer la quantité de tensioactif pour resolubiliser le microgel, par rapport au DTAB. L'hydrophobicité du tensioactif est une piste pour (i) limiter voire éviter la précipitation des microgels et (ii) améliorer les propriétés rhéologiques des mélanges.

Les interactions entre microgels et tensioactifs cationiques sont complexes et nous proposons dans ce chapitre un modèle d'inversion de la charge pour expliquer la précipitation et

resolubilisation des microgels. Ce modèle est aussi utilisé pour expliquer la précipitation et redissolution des protéines [137] ou des systèmes polymères [48], [96], [128]–[130] par des tensioactifs de charges opposées. La Figure V-9 propose un schéma récapitulatif qui éclaire les mécanismes d'interaction entre microgels et tensioactifs de charges opposées. A faibles concentrations de tensioactif, les interactions électrostatiques entre la tête du tensioactif et les charges portées par les microgels mènent à la précipitation macroscopique des microgels lorsque les charges sont annulées. Lorsque le tensioactif est en excès, des interactions hydrophobes sont développées entre la queue hydrophobe du tensioactif et les microgels, qui permettent la resolubilisation des microgels, désormais chargés positivement.

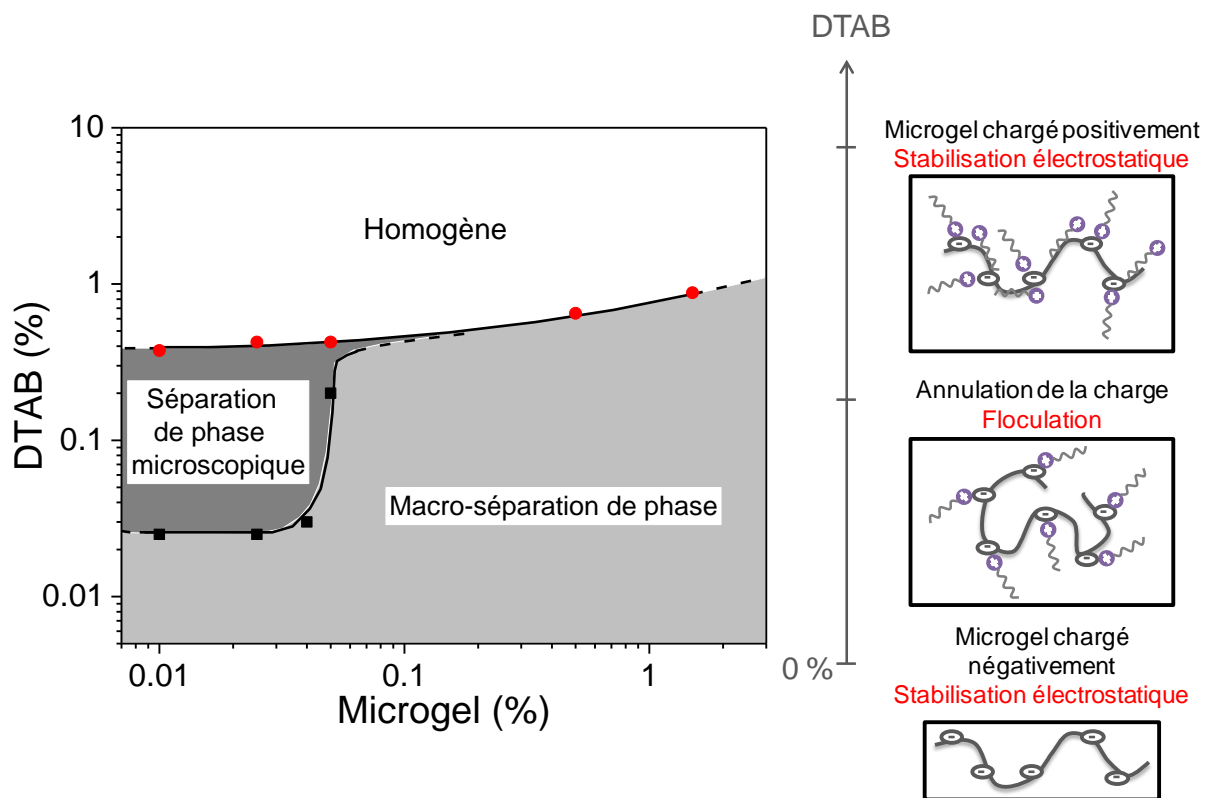


Figure V-9 – Résumé du chapitre V

Chapitre VI - Interactions entre un microgel modèle et les tensioactifs : effet de la variabilité du microgel

Ce paragraphe est centré sur l'étude du microgel modèle **D_{0,4}** en interaction avec des tensioactifs autres que le SDS et le DTAB. Ils ont été choisis pour différentes raisons : leur charge, leur degré de pureté et leur utilisation dans le domaine cosmétique. Le Triton X-100 est étudié car c'est un tensioactif neutre et pur, qui est fréquemment mélangé à des polymères linéaires et même à des microgels. [41]. Deux tensioactifs supplémentaires, le SLES et le CAPB, sont également étudiés en interaction avec le microgel modèle. Ils sont quant à eux très utilisés dans l'industrie cosmétique, la plupart du temps ensemble [213]–[215]. Cependant, ils contiennent de nombreuses impuretés et des ajusteurs de pH ou bien des sels et les propriétés finales varient probablement de ce fait.

Avec le SDS et le DTAB, ces différents tensioactifs nous permettent d'obtenir une vision globale des mélanges de microgels avec des tensioactifs modèles chargés (anionique, cationique) et neutre.

Pour étudier les interactions du microgel avec ces différents tensioactifs, la méthodologie développée pour le SDS et le DTAB est employée et les caractérisations du gonflement sont réalisées par DLS, spectrofluorimétrie et mesures interfaciales, tandis que le comportement en régime concentré est étudié en rhéologie.

VI.1 Gonflement

Le gonflement des microgels lors de l'ajout des tensioactifs est représenté sur la Figure VI-1 pour 0,01 % de microgel modèle **D_{0,4}**. La concentration en tensioactifs est représentée en pourcentage massique et en concentration molaire. Les valeurs obtenues précédemment pour le SDS sont également ajoutées à ces courbes pour comparaison. Par ailleurs, il est important de garder en mémoire que la *cmc* du SDS est bien supérieure à celle des autres tensioactifs (~ 0,01 %). Ainsi, le début du gonflement, correspondant à la *cac* (qui apparaît pour une

concentration généralement inférieure à la *cmc*) débute pour des concentrations très faibles de SLES, Triton X-100 et CAPB (< 0,01 %).

Pour le SLES, le rayon du microgel augmente fortement avec la concentration en tensioactif et semble se stabiliser uniquement à des concentrations élevées en tensioactifs (1 %) pour atteindre un rayon final de 120 nm, soit un gonflement volumique de 40,1.

Pour le Triton X-100, la saturation du gonflement apparaît dès 0,07 % de tensioactif et la valeur de rayon hydrodynamique est ensuite constante à 66 nm (soit un gonflement volumique de 6,9).

Pour le CAPB, le microgel gonfle jusqu'à atteindre son rayon maximum de 95 nm à 0,05 % de CAPB. Le gonflement volumique est alors d'environ 20,6. Une fois cette concentration dépassée, le rayon du microgel diminue faiblement.

Pour résumer, le gonflement final du microgel varie en fonction des tensioactifs, il est plus faible pour le Triton X-100, et augmente pour le CAPB, le SDS et enfin le SLES qui apporte le rayon le plus élevé. Comme le Triton X-100 est neutre, c'est uniquement la présence des tensioactifs adsorbés sur la chaîne du microgel qui améliore son affinité avec l'eau et favorise le gonflement des chaînes. Pour les tensioactifs chargés, une contribution supplémentaire au gonflement provient de la présence des contre-ions apportés et de la pression osmotique qu'ils exercent au sein du microgel. Cependant, chaque tensioactif apporte un gonflement différent qui peut provenir de plusieurs origines.

D'un côté, la quantité de tensioactif adsorbée par le microgel peut varier du fait de l'encombrement stérique [41] et de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif. Le SDS et le SLES ont la même longueur de chaîne hydrophobe et une tête hydrophile plus conséquente dans le cas du SLES. Cependant, le SLES utilisé contient des impuretés telles que de l'hydroxyde de sodium. Ainsi, le pH du tensioactif à une concentration de 10 % est mesuré à 10. En présence de 2 % de microgel, le pH de la suspension descend à 5,5. Les différences de gonflement (valeur finale et saturation) des deux tensioactifs anioniques proviennent probablement de la présence des ions hydroxydes apportés par le SLES, qui provoquent l'ionisation du microgel, et par suite son gonflement.

Enfin, le CAPB étant un tensioactif zwitterionique, il est utile de connaître le pH auquel il se trouve afin de connaître sa charge. Le pH mesuré des solutions vaut environ 4-5. La partie

carboxylique est alors sous forme protonée tandis que l'ammonium est chargé positivement : le CAPB est alors sous forme cationique.

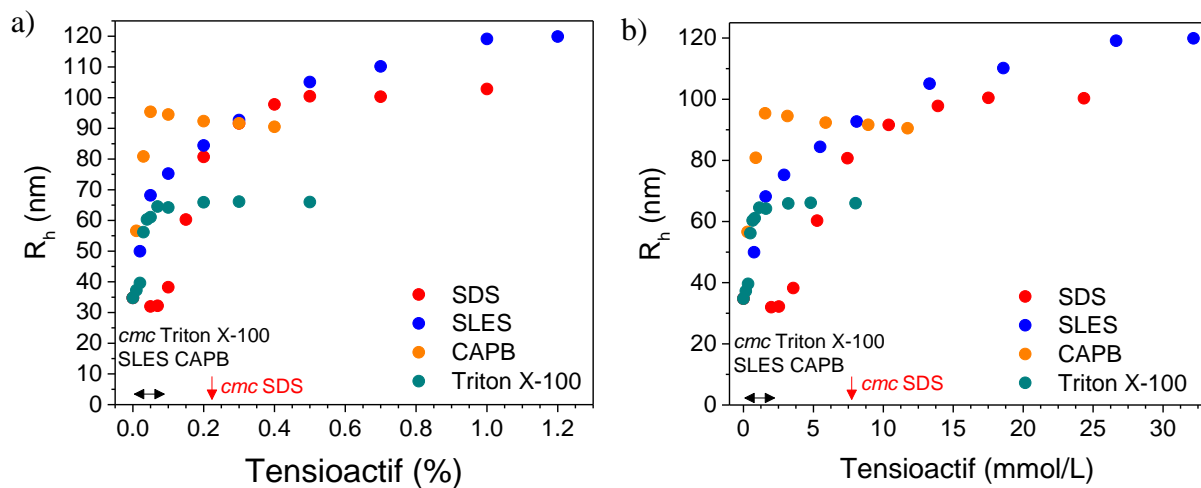


Figure VI-1 - Suivi du rayon hydrodynamique du microgel à 0,01 % en fonction a) du pourcentage massique et b) de la concentration molaire en tensioactifs ajoutés

VI.2 Spectrofluorimétrie

VI.2.1 Signal du microgel gonflé par le SLES

VI.2.1.a Signal du SLES dans l'eau pure

Pour le SLES, la *cmc* est très faible ($< 0,15\%$), en accord avec la littérature. L'objectif ici n'est pas de mesurer précisément la *cmc*, mais d'identifier le signal caractéristique de ce tensioactif en présence du rouge du Nil (Figure VI-2). Comme pour le SDS, le spectre peut être modélisé par une fonction Lorentzienne centré autour de $\lambda_{SLES} = 647\text{ nm}$.

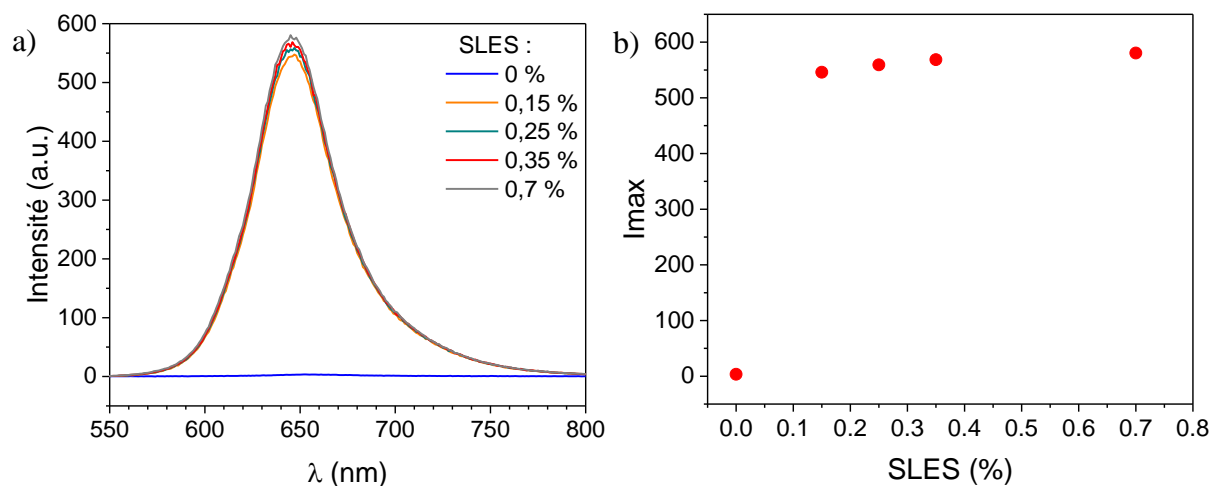


Figure VI-2 - a) Spectre d'émission de SLES dans l'eau b) Intensité pour $\lambda = 647$ nm en fonction de la concentration en SLES

VI.2.1.b Signal du mélange microgel - SLES

Le signal d'un système à concentrations fixées en microgel ($C_{\text{microgel}} = 0,1$ %) et en rouge du Nil ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L) est étudié tout en augmentant progressivement la concentration en SLES (Figure VI-3). Pour $C_{\text{SLES}} < 0,04$ %, le signal correspond uniquement à celui du microgel (car l'intensité normalisée se superpose aux signaux précédents (cf Figure VI-3-b)). Ce résultat confirme ceux obtenus en DLS avec le début du gonflement observé pour $C_{\text{SLES}} = 0,05$ %. Pour $0,06$ % $< C_{\text{SLES}} < 0,2$ %, l'intensité globale diminue mais le signal provient uniquement du microgel. Pour $C_{\text{SLES}} > 0,2$ %, le signal se décale (Figure VI-3-d)) et se mue progressivement en celui du SLES pur, atteint pour $C_{\text{SLES}} > 0,7$ % : des micelles de SLES sont alors formées à l'extérieur du microgel.

Le scénario observé est similaire à celui observé pour le SDS. Cependant, les différentes phases ne correspondent pas à celles observées en DLS où le gonflement se poursuit jusqu'à $C_{\text{SLES}} = 1$ %. Il est possible que le gonflement du microgel ait lieu de manière concomitante avec la formation des micelles libres. Comme les pics caractéristiques du microgel et du SLES sont très proches et que l'intensité du signal du microgel diminue fortement avec le gonflement du microgel, il est probable que la spectrofluorimétrie ne nous permette pas de distinguer les deux contributions. Pour obtenir des résultats plus précis, il est essentiel de pouvoir déterminer à partir de quelle concentration en SLES celui-ci sature le microgel et

commence à former des micelles libres, et il serait possible d'apporter une quantification plus précise grâce à des mesures interfaciales.

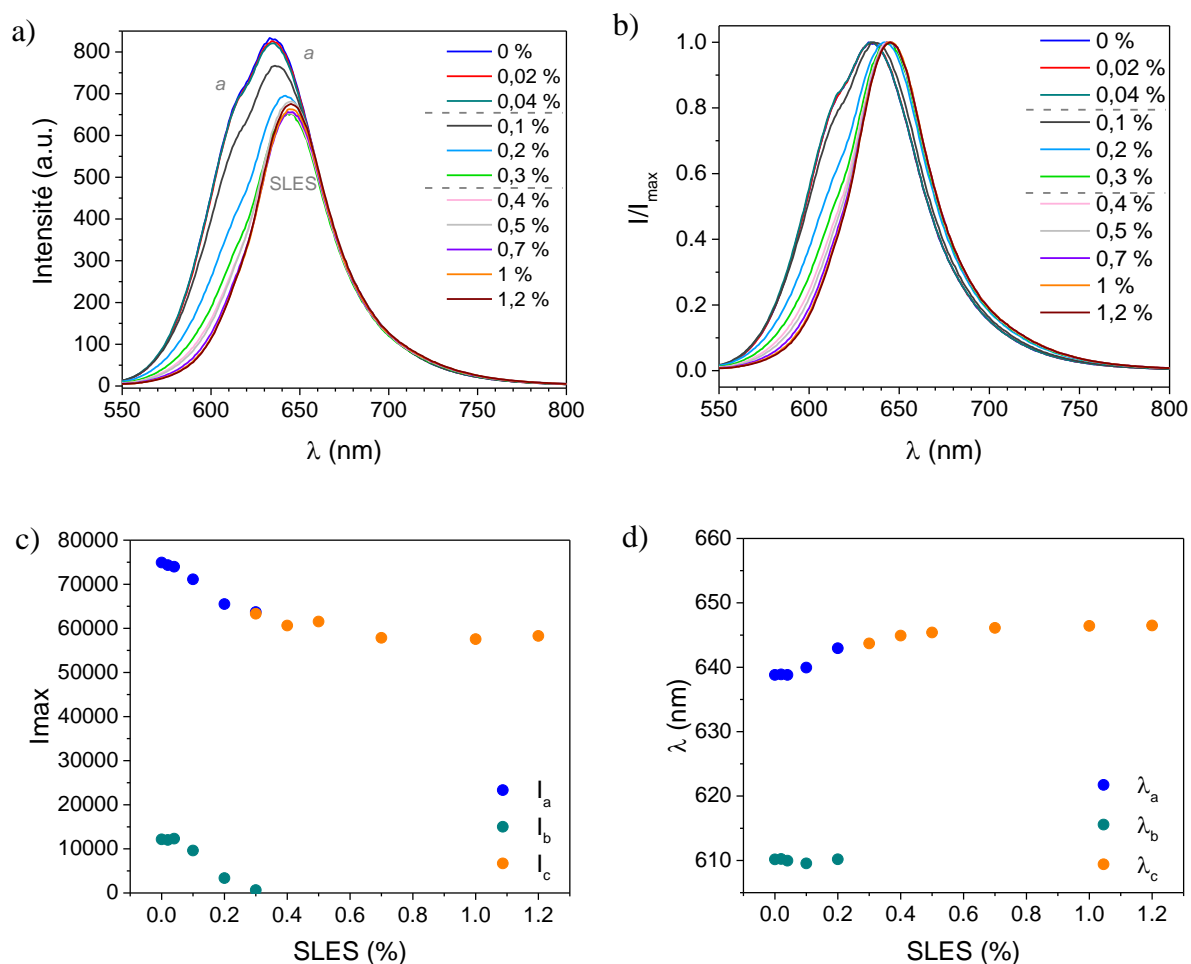


Figure VI-3 - a) Spectre d'émission et b) normalisé de 0,1 % en microgel, avec $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L de rouge du Nil en présence de diverses concentrations en SLES. c) Intensité et d) Longueur d'onde des pics caractéristiques du microgel et du SLES.

VI.2.2 Signal du microgel gonflé par le Triton X-100

VI.2.2.a Signal du Triton X-100 dans l'eau pure

Le spectre de ce tensioactif neutre est plus complexe (Figure VI-4) et se décompose en une fonction double-Lorentzienne centrée respectivement à 642 nm et 610 nm. La formation de micelles a lieu pour $C_{\text{Triton X-100}} < 0,05$ %.

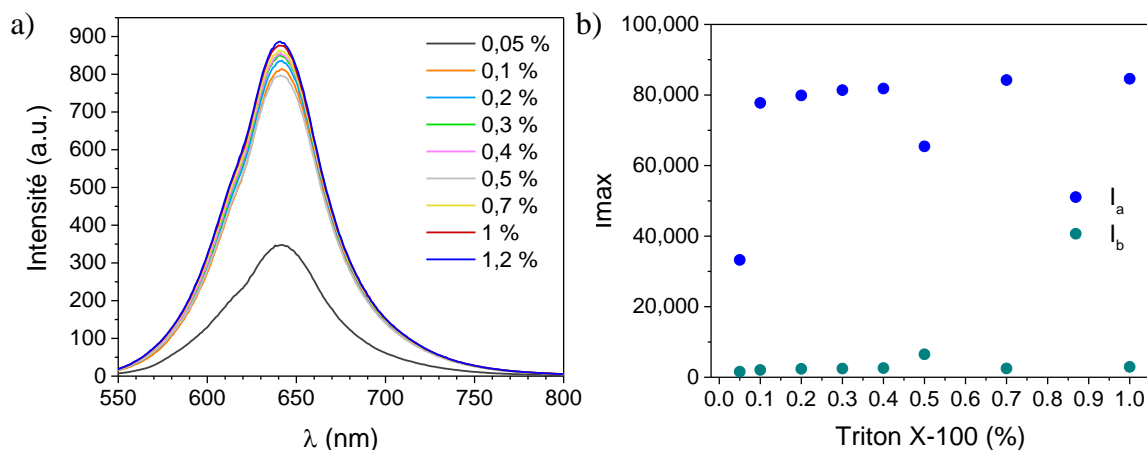


Figure VI-4 - a) Spectre d'émission du Triton X-100 dans l'eau b) Intensités totales décrites dans l'Équation II-13 en fonction de la concentration en Triton X-100

VI.2.2.b Signal du mélange microgel - Triton X-100

Les résultats sont représentés sur la Figure VI-5. Le Triton X-100 seul présente un signal très proche de celui du microgel, avec notamment le pic principal situé seulement à 3 nm d'intervalle. L'attribution du signal au microgel ou tensioactif est compliquée.

Pour $C_{\text{Triton X-100}} < 0,02$ %, on observe une augmentation de l'intensité du signal, cependant le signal normalisé se superpose parfaitement à celui du microgel seul : l'hydrophobicité du microgel augmente en présence du tensioactif.

Pour $0,05$ % $< C_{\text{Triton X-100}} < 0,15$ %, les spectres sont superposés et indiquent qu'il n'y a pas de formation supplémentaire de zones hydrophobes.

Pour $0,2 < C_{\text{Triton X-100}} < 0,7$ %, le pic principal se décale vers celui du Triton X-100 et l'intensité globale diminue. Pour $C_{\text{Triton X-100}} = 1$ %, l'intensité augmente de nouveau et le signal obtenu correspond à celui du Triton X-100 seul.

Si ces résultats sont mis en parallèle de la courbe de gonflement au Triton X-100 (Figure VI-5-a)), on observe que le gonflement maximum est atteint pour $C_{\text{Triton X-100}} = 0,1$ %. Or, le gonflement qui correspondrait à une diminution de l'intensité n'est pas observé par spectrofluorimétrie. Au contraire, pour cette plage de concentrations, l'intensité du signal augmente. Cette incohérence est étonnante et provient peut-être d'un mécanisme de

gonflement différent de celui observé pour les tensioactifs anioniques. Les micelles libres apparaissent néanmoins pour $C_{\text{Triton X-100}} > 0,2 \%$.

Dans le cas du Triton X-100, la proximité des différents signaux rend difficile le découplage des différentes contributions à l'hydrophobicité et la spectrofluorimétrie semble ici limitée pour comprendre les interactions en jeu. Un mécanisme de gonflement semble cependant être en jeu, avec une augmentation des zones hydrophobes au sein du microgel, contrairement à ce qui était observé pour les tensioactifs anioniques. Il semblerait que les tensioactifs s'organisent différemment au sein du microgel durant la première phase du gonflement.

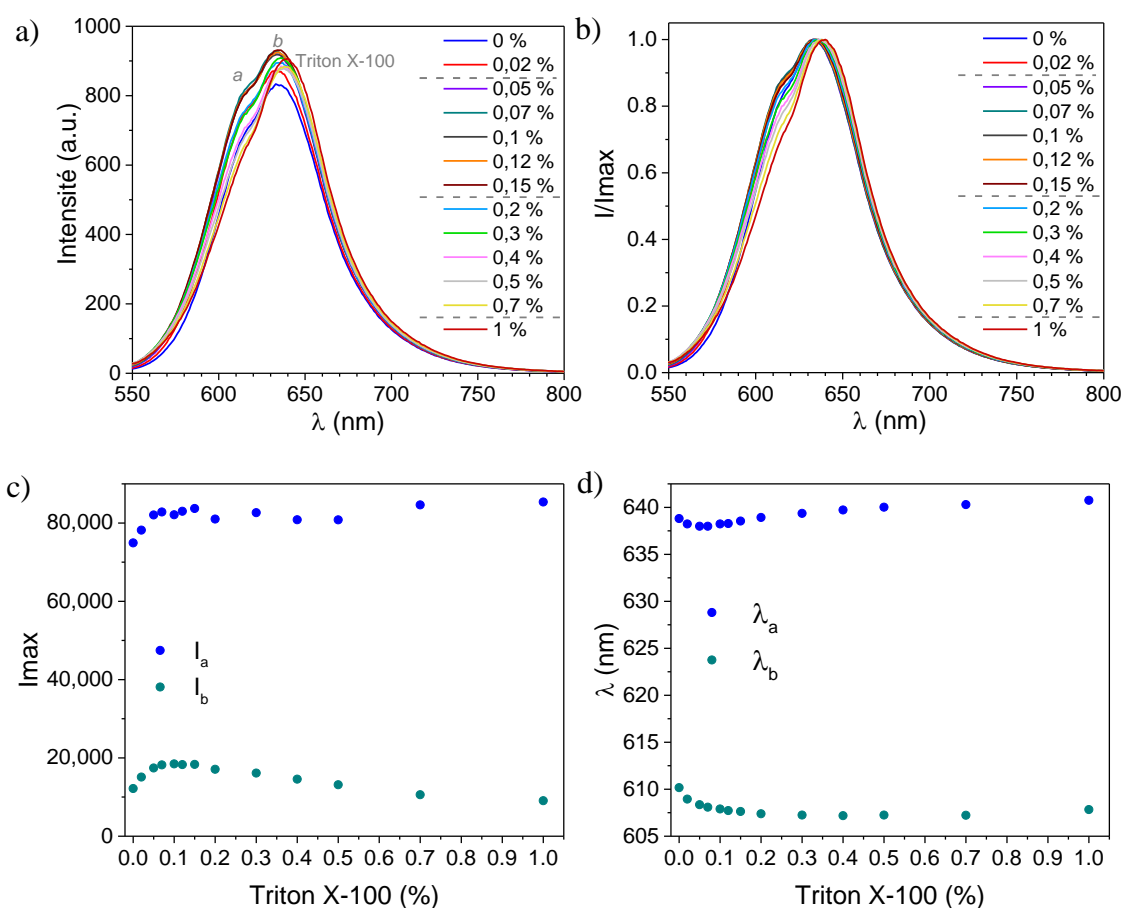


Figure VI-5 - a) Spectre d'émission et b) normalisé de 0,1 % de microgel, avec $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L de rouge de Nil en présence de diverses concentrations en Triton X-100. c) Intensité et d) Longueur d'onde des pics caractéristiques du microgel et du Triton X-100

VI.2.3 Signal du microgel gonflé par le CAPB

VI.2.3.a Signal du CAPB dans l'eau pure

Le spectre du CAPB se décompose en une seule fonction Lorentzienne centrée à 643 nm et la *cmc* se situe pour une concentration inférieure à 0,005 % (Figure VI-6).

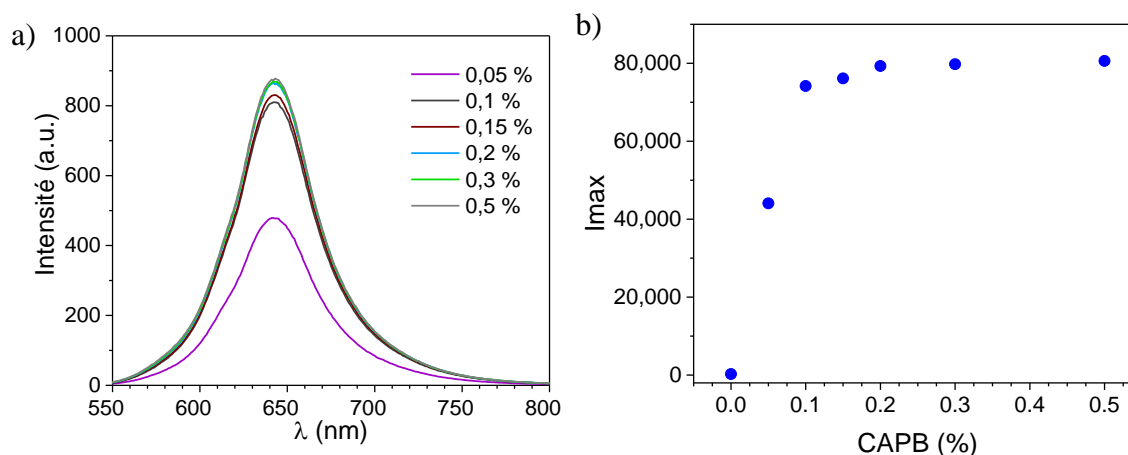


Figure VI-6 - a) Spectre d'émission du CAPB dans l'eau b) Intensité totale en fonction de la concentration en CAPB

VI.2.3.b Signal du mélange microgel - CAPB

Lorsque le CAPB est ajouté progressivement au microgel, trois phases sont observées sur la Figure VI-7.

Pour $C_{CAPB} < 0,05$ %, l'intensité augmente tout en conservant le signal du microgel (Figure VI-7-a) : l'hydrophobicité du microgel augmente.

Pour $0,05$ % $< C_{CAPB} < 0,1$ %, l'intensité reste constante avec un signal uniquement attribué à celui du microgel seul (car les signaux normalisés se superposent sur la Figure VI-7-b).

Pour $0,12$ % $< C_{CAPB} < 0,5$ %, le signal se transforme progressivement en celui du CAPB seul dans l'eau.

Pour $C_{CAPB} = 0,5$ %, le signal est encore complexe et n'est pas exactement celui du CAPB pur dans l'eau, il faudrait encore augmenter la concentration en CAPB pour atteindre ce régime final. Cependant, l'étude n'a pas été poussée plus loin car il semblait difficile de distinguer les

différents régimes et il semblerait pertinent d'utiliser une autre sonde de fluorescence afin de découpler les différentes contributions.

Dans ce cas, il semble que l'interaction du CAPB avec le microgel est différente de celle du SDS au vu de l'augmentation initiale de l'intensité du signal à très faibles quantités de CAPB. La diffusion de lumière montre la fin du gonflement pour $C_{CAPB} = 0,05 \%$, ce qui correspond à la fin de la première phase observée en spectrofluorimétrie. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le Triton X-100. On pourrait supposer ensuite que des tensioactifs libres sont relâchés en solution et qu'ils s'associent en micelles pour $C_{CAPB} > 0,12 \%$, concentration à partir de laquelle le signal se décale vers celui du CAPB seul. Ceci n'explique pas pourquoi le signal du CAPB pur n'est toujours pas atteint pour $C_{CAPB} = 0,5 \%$ alors que la *cmc* est très faible. Il semblerait dans ce cas qu'il y ait une compétition entre la répartition du rouge du Nil dans les microgels très hydrophobes et les micelles de CAPB.

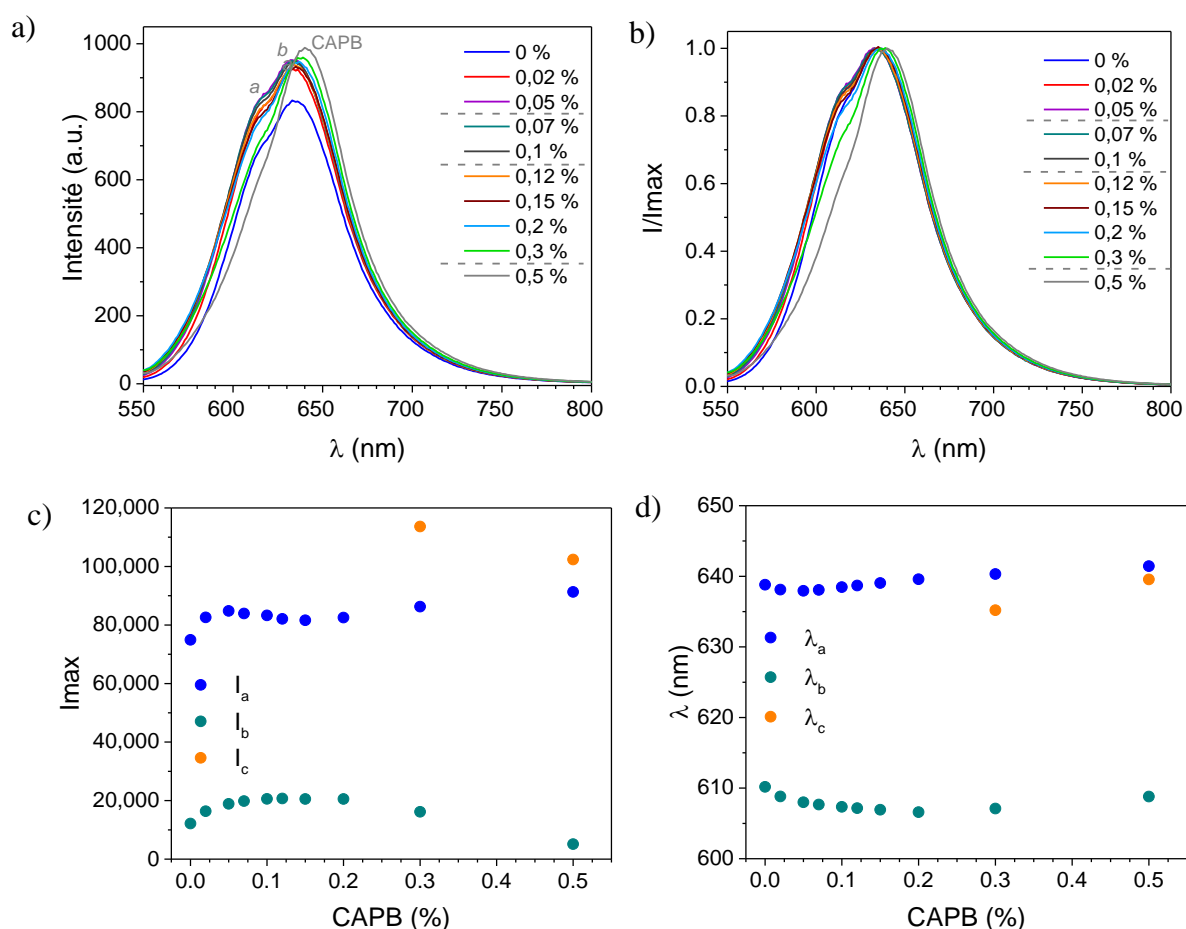


Figure VI-7 - a) Spectre d'émission et b) normalisé de 0,1 % de microgel, avec $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L de rouge du Nil en présence de diverses concentrations en CAPB. c) Intensité et d) Longueur d'onde des pics caractéristiques du microgel et du CAPB

Ce paragraphe met en évidence des interactions similaires entre tensioactif et microgel pour le SLES et le SDS, les deux tensioactifs anioniques. Pour le Triton X-100 et le CAPB, le mécanisme de gonflement semble différent. Cependant, les pics caractéristiques du microgel et de ces tensioactifs sont trop rapprochés et ne permettent pas de distinguer chaque contribution. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en utilisant une autre sonde fluorescente qui apporterait une meilleure distinction du microgel et tensioactif. Le pyrène serait un bon candidat pour effectuer ces expériences.

VI.3 Rhéologie

VI.3.1 Mélanges de microgel et de SLES

Les courbes d'écoulement de 2 % (Figure VI-8-a)) et 4 % (Figure VI-8-b)) en microgel sont représentées pour diverses concentrations en SLES. Pour les concentrations en microgel étudiées, on observe la présence d'un plateau de viscosité à bas taux de cisaillement quelle que soit la concentration en tensioactif. Pour 2 % en microgel (Figure VI-8-a)), la viscosité augmente avec la concentration en SLES. Cependant, l'augmentation de la viscosité est faible et reste d'environ un ordre de grandeur pour 12 % de SLES par rapport à la viscosité de l'eau. L'évolution de la viscosité newtonienne est représentée sur la Figure VI-8-c). Pour 4 % de microgel, la viscosité augmente avec la concentration en SLES jusqu'à atteindre un maximum pour 4 % de SLES. Cette fois-ci, la valeur de viscosité atteinte est significative et dépasse de 3 ordres de grandeur celle de l'eau. Lorsque l'optimum est dépassé, la viscosité diminue jusqu'à 8 % de SLES, puis augmente de nouveau.

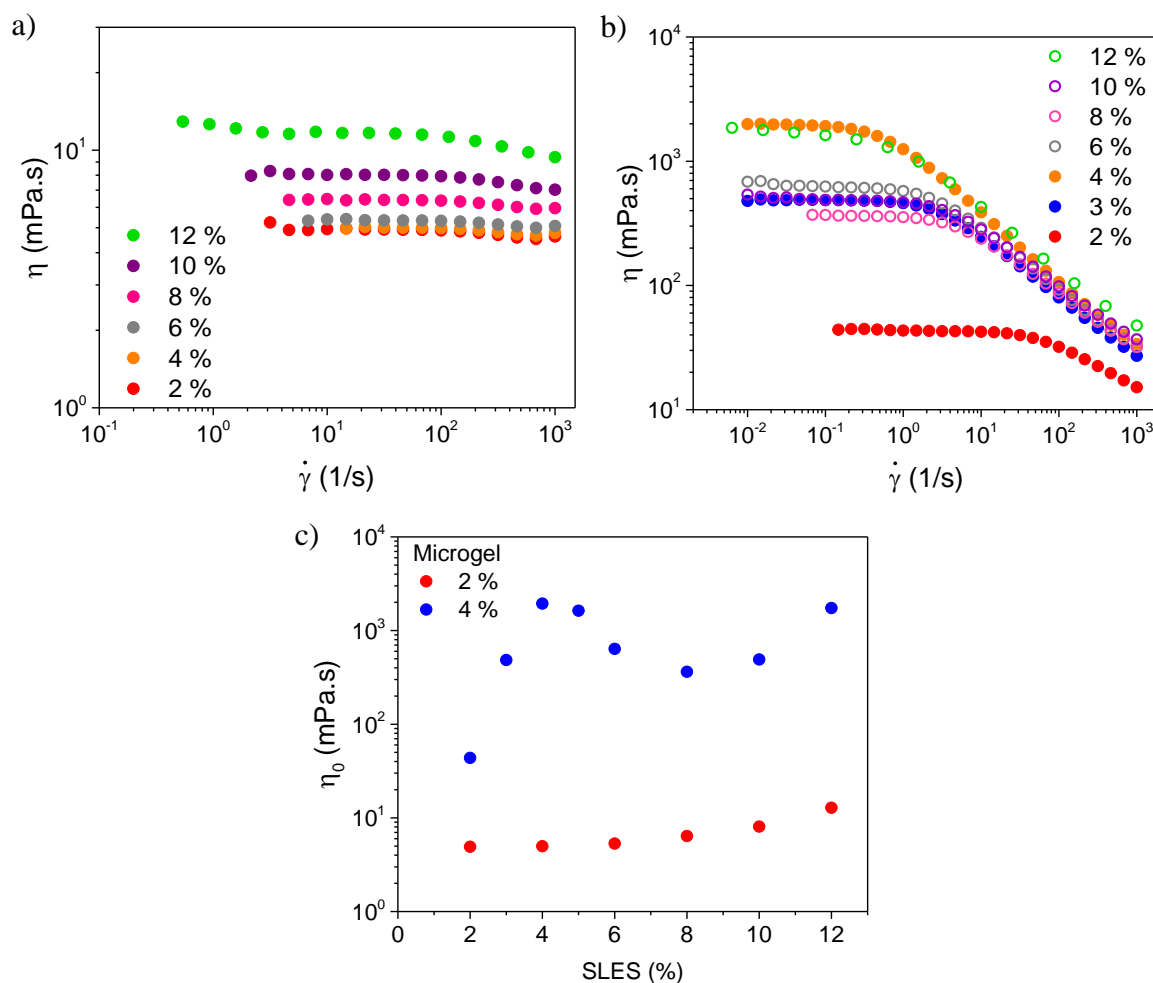


Figure VI-8 - Courbes d'écoulement de a) 2 % et b) 4 % de microgel en augmentant la concentration en SLES. c) Evolution de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration en SLES.

Pour les deux concentrations en microgel, la première augmentation de la viscosité provient du gonflement des microgels, comme montré précédemment dans le cas des mélanges de microgel et de tensioactifs (cf Figure IV-20). Une diminution de viscosité est uniquement observée pour 4 % de microgel, qui est probablement causée par des attractions entre les microgels, similairement au SDS. La ré-augmentation de la viscosité à partir de 8 % de SLES est plus étonnante. Son origine est peut-être due à la formation de micelles cylindriques qui augmentent la viscosité du solvant et/ou qui créent des 'ponts' entre les différents microgels, comme proposé par Lubrizol [119], [120].

Pour ces deux concentrations en microgel, aucun fluide à seuil n'est obtenu, ce qui est étonnant car le rayon hydrodynamique maximum du microgel gonflé par le SLES est supérieur au gonflement obtenu par le SDS.

L'explication n'est peut-être pas due au gonflement intrinsèque du microgel mais émane peut-être d'un phénomène qui apparaît seulement en régime concentré. Par exemple, il est possible que le gonflement maximal du microgel mesuré par DLS ne soit pas atteignable en régime dans le régime concentré, notamment à cause de l'augmentation du pH apportée par le SLES. En effet, des ions sont ajoutés dans le bain et peuvent diminuer le gonflement du microgel. A ce jour, l'origine n'est pas claire et une observation de ces objets en cryo-TEM ou bien aux rayons X pourraient probablement apporter des précisions, notamment sur la taille de ces objets en régime concentré.

VI.3.2 Mélanges de microgel et de Triton X-100

Les courbes d'écoulement réalisées pour des mélanges de microgel et de Triton X-100 sont représentées Figure VI-9. Lorsque la concentration de microgel est maintenue constante à 2 % (Figure VI-9-a)) et que la concentration en Triton X-100 augmente, une faible augmentation de la viscosité newtonienne est observée, avec une viscosité seulement 10 fois supérieure à celle de l'eau pour 10 % de Triton X-100. Pour $C_{\mu\text{gel}} = 4 \%$ (Figure VI-9-b)), le scénario observé est identique, si ce n'est que la viscosité pour 10 % de tensioactif est 200 fois supérieure à celle de l'eau. Le gonflement du microgel au Triton X-100 est assez faible, ce qui explique qu'aucun fluide à seuil n'est obtenu.

Le suivi des viscosités newtoniennes en fonction de la concentration en Triton X-100 (Figure VI-9-c)) montre une augmentation de la viscosité avec la concentration en tensioactif pour les deux concentrations en microgel étudiées. Cependant, les viscosités obtenues avec le SLES pour des concentrations similaires en microgel (Figure VI-8-c)) sont assez proches malgré un gonflement volumique théorique beaucoup plus élevé au SLES (40,1 vs 6,9 pour le Triton X-100, cf paragraphe VI.1). Par ailleurs, les concentrations en Triton X-100 et microgel sont respectivement limitées à 12 % et 4 % car l'utilisation de quantités trop importantes de ces deux ingrédients n'est pas intéressant pour l'application.

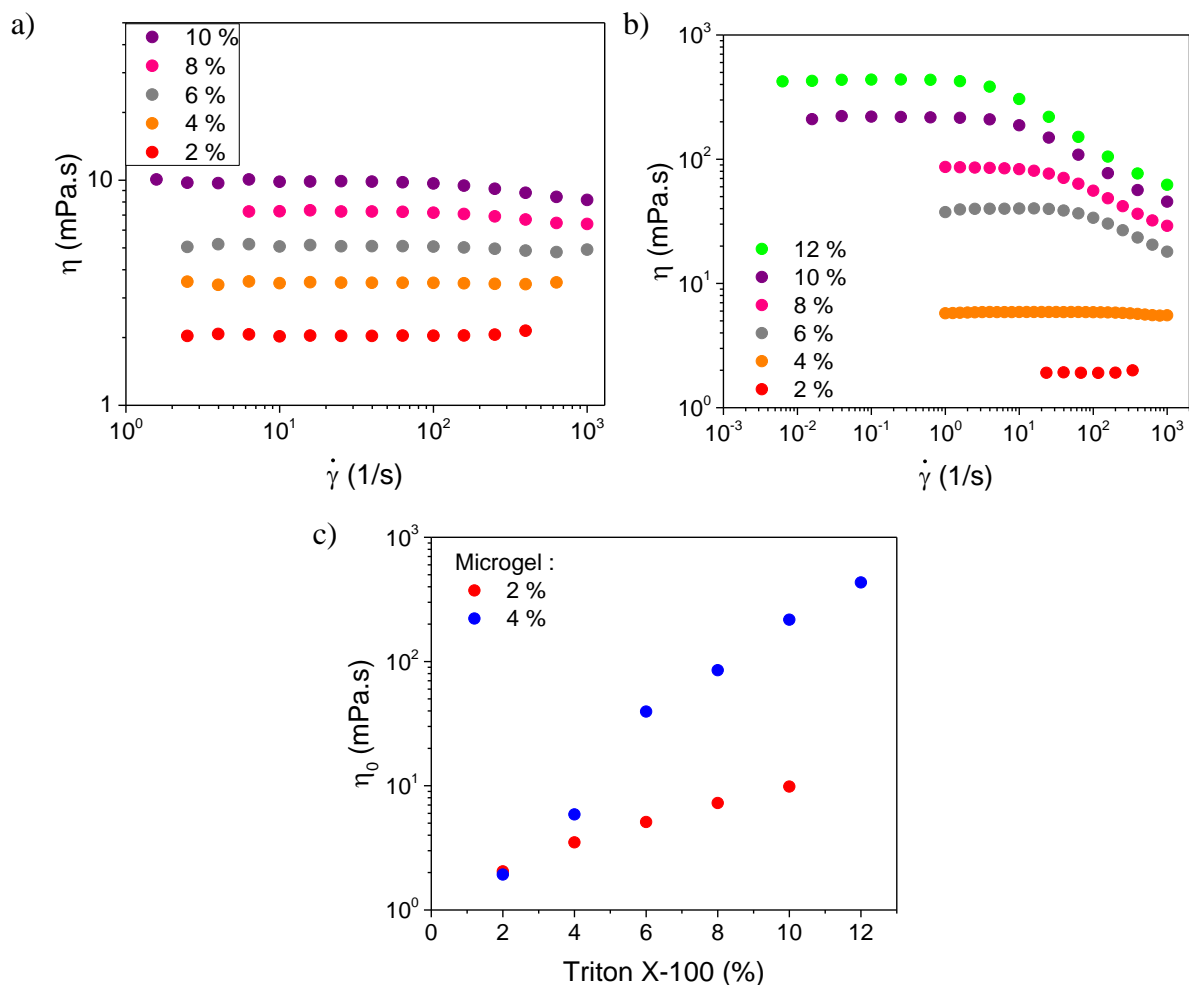


Figure VI-9 - Courbes d'écoulement de a) 2 % et b) 4 % de microgel en augmentant la concentration en Triton X-100. c) Evolution de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration en Triton X-100.

VI.3.3 Mélanges de microgel et de CAPB

Pour $C_{\text{microgel}} = 2\%$ et une concentration croissante en CAPB de 2 à 10 % (Figure VI-10-a)), une hausse de la viscosité newtonienne est obtenue, d'un facteur 30 pour 10 % de tensioactifs. La concentration suivante de microgel étudiée est 3 % (Figure VI-10-b) car les mélanges à une concentration plus élevée de microgels précipitent en présence de CAPB. Par ailleurs, pour $C_{\text{microgel}} = 3\%$, l'ajout de CAPB provoque initialement une précipitation du microgel, suivie d'une re-dissolution atteinte après 24 h d'agitation. Lorsque la concentration en CAPB augmente, la réponse rhéologique est liquide jusqu'à 8 % de CAPB. Pour $C_{\text{CAPB}} = 10\%$, un plateau de viscosité newtonienne n'est plus obtenu à bas taux de cisaillement, cependant le matériau ne présente pas de contrainte seuil. La valeur de viscosité retenue est alors relevée à un taux de cisaillement de 10^{-4} s^{-1} afin de résumer les viscosités newtoniennes obtenues en

fonction du pourcentage massique en CAPB (Figure VI-10-c)). Pour $C_{\mu\text{gel}} = 2 \%$, la viscosité newtonienne semble tendre vers un plateau à hautes concentrations en tensioactifs, alors que la viscosité semble plutôt diverger pour $C_{\mu\text{gel}} = 3 \%$.

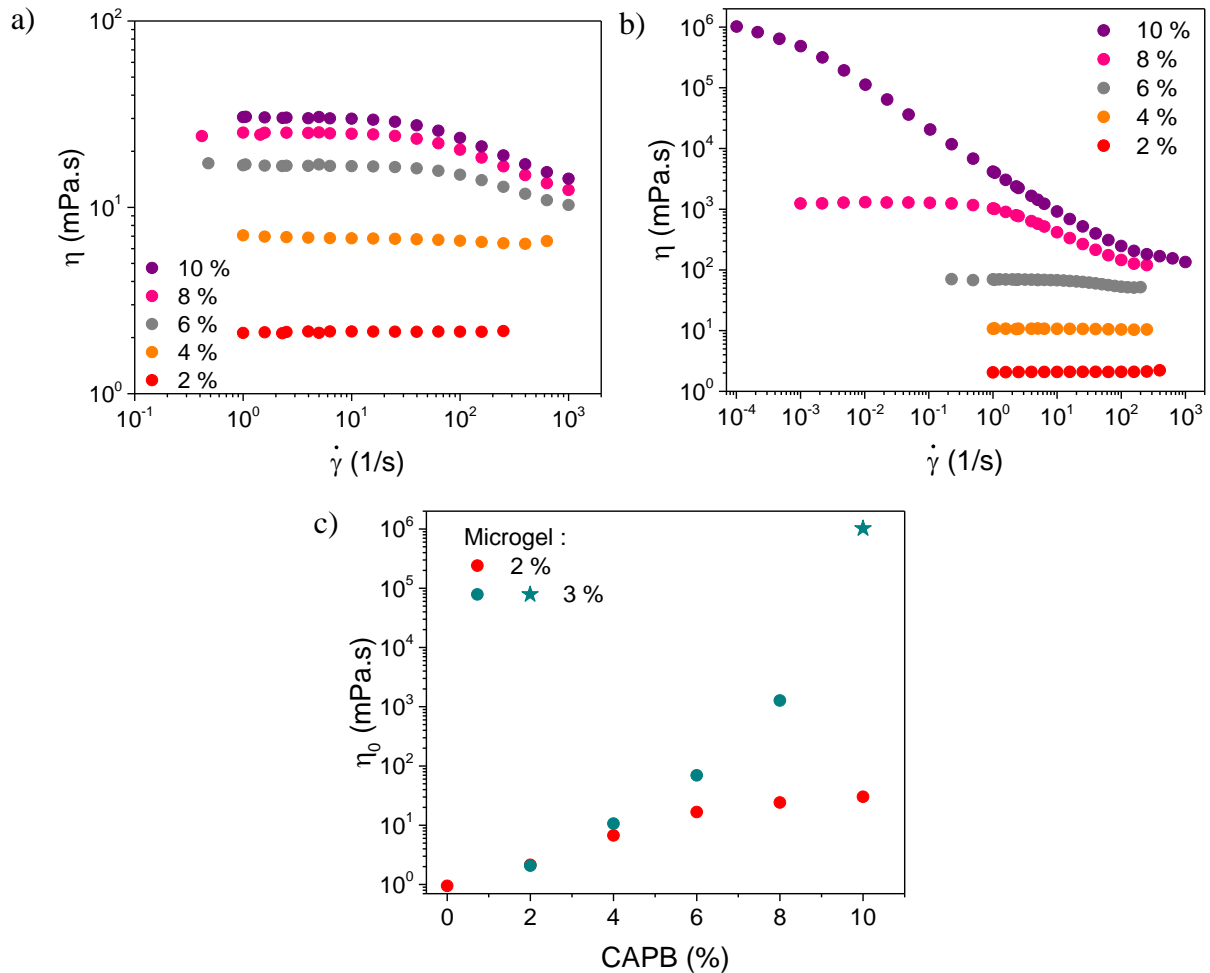


Figure VI-10 - Courbes d'écoulement de a) 2 % et b) 3 % de microgel en augmentant la concentration en CAPB. c) Evolution de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration en CAPB.

En comparaison avec l'utilisation des autres tensioactifs, on remarque que le CAPB apporte un comportement qui s'approche du fluide à seuil pour seulement 3 % en microgel, comportement que les autres tensioactifs n'arrivent pas à atteindre à une concentration supérieure en microgel (4 %). Ceci ne s'explique pas par le gonflement maximal du microgel.

VI.4 Conclusion

Ces différentes études mettent en évidence un comportement différent pour les trois tensioactifs. Les mesures de diffusion de lumière annoncent un rayon hydrodynamique maximal pour le microgel gonflé au SLES de 120 nm, supérieur au CAPB avec un rayon de 95 nm, et supérieur au Triton X-100 qui gonfle seulement à 66 nm. Le comportement rhéologique ne suit pas cette logique qui apporterait les viscosités les plus élevées pour le microgel gonflé par le SLES, ou bien formerait un fluide à seuil. Or, c'est le CAPB qui s'en approche le plus.

Le SLES, tensioactif anionique, apporte un gonflement supérieur à celui du SDS, qui pour rappel permet d'obtenir à seulement 2 % de microgel un fluide à seuil. Il est possible que la nature du matériau soit perturbée par la non-pureté du SLES commercial, qui a subi un changement de pH, ainsi qu'un ajout de sel.

Le Triton X-100 semble quant à lui suivre en rhéologie la tendance observée en DLS avec un très faible gonflement (à peine le double de sa taille initiale) qui mène à une faible augmentation de la viscosité. De manière générale, les résultats obtenus via ces trois tensioactifs sont moins intéressants que pour le SDS car aucun fluide à seuil n'est formé alors que les quantités de tensioactifs et microgels en jeu sont plus élevées.

Par ailleurs, la spectrofluorimétrie semble indiquer un mécanisme d'adsorption similaire pour les deux tensioactifs anioniques SDS et SLES, tandis que cela semble assez différent pour le CAPB et le Triton X-100 pour lesquels les zones hydrophobes au sein du microgel augmentent fortement lorsqu'il gonfle. Il serait intéressant de poursuivre la compréhension des interactions par des mesures interfaciales qui pourraient mettre en évidence l'adsorption ou non des tensioactifs sur le microgel. Une fois ces interactions bien identifiées, l'étape suivante serait d'établir un modèle de gonflement du microgel grâce au bilan des énergies en présence (entropie, enthalpie).

La Figure VI-11 trace les lignes directrices déduites de ce chapitre : le choix du tensioactif influence (i) les interactions développées avec le polymère et (ii) le gonflement du microgel, ce qui modifie les propriétés d'écoulement des suspensions. L'ajout de ces trois tensioactifs de manière individuelle contribue à augmenter la viscosité, mais ne permet pas de former un fluide à seuil.

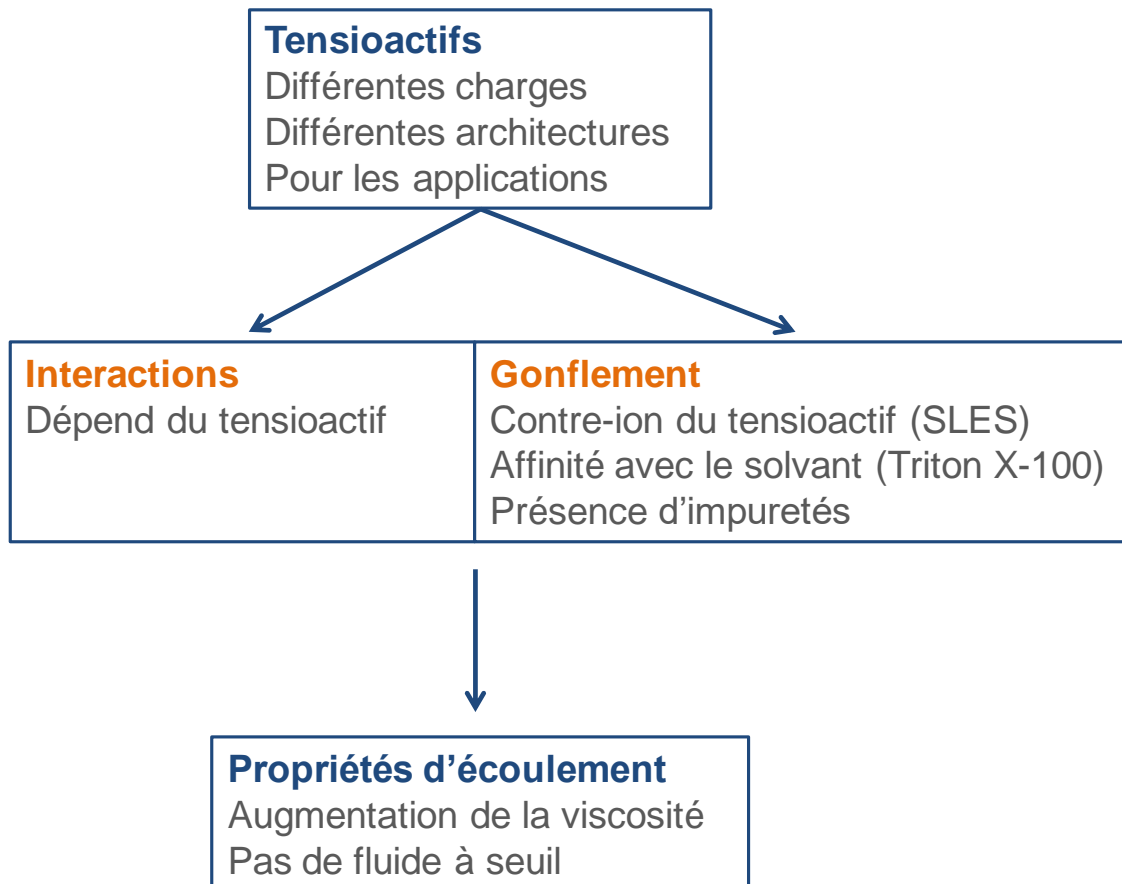


Figure VI-11 - Schéma récapitulatif du chapitre VI

Dans ce chapitre, la nature du tensioactif, ici molécule hôte qui provoque le gonflement, a été variée. Désormais, c'est aux paramètres intrinsèques du microgel que nous allons nous intéresser, et plus particulièrement à sa structure chimique telle que la quantité de réticulant, la nature chimique du réticulant, et l'ajout de groupes pendants de différentes natures (hydrophobes et/ou hydrophiles) sur le squelette du microgel.

Chapitre VII - Effet des paramètres moléculaires des microgels

VII.1 Effet de la nature chimique du réticulant

Dans le Chapitre III, nous avons montré que la nature chimique du réticulant a une forte influence sur la structure du microgel, et donc sur son gonflement ainsi que sur les propriétés rhéologiques des suspensions. L'objectif de ce chapitre est de montrer comment la nature chimique du réticulant affecte les propriétés des mélanges de différents microgels avec le tensioactif SDS.

Dans ce chapitre, les degrés de réticulation du microgel sont fixés : 0,2 mol% pour les microgels réticulés par le TMPTA, aussi appelé **T_{0,2}**, 0,4 mol% pour ceux réticulés par le DAP ou **D_{0,4}**, 0,4 et 1,2 mol% pour l'EGDMA, soit **E_{0,4}** et **E_{1,2}**.

VII.1.1 Gonflement des différents microgels

La première étape consiste à mesurer le gonflement des différents microgels en présence de tensioactifs. L'évolution du rayon hydrodynamique des différents microgels à 0,01 % en fonction de la concentration en SDS est présentée sur la Figure VII-1. Pour tous les microgels étudiés, on observe que le gonflement débute à partir de la même concentration *cac* et atteint une valeur maximale dite de saturation pour des concentrations voisines en SDS.

Plus précisément, la *cac* est située à la même concentration en SDS, environ 0,1 % pour les trois familles de microgel. La valeur maximale du gonflement est atteinte pour des concentrations proches en SDS comprises entre 0,2 et 0,3 %. Au-delà des valeurs des rayons hydrodynamiques, il est intéressant de porter notre attention sur le gonflement volumique Q_v . Ils sont calculés et reportés dans le Tableau VII-1. Les valeurs de gonflement volumique pour les microgels réticulés au DAP et à TMPTA sont similaires, tandis que celui réticulé par l'EGDMA vaut quasiment le double des précédents. Dans le cas des microgels ionisés par l'augmentation du pH, le gonflement volumique des microgels réticulés par l'EGDMA était également bien plus élevé (cf paragraphe III.1.2). Une fois de plus, le réticulant EGDMA se

distingue des autres et l'obtention d'un gonflement plus important provient probablement de sa structure cœur-écorce mise en évidence dans le Chapitre III.

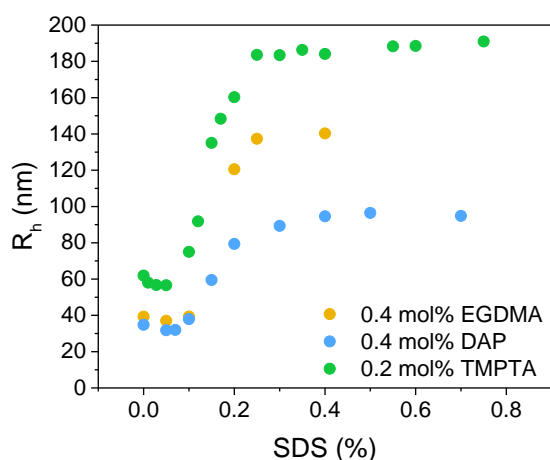


Figure VII-1 - Evolution du rayon hydrodynamique des microgels à 0,01 % réticulés par le TMPTA, l'EGDMA et le DAP en fonction de la concentration en SDS

Q_v	SDS
0,4 mol% DAP	21.3
0,2 mol% TMPTA	27.2
0,4 mol% EGDMA	45.5

Tableau VII-1 - Valeurs de gonflement volumique maximum Q_v en fonction du microgel et du tensioactif étudié pour une concentration massique en microgel de 0,01 %

L'effet de la nature chimique du réticulant a également été étudié pour les microgels en interaction avec les tensioactifs SLES, CAPB et Triton X-100 qui sont plus utilisés dans les applications. L'évolution du gonflement est présentée dans l'Annexe A.

VII.1.2 Visualisation des interactions entre SDS et microgels

Nous avons réalisé des observations par cryo-TEM pour les microgels $D_{0,4}$, $T_{0,2}$ et $E_{0,4}$ et S pour $C_{\text{microgel}} = 2,5 \%$ et $C_{\text{SDS}} = 1 \%$ (Figure VII-2). La concentration en SDS n'est pas suffisante pour atteindre la saturation du microgel par le SDS, de sorte que le cœur du microgel n'est pas encore gonflé, à la différence des clichés de cryo-TEM des mêmes microgels gonflés par ionisation présentés dans la Figure III-5. L'intérêt ici est également d'utiliser les tensioactifs comme marqueurs pour visualiser la structure des objets.

Le cliché du microgel $D_{0,4}$ a déjà été présenté précédemment et est montré ici comme point de comparaison. Pour tous les microgels, une couronne extérieure est observée, qui correspond au gonflement des microgels par l'extérieur comme décrit dans le paragraphe IV.4.2. Pour le microgel $T_{0,2}$ (Figure VII-2-b)), de nombreux microgels sont collés à leurs voisins et il est

difficile de distinguer chaque particule individuellement. Les particules sont très nettes sur la Figure VII-2-c) pour le microgel $E_{0,4}$ et les particules sont répulsives. Il en est de même pour les chaînes libres S (Figure VII-2-d).

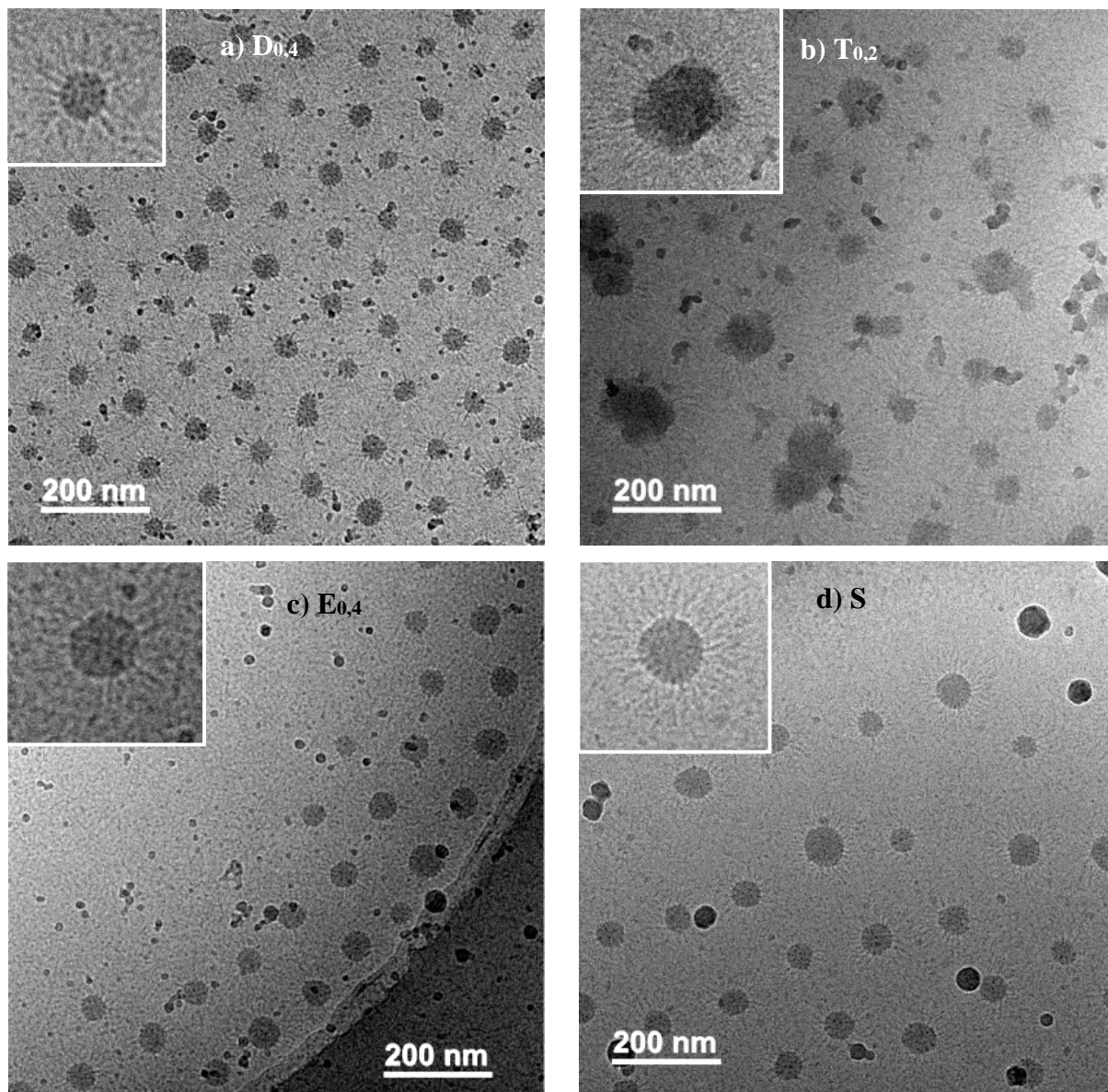


Figure VII-2 - Clichés cryo-TEM des microgels à 2,5 % et 1 % de SDS pour a) $D_{0,4}$, b) $T_{0,2}$, c) $E_{0,4}$ et d) S

VII.1.3 Propriétés d'écoulement des suspensions de microgel et tensioactifs

Les propriétés des suspensions de microgels en régime concentré sont étudiées par rhéologie. L'objectif est d'identifier les plages de concentration en microgel-SDS pour lesquelles une contrainte seuil d'écoulement est présente.

Pour $C_{\mu\text{gel}} = 2 \%$, la majorité des suspensions présentent un plateau de viscosité à faible gradient de cisaillement, appelée viscosité newtonienne. Celle-ci est déterminée et son évolution en fonction de la quantité de SDS est présentée sur la Figure VII-3-a). Certaines suspensions ne présentent pas de viscosité newtonienne, et ont un seuil d'écoulement. Afin d'avoir une représentation plus complète de l'évolution de la viscosité, la valeur de viscosité est relevée pour un gradient de cisaillement de 10^{-3} s^{-1} , les résultats sont alors présentés sous forme de cercles évidés (o). Avec l'augmentation de la concentration en SDS, on observe une augmentation de la viscosité jusqu'à l'obtention d'un maximum de viscosité, suivi d'une diminution de la viscosité. Ces résultats correspondent à ceux obtenus dans le paragraphe IV.3.1 pour le microgel DAP et ont la même origine. L'augmentation initiale de la viscosité provient du gonflement du microgel par l'adsorption de tensioactifs. Le maximum caractérise la saturation du microgel par les tensioactifs. La diminution de viscosité provient de la présence de micelles libres en solution qui agissent comme agent déplétant et/ou contribuent à diminuer la pression osmotique interne au microgel, favorisant son dégonflement. Barreiro-Iglesias *et al.* [40] attribuent l'augmentation de la viscosité à la formation de ponts entre microgels par les tensioactifs, et l'ajout de tensioactifs en excès détruit ces ponts car la création de micelles libres est plus favorable, ce qui conduit à la diminution de la viscosité.

La nature chimique du réticulant influence la position de l'optimum de viscosité. Pour $C_{\mu\text{gel}} = 2 \%$, le maximum est atteint pour $C_{\text{SDS}} = 2,25 \%$ pour l'EGDMA, $2,5 \%$ pour le DAP et $4,5 \%$ pour le TMPTA. Il est étonnant que cette valeur soit beaucoup plus élevée dans le cas du TMPTA, cela peut signifier qu'une quantité plus élevée de SDS s'adsorbe sur le polymère. Or, les mesures de DLS en régime dilué indiquent que la saturation du microgel a lieu pour des concentrations proches en SDS pour les trois familles de microgel.

La viscosité à l'optimum est comparable pour les microgels réticulés au DAP et au TMPTA, tandis qu'il est bien plus faible pour les microgels réticulés à l'EGDMA. Cette différence s'explique probablement par la structure cœur-écorce de ce dernier. Ce résultat va dans le sens

de ceux obtenus dans le Chapitre III qui montrent que les microgels **E** restent toujours des suspensions visqueuses.

Par ailleurs, l'extremum de viscosité pour le **T_{0,2}** est beaucoup plus large que pour les autres microgels et la valeur de viscosité autour de l'optimum varie peu.

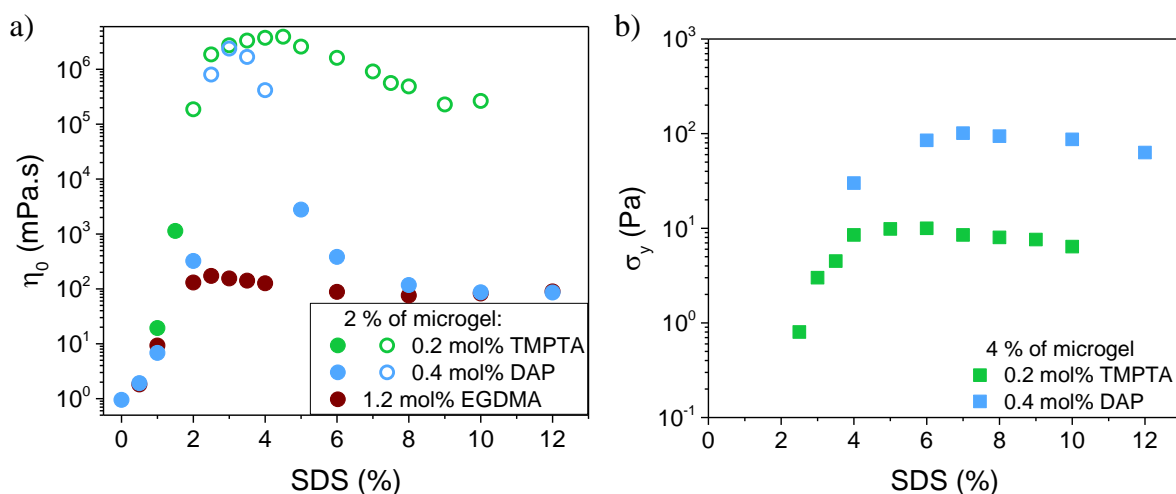


Figure VII-3 - a) Evolution de la viscosité de suspensions de 2 % microgels réticulés par le TMPTA, DAP et EGDMA en fonction de la concentration en SDS. Les cercles pleins représentent la viscosité newtonienne, tandis que les cercles évidés donnent la valeur de viscosité à un gradient de cisaillement de 10^3 s^{-1} . b) Evolution de la contrainte seuil des suspensions de 4 % de microgels réticulés par le TMPTA et le DAP en fonction de la concentration en SDS.

Pour $C_{\text{µgel}} = 4 \%$, les microgels réticulés par le DAP et le TMPTA présentent pour quasiment toutes les concentrations une contrainte seuil d'écoulement. Les résultats sont présentés sur la Figure VII-3-b). Les suspensions contenant 4 % de microgels réticulés par l'EGDMA présentent une viscosité newtonienne quelle que soit la concentration en SDS et les résultats ne sont donc pas superposés à cette figure. La valeur de la contrainte seuil augmente avec la concentration en SDS, jusqu'à atteindre un maximum, obtenu à 7 et 6 % pour les microgels **D_{0,4}** et **T_{0,2}** respectivement. Après ce maximum, la contrainte seuil diminue faiblement.

La contrainte seuil atteinte à l'optimum est plus élevée pour le microgel **D_{0,4}** que pour le **T_{0,2}**. Cela peut s'expliquer par le fait que le **T_{0,2}** est très déformable, contrairement au **D_{0,4}**, ce qui induit une élasticité plus faible. De plus, la concentration de SDS nécessaire pour atteindre l'optimum est plus faible pour le **T_{0,2}** (5 %) que pour le **D_{0,4}** (7 %) cette fois-ci. Ces résultats sont contraires à ceux obtenus pour $C_{\text{µgel}} = 2 \%$.

Le ratio SDS/microgel à l'optimum varie pour le $T_{0,2}$ alors qu'il est constant pour le $D_{0,4}$. Afin d'explorer ces différences, nous avons établi un digramme de phase pour le microgel $T_{0,2}$ en fonction de la concentration en SDS, présenté sur la Figure VII-4. Celui-ci est moins complet que celui du microgel $D_{0,4}$ présenté sur la Figure IV-17, car cela ne représentait pas le cœur de l'étude. Cependant, il permet d'obtenir une bonne vision du comportement en présence de SDS. Il valide aussi le caractère générique des résultats présentés dans le Chapitre IV. Pour $C_{\mu\text{gel}} = 1\%$, les suspensions présentent un maximum de viscosité mais restent dans le régime liquide. Lorsque la concentration en microgel est plus élevée, alors il est possible d'observer la transition de 'jamming' et d'obtenir un fluide à seuil. La viscosité/contrainte seuil augmente jusqu'à atteindre un optimum à partir duquel le pouvoir rhéologique diminue. Pour 2 % de microgel, il est possible d'observer une transition ré-entrante à concentrations élevées de SDS ($\geq 10\%$). Ici, le ratio optimum SDS/microgel n'est pas constant et varie entre 1,5 et 2,25.

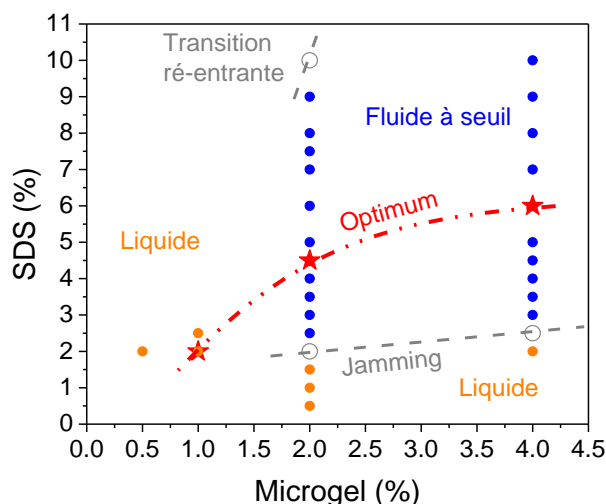


Figure VII-4 - Diagramme de phase du microgel $T_{0,2}$ en fonction de la concentration en SDS

VII.2 Effet de la réticulation

Ce paragraphe se concentre sur les microgels réticulés par le DAP et l'EGDMA en interaction avec le tensioactif anionique SDS. Le gonflement, ainsi que les propriétés d'écoulement seront présentés en fonction de la densité de réticulation.

VII.2.1 Gonflement des microgels

Lorsque la densité de réticulation augmente, les forces élastiques exercées par les nœuds de réticulation augmentent et limitent le gonflement du microgel. Ce phénomène a été observé dans le paragraphe III.1.2. Lorsque le microgel est gonflé par ionisation des fonctions acide carboxylique. Ce même effet est également attendu lorsque le microgel est gonflé par ajout de tensioactifs.

La Figure VII-5 présente l'évolution du rayon hydrodynamique des microgels réticulés par le DAP et l'EGDMA en fonction de la quantité de SDS pour différents degrés de réticulation. Pour les deux réticulants étudiés, le rayon hydrodynamique du microgel augmente avec la quantité en SDS jusqu'à atteindre un plateau. Pour le microgel réticulé au DAP (Figure VII-5-a)), la *cac* ne dépend pas du degré de réticulation et le profil des trois courbes est similaire. Cependant, la valeur finale de rayon hydrodynamique est plus faible lorsque la quantité de réticulant augmente. Ce résultat est attendu, et est analogue pour le gonflement à la soude (cf Chapitre III).

Pour les microgels réticulés par l'EGDMA (Figure VII-5-b)), seuls les deux degrés de réticulation extrêmes sont étudiés pour différentes concentrations en microgel. Les courbes de gonflement sont superposées, peu importe le degré de réticulation et la concentration étudiés : la *cac* et le rayon final du microgel sont identiques. D'après les conclusions établies dans le chapitre III sur la structure des microgels, ceux-ci se présentent sous la forme d'un cœur très réticulé et d'une couronne chevelue peu réticulée, ce qui contribue à un degré de réticulation effectif similaire pour tous les degrés de réticulation étudiés. Le gonflement par le SDS corrobore cette conclusion avec les valeurs finales des rayons hydrodynamiques identiques pour les deux degrés de réticulation étudiés.

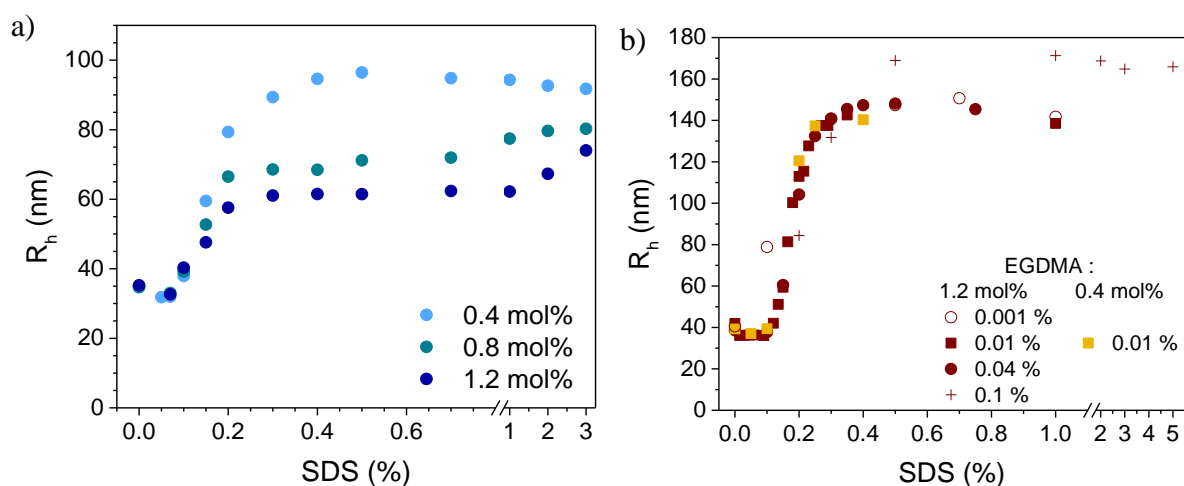


Figure VII-5 - Evolution du rayon hydrodynamique du microgel en fonction de la quantité en tensioactif pour a) 0,01 % de microgel à trois degrés de réticulation par le DAP : 0,4, 0,8, 1,2 mol% et b) différentes concentrations en microgels réticulés à 0,4 et 1,2 mol% par l'EGDMA.

Ces résultats sont résumés sur la Figure VII-6 qui présente l'évolution du gonflement volumique des microgels par le SDS en fonction du nombre statistique d'unités monomériques entre deux points de réticulation N_x à la puissance $3/2$. Les valeurs de gonflement sont prises à une concentration de 0,5 % de SDS, pour laquelle le rayon hydrodynamique est maximum. Pour les microgels réticulés par le DAP, le gonflement volumique augmente linéairement avec $N_x^{3/2}$. En revanche, pour les microgels réticulés par l'EGDMA, le gonflement volumique semble légèrement augmenter lorsque $N_x^{3/2}$ augmente.

Les résultats obtenus pour les microgels réticulés par le DAP sont cohérents avec la loi présentée dans l'Équation III-1 pour le gonflement par ionisation des groupes acide carboxylique. Ce n'est pas le cas pour les microgels réticulés par l'EGDMA. Étant donnée la structure du microgel, il est attendu que le gonflement volumique soit indépendant de $N_x^{3/2}$. Seuls deux degrés de réticulation effectifs ont été étudiés, et suivent cette tendance, avec une légère variation du gonflement volumique. La Figure VII-6 est analogue à celle qui a été construite pour les microgels gonflés par ionisation.

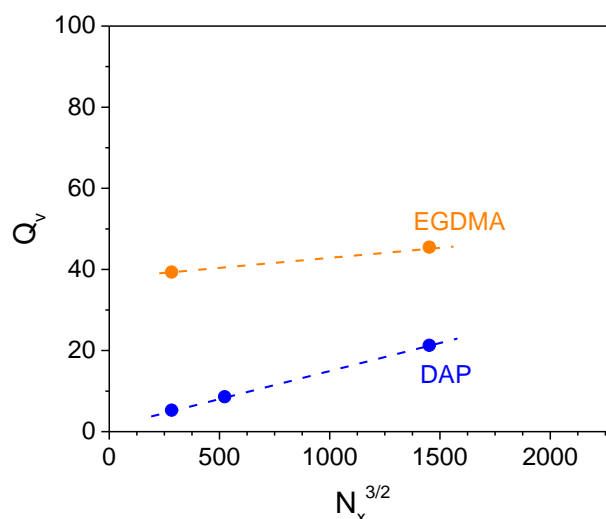


Figure VII-6 - Evolution du gonflement volumique par le SDS en fonction du nombre de monomères entre deux nœuds de réticulation à la puissance 3/2. Les valeurs de gonflement sont prises à une concentration de 0,5 % en SDS.

VII.2.2 Propriétés rhéologiques des microgels

Le gonflement des microgels par ajout de SDS a été étudié dans le paragraphe précédent, et c'est désormais l'influence du degré de réticulation sur les propriétés rhéologiques qui est à l'étude. Pour ce paragraphe, seules des expériences sur les microgels réticulés par l'EGDMA ont été réalisées à différents degrés de réticulation.

Pour toutes les concentrations en microgel étudiées, les suspensions présentent un plateau de viscosité à bas gradients de cisaillement. Par conséquent, l'évolution de la viscosité newtonienne est présentée en fonction de la quantité en SDS sur la Figure VII-7-a) pour différentes concentrations massiques en microgel.

Pour les différentes concentrations en microgel $E_{1,2}$, on observe une augmentation de la viscosité au fur et à mesure de l'ajout de SDS, jusqu'à atteindre une valeur maximale qui est suivie d'une rediminition de la viscosité, et éventuellement d'une réaugmentation de la viscosité à partir de 8 % de SDS. Ces profils sont similaires à ceux obtenus pour les microgels réticulés par le DAP et présentés dans le paragraphe IV.3.1. L'augmentation initiale de la viscosité correspond au gonflement du microgel due à l'adsorption du SDS sur les chaînes polymères. L'optimum de viscosité correspond à la saturation du microgel par les tensioactifs. A partir de cette concentration se forment des micelles libres en solution qui mènent à une diminution de la viscosité. La ré-augmentation de viscosité à hautes concentrations en SDS

est expliquée par Chari *et al.* comme un changement de conformation des micelles qui étaient précédemment sphériques et deviennent cylindriques [119].

De plus, pour $C_{\mu\text{gel}} = 4 \%$, aucun fluide à seuil n'est obtenu. Ce résultat est analogue à ceux obtenus pour le gonflement par ionisation des groupes acide carboxylique (cf paragraphe III.5.2) et provient de la structure des microgels cœur-écorce réticulés par l'EGDMA.

On remarque que la concentration de SDS pour lequel le maximum de viscosité est atteint augmente avec la concentration en microgel. Contrairement aux microgels réticulés par le DAP pour lesquels le ratio des concentrations en SDS divisés par la concentration en microgel est constant au maximum de viscosité, ici ce ratio diminue lorsque la concentration en microgel augmente. L'évolution du maximum de viscosité est présentée sur la Figure VII-7-b) et montre une courbe non linéaire avec une diminution de la pente lorsque la concentration en microgel augmente. Ce résultat est étonnant car les gonflements volumiques du microgel étant similaires, on s'attendrait à obtenir un ratio constant, comme dans le cas des microgels réticulés par le DAP. Dans ce cas, il est possible que la position de l'optimum de viscosité ne soit pas uniquement dirigée par l'adsorption du SDS et qu'un autre phénomène entre en jeu.

A l'inverse, pour le microgel $E_{0,4}$, la viscosité évolue peu avec la concentration en SDS : elle augmente légèrement et ne présente pas d'optimum clair de viscosité. Ce résultat est étonnant et difficilement explicable car il est attendu des évolutions de viscosité très similaires pour les deux degrés de réticulation. Les valeurs de viscosité pour 2 % des microgels $E_{0,4}$ et $E_{1,2}$ se superposent à concentrations élevées en SDS.

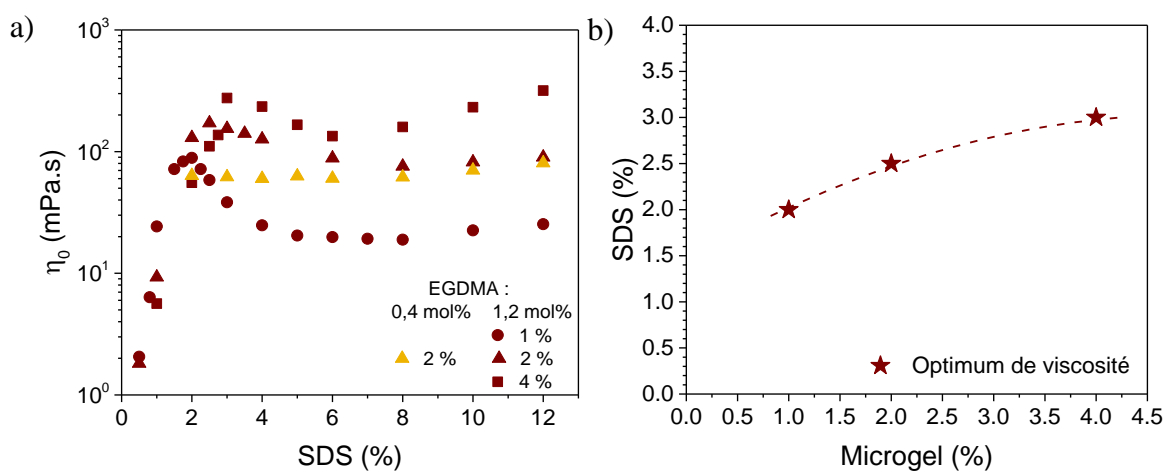


Figure VII-7 - a) Evolution de la viscosité newtonienne pour des microgels à différentes concentrations et deux degrés de réticulation : 0,4 et 1,2 mol%. b) Optimum de viscosité représenté en fonction de la concentration en SDS et microgel $E_{1,2}$

VII.3 Effet des modifications hydrophobes

L'ajout de chaînes pendantes hydrophobes au sein des microgels permet de renforcer leurs propriétés rhéologiques. Maddalena Mattiello a étudié les microgels réticulés au TMPTA et a montré en régime concentré la présence de liaisons hydrophobes qui lient les microgels entre eux [103]. Dans ses travaux, le gonflement des microgels est réalisé par l'augmentation du pH. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'influence de modificateurs hydrophobes ajoutés aux microgels réticulés par l'EGDMA et le DAP et d'observer leur comportement lorsqu'ils sont gonflés par augmentation du pH et par l'ajout du tensioactif SDS.

Comme décrits dans le Chapitre II, les modificateurs hydrophobes sont constitués de trois composants : un groupe méthacrylate pour accrocher la chaîne pendante au microgel, un espaceur hydrophile, et une chaîne alkyle hydrophobe comportant 12 atomes de carbone. Dans cette étude, la composition de la chaîne pendante est étudiée grâce à la préparation de microgels comportant : une chaîne pendante complète, appelé M_f , une chaîne pendante constituée uniquement du groupe hydrophobe M_c , et une dernière composée uniquement du groupe hydrophile M_h . Seuls les microgels réticulés à 0,4 mol% sont étudiés : $D_{0,4}$ et $E_{0,4}$, ils seront utilisés comme point de comparaison avec les microgels contenant des modifications hydrophobes.

VII.3.1 Influence des modifications hydrophobes sur les microgels activés par le pH

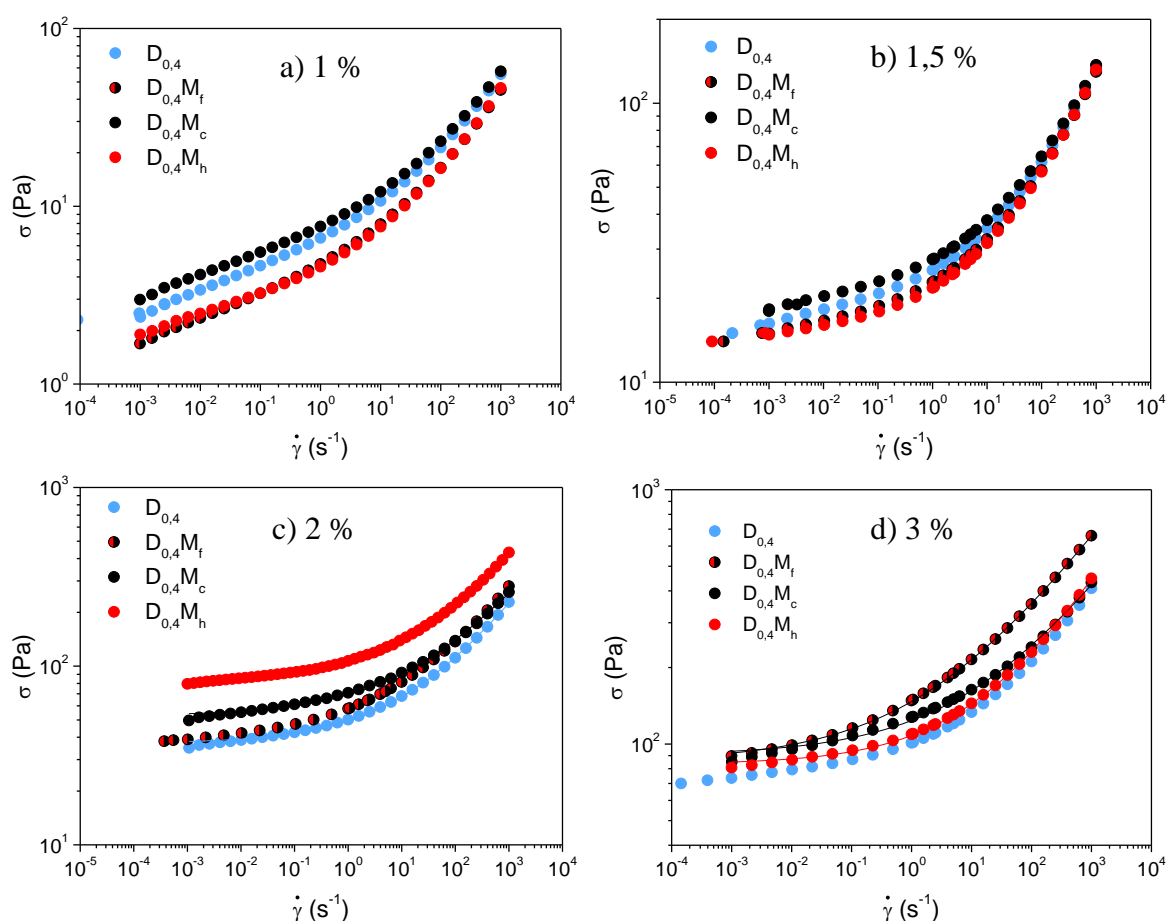
VII.3.1.a Microgels réticulés par le DAP

Le gonflement volumique des différents microgels a été mesuré en divisant la valeur du rayon hydrodynamique pour $\alpha = 1$ et $\alpha = 0$ pour une concentration de 0,01 % de microgel. Les résultats sont reportés dans le Tableau VII-2. Les gonflements volumiques varient en fonction des modifications hydrophobes effectuées et sont moins élevés que pour le microgel de référence $D_{0,4}$.

	$D_{0,4}$	$D_{0,4}M_f$	$D_{0,4}M_c$	$D_{0,4}M_h$
Q_v	96,2	62,5	79,0	70,4

Tableau VII-2 - Gonflement volumique des microgels de référence et modifiés hydrophobes

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont ensuite étudiées, pour un degré d'ionisation systématiquement fixé à $\alpha = 1$. Les quatre microgels sont étudiés à quatre concentrations : 1, 1.5, 2 et 3 % et les courbes d'écoulement sont présentées sur la Figure VII-8. On s'attendrait à ce que les microgels modifiés hydrophobes - notamment le $D_{0,4}M_f$ qui comporte le groupe associatif complet- améliorent le pouvoir rhéologique des suspensions. Cependant, aucune tendance claire ne se dégage de ces courbes car les contraintes seuil mesurées sont proches pour tous les microgels, et aucune hiérarchie n'est conservée.


Figure VII-8 - Courbes d'écoulement pour les microgels avec et sans modifications hydrophobes pour $C_{\mu\text{gel}} =$ a) 1 %, b) 1,5 %, c) 2 % et d) 3 %

Pour une concentration massique de 4 % (Figure VII-8-d), la contrainte seuil est très nette et les courbes peuvent être modélisées par l'équation d'Herschel-Bulkley. Ce sont les lignes continues superposées aux données expérimentales.

Les contraintes seuil sont synthétisées sur la Figure VII-9 et il est difficile de dégager une tendance claire sur l'efficacité de chaque groupe des chaînes pendantes. Il est possible que la chaîne associative soit un peu courte et ne permette pas de former des groupes hydrophobes inter-microgels.

Il est néanmoins important de noter que le gonflement volumique du microgel $D_{0,4}$ est beaucoup plus élevé que ceux des microgels associatifs. Cependant, les valeurs de contrainte seuil sont très proches, cela signifie probablement qu'il y a un effet supplémentaire apporté par les modifications hydrophobes.

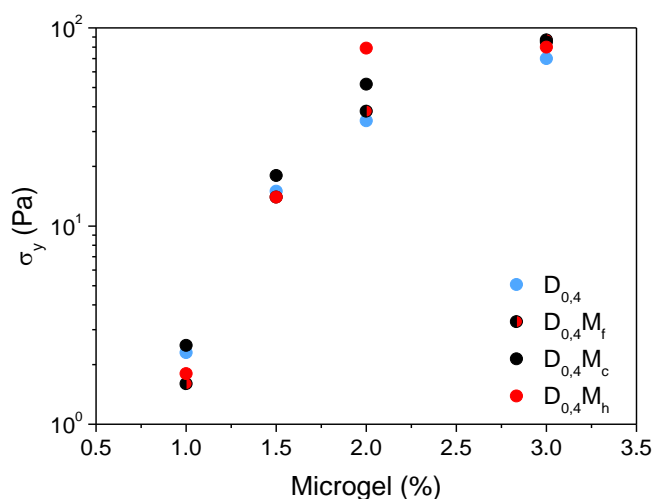


Figure VII-9 - Contrainte seuil en fonction de la concentration massique en microgel, pour le non-associatif et les associatifs

VII.3.1.b Microgels réticulés par l'EGDMA

Une courte étude a également été réalisée pour les microgels réticulés par l'EGDMA. Elle compare le microgel modifié uniquement par un groupe hydrophobe $E_{0,4}M_c$, et celui modifié par les groupes hydrophobes et hydrophiles $E_{0,4}M_f$.

Les viscosités des microgels $E_{1,2}$, $E_{0,4}M_c$ et $E_{0,4}M_f$ ont été mesurées pour une concentration massique de microgel de 1 % et différents degrés d'ionisation (Figure VII-10). A cette

concentration, les microgels présentent tous un plateau de viscosité newtonienne à bas gradients de cisaillement. Les trois microgels présentent une augmentation de la viscosité newtonienne avec le degré d'ionisation. De plus, les valeurs de viscosités atteintes sont similaires. Par conséquent, l'ajout de chaînes pendantes hydrophobes avec ou sans espaceur hydrophile ne contribue pas à l'amélioration des propriétés rhéologiques pour une concentration massique en microgel de 1 %.

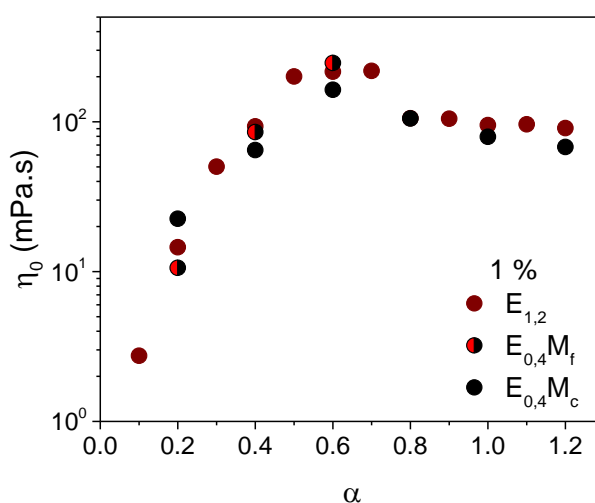


Figure VII-10 - Evolution de la viscosité newtonienne de suspensions de 1 % de microgels en fonction du degré d'ionisation

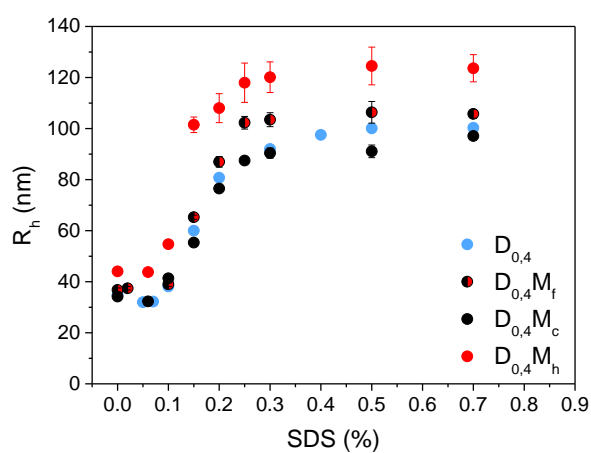
Les propriétés d'écoulement des microgels de type **E** et **D** gonflés par ionisation des groupes acide carboxylique ne sont pas modifiées par l'ajout de chaînes pendantes telles qu'étudiées dans ce paragraphe.

VII.3.2 Influence des modifications hydrophobes sur les microgels activés par le SDS

VII.3.2.a Microgels réticulés par le DAP

Le suivi des rayons hydrodynamiques des microgels durant l'ajout de SDS permet d'identifier si les interactions SDS-microgel sont les mêmes pour les différents systèmes modifiés et si les gonflements atteints sont comparables. L'évolution du rayon hydrodynamique est présentée

sur la Figure VII-11. Pour tous les microgels, le gonflement commence à partir de la *cac* et atteint un maximum autour de 0,5 % de SDS. Le microgel $D_{0,4}M_h$ modifié par un groupe hydrophile a une taille initiale et finale plus élevée que les autres systèmes. Il semblerait que ce dernier présente une *cac* plus faible et nécessite une quantité plus faible de SDS pour atteindre le gonflement maximal. Le gonflement volumique est référencé dans le Tableau VII-3 et compare la taille du microgel à 0,5 % de SDS à celle sans SDS. Les gonflements calculés sont tous très proches car compris entre 22,6 et 24,2. Qu'il soit modifié par un groupe associatif ou non, le microgel a donc la même propension à gonfler sous ajout de SDS.



	$D_{0,4}$	$D_{0,4}M_f$	$D_{0,4}M_c$	$D_{0,4}M_h$
Q_v	23,8	24,2	23,0	22,6

Tableau VII-3 - Gonflement volumique des différents microgels à 0,5 % de SDS

Figure VII-11 - Suivi du rayon hydrodynamique des différents microgels en fonction de la concentration en SDS

Après s'être assuré que le gonflement est similaire pour tous les microgels, il est désormais intéressant d'identifier l'origine du gonflement, notamment de conclure si le mécanisme est strictement similaire à celui du microgel modèle $D_{0,4}$ ou bien si la présence d'un groupe associatif modifie les interactions. La spectrofluorimétrie, décrite dans le paragraphe II.2.5, permet d'identifier les zones hydrophobes au sein du microgel. Pour les trois microgels associatifs, les spectres de fluorimétrie ont été mesurés en faisant varier la concentration en SDS.

Le scénario d'évolution des spectres est similaire à celui présenté pour le système modèle SDS-microgel $D_{0,4}$ étudié dans le paragraphe IV.1.5.c. Les spectres ne sont pas représentés ici. Pour rappel, le signal du microgel se décompose en deux pics de longueurs d'onde a et b , respectivement à 637 et 610 nm ; tandis que le signal des micelles de SDS correspond à un seul pic de longueur d'onde 647 nm. Le signal est celui du microgel seul jusqu'à ce que la

concentration en SDS atteint la *cac*. Ensuite, le signal reste identique à celui du microgel seul mais son intensité (i.e. hydrophobicité) diminue avec le gonflement du microgel. A partir de 0,3 %, le signal se décale vers celui du SDS et le double-pic du microgel se transforme en un seul pic. Le dernier régime (à partir de 0,6 % de SDS) correspond à l'augmentation de l'intensité du pic de SDS, signalant la formation de micelles libres.

La Figure VII-12 présente l'évolution des longueurs d'onde du microgel λ_a et λ_b , et celui du régime où les micelles de SDS sont formées λ_{SDS} ; ainsi que l'intensité des pics *a* et du SDS en fonction de la concentration en tensioactifs. Pour tous les microgels, le signal est décomposé en deux longueurs d'ondes à faible concentration en SDS, puis la longueur d'onde du pic *a* se décale à partir de 0,3 % de SDS pour atteindre celle du SDS en solution (Figure VII-12-a)).

La différence majeure entre les différents microgels est la valeur des deux longueurs d'onde qui caractérisent le microgel. Dans le cas du microgel modifié uniquement par la composante hydrophobe **D_{0,4}M_c**, celles-ci sont plus faibles. A l'inverse, les microgels contenant un groupe hydrophile **D_{0,4}M_f** et **D_{0,4}M_h**, la longueur d'onde est plus élevée. Plus le pic se déplace vers de faibles longueurs d'onde, plus l'environnement de la sonde est hydrophobe : cela correspond aux observations. Néanmoins, dans le cas du microgel contenant le groupe associatif 'complet', il semblerait que le groupe hydrophile prend le dessus car la longueur d'onde augmente.

De plus, la Figure VII-12-b) met en évidence les différences d'hydrophobie entre les microgels en suivant l'évolution de l'intensité des pics *a* du microgel pour $C_{SDS} < 0,3$ % et le pic du SDS pour $C_{SDS} > 0,3$ %. Plus l'intensité est élevée, et plus le microgel est hydrophobe. Ainsi, le microgel **D_{0,4}M_c** montre une hydrophobicité supérieure à celles des deux autres microgels associatifs.

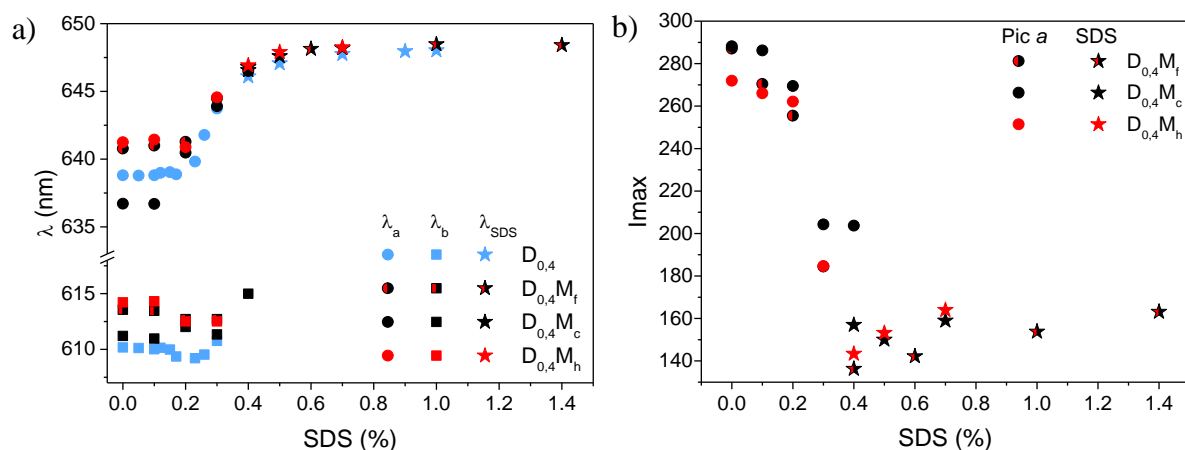


Figure VII-12 - a) Longueurs d'ondes des signaux du microgel : λ_a et λ_b correspondent à la déconvolution du double-pic du microgel, tandis que λ_{SDS} correspond à la transition vers le signal du SDS. b) Evolution de la hauteur du pic a du microgel, et du pic du SDS une fois la transition observée. La concentration en microgel est fixée à 0,1 %.

Les propriétés rhéologiques des microgels sont portées sur la Figure VII-13 avec le suivi de la viscosité newtonienne pour des suspensions pour lesquelles $C_{\mu gel} = 2$ % et de la contrainte seuil pour des suspensions où $C_{\mu gel} = 4$ %. Pour les deux concentrations étudiées, les microgels présentent une augmentation des propriétés rhéologiques jusqu'à atteindre un optimum, suivi d'une diminution des propriétés.

Pour $C_{\mu gel} = 2$ %, l'optimum est atteint pour la même concentration en SDS : 2,5 % (Figure VII-13-a)). Ceci correspond au fait que le gonflement maximal est obtenu pour les mêmes concentrations de tensioactifs. Cependant, seuls deux microgels atteignent le régime solide (représenté par les étoiles) autour de l'optimum : le microgel de référence $D_{0,4}$ et le microgel modifié uniquement par le groupe hydrophobe $D_{0,4}M_c$ et les propriétés atteintes sont proches. Il est étonnant que les microgels modifiés uniquement par la composante hydrophile $D_{0,4}M_h$ et par le groupe 'complet' $D_{0,4}M_f$ aient des viscosités inférieures à celles du microgel de référence. Il semblerait que l'ajout de ces chaînes pendantes est détrimentaire aux propriétés rhéologiques du microgel.

Afin de confirmer ou d'infirmer ces conclusions, une seconde concentration en microgel (4 %) a été étudiée. Cette fois-ci, pour $C_{SDS} < 4$ %, les suspensions montrent une contrainte seuil dont l'évolution est présentée sur la Figure VII-13-b). Les suspensions présentent une augmentation de la contrainte seuil jusqu'à l'obtention d'un maximum, suivi d'une diminution de la contrainte seuil. Cette fois-ci, la position de l'optimum dépend du microgel

et est compris entre 6 % (pour $D_{0,4}M_h$), et 8 % (pour $D_{0,4}$ et $D_{0,4}M_c$). Ce résultat peut être rapproché des courbes de DLS qui semblent indiquer que le microgel hydrophile $D_{0,4}M_h$ nécessite une quantité plus faible de microgel pour atteindre son gonflement maximal.

De plus, la contrainte seuil atteinte à l'optimum est plus élevée d'environ 20 Pa pour le microgel hydrophobe $D_{0,4}M_c$ que pour tous les autres microgels qui atteignent des valeurs proches de 100 Pa. Ceci provient du groupe hydrophobe ajouté au microgel qui crée probablement des associations inter-microgels et augmente la contrainte seuil. Une fois encore, le groupe hydrophobe inclus dans le microgel associatif 'complet' $D_{0,4}M_f$ semble être inhibé par la présence du groupe hydrophile.

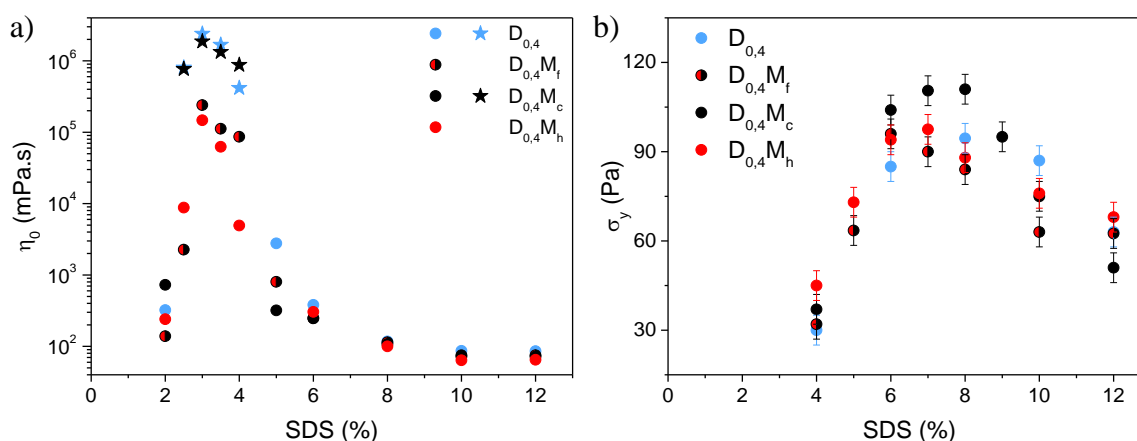


Figure VII-13 - a) Viscosités newtoniennes pour 2 % de microgel et b) Contrainte seuil pour 4 % de microgel en fonction de la concentration en SDS. Les étoiles sont utilisées lorsque la suspension ne présente pas de viscosité newtonienne et représentent la viscosité pour un gradient de cisaillement de 10^{-3} s^{-1} .

La présence de groupes associatifs ajoutés comme chaînes pendantes sur le microgel semble avoir une faible influence sur les propriétés des microgels. Le gonflement volumique est similaire pour tous les microgels, même si le microgel à modification hydrophile semble nécessiter une quantité plus faible de SDS pour atteindre le gonflement maximum. L'ajout d'un groupe hydrophobe au microgel contribue à augmenter son hydrophobicité et tend à renforcer ses propriétés rhéologiques. Pour $C_{\mu\text{gel}} = 4 \%$, l'augmentation de la contrainte seuil d'écoulement de l'ordre d'une dizaine de pascals peut être suffisante dans les applications où les contraintes seuil recherchées sont faibles ($< 10 \text{ Pa}$). En revanche, l'ajout de chaînes

pendantes composées d'un groupe hydrophile et d'un groupe hydrophobe semble peu affecter les propriétés du microgel de référence.

VII.3.2.b Microgels réticulés par l'EGDMA

L'effet des groupes associatifs est également étudié pour les microgels réticulés par l'EGDMA en fonction de la concentration en SDS. Comme précédemment, seuls deux types de modifications sont étudiés. Les suspensions de microgels à 1 ou 2 % présentent systématiquement une viscosité newtonienne à bas gradients de cisaillement et celles-ci sont reportées en fonction de la concentration en SDS sur la Figure VII-14. Les suspensions montrent le profil typique des microgels en interaction avec le SDS décrit dans ce travail.

Pour une concentration de 1 % en microgel, les courbes des trois microgels sont superposées et un maximum de viscosité est atteint pour une concentration de 2 % de SDS. Pour $C_{\text{microgel}} = 2\%$, l'ajout d'un groupe hydrophobe au microgel contribue à diminuer la viscosité des systèmes pour $2\% < C_{\text{SDS}} < 8\%$.

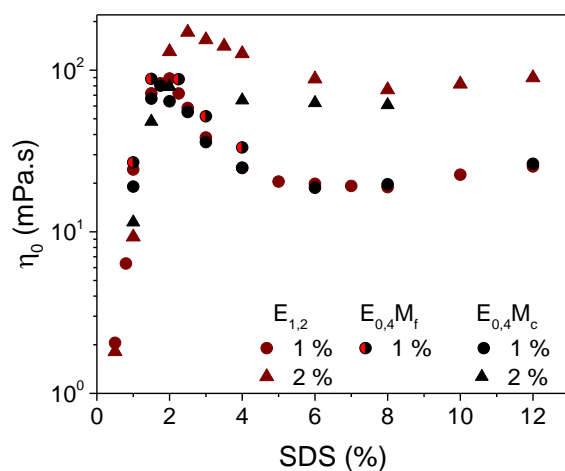


Figure VII-14 - Evolution de la viscosité newtonienne des microgels réticulés par l'EGDMA associatifs et non associatifs en fonction de la concentration en SDS

Dans le cas des microgels réticulés par l'EGDMA gonflés par le SDS et pour des suspensions à 1 et 2 % de microgel, l'ajout de chaînes pendantes associatives n'apporte pas d'amélioration des propriétés rhéologiques.

VII.4 Conclusion

Les chapitres précédents ont permis (i) de formaliser les propriétés des mélanges de microgel et de tensioactifs, et (ii) de comprendre l'influence de la nature du réticulant sur l'architecture du microgel. Cette partie permet de mettre en lumière l'influence de l'architecture du microgel sur les propriétés des mélanges avec les tensioactifs. Chaque système montre ses particularités, qu'elles concernent la propension au gonflement ou les propriétés rhéologiques. Néanmoins, de nombreuses similitudes sont observées avec les chapitres précédents. De par son architecture, le réticulant EGDMA se démarque dans les mélanges ; chaque tensioactif produit des gonflements et interactions similaires pour les microgels réticulés indifféremment par le DAP et le TMPTA.

L'ajout de modifications hydrophobes aux microgels n'apporte pas d'améliorations conséquentes et systématiques des propriétés rhéologiques, même si l'augmentation de quelques pascals de la contrainte seuil peut être suffisante pour la texture des produits de soin personnel. La partie hydrophobe, constituée uniquement de 12 unités carbonées, est probablement trop courte pour améliorer de manière significative les propriétés des suspensions. Il serait probablement possible d'atteindre l'effet escompté en changeant l'architecture des modifications, notamment en augmentant la longueur du groupe hydrophobe.

La Figure VII-15 met en lumière l'influence des paramètres moléculaires du microgel sur les propriétés des mélanges de tensioactifs et microgels.

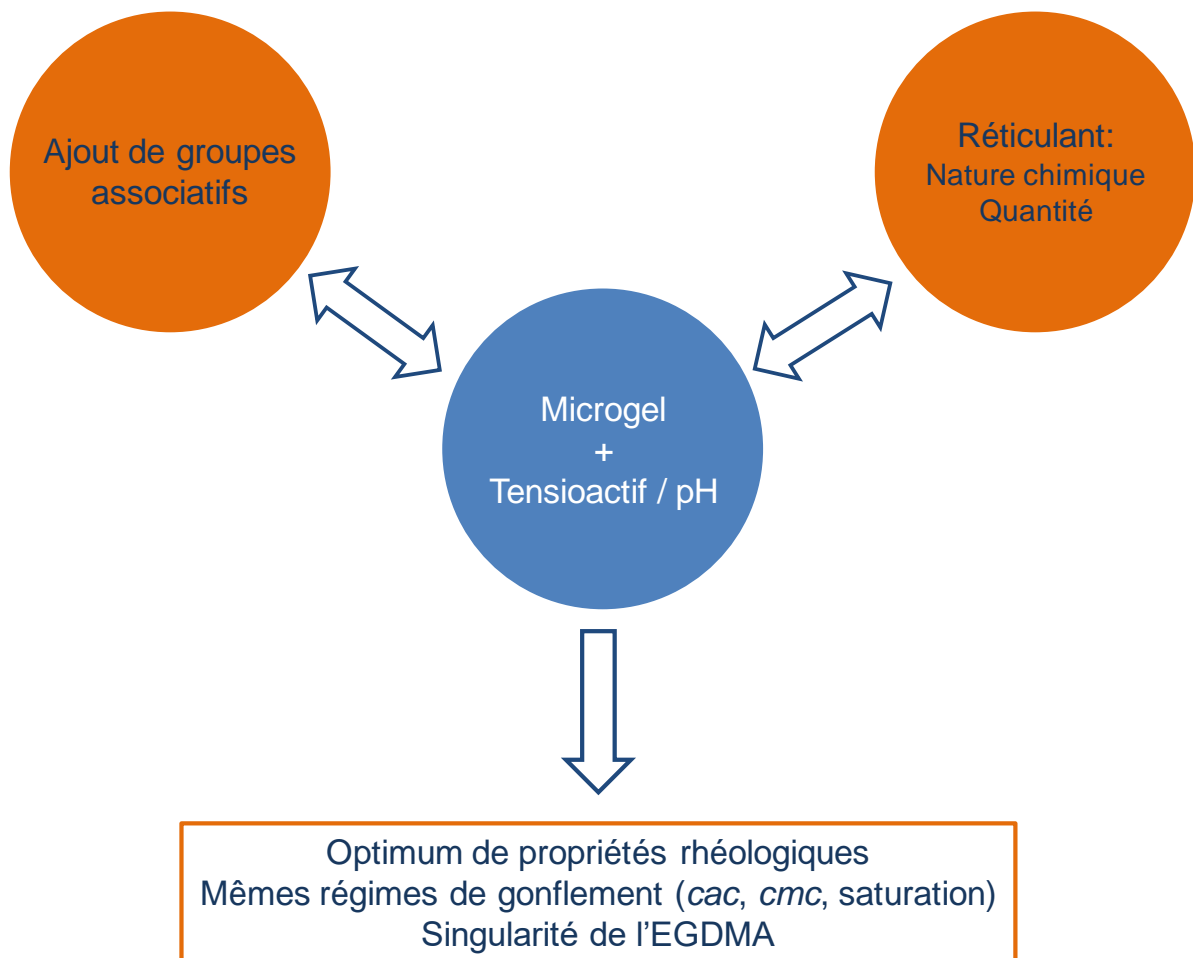


Figure VII-15 - Schéma récapitulatif du chapitre VI

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans un projet recherche visant à préparer des fluides à seuil utilisés comme agents texturants pour les produits d'hygiène personnelle tels que les gels douche, shampoings ou crème hydratante. Une voie de formulation éprouvée consiste à mettre en œuvre des microgels à des concentrations effectives suffisamment élevées pour atteindre le régime d'empilement compact où les suspensions acquièrent un seuil d'écoulement. La difficulté est de préparer des produits dont le pH doit être légèrement acide pour être respectueux de l'intégrité de la peau. Or très souvent, les microgels utilisés sont des polyélectrolytes portant des fonctions carboxyliques qui sont stimulés par une base, ce qui conduit à un pH élevé. Notre idée a été de conserver le microgel qui apporte les propriétés recherchées en terme de viscosité, mais d'utiliser un autre stimulus pour assurer le gonflement. Dans ce travail, nous avons utilisé des tensioactifs comme molécules invitées qui s'adsorbent à l'intérieur des microgels. Le cœur de ce travail a été de comprendre les interactions en jeu entre le polymère et les tensioactifs qui mènent au gonflement du microgel, et de relier ensuite ces interactions aux propriétés rhéologiques des suspensions.

Pour introduire le sujet et mettre en perspective l'intérêt de nos recherches, nous avons effectué dans le **Chapitre I** une revue des interactions qui existent entre les tensioactifs et les polymères linéaires ou réticulés. Les premières études sur ce thème ont débuté dans les années 1980 et sont poursuivies encore aujourd'hui sur des systèmes plus complexes. Elles montrent que les interactions polymère - tensioactif sont variées et diffèrent en fonction de la nature des deux constituants (squelette hydrophile ou hydrophobe du polymère, et présence de charges) et d'identifier dans chaque cas les mécanismes en jeu. Nous avons également présenté les nombreuses méthodes expérimentales qui ont été mises en œuvre pour révéler les interactions et identifier leur origine. Il ressort aussi de cette revue que les mélanges microgel - tensioactif ont été assez peu étudiés et que le lien avec les propriétés rhéologiques des suspensions en milieu concentré est rarement évoqué. C'est dans ce contexte que s'est construit ce travail.

Le **Chapitre II** a présenté les matériaux utilisés et les moyens expérimentaux que nous avons utilisés. Les microgels ont été synthétisés par la société Coatex SAS, à l'initiative de ce projet de recherche. Ils sont constitués d'un copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate

d'éthyle, possèdent des degrés de réticulation variables, et comportent dans certains cas des groupes associatifs hydrophobes. Trois classes de tensioactifs modèles ont été étudiées (neutres, anioniques et cationiques), reproduisant ainsi les situations rencontrées dans les applications. Le Chapitre II décrit également les méthodes que nous avons utilisées pour caractériser les interactions entre polymères et tensioactifs, ainsi que les propriétés rhéologiques des suspensions.

Le **Chapitre III** met en évidence l'influence de la nature chimique du réticulant sur la microstructure des microgels. Les investigations ont été menées pour les microgels stimulés par une base. Les résultats ont servi de point de comparaison avec les systèmes stimulés par des tensioactifs qui est le cœur de notre problématique. Des structures de microgels sphériques et homogènes, ou bien à gradients de réticulation, ou encore de type cœur-écorce avec un cœur fortement réticulé et une couronne majoritairement composée de chaînes non réticulées ont été mises en évidence en fonction du réticulant chimique. Ces architectures ont des conséquences importantes sur les propriétés rhéologiques des suspensions. Alors que dans la littérature les microgels sont souvent considérés comme des particules colloïdales modèles, ce chapitre démontre la nécessité de prendre en compte la microstructure qui est elle-même très dépendante des « détails » de la synthèse (nature du réticulant, quantité, protocole d'introduction).

Un premier système modèle composé d'un microgel et d'un tensioactif anionique a été étudié dans le **Chapitre IV**. Les interactions à l'origine de l'adsorption du tensioactif sur le squelette polymère du microgel sont des interactions hydrophobes entre la queue du tensioactif et le squelette du microgel. L'adsorption débute à partir de la concentration d'agrégation critique. Celle-ci provoque le gonflement des microgels par deux mécanismes complémentaires. Tout d'abord, la formation de micelles mixtes polymère - tensioactifs améliore l'affinité du polymère avec l'eau. De plus, les tensioactifs anioniques entraînent à l'intérieur du microgel des contre-ions qui augmentent la pression osmotique interne du microgel. L'augmentation de la fraction volumique est accompagnée d'une augmentation de la viscosité qui permet pour certains rapports tensioactif - microgel d'obtenir des fluides à seuil. Au-delà d'une certaine concentration, les tensioactifs saturent le microgel et les suspensions présentent un optimum des propriétés rhéologiques. Les tensioactifs excédentaires s'agrègent en micelles libres localisées à l'extérieur du microgel, ce qui diminue les propriétés rhéologiques des suspensions et provoque une transition ré-entrante solide - liquide à fortes concentrations en

tensioactif. De telles transitions ré-entrantes ont été décrites dans des mélanges modèles de sphères dures ou de polymères en étoile. En conclusion, ce chapitre établit un diagramme de phase microgel - tensioactif complet pour une large gamme de concentrations en tensioactifs et en microgels. Il démontre qu'il est possible d'obtenir des fluides à seuil à faibles concentrations en matière active, contenant moins de 5 % de tensioactif et microgel au total, bien en deçà des solutions existantes, tout en maintenant la valeur du pH conforme au cahier des charges de nos applications.

Le **Chapitre V** s'intéresse aux systèmes de microgels et tensioactifs cationiques de charges opposées. Le comportement des mélanges se distingue fortement des autres systèmes étudiés avec le développement d'interactions électrostatiques qui mènent dans un premier temps à l'effondrement du microgel lorsque les charges portées par le microgel sont neutralisées par les tensioactifs. Puis, un excès de tensioactif provoque la redissolution des agrégats formés et le gonflement des microgels. La viscosité augmente avec l'ajout de tensioactif. Cependant, aucune suspension ne présente de seuil d'écoulement et le temps d'équilibrage de ces mélanges est très long, ce qui rend ces systèmes difficilement exploitables pour les applications.

Cette étude est étendue à de nombreux autres tensioactifs - neutres, zwitterioniques, ou anioniques - dans le **chapitre VI**. Dans tous les cas, l'adsorption des tensioactifs sur le polymère sous l'action des interactions hydrophobes et éventuellement électrostatiques est responsable du gonflement des microgels. La concentration d'agrégation critique dépend cependant des caractéristiques du tensioactif. Le gonflement des microgels est responsable d'une augmentation de la fraction volumique, ce qui induit une augmentation de la viscosité sans qu'il soit toujours possible d'obtenir un fluide à seuil.

L'étude des mélanges de tensioactifs et de microgels est ensuite élargie à d'autres familles de microgels dans le **Chapitre VII**. Une augmentation du degré de réticulation mène à une diminution du gonflement du microgel. Cependant, les résultats obtenus montrent des analogies qualitatives profondes entre les différents systèmes abordés, soulignant le caractère générique des comportements décrits dans le Chapitre IV pour le mélange modèle. L'architecture des microgels détaillée dans le Chapitre III constitue néanmoins un paramètre important dont il faut tenir compte dans l'étude des mélanges de microgels et tensioactifs. Le Chapitre VII analyse également le cas des microgels modifiés par l'ajout d'un groupe hydrophobe. Les modifications hydrophobes étudiées ici ont eu un très faible effet sur les

propriétés des suspensions et il sera intéressant de reconsidérer la conception des systèmes, par exemple en modulant la composition des groupes.

Ce manuscrit enrichit donc notre compréhension des mélanges de microgels et de tensioactifs en relation avec leurs propriétés rhéologiques. La transparence optique et les propriétés de seuil d'écoulement qui ont été obtenues démontrent l'intérêt de ces systèmes comme fluides texturants dans les applications. Nos résultats permettent également de dégager des guides pour la formulation rationnelle de fluides à propriétés rhéologiques contrôlées, tout en minimisant les quantités de microgel et de tensioactif. En ce qui concerne le tensioactif, nous recommandons d'augmenter la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif : l'affinité entre le polymère et le tensioactif est améliorée, ce qui augmente le gonflement du microgel. De plus, il est préférable de choisir un tensioactif chargé, dont la charge est similaire à celle du microgel pour bénéficier de la pression osmotique des contre ions et ainsi augmenter le gonflement du microgel. En ce qui concerne le microgel, seuls ceux qui possèdent une microstructure relativement homogène permettent d'obtenir des fluides à seuil, contrairement aux microgels à structure inhomogène pour lesquels aucun stimulus (tensioactif ou ajout de base) n'amène les propriétés rhéologiques recherchées.

Nous pensons que cette étude ouvre vers un vaste champ d'applications qui fonctionneraient sur le même modèle d'interaction entre des microgels et des molécules invitées variées, telles que des boîtes quantiques [161], des protéines [137], ou bien des nanoparticules magnétiques qui pourraient être utilisées à visée médicale [216]. La présence de ces composants invités doit provoquer le gonflement du microgel et l'obtention d'un fluide à seuil, utile par exemple pour l'injectabilité, l'impression 3D et la délivrance contrôlée de principes actifs. Le gonflement du microgel peut être envisagé dans d'autres solvants tels que les liquides ioniques qui sont utilisés dans les batteries [217]. Cela pourrait notamment permettre de protéger les composants lors des phases successives de charge et décharge.

Annexes

Annexe A - Propriétés des mélanges de microgels et tensioactifs pour différents réticulants

Les gonflements des microgels réticulés par l'EGDMA, le DAP et le TMPTA sont explicités sur la Figure A-1 pour les tensioactifs SLES, Triton X-100 et CAPB. Pour tous les systèmes, les microgels gonflent à partir de la *cac* et atteignent un maximum de gonflement.

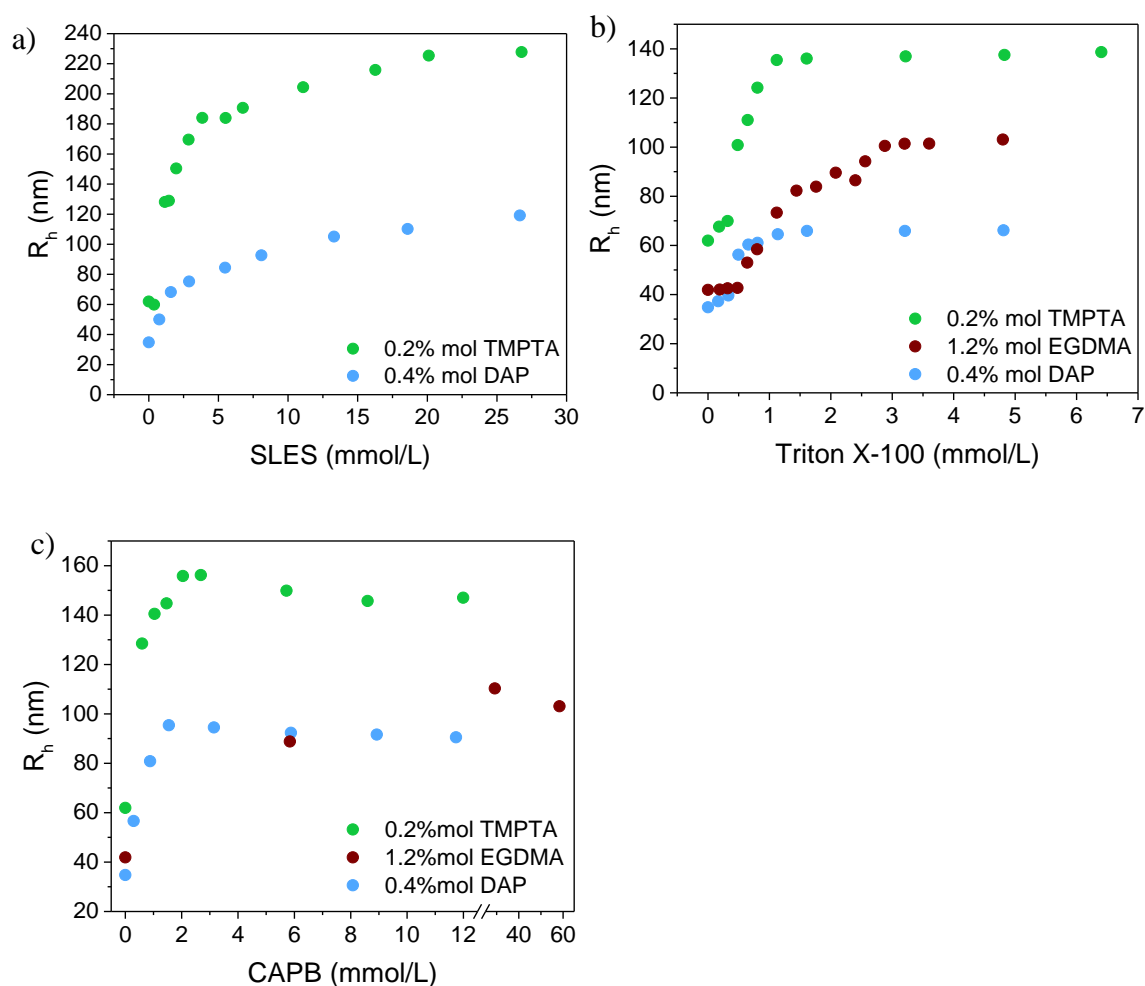


Figure A-1 - Evolution du rayon hydrodynamique des microgels à 0,01 % réticulés par le TMPTA, l'EGDMA et le DAP en fonction de la concentration en tensioactifs a) SLES, b) Triton X-100, c) CAPB.

Les valeurs des gonflements volumiques sont résumées dans le Tableau A-1. Les gonflements les plus élevés sont atteints grâce à l'addition de SLES, suivi du tensioactif zwitterionique : le CAPB, et enfin les gonflements les plus faibles sont obtenus par le tensioactif neutre : Triton X-100. Les tensioactifs chargés permettent le gonflement du microgel grâce à l'amélioration de l'affinité microgel-eau, ainsi que l'augmentation de la pression osmotique interne du microgel par les contre-ions qu'ils apportent. Tandis que le tensioactif neutre ne bénéficie que du premier effet (cf paragraphes I.5 et VI.1).

Q_v	SLES	CAPB	Triton X-100
0,4 mol% DAP	40,1	20,6	6,8
0,2 mol% TMPTA	48,2	16,0	10,8
1,2 mol% EGDMA	X	18,2	14,1

Tableau A-1 - Valeurs de gonflement volumique maximum Q_v en fonction du microgel et du tensioactif étudié pour une concentration massique en microgel de 0,01 %

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont étudiées pour les tensioactifs et l'évolution de la viscosité newtonienne est représentée sur la Figure A-2. Plusieurs concentrations massiques de microgel sont présentées par tensioactif. Les suspensions montrent une augmentation de la viscosité lorsque la concentration en tensioactif augmente.

Avec le SLES, un maximum de viscosité est observé : le profil de viscosité et son origine est la même que pour le SDS, autre tensioactif anionique. Pour des concentrations élevées en microgel, les suspensions présentent une contrainte seuil (symboles évidés).

Avec le Triton X-100, une augmentation de la viscosité est observée et les suspensions restent dans le régime liquide. Ceci est dû au faible gonflement du microgel sous ajout de Triton X-100 qui ne permet pas d'atteindre le *jamming* pour des concentrations jusqu'à 4 % de microgel. Il faut noter que les viscosités atteintes par le microgel **E**_{1,2} à 0,5 et 1 % sont supérieures à celles atteintes pour 2 et 4 % de **D**_{0,4} respectivement. Le gonflement du microgel **E** est bien plus élevé et il est probable que l'adsorption du Triton X-100 soit favorisée par le réticulant EGDMA.

Dans le cas du CAPB, la viscosité augmente avec la concentration en tensioactif et les viscosités atteintes par le $T_{0,2}$ sont plus élevées que celles du microgel $D_{0,4}$.

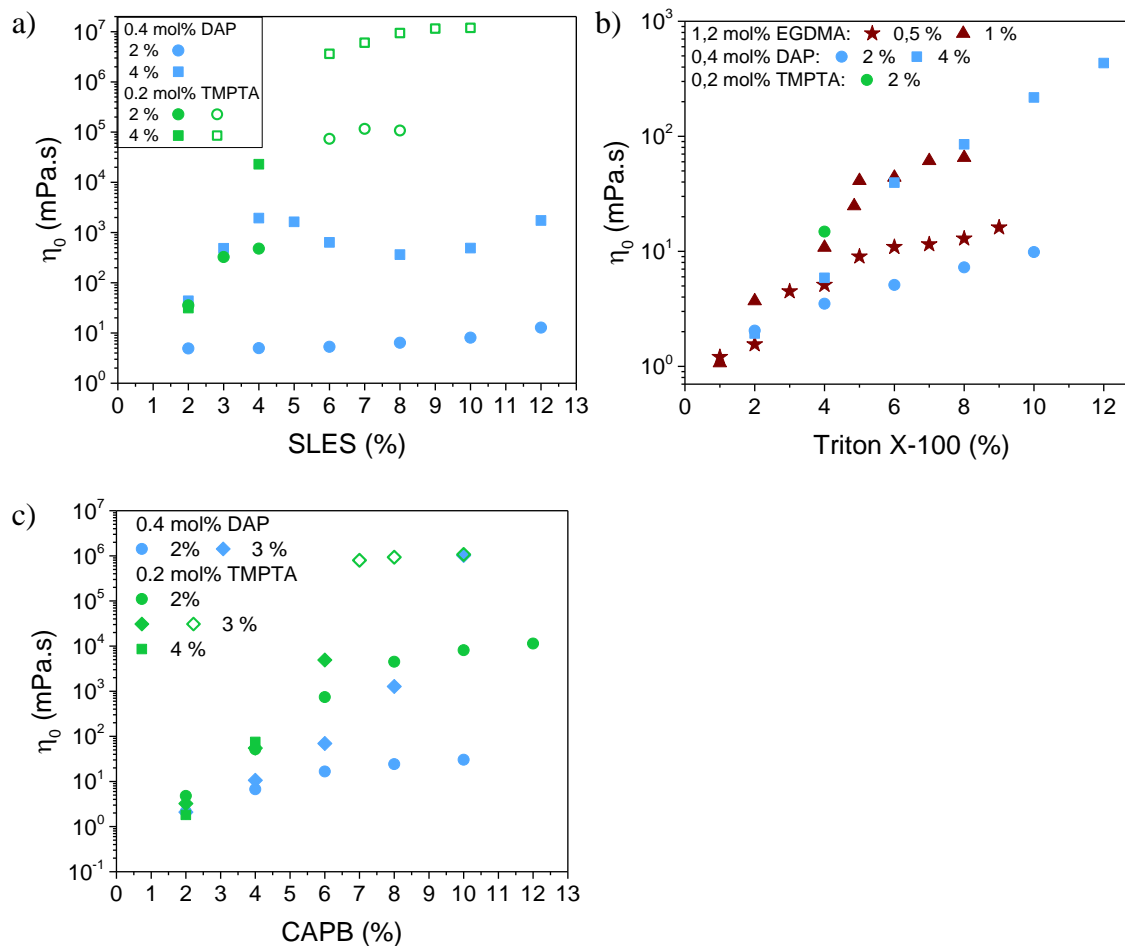


Figure A-2 - Evolution de la viscosité newtonienne des microgels D, T et E en fonction de la concentration en tensioactifs : a) SLES, b) Triton X-100 et c) CAPB. Les symboles ouverts signifient que la suspension ne présente pas de viscosité newtonienne et correspond à la viscosité pour un gradient de cisaillement de 10^{-3} s^{-1} .

Communications

Au cours de cette thèse, les résultats obtenus ont donné lieu à des communications orales et à la présentation de posters. La liste des communications est détaillée ci-dessous.

- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Rhéologie des mélanges tensioactifs-microgels : jamming et transition réentrante*, **Groupe Français de la Rhéologie**, octobre 2019, Montpellier (France), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Formulation de mélanges microgels-tensioactifs à seuil d'écoulement*, **Club Emulsion 2019**, septembre 2019, Colombes (France), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Rheology of surfactant-microgel mixtures : jamming and liquid reentrant transitions*, **ECIS 2019**, septembre 2019, Leuven (Belgique), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *The influence of microgels architecture*, **ECIS 2019**, septembre 2019, Leuven (Belgique), poster
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Formulation de mélanges microgels-tensioactifs à seuil d'écoulement*, **Journée Île-de-France du Groupe Français des Polymères**, juillet 2019, Neuville-sur-Oise (France), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Surfactant- versus pH-activated microgel suspensions*, **Journée Île-de-France du Groupe Français des Polymères**, juillet 2019, Neuville-sur-Oise (France), poster
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Rheological reentrant transition in microgel-surfactant mixtures*, **Annual European Rheology Conference (AERC)**, avril 2019, Portoroz (Slovénie), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Surfactant-activated microgels as texturizing agents for shampoo*, **Journées de l'ED397**, décembre 2018, présentation orale

- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Surfactant- versus pH-activated microgel suspensions*, **Journées de l'ED397**, décembre 2018, poster
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Surfactant-activated microgels: A pathway to viscoplastic gels*, **90th Annual meeting of Society of Rheology**, octobre 2018, Houston (USA), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Surfactant- versus pH-activated microgel suspensions*, **90th Annual meeting of Society of Rheology**, octobre 2018, Houston (USA), poster
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Surfactant-activated microgels as textural agent for shampoos*, **Journées de Jeunes Rhéologues**, mai 2018, Arcachon (France), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Yield stress materials based on surfactant-activated microgels*, **Annual European Rheology Conference (AERC)**, avril 2018, Sorrento (Italie), présentation orale
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Yield stress materials based on surfactant-activated microgels*, **Hokkaido University-ImPACT Joint Symposium**, août 2017, Otaki Village (Japon), poster
- S. Goujard, J.-M. Suau, C. Champagne, M. Cloître, *Yield stress materials based on surfactant-activated microgels*, **International Soft Matter Summer School**, août 2017, Sapporo (Japon), poster

Références

- [1] D. Bonn, M. M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, et S. Manneville, « Yield stress materials in soft condensed matter », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 89, n° 3, p. 035005, août 2017, doi: 10.1103/RevModPhys.89.035005.
- [2] R. T. Bonnecaze et M. Cloitre, « Micromechanics of Soft Particle Glasses », in *High Solid Dispersions*, vol. 236, M. Cloitre, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 117-161.
- [3] A. Z. Nelson et R. H. Ewoldt, « Design of yield-stress fluids: a rheology-to-structure inverse problem », *Soft Matter*, vol. 13, n° 41, p. 7578-7594, 2017, doi: 10.1039/C7SM00758B.
- [4] M. van Hecke, « Jamming of soft particles: geometry, mechanics, scaling and isostaticity », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, n° 3, p. 033101, janv. 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/3/033101.
- [5] D. Vlassopoulos et M. Cloitre, « Tunable rheology of dense soft deformable colloids », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 19, n° 6, p. 561-574, déc. 2014, doi: 10.1016/j.cocis.2014.09.007.
- [6] M. Cloitre, R. Borrega, F. Monti, et L. Leibler, « Structure and flow of polyelectrolyte microgels: from suspensions to glasses », *Comptes Rendus Physique*, vol. 4, n° 2, p. 221-230, mars 2003, doi: 10.1016/S1631-0705(03)00046-X.
- [7] A. Fernandez-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson, et D. A. Weitz, Éd., *Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [8] K. C. Tam et E. Wyn-Jones, « Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, n° 8, p. 693, 2006, doi: 10.1039/b415140m.
- [9] P. Hansson et B. Lindman, « Surfactant-polymer interactions », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 1, n° 5, p. 604-613, oct. 1996, doi: 10.1016/S1359-0294(96)80098-7.
- [10] L. Piculell et B. Lindman, « Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 41, p. 149-178, sept. 1992, doi: 10.1016/0001-8686(92)80011-L.
- [11] E. D. Goddard, « Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 256, n° 1, p. 228-235, déc. 2002, doi: 10.1006/jcis.2001.8066.
- [12] B. Cabane, « Structure of some polymer-detergent aggregates in water », *J. Phys. Chem.*, vol. 81, n° 17, p. 1639-1645, août 1977, doi: 10.1021/j100532a008.
- [13] A. J. Müller, Y. Garcés, M. Torres, B. Scharifker, et A. E. Saez, « Interactions between high-molecular-weight poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate », *Progr Colloid Polym Sci*, n° 122, p. 73-81, 2003.
- [14] Z. Hou, Z. Li, et H. Wang, « Interaction between poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfonate as studied by surface tension, conductivity, viscosity, electron spin resonance and nuclear magnetic resonance », *Colloid & Polymer Science*, vol. 277, n° 11, p. 1011-1018, nov. 1999, doi: 10.1007/s003960050484.

- [15] M. N. Jones, « The interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethylene oxide », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 23, n° 1, p. 36-42, janv. 1967, doi: 10.1016/0021-9797(67)90082-3.
- [16] C. Rulison, « Surface tensiometry as a technique for the study of polymer/surfactant interactions in solution ».
- [17] S.-C. Wang, T.-C. Wei, W.-B. Chen, et H.-K. Tsao, « Effects of surfactant micelles on viscosity and conductivity of poly(ethylene glycol) solutions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, n° 10, p. 4980-4988, mars 2004, doi: 10.1063/1.1644798.
- [18] O. Anthony et R. Zana, « Effect of Temperature on the Interactions between Neutral Polymers and a Cationic and a Nonionic Surfactant in Aqueous Solutions », *Langmuir*, vol. 10, n° 11, p. 4048-4052, nov. 1994, doi: 10.1021/la00023a024.
- [19] N. J. Turro, B. H. Baretz, et P. L. Kuo, « Photoluminescence probes for the investigation of interactions between sodium dodecylsulfate and water-soluble polymers », *Macromolecules*, vol. 17, n° 7, p. 1321-1324, juill. 1984, doi: 10.1021/ma00137a005.
- [20] I. Varga, R. Mészáros, R. Makuška, P. M. Claesson, et T. Gilányi, « Effect of Graft Density on the Nonionic Bottle Brush Polymer/Surfactant Interaction », *Langmuir*, vol. 25, n° 19, p. 11383-11389, oct. 2009, doi: 10.1021/la901499x.
- [21] B. Cabane et R. Duplessix, « Neutron scattering study of water-soluble polymers adsorbed on surfactant micelles », *Colloids and Surfaces*, vol. 13, p. 19-33, janv. 1985, doi: 10.1016/0166-6622(85)80003-2.
- [22] B. Cabane et R. Duplessix, « Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water : a neutron scattering study », *J. Phys. France*, vol. 43, n° 10, p. 1529-1542, 1982, doi: 10.1051/jphys:0198200430100152900.
- [23] R. Mészáros, I. Varga, et T. Gilányi, « Effect of Polymer Molecular Weight on the Polymer/Surfactant Interaction », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 28, p. 13538-13544, juill. 2005, doi: 10.1021/jp051272x.
- [24] G. Wang et G. Olofsson, « Titration Calorimetric Study of the Interaction between Ionic Surfactants and Uncharged Polymers in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 46, p. 9276-9283, nov. 1998, doi: 10.1021/jp9823446.
- [25] B. Cabane et R. Duplessix, « Decoration of semidilute polymer solutions with surfactant micelles », *J. Phys. France*, vol. 48, n° 4, p. 651-662, 1987, doi: 10.1051/jphys:01987004804065100.
- [26] K. Chari, B. Antalek, M. Y. Lin, et S. K. Sinha, « The viscosity of polymer–surfactant mixtures in water », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, n° 7, p. 5294-5300, avr. 1994, doi: 10.1063/1.467194.
- [27] Y. J. Nikas et D. Blankschtein, « Complexation of Nonionic Polymers and Surfactants in Dilute Aqueous Solutions », *Langmuir*, vol. 10, n° 10, p. 3512-3528, oct. 1994, doi: 10.1021/la00022a026.
- [28] E. Ruckenstein, G. Huber, et H. Hoffmann, « Surfactant aggregation in the presence of polymers », *Langmuir*, vol. 3, n° 3, p. 382-387, mai 1987, doi: 10.1021/la00075a019.
- [29] Gunnar. Karlstroem, Anders. Carlsson, et Bjoern. Lindman, « Phase diagrams of nonionic polymer-water systems: experimental and theoretical studies of the effects of surfactants and other cosolutes », *J. Phys. Chem.*, vol. 94, n° 12, p. 5005-5015, juin 1990, doi: 10.1021/j100375a045.
- [30] K. Shirahama et N. Ide, « The interaction between sodium alkylsulfates and poly(ethylene oxide) in 0.1 M NaCl solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 54, n° 3, p. 450-452, mars 1976, doi: 10.1016/0021-9797(76)90326-X.

- [31] R. Nagarajan, « Thermodynamics of nonionic polymer—micelle association », *Colloids and Surfaces*, vol. 13, p. 1-17, janv. 1985, doi: 10.1016/0166-6622(85)80002-0.
- [32] K. Y. Mya, A. M. Jamieson, et A. Sirivat, « Effect of Temperature and Molecular Weight on Binding between Poly(ethylene oxide) and Cationic Surfactant in Aqueous Solutions », *Langmuir*, vol. 16, n° 15, p. 6131-6135, juill. 2000, doi: 10.1021/la991588u.
- [33] D. P. Norwood, E. Minatti, et W. F. Reed, « Surfactant/Polymer Assemblies. 1. Surfactant Binding Properties », *Macromolecules*, vol. 31, n° 9, p. 2957-2965, mai 1998, doi: 10.1021/ma971318n.
- [34] M. S. Bakshi, « Polymer-Induced incompatibility in the mixed micelle formation of cationic surfactants with bulky polar head groups », *J Surfact Deterg*, vol. 4, n° 3, p. 297-302, juill. 2001, doi: 10.1007/s11743-001-0183-3.
- [35] B. Cabane, K. Lindell, S. Engström, et B. Lindman, « Microphase Separation in Polymer + Surfactant Systems † », *Macromolecules*, vol. 29, n° 9, p. 3188-3197, janv. 1996, doi: 10.1021/ma951526k.
- [36] S. E. Burke, R. M. Palepu, S. K. Hait, et S. P. Moulik, « Physicochemical investigations on the interaction of cationic cellulose ether derivatives with cationic amphiphiles in an aqueous environment », in *Aqueous Polymer — Cosolute Systems*, vol. 122, D. F. Anghel, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, p. 47-55.
- [37] L.-T. Lee et B. Cabane, « Effects of Surfactants on Thermally Collapsed Poly(*N* - isopropylacrylamide) Macromolecules », *Macromolecules*, vol. 30, n° 21, p. 6559-6566, oct. 1997, doi: 10.1021/ma9704469.
- [38] H. Diamant et D. Andelman, « Onset of self-assembly in polymer-surfactant systems », *Europhys. Lett.*, vol. 48, n° 2, p. 170-176, oct. 1999, doi: 10.1209/epl/i1999-00462-x.
- [39] R. D. Groot, « Mesoscopic Simulation of Polymer–Surfactant Aggregation », *Langmuir*, vol. 16, n° 19, p. 7493-7502, sept. 2000, doi: 10.1021/la000010d.
- [40] R. Barreiro-Iglesias, C. Alvarez-Lorenzo, et A. Concheiro, « Incorporation of small quantities of surfactants as a way to improve the rheological and diffusional behavior of carbopol gels », *Journal of Controlled Release*, vol. 77, n° 1-2, p. 59-75, nov. 2001, doi: 10.1016/S0168-3659(01)00458-8.
- [41] M. Bradley et B. Vincent, « Interaction of Nonionic Surfactants with Copolymer Microgel Particles of NIPAM and Acrylic Acid », *Langmuir*, vol. 21, n° 19, p. 8630-8634, sept. 2005, doi: 10.1021/la0503597.
- [42] R. Barreiro-Iglesias, « Poly(acrylic acid) microgels (carbopol® 934)/surfactant interactions in aqueous media Part I: Nonionic surfactants », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 258, n° 1-2, p. 165-177, juin 2003, doi: 10.1016/S0378-5173(03)00181-9.
- [43] N. Khan et B. Brettmann, « Intermolecular Interactions in Polyelectrolyte and Surfactant Complexes in Solution », *Polymers*, vol. 11, n° 1, p. 51, déc. 2018, doi: 10.3390/polym11010051.
- [44] G. H. Fredrickson, « Surfactant-induced lyotropic behavior of flexible polymer solutions », *Macromolecules*, vol. 26, n° 11, p. 2825-2831, mai 1993, doi: 10.1021/ma00063a029.
- [45] N. Quennouz, S. M. Hashmi, H. S. Choi, J. W. Kim, et C. O. Osuji, « Rheology of cellulose nanofibrils in the presence of surfactants », *Soft Matter*, vol. 12, n° 1, p. 157-164, 2016, doi: 10.1039/C5SM01803J.

- [46] R. Takahashi, S. Matsumoto, S. Fujii, T. Narayanan, et K. Sakurai, « Monitoring the Discontinuous Dodecamer-Icosamer Transition of a Calix[4]arene-Derived Surfactant by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, n° 24, p. 6734-6738, juin 2017, doi: 10.1002/anie.201702260.
- [47] E. D. Goddard, « Polymer—surfactant interaction part II. Polymer and surfactant of opposite charge », *Colloids and Surfaces*, vol. 19, n° 2-3, p. 301-329, août 1986, doi: 10.1016/0166-6622(86)80341-9.
- [48] J.-F. Berret, « Evidence of overcharging in the complexation between oppositely charged polymers and surfactants », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, n° 16, p. 164703, oct. 2005, doi: 10.1063/1.2031167.
- [49] K. Thalberg et B. Lindman, « Interaction between hyaluronan and cationic surfactants », *J. Phys. Chem.*, vol. 93, n° 4, p. 1478-1483, févr. 1989, doi: 10.1021/j100341a058.
- [50] Kyrre. Thalberg, Bjoern. Lindman, et Gunnar. Karlstroem, « Phase diagram of a system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: tetradecyltrimethylammonium bromide-hyaluronan-water », *J. Phys. Chem.*, vol. 94, n° 10, p. 4289-4295, mai 1990, doi: 10.1021/j100373a075.
- [51] K. Thalberg, B. Lindman, et G. Karlstroem, « Phase behavior of systems of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: influence of surfactant chain length and polyelectrolyte molecular weight », *J. Phys. Chem.*, vol. 95, n° 8, p. 3370-3376, avr. 1991, doi: 10.1021/j100161a073.
- [52] M. S. Bakshi et S. Sachar, « Surfactant polymer interactions between strongly interacting cationic surfactants and anionic polyelectrolytes from conductivity and turbidity measurements », *Colloid Polym Sci*, vol. 282, n° 9, p. 993-999, juill. 2004, doi: 10.1007/s00396-003-1022-y.
- [53] C. Wang et K. C. Tam, « New Insights on the Interaction Mechanism within Oppositely Charged Polymer/Surfactant Systems », *Langmuir*, vol. 18, n° 17, p. 6484-6490, août 2002, doi: 10.1021/la025573z.
- [54] M. S. Bakshi et I. Kaur, « Surfactant-polymer aggregates of mixed cationic micelles and anionic polyelectrolytes: a surfactant head group contribution », in *Aqueous Polymer — Cosolute Systems*, vol. 122, D. F. Anghel, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, p. 37-46.
- [55] D. Ying. Chu et J. K. Thomas, « Effect of cationic surfactants on the conformation transition of poly(methacrylic acid) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, n° 20, p. 6270-6276, oct. 1986, doi: 10.1021/ja00280a026.
- [56] J. J. Kiefer, P. Somasundaran, et K. P. Ananthapadmanabhan, « Interaction of tetradecyltrimethylammonium bromide with poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid). Effect of charge density », *Langmuir*, vol. 9, n° 5, p. 1187-1192, mai 1993, doi: 10.1021/la00029a007.
- [57] V. A. De Oliveira, M. J. Tiera, et M. G. Neumann, « Interaction of Cationic Surfactants with Acrylic Acid–Ethyl Methacrylate Copolymers », *Langmuir*, vol. 12, n° 3, p. 607-612, janv. 1996, doi: 10.1021/la9407774.
- [58] C. Wang, K. C. Tam, R. D. Jenkins, et C. B. Tan, « Interactions between Methacrylic Acid/Ethyl Acrylate Copolymers and Dodecyltrimethylammonium Bromide », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 19, p. 4667-4675, mai 2003, doi: 10.1021/jp026184g.
- [59] E. D. Goddard et R. B. Hannan, « Cationic polymer/anionic surfactant interactions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, n° 1, p. 73-79, avr. 1976, doi: 10.1016/0021-9797(76)90010-2.

- [60] T. Chakraborty, I. Chakraborty, et S. Ghosh, « Sodium Carboxymethylcellulose–CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic Study of Polymer–Surfactant Interaction with Opposite Charges », *Langmuir*, vol. 22, n° 24, p. 9905-9913, nov. 2006, doi: 10.1021/la0621214.
- [61] S. Guillot, M. Delsanti, S. Désert, et D. Langevin, « Surfactant-Induced Collapse of Polymer Chains and Monodisperse Growth of Aggregates near the Precipitation Boundary in Carboxymethylcellulose–DTAB Aqueous Solutions », *Langmuir*, vol. 19, n° 2, p. 230-237, janv. 2003, doi: 10.1021/la0206561.
- [62] P. Hansson et M. Almgren, « Interaction of Alkyltrimethylammonium Surfactants with Polyacrylate and Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution: Phase Behavior and Surfactant Aggregation Numbers », *Langmuir*, vol. 10, n° 7, p. 2115-2124, juill. 1994, doi: 10.1021/la00019a017.
- [63] K. Hayakawa et J. C. T. Kwak, « Surfactant-polyelectrolyte interactions. 1. Binding of dodecyltrimethylammonium ions by sodium dextransulfate and sodium poly(styrenesulfonate) in aqueous solution in the presence of sodium chloride », *J. Phys. Chem.*, vol. 86, n° 19, p. 3866-3870, sept. 1982, doi: 10.1021/j100216a032.
- [64] J. P. Santerre, K. Hayakawa, et J. C. T. Kwak, « A study of the temperature dependence of the binding of a cationic surfactant to an anionic polyelectrolyte », *Colloids and Surfaces*, vol. 13, p. 35-45, janv. 1985, doi: 10.1016/0166-6622(85)80004-4.
- [65] G. Nizri, S. Lagerge, A. Kamyshny, D. T. Major, et S. Magdassi, « Polymer–surfactant interactions: Binding mechanism of sodium dodecyl sulfate to poly(diallyldimethylammonium chloride) », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 320, n° 1, p. 74-81, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.01.016.
- [66] Y. Lapitsky, M. Parikh, et E. W. Kaler, « Calorimetric Determination of Surfactant/Polyelectrolyte Binding Isotherms [†] », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 29, p. 8379-8387, juill. 2007, doi: 10.1021/jp0678958.
- [67] T. Shimizu, « Changes of pH and counterion activity during the binding process of cationic surfactants to carboxylic polyions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 84, n° 2-3, p. 239-248, mai 1994, doi: 10.1016/0927-7757(93)02697-D.
- [68] D. Li, M. S. Kelkar, et N. J. Wagner, « Phase Behavior and Molecular Thermodynamics of Coacervation in Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Systems: A Cationic Polymer JR 400 and Anionic Surfactant SDS Mixture », *Langmuir*, vol. 28, n° 28, p. 10348-10362, juill. 2012, doi: 10.1021/la301475s.
- [69] K. Hayakawa et J. C. T. Kwak, « Study of surfactant-polyelectrolyte interactions. 2. Effect of multivalent counterions on the binding of dodecyltrimethylammonium ions by sodium dextran sulfate and sodium poly(styrene sulfonate) in aqueous solution », *J. Phys. Chem.*, vol. 87, n° 3, p. 506-509, févr. 1983, doi: 10.1021/j100226a026.
- [70] A. Malovikova, K. Hayakawa, et J. C. T. Kwak, « Surfactant-polyelectrolyte interactions. 4. Surfactant chain length dependence of the binding of alkylpyridinium cations to dextran sulfate », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 10, p. 1930-1933, mai 1984, doi: 10.1021/j150654a002.
- [71] K. Hayakawa, J. P. Santerre, et J. C. T. Kwak, « Study of surfactant-polyelectrolyte interactions. Binding of dodecyl- and tetradecyltrimethylammonium bromide by some carboxylic polyelectrolytes », *Macromolecules*, vol. 16, n° 10, p. 1642-1645, oct. 1983, doi: 10.1021/ma00244a017.

- [72] S. dos Santos, C. Gustavsson, C. Gudmundsson, P. Linse, et L. Piculell, « When Do Water-Insoluble Polyion–Surfactant Ion Complex Salts “Redissolve” by Added Excess Surfactant? », *Langmuir*, vol. 27, n° 2, p. 592-603, janv. 2011, doi: 10.1021/la104256g.
- [73] O. Anthony et R. Zana, « Interactions between Water-Soluble Polymers and Surfactants: Effect of the Polymer Hydrophobicity. 1. Hydrophilic Polyelectrolytes », *Langmuir*, vol. 12, n° 8, p. 1967-1975, janv. 1996, doi: 10.1021/la950817j.
- [74] T. Wallin et P. Linse, « Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 1. Effects of Chain Flexibility », *Langmuir*, vol. 12, n° 2, p. 305-314, janv. 1996, doi: 10.1021/la950362y.
- [75] T. Wallin et P. Linse, « Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 2. Effects of Linear Charge Density », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 45, p. 17873-17880, janv. 1996, doi: 10.1021/jp961041d.
- [76] N. Jain *et al.*, « Critical Aggregation Concentration in Mixed Solutions of Anionic Polyelectrolytes and Cationic Surfactants », *Langmuir*, vol. 20, n° 20, p. 8496-8503, sept. 2004, doi: 10.1021/la0489918.
- [77] V. D. Lam et L. M. Walker, « A pH-Induced Transition of Surfactant–Polyelectrolyte Aggregates from Cylindrical to String-of-Pearls Structure », *Langmuir*, vol. 26, n° 13, p. 10489-10496, juill. 2010, doi: 10.1021/la100130v.
- [78] H. Wang, Y. Wang, H. Yan, J. Zhang, et R. K. Thomas, « Binding of Sodium Dodecyl Sulfate with Linear and Branched Polyethyleneimines in Aqueous Solution at Different pH Values », *Langmuir*, vol. 22, n° 4, p. 1526-1533, févr. 2006, doi: 10.1021/la051988j.
- [79] H. Wang, Y. Fan, et Y. Wang, « Thermodynamic Association Behaviors of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) with Poly(4-vinylpyridine N-oxide) (PVPNO) at Different pH Values and Ionic Strengths », *J. Surfact Deterg*, vol. 20, n° 3, p. 647-657, mai 2017, doi: 10.1007/s11743-017-1939-7.
- [80] Y. Cui *et al.*, « Not All Anionic Polyelectrolytes Complex with DTAB[†] », *Langmuir*, vol. 25, n° 24, p. 13712-13717, déc. 2009, doi: 10.1021/la900563y.
- [81] E. Kizilay, S. Maccarrone, E. Foun, A. D. Dinsmore, et P. L. Dubin, « Cluster Formation in Polyelectrolyte–Micelle Complex Coacervation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, n° 22, p. 7256-7263, juin 2011, doi: 10.1021/jp109788r.
- [82] J. C. Brackman et Jan. B. F. N. Engberts, « The effect of surfactant headgroup charge on polymer–micelle interaction », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 132, n° 1, p. 250-255, oct. 1989, doi: 10.1016/0021-9797(89)90234-8.
- [83] T. Wallin et P. Linse, « Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 3. Effects of Surfactant Tail Length », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 28, p. 5506-5513, juill. 1997, doi: 10.1021/jp970224c.
- [84] A. J. Konop et R. H. Colby, « Role of Condensed Counterions in the Thermodynamics of Surfactant Micelle Formation with and without Oppositely Charged Polyelectrolytes », *Langmuir*, vol. 15, n° 1, p. 58-65, janv. 1999, doi: 10.1021/la980782y.
- [85] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, et D. Whittlestone, « The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory », *Journal of Rheology*, vol. 37, n° 4, p. 695-726, juill. 1993, doi: 10.1122/1.550391.
- [86] J. Liu, N. Takisawa, et K. Shirahama, « Binding of Binary Surfactants to Sodium Poly(L-glutamate) as Studied by Potentiometric Titration and Circular Dichroism », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 35, p. 6696-6701, août 1998, doi: 10.1021/jp9813847.

- [87] D. F. Anghel, S. Saito, A. Iovescu, A. Băran, G. Stîngă, et C. Neamtu, « Counterion effect of cationic surfactants on the interaction with poly(acrylic acid) », in *Aqueous Polymer — Cosolute Systems*, vol. 122, D. F. Anghel, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, p. 16-26.
- [88] D. F. Anghel, S. Saito, A. Iovescu, A. Băran, et G. Stîngă, « Counterion Effect of Cationic Surfactants Upon the Interaction with Poly(methacrylic acid) », *J Surfact Deterg*, vol. 14, n° 1, p. 91-101, janv. 2011, doi: 10.1007/s11743-010-1202-y.
- [89] H. Dautzenberg, « Polyelectrolyte Complex Formation in Highly Aggregating Systems. 1. Effect of Salt: Polyelectrolyte Complex Formation in the Presence of NaCl », *Macromolecules*, vol. 30, n° 25, p. 7810-7815, déc. 1997, doi: 10.1021/ma970803f.
- [90] X. Wang *et al.*, « Salt Effect on the Complex Formation between Polyelectrolyte and Oppositely Charged Surfactant in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 21, p. 10807-10812, juin 2005, doi: 10.1021/jp0450585.
- [91] A. Asnacios, D. Langevin, et J.-F. Argillier, « Complexation of Cationic Surfactant and Anionic Polymer at the Air–Water Interface », *Macromolecules*, vol. 29, n° 23, p. 7412-7417, janv. 1996, doi: 10.1021/ma960225n.
- [92] Z. Ou et M. Muthukumar, « Entropy and enthalpy of polyelectrolyte complexation: Langevin dynamics simulations », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, n° 15, p. 154902, avr. 2006, doi: 10.1063/1.2178803.
- [93] H. Tan, K. C. Tam, et R. D. Jenkins, « Relaxation Spectra and Viscoelastic Behavior of a Model Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion (HASE) Polymer in Salt/SDS Solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 231, n° 1, p. 52-58, nov. 2000, doi: 10.1006/jcis.2000.7098.
- [94] W. P. Seng, K. C. Tam, et R. D. Jenkins, « Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 154, n° 3, p. 365-382, août 1999, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00885-1.
- [95] Y. D. Gordievskaya, A. M. Rumyantsev, et E. Yu. Kramarenko, « Polymer gels with associating side chains and their interaction with surfactants », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, n° 18, p. 184902, mai 2016, doi: 10.1063/1.4948730.
- [96] O. E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert, et A. R. Khokhlov, « Interaction of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) Hydrogels with Ionic Surfactants », *Macromolecules*, vol. 29, n° 8, p. 2822-2830, janv. 1996, doi: 10.1021/ma951006p.
- [97] S. Talwar, L. F. Scanu, et S. A. Khan, « Hydrophobic interactions in associative polymer/nonionic surfactant systems: Effects of surfactant architecture and system parameters », *Journal of Rheology*, vol. 50, n° 6, p. 831-847, nov. 2006, doi: 10.1122/1.2355530.
- [98] H. Siu et J. Duhamel, « Associations between a Pyrene-Labeled Hydrophobically Modified Alkali Swellable Emulsion Copolymer and Sodium Dodecyl Sulfate Probed by Fluorescence, Surface Tension, and Viscometry », *Macromolecules*, vol. 39, n° 3, p. 1144-1155, févr. 2006, doi: 10.1021/ma0519563.
- [99] S. Panmai, R. K. Prud'homme, et D. G. Peiffer, « Rheology of hydrophobically modified polymers with spherical and rod-like surfactant micelles », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 147, n° 1-2, p. 3-15, janv. 1999, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00741-9.
- [100] S. Talwar, L. Scanu, S. R. Raghavan, et S. A. Khan, « Influence of Binary Surfactant Mixtures on the Rheology of Associative Polymer Solutions », *Langmuir*, vol. 24, n° 15, p. 7797-7802, août 2008, doi: 10.1021/la801030n.

- [101] I. Iliopoulos, T. K. Wang, et R. Audebert, « Viscometric evidence of interactions between hydrophobically modified poly(sodium acrylate) and sodium dodecyl sulfate », *Langmuir*, vol. 7, n° 4, p. 617-619, avr. 1991, doi: 10.1021/la00052a003.
- [102] B. Magny, I. Iliopoulos, R. Audebert, L. Piculell, et B. Lindman, « Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants », in *Trends in Colloid and Interface Science VI*, vol. 89, C. Helm, M. Lösche, et H. Möhwald, Éd. Darmstadt: Steinkopff, 1992, p. 118-121.
- [103] M. Mattiello, « Structure and dynamics of dense suspensions of soft colloids with tunable short-range attraction », PSL Research University, ESPCI Paris, 2018.
- [104] F. E. Antunes *et al.*, « Ionization by pH and Anionic Surfactant Binding Gives the Same Thickening Effects of Crosslinked Polyacrylic Acid Derivatives », *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 33, n° 9, p. 1368-1372, sept. 2012, doi: 10.1080/01932691.2011.605339.
- [105] L. Alves, B. Lindman, B. Klotz, A. Böttcher, H.-M. Haake, et F. E. Antunes, « On the rheology of mixed systems of hydrophobically modified polyacrylate microgels and surfactants: Role of the surfactant architecture », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 513, p. 489-496, mars 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.11.047.
- [106] L. Alves, B. Lindman, B. Klotz, A. Böttcher, H.-M. Haake, et F. E. Antunes, « Rheology of polyacrylate systems depends strongly on architecture », *Colloid Polym Sci*, vol. 293, n° 11, p. 3285-3293, nov. 2015, doi: 10.1007/s00396-015-3715-4.
- [107] P. Knöös, M. Wahlgren, D. Topgaard, S. Ulvenlund, et L. Piculell, « Effects of Added Surfactant on Swelling and Molecular Transport in Drug-Loaded Tablets Based on Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) », *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, n° 32, p. 9757-9767, août 2014, doi: 10.1021/jp501288u.
- [108] C. Locatelli-Champagne, J.-M. Suau, O. Guerret, C. Pellet, et M. Cloitre, « Versatile Encapsulation Technology Based on Tailored pH-Responsive Amphiphilic Polymers: Emulsion Gels and Capsules », *Langmuir*, vol. 33, n° 49, p. 14020-14028, déc. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02689.
- [109] L. Bromberg, M. Temchenko, et R. H. Colby, « Interactions among Hydrophobically Modified Polyelectrolytes and Surfactants of the Same Charge », *Langmuir*, vol. 16, n° 6, p. 2609-2614, mars 2000, doi: 10.1021/la991243b.
- [110] W. P. Seng, K. C. Tam, R. D. Jenkins, et D. R. Bassett, « Model Alkali-Soluble Associative (HASE) Polymers and Ionic Surfactant Interactions Examined by Isothermal Titration Calorimetry », *Langmuir*, vol. 16, n° 5, p. 2151-2156, mars 2000, doi: 10.1021/la9909704.
- [111] K. Shirahama, K. Tsujii, et T. Takagi, « Free-boundary Electrophoresis of Sodium Dodecyl Sulfate-Protein Polypeptide Complexes with Special Reference to SDS-Polyacrylamide Gel Electrophoresis », *The Journal of Biochemistry*, vol. 75, n° 2, p. 309-319, févr. 1974, doi: 10.1093/oxfordjournals.jbchem.a130398.
- [112] I. Lynch, J. Sjöström, et L. Piculell, « Hydrophobicity and Counterion Effects on the Binding of Ionic Surfactants to Uncharged Polymeric Hydrogels », *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, p. 4252-7, mars 2005, doi: 10.1021/jp045280+.
- [113] Y. Murase, K. Tsujii, et T. Tanaka, « Aggregation Behavior of Surfactants in Polymer Gel Networks », *Langmuir*, vol. 16, n° 16, p. 6385-6390, août 2000, doi: 10.1021/la991480e.
- [114] E. Kokufuta, Y. Q. Zhang, T. Tanaka, et A. Mamada, « Effects of surfactants on the phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) gel », *Macromolecules*, vol. 26, n° 5, p. 1053-1059, sept. 1993, doi: 10.1021/ma00057a027.

- [115] H. Suzuki et E. Kokufuta, « Inhomogeneous binding of ionic surfactants to bulk gels and microgels consisting of poly(N-isopropylacrylamide) », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 147, n° 1-2, p. 233-240, janv. 1999, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00739-0.
- [116] E. Kokufuta, H. Suzuki, et D. Sakamoto, « On the Local Binding of Ionic Surfactants to Poly(N -isopropylacrylamide) Gels », *Langmuir*, vol. 13, n° 10, p. 2627-2632, mai 1997, doi: 10.1021/la962050g.
- [117] J. Sjöström et L. Piculell, « Simple Gel Swelling Experiments Distinguish between Associating and Nonassociating Polymer–Surfactant Pairs », *Langmuir*, vol. 17, n° 13, p. 3836-3843, juin 2001, doi: 10.1021/la0016726.
- [118] W. Wang et S. A. Sande, « A dynamic light scattering study of hydrogels with the addition of surfactant: a discussion of mesh size and correlation length », *Polym J*, vol. 47, n° 4, p. 302-310, avr. 2015, doi: 10.1038/pj.2014.114.
- [119] K. Chari *et al.*, « Surfactant-Activated Microgels: A New Pathway to Rheology Modification », *Langmuir*, vol. 29, n° 50, p. 15521-15528, déc. 2013, doi: 10.1021/la403723x.
- [120] D. Li *et al.*, « Rheology and structure of surface crosslinked surfactant-activated microgels », *Soft Matter*, vol. 12, n° 34, p. 7150-7158, 2016, doi: 10.1039/C6SM00962J.
- [121] Y. Gao, S. C. F. Au-Yeung, et C. Wu, « Interaction between surfactant and poly(N-vinylcaprolactam) microgels », p. 3674-3677, 1999.
- [122] P. Hidi, D. H. Napper, et D. F. Sangster, « Reversible Swelling of Poly(vinyl acetate) Latex Particles in Sodium Dodecyl Sulfate Solution », *Macromolecules*, vol. 28, n° 18, p. 6042-6054, août 1995, doi: 10.1021/ma00122a009.
- [123] V. Nerapusri, J. L. Keddie, B. Vincent, et I. A. Bushnak, « Absorption of Cetylpyridinium Chloride into Poly(N -isopropylacrylamide)-Based Microgel Particles, in Dispersion and as Surface-Deposited Monolayers », *Langmuir*, vol. 23, n° 19, p. 9572-9577, sept. 2007, doi: 10.1021/la700877n.
- [124] G. Wang, R. Pelton, et J. Zhang, « Sodium dodecyl sulfate binding to poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex studied by isothermal titration calorimetry », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 153, n° 1-3, p. 335-340, août 1999, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00455-5.
- [125] N. C. Woodward, B. Z. Chowdhry, S. A. Leharne, et M. J. Snowden, « The interaction of sodium dodecyl sulphate with colloidal microgel particles », *European Polymer Journal*, vol. 36, n° 7, p. 1355-1364, juill. 2000, doi: 10.1016/S0014-3057(99)00207-4.
- [126] Ç. Sayil et O. Okay, « Swelling-shrinking hysteresis of poly(N-isopropylacrylamide) gels in sodium dodecylbenzenesulfonate solutions », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, n° 6, p. 1228-1232, févr. 2002, doi: 10.1002/app.2289.
- [127] C. H. Lee et Y. C. Bae, « Effect of surfactants on the swelling behaviors of thermosensitive hydrogels: applicability of the generalized Langmuir isotherm », *RSC Advances*, vol. 6, n° 105, p. 103811-103821, 2016, doi: 10.1039/C6RA19696A.
- [128] A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko, E. E. Makhaeva, et S. G. Starodubtzev, « Collapse of polyelectrolyte networks induced by their interaction with an oppositely charged surfactant. Theory », *Die Makromolekulare Chemie, Theory and Simulations*, vol. 1, n° 3, p. 105-118, mai 1992, doi: 10.1002/mats.1992.040010301.
- [129] A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko, E. E. Makhaeva, et S. G. Starodubtsev, « Collapse of polyelectrolyte networks induced by their interaction with oppositely

- charged surfactants », *Macromolecules*, vol. 25, n° 18, p. 4779-4783, août 1992, doi: 10.1021/ma00044a045.
- [130] A. V. Mironov, S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov, A. T. Dembo, et A. N. Yakunin, « Ordered Nonstoichiometric Polymer Gel–Surfactant Complexes in Aqueous Medium with High Ionic Strength », *Macromolecules*, vol. 31, n° 22, p. 7698-7705, nov. 1998, doi: 10.1021/ma971816w.
- [131] R. Barreiro-Iglesias, « Poly(acrylic acid) microgels (carbopol® 934)/surfactant interactions in aqueous media Part II: Ionic surfactants », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 258, n° 1-2, p. 179-191, juin 2003, doi: 10.1016/S0378-5173(03)00182-0.
- [132] P. Nilsson, J. Unga, et P. Hansson, « Effect of Salt and Surfactant Concentration on the Structure of Polyacrylate Gel/Surfactant Complexes », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 37, p. 10959-10964, sept. 2007, doi: 10.1021/jp074112p.
- [133] M. Bradley, D. Liu, J. L. Keddie, B. Vincent, et G. Burnett, « The Uptake and Release of Cationic Surfactant from polyampholyte Microgel Particles in Dispersion and as an Adsorbed Monolayer », *Langmuir*, vol. 25, n° 17, p. 9677-9683, sept. 2009, doi: 10.1021/la900917v.
- [134] O. E. Philippova, L. A. Chtcheglova, N. S. Karybiants, et A. R. Khokhlov, « Two mechanisms of gel/surfactant binding », *Polymer Gels and Networks*, vol. 6, n° 5, p. 409-421, oct. 1998, doi: 10.1016/S0966-7822(98)00030-6.
- [135] K. Fan, M. Bradley, B. Vincent, et C. F. J. Faul, « Effect of Chain Length on the Interaction between Modified Organic Salts Containing Hydrocarbon Chains and Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) Microgel Particles », *Langmuir*, vol. 27, n° 8, p. 4362-4370, avr. 2011, doi: 10.1021/la104411j.
- [136] H. Chen, M. Kelley, C. Guo, J. L. Yarger, et L. L. Dai, « Adsorption and release of surfactant into and from multifunctional zwitterionic poly(NIPAm-co-DMAPMA-co-AAc) microgel particles », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 449, p. 332-340, juill. 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.01.064.
- [137] M. H. Smith et L. A. Lyon, « Tunable Encapsulation of Proteins within Charged Microgels », *Macromolecules*, vol. 44, n° 20, p. 8154-8160, oct. 2011, doi: 10.1021/ma201365p.
- [138] I. Lynch, J. Sjöström, et L. Piculell, « Reswelling of Polyelectrolyte Hydrogels by Oppositely Charged Surfactants », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 9, p. 4258-4262, mars 2005, doi: 10.1021/jp045279a.
- [139] K. Fan, M. Bradley, et B. Vincent, « The interaction between multi-charged organic salts and poly(vinylpyridine) microgel particles », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 344, n° 1, p. 112-116, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2009.12.029.
- [140] M. Bradley, B. Vincent, et G. Burnett, « Uptake and Release of Anionic Surfactant into and from Cationic Core–Shell Microgel Particles », *Langmuir*, vol. 23, n° 18, p. 9237-9241, août 2007, doi: 10.1021/la701571w.
- [141] M. Bradley et B. Vincent, « Poly(vinylpyridine) Core/Poly(*N*-isopropylacrylamide) Shell Microgel Particles: Their Characterization and the Uptake and Release of an Anionic Surfactant », *Langmuir*, vol. 24, n° 6, p. 2421-2425, mars 2008, doi: 10.1021/la703327v.
- [142] Y. Osada, H. Okuzaki, et H. Hori, « A polymer gel with electrically driven motility », *Nature*, vol. 355, n° 6357, p. 242-244, janv. 1992, doi: 10.1038/355242a0.

- [143] H. Okuzaki et Y. Osada, « Effects of hydrophobic interaction on the cooperative binding of a surfactant to a polymer network », *Macromolecules*, vol. 27, n° 2, p. 502-506, mars 1994, doi: 10.1021/ma00080a025.
- [144] H. Okuzaki et Y. Osada, « Ordered-Aggregate Formation by Surfactant-Charged Gel Interaction », *Macromolecules*, vol. 28, n° 1, p. 380-382, janv. 1995, doi: 10.1021/ma00105a054.
- [145] P. Hansson, « Self-Assembly of Ionic Surfactant in Cross-Linked Polyelectrolyte Gel of Opposite Charge. A Physical Model for Highly Charged Systems », *Langmuir*, vol. 14, n° 9, p. 2269-2277, avr. 1998, doi: 10.1021/la971165x.
- [146] S. Zhou et B. Chu, « Assembled Materials: Polyelectrolyte–Surfactant Complexes », *Advanced Materials*, vol. 12, n° 8, p. 545-556, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<545::AID-ADMA545>3.0.CO;2-7.
- [147] S. Zhou et B. Chu, « Assembled Materials: Polyelectrolyte–Surfactant Complexes », *Advanced Materials*, vol. 12, n° 8, p. 545-556, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<545::AID-ADMA545>3.0.CO;2-7.
- [148] A. M. Rumyantsev, S. Santer, et E. Yu. Kramarenko, « Theory of Collapse and Overcharging of a Polyelectrolyte Microgel Induced by an Oppositely Charged Surfactant », *Macromolecules*, vol. 47, n° 15, p. 5388-5399, août 2014, doi: 10.1021/ma500637d.
- [149] K. C. Tam, S. Ragaram, et R. H. Pelton, « Interaction of Surfactants with Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Latexes », *Langmuir*, vol. 10, n° 2, p. 418-422, févr. 1994, doi: 10.1021/la00014a015.
- [150] D. Li et N. J. Wagner, « Universal Binding Behavior for Ionic Alkyl Surfactants with Oppositely Charged Polyelectrolytes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 46, p. 17547-17555, nov. 2013, doi: 10.1021/ja408587u.
- [151] E. Kokufuta, H. Suzuki, R. Yoshida, K. Yamada, M. Hirata, et F. Kaneko, « Role of Hydrogen Bonding and Hydrophobic Interaction in the Volume Collapse of a Poly(ethylenimine) Gel », *Langmuir*, vol. 14, n° 4, p. 788-795, févr. 1998, doi: 10.1021/la9709103.
- [152] M. Richter, Y. Zakrevskyy, M. Eisele, N. Lomadze, S. Santer, et R. v. Klitzing, « Effect of pH, co-monomer content, and surfactant structure on the swelling behavior of microgel-azobenzene-containing surfactant complex », *Polymer*, vol. 55, n° 25, p. 6513-6518, déc. 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.10.027.
- [153] Y. Zakrevskyy, M. Richter, S. Zakrevska, N. Lomadze, R. von Klitzing, et S. Santer, « Light-Controlled Reversible Manipulation of Microgel Particle Size Using Azobenzene-Containing Surfactant », *Advanced Functional Materials*, vol. 22, n° 23, p. 5000-5009, déc. 2012, doi: 10.1002/adfm.201200617.
- [154] S. Schimka *et al.*, « Photosensitive microgels containing azobenzene surfactants of different charges », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, n° 1, p. 108-117, 2017, doi: 10.1039/C6CP04555C.
- [155] S. Schimka *et al.*, « Communication: Light driven remote control of microgels' size in the presence of photosensitive surfactant: Complete phase diagram », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, n° 3, p. 031101, juill. 2017, doi: 10.1063/1.4986143.
- [156] M. Bradley, B. Vincent, N. Warren, J. Eastoe, et A. Vesperinas, « Photoresponsive Surfactants in Microgel Dispersions », *Langmuir*, vol. 22, n° 1, p. 101-105, janv. 2006, doi: 10.1021/la0523053.
- [157] K. Fan, M. Bradley, et B. Vincent, « Photo-responsive properties of poly(NIPAM-co-AAc) microgel particles with absorbed, hydrophobically modified organic salts »,

- Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 368, n° 1, p. 287-291, févr. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2011.11.017.
- [158] J. J. Kim et K. Park, « Modulated insulin delivery from glucose-sensitive hydrogel dosage forms », *Journal of Controlled Release*, vol. 77, n° 1-2, p. 39-47, nov. 2001, doi: 10.1016/S0168-3659(01)00447-3.
- [159] A. F. Routh, A. Fernandez-Nieves, M. Bradley, et B. Vincent, « Effect of Added Free Polymer on the Swelling of Neutral Microgel Particles: A Thermodynamic Approach », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 25, p. 12721-12727, juin 2006, doi: 10.1021/jp0558831.
- [160] M. Schneider *et al.*, « Morphology of Blends with Cross-Linked PMMA Microgels and Linear PMMA Chains », *Macromolecules*, vol. 46, n° 22, p. 9091-9103, nov. 2013, doi: 10.1021/ma401889k.
- [161] M. Bradley, N. Bruno, et B. Vincent, « Distribution of CdSe Quantum Dots within Swollen Polystyrene Microgel Particles Using Confocal Microscopy », *Langmuir*, vol. 21, n° 7, p. 2750-2753, mars 2005, doi: 10.1021/la047322r.
- [162] P. Bradna, P. Stern, O. Quadrat, et J. Snuparek, « Thickening effect of dispersions of ethyl acrylate-methacrylic acid copolymer prepared by different polymerization routes », *Colloid Polym Sci*, vol. 273, n° 4, p. 324-330, avr. 1995, doi: 10.1007/BF00652345.
- [163] D. J. Arriola, S. S. Cutié, D. E. Henton, C. Powell, et P. B. Smith, « Crosslinker reactivity and the structure of superabsorbent gels », *J. Appl. Polym.*, n° 63, p. 439-541, 1998.
- [164] R. Acciaro, T. Gilányi, et I. Varga, « Preparation of Monodisperse Poly(*N* - isopropylacrylamide) Microgel Particles with Homogenous Cross-Link Density Distribution », *Langmuir*, vol. 27, n° 12, p. 7917-7925, juin 2011, doi: 10.1021/la2010387.
- [165] T. Still, K. Chen, A. M. Alsayed, K. B. Aptowicz, et A. G. Yodh, « Synthesis of micrometer-size poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel particles with homogeneous crosslinker density and diameter control », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 405, p. 96-102, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.05.042.
- [166] G. M. Conley, C. Zhang, P. Aebischer, J. L. Harden, et F. Scheffold, « Relationship between rheology and structure of interpenetrating, deforming and compressing microgels », *Nat Commun*, vol. 10, n° 1, p. 2436, déc. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10181-5.
- [167] M. Cloitre, R. Borrega, F. Monti, et L. Leibler, « Glassy Dynamics and Flow Properties of Soft Colloidal Pastes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, n° 6, p. 068303, févr. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.068303.
- [168] I. Borukhov, D. Andelman, R. Borrega, M. Cloitre, L. Leibler, et H. Orland, « Polyelectrolyte Titration: Theory and Experiment », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 47, p. 11027-11034, nov. 2000, doi: 10.1021/jp001892s.
- [169] C. Pellet et M. Cloitre, « The glass and jamming transitions of soft polyelectrolyte microgel suspensions », *Soft Matter*, vol. 12, n° 16, p. 3710-3720, 2016, doi: 10.1039/C5SM03001C.
- [170] R. Borrega, « Suspensions de microgels polyélectrolytes: propriétés physico-chimiques, rhéologie, écoulement », Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2000.
- [171] M. C. Taty, E. Laurichesse, A. Perro, V. Ravaine, et V. Schmitt, « Kinetics of spontaneous microgels adsorption and stabilization of emulsions produced using microfluidics », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 548, p. 1-11, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.04.020.

- [172] Sigma Aldrich, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sigmaaldrich.com/life-science/protein-sample-preparation/protein-concentration/large-volumes-samples/amicon-stirred-cells.html>.
- [173] P. Kékicheff, C. Grabielle-Madellmont, et M. Ollivon, « Phase diagram of sodium dodecyl sulfate-water system », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 131, n° 1, p. 112-132, août 1989, doi: 10.1016/0021-9797(89)90151-3.
- [174] M. Aoudia, B. Al-Haddabi, Z. Al-Harhi, et A. Al-Rubkhi, « Sodium Lauryl Ether Sulfate Micellization and Water Solubility Enhancement Towards Naphthalene and Pyrene: Effect of the Degree of Ethoxylation », *J Surfact Deterg*, vol. 13, n° 1, p. 103-111, janv. 2010, doi: 10.1007/s11743-009-1131-9.
- [175] G. E. Tiller, T. J. Mueller, M. E. Dockter, et W. G. Struve, « Hydrogenation of Triton X-100 eliminates its fluorescence and ultraviolet light absorption while preserving its detergent properties », *Analytical Biochemistry*, vol. 141, n° 1, p. 262-266, août 1984, doi: 10.1016/0003-2697(84)90455-X.
- [176] J. L. López-Fontán, M. J. Suárez, V. Mosquera, et F. Sarmiento, « Mixed micelles of n-alkyltrimethylammonium bromides: influence of alkyl chain length », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, n° 15, p. 3583-3587, 1999, doi: 10.1039/a903532j.
- [177] T. Mukhim, J. Dey, S. Das, et K. Ismail, « Aggregation and adsorption behavior of cetylpyridinium chloride in aqueous sodium salicylate and sodium benzoate solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 350, n° 2, p. 511-515, oct. 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.06.070.
- [178] E. S. Basheva *et al.*, « Properties of the micelles of sulfonated methyl esters determined from the stepwise thinning of foam films and by rheological measurements », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 538, p. 660-670, mars 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2018.12.034.
- [179] M. Stieger, J. S. Pedersen, P. Lindner, et W. Richtering, « Are Thermoresponsive Microgels Model Systems for Concentrated Colloidal Suspensions? A Rheology and Small-Angle Neutron Scattering Study », *Langmuir*, vol. 20, n° 17, p. 7283-7292, août 2004, doi: 10.1021/la049518x.
- [180] A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker, et G. H. Vineyard, « *Small-Angle Scattering of X-Rays* », *Physics Today*, vol. 9, n° 8, p. 38-39, août 1956, doi: 10.1063/1.3060069.
- [181] J. Roovers, L. L. Zhou, P. M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, et N. Hadjichristidis, « Regular star polymers with 64 and 128 arms. Models for polymeric micelles », *Macromolecules*, vol. 26, n° 16, p. 4324-4331, août 1993, doi: 10.1021/ma00068a039.
- [182] ALV/CGS-3, [En ligne]. Disponible sur: https://www.alvgmbh.de/Products/goniometers/ALV_CGS3/alv_cgs3.html. [Consulté le: 29-juill-2019].
- [183] S. W. Provencher, « A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations », *Computer Physics Communications*, vol. 27, n° 3, p. 213-227, sept. 1982, doi: 10.1016/0010-4655(82)90173-4.
- [184] M. Adrian, J. Dubochet, J. Lepault, et A. W. McDowell, « Cryo-electron microscopy of viruses », *Nature*, vol. 308, n° 5954, p. 32-36, mars 1984, doi: 10.1038/308032a0.
- [185] J. Dubochet *et al.*, « Cryo-electron microscopy of vitrified specimens », *Q. Rev. Biophys.*, vol. 21, n° 2, p. 129-228, mai 1988.
- [186] C. Picard *et al.*, « Organization of Microgels at the Air–Water Interface under Compression: Role of Electrostatics and Cross-Linking Density », *Langmuir*, vol. 33, n° 32, p. 7968-7981, août 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01538.

- [187] D. Truzzolillo, H. Sharaf, U. Jonas, B. Loppinet, et D. Vlassopoulos, « Tuning the Structure and Rheology of Polystyrene Particles at the Air–Water Interface by Varying the pH », *Langmuir*, vol. 32, n° 27, p. 6956-6966, juill. 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b01969.
- [188] A. Scotti *et al.*, « Exploring the colloid-to-polymer transition for ultra-low crosslinked microgels from three to two dimensions », *Nature Communications*, vol. 10, n° 1, p. 1418, mars 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09227-5.
- [189] C. Locatelli-Champagne et M. Cloitre, « Monitoring mesoglobules formation in PNIPAm solutions using Nile Red solvatochromism », *Colloid Polym Sci*, vol. 291, n° 12, p. 2911-2916, déc. 2013, doi: 10.1007/s00396-013-3035-5.
- [190] C. Locatelli-Champagne, « Encapsulation de molécules hydrophobes par des polyélectrolytes amphiphiles : relation structure-propriétés », Paris 6, 2011.
- [191] W. H. Herschel et R. Bulkley, « Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen », *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 39, n° 4, p. 291-300, août 1926, doi: 10.1007/BF01432034.
- [192] A. A. Gavrilov, W. Richtering, et I. I. Potemkin, « Polyelectrolyte Microgels at a Liquid–Liquid Interface: Swelling and Long-Range Ordering », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, n° 40, p. 8590-8598, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07725.
- [193] S. Lally, T. J. Freemont, F. Cellesi, et B. R. Saunders, « pH-responsive microgels containing hydrophilic crosslinking co-monomers: shell-exploding microgels through design », *Colloid and Polymer Science*, vol. 289, n° 5-6, p. 647-658, avr. 2011, doi: 10.1007/s00396-010-2366-8.
- [194] B. E. Rodriguez, M. S. Wolfe, et M. Fryd, « Nonuniform Swelling of Alkali Swellable Microgels », *Macromolecules*, vol. 27, n° 22, p. 6642-6647, oct. 1994, doi: 10.1021/ma00100a058.
- [195] B. Lu, M. D. Tarn, N. Pamme, et T. K. Georgiou, « Tailoring pH-responsive acrylic acid microgels with hydrophobic crosslinks for drug release », *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 3, n° 22, p. 4524-4529, 2015, doi: 10.1039/C5TB00222B.
- [196] R. Borrega, M. Cloitre, I. Betremieux, B. Ernst, et L. Leibler, « Concentration dependence of the low-shear viscosity of polyelectrolyte micro-networks: From hard spheres to soft microgels », *Europhys. Lett.*, vol. 47, n° 6, p. 729-735, sept. 1999, doi: 10.1209/epl/i1999-00451-1.
- [197] A. Fernández-Nieves, A. Fernández-Barbero, B. Vincent, et F. J. de las Nieves, « Osmotic de-swelling of ionic microgel particles », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 19, p. 10383-10388, nov. 2003, doi: 10.1063/1.1618734.
- [198] M. Destribats *et al.*, « Impact of pNIPAM Microgel Size on Its Ability To Stabilize Pickering Emulsions », *Langmuir*, vol. 30, n° 7, p. 1768-1777, févr. 2014, doi: 10.1021/la4044396.
- [199] V. I. Kuchuk, I. Yu. Shirokova, et E. V. Golikova, « Physicochemical properties of water-alcohol mixtures of a homological series of lower aliphatic alcohols », *Glass Phys Chem*, vol. 38, n° 5, p. 460-465, sept. 2012, doi: 10.1134/S1087659612050057.
- [200] M. Destribats, « Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux », Université Bordeaux I, 2010.
- [201] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [202] S. Dai, K. C. Tam, et R. D. Jenkins, « Microstructure of Dilute Hydrophobically Modified Alkali Soluble Emulsion in Aqueous Salt Solution », *Macromolecules*, vol. 33, n° 2, p. 404-411, janv. 2000, doi: 10.1021/ma990887n.
- [203] M. Cloitre et R. Besseling, Éd., *High solid dispersions*. Berlin: Springer, 2010.

- [204] T. Liu, F. Khabaz, R. T. Bonnecaze, et M. Cloitre, « On the universality of the flow properties of soft-particle glasses », *Soft Matter*, vol. 14, n° 34, p. 7064-7074, 2018, doi: 10.1039/C8SM01153B.
- [205] J. R. Seth, L. Mohan, C. Locatelli-Champagne, M. Cloitre, et R. T. Bonnecaze, « A micromechanical model to predict the flow of soft particle glasses », *Nature Materials*, vol. 10, p. 838, sept. 2011.
- [206] L. Bécu, S. Manneville, et A. Colin, « Yielding and Flow in Adhesive and Nonadhesive Concentrated Emulsions », *Physical Review Letters*, vol. 96, n° 13, avr. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.138302.
- [207] K. N. Nordstrom *et al.*, « Microfluidic Rheology of Soft Colloids above and below Jamming », *Physical Review Letters*, vol. 105, n° 17, oct. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.175701.
- [208] B. M. Erwin, M. Cloitre, M. Gauthier, et D. Vlassopoulos, « Dynamics and rheology of colloidal star polymers », *Soft Matter*, vol. 6, n° 12, p. 2825, 2010, doi: 10.1039/b926526k.
- [209] J. Paredes, M. A. J. Michels, et D. Bonn, « Rheology across the Zero-Temperature Jamming Transition », *Physical Review Letters*, vol. 111, n° 1, juill. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.015701.
- [210] A. Basu *et al.*, « Rheology of soft colloids across the onset of rigidity: scaling behavior, thermal, and non-thermal responses », *Soft Matter*, vol. 10, n° 17, p. 3027, 2014, doi: 10.1039/c3sm52454j.
- [211] E. Stiakakis, D. Vlassopoulos, C. N. Likos, J. Roovers, et G. Meier, « Polymer-Mediated Melting in Ultrasoft Colloidal Gels », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, n° 20, p. 208302, oct. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.89.208302.
- [212] K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, P. N. Pusey, et W. C. K. Poon, « Glasses in hard spheres with short-range attraction », *Phys. Rev. E*, vol. 69, n° 1, p. 011503, janv. 2004, doi: 10.1103/PhysRevE.69.011503.
- [213] Z. Mitrinova, S. Tcholakova, et N. Denkov, « Control of surfactant solution rheology using medium-chain cosurfactants », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 537, p. 173-184, janv. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.018.
- [214] Z. Mitrinova, S. Tcholakova, N. Denkov, et K. P. Ananthapadmanabhan, « Role of interactions between cationic polymers and surfactants for foam properties », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 489, p. 378-391, janv. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.10.034.
- [215] Z. Mitrinova, S. Tcholakova, K. Golemanov, N. Denkov, M. Vethamuthu, et K. P. Ananthapadmanabhan, « Surface and foam properties of SLES+CAPB+fatty acid mixtures: Effect of pH for C12–C16 acids », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 438, p. 186-198, déc. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.12.011.
- [216] E. Cazares-Cortes *et al.*, « Recent insights in magnetic hyperthermia: From the “hot-spot” effect for local delivery to combined magneto-photo-thermia using magneto-plasmonic hybrids », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 138, p. 233-246, janv. 2019, doi: 10.1016/j.addr.2018.10.016.
- [217] J. D. Stenger-Smith et J. A. Irvin, « Ionic liquids for energy storage applications », *Materials Matters*, vol. 4.4, p. 103, 2009.

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur une nouvelle gamme d'additifs rhéologiques à seuil d'écoulement, utilisés comme fluide suspensivant dans les produits d'hygiène personnelle. Ils sont composés de microgels (particules sphériques stimulables constituées d'un réseau polymère réticulé) en interaction avec des tensioactifs. L'objectif est de formuler des fluides à seuil d'écoulement (solide au repos, liquide lorsqu'une contrainte suffisante est appliquée) à pH respectueux de la peau. Nous établissons un lien entre la nature des interactions développées entre les microgels et les tensioactifs, le gonflement des microgels et les propriétés rhéologiques des suspensions. Un paramètre important est la nature chimique du réticulant qui conduit à différentes microstructures. Lorsque les fonctions acides carboxyliques du polymère sont faiblement chargées et que le tensioactif est anionique, les interactions développées sont de type hydrophobe et conduisent à un diagramme d'état très riche avec des domaines de fluide à seuil et l'observation d'une transition ré-entrante. L'addition d'un tensioactif cationique provoque une séparation de phase macroscopique. Les agrégats formés se redispersent en présence d'un excès de tensioactif.

MOTS CLÉS

Microgels, tensioactifs, suspensions colloïdales, fluide à seuil

ABSTRACT

The work focuses on a new range of rheological additives with yield stress, used as suspensivant fluids for personal care products. They are composed of microgels (spherical and deformable particles that consist of crosslinked polymer chains) in interaction with surfactants. The goal is to design yield stress fluids (solid at rest, liquid under a certain shear) at a pH respectful of the skin. We establish a link between the developed interactions between microgels and surfactants, the swelling of microgels and the rheological properties of the suspensions. A key parameter is the chemical nature of the crosslinker that leads to different microstructures. When mixing an anionic surfactant with microgels that are weakly charged by the carboxylic acid functions bared by polymer chains, hydrophobic interactions occur between the two components and a very rich state diagram arises with yield stress domains and the observation of a re-entrant transition. Adding a cationic surfactant to microgels provokes a macrophase separation. The formed aggregates are able to resolubilize in the presence of an excess of surfactants.

KEYWORDS

Microgels, surfactants, colloidal suspensions, yield stress fluids