

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**UNIVERSITE DE BLIDA-1**

**Faculté de technologies**

Département de génie des procédés

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité: Génie chimique

Soutenue le 16/03/2015 par

**Mohamed FETTAKA**

**PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE SYSTEMES  
THERMO-STIMULANTS A BASE DE DERIVES CELLULOSIQUES**

Devant le jury composé de :

S. Moulay	Professeur , U. de Blida	Président
M. Mouzali	Professeur , U.S.T.H.B.	Examineur
F. Metref	Professeur , U.S.T.H.B.	Examineur
B. Bouzid	Professeur , U. de Blida	Examineur
R.Issaadi	Professeur , U. de Blida	Directeur de thèse
L.Picton	Professeur , U. de Rouen	Co-directeur de thèse



## Résumé en arabe

تتمتع مشتقات السليلوز الحلولة في الماء بقابلية الاستجابة للحرارة نظرا لخاصية الشراكة التي تتميز بها تركيباتها المشطية. إن الهدف الأول في هذه الدراسة هو تقديم إضافة لمفهوم الشراكة الجزيئية تحت تأثير الحرارة لمركبات ميثيل السليلوز (MC) هيدروكسيبروبيل السليلوز (HPC) و هيدروكسيمثيل بروبيل السليلوز (HPMC) في وسط شاردي رابط مع كلوريد الصوديوم. أما الهدف الثاني فيتمثل في استكشاف ميزات الشراكة الحرارية للخلائط (HPC/MC) و مقارنتها مع البلمرات المشاركة (HPMC) من جهة و البلمرات المثلية (MC) و (HPC) من جهة أخرى. الخصائص الذاتية لكل هذه البلمرات تم تحديدها باستخدام تقنيات الإستشراب الإستبعادي (SEC/MALLS) و الطيفي بالرنين المغناطيسي (RMN) كما تم وصف خصائصها للإدمصاص السطحي و للتشابك الجزيئي في حالة الانحلال.

تم دراسة خصائص قابلية الإستجابة للحرارة لهذه المركبات في المجالين المميع و المركز. أما في المجال المميع فقد تأكد إمكانية الشراكة بين الجزيئات التي تؤدي بدورها إلى تشكل مجالات كارهة للماء مع إرتفاع محسوس لقابلية التثخين في حدود التركيز الحرج للتلامس (C\*). عبر تحليلات مسعرية (DSC) و الإستشعاع بالفلورة تمكن من إظهار مستويات تنظيمية لهيدروكسيبروبيل السليلوز (HPC) بكيفية لم تذكر من قبل. أما في المجال المركز فالشركات البينجزيئية تصبح أكثر تأثيرا عقب تجفيف السلاسل البلمرية في الماء.

إن الخلائط بإمكانها تطوير هذا النوع من الشراكات الباعثة أو الماصة للحرارة حسب تركيباتها الكتلية بحيث يمكن لل (HPC) أن يساهم في إكمال الخصائص الهلامية لهذه الأنظمة.

**كلمات مفاتيح:** إثير السليلوز؛ قابلية الاستجابة للحرارة؛ مجال كاره للماء؛ هلام فيزيائي.

## Résumé en français

Les éthers de cellulose sont des polymères hydrosolubles à caractère associatif tout en étant thermosensibles. Le premier objectif de cette thèse est d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de thermoassociation des : méthylcellulose (MC), hydroxypropylcellulose (HPC) et hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), en présence d'un sel lyotrope tel que le chlorure de sodium. Le second objectif est de prospecter les performances de thermoassociation de mélanges d'éthers cellulosiques HPC/MC en les comparant aux précurseurs (HPC et MC) d'une part et à HPMC d'autre part. Les propriétés intrinsèques liées aux structures moléculaires de ces dérivés sont définies essentiellement par spectroscopie RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et une méthode chromatographique séparative avancée qui est la (SEC/MALLS/DLS). Les propriétés d'adsorption à la surface (air/eau) et d'enchevêtrement en solution sont décrites.

Leurs propriétés thermosensibles ont été mises en évidence dans les deux régimes : dilué et concentré. En milieu dilué, leur pouvoir associatif conduit à la formation de domaines hydrophobes avec une augmentation sensible de leurs propriétés épaississantes aux abords de la concentration critique de recouvrement ( $C^*$ ). A l'aide des analyses par calorimétrie et spectroscopie de fluorescence, on a pu mettre en évidence des niveaux d'organisation de HPMC non encore décrits dans la littérature. En milieu concentré, Les associations intermoléculaires deviennent plus intenses, suite à la déshydratation des macromolécules et la multiplication des points de friction entre les macromolécules. Pour leur part, les mélanges HPC/MC peuvent favoriser, selon la composition du mélange, l'établissement d'associations à caractère endo- ou exothermiques. Malgré le caractère ségrégatif de HPC choisi pour cette étude, celui-ci arrive à participer dans l'amélioration des propriétés gélifiantes de ces systèmes.

**Mots clés:** Ethers de cellulose ; thermosensible ; domaine hydrophobe ; gel physique.

## Résumé en anglais

Industrial cellulose ethers are water soluble polymers with thermoassociative character. This work summarizes studies that all concern methylcellulose (MC), hydroxypropylcellulose (HPC) and hydroxymethylpropylcellulose (HMPC). Thermoassociative performances of HPC/MC mixtures are compared with those of their corresponding precursors (HPC and MC).

Intrinsic properties of these derivatives related to their microstructures were investigated mainly by NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) and flow field fractionation coupled with multi-angle laser light scattering (SEC/MALLS). Their superficial adsorption at (air/water) surface is also described.

Above a critical concentration, the thermal behavior has been investigated by pyrene fluorescence spectroscopy and microcalorimetry measurements. (MHPC) exhibits two distinct thermal transitions, suggesting a double association step. More concentrated solutions could be considered as three dimensional entanglement, enhanced by hydrophobic and fluctuating junction zones. More hydrophobic associations are induced by fluctuating clusters reinforced by lyotropic salt (NaCl). As far as the temperature increased, associations seem to be improved according to their endothermic character.

The different preferences for aggregation in HPC/MC mixtures and corresponding homopolymers below critical concentrations are explained by HP hydrophobic association which contribute in the mechanism of methylcellulose gelification.

**Key words:** Cellulose ethers ; thermosensitive ; hydrophobic association; physical gel.

## Remerciements

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Rachid Issaadi, Professeur à l'université de Blida et Luc Picton, Professeur à l'université de Rouen pour toutes les qualités avec lesquelles ils ont encadré ce travail et le soutien qu'ils m'ont témoigné.*

*Je remercie Mr Didier Le Cerf, Professeur à l'université de Rouen, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, sa disponibilité et ses encouragements.*

*Un grand remerciement à Monsieur Nadji Moulay Mostefa, Professeur à l'université de Médéa, pour ses conseils, son soutien, son aide et sa disponibilité pendant les moments les plus difficiles de ma thèse.*

*Monsieur Moulay Saâd, Professeur à l'université de Blida, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici ma gratitude.*

*Je remercie Monsieur Mouzali Mohammed, Professeur à l'U.S.T.H.B. de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail. Je remercie également Monsieur Metref Farid, Professeur à l'U.S.T.H.B., d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse, et j'en suis très reconnaissant.*

*Je tiens à associer à mes remerciements Monsieur Bouzid Bachir, Professeur à l'université de Blida, pour l'intérêt porté à ce travail en acceptant de participer à ce jury.*

*Enfin une liste non exhaustive des personnes à qui j'aimerais adresser toute ma sympathie : tous les membres du laboratoire PBS (Rouen), notamment Sabrina, pour leur gentillesse, leur aide quotidienne et leur amitié ainsi qu'à Safia, Rabah, Rania, Kader, Nadir, Khereddine...*

## Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés suite à une collaboration entre le laboratoire de génie chimique de Blida (Algérie) et le laboratoire « Polymères, Biopolymères, Surfaces » (PBS) FRE 3101 du CNRS, de l'université de Rouen. Ce travail a été initié dans le cadre des programmes Franco-Algérien PHC Tassili.

Les résultats obtenus ont fait l'objet de la publication et des communications suivantes :

### **Publication internationale**

« Thermosensitive behavior of cellulose derivatives in dilute aqueous solutions: From macroscopic to mesoscopic scale » Mohamed Fettaka, Rachid Issaadi, Nadj Moulai-Mostefa, Isabelle Dez, Didier Le Cerf, Luc Picton ; Journal of Colloid and Interface Science 357 (2011) 372–378.

### **Communications internationales**

« Comportement en solution aqueuse de dérivés celluloses thermorépondants » M. Fettaka, F. Nizeyimana, N. Moulai Mostefa, R. Issaadi, L. Picton, D. Le Cerf. Groupement Français des Polymères (GFP) Grand Ouest, 5-6 Juin 2008 Brest.

« Autoassociation thermo stimulable de polysaccharides. Mise en évidence par spectroscopie de fluorescences » M. Fettaka, F. Nizeyimana, N. Moulai- Mostefa, R. Issaadi, L. Picton, D. Le Cerf. 38ème Colloque annuel du GFP-Polymères et développement durable, 25-27 Novembre 2008 - Lyon.

« Thermal behaviour of LCST cellulosic derivatives solutions: from macroscopic to mesoscopic approach “ M. Fettaka, V. Dulong, D. Le Cerf, R. Issaadi, N. Moulai Mostefa, L. Picton. 24 th Conference of the European Colloid and interface Society ECIS 2010- September 5-10. Prague. Czech Republic

# TABLE DES MATIERES

RESUME .....	I
REMERCIEMENTS.....	IV
AVANT-PROPOS .....	V
Table des matières .....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTES DES FIGURES.....	X
LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES .....	XIII
INTRODUCTION.....	1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	
<b>CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES POLYMERES HYDROSOLUBLES (PHS) .....</b>	<b>5</b>
1. Classification des polymères hydrosolubles .....	6
2. Comportement physico-chimique des polymères hydrosolubles .....	7
2.1. Paramètres intrinsèques au polymère .....	7
2.2. Effet de la concentration et notions des régimes de concentration.....	8
2.2.1. Régimes dilué et semi-dilué .....	9
2.2.2. Régime concentré et propriétés rhéologiques.....	9
2.3. Paramètres extrinsèques .....	10
2.3.1. Effet du pH.....	10
2.3.2. Effet de la salinité .....	11
2.3.3. Influence de la température.....	12
2.3.4. Influence du cisaillement .....	13
Conclusion.....	13
<b>CHAPITRE 2 : POLYMERES HYDROSOLUBLES ASSOCIATIFS (PHSA) .....</b>	<b>15</b>
1. Classification et méthodes de préparation des différentes structures de PHSA .....	16
2. Comportement en solution des PHSA .....	17
2.1. Associations des PHS associatifs en solution (en mode intra- et intermoléculaire).....	17
2.2. Facteurs influents .....	18
2.3. Agrégation et notion des domaines hydrophobes (clusters) .....	20
3. Phénomène d'adsorption des PHS associatifs aux surfaces et aux interfaces .....	21
4. Propriétés rhéologiques des PHSA .....	22
5. Application des PHSA.....	24
Conclusion.....	25
<b>CHAPITRE 3 : PHSA THERMOSENSIBLES (PHSAT).....</b>	<b>26</b>
1. Notions de point de trouble et systèmes (LCST, UCST) .....	26
1.1. Systèmes LCST .....	26
1.2. Systèmes UCST et LCST/UCST .....	29
2. Aspects thermodynamiques du point de trouble et des notions de solubilité limite .....	30
3. Propriétés physico-chimiques des PHSAT .....	32
3.1. Comportement en surface des PHSAT .....	32

3.2.	Comportement rhéologique des PHSAT .....	33
3.3.	Effet de la salinité (salting-out) .....	35
3.4.	Application des PHSAT .....	36
	Conclusion.....	36
<b>CHAPITRE 4 : ETHERS DE CELLULOSE .....</b>		<b>37</b>
4.1.	Transformation industrielle de la cellulose.....	38
4.2.	Caractérisation et propriétés des éthers de cellulose industriels .....	39
4.3.	Application des éthers de cellulose.....	40
4.4.	Propriétés rhéologiques des dérivés de cellulose .....	41
	Conclusion.....	46
<b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>		
<b>CHAPITRE 5 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ETHERS DE CELLULOSE .....</b>		<b>47</b>
1.	Détermination des DS et MS par spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire .....	48
2.	Détermination de la distribution des tailles et des masses molaires par SEC/MALLS/DRI .....	51
3.	Caractérisation par viscosimétrie capillaire .....	59
4.	Mise en évidence du caractère associatif par tensiométrie .....	61
5.	Rhéologie en régime concentré (courbes d'écoulement) .....	62
5.1.	Propriétés d'écoulement .....	62
5.2.	Propriétés viscoélastiques .....	65
	Conclusion.....	69
<b>CHAPITRE 6 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE EN REGIME DILUE .....</b>		<b>70</b>
1.	Mise en évidence du caractère thermorépondant .....	70
2.	Détermination des températures de transition par spectroscopie U.V- Visible .....	71
2.1	Effet de la salinité et de la longueur d'onde de la lumière incidente .....	72
2.2	Effet de la nature du polymère.....	74
2.3	Effet de la cinétique de chauffage .....	75
3.	Effet de la température sur les propriétés d'adsorption en surface des éthers de cellulose .....	77
4.	Etude viscosimétrique .....	78
5.	Suivi des transitions thermiques par diffusion de lumière.....	82
6.	Etude du phénomène d'agrégation par spectroscopie de fluorescence.....	84
6.1.	Aspect expérimental .....	86
6.2.	Effet de la salinité et de la température sur la fluorescence du pyrène seul .....	86
6.3.	Etude des transitions thermiques des EC par spectroscopie de fluorescence .....	87
7.	Microcalorimétrie.....	92
8.	Rhéologie aux abords du C* .....	95
	Conclusion.....	97
<b>CHAPITRE 7 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE EN MILIEU CONCENTRE .....</b>		<b>98</b>
1.	Comportement en phase et étude rhéologique des solutions de l'HPC.....	99
1.1.	Comportement en phase de HPC.....	99
1.2.	Etude rhéologique des systèmes HPC .....	100
1.2.1.	Spectres mécaniques .....	101
1.2.2.	Rampes de température .....	102
1.3	Détermination des transitions de phase par calorimétrie.....	105
2.	Comportement en phase et étude rhéologique des solutions de MC.....	109

2.1.	Comportement en phase de MC.....	109
2.2.	Mesures rhéologiques .....	111
2.2.1.	Spectres mécaniques .....	111
2.2.2.	Rampes de températures : étude en régime dynamique .....	112
2.3.	Mesure microcalorimétrique .....	114
3.	Comportement en phase et étude rhéologique des solutions de l'HPMC .....	116
3.1.	Comportement en phase du HPMC .....	116
3.2.	Mesures rhéologiques .....	117
3.2.1.	Rampes de température .....	117
3.2.2.	Détermination des $t_c$ en régime dynamique.....	118
3.3.5.	Mesures calorimétriques .....	119
	Conclusion.....	120
<b>CHAPITRE 8 : PROPRIETES THERMOSENSIBLES DES MELANGES D'ETHERS DE</b>		
<b>CELLULOSE.....121</b>		
1.	Intérêts des mélanges de polymères en solution .....	121
2.	Physico-chimie des mélanges HPC/MC en milieu dilué .....	125
2.1.	Etude par turbidimétrie.....	125
2.2.	Détermination des températures de transition et des tailles des agrégats par DLS .....	127
2.3.	Caractérisation des agrégats par fluorescence .....	131
2.4.	Microcalorimétrie.....	135
3.	Propriétés thermogélifiantes des mélanges HPC/MC en milieu concentré .....	140
3.1.	Délimitation des plages de gélification par observation visuelle .....	141
3.2.	Etude rhéologique des mélanges HPC/MC .....	142
3.3.	Etude par microcalorimétrie des mélanges .....	146
	Conclusion.....	150
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....152</b>		
<b>REFERENCES.....156</b>		
<b>ANNEXE .....</b>		

## Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Modèles de systèmes homopolymères à LCST .....	27
Tableau 3.2: Modèles de systèmes copolymères thermosensibles à LCST .....	28
Tableau 4.1 : Applications industrielles des dérivés de cellulose .....	41
Tableau 5.1 : DS et MS des MC, HPC et HPMC obtenus par <sup>13</sup> C RMN. ....	50
Tableau 5.2: Résultats en couplage SEC/MALS/DRI des EC. ....	57
Tableau 5.3: Valeurs de $[\eta]$ (L.g <sup>-1</sup> ), ( $K_H$ ) et des $C_{cr}$ pour les EC dans l'eau pure à T = 20°C .....	60
Tableau 5.4 : Valeurs des tensions superficielles à l'équilibre (eau pure, $[C_p]$ 0,1g/L, 25°C) .....	61
Tableau 5.5: Paramètres viscoélastiques caractéristiques de HPC .....	64
Tableau 5.6: Paramètres viscoélastiques caractéristiques de MC .....	64
Tableau 5.7: Paramètres viscoélastiques caractéristiques de HPMC .....	65
Tableau 5.8: Paramètres viscoélastiques (en mode dynamique) de HPC .....	66
Tableau 5.9: Paramètres viscoélastiques (en mode dynamique) de MC vs concentration .....	67
Tableau 5.10: Paramètres viscoélastiques (en mode dynamique) de HPMC vs concentration .....	67
Tableau 6.1: Valeurs de transition HPC (0,5 g/L dans 0,5 M NaCl .....	76
Tableau 6.2: Variation des pressions superficielles en fonction de la température.....	77
Tableau 6.3 : Evolution de $[\eta]$ et $K_H$ en fonction de la température pour HPC (dans l'eau pure). .	79
Tableau 6.4: Comparaison des $P_t$ déduits par turbidimétrie et DLS .....	84
Tableau 6.5: Comparaison des points de trouble en (°C).....	91
Tableau 6.6 :Tableau récapitulatif des températures de transition, .....	95
Tableau 7.1: Valeurs des temps de relaxation et des modules de croisement ( $C_p=20g/L$ ). ....	102
Tableau 7.2: Températures de transition à différentes concentrations de HPC. ....	104
Tableau 7.3: Températures de transition et chaleurs échangées.....	107
Tableau 7.4 : Superposition des températures T(°C) de transitions .....	108
Tableau 7.6: Valeurs des temps de relaxation et des modules de croisement de MC.....	112
Tableau 7.7: Valeurs des temps de relaxation et des modules de croisement de HPMC.....	118
Tableau 8.1:Récapitulatif des travaux entrepris sur les mélanges dérivé EC /polysaccharide .....	123
Tableau 8.2: Récapitulatif des travaux sur les mélanges de polymères à base d'EC .....	124
Tableau 8.3: Données de diffusion de lumière des HPC/MC : (75/25) et (25/75) .....	129
Tableau 8.4 : Variation des IMP et des températures de 3 <sup>ème</sup> transition des systèmes hydroxypropylés et méthylés.....	132
Tableau 8.5: Valeurs des $\Delta H$ et des températures de transition au chauffage .....	139
Tableau 8.6: Valeurs des contraintes seuil des mélanges HPC/MC (à 20 g/L).....	146
Tableau 8.7 : Récapitulatif des résultats de microcalorimétrie lors du cycle .....	14

## Listes des figures

Figure 1.1: Consommation mondiale des produits de la chimie industrielle fine .....	5
Figure 1.2: Structures d'un polysaccharide non hydrosoluble (a) et de ses dérivés hydrosolubles ..8	
Figure 1.3: Les régimes de concentrations pour les polymères en solution.....	9
Figure 1.4: Variation des modules élastique $G'$ (■) et de conservation $G''$ (○).....	10
Figure 1.5 : Variation de $G'$ et $G''$ en fonction de la fréquence de solutions HEC .....	12
Figure 2.1: Architectures topologiques possibles des PHSA.....	16
Figure 2.2 : $[\eta]$ et $k'$ du HMCMP vs taux de greffage dans 1% NaCl (25°C) .....	17
Figure 2.3: Variation de l'indice de micropolarité et de la viscosité de fonction de la .....	20
Figure 2.4: Représentation schématique des aires moléculaires .....	22
Figure 2.5: Profils d'écoulement et dynamique de solution d'HEC et de HMHEC .....	23
Figure 2.6: Comportement d'une solution de polymère téléchélique sous cisaillement .....	23
Figure 2.14: Variation comparative typique de $\eta_0$ d'un PHSA thermorésistant et d'un PHSA thermosensible . .....	25
Figure 3.1: Diagramme de phase d'un polymère LCST.....	26
Figure 3.2: Comportement en solution du POP-PMPC-PNIPAM .....	29
Figure 3.3 : Diagramme de phase d'un polymère UCST .....	29
Figure 3.4: Polymère thermosensible (LCST/UCST) ].....	30
Figure 3.5: Représentation schématique des états de la solvation .....	31
Figure 3.6: Endothermes de solutions aqueuses de PNIPAM.....	32
Figure 3.7: Effet de la température sur la tension superficielle d'une solution de PNIPAM .....	33
Figure 3.8: Détermination de la température d'association $T_{ass}$ et de $T_{gel}$ à partir de la .....	34
Figure 3.9: Effets des sels sur les points de trouble d'une solution de PNIPAM ( $C_p = 1\%$ ) .....	35
Figure 4.1: Maillon de cellobiose.....	37
Figure 4.2: Consommation mondiale des PHS en 2009 .....	38
Figure 4.3: Structure chimique de la MC.....	38
Figure 4.4: Structures chimiques de HPMC (a) et HEMC (b). .....	39
Figure 4.5: Structure moléculaire de l'hydroxyéthylcellulose (HEC).....	40
Figure 4.6 : Schéma représentatif de l'effet hydrophobe via les unités Me de la MC . .....	43
Figure 4.7: Evolution des modules élastique $G'$ et $G''$ d'une solution de MC à 2% .....	44
Figure 4.8: Thermogramme calorimétrique d'une solution aqueuse de MC (2,5%) .....	44
Figure 4.9: Le mécanisme de gélification de MC proposé par Haque et coll [183]. .....	45
Figure 5.1: Structure d'un éther de cellulose avec $R=H, CH_3, CH(CH_3)OH$ ou $(CH_2)_2OH$ . .....	48
Figure 5.2: Spectres $^{13}C$ -NMR de MC (a), HPC (b) and HPMC(c).....	49
Figure 5.3: Distribution des masses molaires de MC .....	52
Figure 5.4: Distribution des masses molaires de HPC .....	52
Figure 5.5: Distribution des masses molaires de HPMC .....	52
Figure 5.6 : Distribution des rayons de giration de MC.....	53
Figure 5.7 : Distribution des rayons de giration de HPC.....	53
Figure 5.8 : Distribution des rayons de giration de HPMC.....	53
Figure 5.9 : Distribution des viscosités intrinsèquesde MC .....	54
Figure 5.10 : Distribution des viscosités intrinsèquesde HPC .....	54
Figure 5.11 : Distribution des viscosités intrinsèquesde HPMC .....	54
Figure 5.12: Distribution des Rayons hydrodynamiques de MC.....	55
Figure 5.13: Distribution des Rayons hydrodynamiques de HPC.....	55
Figure 5.14/: Distribution des Rayons hydrodynamiques de HPMC.....	55
Figure 5.15: Distributions cumulatives des masses molaires pour HPC, MC et HPMC.....	56

Figure 5.16 : Relation bilogarithmique Rg-M pour MC, HPC et HPMC. ....	58
Figure 5.17 : Relation de Mark-Houwink-Sakurada pour MC, HPC et HPMC. ....	58
Figure 5.18: Variation de $\eta_{sp}/C$ en fonction de $C_p$ dans l'eau pure du HPC et MC .....	59
Figure 5.19: Variation biogarithmique $\eta_{sp}$ en fonction de $C_p$ .....	60
Figure 5.20: Variation dynamique de la tension superficielle de HPC, MC et HPMC .....	61
Figure 5.21: Evolution de la viscosité apparente avec le gradient de cisaillement pour HPC .....	63
Figure 5.22: Spectres mécaniques de HPC à 8 g/L (a), 12 g/L (b), 15 g/L (c) et 20 g/L (d) .....	66
Figure 6.1: Comportement en solution des éthers de cellulose au chauffage. ....	70
Figure 6.2: Effet de la concentration en polymère sur les points de trouble .....	71
Figure 6.3: Effet de la salinité sur la variation de la DO à 400 nm du système HPC .....	73
Figure 6.4: Densité optique en fonction de la température de HPC .....	74
Figure 6.5: Effet de la cinétique de chauffage (en noir) et de refroidissement(en blanc) .....	75
Figure 6.6: Variation de la viscosité réduite $\eta_{sp}/C$ de HPC .....	79
Figure 6.7: Variation de la viscosité réduite en fonction de la température de HPC .....	80
Figure 6.8 : Variation de la constante d'Huggins $K_H$ .....	81
Figure 6.9: Variation de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ .....	81
Figure 6.10: Distribution des $D_h$ en intensité de HPC, MC et HPMC (a et b).....	82
Figure 6.11: Variation du diamètre hydrodynamique apparent ( $D_h$ ).....	83
Figure 6.12: Spectre de fluorescence du pyrène dans l'eau à $5 \cdot 10^{-7}M$ . ....	85
Figure 6.13: Effet de la force ionique sur la variation de l'IMP(I1/I3) du pyrène .....	87
Figure 6.14: Spectres superposés de la variation de la DO (à 700 nm) et de l'IMP .....	88
Figure 6.15: Variation de l'IMP en fonction de la température du système HPC .....	89
Figure 6.16: Effet de la température sur la variation de l'IMP .....	90
Figure 6.17: Thermogramme (1°C/min) de HPC à 0,5 g/L dans une solution à 0,5M NaCl. ....	93
Figure 6.18: Thermogramme (1°C/min) de MC à 0,5 g/L dans une solution à 0,5M NaCl. ....	93
Figure 6.19: Thermogramme au chauffage à 1°C/min de HPMC à 0,05 et à 0,2 g/L.....	94
Figure 6.20: Evolution des modules $G'$ et $G''$ .....	96
Figure 7.1: Différents aspects des solutions des EC aux régimes semi-dilué et concentré. ....	98
Figure 7.2: Diagramme de phase partiel de HPC .....	100
Figure 7.3: Evolution des spectres en fréquence $G'$ et $G''$ de HPC .....	101
Figure 7.4: Evolution des modules élastique $G'$ de HPC .....	103
Figure 7.5: Evolution des modules élastique $G''$ de HPC .....	104
Figure 7.6: Thermogrammes obtenus au chauffage (noir) de HPC (à 4g/L dans 0,5 M NaCl) et au refroidissement (gris) .....	105
Figure 7.7: Thermogrammes obtenus au chauffage (noir) de HPC (à 20g/L dans 0,5 M NaCl) et au refroidissement (gris) .....	106
Figure 7.8: Evolution des chaleurs d'échanges .....	108
Figure 7.9: Diagramme de phase partiel de MC dans l'eau.....	109
Figure 7.10: Diagramme de phase partiel de MC dans (a) l'eau pure et (b) 0,5M NaCl .....	110
Figure 7.11: Spectres mécaniques de MC (20 g/L) à 0,5 M NaCl à 20°C et 50°C. ....	111
Figure 7.12 : Evolution des modules $G'$ de MC.....	112
Figure 7.13: Evolution type des $G''$ en fonction de T pour MC,.....	113
Figure 7.14: Thermogramme obtenus au chauffage (noir) de MC (à 20g/L dans 0,5 M NaCl) et au refroidissement (gris) .....	114
Figure 7.15: Evolution des chaleurs d'échanges .....	115
Figure 7.16: Diagrammes de phase partiels de HPMC .....	116
Figure 7.17: Evolution de $G'$ de 20 à 80°C pour des systèmes HPMC (dans 0,5 M NaCl) .....	117
Figure 7.18: Evolution de $G''$ de 20 à 80°C pour des systèmes HPMC (dans 0,5 M NaCl) .....	118

Figure 7.19: Thermogrammes au chauffage (noir) de HPMC (à 20g/L dans 0,5 M NaCl) et au refroidissement (gris) .....	119
Figure 7.20: Evolution des chaleurs d'échanges .....	120
Figure 8.1: Mesures de densité optique .....	126
Figure 8.2: Variation du diamètre apparent (Dh) des HPC/MC .....	128
Figure 8.3: Evolution de l'intensité de diffusion avec la température de HPC .....	130
Figure 8.4: Variation de l'indice de micropolarité (I1/I3) des mélanges HPC/MC.....	131
Figure 8.5: Variation de l'indice de micropolarité (I1/I3).....	134
Figure 8.6: Variation de l'indice de micropolarité (I1/I3).....	134
Figure 8.7: Thermogramme du système HPC/MC (75/25) à 0,5g/L .....	136
Figure 8.8: Thermogramme du système HPC/MC (25/75) à 0,5g/L .....	137
Figure 8.9: Thermogramme des systèmes HPC/MC (20/80) et (10/90) à 0,5g/L.....	138
Figure 8.10: Comportement en phase de mixtures (HPC/MC) .....	141
Figure 8.11 : Balayage en contrainte des mélanges HPC/MC: .....	143
Figure 8.12 : Balayage en contrainte des mélanges HPC/MC: .....	144
Figure 8.13 : Méthode graphique pour la détermination de $\tau_0$ du mélange HPC/MC: .....	145
Figure 8.14 : Détermination graphique de la contrainte seuil $\tau_0$ du mélange HPC/MC:.....	145
Figure 8.15 : Evolution des modules élastiques et visqueux G' et G" .....	147
Figure 8.16: Evolution des modules élastiques et visqueux G' et G" .....	148

## LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

- C\*** : Concentration critique de recouvrement
- C\*\*** : Concentration critique d'enchevêtrement
- C[ $\eta$ ]** : Paramètre de recouvrement
- CMC** : Carboxyméthylcellulose
- Cp** : Concentration en polymère
- Dh** : Diamètre hydrodynamique
- DLS** : Diffusion de lumière statique
- $dn/dc$**  : incrément d'indice de réfraction
- DP** : degré de polymérisation
- DS** : degré de substitution moyen
- DSC** : calorimétrie différentielle à balayage
- EC** : éthers de cellulose
- HEC** : hydroxyéthylcellulose
- G'** : module élastique ou de conservation
- G''** : module visqueux ou de perte
- HM** : Hydrophobiquement modifié
- HP** : Hydroxypropyle
- HPC** : Hydroxypropylcellulose
- HPMC** : Hydroxypropylméthylcellulose
- IMP (I1/I3)** : Indice de micropolarité (rapport des intensités des pics 1 et 3 d'émission de fluorescence du pyrène)
- Ip** : Indice de polymolécularité
- K<sub>H</sub>** : Constante de Huggins
- LCST** : Solution à température critique basse
- MC** : Méthylcellulose
- Me** : Méthyle
- Mn** : Masse moléculaire en nombre
- Mp** : Masse moléculaire en poids

**MS** : degré de substitution molaire  
**OE** : Oxyéthylène  
**OP** : Oxypropylène  
**POE** : Polyoxyethylene  
**POB** : Polyoxybutylene  
**PMVE** : Polyméthylvinylether  
**PEVE** : Polyéthylvinylether  
**PHS** : Polymères hydrosolubles  
**PHSA** : Polymères hydrosolubles associatifs  
**PHSAT** : Polymères hydrosolubles associatifs thermosensibles  
**POE** : Polyoxyéthylène  
**POP** : Polyoxypropylène  
**PT** : Point de trouble  
**Rg** : Rayon de giration  
**Rh** : Rayon hydrodynamique  
**SEC/MALLS/DRI** : chromatographie d'exclusion stérique  
**SDS** : Dodécylsulfate de sodium  
**tc** : Temps de relaxation  
**Tg** : température de gélification  
**TS** : tension de surface

### **Symboles grecs**

$\gamma$  : gradient de vitesse ( $s^{-1}$ )  
 $\gamma_c$  : gradient de vitesse critique  
 $\eta$  : viscosité absolue (mPa.s)  
 $\eta_0$  : viscosité absolue du solvant (mPa.s)  
 $\eta_{red}$  : viscosité réduite (ml/g)  
 $\eta_{sp}$  : viscosité spécifique  
 $\eta^*$  : viscosité complexe  
 $\omega$  : fréquence d'oscillation  
 $[\eta]$  : viscosité intrinsèque  
 $\sigma$  : contrainte

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Les polymères artificiels ont pu remplacer la plupart des matériaux utilisés depuis des millénaires comme le fer, le bronze ou le bois. Leur application depuis le début du vingtième siècle comme thermoplastiques ou thermodurcissables les a rendus le fleuron de l'industrie chimique. Mais ces dernières décennies, une nouvelle tendance est apparue et qui consiste à disperser les polymères en solution dans les différentes formulations allant du domaine du génie chimique aux applications biomédicales.

Ce regain d'intérêt aux polymères en solution revient à la difficulté de les solubiliser dans l'eau. Notons que le type des liaisons covalentes ainsi que la disposition des chaînons monomères qui les constituent détermineront, avec la nature du solvant considéré, leur solubilité. Pour qu'un polymère soit hydrosoluble, il faudrait que les interactions polymère-solvant l'emportent sur les interactions polymère-polymère [1]. Le contact de l'eau avec les macromolécules conduit à un phénomène de gonflement qui correspond à une pénétration progressive des molécules d'eau entre les chaînes macromoléculaires. Celles-ci solvatées, elles confèrent aux solutions correspondantes des textures très particulières.

La modification chimique des polymères hydrosolubles (PHS) a donné pour une première fois naissance aux polymères hydrosolubles associatifs (PHSA). Les polysaccharides amphiphiles en sont une famille très particulière en ayant la capacité de s'autoassocier en solution par des interactions hydrophobes intra ou intermoléculaires. Les propriétés de ces polymères sont directement reliées à la nature et le nombre de ces associations qui vont dépendre de nombreux paramètres. On peut citer notamment la concentration en polymère, mais aussi des paramètres intrinsèques aux polysaccharides tels que la masse molaire, la présence de charges, et la balance hydrophile/lipophile, et des paramètres externes comme la salinité, la température, la présence d'un co-solvant et le temps.

Il faut cependant distinguer le comportement des polysaccharides neutres de celui de polysaccharides chargés ; les répulsions électrostatiques généralement s'opposent à l'établissement des associations hydrophobes. Dans ce cas, l'influence du sel et/ou du polymère devient prépondérante.

D'une manière générale, l'auto-association des PHSA est contrôlée par différents facteurs qui sont souvent en compétition les uns avec les autres. Actuellement, les facteurs extrinsèques sont connus dans le jargon des physico-chimistes sous la dénomination : « stimulus » ; les polymères sensibles aux paramètres externes seront qualifiés désormais de systèmes stimulables. Hormis la température, la salinité, le pH ou les contraintes, ils pourraient inclure les champs magnétique et électrique dans le cas des systèmes organisés : phase mésogène, cristaux liquides ou les rayonnements lumineux (photons, UV) dans le cas des systèmes photosensibles [2-3].

Parmi les PHSA, il existe des systèmes dont la solubilité dans l'eau est très influencée par la température et qui sont définis comme étant des systèmes thermosensibles. Selon la littérature, Il existe deux types de polymères thermosensibles :

1. Les polymères à LCST (Lower Critical Solution Temperature), qui sont les plus répandus.
2. Les polymères à UCST (Upper Critical Solution Temperature) dans des cas plus rares.

On s'intéressera particulièrement aux polymères LCST, plus divers et plus abondants. Parmi les plus répandus, on cite les polymères ou copolymères à base de monomères N-isopropylacrylamide (NIPAM), les copolymères en bloc PEO/POP (Pluronic) ou les copolymères d'acide polyacrylique.

Les dérivés de cellulose forment à eux seuls une famille incontournable de polysaccharides présentant également des propriétés LCST. Par ailleurs, la tendance mondiale à la réclamation de nouvelles ressources de carbone assurées par la nature, comme avec les polysaccharides, donne beaucoup de perspectives à ces systèmes combinant l'aspect gel avec la tendance à la biodégradabilité.

Dans le but de concevoir des systèmes thermo-stimulants à base de dérivés de cellulose, nous proposons d'étudier leurs propriétés physico-chimiques en régimes dilués et concentré sous l'influence de la température. Le présent travail vise à obtenir une meilleure compréhension des phénomènes d'association des éthers de cellulose en solution aqueuse.

Il s'agit des polymères suivants : l'hydroxypropylcellulose (HPC), la méthylcellulose (MC) et l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). L'ensemble de ces produits nous ont été fourni par la société Hercules. Nous avons orienté notre étude sur l'influence de la force ionique et surtout la température sur le caractère associatif de ces polymères hydrosolubles.

Cette thèse s'articule autour de deux parties:

La première, subdivisée en quatre chapitres, est consacrée à une étude bibliographique sur les systèmes hydrosolubles thermo-associatifs. Il est présenté leurs propriétés en solution et leurs applications, ainsi que les méthodes de préparation.

La seconde est réservée à l'étude expérimentale et se présente en quatre autres chapitres :

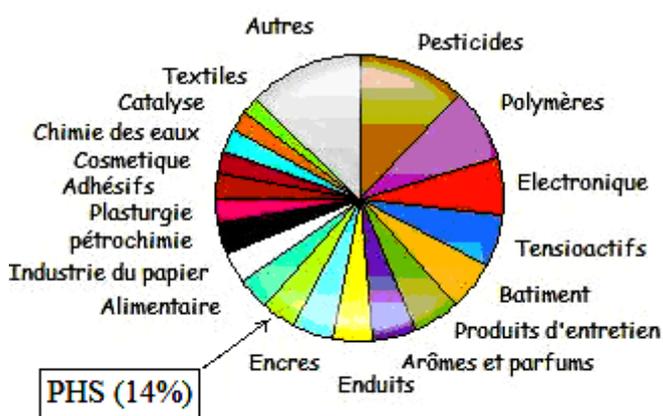
- \* Le chapitre 5 présente les propriétés intrinsèques des dérivés cellulosiques industriels étudiés.
- \* Le chapitre 6 est consacré à la caractérisation des propriétés thermo-associatives de ces polymères en milieu dilué.
- \* Le chapitre 7 est dédié principalement aux comportements rhéologiques, en régime concentré, de ces systèmes thermosensibles
- \* Le chapitre 8 enfin aborde une étude comparative du comportement des solutions des systèmes HPC, MC et de leurs mélanges HPC/MC avec HPMC.

Les moyens physico-chimiques utilisés pour la caractérisation physico-chimique de ces systèmes sont la viscosimétrie, la tensiométrie, la diffusion de lumière, la spectroscopie de fluorescence, la spectroscopie UV-visible, la rhéologie en mode permanent et dynamique et la microcalorimétrie.

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

## CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES POLYMERES HYDROSOLUBLES (PHS)

Parmi les modèles de polymères existants sur le marché, ceux qu'on qualifie d'hydrosolubles ont trouvé une place non négligeable dans différentes applications industrielles. Leur part de consommation à l'échelle mondiale ne cesse de croître ces trois dernières décennies (fig 1.1). De nombreux travaux leur ont été réservés ainsi qu'à leurs formes modifiées ou en les mélangeant à d'autres polymères pour leur trouver encore plus de débouchés d'application [4-6].



**Figure 1.1: Consommation mondiale des produits de la chimie industrielle fine [7].**

Dans un premier temps, nous présenterons les principales familles des PHS. Nous décrivons ensuite les différents paramètres qui peuvent influencer leurs propriétés physico-chimiques. Les propriétés épaississantes des PHS ont été les premières raisons à attirer le plus d'intérêts. En effet, une faible quantité de ces polymères, à haut poids moléculaires (de l'ordre de  $10^5$  g/mol), est suffisante pour augmenter considérablement la viscosité d'une phase aqueuse [8].

En plus, leur capacité à absorber de l'eau suite à sa diffusion dans les chaînes macromoléculaires peut aboutir aussi à une gélification [9]. Ces qualités leur ont permis de constituer une nouvelle classe de systèmes moléculaires organisés très prisée dans le domaine du génie de la formulation.

## **1. Classification des polymères hydrosolubles**

Dans la littérature scientifique, plusieurs classifications ont été adoptées pour la distinction des polymères. La plus simple consiste à les classer selon leurs origines (naturelle, synthétique ou artificielle) ou selon leurs structures (neutres ou bien chargés).

Selon leur origine, on peut les classer en trois catégories :

- Les polymères hydrosolubles naturels qui sont essentiellement des polysaccharides d'origine végétale, animale, microbienne ou fongique. Citons par exemple : la gomme arabique, le xanthane ou le hyaluronane [10-12].
- Les polymères hydrosolubles semi-synthétiques ou artificiels sont modifiés par la chimie. Les dérivés cellulosiques (voir chapitre 4), les amidons modifiés, certaines pectines ou encore le chitosane sont de bons exemples [13-14].
- Les polymères hydrosolubles synthétiques sont, pour leur part, obtenus par des réactions de polymérisation.

Selon leurs structures, ils sont souvent classés suivant le type de charges portées par le polymère. Ils peuvent être tout simplement neutres ou chargés (polyélectrolytes anioniques et cationique) ou même doublement chargés (polyélectrolytes zwitterioniques).

Les polymères hydrosolubles neutres sont les plus abondants, tels que le pullulane, le dextrane, le POE et encore l'hydroxyethylcellulose. Les polyélectrolytes ou polyions, sont des polymères qui, lorsqu'ils sont dissous dans un solvant polaire, notamment l'eau, présentent des charges permanentes et dépendants du pH [15].

Il est également possible de classer les PHS selon leurs domaines d'application qui sont divers et peuvent être très spécifiques. Ils servent principalement pour contrôler la viscosité des solutions et des suspensions en industrie non alimentaire mais également comme émulsifiants, dispersants et stabilisants dans les industries alimentaire et pharmaceutique [16].

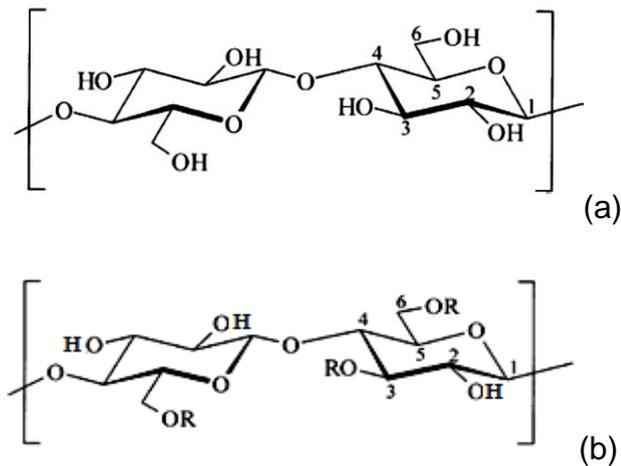
## **2. Comportement physico-chimique des polymères hydrosolubles**

La solubilité des polymères hydrosolubles dans l'eau est due à la présence de groupements fonctionnels polaires ou polarisables au sein de leurs structures. C'est le cas des groupements hydroxyles et éthers-oxyde principalement ainsi que les fonctions carbonyle, amine, amide, acide (carboxylique ou sulfonique).

### **2.1. Paramètres intrinsèques au polymère**

Les paramètres intrinsèques au polymère peuvent être liés au squelette principal hydrophile ou aux ramifications. Ces paramètres peuvent grandement influencer le comportement en solution des PHS et on distingue les effets de :

- La structure : Elle peut être linéaire, ramifiée ou étoilée tout en étant chargée ou neutre. Notons, que la modification chimique de la structure de polymères naturels est parfois impérative pour l'obtention des PHS. Par exemple, l'hydroxyéthylation de la cellulose (insoluble dans l'eau) fournit un dérivé cellulosique hydrosoluble.



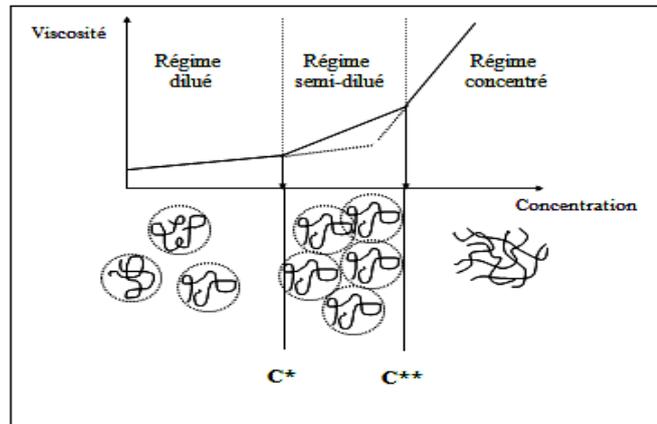
**Figure 1.2: Structures d'un polysaccharide non hydrosoluble (a) et de ses dérivés hydrosolubles (R= Me ; Et) (b).**

- La masse molaire et la distribution moléculaire des espèces en jeu ; les grandes masses molaires sont souvent plus difficiles à dissoudre que les faibles, mais elles confèrent aux solutions de meilleures propriétés rhéologiques.
- L'arrangement en solution : les macromolécules adoptent un arrangement de moindre énergie sous forme d'organisation spatiale dites : conformations [17].
- La charge du polymère : la présence des charges augmente en général les possibilités de solubilité aqueuse des polyélectrolytes comparés à celles des polymères neutres.

## 2.2. Effet de la concentration et notions des régimes de concentration

Les propriétés épaississantes des PHS découlent de l'augmentation de la viscosité de leurs solutions en les concentrant en espèces polymères. La viscosimétrie ou plus généralement la rhéologie, permet de mettre en évidence des ruptures d'évolution de la viscosité avec la concentration (fig 1.3).

Deux concentrations critiques sont rapportées par la théorie, à savoir  $C^*$  : la concentration critique de recouvrement et  $C^{**}$  : la concentration critique d'enchevêtrement. Trois régimes sont alors délimités, à savoir : le régime dilué, le semi-dilué et le concentré [39]. La figure 1.3 présente schématiquement ces transitions.



**Figure 1.3: Les régimes de concentrations pour les polymères en solution.**

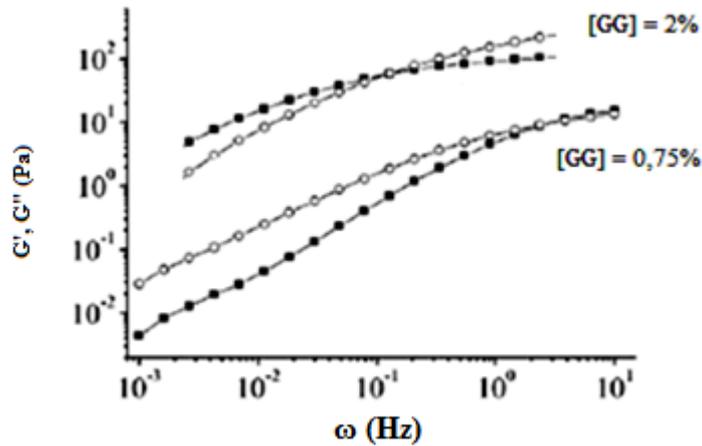
### 2.2.1. Régimes dilué et semi-dilué

Dans le domaine dit régime dilué, les molécules sont peu nombreuses. Elles ne se rencontrent presque pas et on parlerait de molécules isolées. Entre  $C^*$  et  $C^{**}$  (régime semi-dilué), les molécules commencent à entrer en contact ; l'ensemble de l'espace est occupé par les volumes hydrodynamiques des macromolécules. Dans cette zone, il y a contraction des chaînes (les segments de chaîne sont obligés de cohabiter à très courte distance).

### 2.2.2. Régime concentré et propriétés rhéologiques

Quand  $C > C^{**}$ , les macromolécules commencent à s'enchevêtrer en occupant les petits volumes encore libres. Les parties de chaînes macromoléculaires concernées dans cette zone disposent de moins en moins de degré de liberté dans leurs mouvements.

Un exemple de courbes de variation des modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence d'oscillation (ou de la pulsation) est montré à la figure 1.4 pour des solutions de guar à 2 % et 0.75 % (w/v).



**Figure 1.4: Variation de  $G'$ (■) et de  $G''$ (○) en fonction de la fréquence [18].**

Nous constatons qu'aux basses fréquences, le module visqueux  $G''$  est au-dessus du module élastique  $G'$ . Ce comportement, au départ, est plus proche de celui d'un liquide visqueux car les enchevêtrements ont suffisamment de temps pour se dissocier et se reformer. Avec l'augmentation de la fréquence (donc la diminution du temps d'observation), le module élastique  $G'$  est dominant, le produit a un comportement plus proche de celui d'un solide élastique car les enchevêtrements n'ont plus le temps de se défaire.

### 2.3. Paramètres extrinsèques

Les propriétés physico-chimiques des polymères hydrosolubles sont également influencées par l'un ou une combinaison des facteurs extrinsèques suivants :

#### 2.3.1. Effet du pH

Le pH peut affecter la solubilité des polyélectrolytes en solution si les fonctions chargées sont des acides ou bases faibles selon le pKa [19].

Cela peut conditionner dans une large part leur domaine d'applications. Pour cette raison, les mécanismes de réponse au pH des polymères hydrosolubles ont été largement étudiés [20,21].

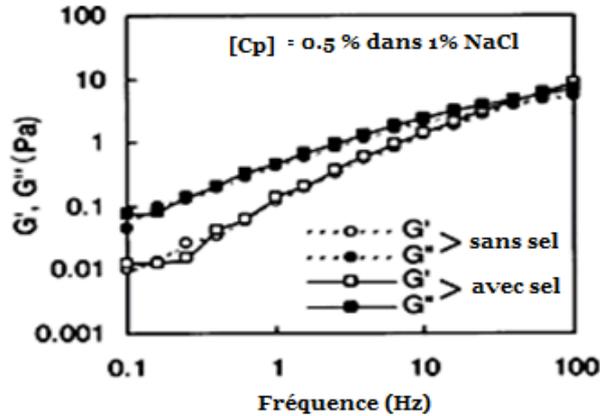
Pour leur part, les propriétés physico-chimiques des PHS neutres ne sont généralement pas affectées par le pH. Notons enfin que les pH très acides ou très basiques peuvent générer des dégradations de la chaîne de polymères par hydrolyse. Ce sera notamment le cas pour un grand nombre de polysaccharides notamment issus d'enchaînement de sucres en  $\alpha$  et, en particulier, dans les milieux acides.

### **2.3.2. Effet de la salinité**

En présence de polyélectrolyte, l'influence de la force ionique est généralement conditionné par les effets d'écrantage des charges portées par le polymère induites par la présence de contre-ions. Il en résulte une disparition des répulsions électrostatiques ou bien une disparition d'interactions électrostatiques spécifiques pouvant considérablement modifier les propriétés physicochimiques des systèmes étudiés. Si la force ionique est suffisante, le comportement du polyélectrolyte peut alors rejoindre celui d'un polymère équivalent neutre.

Certains polyélectrolytes au sein des polysaccharides, présentent des propriétés physicochimiques particulières en présence de certains ions (cations pour la plupart) monovalents mais souvent polyvalents. C'est par exemple le cas pour des phénomènes de complexation spécifiques entre les alginates ou certaines pectines faiblement méthylées et des cations divalents tels que le calcium. On peut alors atteindre des états de gels physiques forts très utilisés dans grand nombre d'applications alimentaires ou biomédicales [22,23].

Contrairement aux polyélectrolytes, l'effet des sels sur les PHS neutres est moins aigue voire inexistant comme le montre les résultats de la figure 1.5 montrant le comportement rhéologique d'une solution de HEC en régime semi-dilué dans l'eau pure et en présence de NaCl [24].



**Figure 1.5 : Variation de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence pour HEC (20°C) [24].**

Pour les systèmes neutres et d'une manière générale les systèmes polyélectrolytes totalement écrantés, la présence d'ions dans un système (polymère / eau) déstabilise la cage de solvation du monomère et modifie l'état d'hydratation des chaînes de polymère. L'effet obtenu est alors accentué par la concentration et la nature du sel ajouté. La présence excessive des ions peut même empêcher le solvant d'hydrater correctement le polymère. Ce phénomène connu sous le nom de 'salting-out' peut contraindre le polymère à s'auto-associer voir même à précipiter.

En ce qui concerne la nature du sel, les travaux de Hofmeister ont déjà fait la distinction entre les sels « chaotropes » qui renforcent les associations hydrophobes et les sels « lyotropes » qui les affaiblissent. Il a été montré aussi que les anions à faible rayon ionique tels que  $\text{OH}^-$  et  $\text{F}^-$  possèdent des couches de solvation plus importantes et par conséquent disputent le solvant en cas d'interaction avec les polymères et sont lyotropes. Par contre les anions à haut rayon ionique ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) ont une faible hydratation et assurent un salting-in.

### 2.3.3. Influence de la température

La température est un facteur d'une grande importance pour l'application industrielle des PHS. D'une manière générale, l'augmentation de l'agitation thermique favorise la solvation des chaînes dans les solutions aqueuses.

Ainsi, certains polysaccharides comme les galactomannanes peuvent nécessiter une aide thermique pour les dissoudre dans l'eau. A l'inverse, aux basses températures, la mobilité des chaînes étant fortement réduite, il est également fréquent de mettre en évidence des transitions sol/gel. Ce phénomène est aussi appelé température haute de solubilité : UCST) [25,26].

Le plus souvent donc, les propriétés rhéologiques des polymères hydrosolubles diminuent lorsque la température augmente. Yang a étudié le comportement rhéologique des solutions polyacrylamide en fonction de la température. Il a trouvé que la viscosité du PAM diminuait avec l'augmentation de la température suivant la loi d'Arrhenius [27]. Ces phénomènes sont expliqués par l'augmentation de l'agitation thermique qui limite les forces de frottement au sein des chaînes enchevêtrées.

Dans l'étude qui nous intéresse, la température jouera un rôle primordial et atypique, en particulier la notion de température basse de solubilité (Low Critical solubility Temperature : LCST). C'est pourquoi cet aspect sera exposé avec plus de détails dans la suite (chapitre 3).

#### **2.3.4. Influence du cisaillement**

Les cisaillements apportés par les conditions d'écoulement dans certaines applications peuvent modifier la rhéologie (rhéofluidité, thixotropie...) des solutions ou formulations à base de PHS. Comme nous l'avons déjà mentionné, dans certaines applications particulièrement sévères, on peut même assister à une dégradation mécanique irréversible du polymère surtout si celui-ci est de forte masse molaire.

#### **Conclusion**

Le contrôle rhéologique apparaît être une des applications les plus importantes des PHS. On voit bien alors que ces propriétés sont obtenues d'autant plus favorablement que le polymère présente un fort volume hydrodynamique.

Les polysaccharides chargés apparaissent alors être de bons candidats. Cependant de tels systèmes sont susceptibles d'être sensibles à la présence de sels, aux variations de pH voire aux forts cisaillements ou de température élevée, ce qui limite leur utilisation dans un certain nombre d'applications.

Ce constat a ainsi amené les chercheurs tant académiques qu'industriels à concevoir des substituts qui pourraient développer de fortes viscosités mais pour des masses molaires plus faibles. Des comportements moins chaotiques vis-à-vis de la force ionique, de la température et des contraintes rhéologiques ont été également visées. De telles propriétés peuvent être en partie atteintes avec les polymères associatifs qui constituent le sujet du chapitre suivant (chapitre 2).

## CHAPITRE 2 : POLYMERES HYDROSOLUBLES ASSOCIATIFS (PHSA)

Ces polymères présentent généralement un squelette hydrophile sur lequel est incorporé, soit en blocs soit par greffons pendants, des groupements de nature hydrophobe. Il en résulte toute une gamme de comportements très particuliers en solution aqueuse, conditionnés par l'amphiphilie du système et en particulier les associations de type hydrophobe qui vont s'établir entre les groupements apolaires.

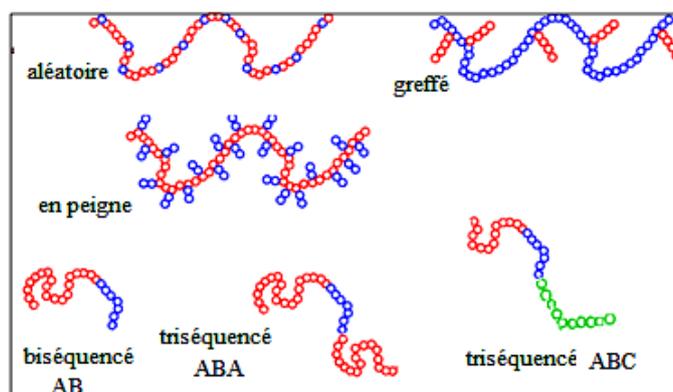
Il s'agissait donc d'un nouveau type de systèmes moléculaires organisés, à l'image des familles de tensioactifs, qui ont attiré beaucoup d'intérêts et provoqué l'apparition d'un nombre très considérable de travaux depuis la fin des années 1980. Ces polymères sont généralement issus du greffage de petites chaînes alkyles en quantité non négligeable. Ils développent alors des propriétés d'associations plutôt de type intramoléculaire mais sont peu enclin à l'établissement de connections intermoléculaires conduisant aux propriétés rhéologiques intéressantes.

Dans les années 1990 sont alors apparus les polymères associatifs pour lesquels le greffage concerne plutôt des chaînes hydrophobes plus longues mais en quantité moindre. Ces caractéristiques ouvrent le champ à des associations intermoléculaires prépondérantes en régime semi-dilué, à l'origine de propriétés rhéologiques remarquables (forte viscosité, pseudo-gel, rhéofluidité et thixotropie raisonnable) sans nécessité de recourir à des fortes masses molaires et de risquer des dégradations mécaniques irréversibles [28].

## 1. Classification et méthodes de préparation des différentes structures de PHSA

Les structures des PHSA sont alors des combinaisons amphiphiles. En solution aqueuse, les segments hydrophiles seront responsables de l'hydratation et du gonflement tandis que les domaines hydrophobes minimisent le contact avec les molécules d'eau en favorisant des agrégations similaires à celles de la micellisation des tensioactifs. Ainsi, on distingue deux grandes classes de polymères associatifs suivant leurs architectures moléculaires (fig 2.1) :

1. Les polymères associatifs dits à blocs (parfois téléchéliques) : Ces systèmes aux squelettes hydrophobes portent des groupements hydrophiles, à un ou plusieurs sites, on cite les :
  - HEUR (Hydrophobically Ethoxylated URethanes) [29].
  - PHSA séquencés : dérivés amphiphiles du polyacrylamide [30].
  - PHSA multiblocs : Dérivés séquencés POE-POP-POE [31].
2. Les polymères associatifs en peigne pour lesquels les greffons hydrophobes sont pendants ou répartis de façon alternée, statistique, en blocs ou séparés du squelette hydrosoluble par des espaceurs. Ils peuvent également être répartis en blocs alternés inclus dans le squelette de la chaîne principale. Ils se résument aux : dérivés de polysaccharides [32] et dérivés d'acrylates [33].



**Figure 2.1: Architectures topologiques possibles des PHSA.**

## 2. Comportement en PHSA en solution

Toutes ces familles de polymères mettent en jeu, au sein de leurs solutions aqueuses, des interactions entre les groupements hydrophobes ; c'est l'effet hydrophobe. Malgré la diversité des modèles traitant les interactions hydrophobes, il semble que la réorganisation des molécules d'eau au voisinage des macromolécules soit la principale force d'organisation des interactions hydrophobes. Les molécules d'eau formant des cages, autour du site hydrophobe, sont plus ordonnées que celles qui sont loin de ce site [34].

### 2.1. Associations des PHSA en solution (en mode intra- et intermoléculaire)

D'une manière générale, le comportement en solution des PHSA est différent de celui de leurs précurseurs. La prépondérance des associations intramoléculaires, notamment en milieu dilué, induit une structure plus compacte (fig 2.2).

La viscosité intrinsèque du polymère dérivé est souvent plus faible que celle du précurseur [35]. Le volume hydrodynamique se réduit en raison de l'établissement d'interactions hydrophobes [36].

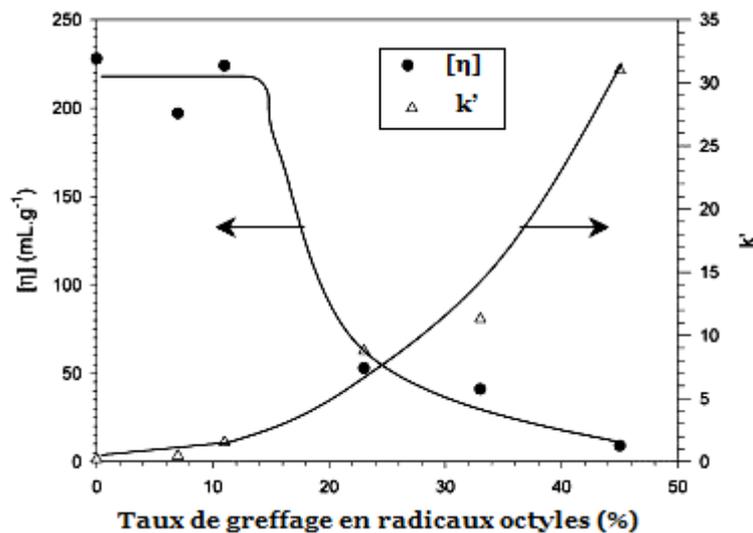


Figure 2.2 :  $[\eta]$  et  $k'$  du MCMP (carboxymethylpullane hydrophobiquement modifié) en fonction du taux de greffage (25°C) [37].

D'un point de vue stérique, la conséquence devrait être une augmentation de la concentration critique de recouvrement ( $C^*$ ). Cependant, la réalité est plus complexe. En effet, on assiste généralement à la coexistence d'interactions de type intra- et intermoléculaire (agrégats multiples) et plus particulièrement à une transition intra vers inter augmentant la concentration en polymère.

On assiste alors à une concentration critique pour laquelle le système se connecte de façon intermoléculaire. Cette concentration ne peut alors plus être considérée comme une véritable  $C^*$ , on parlerait plutôt en terme de concentration critique (de connexion),  $C_{cr}$ . Simon et coll. l'ont bien signalé pour les CMP (carboxyméthylpullulane) [38].

## **2.2. Facteurs influants**

Les interactions hydrophobes sont influencées par des divers paramètres dont les uns sont intrinsèques et d'autres extrinsèques. Ces paramètres peuvent agir de façon corrélée ou non. D'une manière générale, il est très difficile de prévoir le comportement type, on peut cependant tenter de dégager des tendances.

### (a) Charge des polymères

La présence de charges sur une chaîne de polymère augmente le caractère hydrophile et par conséquent permet des taux d'hydrophobisation plus importants que pour les homologues neutres. Toutefois, les interactions hydrophobes peuvent être compromises par les répulsions électrostatiques. Une compétition entre les attractions hydrophobes et les répulsions électrostatiques s'engage et tout dépendra de la concentration en polymère.

### (b) Masse molaire du squelette

D'une manière générale, les associations intramoléculaires seront favorisées avec de fortes masses molaires du polymère. En effet, pour des chaînes courtes, le coût énergétique du repliement de la chaîne sur elle-même est important, la formation d'agrégats est alors prépondérante.

De même en régime plus concentré, les faibles masses molaires limitent la connections de chaînes enchevêtrées et limitent l'établissement de propriétés rhéologiques intéressantes.

#### (c) Nature, longueur et taux d'incorporation des greffons hydrophobes

Lorsque l'on augmente la longueur des greffons hydrophobes (alkyles le plus souvent), on améliore de façon générale les propriétés associatives [39]. L'augmentation du taux de modification permet dans un premier temps de favoriser les interactions hydrophobes [15]. Mais si le taux d'incorporation est trop important, le polymère devient insoluble [40,41].

#### (d) Salinité

L'effet de sel sur les PHSA neutre est faible. On note une légère augmentation de l'association avec les sels lyotropes à l'inverse de l'effet des sels chaotropes [25]. Les explications concernant ces phénomènes sont liées à la modification de la structure de l'eau comme nous l'avons abordé dans le chapitre précédent. En ce qui concerne les PHSA chargés, les conséquences sont beaucoup plus importantes.

#### (e) Température

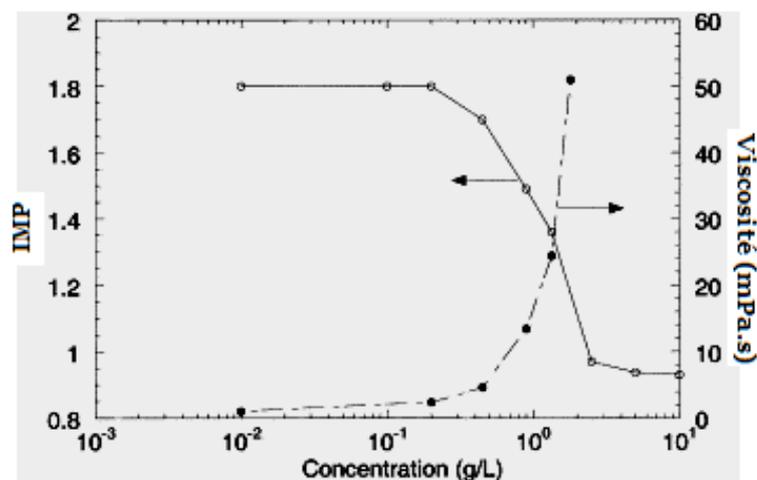
La température provoque généralement, en régime semi-dilué, une diminution de la viscosité expliquée par une augmentation de l'agitation thermique des chaînes réduisant les forces de frottement. Le plus souvent dans le cas des PSHA, la température semble être défavorable à l'établissement des associations hydrophobe. Cependant, on peut aussi observer les effets inverses. Pour interpréter ces phénomènes, des considérations thermodynamiques ont été avancées par plusieurs auteurs qui mettent en avant le caractère endothermique des associations hydrophobes et ainsi leur faculté à se renforcer avec la température [42,43].

### (f) Le pH

Les polymères porteurs de groupements acides ou basiques faibles (pH-sensible) modifiés de façon hydrophobe présentent un équilibre délicat mais très intéressant entre la répulsion des charges et les interactions hydrophobes selon le taux de charges et donc le pH. Lorsque les groupements ionisables sont protonés et que les forces de répulsion électrostatiques disparaissent dans le réseau du polymère, les effets hydrophobes dominent, provoquant l'agrégation des chaînes polymères à partir du milieu aqueux.

### **2.3. Agrégation et notion de domaines hydrophobes (clusters)**

Une autre transition peut aussi être mise en évidence dans les systèmes associatifs. Il s'agit de la concentration critique d'agrégation (cac) qui est mise en évidence par des mesures de spectroscopie de fluorescence (Figure 2.3). Cette transition illustre en fait l'établissement de microdomaines hydrophobes ou « clusters ». Elle intervient pour des concentrations bien plus faibles que  $C_{cr}$  mais il est alors difficile de distinguer la part des associations intra ou intermoléculaires.



**Figure 2.3: Variation de l'IMP et de  $\eta$  de l'alkylchitosane [19].**

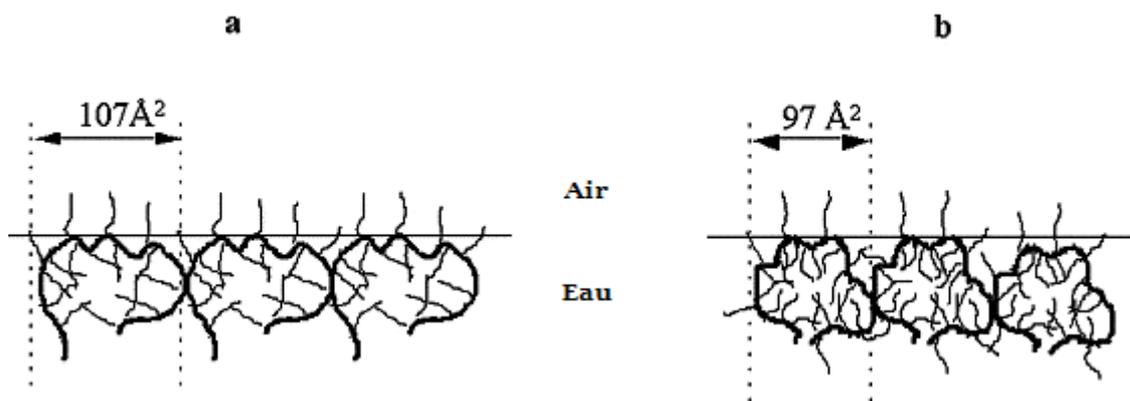
La nature des points de jonction a été suivie par fluorescence. La sonde étant le pyrène dont le spectre d'émission est très sensible à la polarité de son environnement. Le pyrène a la particularité de se concentrer à l'intérieur des domaines hydrophobes. La variation du rapport I1/I3 indique si les molécules de pyrène sont en présence d'un environnement polaire (I1/I3 ~ 1,8) ou apolaire (I1/I3 < 1,8) [44].

### **3. Phénomène d'adsorption des PHSA aux surfaces et aux interfaces**

Le caractère amphiphile des PHS associatifs leur confère un pouvoir d'adsorption aux interfaces hydrophobes. Un comportement apparenté à celui des tensioactifs est enregistré avec ce type de systèmes. Malgré des cinétiques d'adsorption plus lentes, en raison de la longueur et la distribution des segments hydrophiles et hydrophobes propres au polymère, ils offrent des propriétés de surface plus particulières que celles des molécules tensioactives [45].

La cinétique d'adsorption aux surfaces des PHSA a été largement étudiée par tensiométrie [46-48]. Les mécanismes proposés rapportent pour la plupart d'abord une diffusion des macromolécules vers la surface si une certaine barrière d'activation est franchie.

L'adsorption des PHSA est suivie par un changement de la conformation des molécules. Le squelette de la macromolécule tend à se déplier avec un réarrangement moléculaire qui nécessite le moins d'énergie [49]. La conformation de la macromolécule adsorbée (dépendante du nombre de groupements hydrophobes adsorbés) est responsable de l'aire superficielle occupée par les macromolécules [50]. Notons que L'augmentation du taux de greffage entraîne une augmentation du nombre de points d'ancrage à la surface et ainsi conduit à une diminution de l'aire moléculaire (fig 2.4).



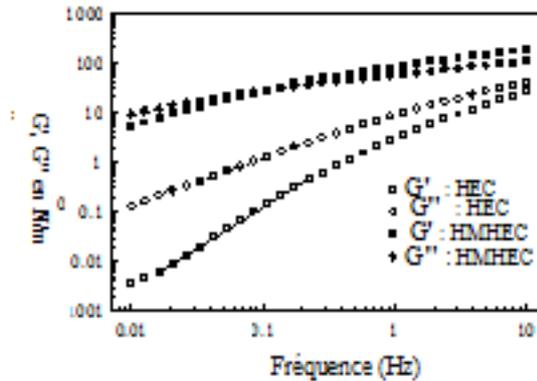
**Figure 2.4: Représentation schématique des aires moléculaires du  $\text{CMP}_{10}\text{C}_8$  (a) et  $\text{CMP}_{35}\text{C}_8$  (b) adsorbés à la surface air/eau [49].**

Les pouvoirs de dispersion en milieu aqueux se résument aux possibilités d'émulsification, de moussage ou solubilisation [39]. Les PHSA les plus utilisés comme émulsifiants sont les dérivés de l'amidon [51,52] et de la cellulose [53,54] qui ont démontré l'adsorption positive de ces dérivés associatifs aux interfaces eau/air. Le pouvoir émulsifiant de la MC et du l'alginate de propylène glycol a par exemple été démontré pour assurer la stabilité de dispersions huile (huile de canola)/ eau [55].

#### **4. Propriétés rhéologiques des systèmes aqueux des PHSA**

En régime semi-dilué, les systèmes associatifs en structure peigne présentent des propriétés rhéologiques très améliorées par rapport à leur précurseurs non hydrophobisés. L'augmentation de la concentration en polymère induit des transitions d'associations hydrophobes intramoléculaires vers des associations intermoléculaires, comme décrit précédemment [56].

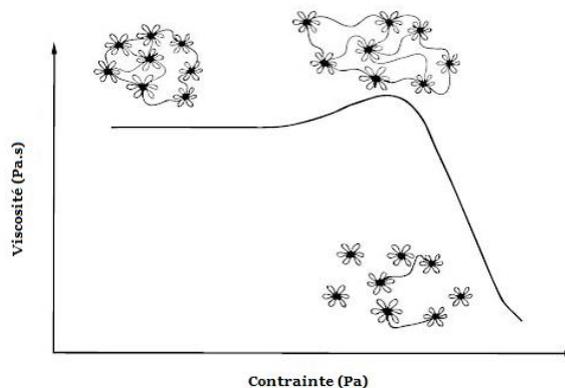
L'augmentation de la viscosité s'explique par l'établissement des nombreuses associations hydrophobes interchaînes conduisant à un fort ralentissement de la dynamique de reptation des chaînes dans l'enchevêtrement, pouvant même se traduire par l'apparition d'un liquide structuré ou pseudo-gel faible (fig 2.5).



**Figure 2.5: Profil rhéologique en dynamique de HEC et de HMHEC ( $C_p=3\%$ ) [25].**

Les systèmes en blocs téléchéliques présentent des propriétés rhéologiques peu différentes avec des transitions souvent plus brutales. Le comportement sous cisaillement d'une solution des HEUR est présenté dans la figure 2.6 et présente trois régimes :

- \* Aux faibles taux de cisaillement, la viscosité de la solution est indépendante du taux de cisaillement, le comportement est Newtonien.
- \* Aux taux de cisaillement intermédiaires, la solution montre un comportement rhéo-épaississant.
- \* Finalement aux taux de cisaillement élevés, le comportement rhéofluidifiant apparaît.



**Figure 2.6: Comportement d'une solution d'un polymère téléchélique [57].**

## 5. Application des PHSA

Contrairement à leurs homologues simplement hydrophiles, les PHSA ont montré principalement des viscosités plus élevées aux faibles vitesses de cisaillement, une certaine inertie vis-à-vis de la salinité (surtout pour les systèmes neutres), une rhéofluidité importante et aussi un caractère thixotrope.

D'autre part, les qualités d'adsorption couplées à la tendance à l'agrégation ont mis l'accent sur l'élaboration d'interfaces intelligentes présentant des dispositions à la nanostructuration. Ces propriétés étonnantes sont devenues, avec les travaux effectués dans ce domaine, très attractives vis-à-vis des industriels.

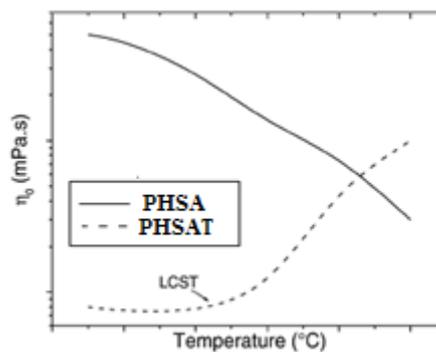
Les applications suivantes illustrent la diversité des applications des PHSA, relevées dans la littérature, qui ont montré un grand potentiel pour la solution aux problèmes liés aux domaines :

- Alimentaire : Agents gélifiants et émulsifiants [58],
- Cosmétique : Imposition du caractère thixotrope des formulations à usage cosmétique [59],
- Pharmaceutique : Vecteurs de transport de principes actifs [5],
- Industrie papetière et peinture : Agents dispersants [60],
- Travaux publics : Agents de rétention d'eau [61],
- Pétrochimie : Amélioration de la RAP par des fluides à base de PHSA à viscosité sensible aux contraintes [62],
- Environnement : Agents flocculants et de chélation des métaux lourds pour traitement des eaux polluées [63],
- Biointeractivité : Elaboration de biomatériaux à caractère auto-associatif capables d'encapsuler des principes actifs à libération contrôlée [64].

## Conclusion

L'arrangement des PHSA en solution peut dépendre d'un ou de plusieurs facteurs extrinsèques. Néanmoins, il pourrait être intéressant de solliciter des comportements associatifs sous l'impulsion précise de paramètres externes ouvrant la voie à la conception de systèmes stimuli contrôlés c'est-à-dire intelligents. De tels polymères sont appelés 'smart polymers' et dans cette famille les polymères thermosensibles occupent une place de choix.

La différence de comportement en solution par exemple d'un PHSA classique et d'un PHSA thermosensible (PHSAT) peut être particulièrement impressionnante comme le montre la figure (2.7).



**Figure 2.7: Variation comparative typique de  $\eta_0$  d'un PHSA thermorésistant (PHS) et d'un PHSA thermosensible (PHSAT) [65].**

Ainsi, la température pourrait accentuer le caractère épaississant d'un PHSA s'il est thermosensible par l'établissement tridimensionnel d'interactions hydrophobes. Dans le domaine de la séquestration contrôlée, leur pouvoir solubilisant, peut être également dopé par la température induisant la formation de domaines hydrophobes suite à la déshydratation des macromoléculaires thermosensibles. Notons également qu'une conjugaison de stimuli peut également rendre un système associatif sensible à plus d'un paramètre externe. L'objet de notre étude concerne effectivement ces systèmes thermosensibles et pour cette raison, nous avons choisi de développer cet aspect dans le chapitre suivant (chapitre 3).

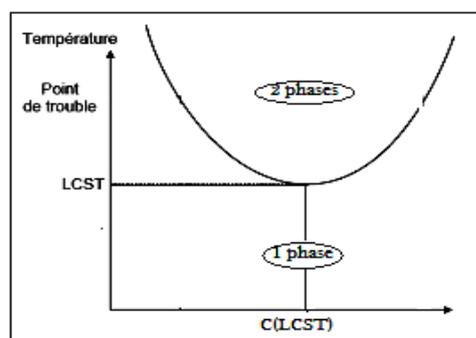
## CHAPITRE 3 : PHSA THERMOSENSIBLES (PHSAT)

La réponse des polymères thermosensibles à la variation de la température peut se décrire d'une manière simplifiée par une différence de solubilité. Mais si la plupart des polymères peuvent être solubilisés en élevant la température, d'autres en revanche tendent à précipiter. Pour cela, on distingue deux cas extrêmes de comportement réversible des polymères thermosensibles en solution. Ceux qui précipitent en chauffant (LCST : Lower Critical Solution Temperature) et, inversement, ceux qui se solubilisent en chauffant (UCST : Upper Critical Solution Temperature).

### 1. Notions de point de trouble et systèmes LCST et UCST

#### 1.1. Systèmes LCST

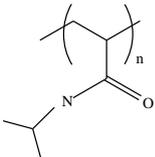
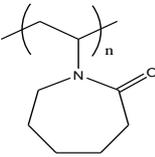
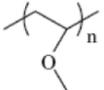
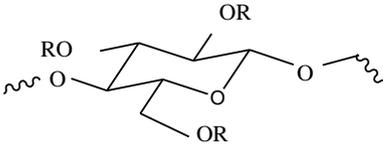
Les notions « LCST » et « UCST » sont liées à l'existence d'une température de solution critique pour un polymère considéré. Si la solution de polymère en milieu aqueux à une seule phase en-dessous d'une température spécifique, dépendant de la concentration du polymère, et a des phases séparées au dessus de cette température, ces polymères ont une température de solution critique inférieure : la LCST. Celle-ci correspondra à la plus basse température de la courbe de séparation de phases sur le diagramme température versus concentration (fig 3.1). Le tableau 3.1 regroupe des modèles de polymères thermosensibles des plus représentatifs accompagnés de leurs températures de transition respectives.



**Figure 3.1: Diagramme de phase d'un polymère LCST.**

La LCST correspond à l'extremum de la courbe de miscibilité, elle est donc associée à une concentration alors que la température de transition de phase est appelée en général 'point de trouble'. Ce comportement traduit une déshydratation des chaînes macromoléculaires qui conduit à l'apparition d'un trouble (déphasage) qui dégagerait deux phases (l'une riche en polymère et la seconde riche en solvant) [66-69]. Les systèmes LCST peuvent se présenter sous forme d'homopolymères ou de copolymères (en dibloc AB ou en tribloc ABA ou ABC). Le tableau 3.1 reprend quelques exemples d'homopolymères à LCST avec leurs températures de transition.

**Tableau 3.1 : Modèles de systèmes homopolymères à LCST**

		Polymère	LCST (°C)	Structure	Référence
<b>Homopolymères LCST</b>		Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)	32		[70]
		Poly (N-vinylcaprolactame) (PVCL)	31		[71]
		Poly(vinylmethylether) (PVME)	34		[72]
	Dérivés de cellulose	MC	50		[73]
		HPC	42		[74]

Quant au tableau 3.2, il regroupe les copolymères à LCST les plus répandus ; le nombre des températures de transition de chaque copolymère est lié au nombre des blocs le constituant.

**Tableau 3.2: Modèles de systèmes copolymères thermosensibles à LCST**

	<b>Polymère</b>	<b>LCST (°C)</b>	<b>Référence</b>
<b>Copolymères AB</b>	Chitosan-PEG 2% (m/m)	36	[75]
	POE-POB 25% (m/m)	T <sub>1</sub> = 7,0 T <sub>2</sub> = 70,0	[76]
<b>Copolymère</b>	POE-POP	74	[77]
	POE- PMPC-PNIPAM	~ 33	[67]
<b>Copolymère ABC</b>	PEVE- PEOEOVE- PMVE	T <sub>1</sub> =20 T <sub>2</sub> =41 T <sub>3</sub> =63	[78]
	PEVE-PMVE-POEOVE	T <sub>1</sub> =20 T <sub>2</sub> =63 T <sub>3</sub> =41	[79]

Le copolymère en tribloc : PPO-PMPC-PNIPAM est un bon exemple avec ces trois températures de transition (fig 3.2). D'abord, une température de dissolution à 5°C, une formation de micelles à cœur PPO entre 10 et 20°C et une formation d'un gel au-delà de 33°C dû à la déshydratation des chaînons PNIPAM.

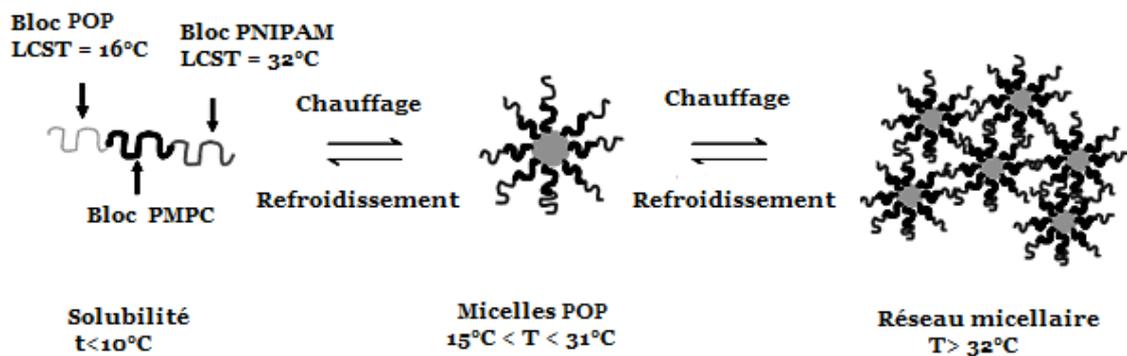


Figure 3.2: Comportement en solution du copolymère POP-PMPC-PNIPAM [67].

## 1.2. Systèmes UCST et LCST/UCST

Pour d'autres systèmes, il existe une température de solubilisation critique supérieure qui est la limite supérieure des températures auxquelles il y a séparation de phases (fig 3.3).

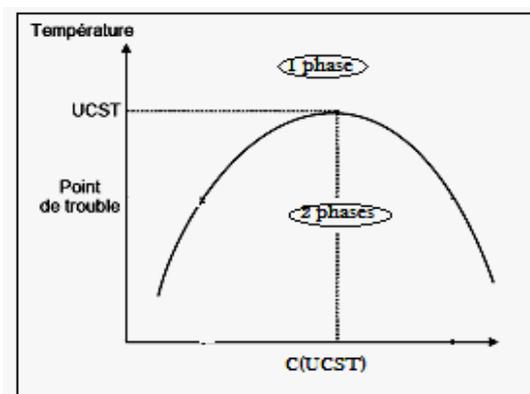


Figure 3.3 : Diagramme de phase d'un polymère UCST.

Ces polymères doivent généralement leur insolubilité à basse température, à la présence d'interactions électrostatiques intra- et intermoléculaires. Ils appartiennent principalement à la famille des polyélectrolytes zwitterioniques (sulfobétaines, phosphobétaines et carboxybétaines).

Une troisième catégorie de systèmes thermosensibles existe. Il s'agit des systèmes doubles LCST/UCST (fig 3.4). Ces derniers sont obtenus par copolymérisation en bloc entre deux systèmes, l'un LCST et l'autre UCST.

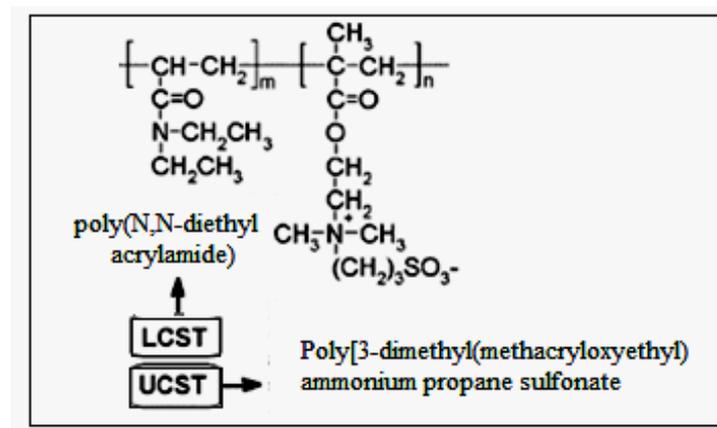
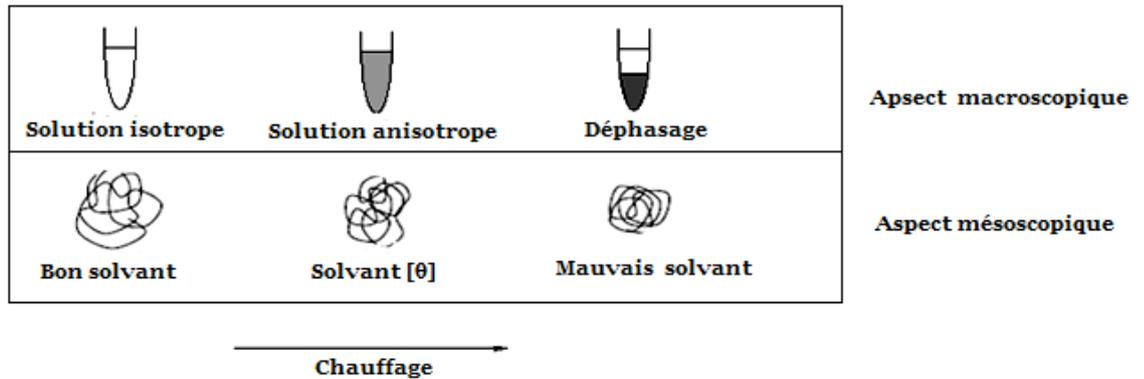


Figure 3. 4: Polymère thermosensible (LCST/UCST) [80].

## 2. Aspects thermodynamiques du point de trouble et des notions de solubilité limite

Les phénomènes à température de solubilité limite ont une origine thermodynamique. Suite au chauffage, diminue, les interactions polymère-solvant deviennent de moins en moins favorables et finissent par provoquer une transition brutale de la conformation du polymère. Ce phénomène a une origine à la fois enthalpique, issue des interactions polymère-polymère, polymère-solvant et solvant-solvant, et entropique [67]. Cette balance énergétique est à l'origine de cette transition brutale : en dessous ou au dessus d'une température critique, les pelotes de polymères gonflées de solvant s'effondrent en expulsant des molécules de solvant qu'elles contiennent et forment des globules denses.

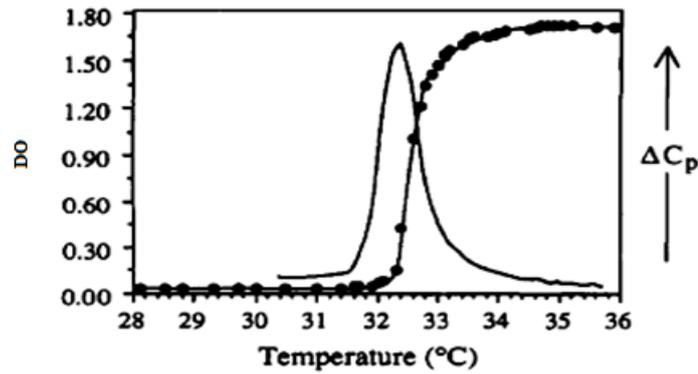
La grande sensibilité de ces systèmes est mise en relief par le changement abrupte des propriétés macroscopiques en commençant par l'apparition du trouble (fig 3.5).



**Figure 3.5: Etats de solvation d'une chaîne de polymère thermosensible à LCST.**

Lorsque le polymère est en bon solvant, l'enthalpie de mélange négative l'emporte sur la réduction de l'entropie et permet la solubilisation des chaînes de polymère. Lorsque le polymère passe en mauvais solvant, par élévation de la température dans le cas de l'existence d'une LCST ou par diminution de la température dans le cas d'une UCST, la séparation de phase a lieu.

La figure 3.6 montre un thermogramme typique d'un système thermosensible où la capacité calorifique  $C_p$  augmente en concomitance avec les changements de la turbidité. En calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la démixtion du PNIPAM dans l'eau, associée à une redistribution des liaisons hydrogène entre le polymère et le solvant, s'accompagne d'un effet endothermique notable. Cette technique permet donc de déterminer précisément la température à laquelle débute le phénomène de séparation de phase ainsi que le bilan énergétique du processus.



*Figure 3.6: Endothermes de solutions aqueuses de PNIPAM [81]*

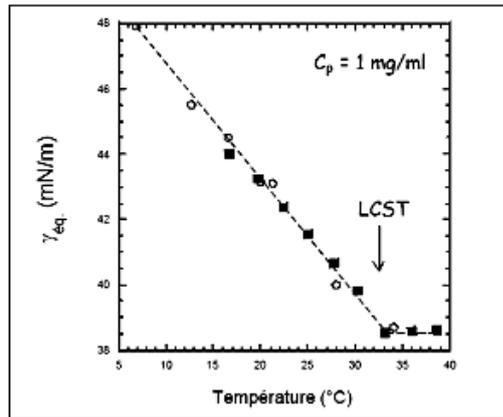
### 3. Propriétés physico-chimiques des PHSAT

La température peut donc conduire dans certains cas à une diminution des concentrations critique d'agrégation ou cac [81] ou bien à une augmentation de la taille des agrégats ou clusters [82] et même une plus forte tendance des macromolécules à s'adsorber en raison du renforcement des forces attractives au dépend des forces répulsives [83].

Par ailleurs, les interactions intermoléculaires en milieu aqueux, très sensibles à la température, peuvent engendrer l'agrégation de micelles, pseudo micelles ou agrégats voire la réticulation physique en hydrogel des chaînes enchevêtrées. Les principales responsables de ces métamorphoses étant les liaisons hydrogènes et les interactions hydrophobes.

#### 3.1. Comportement en surface des PHSAT

Les études de tensiométrie effectuées sur des systèmes LCST, ont montré une augmentation aigue de l'adsorption lorsque la température augmente pour atteindre un plateau à la LCST (fig 3.7).



**Figure 3.7: Effet de la température sur la TS du PNIPAM [26].**

La réflectivité des neutrons a permis d'évaluer, en fonction de la qualité du solvant les densités d'adsorption du PNIPAM en surface. Ainsi, en conditions de bon solvant ( $T < LCST$ ) la couche adsorbée est typique d'un homopolymère neutre : elle se caractérise par une densité d'adsorption comprise entre 1 et 2  $mg/m^2$  et par un profil de concentration qui décroît rapidement avec la distance à la surface. Lorsque la température est élevée vers la LCST, l'adsorption augmente brutalement pour atteindre 5,6  $mg/m^2$  au point  $\theta$  ( $\sim 31$  °C) [26].

Ce phénomène est le résultat d'un effondrement intramoléculaire des chaînes et d'une association intermoléculaire qui augmentent l'épaisseur de la zone proximale riche en polymère et la densité de la zone centrale. Si l'on dépasse ensuite la LCST pour se placer dans des conditions de mauvais solvant (40 °C), alors, même si en volume les macromolécules s'effondrent et agrègent, une couche exceptionnellement dense et épaisse est observée à l'interface eau-air.

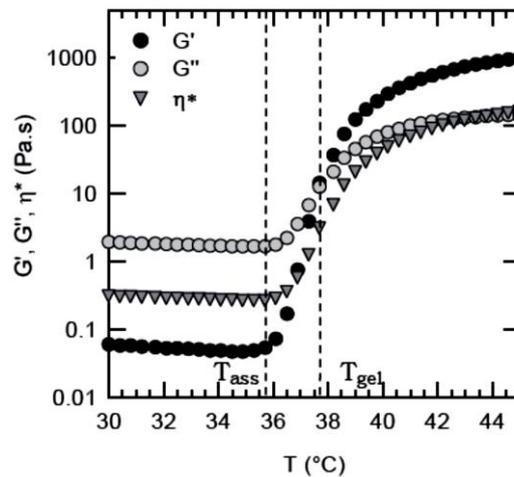
### 3.2. Comportement rhéologique des PHSAT

Au-delà de la concentration critique ( $C_{cr}$  de connexion), les associations intermoléculaires via les greffons hydrophobes peuvent être contrôlées grâce à la température, ce qui se traduit par une réponse caractéristique en analyse

dynamique. Dans la plupart des études, il est ressorti que l'augmentation de la température favorisait les interactions hydrophobes qu'elles soient intermoléculaires ou intramoléculaires (voire chapitre 2).

D'une manière générale, trois domaines de température sont mis en évidence lors du chauffage d'une solution aqueuse d'un PHSAT (fig 3.8) :

- Lorsque la température est inférieure à  $T_c$ , la transition impliquant les greffons n'a pas encore débuté. Le comportement est alors similaire à celui du squelette hydrophile.



**Figure 3.8:  $T_{association}$  et  $T_{gélification}$  du PAM- PNIPAM ( $C_p=80g/L$ ,  $\omega =1Hz$  et  $\sigma=2Pa$ ) [84].**

- Lorsque la température critique est atteinte, les modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  ainsi que la viscosité complexe  $\eta^*$  augmentent simultanément et de manière importante. On note alors une température de début d'association ( $T_{ass}$ ) qui marque le début de l'augmentation de la viscosité avec la température (fig 3.8).
- A des plus hautes températures, une nouvelle température :  $T_g$  correspondant au croisement des évolutions de  $G'$  et  $G''$  est définie. Au-delà de cette température, le système présente un caractère élastique. Un maximum de greffons participe au processus d'association.

### 3.3. Effet de la salinité (salting-out)

L'addition d'un sel change la température d'association et l'abaisse en général (effet du « salting out » déjà évoqué). La présence des ions dans le système déstabilise la cage de solvation du monomère et modifie donc l'état d'hydratation des chaînes de polymère. L'effet obtenu est d'autant plus important que la concentration en sel ajoutée est élevée mais il dépend également de la nature du sel employé.

Du point de vue de l'abaissement du point de trouble, on retrouve l'ordre suivant :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr} > \text{LiCl} > \text{NaSCN}$  (Série de Hofmeister). L'effet de l'anion est important ; Freitag et coll [85] observent une décroissance quasi-linéaire du point de trouble avec la concentration en sel jusqu'à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (Fig 3.9). La nature du cation n'a pas une influence très marquée hormis pour LiCl ( $\Delta T \approx 7^\circ\text{C}$  pour 1 M de LiCl).

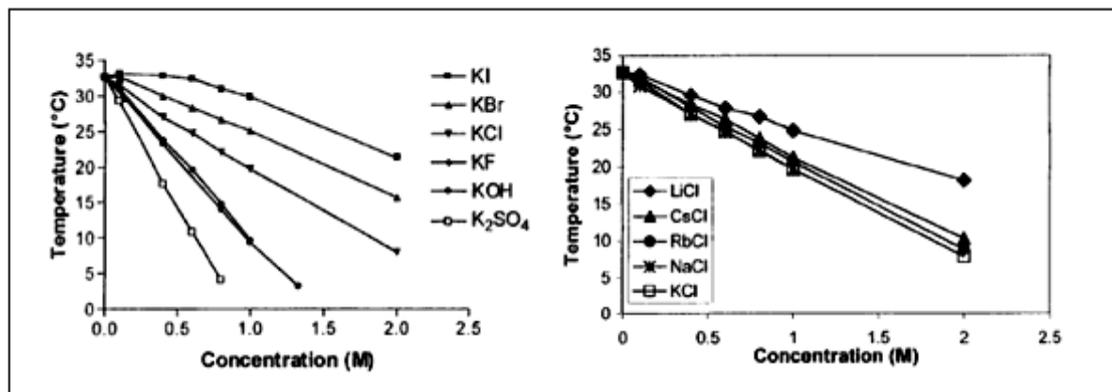


Figure 3.9:  $P_T$  Effets des sels sur  $P_T$  d'une solution de PNIPAM ( $C_p = 1 \%$ ) [86].

Les solutions de polyélectrolyte associatif sont très influencées par le changement de force ionique dans le milieu. Dans ces systèmes, il existe une compétition entre les effets hydrophobes attracteurs et électrostatiques (répulsifs). L'augmentation de la salinité induit une diminution des répulsions électrostatiques par écrantage des sites chargés, favorisant ainsi l'association hydrophobe thermocontrôlée.

### **3.4. Application des PHSAT**

Les polymères associatifs thermosensibles ont fait l'objet de recherches intensives en raison de leurs applications potentielles dans de nombreux secteurs : fluides complexes, biotechnologies, domaine médical (ingénierie tissulaire et délivrance contrôlée de principes actifs), environnement (dépollution de l'eau).

Une fois associées (en solution ou aux interfaces), ils servent de nano, micro ou macroréservoirs pouvant subir de fortes variations de volume avec la température. Ainsi, l'adsorption d'ions de métaux lourds a été étudiée sur des microgels de (NIPAM-co-AA) afin d'obtenir des matériaux réutilisables pour la purification de l'eau [86]. Il est aussi envisageable de développer des filtres optiques à base de PNIPAM. En effet, le repliement du PNIPAM lors de sa transition entraîne une modification optique. On peut aussi utiliser des microgels de copolymères à base de PNIPAM pour la libération d'antioxydant ou d'anti-inflammatoire [87].

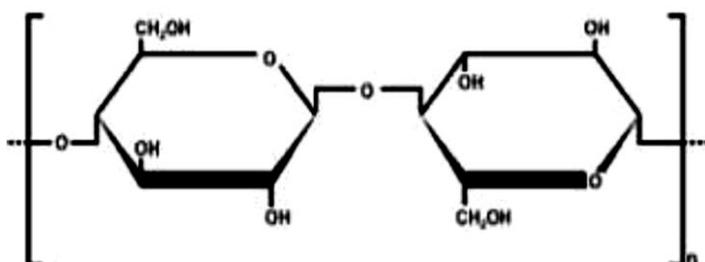
### **Conclusion**

Les mécanismes de transition des systèmes associatifs thermosensibles se sont montrés très variés. Ils dépendent de facteurs intrinsèques et extrinsèques qui provoquent ces phénomènes qui ne sont que la conséquence d'un réarrangement de conformation dû à l'établissement d'interactions hydrophobes induit par la température. En possédant la capacité de former des textures variées (gels, phase mésogène, micelles gonflées...), ces systèmes sont devenus le sujet d'un enjeu industriel considérable dans la physico-chimie des dispersions.

Notre étude s'inscrit ainsi dans la thématique suivante : il s'agit de comprendre les mécanismes d'association d'une famille de PHSAT très répandue sur le marché mondial et qui n'est autre que la famille des dérivés de cellulose.

## CHAPITRE 4 : ETHERS DE CELLULOSE

Le dernier volet de cette étude bibliographique est donc réservé à la famille des éthers de cellulose qui constituent le matériel de notre étude. Ce sont des polymères dérivés de la cellulose (maillons d'anhydroglucose reliés par une liaison glycosidique) généralement solubles dans l'eau. En effet, si la cellulose n'est pas hydrosoluble en raison du grand nombre de liaisons de type hydrogène liant les chaînes entre elles, la substitution des groupements hydroxyles sur la chaîne de cellulose modifie cette propriété. Toutefois, cette nouvelle solubilité apportée dépend de la longueur de la chaîne, de la nature, du nombre et de la répartition de ces groupements.



*Figure 4.1: Maillon de cellulose (cellobiose)*

L'Europe apparaît comme le premier producteur d'éthers cellulosiques. L'Asie représente la plus grande part de consommation mondiale avec 35%, suivie par l'Europe 33% et l'Amérique du Nord avec 14%. La CMC est le dérivé cellulosique le plus écoulé sur le marché mondial avec ses 57% du volume total. Alors que la MC représente 25% suivie de l'HEC avec 14%. Toutefois, les éthers cellulosiques ne représentent pas la majorité, loin s'en faut, des PHS produits (fig 4.2).

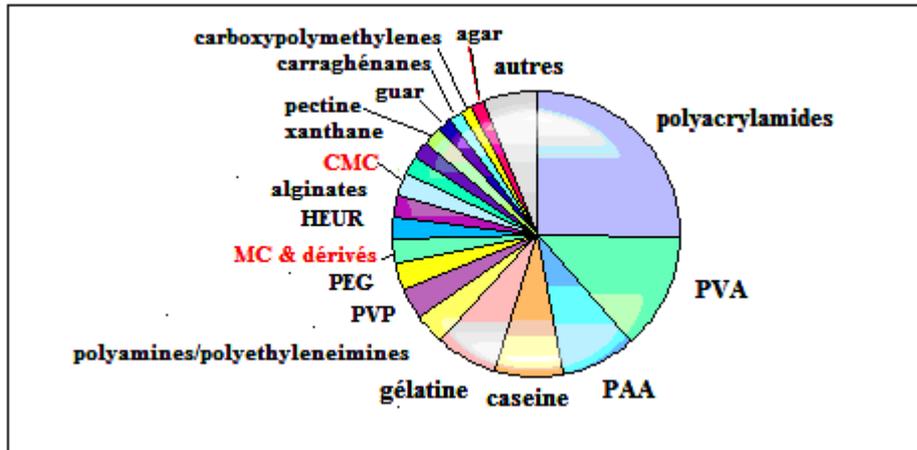


Figure 4.2: Consommation mondiale des PHS en 2009 [7].

#### 4.1. Transformation industrielle de la cellulose

Après la transformation de la cellulose en alkali cellulose par action de la soude (mercerisation), différents réactifs sont utilisés pour obtenir les éthers de cellulose. Principalement HEC, MC, HPC et HPMC ou HEMC. Ceux-ci sont obtenus ou bien par alkylation ou hydroalkylation de l'alkali cellulose.

L'alkylation de la cellulose peut se faire suivant la réaction de Williamson. Elle peut être assimilée à une réaction de type  $S_N2$  (attaque nucléophile du groupe alkoxyde de cellulose sur le carbone accepteur du chlorure d'alkyle). La MC (fig 4.3) par exemple est obtenue suivant ce procédé.

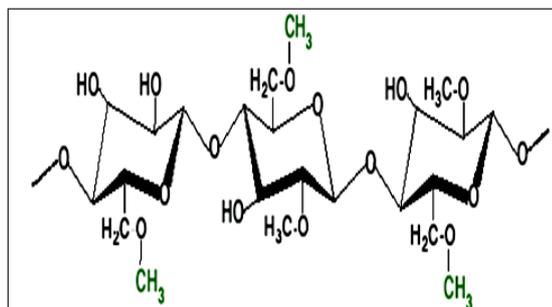
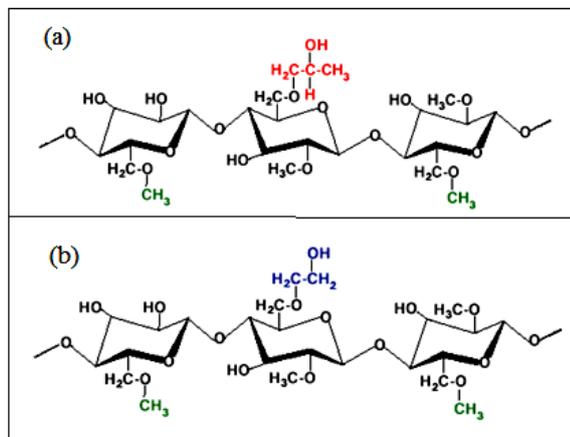


Figure 4.3: Structure chimique de la MC.

Le taux de substitution (noté DS) est compris alors entre 0 et 3 (nombre maximum de fonctions hydroxyle par sucre). Les conditions de l'hydroxyalkylation sont différentes de l'alkylation. La réaction s'effectue en présence d'époxydes et ne nécessite pas une quantité stœchiométrique mais catalytique de OH<sup>-</sup>.

De plus l'hydroxyalkylation n'est pas limitée au nombre de groupements hydroxyles initialement présents sur la chaîne. Elle peut continuer au niveau des nouveaux groupements hydroxyles greffés. Il en résulte des chaînes d'hydroxyalkyles de longueur variable. On notera alors le taux de substitution molaire (MS) qui pourra, contrairement au DS, être supérieur à 3. Ce procédé permettra d'obtenir l'HEC (voir ci-dessus) ou bien l'HPC mais en usant de l'oxyde de propylène.

Par ailleurs Une modification adéquate, liant les deux types de chimie ci-dessus présentées, permet aussi d'obtenir des éthers mixtes tels que l'HPMC ou encore l'HEMC

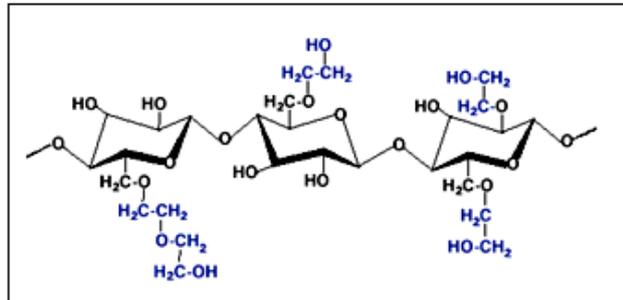


**Figure 4.4: Structures chimiques de HPMC (a) et HEMC (b).**

#### 4.2. Caractérisation et propriétés des éthers de cellulose industriels

Le degré de substitution (DS) et le taux molaire de substitution (MS) sont les critères les plus importants pour caractériser les éthers de cellulose. Ils représentent le nombre de groupements hydroxyles substitués par unité anhydroglucose.

Etant donné que chaque cycle possède trois groupes –OH disponibles, le DS est compris entre 0 et 3, MS peut être supérieur à 3 (Figure 4.5).



**Figure 4.5: Structure moléculaire de l'hydroxyéthylcellulose (HEC).**

### 4.3. Application des éthers de cellulose

Les éthers cellulosiques sont utilisés dans l'agroalimentaire, les cosmétiques, le domaine pharmaceutique, les peintures et dans une moindre mesure, le domaine de la construction. Les propriétés recherchées concernent généralement le pouvoir de rétention d'eau ou le pouvoir épaississant, ils contribuent souvent en effet à l'ajustement de la rhéologie des formulations aqueuses (pharmaceutique, agroalimentaire, cosmétique par exemple).

Dans le bâtiment, ils font chuter la densité d'un mortier car ce sont aussi des entraîneurs d'air, le volume poreux des mortiers augmente, ce qui permet aussi la création de réserves d'eau. Ils améliorent la résistance à la fissuration et permettent de contrôler le retrait par leur effet retardant ou rétenteur d'eau.

**Tableau 4.1 : Applications industrielles des dérivés de cellulose**

<b>Dérivé de cellulose</b>	<b>Domaine d'application</b>	<b>Pouvoir</b>
<b>MC, HEMC, HPMC, CMC</b>	Travaux publiques	Rétention d'eau, amélioration de l'adhérence [88]
<b>EC, EHEC</b>	Peintures	Stabilisant de suspensions [89]
<b>CMC, HEC, HEMC, HPMC</b>	Industrie du papier	Liant, stabilisant, filmogène [90]
<b>CMC, MC, HPMC</b>	Industrie textile	
<b>HEMC, HPMC, MC</b>	Détergents	Agents d'anti-redéposition, émulsifiants [69]
<b>CMC, MC, HEC, HEMC, HPMC</b>	Pharmaceutique	Epaississant [89]
<b>CMC, HPMC, MC</b>	Alimentaire	Epaississant, émulsifiant, moussant [91]

#### **4.4. Propriétés rhéologiques des dérivés de cellulose industriels**

##### a) Carboxyméthylcellulose (CMC)

La carboxyméthylcellulose (CMC) est, nous l'avons déjà vu, le plus important des éthers de cellulose commercialisé.

La CMC est caractérisée par son :

- Pouvoir viscosifiant : Il dépend de l'origine de la cellulose native ; celle à base de coton permet d'obtenir des CMC de plus haute viscosité.
- Degré de substitution : Les DS des CMC industriels sont compris entre 0,5 et 1.
- Degré de pureté : Le mode de préparation des CMC donne le chlorure de sodium et le glycolate de sodium comme sous-produits. Les CMC industriels peuvent contenir jusqu'à 30% de chlorure de sodium selon les techniques de lavage (aqueux et alcooliques mises en œuvre).

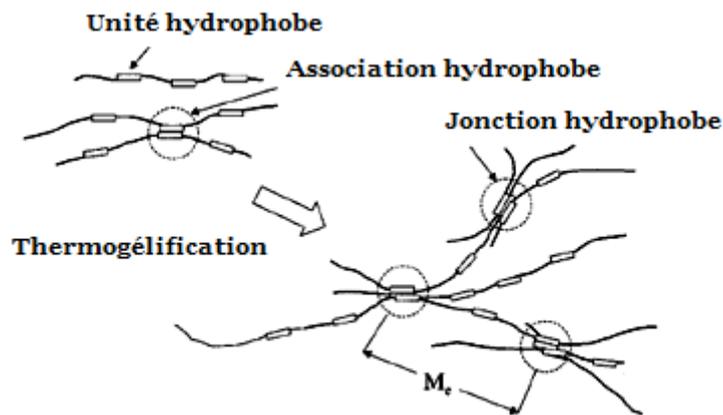
La CMC est un polyélectrolyte anionique semi-rigide. Ses propriétés physico-chimiques vont dépendre de son degré de substitution, sa masse molaire moyenne en poids et l'uniformité de la substitution du groupe carboxyméthyle. Les dérivés faiblement substitués ( $DS < 0,3$ ) sont insolubles dans l'eau mais deviennent solubles en présence de base. La solubilité dans l'eau est améliorée pour des DS  $\sim 0,4$  ou bien lorsque la substitution se fait de façon homogène.

#### b) Méthylcellulose (MC)

Contrairement aux CMC et aux HEC, les MC (tout comme les HPC), sont des polymères thermosensibles. Notons aussi que les polymères HPMC ou HEMC peuvent également être thermosensibles. La solubilité de MC dépend étroitement des valeurs du degré de substitution (DS). Pour une valeur comprise entre 0,9 et 1,3, la solubilité est assurée dans un milieu sodique. La solubilité dans l'eau est atteinte pour des DS voisins de 1,4. Dès un DS de 2,1 la solubilisation dans les solvants organiques est assurée. Lorsque le DS dépasse 2,4, la solubilité de MC dans l'eau disparaît.

En-dessous de leur point de gel thermo régulé, les solutions semi-diluées de MC ont un comportement rhéofluidifiant (la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement) avec présence d'un plateau newtonien pour les faibles gradients de vitesse. Chauffés au-dessus de la température de gélification, les solutions forment une structure tridimensionnelle et peuvent devenir fortement thixotropes.

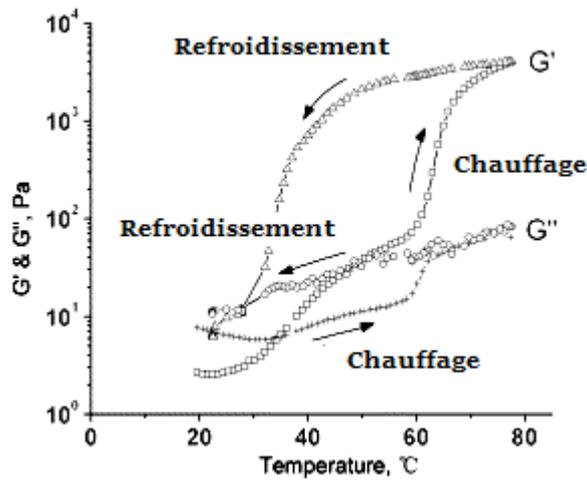
Ce phénomène de thermogélification (figure 4.6) a été décrit pour la première fois par Heymann en 1935. Plusieurs auteurs l'ont repris, par la suite, en représentant l'effet de la température sur l'évolution de la viscosité des solutions aqueuses de MC.



**Figure 4.6 : L'effet hydrophobe via les unités Me de la MC [92].**

D'un point de vue rhéologique, la viscosité commence à augmenter au-delà de cet extremum. Notons que le phénomène de gélification dépend de la cinétique de chauffage et qu'il est réversible.

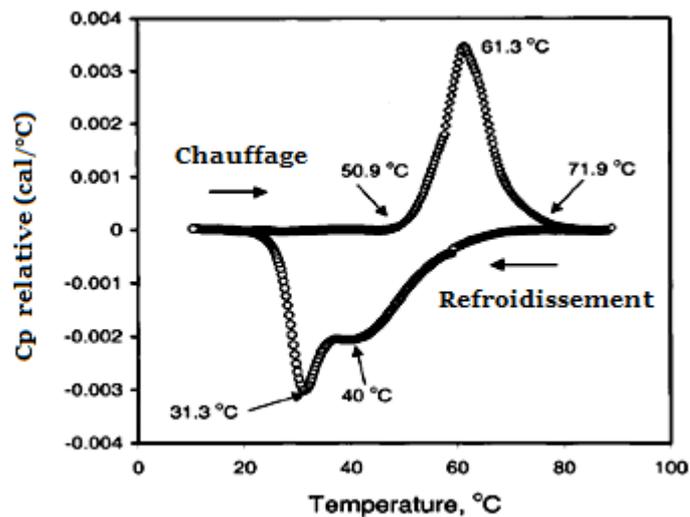
Les mesures en régime oscillatoire sont intéressantes pour caractériser la réponse visqueuse ou élastique d'un matériau. L'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la température (fig 4.7) permet de visualiser les étapes de sa thermogélification.



**Figure 4.7: Variation de  $G'$  et  $G''$  de MC (2%) lors d'un cycle de température ( $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) [93].**

Au début du chauffage, la valeur du module élastique  $G'$  diminue d'une façon identique à celle de la viscosité [53]. Pour de plus hautes températures  $G'$  augmente régulièrement puis d'une manière brutale. Au refroidissement, le phénomène est réversible mais avec une hystérèse.

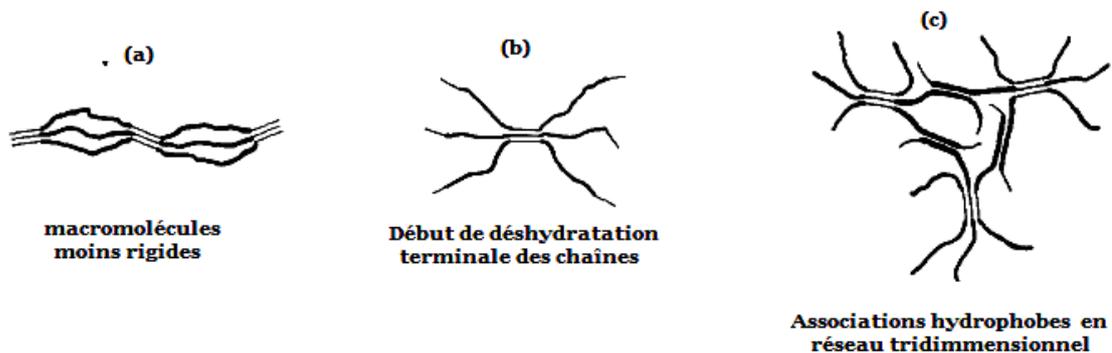
Sur la figure 4.8, la transition thermique de MC est étudiée par analyse calorimétrique.



**Figure 4.8: Thermogramme calorimétrique d'une solution de MC (2,5%) [94].**

Lors du chauffage, on observe un pic endothermique donc le maximum se situe vers 61 °C, significatif du changement d'état physique de la solution de MC ; il est attribué à la formation du gel. Lors du refroidissement de la solution, deux pics exothermiques sont distingués, vers 40 °C et vers 31°C indiquant un temps nécessaire à la déstructuration du système thermoassocié. La microcalorimétrie s'est avérée une méthode analytique d'une rare efficacité pour la détermination des températures de transition ainsi que les grandeurs thermodynamiques en jeu.

La figure 4.9 reprend le processus, en trois étapes impliqué dans la gélification de MC pour lequel la gélification serait induite, à partir des zones de faible DS.



**Figure 4.9: Le mécanisme de gélification de MC proposé par Haque et coll [95].**

Les propriétés de gélification de la MC peuvent être modifiées par l'introduction d'additifs dans la solution. Quelques co-solvants tels que l'éthanol ou le propylène glycol élèvent les points de gel. La plupart des électrolytes font baisser la température de gélification en raison de leur grande affinité pour l'eau.

## Conclusion

Les polymères hydrosolubles (PHS) sont largement utilisés pour leurs propriétés principalement épaississantes, gélifiantes ou émulsifiantes. Dans un contexte de développement durable et pour des principes de biocompatibilité, de biodégradabilité et de ressources renouvelables, les polysaccharides représentent une gamme de plus en plus recherchée par les industriels notamment.

Au-delà des propriétés, déjà intéressantes des PHS, il est possible de développer, par une chimie adaptée, des systèmes amphiphiles capables d'auto-association en milieux aqueux. Ces nouveaux polymères encore appelés PHS associatifs (ou PHSA) présentent des comportements rhéologiques ou aux interfaces souvent meilleurs que ceux de leurs homologues non modifiés.

L'établissement de micro-domaines (ou clusters) hydrophobe permet aussi d'envisager des applications dans le domaine de la séquestration/libération de molécules d'intérêt. Mais plus intéressant encore, sont les systèmes pour lesquels il devient possible de contrôler l'auto-association à l'aide de stimuli adéquats. Ces nouveaux polymères intelligents ou 'smart-polymers', sont de plus en plus étudiés, notamment les polymères thermosensibles qui répondent aux stimuli : température.

Dans ce contexte, les éthers cellulosiques industriels permettent de disposer d'une large gamme de dérivés thermosensibles tels que les méthylcellulose (MC) ou les hydroxypropylcellulose (HPC) ou non thermosensibles comme l'hydroxyéthylcellulose (HEC). Il est aussi possible de travailler sur des systèmes thermosensibles à greffage mixte tel que HEMC ou HPMC.

Ainsi l'étude des propriétés des éthers de cellulose commerciaux et en particulier des polymères mixtes, menée conjointement avec l'étude de leur mélanges respectifs, constitue l'objectif principal de cette thèse.

## CHAPITRE 5 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ETHERS DE CELLULOSE

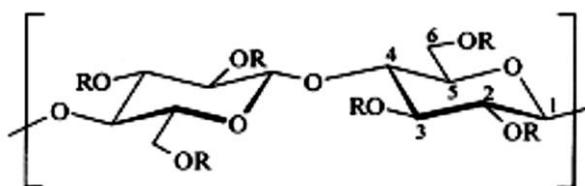
En préalable à notre étude spécifique, il convient de caractériser les éthers de cellulose industriels. Pour ce faire, nous avons déterminé par RMN du  $^{13}\text{C}$ , les degrés de substitution (DS) en groupements méthyle (Me) ainsi que les taux molaires de substitution (molar substitution MS) des groupements hydroxypropyle (HP) de dérivés cellulose étudiés.

Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé les grandeurs macromoléculaires (masses molaires moyenne en nombre et en poids respectivement  $M_n$  et  $M_w$ , rayons de giration ( $R_g$ ) en solution aqueuse à 25°C par couplage chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography SEC), triple détection : diffusion multi angle statique de la lumière (Multi Angle Light Scattering MALS), réfractométrie différentielle (Differential Refractometry Index DRI) et viscosimétrie: SEC/MALS/DRI/Visco. Cette approche permet en outre de visualiser les distributions de ces grandeurs et d'accéder aux paramètres de conformation notamment en reportant les évolutions bi-logarithmiques du  $R_g$  ou de la viscosité intrinsèque (relation de Mark-Houwink-Sakurada MHS) en fonction de la masse molaire.

Quelques mesures de tension superficielle nous ont permis de caractériser les propriétés à l'interface eau/air et à température ambiante de nos systèmes. Finalement nous avons déterminé les concentrations critiques délimitant les régimes dilué et semi-dilué et nous avons également étudié les propriétés rhéologiques des différents systèmes aqueux étudiés.

## 1. Détermination des DS et MS par spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire

Une technique habituellement utilisée pour déterminer la microstructure d'un dérivé cellulosique est la résonance magnétique nucléaire. La RMN  $^{13}\text{C}$  haute résolution est une technique très particulière pour décrire les structures des éthers de cellulose [96,97]. Les dérivés cellulosiques étudiés ici possèdent soit des groupements méthoxy (MC, HPMC et HEMC) ou hydroxypropyle (HPC, HPMC), (Figure 5.1).



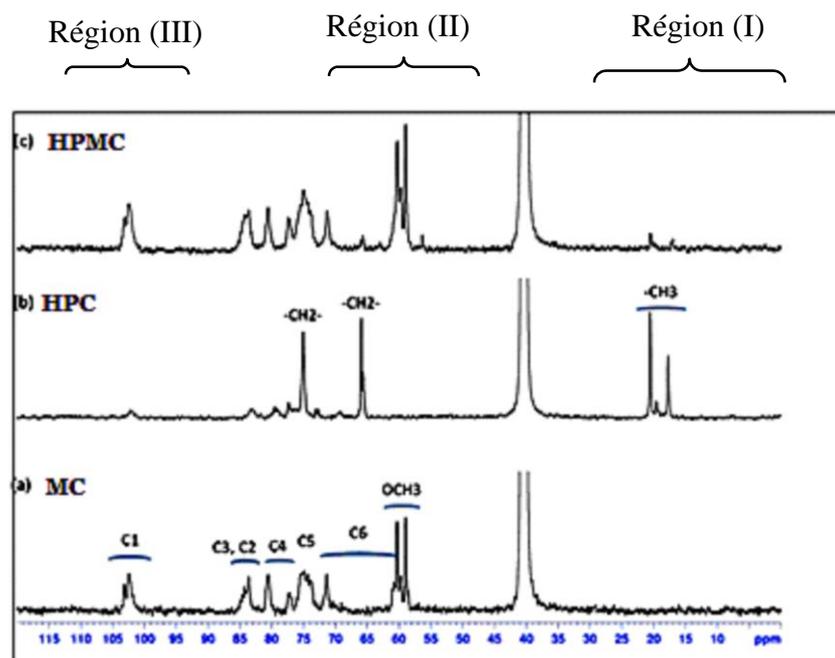
**Figure 5.1: Structure d'un éther de cellulose avec  $R : \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  ou  $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ .**

Nous avons réalisé l'ensemble de l'étude RMN en collaboration avec Dr. Isabelle DEZ de l'Université de Caen, Normandie Université (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique LCMT UMR CNRS 6507). La caractérisation passe alors par la détermination du degré de substitution (DS) en particulier pour les substitutions en groupe méthoxy ( $\text{OCH}_3$ ), celui-ci donne alors le nombre d'hydroxyle (OH) substitué par unité anhydroglucose. Le DS est donc logiquement compris entre 0 et 3.

Lorsque la substitution provient du greffage d'un groupement hydroxyéthyle ou hydroxypropyle, la présence d'un hydroxyle sur le groupement substitué peut toujours permettre une nouvelle substitution, c'est pourquoi il convient alors de

caractériser le greffage par un taux de substitution molaire (Molar substitution ou MS) celui-ci pouvant être supérieur à 3.

Nous avons donc eu recours à la RMN du Carbone 13 qui est la technique la plus adaptée pour la détermination des DS des groupements méthyles ainsi que les MS des greffons hydroxypropyle sur la cellulose.



**Figure 5.2: Spectres  $^{13}\text{C}$ -NMR de MC (a), HPC (b) and HPMC(c).**

Ces spectres réalisés dans du DMSO- $d_6$  et opérant à 300 MHz (fig 5.2) peuvent être décomposés en 3 régions distinctes :

Dans la région (I) de 15 à 20 ppm les pics sont attribués aux carbones externes et internes des groupements HP, et qui se trouvent moins intenses dans le cas de HPMC comparée à celle de HPC et où elle est inexistante dans le cas de MC. Cette région a permis de déterminer les MS.

Dans la région centrale (II) l'aire des pics des groupements méthoxy vers 58 ppm permet de déterminer le DS par rapport à un étalon interne comme celui de C1 situé dans la région III situé à 100ppm.

En ce qui concerne la méthylcellulose (MC) et en se basant sur les études réalisées par Zhou et coll., nous avons pu déterminer les DS en méthyle sur les carbones C2, C3 et C6 qui sont respectivement de 0,74 ; 0,30 et 0,58, soit un DS total de 1,62 [98]. Pour l'hydroxypropylcellulose (HPC), en suivant la méthode proposée par Desai et coll, nos résultats indiquent un MS de 4,4 [99].

Pour l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), nous avons obtenu respectivement un DS et un MS de 1,68 et 0,18. Sachant que le DS caractérise à la fois la substitution de groupement Me et HP et en émettant l'hypothèse que le polymère ne présente pas de di-substitution en groupement hydroxypropyle (ce qui est raisonnable au regard du faible taux déterminé), il vient un DS en groupe méthyl ( $DS_M$ ) de 1,50 et un MS en groupe hydroxypropyl ( $MS_{HP}$ ) de 0,18. Les données fournisseurs (tableau 5.1) sont globalement en accord avec ces résultats.

L'ensemble des résultats est ainsi regroupé dans le tableau 5.1 (les données du fournisseur figurent entre parenthèse) :

**Tableau 5.1 : DS et MS des MC, HPC et HPMC obtenus par  $^{13}C$  RMN.**

<b>Polymère</b>	<b><math>DS_M</math></b>	<b><math>MS_{HP}</math></b>
MC	<b>1,62</b> (1,4-1,9)*	-
HPC	-	<b>4,4</b> (3,4-4,1)*
HPMC	<b>1,50</b> (1,2-2,3)*	<b>0,18</b> (0,05-0,80)*

(\*) *Données fournisseurs*

Ces résultats ne permettent toutefois pas d'obtenir une information concernant la distribution des groupes substituant le long de la chaîne de cellulose. Ce paramètre est pourtant susceptible d'influencer les propriétés physico-chimiques et en particulier thermosensibles des solutions polymères. Cependant la répartition est généralement considérée comme étant statistique.

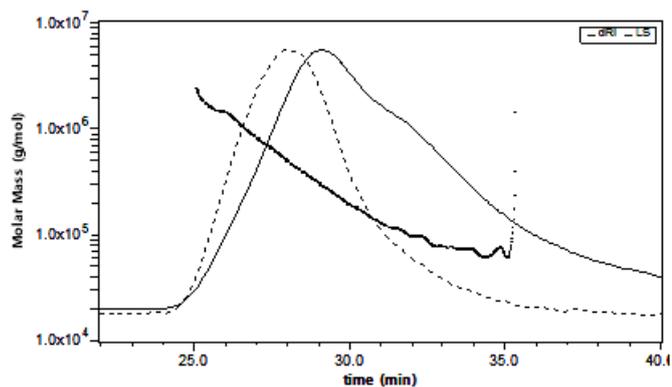
## **2. Détermination de la distribution des tailles et des masses molaires par SEC/MALLS/DRI**

La détermination de la masse molaire des éthers de cellulose peut être réalisée par différentes techniques. Par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), des informations sur la distribution des masses molaires peuvent être obtenues mais cette technique requiert l'utilisation d'étalons. Cependant, une méthode originale et très performante consiste à associer la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à la diffusion de la lumière multi-angle (MALLS), la refractométrie différentielle (DRI) et la viscosimétrie en ligne, notée SEC/MALLS/DRI/Visco.

Il est ainsi possible d'accéder aux masses molaires moyennes en poids et en nombre (respectivement  $M_w$  et  $M_n$ ) mais également au rayon de giration moyen ( $R_g$ ), aux viscosités intrinsèques ( $[\eta]$ ) et aux rayons hydrodynamiques ( $R_h$ ) sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un étalonnage préliminaire. L'exploitation des différentes distributions permet en outre d'accéder aux conformations des polymères en solution. Plus de détails sont donnés dans l'annexe.

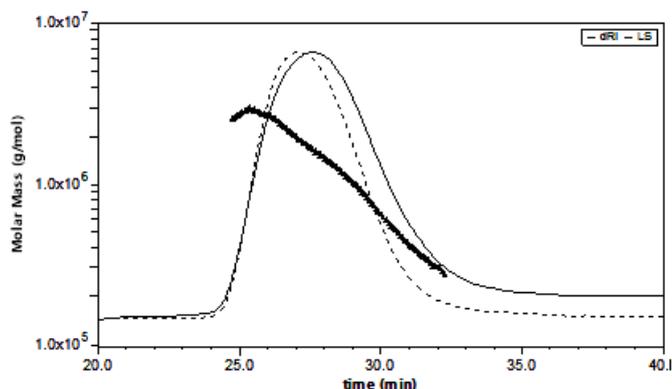
L'éluant est une solution aqueuse à 0,1M en  $\text{LiNO}_3$  avec un débit de 0.5ml/min. Les colonnes utilisées sont de type SHODEX- OH PAK (804 et 806 en série). Nos systèmes, en solution dans  $\text{LiNO}_3$  (à 0,1M) ont été injectés à 0,5 g/L et les solutions sont filtrées sur filtre 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore) avant injection.

Les distributions des masses molaires, des rayons de giration ( $R_g$  ou RMS pour Rootmean Square Radius), des viscosités intrinsèques ( $[\eta]$ ) et des rayons hydrodynamiques ( $R_h$ ) issus des valeurs de  $[\eta]$  sont données respectivement par triplet (MC, HPC, HPMC).



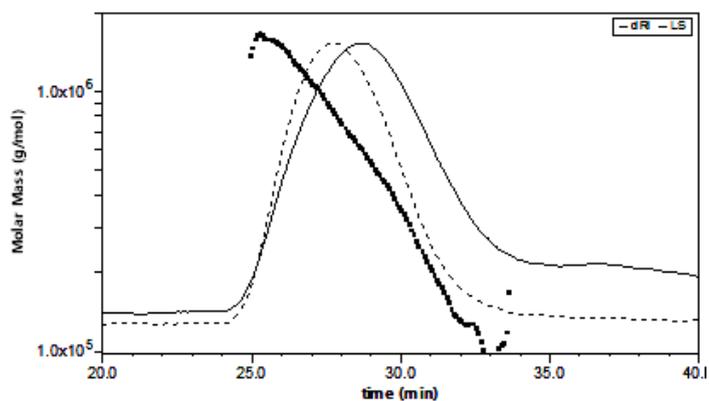
**Figure 5.3: Distribution des masses molaires de MC**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.



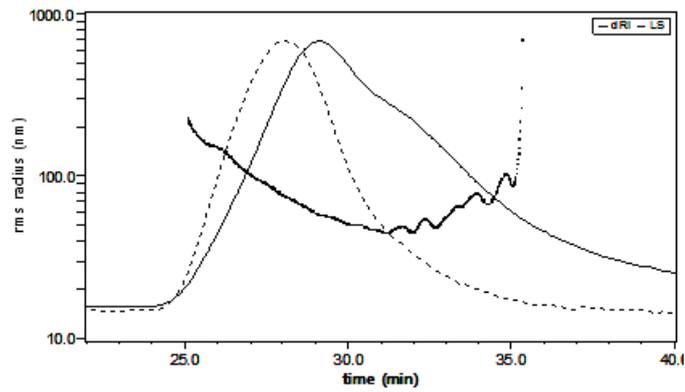
**Figure 5.4: Distribution des masses molaires de HPC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C



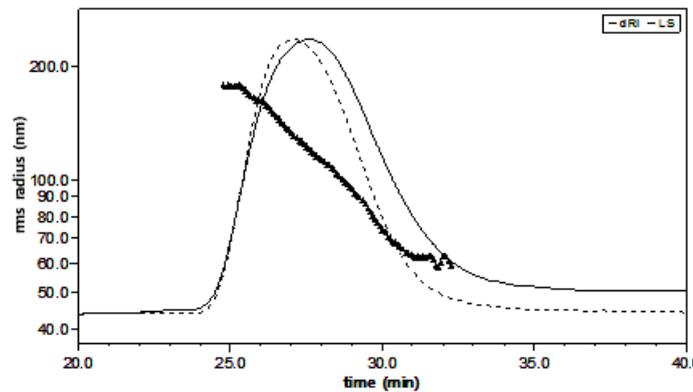
**Figure 5.5: Distribution des masses molaires de HPMC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.



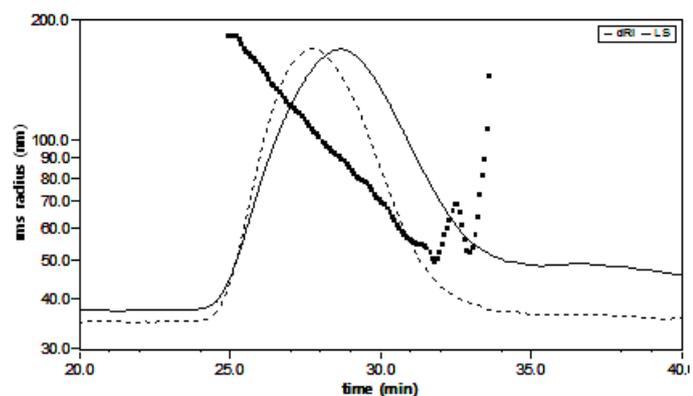
**Figure 5.6: Distribution des rayons de giration de MC**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C



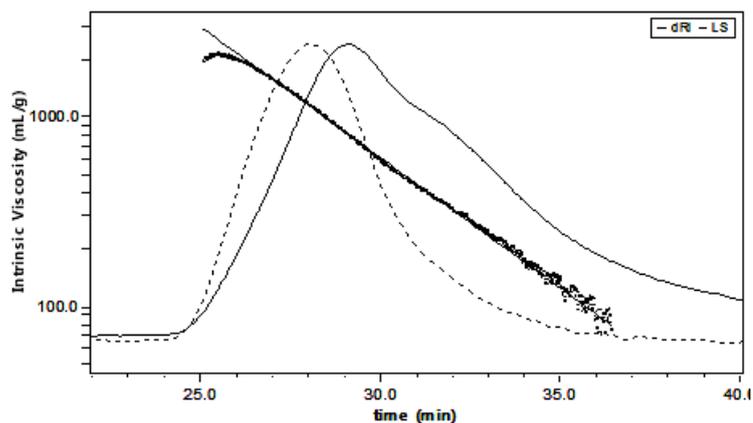
**Figure 5.7: Distribution des rayons de giration de HPC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.



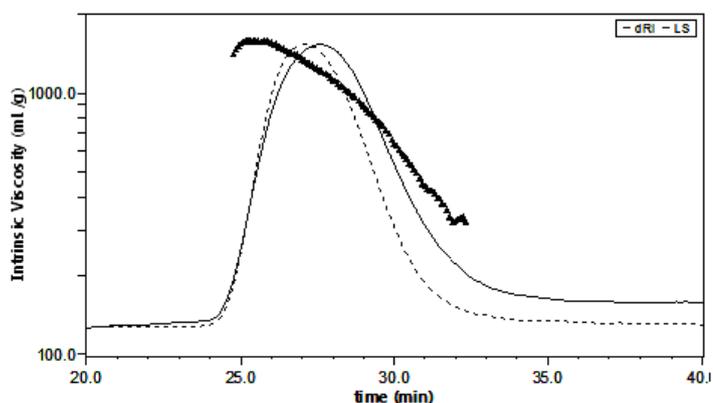
**Figure 5.8: Distribution des rayons de giration de HPMC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.



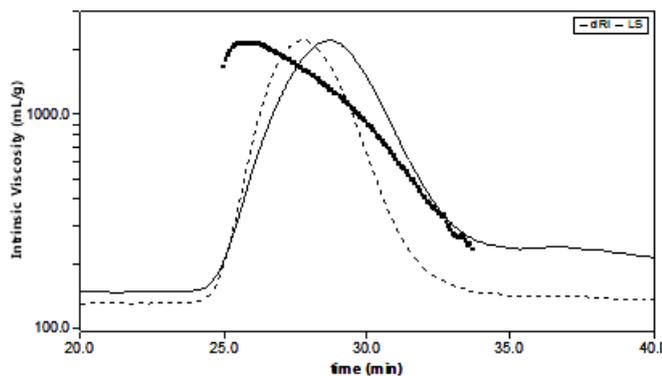
**Figure 5.9: Distribution des viscosités intrinsèques de MC**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.



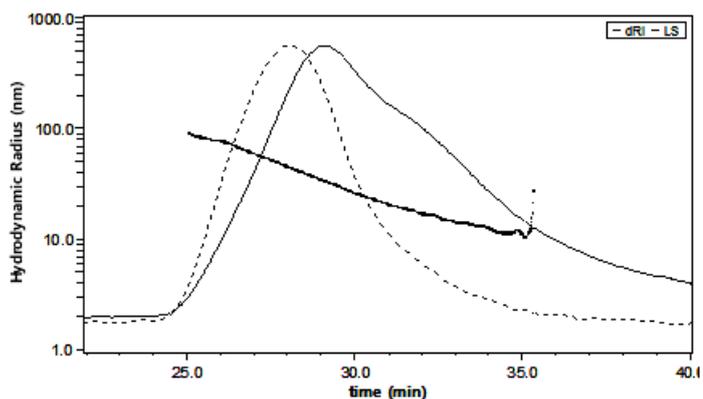
**Figure 5.10: Distribution des viscosités intrinsèques de HPC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.



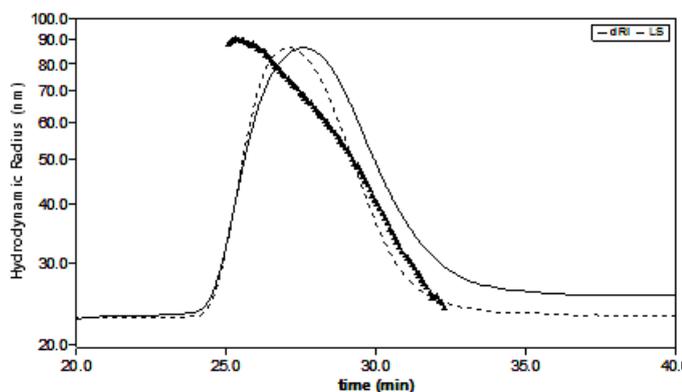
**Figure 5.11: Distribution des viscosités intrinsèques de HPMC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.



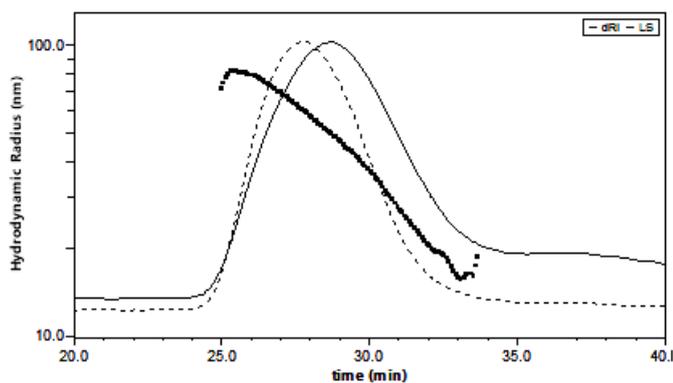
**Figure 5.12: Distribution des Rayons hydrodynamiques de MC**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g/L}$  à 25°C.



**Figure 5.13: Distribution des Rayons hydrodynamiques de HPC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.

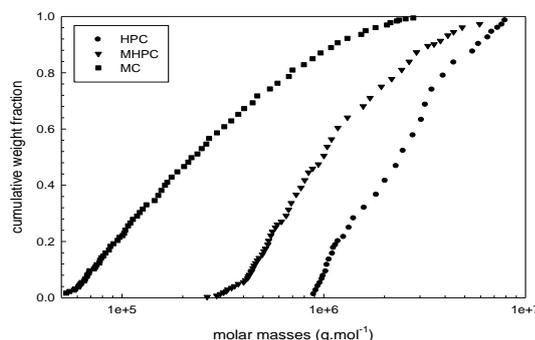


**Figure 5.14: Distribution des Rayons hydrodynamiques de HPMC.**

Profils d'élution réfractométrique (lignes continues) et de diffusion de la lumière (90°) (lignes discontinues) dans  $\text{LiNO}_3$  (0,1 M),  $C_p = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à 25°C.

L'ensemble des analyses présente un taux de récupération de 75% en moyenne. Ce résultat est obtenu en comparant la quantité massique injectée (concentration de la solution rapportée au volume de la boucle d'injection) avec l'intégration du pic DRI (moyennant la connaissance de l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$ ) qui rend compte de la quantité massique analysée. Ce résultat indique que l'analyse est bien représentative de l'échantillon.

Les profils réfractométriques indiquent que les distributions sont relativement peu larges pour des dérivés de polymères naturels, seul MC semble présenter un épaulement (Figure 5.3 à 5.6) qui laisse à penser à un indice de polymolécularité ( $I_p = M_w/M_n$ ) assez important. Les masses molaires semblent assez élevées sauf pour MC qui présente des masses molaires beaucoup plus faibles. Ce résultat est ainsi très visible en représentant les variations cumulatives des masses molaires (Figure 5.15).



**Figure 5.15: Distributions cumulatives des masses molaires pour HPC, MC et HPMC.**

Cette distribution montre que parmi les trois dérivés de cellulose étudiés, HPC présente clairement les masses molaires les plus élevées. MC révèle une plus grande distribution des masses allant de  $5 \cdot 10^4$  à  $3 \cdot 10^6$  g/mol.

En conséquence, les rayons de giration de MC sont logiquement plus faibles que ceux de HPC et HPMC. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 5.4, une partie des  $R_g$  ne sont plus accessibles en deçà de 30 nm, cela intervient au-delà de 31 minutes de temps d'éluion. Ce phénomène est parfaitement explicable par les limites de la théorie de la diffusion de la lumière qui indique que la diffusion devient isotrope (disparition de la dépendance angulaire) pour des  $R_g$  proches de  $\lambda/20$  (où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière incidente), nous travaillons ici avec  $\lambda$  proche de 700 nm, donc la limite se situe bien pour des  $R_g$  proches de 35 nm.

Une solution pour accéder à la taille de la pelote consiste alors à utiliser la diffusion quasi élastique de la lumière permettant l'accès à  $R_h$ . Cependant, le  $R_h$  est également accessible à partir de la mesure, plus sensible, de la viscosité intrinsèque (voir annexe). C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé avec une très bonne sensibilité. Les résultats quantitatifs sont présentés dans le tableau 5.2.

**Tableau 5.2: Résultats en couplage SEC/MALS/DRI des EC.**

<b>Système</b>	<b>Mw</b> <b>(g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn</b> <b>(g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>IP</b> <b>(Mw/Mn)</b>	<b>Rg</b> <b>(nm)</b>	<b>[<math>\eta</math>]<sub>w</sub></b> <b>(dL/g)</b>	<b>Rh<sub>w</sub></b> <b>(nm)</b>
<b>PHSAT</b>						
<b>HPC</b>	2.8.10 <sup>6</sup>	2.0.10 <sup>6</sup>	1,4	132	10,65	62
<b>MC</b>	4.50.10 <sup>5</sup>	1,6.10 <sup>5</sup>	2.7	'67'	8,05	33
<b>HPMC</b>	1,7.10 <sup>6</sup>	9.1.10 <sup>5</sup>	1,8	125	12,50	48

Ces résultats confirment bien les observations qualitatives développées ci-dessus. On remarque toutefois que HPMC, bien que présentant une masse molaire moyenne plus faible que HPC, se caractérise par une viscosité intrinsèque plus élevée. Ceci est peut-être dû au caractère thermosensible plus marqué à 25°C du HPC qui tend à compacter la pelote statistique. Nous étudierons l'influence de la température dans la partie suivante.

Il est alors possible d'exploiter l'ensemble de ces données en utilisant les lois d'échelle de type  $R_g$  vs.  $M$  ( $R_g \sim M^x$ ) ou encore la relation bien connue de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) ( $[\eta] = K.M^a$ ) pour l'ensemble des éthers de cellulose (Figure 5.16 et 5.17 respectivement).

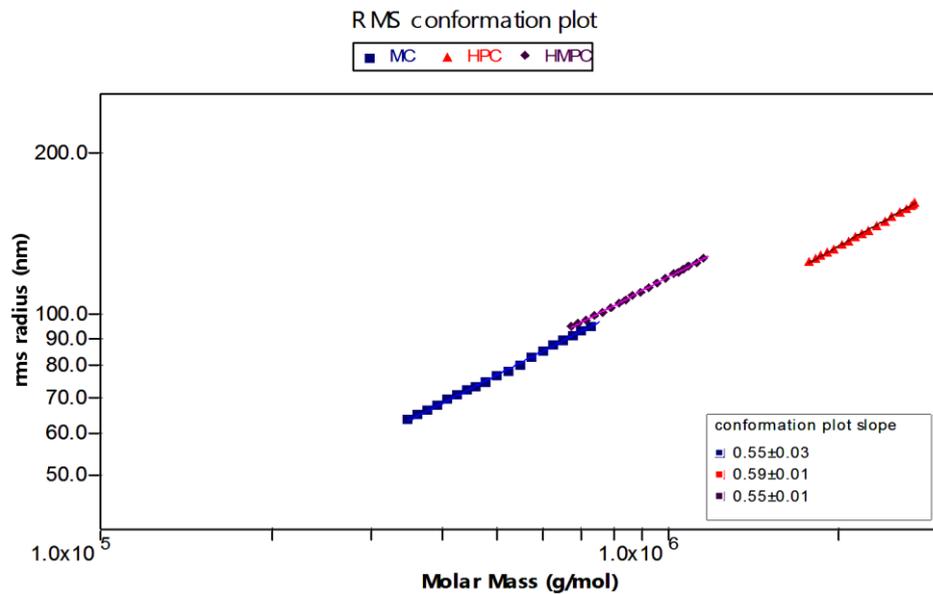


Figure 5.16: Relation bilogarithmique  $R_g$ - $M$  pour MC, HPC et HPMC.

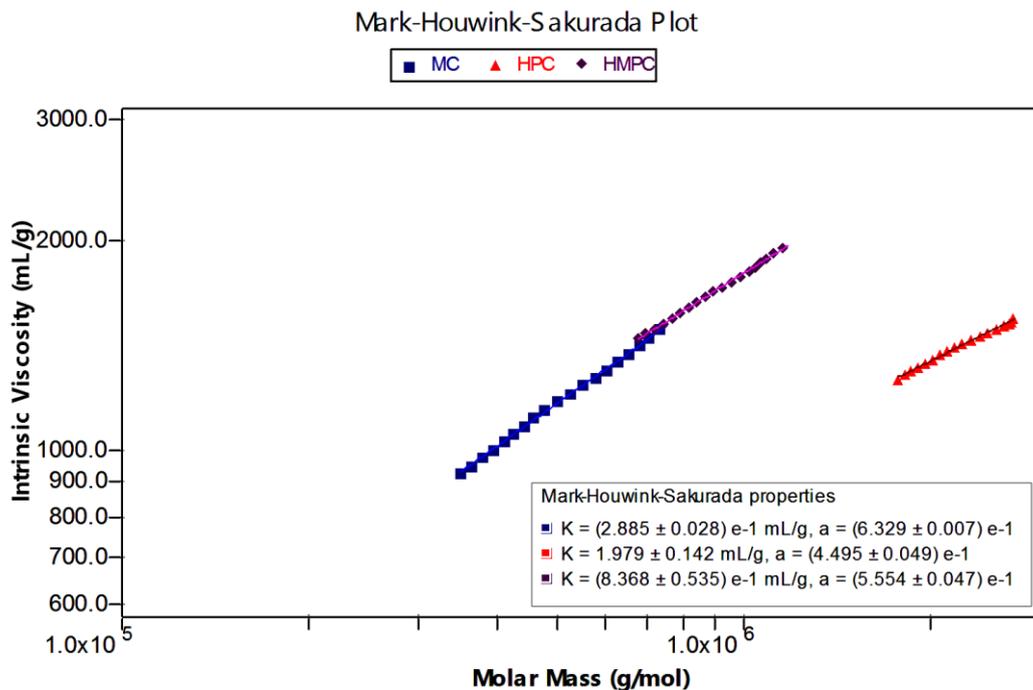
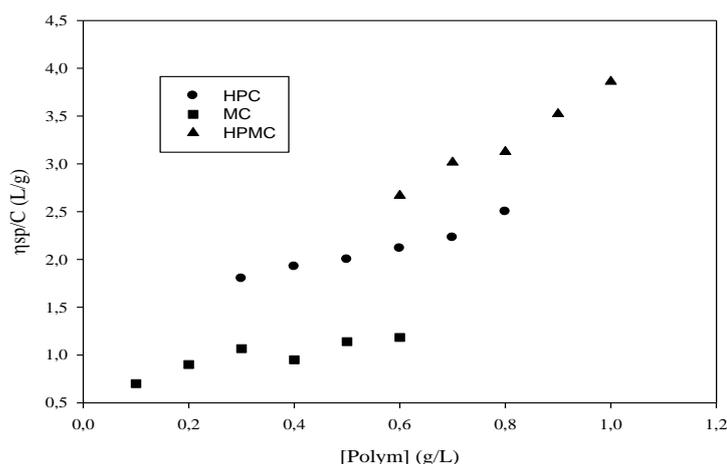


Figure 5.17: Relation de Mark-Houwink-Sakurada pour MC, HPC et HPMC.

Comme l'indiquent les valeurs de  $x$  (données dans l'encart de la figure 5.16 proches de 0,5-0,6, les conformations des éthers de cellulose étudiées sont globalement de type pelote statistique. Des valeurs de  $x$  proche de 0,3 indiqueraient plutôt une conformation globulaire tandis que des valeurs supérieures à l'unité seraient caractéristiques d'une conformation plus rigide. Les exposants 'a' des relations MHS obtenus (données dans l'encart de la figure 5.17) sont également caractéristiques de conformations en pelote statistique ('a' compris entre 0,5 et 1). Seule la valeur obtenue pour HPC, légèrement inférieure à 0,5 pourrait traduire une conformation compacte proche des conditions 'thêta' (en limite de précipitation). Cela pourrait s'expliquer par les propriétés thermosensibles de ces dérivés que nous étudierons en détail dans la partie suivante (chapitre 6)

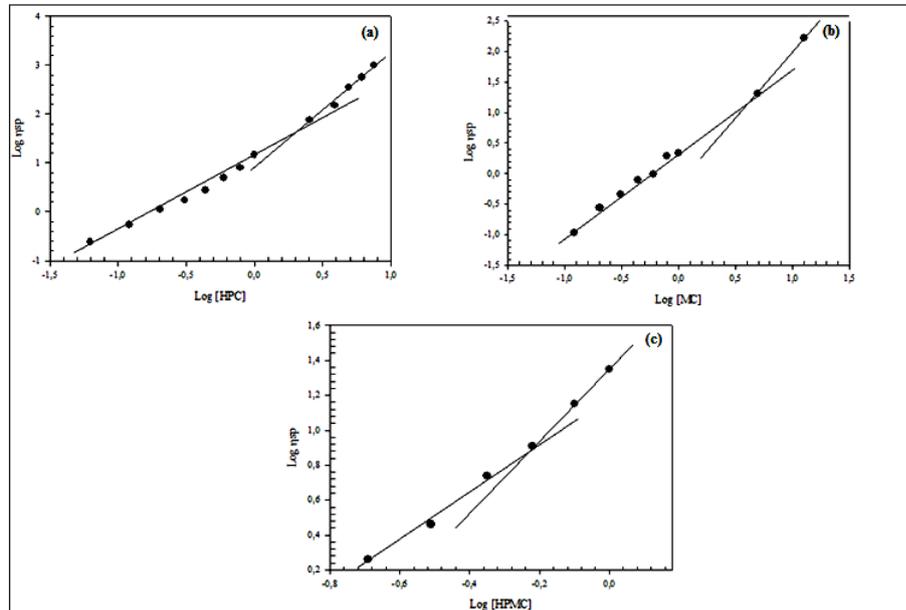
### 3. Caractérisation par viscosimétrie capillaire

Après s'être assurées du caractère newtonien de nos solutions en régime dilué, nous avons conduit des mesures de viscosité capillaire (tube Ubbelohde). (Voir annexe). Pour déterminer la viscosité intrinsèque des éthers de cellulose, on trace la viscosité réduite en fonction de la concentration (représentation d'Huggins, figure 5.18).



**Figure 5.18: Variation de  $\eta_{red}$  en fonction de  $C_p$  dans l'eau pure du HPC, MC et HPMC.**

De l'ordonnée à l'origine se déduit la valeur de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  de chaque dérivé. Tandis que la constante d'Huggins est tirée de l'équation. (voir l'annexe)



**Figure 5.19: Variation biographique  $\eta_{sp}$  en fonction de  $C_p$  de HPC (a), MC (b) et HPMC (c) à 25°C.**

Les concentrations critiques délimitent les régimes dilués et concentrés. Elles sont déduites des cassures des tendances de variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère (en échelle bilogarithmique).

**Tableau 5.3: Valeurs de la viscosité intrinsèque ( $[\eta]$  ( $L.g^{-1}$ ), la constante d'Huggins ( $K_H$ ) et des  $C_{cr}$  ( $C^*$ ) pour les trois EC dans l'eau pure à  $T = 20^\circ C$**

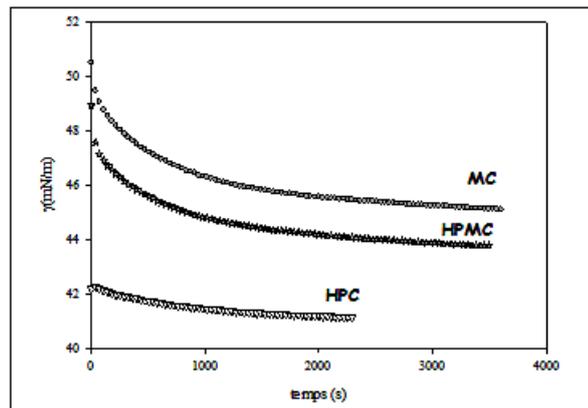
EC	$[\eta]$ ( $dL.g^{-1}$ )	$K_H$	$C^*$ (g/L)
HPC	11,0	0,5	0,9
MC	5,0	1,0	2,0
HPMC	8,0	1,0	0,8

Le tableau 5.3 regroupe les valeurs des viscosités intrinsèques, les constantes de Huggins et les concentrations critiques de recouvrement pour chaque système.

Les valeurs de  $K_H$  attribuées au HPC ( $\sim 0,5$ ) sont typiquement celles rencontrées pour les polymères en bon solvant. Par contre, celles de MC et HPMC ( $K_H \sim 1$ ) plus fortes sont généralement interprétées en termes de tendance à l'association intermoléculaire. Dans ces conditions, l'association hydrophobe déjà évoquée ci avant peut être une explication à ces observations.

#### 4. Mise en évidence du caractère associatif par tensiométrie

Pour mettre en évidence la présence d'un caractère amphiphile, des mesures de la tension de surface en fonction du temps à une concentration fixe ( $C_p = 0,1\text{g/L}$ ). La figure 5.20 montre bien que les tensions de surface des solutions aqueuse des EC plus faibles que celle de l'eau ( $\sim 73 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Nos échantillons montrent donc un bon pouvoir d'adsorption à l'interface eau/air qui témoignent bien de leur caractère amphiphile.



**Figure 5.20: Variation dynamique de la tension superficielle de HPC, MC et HPMC.**

Les valeurs obtenues (Tableau 5.3) sont de l'ordre de celles rapportées dans la littérature [100].

**Tableau 5.4 : Valeurs des tensions superficielles à l'équilibre ( $[C_p] = 0,1\text{g/L}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )**

EC	HPC	MC	HPMC
$\gamma_{\text{eq}}$ (mN/m)	41,1	45,1	43,8

L'adsorption des macromolécules à la surface est conditionnée par la présence de greffons plutôt hydrophobes. Cette observation rejoint (en tout cas pour MC) les conclusions apportées par les résultats en viscosimétrie notamment concernant Kh. Toutefois, nos échantillons étant thermosensibles et n'ayant pas encore étudié ce comportement à ce stade (voir chapitre 6), il se peut que la température ambiante de 25°C puisse déjà conditionner nos résultats.

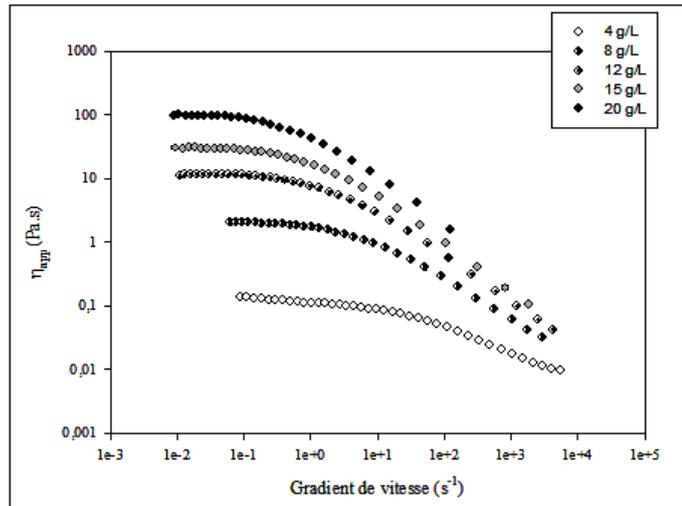
## **5. Rhéologie en régime concentré (courbes d'écoulement)**

Les propriétés d'écoulement des solutions semi-diluées et concentrées ont été essentiellement étudiées par des mesures rhéologiques. Les propriétés d'écoulement et viscoélastiques ont été déterminées successivement pour les éthers de cellulose HPC, MC puis HPMC. Les solutions ont été préparées dans NaCl 0,5M et sont étudiées à 25°C. Les effets de température seront abordés dans les chapitres 6 et 7.

### **5.1. Propriétés d'écoulement**

Les solutions ont été préparées à des concentrations de 4g/L, 8 g/L, 12 g/L, 15 g/L et 20 g/L. La température est réglée à 25°C et nous avons utilisé une géométrie : cône – plan de 4cm de diamètre et d'un angle de 2°. Le rhéomètre fonctionne en imposant une contrainte ou bien un gradient de cisaillement. Le rhéomètre fixe alors un gradient bien déterminé en ajustant la contrainte correspondante (voir annexe).

Dans un premier temps nous avons réalisé un balayage en montée et descente de gradient de cisaillement des solutions de HPC. Cette mesure consiste à augmenter le cisaillement jusqu'au gradient maximal (montée) puis à revenir jusqu'au gradient minimal (descente). Nous avons, pour toute l'étude, fixé 5 minutes de montée et 5 minutes de descente.



**Figure 5.21: Evolution de la viscosité apparente en fonction  $\dot{\gamma}$  pour HPC (25°C)**

Le polymère HPC présente un caractère rhéofluidifiant avec un plateau Newtonien jusqu'à  $10 \text{ s}^{-1}$  pour les plus faibles concentrations et  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour les concentrations les plus fortes. Ce polymère n'a pas de propriétés thixotropes, la viscosité ne dépend pas du temps, ainsi les courbes de montée et de descente en gradient se superposent parfaitement (résultats non montrés pour ne pas surcharger la figure 5.21).

La confrontation du comportement rhéofluidifiant de HPC avec le modèle de Cross (voir annexe) est tout à fait satisfaisante et nous permet d'en déduire les paramètres d'écoulement. L'exploitation du rhéogramme et du modèle de Cross permet d'obtenir une valeur importante : le gradient critique ( $\dot{\gamma}_c$ ) qui est l'inverse d'un temps caractéristique ( $t_c$ ) et qui traduit un temps de vie des enchevêtrements.

$\dot{\gamma}_c$  est obtenu pour une valeur correspondant à  $\eta_0/2$  où  $\eta_0$  représente la viscosité au plateau newtonien donnée par le modèle.  $t_c$  est en quelque sorte un temps de relaxation caractéristique du réseau fluctuant enchevêtré.

**Tableau 5.5: Paramètres viscoélastiques caractéristiques de HPC**

[HPC](g/L)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\dot{\gamma}_c$ (s <sup>-1</sup> )	$t_c$ (s)
4	0,1	27	0,04
8	2,4	3,6	0,3
12	8,7	3,6	0,3
15	26	1,2	0,8
20	91	0,9	1,1

Logiquement il apparait que, plus la concentration est élevée, plus le temps de désenchevêtrement est important. Cela traduit bien le ralentissement de la dynamique du système induit par le fort encombrement des chaînes. Les rhéogrammes obtenus pour les deux autres lots d'éthers de cellulose ont des allures similaires et les valeurs des  $\eta_0$ ,  $\dot{\gamma}_c$  et  $t_c$  sont regroupées dans les tableaux 5.5 et 5.6. Le comportement rhéofluidifiant de MC est moins marqué et les temps caractéristiques de la dynamique sont clairement plus faibles. Ce résultat apparait logique au regard des masses molaires plus faibles obtenues pour MC.

**Tableau 5.6: Paramètres viscoélastiques caractéristiques de MC**

[MC](g/L)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\dot{\gamma}_c$ (s <sup>-1</sup> )	$t_c$ (s)
4	0,02	1500	$6 \cdot 10^{-4}$
8	0,2	115	$8 \cdot 10^{-3}$
12	0,8	95	$10^{-2}$
15	2,4	19,4	$5 \cdot 10^{-2}$
20	12,0	3,52	0,3

**Tableau 5.7: Paramètres viscoélastiques caractéristiques de HPMC**

[HPMC](g/L)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\dot{\gamma}_c$ (s <sup>-1</sup> )	$t_c$ (s)
4	0,2	17	0,05
8	3	2	0,5
12	47	0,8	1,3
15	80	0,6	1,7
20	315	0,3	3,6

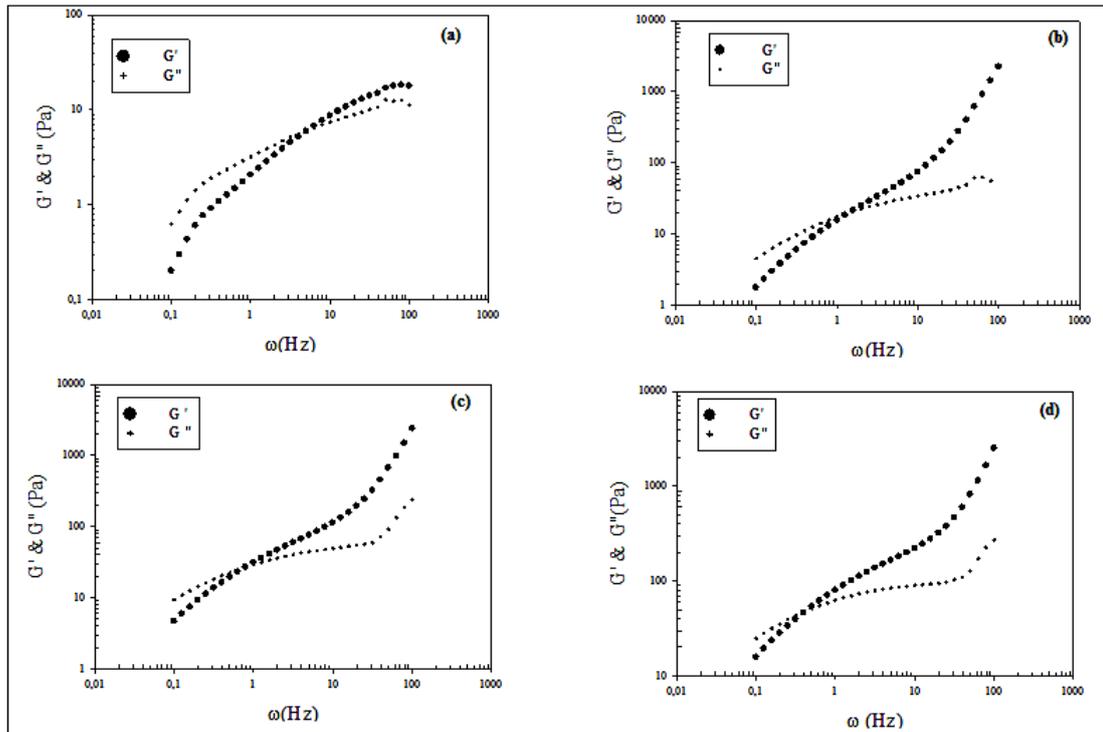
Par ailleurs, HPMC, avec des masses molaires inférieures à celles de HPC, présente des viscosités newtoniennes bien supérieures accompagnées logiquement de temps de relaxation ( $t_c$ ) plus importants que pour HPC à concentration identique (notamment aux fortes concentrations).

Ce résultat est sans doute à corrélérer avec les viscosités intrinsèques obtenues par couplage SEC/MALS/DRI/Visco qui étaient aussi plus importantes pour HPMC que pour HPC. Encore une fois cette tendance pourrait trouver une explication dans le caractère thermosensible de HPC plus marqué à 25°C que pour HPMC et conduisant vers un début de collapse.

## **5.2. Propriétés viscoélastiques**

Nous avons suivi l'évolution du comportement rhéologique des solutions aqueuses des trois éthers de cellulose (EC) en régime dynamique (voir annexe). Nous présentons les variations des modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la fréquence d'oscillation. Un point caractéristique de la fréquence ( $\omega_c$ ) correspond au croisement des modules ( $G' = G''$ ). L'inverse de cette fréquence caractéristique correspond à un temps caractéristique  $t_c$  identique à celui déterminé précédemment par les mesures en écoulement c'est-à-dire un temps de relaxation traduisant la dynamique du système enchevêtré.

Les solutions de polymères ont été soumises à un balayage en fréquence entre 0,01 et 100 Hz sous une contrainte appliquée de 1 N/m<sup>2</sup> à 25°C. Les spectres de fréquence de HPC sont présentés en Figure 5.22 pour différentes concentrations et les tableaux des données de viscoélasticité pour HPC, MC et HPMC respectivement sont regroupées dans les tableaux 5.8, 5.9 et 5.10.



**Figure 5.22: Spectres mécaniques de HPC à 8 g/L (a), 12 g/L (b), 15 g/L (c) et 20 g/L (d)**  
**Tableau 5.8: Paramètres viscoélastiques (en mode dynamique) de HPC**

[HPC] (g/L)	$\omega_c$ (Hz)	$t_c$ (s)	$G' = G''$ (Pa)
4	ND	ND	ND
8	5,0	0,20	6.0
12	1,6	0,63	21
15	0,8	1,3	27
20	0,25	4,0	75

**Tableau 5.9: Paramètres viscoélastiques (en mode dynamique) de MC**

[MC] (g/L)	$\omega_c$ (Hz)	$t_c$ (s)	$G' = G''$ (Pa)
4	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND
15	6.3	0.2	27
20	6.8	0.2	67

**Tableau 5.10: Paramètres viscoélastiques (en mode dynamique) de HPMC**

[HPMC] (g/L)	$\omega_c$ (Hz)	$t_c$ (s)	$G' = G''$ (Pa)
4	2,0	0,5	1,5
8	2,5	0,4	15
12	1,0	1,0	28
15	0,5	1,6	36
20	0,2	4,0	75

Les spectres obtenus sont bien caractéristiques de solutions viscoélastiques de type Maxwell, avec une prédominance du caractère visqueux aux faibles fréquences et un point de croisement permettant de définir la fréquence critique donc le temps de relaxation.

Le caractère élastique devient alors majoritaire aux plus fortes fréquences. Les temps caractéristiques obtenus en mode dynamique présentent les mêmes tendances que ceux obtenus en écoulement, notamment avec des temps de relaxation bien plus faibles pour MC.

Cependant, on note certains écarts en particulier pour HPC et la précision semble moins bonne surtout pour MC pour lequel  $t_c$  n'est accessible uniquement que pour les deux dernières concentrations (i.e. 15 et 20 g/L). Les résultats concernant HPMC sont beaucoup plus en accord peut être en raison des plus fortes viscosités développées par ce système

La dynamique des solutions enchevêtrées de polymères classiques peut être décrite par le modèle de reptation. L'encombrement de l'espace gêne considérablement les mouvements des chaînes de polymères. L'effet des contraintes topologiques peut alors être modélisé par un tube de confinement autour de la chaîne. Les mouvements de la macromolécule, selon une direction transversale du tube sont restreints au diamètre du tube. La chaîne peut par contre se mouvoir longitudinalement à l'intérieur du tube par un mouvement de reptation.

Le temps de désengagement de la chaîne en dehors du tube par ce mouvement de reptation est alors donné par  $t_c$  et le module caractéristique  $G_c$  varie avec la concentration selon une loi en puissance avec un exposant compris entre 2,25 et 2,5.

Les valeurs obtenues pour HPC (tableau 5.7) montrent que le module au point de croisement suit une loi de puissance de la concentration avec un exposant de 2,6. En l'absence de plateau élastique, on peut en première approche assimiler le module caractéristique au point de croisement à  $G_c$ . On remarque que la dynamique des solutions de HPC semble donc s'accorder assez bien avec le modèle de reptation caractéristique de solutions enchevêtrées de polymère. C'est également le cas pour HPMC avec un exposant évalué à 2,36 (MC n'a pas été considéré au regard du trop faible nombre de points obtenus).

## Conclusion

Dans cette partie nous avons mené une caractérisation des éthers de cellulose étudiés (HPC, MC et HPMC). Nous avons déterminé les taux de substitution (DS et MS) par RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ . Il apparaît alors que HPMC est plus proche en structure de MC que de HPC. Les distributions des masses molaires moyennes et des tailles ( $R_g$  et  $R_h$ ) ainsi que des viscosités intrinsèques ( $[\eta]$ ) ont pu être déterminées à l'aide d'une technique performante basée sur le couplage SEC / triple détection MALS/DRI/viscosimétrie. MC présente ainsi des masses molaires sensiblement plus faibles que HPC et HPMC ainsi qu'une distribution plus large ( $I_p$  plus important). Les conformations de ces polymères en solutions aqueuses sont globalement du type pelote statistique. Toutefois, HPC semble présenter une tendance au collapse probablement liée à son caractère thermosensible plus important que les deux autres dérivés à  $25^\circ\text{C}$ .

Des mesures de tension superficielle ont indiqué une nette adsorption de ces polymères à l'interface eau/air traduisant ainsi un caractère amphiphile marqué du aux greffons méthyle et hydroxypropyle présents sur le squelette cellulosique. Nous avons également remarqué que l'adsorption en surface n'était pas instantanée ce qui est classique pour les polymères amphiphiles comparé à leurs homologues moléculaires tensioactifs.

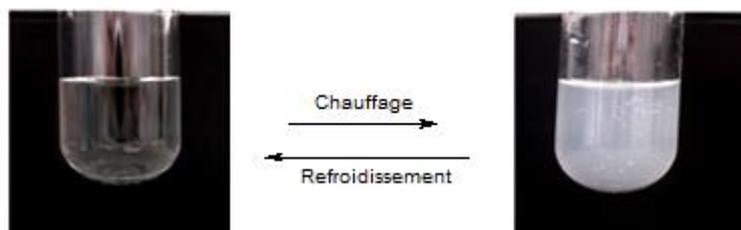
La détermination des concentrations critiques de recouvrement a été menée par viscosimétrie et nous a permis de connaître les bornes du domaine semi-dilué nécessaire à la conduite de notre étude en rhéologie. Cette dernière menée en mode écoulement et dynamique, a montré que les solutions d'éthers de cellulose étaient rhéofluidifiantes et non thixotropes. L'application de modèle en écoulement et l'exploitation des spectres mécaniques en oscillation nous a permis d'atteindre les temps de relaxation (temps de désenchevêtrement des chaînes de polymères en solutions) mais aussi de caractériser la viscoélasticité de ces systèmes.

## CHAPITRE 6 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE EN REGIME DILUE

Nous essayerons dans ce chapitre de corrélérer les caractéristiques moléculaires aux propriétés d'association induites par thermo-association en milieu dilué. Les techniques de visualisation d'abord à l'œil nu, ensuite à l'aide d'appareils complémentaires spectroscopiques plus sensibles nous permettront de mieux comprendre l'effet de la structure moléculaire sur la nature des arrangements moléculaires en solution. Nous avons également utilisé la spectroscopie de fluorescence au pyrène permettant d'accéder à la caractérisation de microdomaines hydrophobes induits par la température. L'agrégation thermosensible a également été suivie par des techniques de diffusion quasi élastique de la lumière et par viscosimétrie. Nous avons également réalisé une étude thermodynamique par microcalorimétrie. Les propriétés rhéologiques permettant de caractériser la thermo-association en régimes semi dilué et concentré (gels physiques) seront abordées dans le chapitre 7.

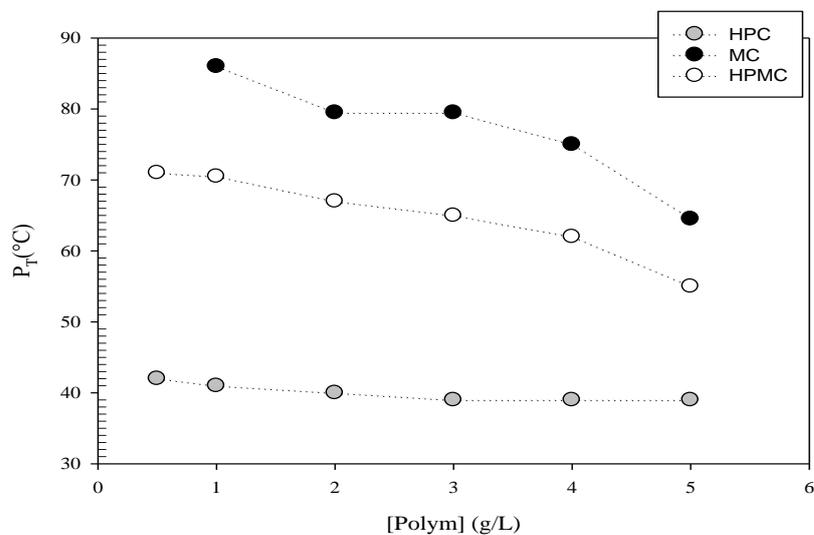
### 1. Mise en évidence du caractère thermorépondant

Les points de trouble ( $P_T$ ) des solutions de MC de HPC et du HPMC à différentes température dans l'eau ont été d'abord déterminés visuellement. Les solutions sont introduites dans un tube en verre fermé. Le  $P_T$  est défini comme étant la température à laquelle la solution commence à devenir visuellement trouble (Figure 6.1).



**Figure 6.1: Comportement en solution des éthers de cellulose au chauffage.**

La préparation des échantillons se fait de la manière suivante : la mise en solution s'effectue dans l'eau à froid sous agitation lente pendant 24 heures. Chaque solution est ensuite laissée toute une nuit à basse température (5°C). Plusieurs paramètres peuvent influencer ce comportement thermique, la première à citer est la concentration en polymère (figure 6.2). Les premières observations au chauffage font apparaître clairement la formation de trouble suivie la plupart du temps dans le cas de HPC par une précipitation.



**Figure 6.2: Effet de la concentration en polymère sur les points de trouble visuels.**

Il ressort des premières constatations qu'on est en face de trois systèmes thermo-répondants, à savoir : MC, HPC, HPMC. En plus, en régime dilué les seules transitions enregistrées au chauffage se résument à des troubles ou à des phénomènes de déphasage exclusivement pour HPC.

Afin de mieux visualiser les transitions thermiques et situer leurs natures, plusieurs techniques vont être mises en œuvre pour cette tâche. On utilisera dans un premier temps la spectroscopie UV-visible.

## **2. Détermination des températures de transition par spectroscopie U.V-Visible**

La détermination des points de trouble par spectroscopie d'absorption visible est réalisée suivant le même principe de la turbidimétrie.

Les mesures de transmittance permettent de quantifier l'opacité d'une solution. La transmittance est exprimée en pourcentage et définie comme  $T = (I/I_0) \times 100$ , avec  $I_0$  l'intensité de la lumière incidente et  $I$  l'intensité de la lumière transmise ( $I < I_0$ ). Par conséquent, une solution complètement transparente aura une transmittance importante ( $I \sim I_0$ ,  $T \sim 100\%$ ) alors qu'un échantillon totalement opaque ne laissera pas passer la lumière et aura une valeur nulle ( $I \sim 0$ ,  $T \sim 0\%$ ).

Les solutions des polymères sont introduites dans des cuves en polystyrène fermée, elles-mêmes thermostatées par circulation d'eau. Les temps d'équilibre sont respectés pour réaliser les mesures. Les transmittances, enregistrées à une longueur d'onde choisie, sont ainsi portées en fonction de la température et permettent une mesure quantitative de l'opacité de la solution. Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Cary 100 Bio (Varian). Cette méthode analytique s'est avérée complémentaire aux digrammes de phase. En effet, il était possible de mieux limiter les températures de transitions et de quantifier l'intensité des troubles enregistrés visuellement.

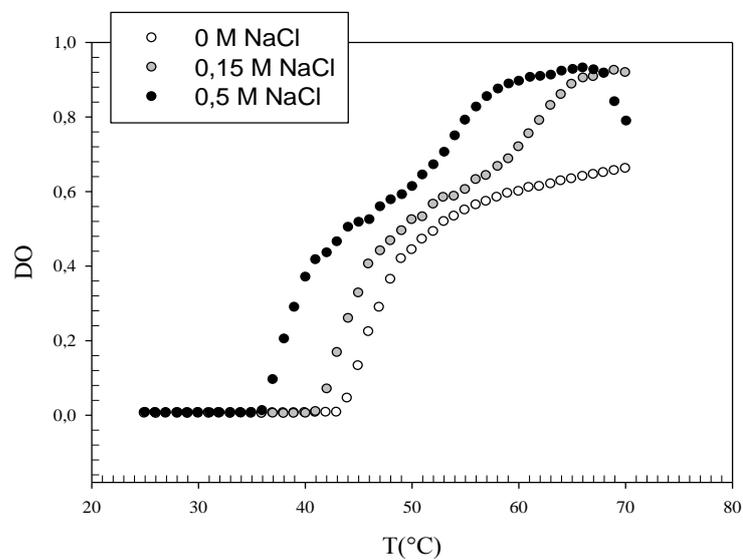
Nous avons au préalable étudié l'influence de la salinité, de la longueur d'onde, et de la vitesse de chauffage. La plupart de ces paramètres ont été étudiés à partir de solution de HPC qui s'est avérée être le système présentant la plus grande thermosensibilité

### **2.1 Effet de la salinité et de la longueur d'onde de la lumière incidente**

En milieu dilué, les températures de transition relatives aux systèmes MC et HPMC sont assez élevées ( $T > 60^\circ\text{C}$ ) comme le montre bien la figure 6.2. Pour cette raison, on s'est proposé d'opérer dans des conditions pour lesquelles les températures de transition sont moins élevées. Il est ainsi avéré que la présence

d'un sel lyotrope tel que le chlorure de sodium permet de diminuer sensiblement les températures de transition [24,96,101].

Pour ce faire, des rampes de chauffage à  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  ont été réalisées sur des échantillons de HPC à  $0,5 \text{ g/L}$  en polymère mais à différentes concentrations en NaCl fixées entre  $0,1\text{M}$  et  $0,5 \text{ mole/L}$ . La longueur d'onde choisie étant  $700 \text{ nm}$  (figure 6.3).



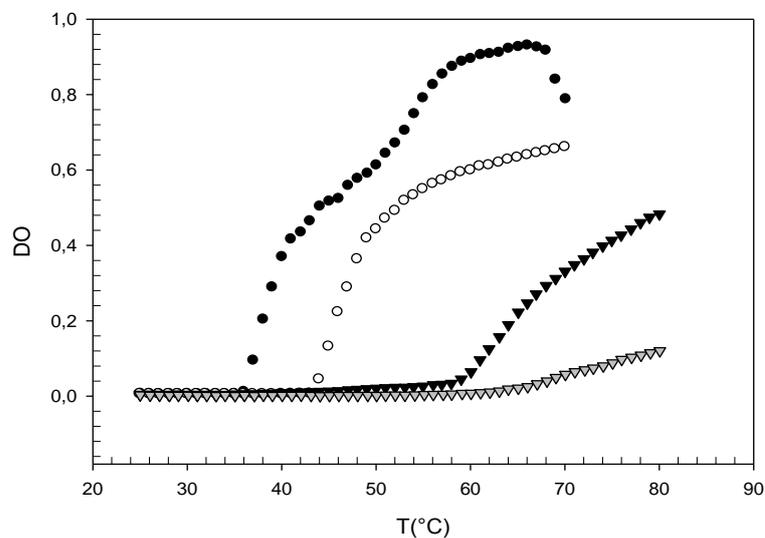
**Figure 6.3: Effet de la salinité sur la variation de la DO à  $700 \text{ nm}$  du système HPC.**

Il apparaît très clairement que les transitions s'opèrent, comme attendu, pour des températures d'autant plus faibles que la salinité est élevée. Ces températures de transition ont été évaluées par la méthode des dérivés : sans sel :  $T_c = 47^{\circ}\text{C}$  , à  $0,15 \text{ M NaCl}$  :  $T_c = 43^{\circ}\text{C}$  et à  $0,5 \text{ M NaCl}$  :  $T_c = 38^{\circ}\text{C}$  .

Notons également une chute de la DO pour le système le plus salin (i.e.  $0,5 \text{ M}$ ) vers  $65^{\circ}\text{C}$  qui traduit le début de précipitation du HPC. Nous n'avons pas augmenté plus la force ionique pour ne pas engendrer un phénomène de 'salting-out' conduisant à la précipitation des systèmes. Ainsi nous fixerons pour la suite une salinité en NaCl de  $0,5 \text{ M}$  et une longueur d'onde de  $700 \text{ nm}$ .

## 2.2 Effet de la nature du polymère

Après avoir examiné l'effet de la salinité et de la longueur d'onde, notre attention s'est dirigée vers l'étude comparative des éthers cellulodiques considérés. La concentration en polymère étant fixée à 0,5 g/L pour rester dans le domaine dilué, la densité optique, enregistrée à  $\lambda = 700$  nm, est ainsi portée en fonction de la température (figure 6.4). Les résultats ont permis une mesure quantitative de l'opacité des solutions des échantillons et sont en bon accord avec les observations visuelles.



**Figure 6.4: Densité optique en fonction de la température de HPC dans l'eau (●) avec HPC (○), HPMC (▼) et MC (▲) à 0,5 M NaCl. ( $[C_p]=0.5g/l$  à  $0.5^\circ C/mn$ ).**

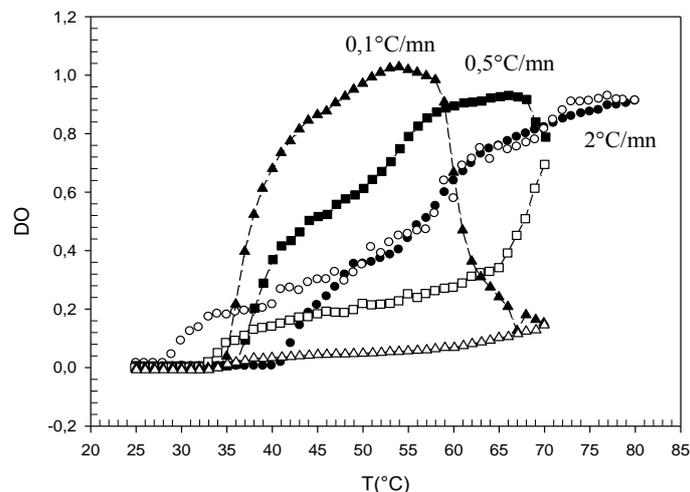
Parmi les systèmes dont on a mesuré l'opacité, la MC présente l'évolution la plus progressive comparée à celle des autres polymères. Les particules colloïdales formées par MC seraient de plus petite taille en rapport avec les données portées dans le chapitre 5 (masses molaires et tailles du polymère en solution plus faibles que pour HPC et HPMC).

Les températures de transition des HPMC et MC sont plus importantes que celle des HPC qui se collapse à des températures plus faibles. Toutefois, le phénomène de déphasage est noté uniquement pour le HPC.

Pour celui-ci, on peut noter que la présence d'un sel lyotrope tel que NaCl, diminue les températures de transition (comme nous l'avons vu précédemment) et diversifie les niveaux d'agrégation comme le montre la double vague enregistrée pour HPC (0,5 M NaCl).

### 2.3 Effet de la cinétique de chauffage

Une étude cinétique du chauffage des solutions aqueuses des éthers cellulosiques a été également abordée. Nous avons réalisé cette étude à partir du HPC plus sensible et nous avons fait varier la vitesse de chauffage de 0,1 à 2°C/minute. Elle a permis de développer l'effet de la vitesse de chauffage sur les natures des transitions ainsi que les températures de transitions (fig 6.5).



**Figure 6.5: Variation de la DO à 700 nm de HPC au chauffage (en noir) et au refroidissement(en blanc).**

Lorsque la vitesse est importante (i.e. 2 °C/min), il apparaît que la transition est peu précise. La montée en température et son retour sont quasiment superposées. Aucune précipitation (diminution de la DO à forte température) n'est observée. Cette vitesse apparaît donc trop importante pour permettre au système de réaliser sa transition thermique en équilibre. Il ne semble donc pas souhaitable de travailler avec ces caractéristiques de rampe de température.

Une diminution de la vitesse de chauffage à 0.5 °C/min permet cette fois d'accéder à une détermination beaucoup plus précise de la température de transition (située vers 36 °C). On note aussi la précipitation du polymère vers 65°C déjà évoquée. Ce phénomène conduit alors, pendant le refroidissement à une forte hystérésis. On remarque aussi un déplacement de la transition vers les plus faibles températures lors du refroidissement (située vers 32 °C).

Les observations faites pour une vitesse de 0,5°C/min sont confirmées et amplifiées pour une vitesse de chauffage encore plus faible à 0,1°C/min. Ainsi l'hystérésis est plus large et l'écart entre la température de transition entre chauffage et refroidissement est plus important.

Aussi Il est intéressant de noter que la température moyenne entre transition au chauffage et au refroidissement est identique ( $T_c = 34$  °C) quelle que soit la vitesse de la rampe (Tableau 6.1).

**Tableau 6.1: Valeurs de transition HPC (0,5 g/L dans 0,5 M NaCl)**

Rampe $T_I-T_F$ (°C)	Vitesse de chauffage (°C/mn)	$T_i$ (°C)	$T_{moy}$ (°C)
25 - 80 °C	0,1 °C/mn	$T_{aller} = 28$ °C $T_{retour} = 40$ °C	34 °C
25 - 80 °C	0,5 °C/mn	$T_{aller} = 36$ °C $T_{retour} = 32$ °C	34°C
25 - 80 °C	2 °C/mn	$T_{aller} = 34$ °C $T_{retour} = 34$ °C	34°C

Pour les MC et HPMC, nous avons remarqué un phénomène d'hystérésis plus important peut être lié aux températures de transitions plus élevée. En tout état de cause, nous avons fixé pour la suite de l'étude une vitesse de chauffage de 0,5 °C/min qui représente un bon compromis entre précision de la transition et hysteresis pas trop importante.

En conclusion, ces résultats mettent bien en évidence un phénomène d'association thermo-contrôlée induit par la déshydratation locale des greffons méthyle et/ou hydroxypropyle.

### 3. Effet de la température sur les propriétés d'adsorption en surface des éthers de cellulose

Comme cela a déjà été mentionné dans le chapitre 5, un caractère amphiphile de ces systèmes a pu être mis en évidence. Pour ces raisons, l'évaluation du pouvoir d'adsorption aux surfaces des solutions d'EC été abordée à travers la tensiométrie en se focalisant en particulier sur les effets de la température.

Des mesures de la tension de surface en fonction du temps à une concentration fixe ( $C_p = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) ont été réalisées. La concentration en polymère a été fixée par souci d'opérer en milieu dilué sans influence notable de la viscosité sur la mesure de la tension superficielle. Les valeurs de tension de surface, prises à l'équilibre, correspondent à la moyenne des valeurs obtenues lors de trois analyses indépendantes.

Les valeurs de tension superficielles à 25 °C et à 35 °C sont données dans le Tableau 6.2 pour les différents systèmes. Notons que des études à des températures plus élevées sont délicates en raison de la formation de bulles qui s'échappent jusqu'à l'interface.

**Tableau 6.2: Variation des pressions superficielles en fonction de la température.**

Système	$\gamma$ (mN/m) 25 °C		$\gamma$ (mN/m) 35 °C	
	Sans sel	0,5 M NaCl	Sans sel	0,5 M NaCl
HPC	42,8	41,5	40,2	40,7
HPMC	49	45,5	47,5	45,0
MC	52	44	48	42,5

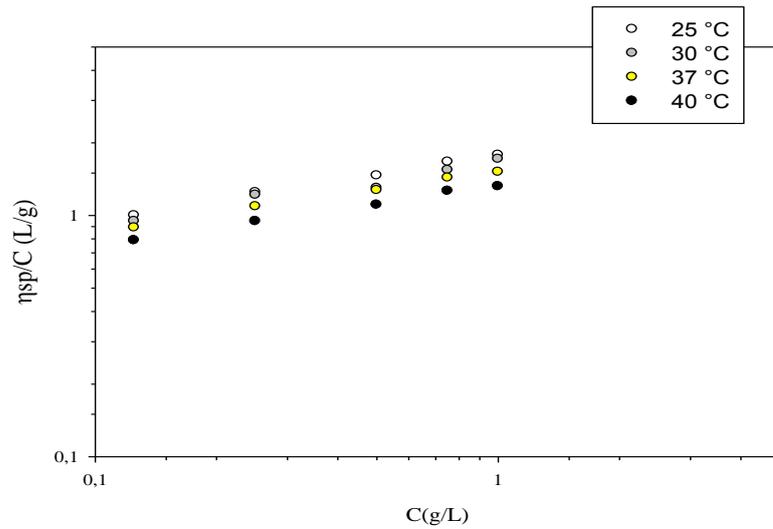
L'ensemble des échantillons examinés présentent une activité de surface, et d'assez courtes périodes sont nécessaires pour atteindre une valeur de tension de surface à l'équilibre (environ 1000 s en moyenne). Il est de plus important de préciser que la mesure débute après un laps de temps d'environ 180 s, ce qui explique que l'on obtienne des valeurs de tension de surface déjà faibles à un temps  $t = 0$ . Par ailleurs, les valeurs de tension de surface de ces trois dérivés diminuent fortement quand augmente la température. C'est une nouvelle indication de la thermosensibilité de ces composés en solution aqueuses.

Ce résultat démontre clairement que l'amphiphilie de ces dérivés cellulosiques dépend de la température et on peut ainsi directement relier l'augmentation du caractère hydrophobe avec la température. Cette diminution est logiquement beaucoup plus prononcée pour l'échantillon HPC (Tableau 6.5) puisque ce dernier présente une transition à plus basses températures.

#### **4. Etude viscosimétrique**

A des concentrations plus élevées, l'effet de la viscosité se fait sentir et il est plus que nécessaire d'étudier l'effet de la température sur cette grandeur tant convoitée pour la valorisation des polymères hydrosolubles.

Dans le chapitre 5, nous avons, grâce à la relation d'Huggins (voir annexe) déterminé les viscosités intrinsèques ( $[\eta]$ ) et la constante d'Huggins  $K_H$  en traçant la relation linéaire entre la viscosité réduite et la concentration ( $\eta_{sp}/C = f(C)$ ). Nous avons ainsi déterminé ces grandeurs pour les différents EC en solution aqueuse dans l'eau pure et ce pour différentes températures 25, 30, 35 et 37 °C. Un exemple est donné en figure 6.6 pour HPC.



**Figure 6.6: Variation de la viscosité réduite  $\eta_{sp}/C$  de HPC à différentes températures.**

Dans le tableau 6.3 sont représentées les valeurs des viscosités intrinsèques et des constantes de Huggins.

**Tableau 6.3 : Evolution de  $[\eta]$  et  $K_H$  en fonction de la température pour HPC (dans l'eau pure).**

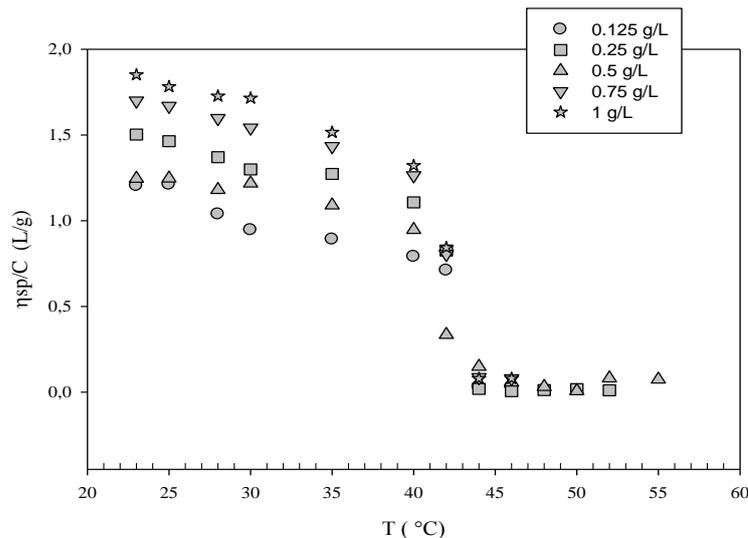
T(°C)	$[\eta]$ dL/g	$K_H$
25	11,1	0,6
30	9,2	0,8
35	8,8	0,9
40	7,7	1,2

La viscosité intrinsèque diminue très clairement quand la température augmente. Ceci traduit nettement une diminution du volume hydrodynamique de la pelote statistique due à un collapse induit par les associations hydrophobes intramoléculaires entre les greffons HP qui deviennent de plus en plus

hydrophobes (par déshydratation) au fur et à mesure que la température augmente.

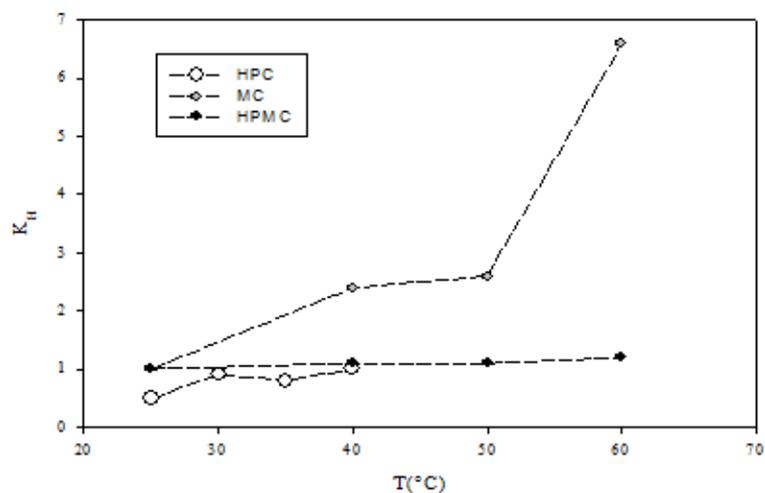
En même temps, il apparaît que la constante de Huggins ( $K_H$ ) diminue sensiblement lorsque la température augmente. Ceci traduit l'augmentation des interactions polymères/polymères [34], avec la température en corrélation avec les tendances observées sur les valeurs de viscosités intrinsèques. Les résultats indiquent clairement que la qualité du solvant vis-à-vis du polymère diminue à forte température.

Pour appréhender plus facilement la transition, nous avons porté les valeurs de la viscosité réduite ( $\eta_{sp}/C$ ) de HPC en fonction de la température et ce pour différentes concentrations en polymères (Figure 6.7).

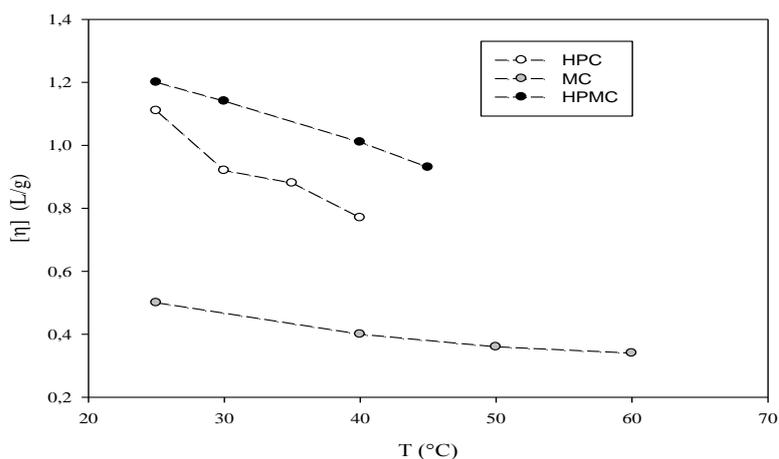


**Figure 6.7: Variation de la viscosité réduite en fonction de la température de HPC.**

Cette figure met clairement en évidence une transition nette vers 42 °C qui correspond assez bien à la température de transition obtenue dans l'eau pure pour HPC en spectroscopie (Figure 6.4). Pour l'ensemble des composés nous avons reportés l'évolution des viscosités intrinsèques et des constantes d'Huggins (Figures 6.8 et 6.9 respectivement).



**Figure 6.8: Variation de  $K_H$  des systèmes étudiés en fonction de la température.**



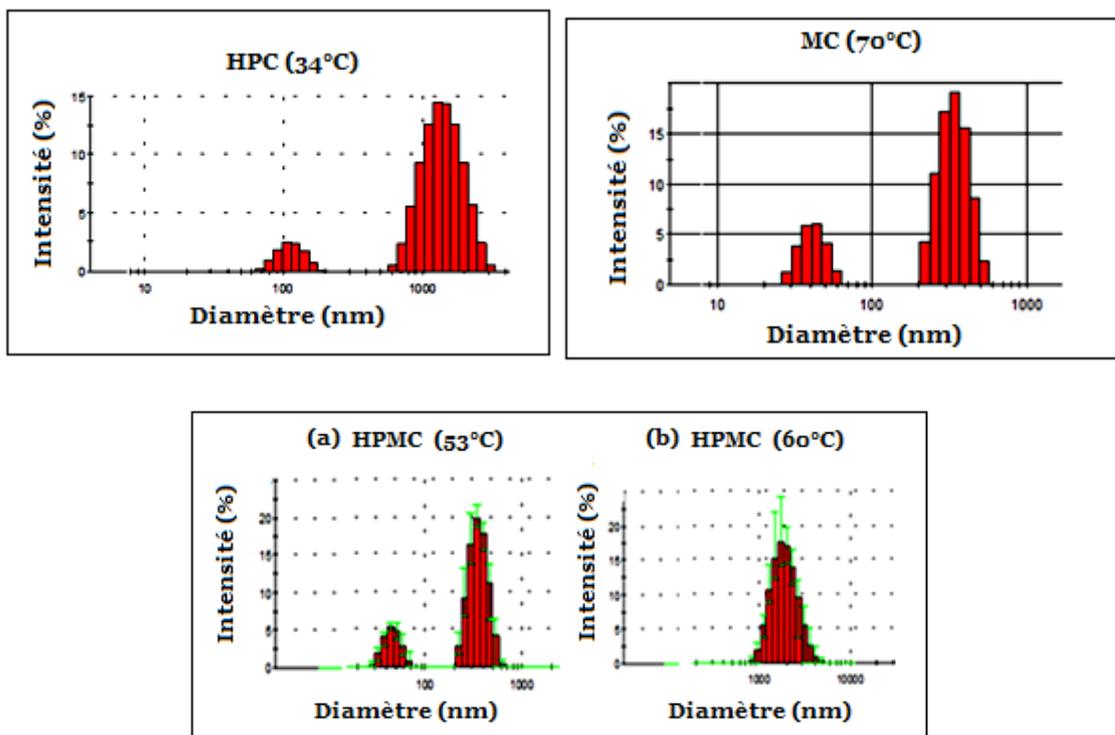
**Figure 6.9: Variation de  $[\eta]$  des systèmes étudiés en fonction de la température.**

Ces résultats confirment pour MC et pour HPMC, les observations apportées pour HPC en ce qui concerne les viscosités intrinsèques. Toutefois pour les  $K_H$ , seul MC présente une forte augmentation, HPC et HPMC montrent, quant à eux, une indépendance de  $K_H$  avec la température. Ceci est probablement en lien avec le fait que HPC montre une précipitation à haute température (voir résultat en spectroscopie précédemment abordée), tandis que MC et HPMC semble demeurer soluble quelle que soit la température.

## 5. Suivi des transitions thermiques par diffusion de lumière

Sachant que la turbidité dépend du nombre de particules et de leur taille il était intéressant de suivre par diffusion quasi élastique de la lumière (Quasi Elastic Light Scattering QELS ou encore Photon Correlation Spectroscopy PCL), l'évolution de taille en fonction de la température. Cette technique permet en effet d'accéder à la taille des particules submicrométriques en présence, ainsi qu'aux fractions volumiques respectives pour des systèmes bimodaux, c'est-à-dire comportant à la fois des agrégats et des chaînes polymères non-associées. Cette technique est détaillée dans l'annexe.

La figure 6.10 illustre à titre d'exemple des courbes de distribution des tailles ( $D_h$ ) portées en intensité HPC, MC et HPMC pour différents cas de figure.

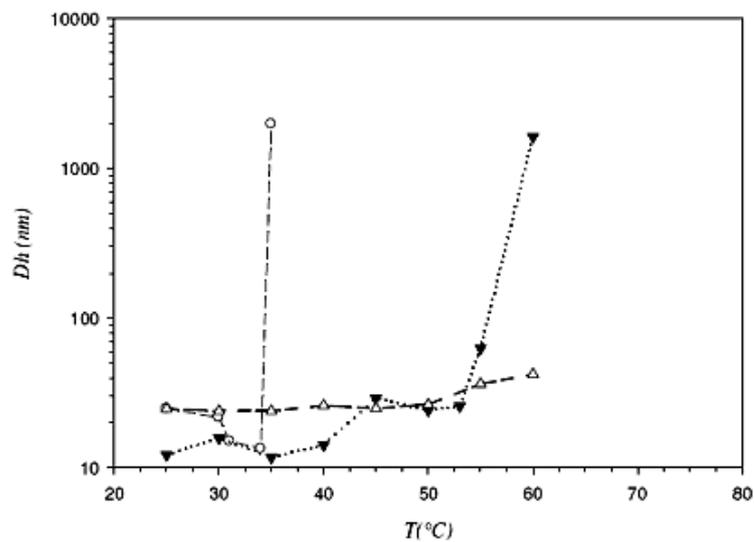


**Figure 6.10: Distribution des  $D_h$  en intensité de HPC, MC et HPMC (a et b).**

Il apparaît alors, dans le cas de HPC à 34 °C ou bien de MC à 70 °C (i.e. aux abords de la température de transition), la présence de deux populations. L'une correspond à la macromolécule isolée, tandis que la seconde indique clairement l'existence d'agrégats de forte taille.

Dans le cas de HPMC pour 53 °C, nous observons la même tendance avec deux populations, par contre à partir de 60 °C on note une seule population témoignant que l'ensemble des macromolécules se trouvent impliquées dans un état d'agrégation.

En privilégiant la température de transition à laquelle commence à apparaître des agrégats, une étude complète de l'évolution des  $D_h$  en fonction de la température pour les trois systèmes a donc été entreprise et a donné les résultats suivants (Figure 6.11)



**Figure 6.11: Variation de ( $D_h$ ) des systèmes étudiés en fonction de la température de HPC (○), MC (△) et HPMC (▼).**

A titre de comparaison, le tableau 6.4 regroupe les valeurs des températures de transition déduites par turbidimétrie et par Diffusion quasi élastique de la lumière (QELS).

**Tableau 6.4: Comparaison des points de trouble déterminés par turbidimétrie et par DLS pour HPC, MC et HPMC à une concentration de 0,5 g/L.**

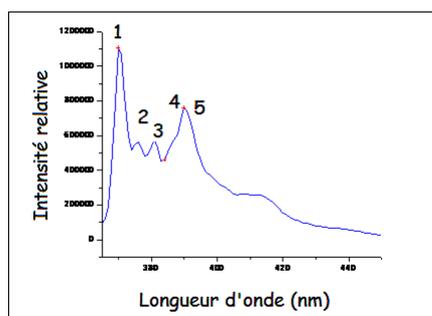
Système	Turbidimétrie (°C)	QELS (°C)
HPC	34	34
MC	63	>60
HPMC	55	55

D'après ce tableau il apparaît que les deux techniques de détermination du point de trouble conduisent à des valeurs concordantes. Il est intéressant de noter la réversibilité d'un tel système. En effet, on retrouve la taille initiale pour une solution chauffée à 60 °C puis refroidie directement à 20 °C avec une stabilisation de 15 mn.

## **6. Etude du phénomène d'agrégation par spectroscopie de fluorescence**

La spectroscopie de fluorescence au pyrene est une technique très utilisée pour étudier la formation de domaines hydrophobes en solution [102]. Le pyrène est donc une des sondes les plus utilisées pour mettre en évidence un phénomène d'agrégation hydrophobe (voir annexe).

Le pyrène étant plus soluble dans un environnement apolaire (limite de solubilité dans l'eau:  $7 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>), il est possible de caractériser la formation de microdomaines hydrophobes [194]. En effet parmi les 5 bandes d'émission en fluorescence du pyrène, le rapport d'intensité entre les bandes 1 et 3 indique l'indice de micropolarité (IMP) (Figure 6.12).



**Figure 6.12: Spectre de fluorescence du pyrène dans l'eau à  $5 \cdot 10^{-7}M$ .**

En raison de l'effet Ham mettant en jeu l'exaltation par le solvant de certaines transitions électroniques, l'intensité relative des pics varie avec la polarité du solvant. En particulier, le rapport  $I_1/I_3$  de l'intensité relative du premier pic ( $\lambda_1 = 373 \text{ nm}$ ) de fluorescence sur l'intensité du troisième pic ( $\lambda_3 = 383 \text{ nm}$ ) est très sensible à la polarité du microenvironnement dans lequel se trouve le pyrène. Ainsi, dans l'hexane, ce rapport vaut 0,6 alors que, dans l'eau, sa valeur est proche de 1,9.

Dans des solutions aqueuses présentant des agrégats hydrophobes, le pyrène, qui est une sonde hydrophobe, va se solubiliser préférentiellement voire sélectivement au sein des microdomaines. Notons cependant que le spectre de fluorescence obtenu dans ces systèmes est une moyenne des spectres correspondant aux différents sites accessibles aux molécules de pyrène.

Un IMP proche de 2 signe la présence d'un environnement plutôt polaire tandis qu'une diminution de l'IMP traduit l'apparition de zones plus apolaires (i.e. microdomaines hydrophobes) [103].

Ces propriétés du pyrène ont été amplement exploitées dans l'étude des solutions de tensioactifs pour mesurer la concentration micellaire critique et le nombre d'agrégation des micelles mais, également dans l'étude de l'agrégation ainsi que la caractérisation des domaines hydrophobes formés par les tensioactifs et les polymères associatifs [44,104,105]. Nous allons utiliser cette technique afin de déterminer la présence de domaines hydrophobes due à l'association thermocontrôlée des chaînes des éthers cellulosiques.

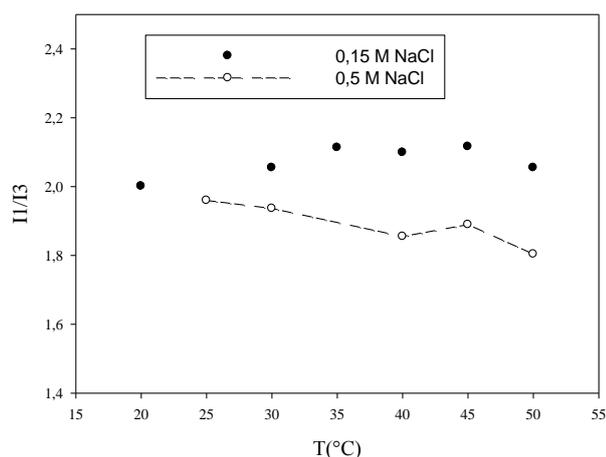
## 6.1. Aspect expérimental

Une solution de pyrene ( $10^{-3}$  M) est préparée dans l'acétone. La quantité nécessaire à la préparation d'une solution de  $2 \cdot 10^{-7}$  M est prélevée par une microseringue dans une fiole afin qu'elle soit évaporée sous vide. Après évaporation, une solution de pyrène dans l'eau est préparée avec une agitation de 18 heures afin de solubiliser le pyrène dans l'eau. Ainsi, on prépare une solution de pyrène à  $2 \cdot 10^{-7}$  M qui servira de solvant pour tous les échantillons traités. Les solutions de polymère contenant le pyrène sont alors équilibrées à température ambiante sous agitation pendant 18 heures avant de procéder aux mesures.

Les mesures de fluorescence ont été réalisées avec un spectrofluorimètre de type *Fluoromax-4 HORIBA JOBIN YVON*. La longueur d'onde d'excitation est fixée à 330 nm et la bande passante en excitation à 10 nm, alors que celles en émission sont réglées à 1 nm. L'acquisition des spectres d'émission est assurée entre 350 et 500 nm. La température est contrôlée à l'aide d'un thermostat.

## 6.2. Effet de la salinité et de la température sur la fluorescence du pyrène seul

Avant de faire passer des solutions chargées en polymère, on s'est proposé de vérifier la fluorescence du pyrène en solution en absence du polymère (c'est-à-dire des solutions à blanc). Cette opération nous permettra de vérifier si la concentration 0,5 M NaCl ainsi que la température ne peuvent constituer un handicap dans nos mesures (Figure 6.13).



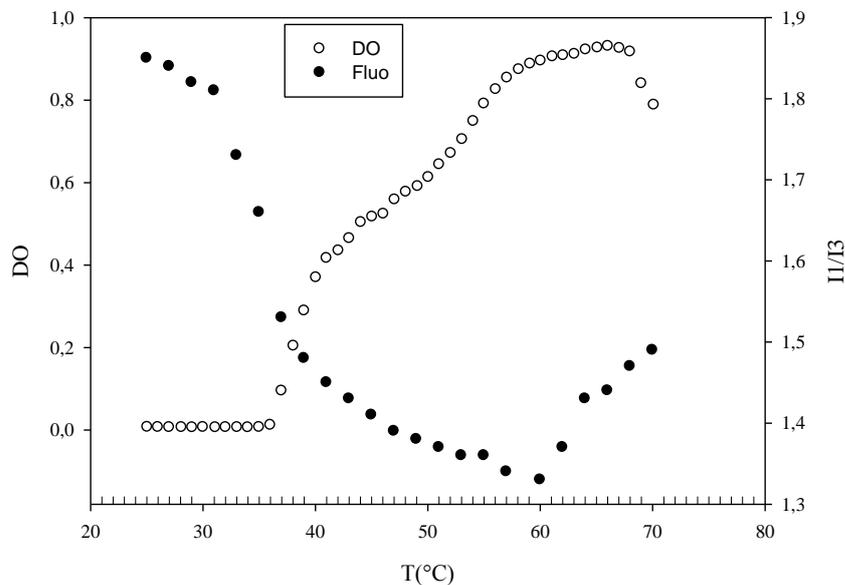
**Figure 6.13: Effet de NaCl et de la température sur l'IMP du pyrène.**

Le rapport I1/I3 varie légèrement en fonction de la force ionique en NaCl et de la température. Cependant, ces variations devraient pouvoir être considérées comme négligeables devant une forte diminution de ce rapport en présence de microdomaines clairement hydrophobe.

### **6.3. Etude des transitions thermiques des EC par spectroscopie de fluorescence**

Nous avons étudié par spectroscopie de fluorescence au pyrène, l'influence de la température pour des solutions de HPC, MC et HPMC à une concentration fixée à 0,5 g/L et en milieu à salinité imposée à 0,5 M NaCl. L'hydroxypropylcellulose est le premier système abordé pour ces faibles températures de transition.

Nous avons tout d'abord vérifié si la spectroscopie de fluorescence pouvait permettre de déterminer correctement la transition et pour cela nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par spectroscopie classique (DO à 700nm) dans les mêmes conditions de concentration en HPC (i.e. 0,5g/L) et de force ionique en NaCl (i.e. 0,5M) (fig 6.14).

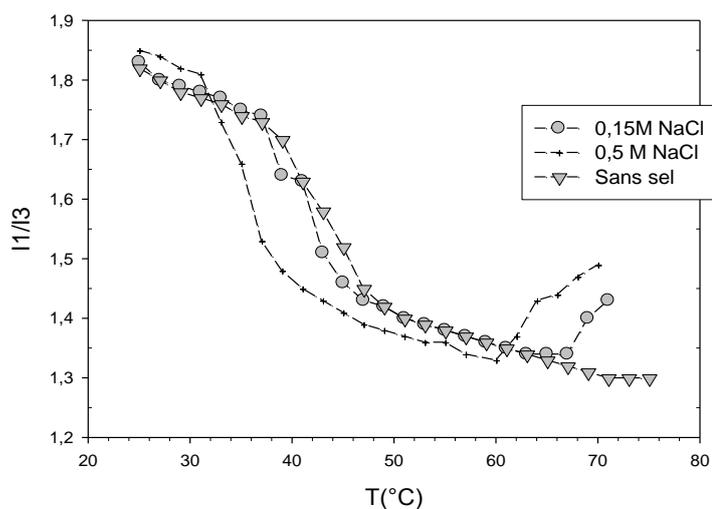


**Figure 6.14: Spectres de la variation de la DO (à 700 nm) et de l'IMP de HPC.**

La symétrie entre ces deux approches est remarquable. La brusque augmentation de la turbidité (DO), signe de l'agrégation thermocontrôlée correspond parfaitement (pour une température proche de 35°C) à la chute de l'IMP ( $I_1/I_3$ ) qui traduit l'apparition de microdomaines hydrophobes induits par l'agrégation.

Par ailleurs la diminution nette de DO vers 65°C correspondant à la précipitation de HPC équivaut parfaitement à la remontée du signal  $I_1/I_3$  pour la même température qui traduit également la précipitation de HPC conduisant à une mesure de l'IMP du pyrène dans le solvant aqueux sans polymère qui tend à rejoindre une valeur classique proche de 2. La spectroscopie de fluorescence au pyrène apparait donc parfaitement adaptée à la caractérisation du comportement thermosensible des systèmes étudiés.

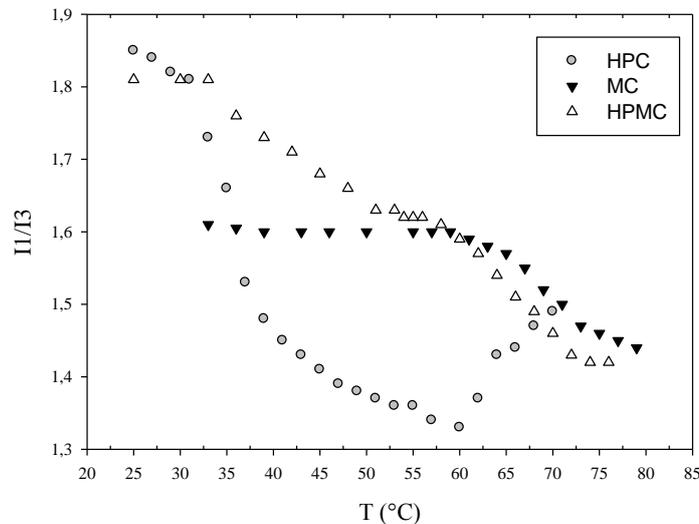
Pour valider une fois de plus notre approche, nous avons suivi l'effet de la force ionique en NaCl. Ainsi nous reportons les variations du rapport ( $I_1/I_3$ ) en fonction de la température d'une solution de HPC à 0,5g/L dans l'eau et en présence de chlorure de sodium à 0,15 et 0,5 M respectivement (Figure 6.15).



**Figure 6.15: Effet de la force ionique sur la variation de l'IMP du système HPC.**

En présence du sel, les transitions thermiques se produisent à de plus faibles températures (jusqu'à environ 10 °C de différence). Ces résultats sont en accord avec ceux des parties précédentes, à savoir que le sel favorise l'association des groupements hydrophobes dont l'hydrophobie est accentuée par l'effet du « salting out ». La précipitation de HPC, non effective dans l'eau pure, apparaît en présence de NaCl pour des températures logiquement plus faibles que la force ionique augmente.

Nous pouvons maintenant utiliser avec confiance cette technique pour suivre les transitions des trois systèmes étudiés (HPC, MC et HMPC) à 0,5 g/L et en présence de NaCl 0,5 M en suivant les variations de  $I_1 / I_3$  (IMP) en fonction de la température. Les résultats sont reportés sur la figure 6.16.



**Figure 6.16: Effet de la température sur la variation de l'IMP des systèmes étudiés.**

On retrouve bien les transitions de température habituelles pour HPC et MC autour respectivement de 35 °C et de 60 °C mise en évidence par le début de décroissance de l'IMP (I1/I3). Par contre, le copolymère HPMC présente une double transition qui met en évidence deux températures distinctes vers 37 °C et 60°C. Ces températures correspondent assez bien à celles de HPC et de MC seuls.

Ce résultat est particulièrement intéressant car il semble indiquer que HPMC subit une transition spécifique correspondante à chaque type de greffon (méthyle d'une part et hydroxypropyle d'autre part). Pourtant les taux de substitution ( $DS_M$  et  $MS_{HP}$ ), respectivement 1,50 et 0,18) ne correspondent pas aux  $DS_M$  de la MC (1,62) et au  $MS_{HP}$  de HPC (4,4). Il semble donc que les températures de transition ne soient pas nécessairement reliées aux taux de substitution. Par contre l'intensité de la chute de l'IMP à 35°C (attribuée aux greffons HP) pourrait être relié au taux de substitution car elle est beaucoup moins marqué pour HPMC ( $MS \sim 0,2$ ) que pour HPC ( $MS \sim 4,4$ ). Allant dans ce sens, nous remarquons aussi que l'intensité de la chute de l'IMP de HPMC et du même ordre de grandeur que celle observée pour MC, les deux polymères présentant des MS proches autour de 1,5.

Une autre remarque importante concerne le fait que la double transition thermique de HPMC n'a pas été mise en évidence par les autres approches (turbidimétrie, viscosimétrie, diffusion quasi-élastiques de la lumière notamment). Il semblerait donc que le phénomène de double transition n'apparaît pas lorsque la technique utilisée provient d'une caractérisation macroscopique mais que au contraire, une technique à l'échelle mésoscopique telle que mise en œuvre avec la fluorescence au pyrène puisse permettre de déceler ces transitions fines. Le choix de la technique et l'échelle macroscopique ou mésoscopique d'observation est donc capitale pour mener la caractérisation complète des propriétés du système.

Au bilan nous pouvons présenter les transitions thermiques des trois éthers cellulosiques atteintes par les différentes approches dans le tableau 6.5.

**Tableau 6.5: Comparaison des points de trouble déduits des techniques utilisées**

<b>Système</b>	<b>Fluorescence</b>		<b>Densité optique</b>	<b>QELS</b>
<b>HPC</b>	35,0		34,0	34,0
<b>MC</b>	68,0		63,0	>60,0
<b>HPMC</b>	37,0	64,0	55,0	55,0

En revenant sur ces résultats, il apparaît que le HPMC présente une seule température de transition par les techniques DO et QELS, qui est située entre les deux températures de transition obtenues en spectroscopie de fluorescence.

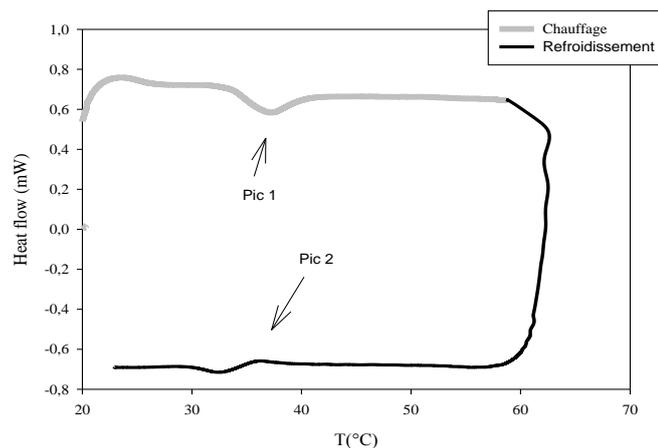
## 7. Microcalorimétrie

La plupart des phénomènes physiques et chimiques sont accompagnés d'effets thermiques plus ou moins importants. Quand un matériau subit un changement d'état physique, de la chaleur est soit dégagée, soit absorbée. Nous avons ainsi envisagé une caractérisation thermodynamique de nos systèmes en utilisant la microcalorimétrie différentielle à balayage (ou micro Differential Scanning Calorimetry  $\mu$ DSC). Nous espérons que cette technique sera en mesure de traduire par un phénomène enthalpique (exo- ou endothermique) dans l'échantillon) caractérisable, les transitions de température de nos systèmes. Les détails de cette techniques sont exposés dans l'annexe.

L'appareillage utilisé permet d'aller de 0 °C à 100 °C à des vitesses variables de 0,1 à 2 °C/mn. Deux cellules sont utilisées : l'une contenant la solution et l'autre contenant le solvant. Elles sont hermétiquement fermées et contiennent un volume d'environ 700  $\mu$ L.

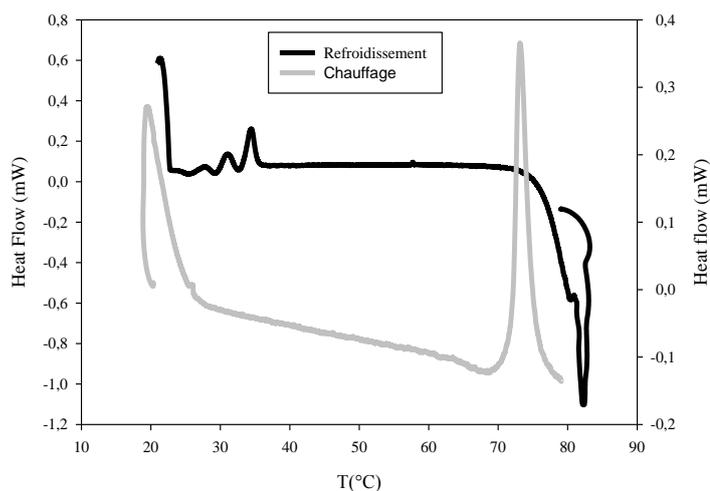
Afin de minimiser les différences de capacité calorifique des deux cellules, on pèse la même quantité de produits dans chacune d'entre elles. Dans un premier temps, nous avons conduit cette étude en régime dilué dans conditions habituelles, à savoir une concentration en polymère de 0,5 g/L dans NaCl 0,5 M. La vitesse de balayage des températures est fixée à 1 °C/min entre 20 °C et 60 °C, le refroidissement (à la même vitesse) est également suivi.

Les thermogrammes de HPC, MC et HPMC sont reportés dans les figures 6.17, 6.18, et 6.19.



**Figure 6.17: Thermogramme (1°C/mn) de HPC à 0,5 g/L (dans 0,5 M NaCl).**

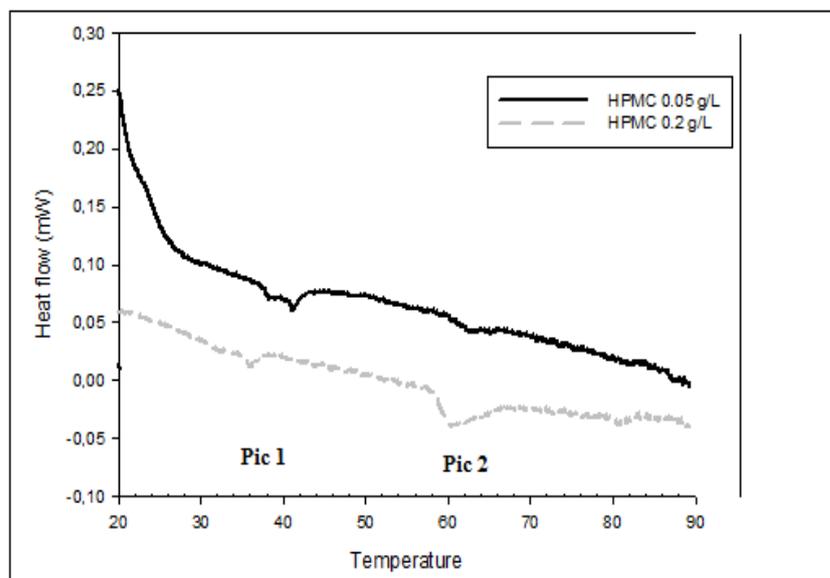
HPC présente bien un pic endothermique au chauffage situé vers 35°C qui correspond bien à la température de transition déterminée par les autres méthodes. On remarque également un déplacement vers les faibles températures du pic de transition (Exothermique cette fois) lors du refroidissement. Cette hystérèse, déjà rencontrée lors de l'étude en spectroscopie UV-Visible est très probablement lié à la cinétique de réorganisation en rapport avec la vitesse de balayage en température. Notons aussi les faibles intensités de chaleur dégagée ou produite due aux faibles concentrations en polymères dans le régime dilué.



**Figure 6.18 Thermogramme (1°C/mn) de MC à 0,5 g/L (dans 0,5M NaCl).**

MC présente également un pic, exothermique, intense lors du chauffage situé vers 70 °C qui est du même ordre de grandeur que la température de transition précédemment déterminée. Notons que Yin et coll avaient attribué ce phénomène à la formation d'un cristal liquide tout en appuyant leur thèse par de la microscopie à lumière polarisé et de la rhéo-optique [105]. Par ailleurs, nous n'avons pas décelé de pic de transition au refroidissement, peut être en raison d'une cinétique plus lente de réorganisation par rapport à la vitesse de balayage.

Nous avons mis en évidence, pour HPMC, deux signatures endothermique vers 35 – 40 °C et vers 60 – 65 °C. Ce résultat est particulièrement intéressant dans la mesure où il confirme et donc appuie les observations et les conclusions apportées avec l'étude en spectroscopie de fluorescence au pyrène.



**Figure 6.19: Thermogramme au chauffage à 1°C/mn de HPMC à 0,05 et à 0,2 g/L dans 0,5 M NaCl.**

Ce qui surprenant également, ce sont les aires du pic 1 qui deviennent plus faibles en concentrant alors que ceux du pic 2 augmentent. En s'approchant de la concentration de recouvrement  $C^*$ , ce n'est que le pic 2 qui est visualisé par DSC.

Il est fort probable que les interactions hydrophobes, suite à la déshydratation des groupements propyles (HP), soient majoritaires en mode intramoléculaire ( $C < C^*$ ). Mais au-delà de  $C^*$ , les groupements méthyles (Me) déshydratés sont la principale raison de l'établissement des interactions hydrophobes en mode intermoléculaire.

Une compilation comparative de l'ensemble de nos résultats obtenus par les différentes méthodes est proposée dans le Tableau 6.6.

**Tableau 6.6 : Tableau récapitulatif des températures de transition par technique expérimentale**

Système	Fluorescence		Turbidimétrie	QELS	μ-DSC	
					T <sub>on</sub>	
HPC	35		34	34	35,1	
MC	68		63	>60	72,2	
HPMC	37	64	55	55	37	65

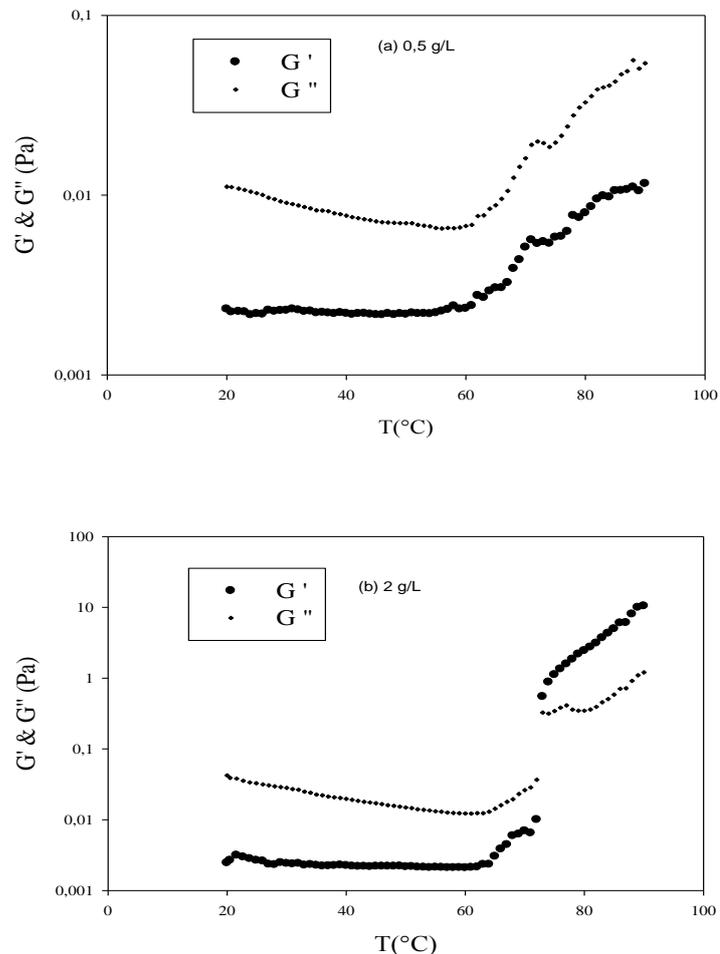
Il convient de noter toutefois, qu'au regard des faibles concentrations en polymères caractéristiques du régime dilué, les intensités de chaleurs sont relativement faibles. Nous reproduirons ces études à concentrations plus élevées dans le chapitre 7.

## 8. Rhéologie aux abords du $C^*$

Bien que ce chapitre soit consacré au régime dilué, nous avons voulu toutefois mener une étude rhéologique aux abords de la concentration critique d'enchevêtrement. Nous avons choisi le MC qui présente un  $C^*$  proche de 2.

Nous reportons en Figure 6.20, l'évolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la température (vitesse de chauffage  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) des solutions aqueuses ( $0,5\text{ M NaCl}$ ) de MC à  $0,5\text{ g/L}$  et  $2\text{ g/L}$ .

Pour une concentration inférieure à  $C^*$  (i.e.  $0,5\text{ g/L}$ ), on constate une diminution des modules jusqu'à  $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ce phénomène est classique pour des polymères hydrosolubles et en particulier des polysaccharides. Il traduit la diminution des forces de cohésion (frottement) provoquée par une mobilité plus grande des chaînes de polymères due à l'augmentation de l'agitation thermique.



**Figure 6.20: Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la température ( $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ) de MC à  $0,5\text{g/L}$  (a) et  $2\text{g/L}$  (b) dans  $0,5\text{ M NaCl}$ .**

Par contre, au-delà de cette zone de température (i.e. 63 °C), on observe une augmentation des modules  $G'$  et  $G''$  qui peut alors s'expliquer par la formation de macro-objets (macro-agrégats) induits par l'apparition des interactions hydrophobes interchaînes thermo-contrôlées. La température à laquelle survient ce phénomène est bien du même ordre de grandeur que celles obtenues pour MC dans NaCl 0,5 M avec les autres techniques d'approche. Toutefois, sur l'ensemble des températures étudiées, le module visqueux  $G''$  reste toujours supérieur au module élastique  $G'$ , traduisant un comportement majoritairement liquide. Nous n'avons donc pas de création d'un réseau tridimensionnel qui pourrait donner naissance à un comportement de type pseudo gel viscoélastique.

Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le recouvrement des chaînes et leur enchevêtrement n'est pas encore atteint pour cette concentration inférieure au  $C^*$ . Lorsque la concentration en MC dépasse le  $C^*$  (à 2 g/L), les modules se croisent pour indiquer l'apparition d'un comportement majoritairement élastique. Ce résultat met bien en évidence la formation d'un réseau tridimensionnel issu de l'association intermoléculaire thermocontrôlée et renforcée, dans un domaine pour lequel les chaînes sont déjà enchevêtrées. On peut alors parler ici de thermo-gélification.

## **Conclusion**

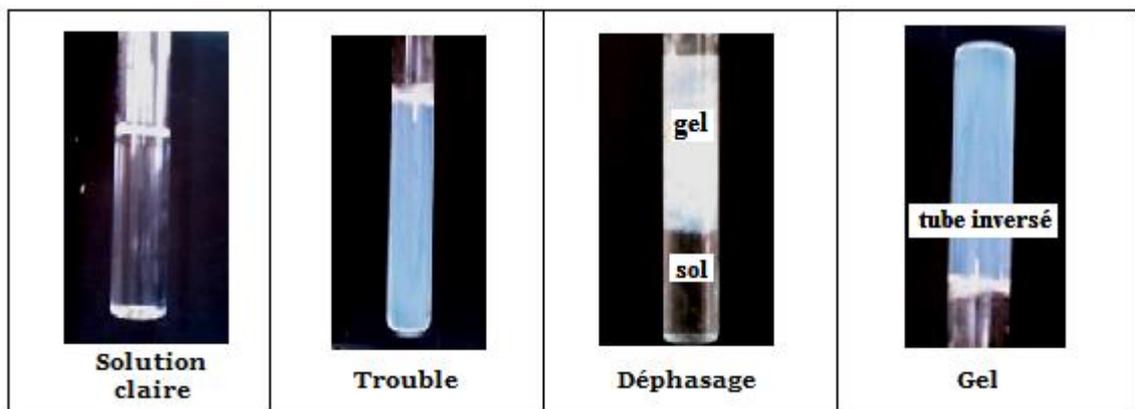
Dans ce chapitre, la confirmation du caractère thermosensible des systèmes étudiés, en milieu dilué, a permis de mettre en évidence :

- La double sensibilité de HPC par turbidimétrie et diffusion de lumière,
- La double sensibilité de HPMC par  $\mu$ -DSC et spectroscopie de fluorescence,
- Le double caractère de thermoassociation de MC par  $\mu$ -DSC et par des mesures rhéologiques. la rhéologie permet également de mettre en évidence le caractère thermosensible de ces systèmes pour lesquels les conséquences sont bien différentes selon le régime de concentration. Un tel comportement a été également rencontré avec des polysaccharides thermosensibles greffés avec des groupes poly(ether amine) [43].

## CHAPITRE 7 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE EN MILIEU CONCENTRE

Le but de ce chapitre est de mieux cerner le comportement des EC en solution aqueuse au-delà du régime dilué. Pour des solutions plus concentrées, le mouvement des macromolécules est perturbé par celui des molécules avoisinantes. En effet, des phénomènes de recouvrement et ensuite d'enchevêtrement interviennent aux concentrations plus élevées pour influencer les textures des polymères associatifs en solution [1].

Dans notre cas, on commencera par réaliser des diagrammes de phase pour décrire les différents comportements des EC étudiés en fonction de la température. Les états de phase notés sont au nombre de quatre comme le montre la figure 7.1. Les solutions isotropes sont celles où aucune modification n'est observée au chauffage. Le trouble sera défini comme étant la température à laquelle les solutions commencent à se troubler bien avant qu'elles deviennent opaques. Aux températures plus élevées et selon la concentration en polymère, deux types de phase sont à noter à savoir l'aspect gel et la synérèse.



**Figure 7.1: Différents aspects des solutions des EC aux régimes semi-dilué et concentré.**

Les diagrammes de phase seront accompagnés des évolutions, en fonction de la température, des viscosités dynamiques des solutions suscitées. Le viscosimètre à chute de bille qu'on a utilisé d'une façon complémentaire aux observations visuelles a permis une évaluation préliminaire des températures de transition. L'étude rhéologique en régime oscillatoire permettra de délimiter les transitions thermiques et d'estimer la tenue des textures des phases à travers ces transitions thermiques. Enfin, une étude calorimétrique en est suivie afin d'évaluer les échanges thermiques mises en jeu.

Notons que, contrairement au chapitre précédent et pour une meilleure présentation, les résultats et discussions seront formulés selon la nature du polymère, suivant l'ordre : HPC, MC puis HPMC accompagnés de chaque technique expérimentale, à savoir l'analyse visuelle, la viscosimétrie, la rhéologie et la microcalorimétrie. Une vue comparative des attitudes des éthers cellulosiques s'en suivra.

## **1. Comportement en phase et étude rhéologique des solutions de l'HPC**

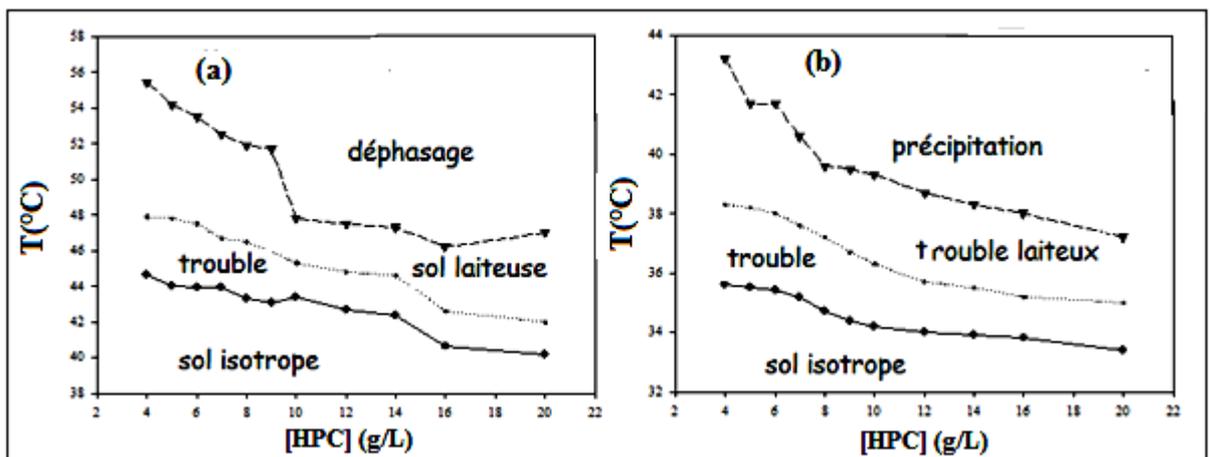
### **1.1. Comportement en phase de HPC**

La limite entre les zones à une phase et à deux phases du diagramme est obtenue en déterminant la température de point de trouble en fonction de la concentration en polymère. Chaque échantillon est mis dans un tube en verre lui-même placé dans un bain thermostaté à une température donnée. Un chauffage graduel par palier de 2°C en cinq minutes est assuré et le point de trouble sera la température pour laquelle une légère turbidité devient détectable à l'œil.

En ce qui concerne l'HPC, il apparaît que le chauffage ne provoque que des troubles suivis par des phénomènes de déphasage (précipitation). L'état trouble s'accroît vers un aspect laiteux qui vire vers la précipitation pour toutes les concentrations abordées.

L'hydroxypropylcellulose ne possède de propriétés gélifiantes mais précipite lors d'une montée de température. On pense que ceci est lié à la nature des substituants fixés sur la cellulose et il semble que les groupements hydroxypropyles sont responsables de cette attitude. Le passage par un état anisotrope à aspect laiteux pourrait avoir une relation avec une aggrégation des chaînes déshydratées en entités plus volumineuses et donc plus diffuseuses de lumière (cf Chapitre 6).

A des températures encore plus importantes, une agglomération des agrégats en entités plus importantes en volume provoqueraient une précipitation (fig 7.2.a) après déphasage. Les modifications notées après l'introduction d'un sel lyotrope se résument à des translations des températures de précipitation vers des valeurs plus faibles (fig 7.2.b).



**Figure 7.2: Diagramme de phase partiel de HPC (a) dans l'eau et (b) à 0,5 M NaCl.**

## 1.2. Etude rhéologique des systèmes HPC

Nous avons suivi en régime dynamique l'évolution du comportement rhéologique des solutions de HPC à 0,5 M NaCl en fonction de la température.

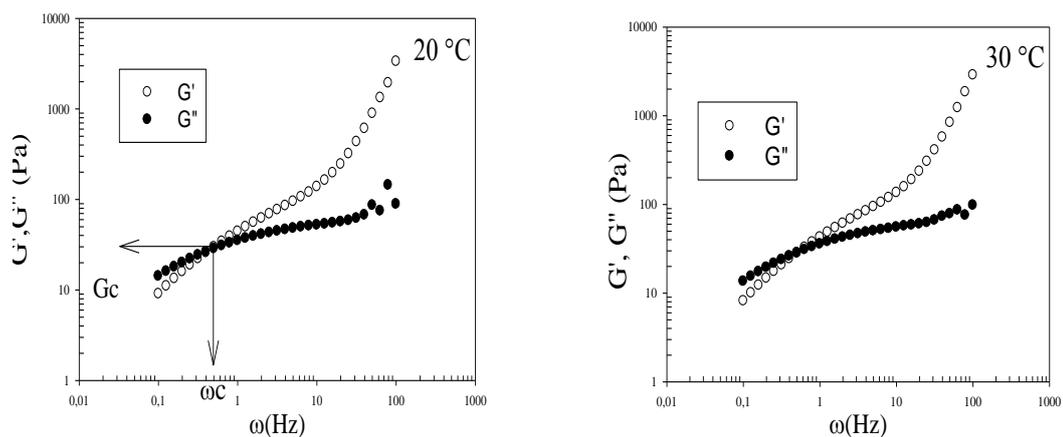
Nous étudions d'abord les variations des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence d'oscillation.

Par la suite, l'évolution de ces grandeurs est soumise à des rampes de températures à une fréquence appartenant au domaine linéaire.

### 1.2.1. Spectres mécaniques

En régime dynamique, l'évolution des propriétés viscoélastiques d'un milieu peut être décrite, à température fixe, en faisant varier la fréquence d'oscillation. Cette analyse débouche vers des rhéogrammes dits : spectres mécaniques. Par contre la mesure des modules de conservation et de perte en réalisant une rampe de température, constitue un moyen pour la mise en évidence de la thermo-gélification des solutions.

Le but de cette analyse est de déterminer les temps de relaxation et leur dépendance de la température avant les températures de transitions qui provoqueraient des thermo-séparations. Nous nous sommes limités à deux températures (20 et 30 °C) en raison de l'étroite gamme de températures que nous laissent les systèmes HPC. La figure 7.3 montre l'évolution type des spectres mécaniques obtenus.



**Figure 7.3: Evolution des spectres en fréquence  $G'$  et  $G''$  de HPC à 20 g/L.**

Les résultats sont résumés dans le tableau 7 .1.

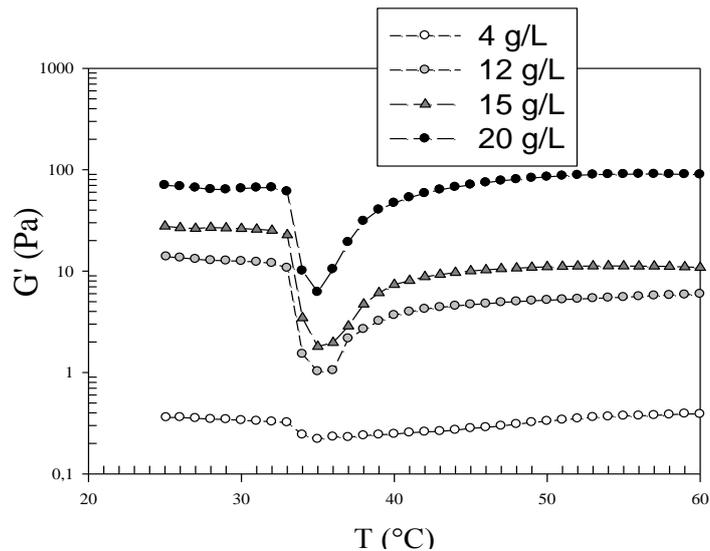
**Tableau 7.1: Valeurs des temps de relaxation et des modules de croisement (Cp = 20g/L).**

T(°C)	HPC		
	$\omega_c$ (Hz)	tc(s)	Gc (Pa)
20	0,4	2,5	25,9
30	0,5	2,0	<b>28,6</b>

La température fait augmenter les modules de croisement ( $G_c$ ) mais diminue les temps de relaxation. A 30 °C, la dynamique des chaînes est activée par le chauffage, puisque le temps de relaxation diminue tandis que le module de croisement augmente d'une manière sensible. Cette constatation est en accord avec la littérature [106].

### 1.2.2. Rampes de température

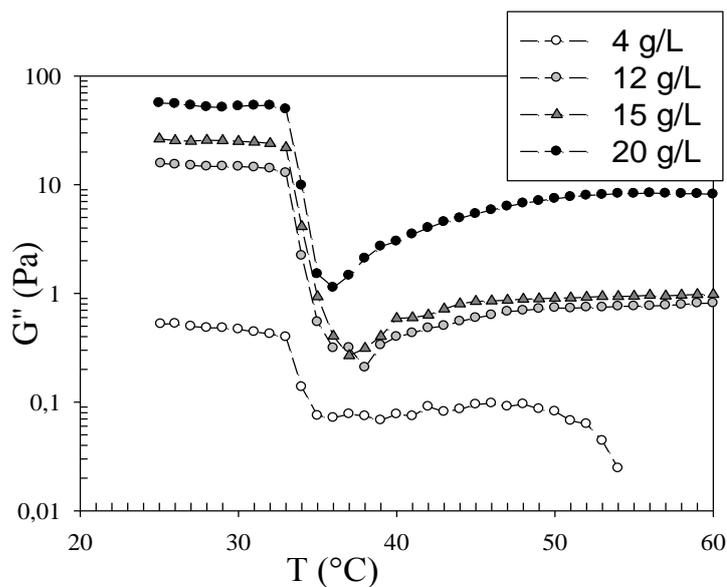
Nous avons tenté, à travers cette étude, d'étudier la variation des modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) au cours d'une rampe de température. Etant donné que HPC présente des états de thermoséparation, on s'est limité à des rampes de températures comprises entre 20 et 60 °C. Les modules de conservation et perte ont été mesurés à l'aide d'un système cône-plan et en soumettant le cône à des oscillations de 1 Hz et des contraintes de 0,2 Pa afin d'être dans le régime linéaire. La vitesse de chauffage est de 1 °C/mn. La figure 7.4 reprend l'évolution de  $G'$  avec des concentrations variées en polymère.



**Figure 7.4: Evolution de  $G'$  de HPC en fonction de la température**  
 (fréquence : 1 Hz ; Contrainte : 0,2 Pa ; Chauffage : 1 °C/mn).

De la même manière, les modules élastique et visqueux varient d'une manière significative avec la concentration montrant que la texture des solutions n'est pas molle avant les températures de transitions. Celles-ci étant très proches, on pourrait envisager de désigner la température de transition celle à laquelle débute la déshydratation des macromolécules HPC et qui coïncidera avec le retour à la croissance de  $G'$  (fig 7.4) ou de  $G''$  (fig 7.5).

Entre ces deux courbes, celle décrivant l'évolution des modules de perte ( $G''$ ) montre une meilleure résolution des rhéogrammes afin de mieux affecter les températures de transition en fonction de la concentration en HPC.



**Figure 7.5: Evolution des modules élastique  $G''$  de HPC en fonction de la température** (fréquence : 1 Hz ; Contrainte : 0,2 Pa ; Chauffage : 1°C/mn).

On obtiendra ainsi les températures de transitions, déduites graphiquement, regroupées dans le tableau 7.2.

**Tableau 7.2: Températures de transition à différentes concentrations de HPC.**

Concentration (g/L)	Tc (°C) *	Tc (°C) ***
4	35,0	-
8	35,0	38,0
12	35,0	38,0
15	35,0	37,0
20	35,0	36,0

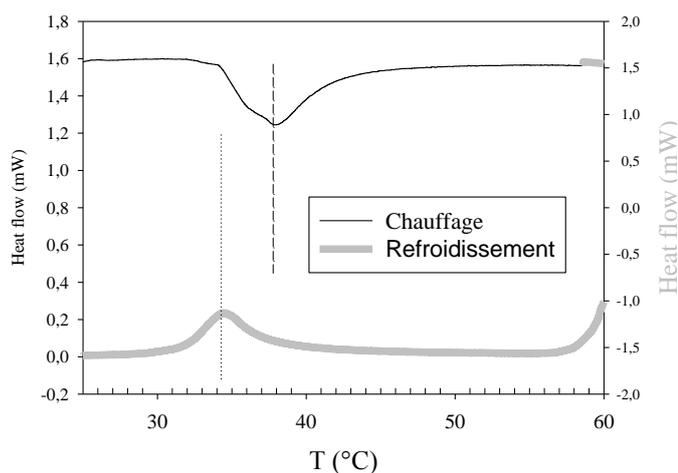
(\*) au point d'inflexion de la courbe  $G'$  vs  $T$ ; (\*\*\*) au point d'inflexion de la courbe  $G''$  vs  $T$

### 1.3. Détermination des transitions de phase par calorimétrie

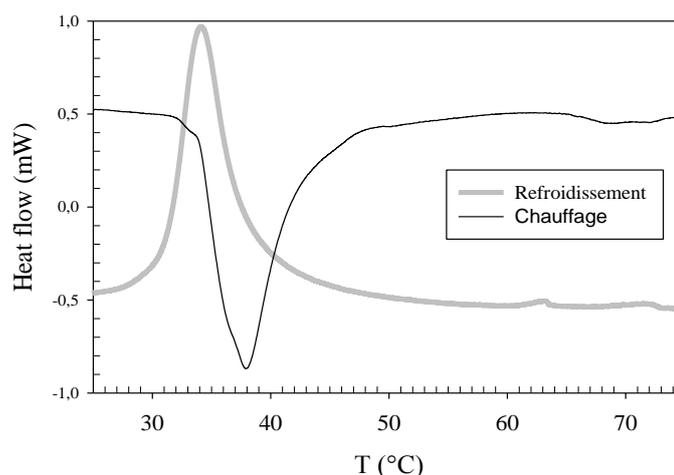
Dans cette partie, nous essayerons de corrélérer les caractéristiques moléculaires, aux propriétés mécaniques des gels physiques formés et mis en évidence précédemment. L'étude moléculaire est ici réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC en anglais, Differential Scanning Calorimetry). La DSC nous permet de suivre les échanges de chaleur lors de la déshydratation des chaînes macromoléculaires des éthers de cellulose accompagnée par l'établissement d'un réseau tridimensionnel d'interactions hydrophobes suite à la destruction de liaisons hydrogènes. Ce phénomène a été déjà mis en évidence par cette technique et rapporté par plusieurs auteurs.

Les échantillons sont introduits dans les capsules puis la mesure est réalisée lors du chauffage entre 5 et 80°C dans le cas de MC et HPMC (ou entre 5 et 60°C dans le cas de HPC en raison du phénomène de précipitation enregistré dans le chapitre 6). La vitesse de chauffage est fixée à 1 °C/mn.

Enfin, les capsules sont immédiatement refroidies, à la même vitesse jusqu'à 5 °C. Le premier thermogramme illustré est celui de la solution à 4 g/L (fig 7.6) de concentration en polymère, suivi de celui de 20 g/L (fig 7.7) dans 0,5 M NaCl.



**Figure 7.6: Thermogrammes obtenus au chauffage (noir) de HPC (à 4g/L dans 0,5 M NaCl) et au refroidissement (gris).**



**Figure 7.7: Thermogrammes obtenus au chauffage (noir) de HPC [Cp] = 20 g/L dans 0,5 M NaCl et au refroidissement (gris).**

Lors du chauffage, on observe un pic exothermique à environ 37 °C. Lors du refroidissement de la solution, un pic endothermique est observé et qui se situe à environ 34 °C. La présence d'un pic endothermique au chauffage et exothermique au refroidissement est caractéristique de la déshydratation des chaînes de l'hydroxypropylcellulose. L'intensité des pics au refroidissement est également affectée puisqu'elle diminue avec un très léger glissement des températures de transition vers des valeurs plus basses.

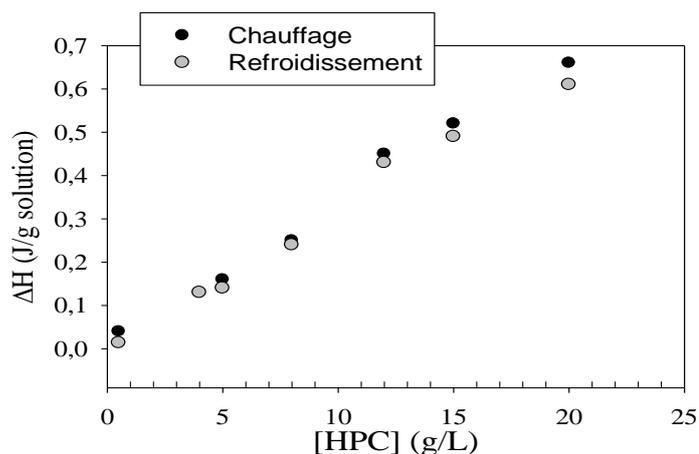
Le tableau 7.3 résume les valeurs des températures de transition déduites de l'analyse calorimétrique ainsi que les enthalpies échangées lors de ces transitions de phase.

**Tableau 7.3: Températures de transition et chaleurs échangées  
à différentes concentrations de HPC déduites par microcalorimétrie**

[HPC] (g/L)	Chauffage			Refroidissement		
	$\Delta H$ (J/g)	Tdébut	Tmax	$\Delta H$ (J/g)	Tdébut	Tmax
4	0,16	34,1	37,8	- 0,13	37,7	34,4
8	0,24	34,1	37,8	- 0,23	37,7	34,2
12	0,46	33,8	37,8	- 0,42	37,7	33,9
15	0,52	33,7	37,8	- 0,48	37,7	34,0
20	0,67	33,8	37,8	- 0,62	37,7	34,1

*(Enthalpie de transition  $\Delta H$  (J/g de solution) ; température de début et du maximum du pic)*

On observe que les températures de début de transition au chauffage correspondent à celles du pic lors du refroidissement alors que celles du début de transition lors du refroidissement coïncident avec celles du pic lors du chauffage. Dans tous les cas, une similitude des températures de transition au cours des deux opérations (chauffage et refroidissement) est à signaler pour les systèmes HPC. Les valeurs des enthalpies de déshydratation sont comprises entre 0,16 et 0,67 J/g de solution. La figure 7.8 montre l'effet de la concentration de HPC sur l'évolution de ces enthalpies. Celles correspondant à l'hydratation sont plus faibles.



**Figure 7.8: Evolution des chaleurs d'échanges en fonction de la concentration en HPC (au chauffage (gris) et du refroidissement (noir)).**

Une superposition des températures de transition déduites des rhéogrammes de l'étude en régime dynamique ou des thermogrammes de la microcalorimétrie sont réunies dans le tableau 7.4.

**Tableau 7.4 : Superposition des températures  $T$  (°C) de transitions déduites des évolutions des modules  $G'$ ,  $G''$  et par microcalorimétrie**

[HPC] (g/L)*	Selon $G'$	Calorimétrie	
		$T_{\text{début}} \text{ °C}$	$T_{\text{max}} \text{ °C}$
4	36,0	34,1	37,8
8	36,0	34,1	37,8
12	35,0	33,8	37,8
15	35,0	33,7	37,8
20	35,0	33,8	37,8

(\*) Toutes les températures de transitions sont déduites suite au chauffage

## 2. Comportement en phase et étude rhéologique des solutions de MC

### 2.1. Comportement en phase de MC

On a également pris en considération l'effet de la force ionique sur les textures des polymères mis en solution. Le sel inorganique adopté pour cet effet est le chlorure de sodium (NaCl) qui est un sel lyotrope favorisant les liaisons hydrophiles. Ce type de sels se comporte à l'opposé des sels chaotropes quant à eux qui favorisent les liaisons hydrophobes.

Les premiers systèmes abordés sont à base de méthylcellulose (MC) en milieu exempt de sel (fig 7.9). Il ressort que MC est bien un polymère thermorépondant et dont la concentration influence grandement son arrangement en solution en élevant la température. En plus, les phases notées peuvent passer en chauffant de l'état solution isotrope jusqu'à l'état de gélification (opaque ou trouble).

Notre tentative d'établissement du diagramme de phase partiel de MC est un moyen pour délimiter les zones de transition de phase qui ne peuvent se résumer uniquement dans les températures de trouble ( $T_c$ ).

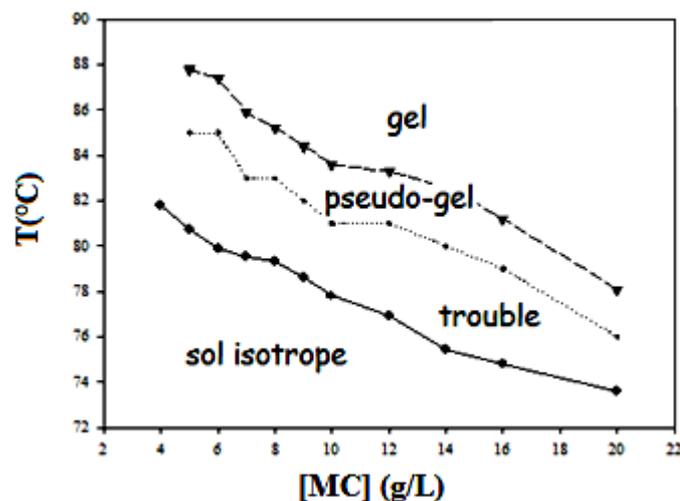
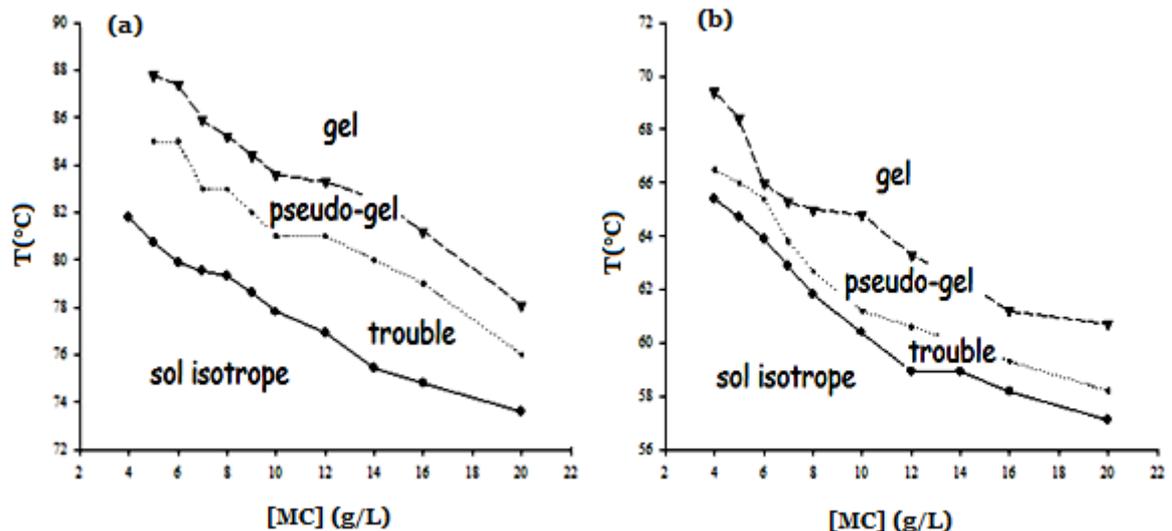


Figure 7.9: Diagramme de phase partiel de MC dans l'eau.

La figure 7.9 délimite les quatre zones décrivant les états sus-cités et on rappelle que l'état pseudo-gel est un état intermédiaire qu'on a défini entre les solutions anisotrope et gélifiées. Notre observation s'est basée sur la diminution de la viscosité à travers la transition isotrope-trouble mais au-delà d'une certaine température les textures gagnent en viscosité pour passer à l'état pseudo-gel.

L'influence de l'ajout de NaCl (à 0,5 M) a provoqué un abaissement de toutes les températures de transition. Il y a transitions des températures de trouble et de gélification vers des valeurs inférieures et l'effet est d'autant plus marqué que la concentration en sel est élevée. Il s'agit de ne pas dépasser les limites de tolérance du sel par les chaînes macromoléculaires déjà solvatées par l'eau.

Notons que le choix de la concentration 0,5M en NaCl a été dicté par le souci d'un abaissement des limites de chauffage sans pour autant provoquer un effet de déphasage dû à une grande concentration en sel.



**Figure 7.10: Diagramme de phase partiel de MC dans (a) l'eau pure et (b) 0,5M NaCl.**

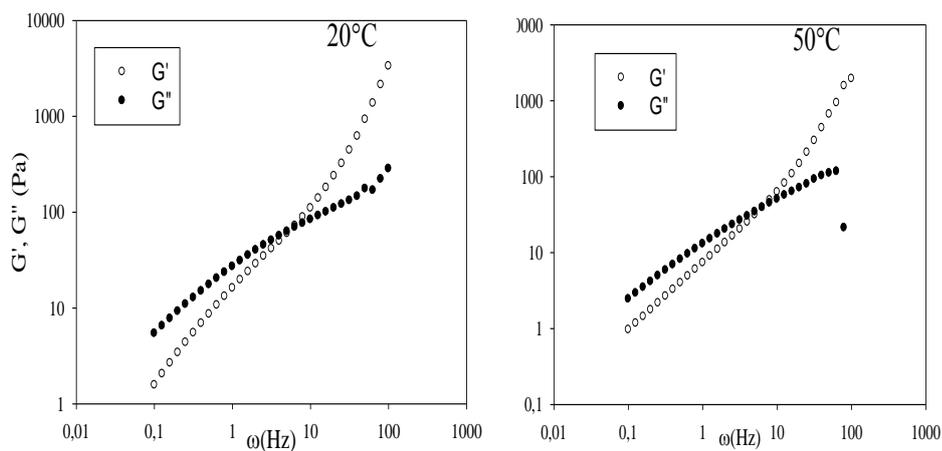
Sur la figure précédente, il ressort d'une manière apparente que l'état gel est plus favorisé en milieu concentré notamment pour la concentration en MC de l'ordre de 20g/L.

## 2.2. Mesures rhéologiques

Dans cette partie, il est question de caractériser les systèmes MC dans un domaine de faible déformation, encore appelé domaine linéaire, par des méthodes dynamiques. Nous examinerons les comportements des milieux viscoélastiques notamment aux transitions sol-gel relevés précédemment suite aux élévations de température.

### 2.2.1. Spectres mécaniques

Nous avons suivi l'évolution des modules élastique et visqueux au cours d'un balayage de fréquences. La courbe présentée sur la figure 7.11 est en quelque sorte une courbe type. En effet, lors de toutes les expériences en balayage de fréquences, des courbes aux allures similaires seront obtenues.



**Figure 7.11: Spectres mécaniques de MC (20 g/L) à 0,5 M NaCl à 20°C et 50°C.**

A partir des fréquences sont déduits également les temps de relaxation en fonction de la température. Le tableau 7.5 regroupe ces différentes valeurs et nous permet d'observer une stabilisation relative des temps de relaxation. Par contre, les valeurs des modules de croisement diminuent d'une manière significative.

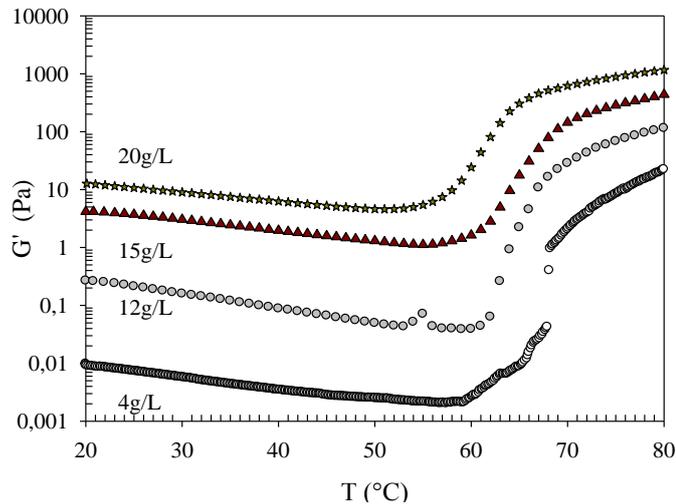
**Tableau 7.5: Valeurs des temps de relaxation et des modules de croisement**

(avant les transitions de MC ( $C_p = 20 \text{ g/L}$  à  $0,5 \text{ M NaCl}$ )).

T(°C)	$\omega_c$ (Hz)	$t_c$ (s)	$G_c$ (Pa)
20	6,2	0,16	68,0
30	6,4	0,16	54,0
40	7,0	0,14	50,0
50	6,3	0,14	39,0

### 2.2.2. Rampes de températures: étude en régime dynamique

Le suivi de l'évolution des modules élastique et visqueux au cours d'une rampe de température a constitué un moyen pour la mise en évidence de la thermogélification des solutions de MC. A travers la mesure du module de conservation, la figure 7.12 met en relief les transitions sol-gel des systèmes MC.



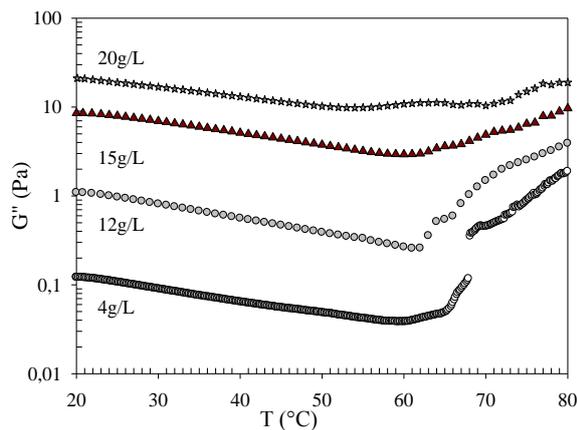
**Figure 7.12 : Evolution du module  $G'$  de MC en fonction de la température.**

( $\omega = 1 \text{ Hz}$  ;  $1 \text{ }^\circ\text{C/mn}$ )

Nous observons deux tendances, la première montre une diminution légère de  $G'$  qui a été attribué par plusieurs auteurs à une réduction du degré de solvation des molécules de MC [106,107]. La seconde quant à elle, montre une croissance brutale de  $G'$  à partir d'une certaine température dite de transition. Au-delà de celle-ci l'augmentation du module se poursuit d'une manière moins aigue.

Il semble que la thermogélification d'une solution de méthylcellulose doit passer par une réduction du degré de solvation des molécules de méthylcellulose. A basse température, l'eau est un solvant relativement bon grâce au nombre et à la force des liaisons hydrogènes qu'elle peut former avec la MC. Le renforcement des interactions hydrophobes entre les groupements méthyles non polaires quand la température augmente, parallèlement à l'affaiblissement des liaisons hydrogènes, est la cause de la réduction du pouvoir solvatant de l'eau pour MC [53,92].

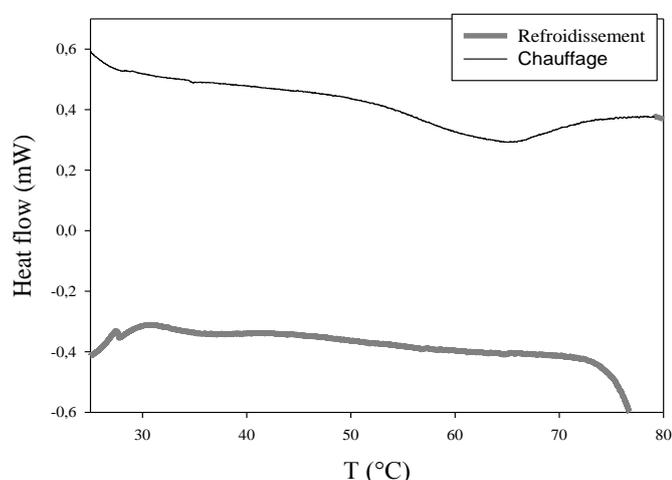
Au dessus de la température de transition, les interactions hydrophobes devenues de plus en plus importantes, conduisent à la formation du gel. A ce stade, les interactions hydrophobes sont estimées être maximales. L'augmentation du module qui se poursuit peut être alors due à un nombre croissant de jonctions de connexion [25]. Ces effets sont moins marqués pour le module visqueux  $G''$ .



**Figure 7.13: Evolution type de  $G''$  en fonction de  $T$  pour MC,**  
à différentes concentrations ( $\omega = 1\text{Hz}$ ; rampe  $1\text{ }^\circ\text{C/mn}$ )

### 2.3. Mesures microcalorimétriques

Les phénomènes de changement d'état physique de MC s'accompagnent d'effets thermiques. Cette technique est utilisée pour caractériser les échanges thermiques au cours de la gélification de ces systèmes qui a été prouvée avec l'étude rhéologique. De même que les thermogrammes enregistrés pour HPC, ceux de MC présentent des pics endothermiques au chauffage et d'autres exothermiques au refroidissement. A titre représentatif, la figure 7.14 présente le thermogramme correspondant au système MC à 20 g/L.



**Figure 7.14: Thermogramme obtenu au chauffage (noir) de MC (à 20g/L dans 0,5 M NaCl) et au refroidissement (gris)**

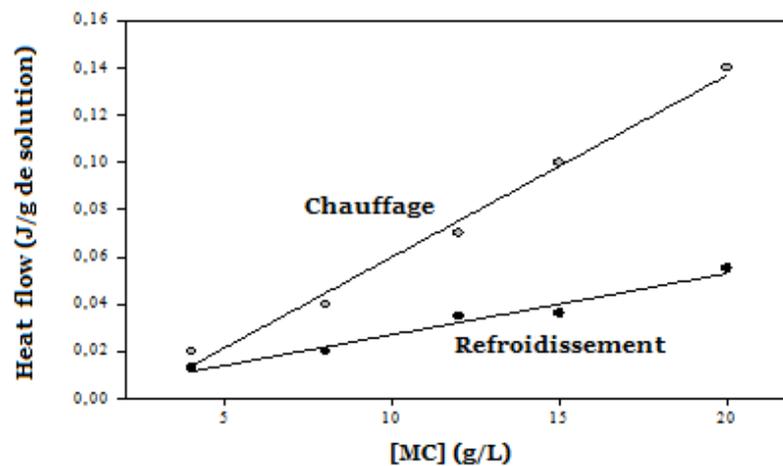
Contrairement au régime dilué, les systèmes MC ne montrent pas de pic exothermique au chauffage. Par ailleurs, les positions des pics endothermiques au chauffage et exothermiques au refroidissement montrent un écart de température considérable comparé à celui des systèmes HPC (paragraphe 1.1.4). Ceci ne peut être attribué qu'à la façon avec laquelle les chaînes MC se défont après la gélification. Les systèmes HPC n'ayant pas la particularité de subir une gélification se défont à des températures plus proches de celles de l'association.

Le tableau 7.6 résume les valeurs des températures de transitions attribuées aux pics (début et maximum) au chauffage et au refroidissement des systèmes MC ainsi que les enthalpies qui leur sont associées.

**Tableau 7.6: Températures de transition et chaleurs échangées de MC déduites par microcalorimétrie**

[MC] (g/L)	Chauffage			Refroidissement		
	$\Delta H$	T <sub>début</sub>	T <sub>max</sub>	$\Delta H$	T <sub>début</sub>	T <sub>max</sub>
4	0,02	<b>63,6</b>	66,7	0,013	<b>33,7</b>	31,8
8	0,04	<b>58,0</b>	66,1	0,020	<b>33,3</b>	31,2
12	0,07	<b>59,0</b>	65,7	0,035	<b>36,5</b>	31,2
15	0,10	<b>58,3</b>	65,1	0,036	<b>36,0</b>	30,6
20	0,14	<b>58,3</b>	64,7	0,055	<b>27,9</b>	30,3

Les valeurs des chaleurs échangées entre le chauffage et le refroidissement montrent une hystérèse très prononcée notamment aux grandes concentrations (fig 7.15). Ce phénomène est dû à la présence d'interactions hydrophobes de plus en plus intenses en augmentant la concentration.

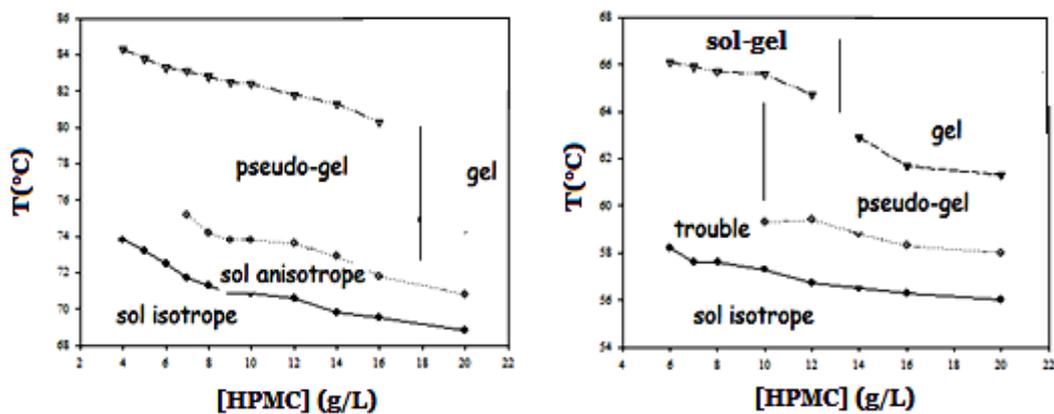


**Figure 7.15: Evolution des chaleurs d'échanges de MC avec la concentration.**

### 3. Comportement en phase et étude rhéologique des solutions de l'HPMC

#### 3.1. Comportement en phase du HPMC

Après avoir étudié HPC et MC, est venu le tour de HPMC. La figure 7.16 développe le comportement du copolymère HPMC en faisant varier la température. On constate un phénomène de synérèse qui suit un état de pseudo-gel mais au-delà d'une certaine concentration ( $\sim 4$  g/L). Par contre, l'état d'hydrogel clair ou trouble est observé à partir de 20 g/L avec un recul de la plage ségrégation.



**Figure 7.16: Diagrammes de phase partiels de HPMC.**  
dans l'eau (à gauche) et dans 0,5 M NaCl (à droite)

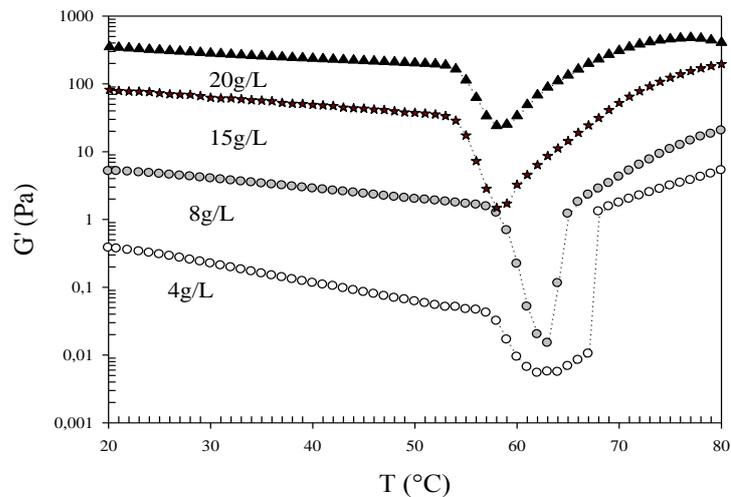
Il convient de remarquer aussi le faible effet de la concentration sur les températures inférieures limites de transition. Contrairement à HPC, HPMC ne présente aucune tendance à la précipitation.

Comme la plupart des électrolytes, le chlorure de sodium abaisse les températures de transition en raison de sa grande affinité pour l'eau. C'est le cas pour HPMC en milieu salin. Le choix de la concentration 0,5 M en NaCl a été dicté par le souci de diminuer les températures de transition sans pour autant dépasser la tolérance de chaque polymère en solution.

## 3.2. Mesures rhéologiques

### 3.2.1. Rampes de température

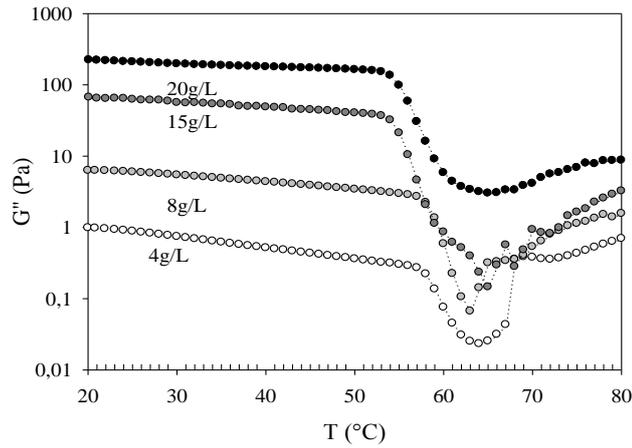
L'évolution des modules élastiques et visqueux au cours d'une rampe de température va permettre de délimiter les plages de transition de HPMC comme c'était le cas pour MC. Lors de toutes les expériences de rampe de température des courbes aux allures similaires sont obtenues (fig 7.17).



**Figure 7.17: Evolution de  $G'$  de HPMC (dans 0,5 M NaCl).**

(contrainte : 1 Pa, fréquence = 1 Hz)

La thermo-gélification de HPMC notamment au-delà de 4 g/L semble se dérouler en deux étapes franches. La première où le module  $G'$  subit une diminution semblable à celle des systèmes HPC, en relation avec la déshydratation des groupements HP. Dans la seconde, un regain de l'intensité de  $G'$  est apparente et qui débouche sur des valeurs de module  $G'$  proportionnelles à la concentration en polymère. En ce qui concerne  $G''$  (fig 7.18), les variations sont moins aigues mais les transitions se positionnent dans les mêmes stations que celles enregistrées précédemment pour  $G'$ .



**Figure 7.18: Evolution de  $G''$  de HPMC (dans 0,5 M NaCl).**

### 3.2.2. Détermination des temps de relaxation en régime dynamique

La détermination des  $t_c$  en régime dynamique selon la même méthode développée dans le paragraphe 2.3.1 pour la méthylcellulose. Dans le tableau 7.7 les valeurs des  $t_c$  sont regroupés aux 3 concentrations de HPMC à 12, 15 et 20 g/L.

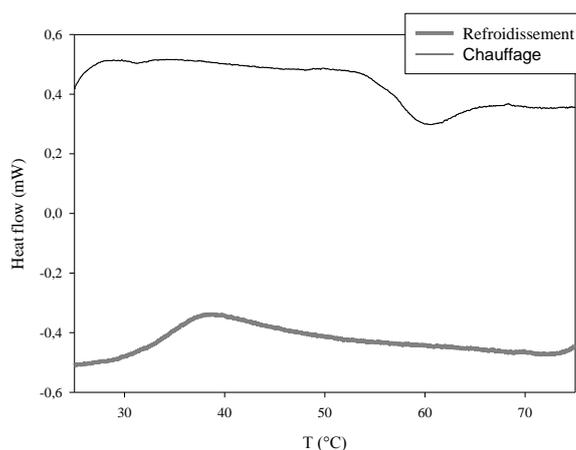
**Tableau 7.7: Valeurs des temps de relaxation et des modules de croisement de HPMC**

T(°C)	HPMC (12g/L)			HPMC(15g/L)			HPMC(20g/L)		
	$\omega_c$ (Hz)	$t_c$ (s)	$G_c$ (Pa)	$\omega_c$ (Hz)	$t_c$ (s)	$G_c$ (Pa)	$\omega_c$ (Hz)	$t_c$ (s)	$G_c$ (Pa)
20	0,9	1,1	34,0	0,4	2,5	46,0	0,3	3,2	<b>70,0</b>
30	1,3	0,8	32,0	0,6	1,7	49,0	0,4	2,6	<b>80,0</b>
40	1,8	0,6	31,0	1,0	1,0	48,0	0,6	1,6	<b>87,0</b>
50	2,2	0,4	27,0	1,3	0,8	45,0	0,5	2,0	60,0

Nous remarquons que les modules  $G_c$  augmentent légèrement avec la température, dans le cas des 20 g/L, ce que signifie que le nombre de chaînes élastiquement actives augmente avec la température avant le début de l'association des chaînes par déshydratation. Par ailleurs, un ralentissement de la dynamique des chaînes est suivi par un regain juste avant le début de la gélification.

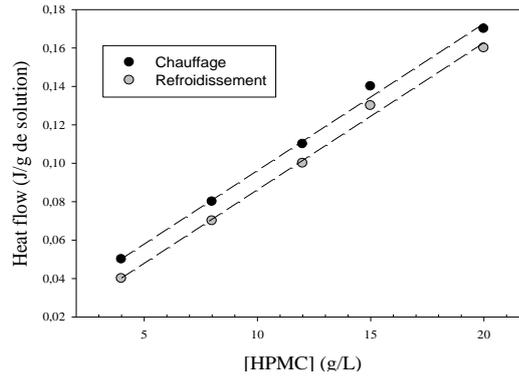
### 3.2.3. Mesures calorimétriques

L'étude du HPMC par calorimétrie différentielle à balayage s'est poursuivie par le passage des échantillons de différentes concentrations. La figure 7.19 à titre représentatif reprend le thermogramme correspondant au système HPMC à 20 g/L lors du chauffage suivi du refroidissement en rampe de température de 20 à 80 °C.



**Figure 7.19: Thermogrammes obtenus au chauffage (noir) de HPMC (à 20 g/L dans 0,5 M NaCl) et au refroidissement (gris).**

Le report des chaleurs échangées durant le chauffage et le refroidissement en fonction de la température donne les évolutions portées sur la figure 7.20. Ces variations sont similaires à celles du système HPC où le phénomène d'hystérèse n'est que léger. Toutefois, les températures de transition présentent des écarts considérables contrairement à ceux enregistrés pour HPC.



**Figure 7.20: Evolution des chaleurs d'échanges de HPMC au chauffage (gris) et au refroidissement (noir).**

Le phénomène d'hystérèse est donc plus lié à la nature des groupements qui participent à l'association puis à la dissociation, qu'ils soient HP ou Me. L'évolution des enthalpies des pics endo- et exothermiques (fig 7.20) montrent bien que l'effet des Me se fait sentir avec la concentration sans la présence des HP qui font amoindrir l'intensité des forces d'attraction hydrophobes. Le passage de l'intra- vers l'intermoléculaire ne se fait pas sentir avec le degré d'enchevêtrement dans le cas de HPMC.

## Conclusion

Cette étude des dérivés cellulosiques commerciaux nous a permis de dégager un certain nombre de paramètres expérimentaux qui interviennent dans le mécanisme d'association des polymères amphiphiles en solution aqueuse en fonction de la température.

L'effet hydrophobe est le premier paramètre responsable des transitions sol-gel observées dans le cas des dérivés MC et HPMC. Ce phénomène est accentué par la température ainsi que la présence d'un sel lyotrope tel que NaCl. Cette étude a ainsi mis en évidence une forte corrélation entre le module de conservation et la présence de groupements méthyles qui ne tient pas compte du poids moléculaire et elle suggère que la plasticité est entièrement contrôlée par le taux d'interactions hydrophobes établies par les groupements au HLB le plus faible à savoir les groupements méthyles.

## CHAPITRE 8 : PROPRIETES THERMOSENSIBLES DES MELANGES D'ETHERS DE CELLULOSE

### 1. Intérêts des mélanges de polymères en solution

La conception de nouveaux matériaux de plus en plus performants est le souci de tous les industriels. Néanmoins, la synthèse de nouveaux polymères n'est pas toujours aisée et souvent coûteuse. Pour ces raisons, la combinaison des polymères en mélanges plus performants a fait l'objet d'une multitude de travaux en quête de propriétés physico-chimiques plus attrayantes.

Le principal avantage des mélanges de polymères hydrosolubles est la formation de gels physiques plus performants, favorisés à travers l'établissement de liaisons hydrogènes plus coopératives. Un bon exemple de ce type de systèmes est le mélange du xanthane/glucomannane qui forme des gels thermoréversibles, stabilisés par des ponts hydrogènes [108]. Le mélange de ces deux polysaccharides présente une synergie à travers des interactions qui peuvent donner naissance à des gels même aux basses concentrations. Les interactions entre ces deux polymères et les propriétés mécaniques du gel dépendent de la conformation du xanthane, de la concentration ionique et de la température.

L'établissement de liaisons hydrogènes par mélange de deux polymères est mis également en évidence dans le cas des polymères synthétiques. Le PAA et l'acide polyméthacrylique (PMA) forment des complexes avec le POE [101]. ce millénaire. C'est le cas de la combinaison (HPC/PAA) où la LCST se déplace vers des températures plus basses en raison de l'établissement de liaisons hydrogènes, à condition que le pH se situe entre 4,0 et 7,4 [109].

On cite aussi le mélange acide hyaluronique / MC qui conduit à un gel physique biocompatible avec une température de gélification très proche de celle du corps humain ainsi qu'un effet thixotrope moins prononcé que celui de MC esseulée. Même les mélanges ternaires ont été abordés à travers les combinaisons (MC/PEG), en présence d'acide citrique, en tant que gels physiques.

La température de thermogélification dépend des concentrations en PEG et MC mais non de la masse moléculaire des PEG. Une diminution du pH causerait une augmentation de la température de gélification [110]. Les principaux travaux entrepris dans la thématique des mélanges de polymères sont rassemblés dans le tableau 8.1; les travaux cités se limitent aux mélanges contenant au moins un dérivé cellulosique.

Par ailleurs, quelques travaux ont accordé de l'intérêt aux mélanges de dérivés cellulosiques. C'est le cas des combinaisons HEC/CMC [4]. Un effet de synergie est noté là où les mélanges à toute proportion ont montré un regain de la viscosité et notamment à 67% en HEC. Les liaisons hydrogènes établies entre les composantes des mélanges ont été responsabilisées par la spectroscopie IR et UV. De tels mélanges ont été supposés utiles pour le contrôle de la mobilité des solutions dans la récupération assistée du pétrole parmi d'autres applications.

La miscibilité des dérivés cellulosiques en milieu aqueux a été également abordée entre MC et CMC [111]. La compatibilité des mélanges MC/CMC a été relevée à tout régime de concentration grâce aux liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre les deux structures macromoléculaires.

**Tableau 8.1: Récapitulatif des travaux entrepris sur les mélanges EC / polymère**

Mélange : EC / polymère	Techniques de caractérisation	Avantages	Référence
HPC/amidon	Viscosimétrie, rhéologie, DSC, spectroscopie UV, microscopie	Inhibition de précipitation de HPC, encapsulation des granules de l'amidon	[112]
HPC/PAA	Turbidimétrie, QELS	Diminuer les LCST de HPC en raison des liaisons hydrogènes, possibilité de formation d'un IPN à pH ~ 3,2	[113]
MC/PEG/AC	Rhéologie	Diminuer les T <sub>g</sub> en augmentant le pH	[110]
MC/alginates	Microscopie	Hydrogels à pH sensibles, T <sub>g</sub> ~ 32 °C, bon pouvoir d'encapsulation	[114]
MC/AH	Rhéologie	Gel biocompatible, T <sub>g</sub> ~37 °C, et diminution de l'effet thixotrope	[115]
HPMC/amidon hydroxypropylé	Rhéologie	Formation d'un gel physique mixte plus rigide	[116]
HPMC/PAA HPMC/PAM	Turbidimétrie, viscosimétrie	Formation d'IPN à travers des liaisons hydrogènes	[117]
MC/PAA	ITCalorimétrie, turbidimétrie, microscopie	Formation de nanoparticules et de films en hydrogels ultrafins	[118]
MC/ κ- carraghénane	DSC	Une synergie vis-à-vis du pouvoir viscosifiant de MC (aux faibles vitesses de cisaillement)	[119]

Le tableau 8.2 regroupe les plus importants des travaux entrepris sur les mélanges d'éthers cellulosiques ainsi que les techniques choisies à cet effet.

Les travaux de Kutensko [120] ont assuré la compatibilité de HPC et MC à des proportions de moins de 10% et au-delà de 75% en HPC. La formation d'interactions intermoléculaires entre les macromolécules semblables et dissemblables ainsi qu'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène a été mis en évidence. Le résultat majeur de ce travail a conduit à admettre que les T<sub>g</sub> augmentent alors que les T<sub>c</sub> diminuent suite à l'incorporation de HPC dans MC.

Des interactions intermoléculaires mixtes ont été mises en évidence par des suivis de viscosimétrie suite aux nouvelles interactions intermoléculaires se nouant entre les macromolécules dissemblables. D'un point de vue compatibilité, des études thermodynamiques ont été également entrepris pour s'assurer de la compatibilité de HPC et MC. Toutefois, on notera l'absence d'une étude comparative entre les milieux dilué et concentré. En plus, une étude rhéologique aurait pu aider à mieux comprendre l'effet des groupements HP et Me qu'ils soient isolés ou portés par le même squelette hydrophile comme dans le cas de HPMC.

**Tableau 8.2: Récapitulatif des travaux entrepris exclusivement sur les mélanges de polymères à base d'éthers cellulosiques**

Mélange	Techniques utilisées	Avantages	Référence
HEC/CMC	Viscosimétrie	Effet viscosifiant	[4]
MC/CMC	Viscosimétrie	Réseau de liaisons hydrogènes	[111]
HPC/MC	Viscosimétrie, mesures thermodynamiques	Contribution de la fraction HPC fait diminuer les T <sub>c</sub> et augmente les T <sub>g</sub>	[112]

Pour ces raisons, cette dernière partie de ce travail sera réservée à l'examen des conséquences de mélanger HPC avec MC sur leurs propriétés thermosensibles et rhéologiques respectives. Les mélanges HPC/MC sont limités principalement à trois combinaisons en pourcentages massiques, à savoir (75/25), (50/50) et (25/75). Cette comparaison permettra de mieux comprendre le rôle des groupements hydrophobes HP et Me, qu'ils soient greffés sur la même matrice ou indépendants, dans les processus d'aggrégation et de gélification des structures cellulosiques en milieu salin.

Les différentes méthodes appliquées dans les chapitres 7 et 8 seront être utilisées pour la détermination des phases et températures de transition des mélanges HPC/MC. On insistera sur la méthode la plus répandue à savoir la spectroscopie UV-visible afin de comparer l'isotropie des solutions et la rhéologie pour une évaluation de la tendance à la thermogélification des mixtures.

Les autres techniques telles que la diffusion de lumière et la spectroscopie de fluorescence permettront respectivement de situer la taille des agrégats et d'estimer la polarité des domaines hydrophobes. Enfin, les échanges de chaleur devant accompagner les transitions seront mesurés par le biais de la microcalorimétrie.

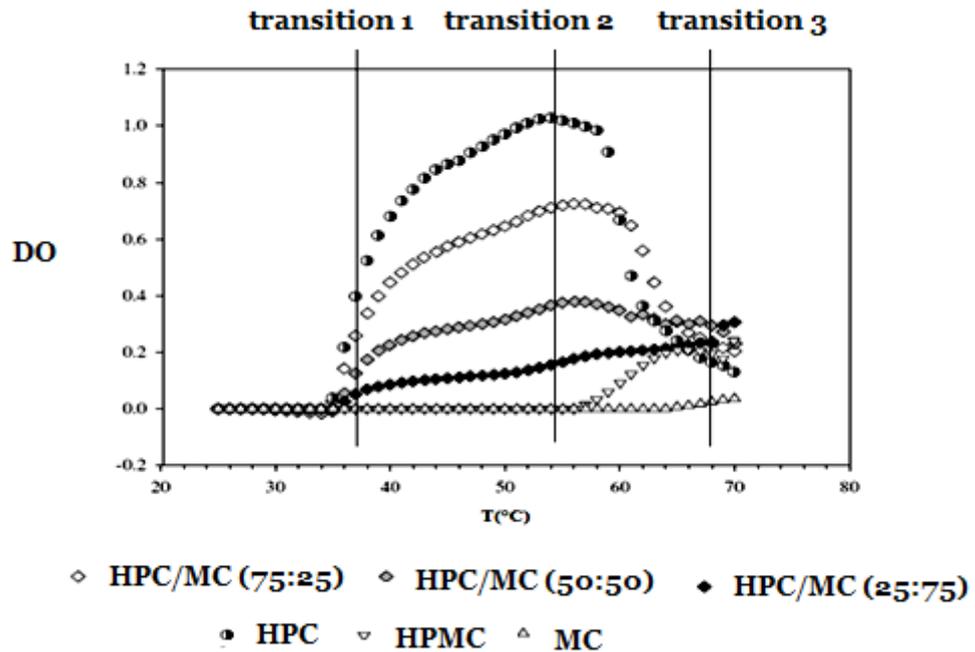
Selon le même protocole respecté auparavant, le premier volet est toujours réservé au régime dilué alors que le second est consacré aux régimes semi-dilué et concentré.

## **2. Physico-chimie des mélanges HPC/MC en milieu dilué**

En milieu dilué et comme pour les systèmes précédemment étudiés, les mélanges HPC/MC ont montré une thermosensibilité conduisant à des états de trouble. La concentration en polymère étant fixé à 0,5 g/L (à 0,5 M NaCl), des mesures de turbidimétrie, de diffusion de lumière, de fluorescence et enfin de microcalorimétrie ont été engagées.

### **2.1. Etude par turbidimétrie**

En milieu dilué, l'étude de la thermo-aggrégation des systèmes LCST passe par la délimitation des domaines de température pour lequel la formation de systèmes auto-organisés est possible, c'est-à-dire pour lequel les solutions deviennent anisotropes. Les mesures des points de trouble des solutions des mélanges HPC/MC ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible à 700 nm. Les mesures de densité optique permettent de quantifier l'opacité des solutions mieux que celles réalisées à l'œil nu. La figure 8.1 résume les résultats en rapport avec les températures de transition ainsi que l'intensité de la turbidité.



**Figure 8.1: Mesures de la DO des EC étudiés et des mélanges HPC/MC, [Cp]= 0,5 g/L) dans 0,5 M NaCl à 700 nm avec une rampe de chauffage de 1 °C/mn**

En effet, lors de l'apparition d'un trouble dans le milieu, la lumière incidente du spectrophotomètre est diffusée dans toutes les directions, en raison de l'inhomogénéité du milieu et de la taille importante des particules diffusantes. Ceci va conduire à un accroissement de l'absorbance.

Selon l'évolution de la densité optique, HPC et les mélanges HPC/MC montrent trois domaines de transition. La densité optique, au-delà de la première transition (~ 34 °C), suit l'ordre décroissant suivant : HPC, HPC/MC et enfin MC. Elle est proportionnelle à la fraction HP présente dans les échantillons analysés. Il peut être admis que les transitions thermiques de HPC se font sans une influence des Me.

Ainsi, l'intensité des DO propres aux combinaisons HPC/MC diminue logiquement avec la proportion HPC. Néanmoins, au-delà des deuxièmes transitions (~ 53 °C), les intensités de diffusion de la lumière diminuent et il paraît que l'influence de la fraction de MC se résume à la limitation du phénomène de précipitation de HPC.

Le rapport (25/75), le plus riche des mixtures en MC, adopte le comportement de HPMC et MC au-delà de la troisième transition (~ 66 °C) à savoir un regain de la densité optique. Ceci est probablement causé par le trouble causé par la déshydratation des groupements Me.

Cependant, il reste à comparer ce comportement au chauffage à celui du refroidissement et à vérifier l'existence ou non d'un phénomène d'hystérèse. La cinétique de chauffage doit être également prise en considération quant à son influence sur les transitions de phase suscitées.

## **2.2 Détermination des températures de transition et des tailles des agrégats par DLS**

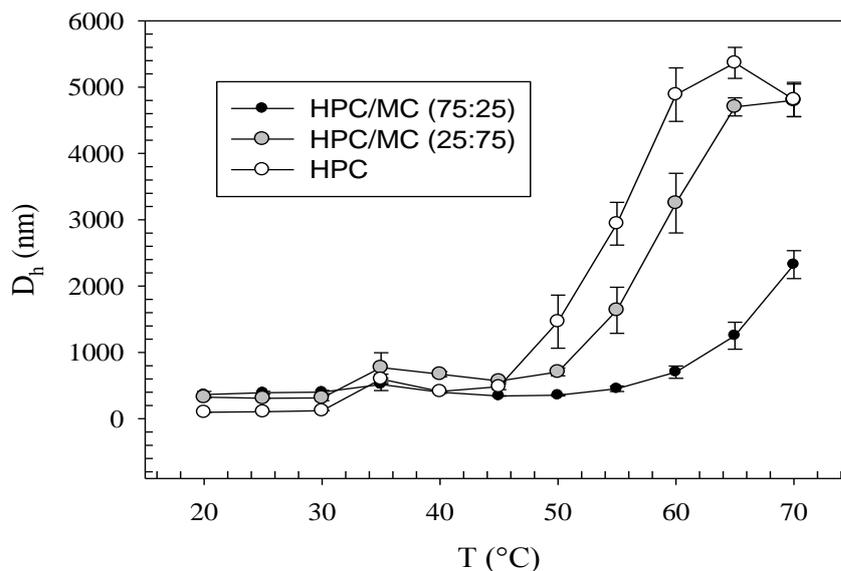
Cette étude permet d'atteindre deux objectifs : d'une part déterminer la taille des agrégats mis en évidence par turbidimétrie et d'autre part définir les températures de transition et les comparer à celles de la méthode précédente. Ces informations s'avéreront de la plus grande importance pour vérifier la possibilité ou non d'interpénétration des macromolécules de HPC et de MC.

La diffusion statique de la lumière, en régime dilué, a été mise en œuvre sur les systèmes HPC/MC en solution aqueuse à 0,5 g/L en polymère et à 0,5 M NaCl. En raison de la forme sphérique des objets, selon plusieurs études entamées sur les dérivés cellulosiques [100], la lumière diffusée a été collectée à un angle de 90°, angle pour laquelle son intensité est maximale.

Avec le mode trend, on a pu développer des courbes évolutives distinguées des mélanges HPC/MC (fig 8.2). Cette méthode repose sur le passage, en continu, du même échantillon HPC/MC pour des intervalles de températures de 5 °C à un temps d'équilibre de 1 mn. avec un nombre de mesures est limité à trois alors que le temps entre deux mesures successives est de 60s.

Dans la figure 8.3 est montrée l'évolution de la taille en fonction de la température pour les mélanges extrêmes (75/25) et (25/75) comparée à celle de HPC. Les diamètres  $D_h$  augmentent légèrement, à la première transition ( $\sim 35^\circ\text{C}$ ), ce qui peut être attribué à un début de formation d'associats entre les chaînes aux groupements HP et ceci suite à la déshydratation des chaînes moléculaires de HPC.

Les diamètres hydrodynamiques des entités appartenant aux mixtures, à  $35^\circ\text{C}$ , varient entre 484 et 810 nm pour (75/25) et (25/75), respectivement. La présence de MC semble faire augmenter les  $D_h$  malgré son plus faible poids moléculaire comparée à celle de HPC. Ceci confirme à priori la rétraction des structures lors de la précipitation des échantillons riches en HPC.



**Figure 8.2: Variation du diamètre apparent ( $D_h$ ) des HPC/MC en mode trend**  
 ( $[Cp] = 0,5 \text{ g/L}$  dans  $0,5 \text{ M NaCl}$ )

Suite à ces résultats, on confirme le caractère ségrégatif du HPC qui tend à favoriser plus les interactions polymère-polymère notamment à au-delà de la température  $\theta$ . La combinaison HPC/MC (25/75), moins riche en HPC, s'agrège en pelotes plus gonflées car la déshydratation des macromolécules MC n'est pas encore engagée.

L'indice de polydispersité (IPD) des agrégats pour sa part est élevé ne montrant aucune organisation notable à cette température de transition (Tableau 8.4).

A la deuxième transition (~ 50 °C), plus intense en changement des dimensions des agrégats, les indices de polydispersité sont plus faibles comparés à ceux de la première transition.

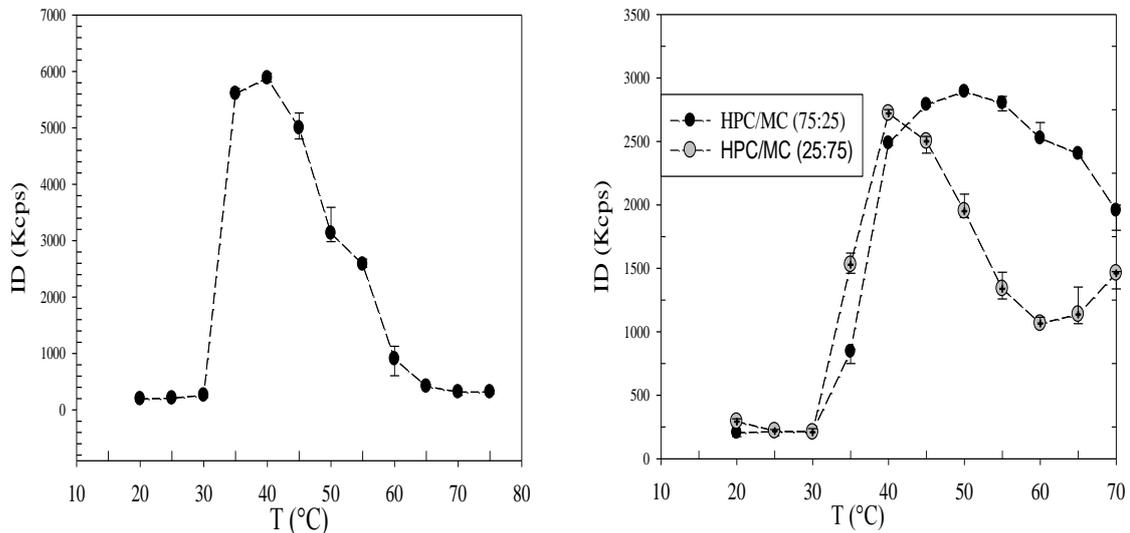
**Tableau 8.3: Données de diffusion de lumière des HPC/MC : (75/25) et (25/75)**

Mélange (HPC/MC)	1 <sup>ère</sup> transition (~ 35 °C)		2 <sup>ème</sup> transition (~ 50 °C)		3 <sup>ème</sup> transition (~ 63°C)	
	D <sub>h moy</sub> (nm)	IPD	D <sub>h moy</sub> (µm)	IPD	D <sub>h moy</sub> (µm)	IPD
(75:25)	484	1	0,5	0,84	2,30	1
(25:75)	809	1	1,6	0,40	4,82	1

Sachant que l'intensité diffusée varie proportionnellement avec le volume des objets, nous avons observé l'évolution de l'intensité de diffusion (Fig 8.4) des trois échantillons étudiés. Son augmentation est toujours considérée comme un indicatif d'un phénomène d'association. L'évolution de l'intensité de diffusion s'explique par une agrégation de plus en plus prononcée des particules de HPC qui passe par un maximum (aux environs de 40 °C) mais au-delà d'une taille critique (de l'ordre de quelques micromètres) les flocs sédimentent et la ségrégation est traduite par l'annulation de l'intensité de diffusion.

Les objets agrégés à partir de la fraction riche en MC (25/75) présentent une structure moins ouverte au-delà des 60 °C et qui vont diffuser moins que les objets agrégés dans la combinaison à prédominance HPC (75/25).

La gélification de la fraction MC est sûrement responsable de l'augmentation de l'intensité de diffusion avec des objets plus grands et moins dispersés diffusant moins avant gélification mais dont la diffusion s'amplifie après gélification [122].



**Figure 8.3: Evolution de l'intensité de diffusion avec la température de HPC (à gauche) et des HPC/MC (à droite).**

Cette différence de comportement entre les deux combinaisons ne peut être clairement interprétée sauf si on considère que l'organisation HPC/MC (25/75) va découler sur une gélification en cristaux liquides déjà signalée pour MC dans le chapitre 6. En plus, un regain de polydispersion est enregistré aux troisièmes transitions.

En conclusion, il apparaît que les deux précédentes techniques sont complémentaires et conduisent à des résultats concordants en nombre de transition. Cependant, La diffusion de lumière a permis de suivre la qualité de solvation des chaînes macromoléculaires des mélanges HPC/MC. Aucune réduction du diamètre hydrodynamique n'est notée au cours du chauffage, Toutefois, une diminution des indices de polydispersité est notée lors de la deuxième transition : micelle – cluster; les pelotes compactes se rétractent avec une germination de clusters.

Pour cette raison, nous avons donc essayé de caractériser par spectroscopie de fluorescence les microdomaines hydrophobes ou « clusters » engendrés par la thermoassociation. Les conditions de réalisation de cette technique sont identiques à celles appliquées précédemment (cf chapitre 6).

### 2.3 Caractérisation des agrégats par fluorescence

En raison de la grande sensibilité de cette technique, déjà présentée dans le chapitre 6, l'idée était d'étudier l'influence de la composition du système HPC/MC sur le degré de polarité des agrégats formés par thermo-association.

Cette technique pourrait, au niveau microstructural, montrer la différence des processus de transition des mélanges HPC/MC en fonction de la présence des groupements HP ou Me. En effet, le comportement du pyrène pourrait révéler des informations sur la composition des agrégats en fractions HPC et MC.

L'évolution de l'indice de micropolarité (IMP) reportés sur la figure 8.6, montre bien l'effet de la composition du mélange HPC/MC sur la différence de comportement du pyrène en solution. Les courbes des différents mélanges sont bien résolues et montrent d'abord l'effet de la composition des mélanges sur la migration du pyrène d'un milieu à forte force ionique (0,5 M NaCl) vers un milieu apolaire (cœurs hydrophobes) des agrégats.

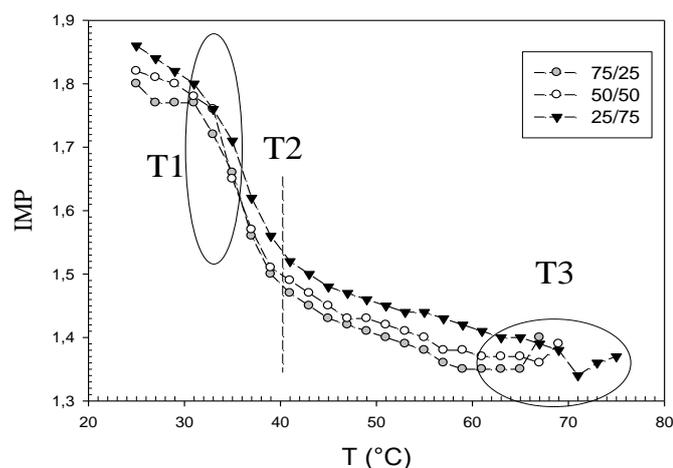


Figure 8.4: Variation de l'IMP des mélanges HPC/MC en fonction de la température

Pour ce type de mélanges binaires, trois transitions sont identifiées. La première  $T_1$ , abrupte (à  $\sim 35^\circ\text{C}$ ), doit correspondre à l'infiltration du pyrène dans des domaines hydrophobes créés par la déshydratation des macromolécules HPC. Dans cette transition les IMP passent d'une moyenne de 1,80 à une moyenne de 1,5. La seconde transition  $T_2$ , définie par le changement de la pente d'évolution de l'IMP, est plus dépendante de la composition du mélange HPC/MC. Elle est étendue sur une gamme de température de plus de  $20^\circ\text{C}$  et doit correspondre à transition micelle-cluster. Quant à la troisième transition  $T_3$ , définie par la cassure caractéristique de la libération en solution du pyrène, elle est accompagnée par une augmentation de l'IMP. Notons que la précipitation totale ou partielle de la fraction HPC ainsi que la possibilité de transfert du pyrène vers des clusters, à connexion Me, pourraient être des hypothèses expliquant un tel comportement.

Dans le Tableau 8.4 sont reportées les valeurs des températures de la troisième transition et leurs IMP correspondants de HPC, HPC/MC et le copolymère HPMC. En plus, pour vérifier l'influence ou non de MC sur HPC, une comparaison a eu lieu entre les (IMP,  $T_2$ ) de la combinaison (50/50) avec sa réplique (50/0). Ces dernières contiennent chacune 0,25 g/L en HPC ; la première en coexistence avec HPC alors que l'autre en est exempte.

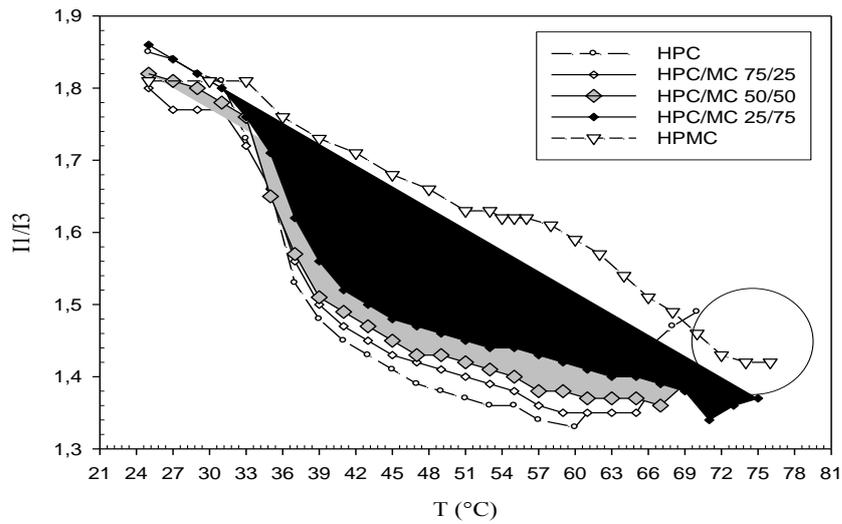
**Tableau 8.4 : Variation des IMP et des températures de troisième transition des systèmes hydroxypropylés et méthylés.**

HPC/MC	IMP	$T_3$ ( $^\circ\text{C}$ )
(100/0)	1,32	60,0
(75/25)	1,35	65,0
<b>(50/50)</b>	<b>1,36</b>	<b>67,0</b>
(25/75)	1,34	71,0
<b>(50/0)</b>	<b>1,33</b>	<b>69,0</b>
HPMC	1,42	72,0*

(\*) quatrième transition

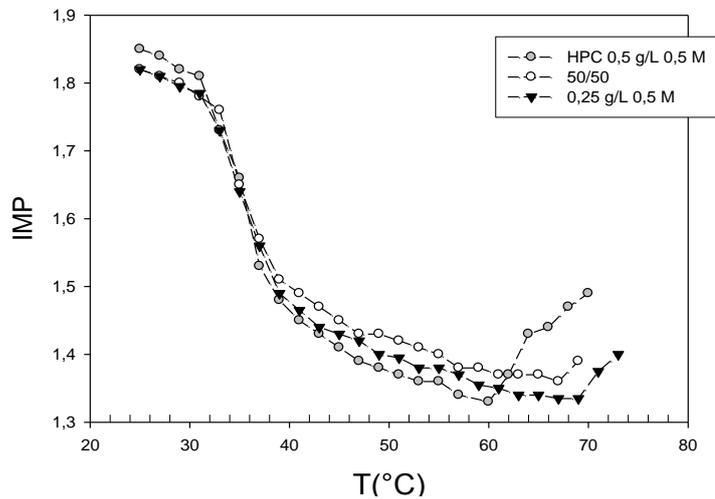
Une examination comparative des caractéristiques de HPC, HPC/MC et HPMC laisse entrevoir les constatations suivantes :

- La première conséquence de l'ajout de MC au HPC est de réduire le caractère hydrophobe des clusters (augmentation de l'IMP). Cette tendance est peut être due ou bien à la proportionnalité de partition du pyrène entre la phase aqueuse et l'agrégat en rapport avec la quantité de HPC présente en solution ou bien à une interpénétration de MC dans les domaines hydrophobes provoquant une réduction du taux des groupements HP au sein des clusters.
- Les températures de transition  $T_3$  augmentent avec la proportion en MC montrant un effet de retardement, de la libération du pyrène, qui peut être causé également par l'augmentation de la viscosité.
- La libération du pyrène est retardée par la présence de MC dans la combinaison de départ réseau hydrophobe. Il semble que le pyrène est plus encapsulé par HPC/MC riche en MC que par HPC/MC pauvre en MC. Les clusters HPC/MC (25 /75) étant plus volumineux mais moins dispersés (DLS) et plus diffuseurs de lumière au-delà de la transition (DO) retiendraient plus le pyrène.
- L'inexistence du plateau caractéristique du copolymère HPMC (fig 8.5), dans le cas des mélanges, serait en accord avec le comportement des HP indépendamment des groupements Me même fixés sur un même squelette hydrophile. Par contre, à 71 °C, les transitions  $T_3$  de HPMC et (25/75) se recoupent par un point de transition qui renvoie avec HPMC à un plateau (zone en cercle) alors que pour la mixture il y aurait libération du pyrène.



**Figure 8.5: Variation de l'IMP en fonction de la température de HPC (◊), HPMC (◻) et des mixtures HPC/MC (en losange).**

- Pour HPC/MC (50/50), le pyrène après transition  $T_3$  atteint l'IMP du 0,25 g/L HPC prouvant que c'est la fraction HPC qui l'encapsule (fig 8.6). Toutefois, la température de transition est plus faible, avec un environnement moins hydroxypropylé donc plus hydraté.



**Figure 8.6: Variation de l'IMP en fonction de la température de HPC (◊), HPMC (◻) et des mixtures HPC/MC (en losange).**

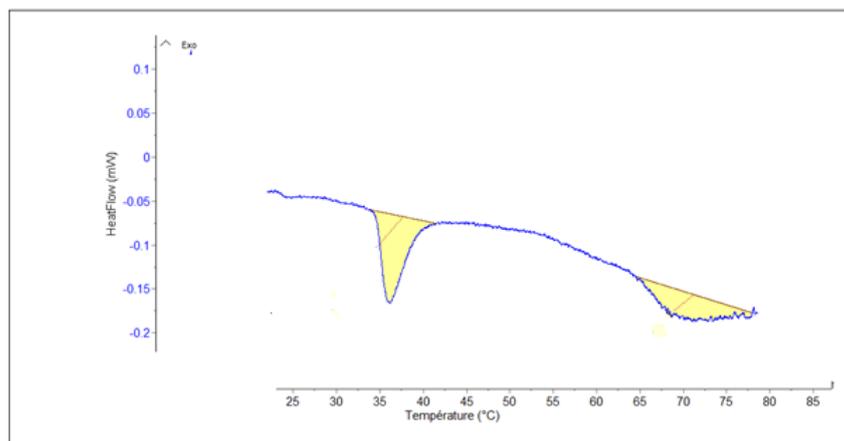
En conclusion, le pyrène serait donc une sonde idéale pour la distinction entre clusters issus d'interactions hydrophobes entre groupements apolaires mixtes : HP et Me. Il serait mieux encapsulé avec la participation de la fraction MC en prolongeant son séjour au sein des domaines hydrophobes à de plus hautes températures sans être libéré. Par ailleurs L'inexistence du plateau IMP, contrairement à HPMC, dans le cas des mélanges signifie que tout le pyrène est solubilisée dans les microdomaines créés par la déshydratation des greffons HP. Par ailleurs, le mélange binaire (25/75) montre exceptionnellement un effet de synergie vis-à-vis de sa contribution à minimiser l'IMP juste avant le relargage du pyrène des zones HP.

## **2.4 Microcalorimétrie**

La déshydratation des dérivés cellulosiques en solution est accompagnée d'effets thermiques suite aux phénomènes d'aggrégation. La micro-DSC permet de suivre le déroulement de l'aggrégation des greffons lors de l'augmentation de la température. La présence de pics endothermique ou exothermique au chauffage est une caractéristique de la désolvation des unités à caractère hydrophobe qu'ils soient des HP, en séparation de phase, ou des Me en cristaux liquides (chapitre 6).

L'analyse enthalpique va nous permettre de comparer les bilans énergétiques de la désolvation des mélanges HPC/MC ainsi que leurs températures de début et de fin d'association. Le nombre des transitions par système est également visé par l'application de cette technique afin de confirmer les observations notées par les techniques précédentes. Toutes les expériences ont été effectuées à une concentration en polymère de 0,5 g/L et à 0,5 M NaCl.

La Figure (8.9) présente le thermogramme obtenu dans le cas le cas d'une solution de HPC/MC (75/25). Nous observons la présence de deux pics endothermiques au chauffage.

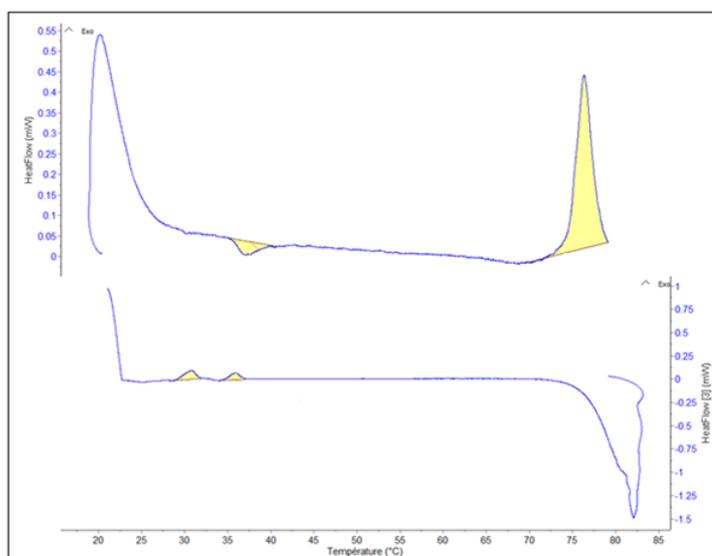


**Figure 8.7: Thermogramme du système HPC/MC (75/25).**

La première transition se produit entre 35 et 39 °C avec un maximum du pic situé à 37 °C. La seconde transition entre 64 et 77 °C où le phénomène est plus progressif car étalé sur plus d'une dizaine de degrés et où le maximum du pic est observé pour une température égale à 70 °C.

La première transition, plus intense en enthalpie ( $\sim 0,036$  J/g) et qui doit correspondre à la déshydratation de la fraction HPC au sein de la combinaison (75/25) est la traduction du point de trouble de la solution détecté visuellement ou de la formation de micelles mises en évidence par turbidimétrie, DLS et spectroscopie de fluorescence. L'enthalpie de la seconde transition de phase est d'environ 0,021 J/g et elle correspondra à l'enthalpie d'association des groupements Me suite à la déshydratation de la fraction MC. Notons que la thermoséparation de la fraction HPC, observée visuellement et vérifiée par turbidimétrie (chapitre 6) ne se traduit pas par un échange de chaleur sous forme d'un pic.

La figure (8.10) met en exergue le thermogramme du mélange (25/75) au chauffage puis au refroidissement avec une rampe de 1 °C/mn.

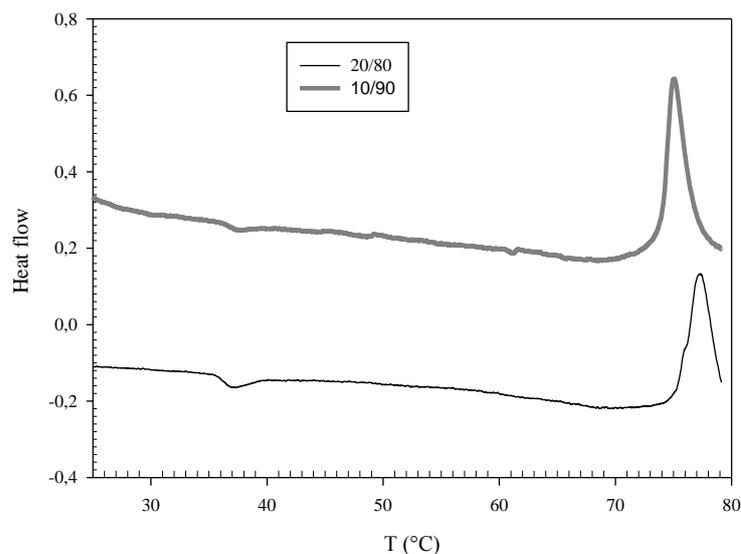


**Figure 8.8: Thermogramme du système HPC/MC (25/75)**

L'intensité des pics enregistrés au refroidissement ainsi que les températures de transition sont notablement plus faibles que ceux appartenant au processus du chauffage. Ce phénomène a été toujours considéré, dans la littérature, comme étant lié à la différence entre la cinétique de micellisation et de démicellisation des polymères à caractère associatif [122]. L'irréversibilité du phénomène est donc bien confirmée à une vitesse de 1 °C/min.

On note également que la thermoréversibilité de HPC (chapitre 6), prouvée par microcalorimétrie, est grandement influencée par l'incorporation de MC. La fraction MC permet d'éviter la précipitation de HPC en provoquant une cristallisation. Celle-ci est mise en évidence par le pic exothermique au chauffage.

L'irréversibilité du processus de chauffage peut être également un indice qui d'existence d'interactions entre HPC et MC. Pour mieux montrer l'apport de la fraction MC sur l'intensité du pic exothermique et afin de simplifier la comparaison des différents thermogrammes, nous avons choisi de représenter les deux thermogrammes des combinaisons HPC/MC (20/80) et (10/90) dans la même figure (8.11).



**Figure 8.9: Thermogramme des systèmes HPC/MC (20/80) et (10/90).**

Nous pouvons alors observer les tendances complémentaires entre les intensités des deux pics en intensité et en gamme de températures de transition. Il est clair que l'intensité du pic exothermique est proportionnelle à l'importance de la fraction MC d'une part et que les températures de transition qui lui correspondent en sont dépendants. Ainsi, plus la fraction massique de MC est importante, plus les températures de cristallisation sont plus faibles. A l'opposé, les limites de transition de HPC ne dépendent que légèrement de la pondération en HP alors que l'intensité de leur pic caractéristique en dépendrait.

Le tableau 8.6 regroupe les valeurs des températures de transition des pics 1 et 2 ainsi que les enthalpies qui les accompagnent.

**Tableau 8.5: Valeurs des  $\Delta H$  et des températures de transition au chauffage**

Mélange HPC/MC	Premier pic			Second pic	
	$\Delta H$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$T_{\text{debut}} - T_{\text{fin}}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_m$ (°C)
(75/25)	0,036	36,7	35,3-38,8	0,021	70,1
(50/50)	0,017	36,8	35,3-38,8	ND	> 80
<b>(25/75)</b>	0,007	37,0	35,7- 38,1	<b>-0,079</b>	<b>76,3</b>
<b>(20/80)</b>	0,005	37,0	36,0-39,0	<b>-0,080</b>	<b>77,3</b>
<b>(10/90)</b>	ND	ND	ND	<b>-0,082</b>	<b>74,9</b>

En ce qui concerne les valeurs de l'enthalpie du pic 1, elles diminuent de façon très nette avec la diminution de la fraction HPC, indiquant que les liaisons polymère-solvant engagés dans la déshydratation sont de plus en plus faibles ou de moins en moins nombreuses. Notons également que la position des maxima des pics 1 ne varie pas ainsi que la largeur des pics ; la déshydratation des unités HP participant au phénomène de séparation de phase devient de moins en moins important.

Par ailleurs, la formation des cristaux liquides, au pic 2, dont l'intensité des chaleurs dégagées ne varie que très peu verra les températures de transition vaciller de manière significative avec l'importance de la fraction MC engagée dans la thermoassociation. La transition de phase sol – cristal liquide disparaît pour des mélanges comportant entre 100% et 50% de HPC ; l'introduction excessive de motifs HP entrave la germination des cristaux.

Par comparaison, les propriétés d'association des HPC/MC en cristal liquide sont conservées jusqu'à une proportion de 75% en MC et l'on note même une diminution de la température d'association avec la teneur en MC. Ce comportement est attribué à la rigidité de MC [108] qui favorise ce genre de connexion aboutissant à une cristallisation.

En conclusion, la microcalorimétrie nous a permis de confirmer la double thermosensibilité des mélanges HPC/MC. L'une relative à la déshydratation de la fraction HPC par un mécanisme d'association micelle-cluster. La seconde est propre à la réorganisation microstructurale des macromolécules de la fraction MC par une gélification en cristal-liquide.

### **3. Propriétés thermogélifiantes des mélanges HPC/MC en milieu concentré**

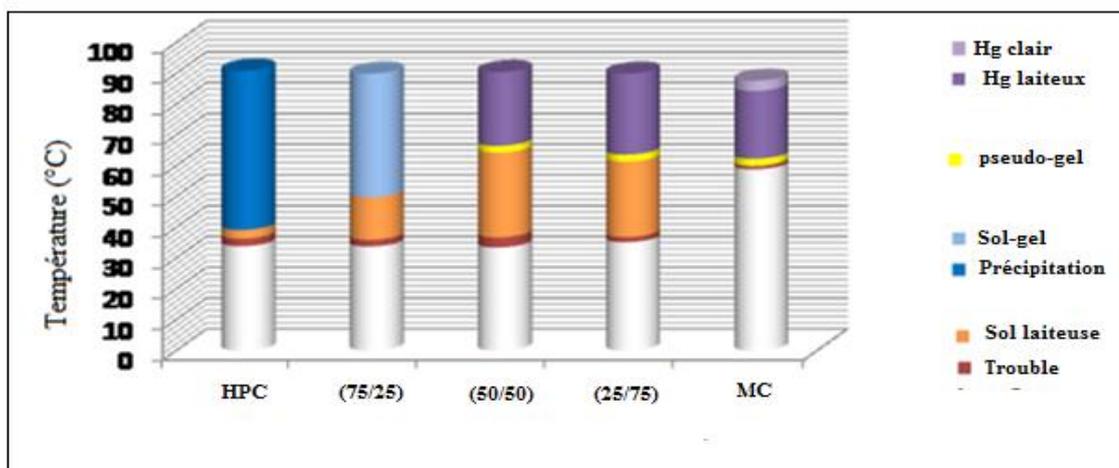
Dans cette partie, nous essayerons de corréliser les caractéristiques moléculaires aux propriétés mécaniques des gels physiques formés en milieu concentré. Le comportement de ces solutions sera essentiellement étudié par des mesures rhéologique et calorifique (par micro-DSC). Le suivi de la teneur des textures ainsi que les échanges de chaleurs permettra une comparaison du comportement des mixtures HPC/MC avec celui des systèmes esseulés : HPC d'une part et MC d'autre part.

Dans les mélanges HPC/MC, il est nécessaire de prendre en considération les transitions bien distinctes de HPC vers la précipitation et celle de MC vers la gélification. Les mélanges ne doivent pas subir de thermo-séparation au cours de l'étude rhéologique. Pour cette raison, il est nécessaire tout d'abord de délimiter les gammes de concentrations à lesquelles aucune séparation macroscopique n'est observée.

### 3.1 Délimitation des plages de gélification par observation visuelle

Dans ce paragraphe, sont décrits les états physiques des systèmes mixtes HPC/MC à différentes concentrations en fonction de la température. Les diagrammes obtenus sont affranchis de la cinétique puisque les états de phase sont obtenus à l'état d'équilibre. Les observations sont réalisées dans des tubes à différentes concentrations en polymères ; le but étant de choisir les combinaisons HPC/MC ayant la capacité de gélifier sous l'effet du chauffage sans aucune chance de thermo-séparation.

A titre représentatif, le diagramme illustré dans la figure 8.12 montre l'influence de la concentration d'une combinaison HPC/MC (50 /50). Les combinaisons HPC/MC à 15 g/L montrent une thermo-ségrégation à raison de 75/25. Les mixtures ont en effet montré des comportements différents de ceux des polymères esseulés. A la concentration de 15 g/L, toutes les combinaisons commencent par présenter des plages de trouble laiteux étendues même vis-à-vis de HPC qui a une tendance à précipiter rapidement. Par contre, les fractions (50/50) et (25/75) ont la possibilité de gélifier en gel physique laiteux.



**Figure 8.10: Comportement en phase de mélanges (HPC/MC)**

*[Cp] = 15 g/L dans 0,5 M NaCl.*

Alors, on s'est fixé sur la concentration 20 g/L pour l'étude rhéologique et microcalorimétrique. A cette concentration, aucune ségrégation n'est enregistrée visuellement.

Il est évident que la prédominance de HPC fait basculer la combinaison HPC/MC vers la précipitation et à la limite à former des gels troubles à condition qu'il y ai suffisamment de MC dans la solution. Lorsque la température continue d'augmenter jusqu'à devenir supérieure à celle de la température de gélification ( $\sim 80^{\circ}\text{C}$ ), le mélange devient alors homogène alors qu'il était trouble.

L'observation visuelle ne nous permet pas de distinguer clairement les différences de texture pour désigner les températures de gélification. Nous avons donc essayé d'attribuer aux systèmes gélifiants grâce à un viscosimètre à chute de bille au lieu du test au tube inversé.

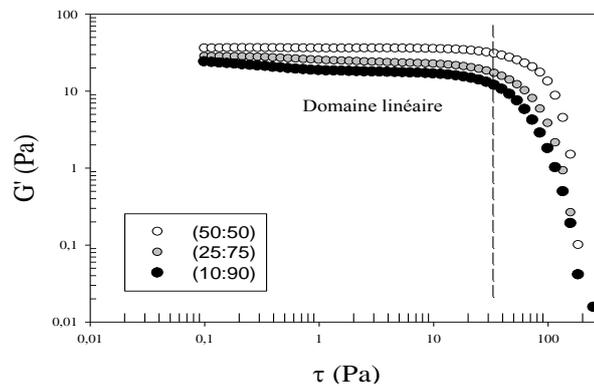
A la suite de ces observations, il est devenu impératif de s'intéresser, après transition, uniquement aux combinaisons ayant une concentration supérieure à 15 g/L en l'occurrence celle à 20 g/L. La force ionique est fixée par un milieu à 0,5 M NaCl puisque le caractère associatif devient plus marquant et les températures de transition sont moins drastiques.

### **3.2 Etude rhéologique des mélanges HPC/MC**

Comme nous l'avons mis en évidence auparavant, les mélanges HPC/MC adoptent des différentes textures au chauffage dans le domaine concentré. La formation de gels physiques est la plus intéressante de ces organisations en solution de ce type de polymères associatifs. La rhéologie constitue un moyen d'analyse efficace pour différencier les solutions enchevêtrées plus ou moins associées et permet également de caractériser la nature des connexions qui peuvent s'établir dans une solution de polymère amphiphile. Nous allons nous intéresser à travers cette étude rhéologique à la caractérisation des gels physiques, dans un domaine de faible déformation ou domaine linéaire, par des méthodes dynamiques. Le rhéomètre utilisé est l'AR 2000 (TA Instruments, USA),

un appareil à contrainte imposé possédant un capteur de force normal. La géométrie utilisée est de type cône-plan (4cm, 2°).

Les mesures sont réalisées, en oscillation, dans la zone de déformation linéaire de l'échantillon à 20 g/L en polymère, à différentes combinaisons et dans 0,5 M NaCl. Dans cette zone, les modules de conservation et de perte sont indépendants de la contrainte ou de la déformation appliquée pour une fréquence fixe. En régime oscillatoire, la zone de déformation linéaire d'échantillons HPC/MC : (50/50) ; (25/75) et (10/90), avec 20 g/L en polymère, a donc été déterminé en réalisant un balayage en contrainte (figure 8.13) à une fréquence fixe de 1 Hz (à 25°C).

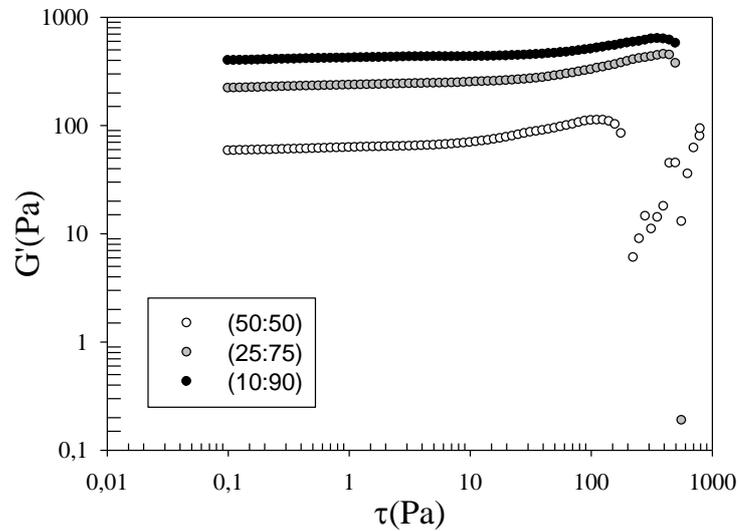


**Figure 8.11 : Balayage en contrainte des mélanges HPC/MC.**

La contrainte qui correspond à la fin du domaine linéaire dépend fortement de la structure de l'échantillon, de son état d'enchevêtrement. Il apparaît du rhéogramme ci-dessus que la présence de HPC se fait sentir sur le taux d'enchevêtrement des systèmes étudiés. La combinaison (50/50) plus riche en HP possède une contrainte seuil plus importante. Ceci confirme l'importance des interactions hydrophobes HP-HP avant gélification.

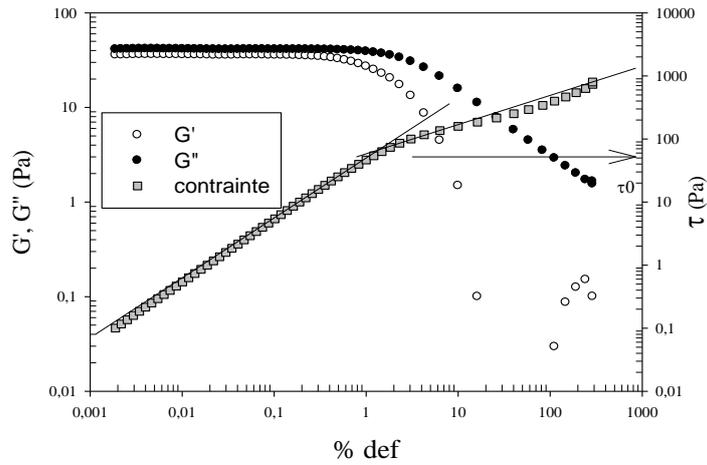
Les mêmes tests ont été réalisés à 70 °C, c'est-à-dire après gélification des systèmes HPC/MC. La figure 8.14 montre le rhéogramme avec une inversion des

tendances des contraintes seuils. Cette fois c'est la combinaison la plus riche en MC à savoir (10/90) qui possède la contrainte seuil la plus élevée.



**Figure 8.12 : Balayage en contrainte des HPC/ MC ( 50/50), (25/75) et (10/90).**  
([Cp] = 20 g/L dans 0,5 M NaCl) à 70 °C.

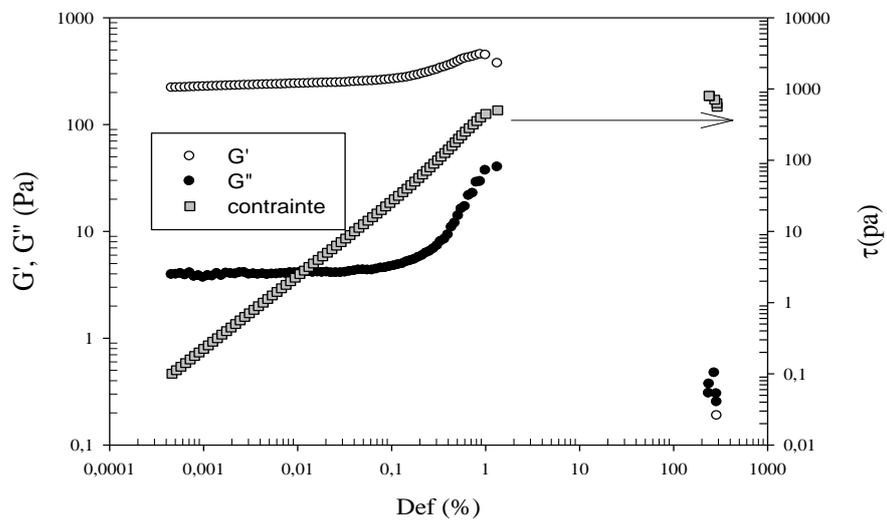
La détermination des contraintes seuil s'effectue en reportant la contrainte en fonction de la déformation. Elles seront déduites à partir des rhéogrammes réalisés à 25°C et 70°C soit après gélification. La figure 8.15 montre, à titre d'exemple, la méthode graphique qui permet la déduction de la contrainte seuil ( $\tau_0$ ) du système HPC/MC (50/50) à 25°C. Les valeurs de  $G''$  étant supérieures à celles de  $G'$ .



**Figure 8.13: Méthode graphique pour la détermination de  $\tau_0$  de HPC/MC (50/50).**

$[C_p] = 20 \text{ g/L}$  dans  $0,5 \text{ M NaCl}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

La figure 8.16 montre la méthode graphique pour la détermination des contraintes seuils après gélification. Les valeurs de  $G'$  étant supérieures cette fois à celles de  $G''$  en raison de la gélification.



**Figure 8.14 : Détermination graphique de la contrainte seuil  $\tau_0$  de HPC/MC (25/75).**

$[C_p] = 20 \text{ g/L}$  dans  $0,5 \text{ M NaCl}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

Le tableau 8.8 regroupe les valeurs des contraintes seuil des différents mélanges à 25 °C et 70 °C. Il convient de signaler que les combinaisons HPC/MC au faible taux d'enchevêtrement avant gélification (10/90) aura la contrainte seuil la plus significative après gélification. L'importance du poids moléculaire de HPC a un grand rôle à jouer avant la transition  $T_g$ . Il semble que la présence de structures HP déshydratés entrave les connexions entre groupements Me pour la gélification.

Afin de situer les possibles intérêts de mélanger HPC à MC, les valeurs des contraintes seuils  $\tau_0$  des mélanges sont comparées à celles de MC. Avant gélification, la présence de HPC donne aux textures plus de tenue. A la gélification, les mélanges (25/75) et (10/90) se montrent plus tenaces en ayant des  $\tau_0$  de 496,2 Pa et 501,2 Pa respectivement tandis que celle de MC n'est qu'à environ 340 Pa.

**Tableau 8.6: Valeurs des contraintes seuil des mélanges HPC/MC (à 20 g/L)**

Système HPC/MC	$\tau_0$ (Pa) (20 °C)	$\tau_0$ (Pa) (70 °C)
(50/50)	77,3	158,6
(25/75)	65,4	496,2
(10/90)	47,3	501,2
MC	<b>44,7</b>	<b>340,2</b>

En conclusion, l'étude rhéologique met en évidence la différence des propriétés mécaniques entre le système HPMC et les mélanges HPC/MC. Le comportement des échantillons (50/50) ; (25/75) et (10/90) est majoritairement élastique ( $G' > G''$ ) au-delà de la température de gélification. Ces résultats confirment l'existence d'interactions hydrophobes intermoléculaires en solution concentrée de MC en présence de HPC. Par ailleurs, les mélanges ont montré un comportement

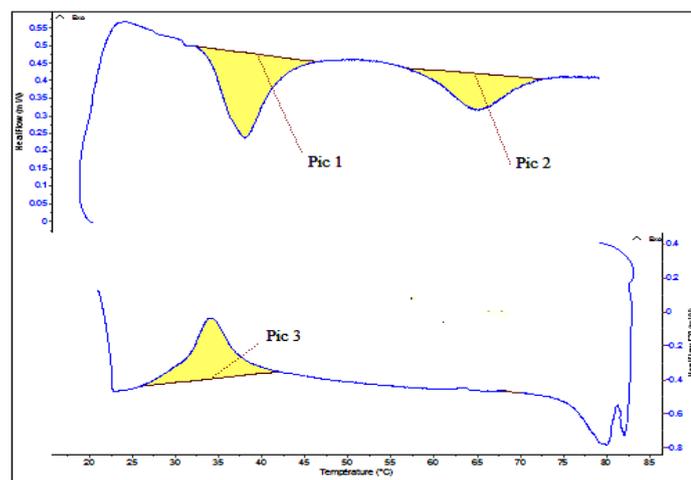
totallement écarté de celui de HPMC. Contrairement à celui-ci, leur double thermosensibilité permet de conduire à une gélification à travers une fluidisation intermédiaire plus intense.

### 3.3 Etude par microcalorimétrie des mélanges

L'étude des systèmes complexes par calorimétrie différentielle à balayage s'est poursuivie par le passage des échantillons à compositions mixtes HPC/MC à la concentration de 20 g/L dans 0,5 M NaCl. Sur la figure 8.22 apparaît, à titre d'exemple, un thermogramme caractéristique d'un mélange HPC/MC (25/75) à 20 g/L en polymère et dans une solution à 0,5 M NaCl.

Il s'avère que le nombre de pics au chauffage met en présence de deux pics (1 et 2) en relation directe avec les structures mixtes en hydroxypropyles (HP) d'une part et méthyles (Me) d'autre part.

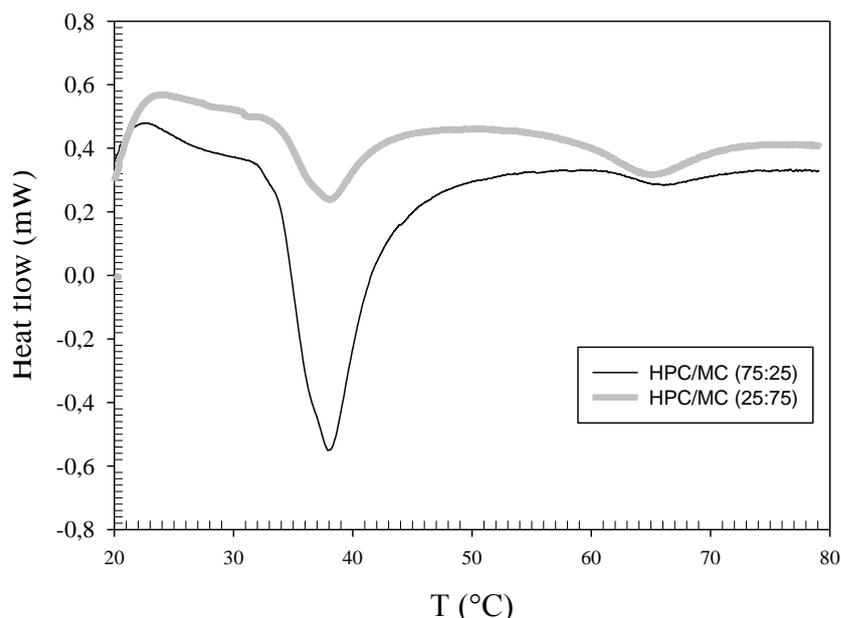
Au refroidissement les chaînes se défont à une plus basse température et en une seule température (pic 3). Il apparaît donc clairement que l'interpénétration des chaînes macromoléculaires est assurée à travers des zones de jonction mixtes.



**Figure 8.15: Thermogramme du système mixte HPC/MC (50/50).**

*[Cp] = 20g/L dans 0,5 M NaCl à 1 °C/mn.*

La figure 8.23 représente le thermogramme des solutions à 20 g/L de mélanges HPC/MC à (75/25) et (25/75) pendant le chauffage. Le pic 1 est proportionnel à la quantité de HPC en jeu ainsi que le pic 2 avec la fraction MC.



**Figure 8.16: Thermogrammes superposés des HPC/MC (75/25) et (25/75).**

*[Cp] = 20g/L dans 0,5 M NaCl à 1 °C/mn*

La déshydratation des fractions HPC et MC se font indépendamment les unes des autres. Toutefois, la formation du gel suite aux interactions hydrophobes créées par connexion des groupements Me, entraîne la formation d'un réseau ou coexistent des interactions mixte HP-HP et Me-Me. La mémoire du gel est effacée au refroidissement puisque les réhydratations des macromolécules ne se font pas comme au chauffage par ordre inversé Me puis HP.

La totalité des résultats de l'étude calorimétrique, rassemblés dans le tableau 8.9, confirme la dépendance des chaleurs de déshydratation avec l'apport molaire en HPC ou MC. Toutefois, les températures de transitions ne sont pas affectées et restent comprises entre 34 °C et 38 °C pour la fraction HPC et 63-66°C pour la fraction MC.

**Tableau 8.7: Récapitulatif des résultats de microcalorimétrie des HPC/MC***[Cp] =20 g/L dans 0,5 M NaCl*

HPC/MC	T(°C)		$\Delta H_1$ (J/g)	T(°C)		$\Delta H_2$ (J/g)	T(°C)		$\Delta H_3$ (J/g)
	T <sub>on</sub>	T <sub>m</sub>		T <sub>on</sub>	T <sub>m</sub>		T <sub>on</sub>	T <sub>m</sub>	
(100 :0)	33,8	37,8	0,67	-	-	-	37,7	34,1	-0,62
(75 :25)	33,6	37,9	0,50	63,2	66,1	0,02	37,9	34,0	-0,55
(50 :50)	33,7	38,1	0,31	63,5	66,2	0,02	37,6	33,9	-0,33
(25 :75)	34,2	38,0	0,11	62,7	64,7	0,08	37,2	34,0	-0,20
(0 :100)	-	-	-	58,3	64,7	0,14		27,4	-0,05

$\Delta H_1$  (enthalpie du premier pic au chauffage) ;  $\Delta H_2$  (enthalpie du second pic au chauffage) ;

$\Delta H_3$  enthalpie du troisième pic au refroidissement)

En conclusion, on notera que l'incorporation de MC dans HPC ne semble pas influencer significativement les températures de transition. Toutefois, les valeurs des chaleurs en jeu sont plus affectées ; l'importance des aires correspondant aux pics est proportionnelle à chaque fraction massique composant le mélange.

Nous avons pu comparer aisément les températures de changement d'état physique obtenues en rhéologie en régime dynamique et en DSC. En plus des similitudes observées lors du chauffage, les températures des pics semblent se situer au niveau de celles pour lesquelles les valeurs des modules G' augmentent.

L'écart entre les deux températures d'association est négligeable mais généralement, il apparaît que la température de début d'association est plus faible en DSC qu'en rhéologie : en DSC, une réponse enthalpique est observée dès que l'association débute alors qu'en rhéologie, il faut un nombre suffisant d'associations pour avoir une réponse macroscopique et donc que la viscosité commence à augmenter.

## Conclusion

L'objectif de ce chapitre consistait à chercher, dans les mélanges HPC/MC, des propriétés physico-chimiques différentes et peut être plus performantes que celles du copolymère apparenté : HPMC. Nous avons pu constater, en régime dilué, grâce à des méthodes spectroscopique (UV-Visible et fluorescence) que tous les mélanges ont montré une tendance à l'organisation à trois niveaux. Celles de HPMC, ne sont mises en évidence que par le suivi d'une sonde fluorescente. En présence d'électrolytes, Les mesures de l'IMP par spectroscopie de fluorescence ont, cependant, révélé une stabilité accrue des clusters les de copolymères (HPMC) comparés aux clusters des mélanges (HPC/MC). Toutefois, ces derniers ont un pouvoir d'encapsulation de sondes lipophiles plus prononcé.

Ces résultats indiquent le rôle majeur joué par les interactions attractives entre les segments HP déshydratés de HPC au point de provoquer la macroséparation de phase. Par contre, les groupements Me possèdent une force de ségrégation plus faible et tendent à minimiser la tendance à la ségrégation.

L'étude de la structure interne de ces clusters par DLS a montré, également, que les paramètres structuraux comme le diamètre hydrodynamique ( $D_h$ ) et l'indice de polydispersité l'IPD étaient fortement influencés par la composition des mixtures. Finalement, l'analyse des tailles de ces agrégats sous l'effet de deux stimuli externes (T et force ionique) a montré que les mélanges HPC/MC réagissaient différemment en absence de toute prédiction de leur comportement. La taille des clusters et leur polydispersion peut être ainsi modulée par la composition du mélange HPC/MC.

Enfin, en analysant les réponses de thermosensibilité des mélanges binaires HPC/MC, par calorimétrie, il s'est avéré que les transitions des mélanges sont plus riches en intensité et en nature (agrégation, microcristallisation,

microséparation). Il est apparu clairement que le MC possède un pouvoir compatibilisant des HPC sous l'effet du stimuli : température.

En régime concentré, les gels physiques mixtes composés d'un système thermo-ségrégatif (HPC) et d'un autre thermo-gélifiant (MC) sont des systèmes complexes. Leurs propriétés mécaniques dépendent fortement du protocole thermique choisi (cinétique de chauffage, mode de contraintes, et donc de l'ordre dans lequel se forme les interactions intra- et intermoléculaire.

Les résultats majeurs qui ressortent de cette étude sont :

- La répartition des interactions intermoléculaires modifie très sensiblement la contribution au module de conservation. Les liens établis par la fraction thermo-gélifiante (MC), en présence de pelotes déshydratées et compactes de HPC, étant plus efficaces que ceux noués par ces derniers en présence de MC.
- Le module de conservation du gel physique, issu des mixtures, peut être supérieur à la contribution physique des deux fractions HPC ou MC considérées indépendamment.
- Au-delà de  $C^{**}$ , le milieu est assez concentré pour que les phénomènes thermo-associatifs soient dominés par les interactions inter-chaînes. Les contraintes seuils des combinaisons HPC/MC peuvent atteindre des valeurs largement supérieures à celles des homopolymères esseulés.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le comportement en solution aqueuse des éthers cellulosiques est régi par l'association des groupements hydrophobes fixés sur leurs squelettes hydrophiles. Etant thermosensibles, leurs transitions de phase dépendraient essentiellement de leurs balance hydrophile-lipophile (HLB), poids moléculaire, degré de substitution, polydispersité, concentration et d'autres paramètres extrinsèques comme la force ionique ou les co-solvants.

Le présent travail visait à obtenir une meilleure compréhension des phénomènes d'association en solution aqueuse des éthers de cellulose. La nature des groupements hydrophobes fixés sur la cellulose paraît être d'une énorme importance. Ces groupements pendants peuvent être des hydroxypropyles, hydroxyéthyles ou des méthyles. Alors, nous avons orienté notre principal intérêt sur une étude comparative du comportement associatif des dérivés à un greffon (HP) ou (Me) avec ceux à deux types de greffons (HP et Me) tout en les comparant avec celui du mélange qui lui correspond, soit (HP avec Me).

Tout d'abord, la première partie de notre travail a été consacré à la caractérisation des systèmes choisis. Les microstructures des dérivés cellulosiques ont été élucidées à l'aide de puissants outils analytiques, comme la RMN et la SEC/MALLS, que nous avons appris à interpréter. Les degrés de substitution (DS) des dérivés méthylés sont compris entre 1,5 et 1,6 et leur assurent leur hydrosolubilité. Leur état conformationnel est plutôt de type pelote statistique plus ou moins compacte tandis que celui de HPC est plus proche des conditions « théta ».

En milieu aqueux, ces systèmes montrent, comme les systèmes amphiphiles, des pouvoirs d'adsorption en milieu dilué. La présence des greffons HP, communique aux dérivés HPC et moins intensément à HPMC une activité superficielle. Il semble que les groupements HP participent plus que les Me dans le renforcement du pouvoir lipophile. Par ailleurs, l'étude viscosimétrique a permis d'attribuer aux dérivés étudiés des valeurs de paramètres intrinsèques ( $[\eta]$  et  $K_H$ ). HPC montre une tendance à l'association intramoléculaire alors que MC et HPMC ont plutôt tendance à l'association intermoléculaire.

Les résultats de l'étude rhéologique menée sur les solutions semi-diluées et concentrées montrent que les associations intermoléculaires renforcent la cohésion du réseau tridimensionnel, qui résulte de l'enchevêtrement des chaînes de polymère. HPMC malgré un poids moléculaire plus faible que celui de HPC, le mouvement de ses chaînes est ralenti par la présence des zones de jonctions à la même échelle que celle de HPC ; le caractère associatif de ces polymères hydroxypropylés semble être la raison.

La seconde partie de ce travail, consacrée à l'étude de l'influence de la température, avait comme objectif de mieux comprendre l'apport thermique aux phénomènes d'association hydrophobe. Ceux-ci dépendent de la nature du polymère, ses paramètres intrinsèques (solubilité, rigidité, conformation), sa concentration et le milieu environnant (force ionique, stimulus).

La confrontation des résultats déduits, ont permis de conclure que les architectures d'arrangement des dérivés HPC, MC et HPMC, via la déshydratation, peuvent prendre la forme de clusters (mis en évidence par la spectroscopie de fluorescence), de globules (dont les tailles ont été estimées par DLS), de microgels (présentis par cisaillement en régime oscillatoire) et même de cristaux liquides (détectés par microcalorimétrie) en milieu dilué. Au terme de ces résultats, les mécanismes d'associations hydrophobes de ce type de dérivés nous paraissent plus prévisibles en fonction de leurs structures et de leurs propriétés intrinsèques.

A travers cette étude, il s'est avéré que les interactions hydrophobes pourraient causer différents comportements en solutions de systèmes thermosensibles tels que les éthers de cellulose. Ainsi, l'HPC avec ses tendances à la ségrégation, à des températures relativement faibles, pourrait constituer un bon système d'encapsulation- libération d'entités hydrophobes par contrôle thermique. Pour sa part, la méthylcellulose avec ses possibilités de germination de cristaux thermotropes, même en milieux dilués, constitue un excellent moyen pour la conception de fluides complexes à diverses applications.

Quant à l'HPMC, avec sa double sensibilité à la température, il pourrait être le vecteur d'une double fonction : encapsulation/libération à chauffage modéré en plus de ses excellents pouvoirs de gélification à de plus hauts paliers de température.

Le dernier volet de cette étude a été consacré aux aspects dynamiques de la thermo-association de mixtures HPC/MC, à différentes proportions, en milieux dilué et concentré. Le but étant de comparer d'abord les propriétés des agrégats issus de ces mélanges avec ceux arrangés avec HPMC en milieu dilué ensuite l'évolution de la texture des solutions obtenues par l'incorporation de la méthylcellulose (à caractère gélifiant) dans l'hydroxypropylcellulose (à caractère thermoséparatif).

Notons en premier lieu, le caractère doublement thermosensible des mélanges HPC/MC suite à la transition de la fraction HPC (~35°C) suivie à de plus hautes températures de la transition de la fraction MC (~70°C). Ce dédoublement prend une autre forme avec HPMC où les greffons HP sont moins libres pour assurer des interactions hydrophobes suffisamment fortes. Ainsi, en régime dilué les domaines hydrophobes, créés par les mélanges, ont un pouvoir d'encapsulation plus intense.

En régime concentré, les poids moléculaires ainsi que les interactions hydrophobes intermoléculaires des mixtures jouent un rôle prépondérant dans l'atteinte de propriétés viscoélastiques compétitives vis-vis des copolymères correspondants.

Ce travail nous a permis de mieux comprendre le comportement des dérivés celluloses et de leurs mixtures en solution notamment à forte force ionique. Une description des associations, à l'échelle mésoscopique, a été proposée mais il serait très intéressant d'obtenir une caractérisation plus poussée des zones de jonction créées par les interactions hydrophobes. Une étude morphologique de ces systèmes, par des expériences de microscopie électronique par exemple et de méthodes rhéo-optiques, compléterait de façon particulièrement intéressante nos résultats. Cette perspective pourrait notamment nous permettre de mieux comprendre les propriétés viscoélastiques de systèmes plus complexes à base de mélanges de dérivés celluloses.

Enfin, au-delà des gels physiques, la conception de nouveaux systèmes réticulés à base de mélanges de polymères associatifs ouvrirait de grandes perspectives dans le développement de systèmes applicables dans le domaine de la libération contrôlée.

## REFERENCES

1. Clasen, C.; Kulicke, W.M., *Prog. Polym. Sci.*, (2001), 26, 1839.
2. Sun, C.; Lee, J.S.H.; Zhang, M., *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, (2008), 60, 1252.
3. Zhang, J. ;Misra, R., *Acta Bio Materialia.*, (2007), 3, 838.
4. Yamamoto, A.; Yamada, K.; Muramatsu, H.; Nishinaka, A.; Okumura, S.; Okada, N.; Fujita, T.; Muranishi S., *Int. J. Pharm.*, (2004), 282,141.
5. Ludwig, A., *Adv. Drug. Rev*, (2005), 57, 1595.
6. Rabetafika, H.N. ; Paquot, M. ; Dubois, P., *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* (2006), 10, 185.
7. Ray, K.; Will, R.K.; Yokose, K.; Löchner, U., *Synthetic water soluble polymers.*; Chemical industries newsletter, (2009).
8. Ebagninin, K.W. Benchabane, A.; Bekkour, K., *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2009, 336, 360.
9. Yaseen, E.I.; Herald, T.J.; Aramouni, F.M.; Alavi, S., *F. Res. Int.*, (2005), 38, 111.
10. Philippova, O. E.; Volkov, E. V.; Sitnikova, N. L.; Khokhlov, A. R.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M., *Biomacromol*, (2001), 2, 483.
11. Esquenet, C.; Terech, P.; Boue, F.; Buhler, E., *Langmuir*, (2004), 20, 3583.
12. Charlot, A., « Assemblages supramoléculaires à base de hyaluronane modifié chimiquement : Synthèse et caractérisation physico-chimique ». Thèse de Doctorat (2005) - Université Joseph Fourier Grenoble.
13. Panmai, S.; Prudhomme, R. K.; Peiffer, D. G.; Jockusch, S.; Turro, N. J., *Langmuir*, (2002), 18, 3860.
14. Miralles-Houzelle, M. C.; Hubert, P.; Dellacherie, E., *Langmuir*, (2001), 17, 1384.
15. Bataille, I.; Huguet, J.; Muller, G.; Mocanu, G.; Carpov, A., *Int. J. Bio Macromol*, (1997), 20, 179.
16. Chu, C.H.; Kumagai, H.; Nakamura, K., *J. App. Polym. Sci*, (1996), 60,1041.
17. Rossi, S.; S. Zhu, P.F.L.; Briscoe, B.J., *Rev ins Fran Pétrole*, (1997), 52, 199.
18. Risica, D.; Barbeta, A.; Vischetti, L.; Cametti, C.; Dentini, M., *Polymer*, (2010), 51, 1972.
19. Desbrières, J., *Polymer*, (2004), 45, 3285.
20. Rama Rao, G.V.; Balamurugan, S.; Meyer, D.E.; Chilkoti, A.; Lopez, G.P., *Langmuir*, (2002), 18, 1819.
21. Pinkrah, V.T.; Snowden, M.J.; Mitchell, J.C.; Seidel, J.; Chowdhry, B.Z.; Fern, G.R., *Langmuir*, (2003), 19, 585.
22. Cobb, B.A.; Kasper, D.L. *Cell. Microbiology*, (2005), 7, 1398.
23. Tzianabos, A.; Wang, J.Y.; Kasper, D.L. *Carbohydr Res.* (2003), 338, 2531.
24. Kawakami, K.; Takeshi Ihara, T.; Nishioka, T.; Kitsuki, T.; Suzuki, Y.; *Langmuir*, (2006), 22, 3337.
25. Picton, L., *Propriétés en solution aqueuse d'éthers cellulosiques associatifs. Influence des co-solutés et de la température: conséquences rhéologiques*, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, (1996).
26. Kawaguchi, S. ; Imai, G. ; Suzuki, J. ; Miyahara, A. ; Kitano, T. ; Ito, K., *Polymer* ,(1997), 38, 2885.
27. Yang, M.H., *J. Polym. Eng*, (1999), 19(5), 371.

28. Lee, S.B. ; Song, S. ; Jin, J. ; Sohn, Y.S., *Macromol*, (2001), 34, 21, 7565.
29. Ito, K.; Ono, H.; Yamashita, Y., *J. Colloid .Sci*, (1964), 19, 28.
30. Hourdet, D.; L'Alloret, F.; Audebert, R., *Polymer*, 35, (1994) 2624.
31. Ezzel S.A., McCormick, C.L., *Macromol*, (1992), 25, 1881.
32. Biggs, S.; Hill, A.; Selb, J.; Candau, F., *Journ61- Briscoe, B.; Luckham, P.; Zhu, S., Polymer*, (2000), 41, 3851.
33. Pelletier, S.; Hubert, P.; Lopicque, F.; Payan, E.; Dellacherie, E., *Carbohydr. Polym.*, (2000), 43, 343.
34. Siquin, A.; Hubert, P.; Dellacherie, E., *Langmuir*, (1993), 9, 3334
35. Petit, F. ; Iliopoulos, I. ; Audebert, R. J., *Chim. Phys.*, (1996); 93, 887.
36. Rotureau, E.; Marie, E.; Dellacherie, E.; Durand, A., *Colloids Surf., A*, (2007), 301, 229.
37. Volpert, E.; Copolymères d'Acrylamide et d'Alkylacrylamides: Synthèse, Propriétés Associatives en Solution et Adsorption sur des Silicates, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1996).
38. Simon, S.; Dugast, J.Y. ; Le Cerf, D. ; Picton, L. ; Muller, G., *Polymer* , (2003), 44, 7917.
39. Soughir, Z. ; Roudesli, S. ; About-Jaudet, E. ; Picton, L. ; Le Cerf., D., *Carbohydr. Polym.*, 80, (2010), 123.
40. Akiyoshi, K.; Deguchi, S.; Moriguchi, N.; Yamaguchi, S.; Sunamoto, J. *Macromol*,(1993), 26, 3062.
41. Desbrières, J.; Martinez, C.; Rinaudo, M., *Int. J. Bio. Macromol.*, (1996), 19, 21.
42. Kjøniksen, A.L.; Beheshti, N.; Kotlar, H.K.; Zhu, K ,Nyströma, B., *Eur. Polym. J.*, (2008), 44, 959.
43. Crescenzi, V.; Francescangeli, A.; Taglienti, A.; Capitani, D.; Mannina, L., *Biomacromol*, (2003), 4, 1045.
44. Lemarchand, C.; Couvreur, P.; Vauthier, C.; Costantini, D.; Gref, R.97, *Int. J. Pharm.*, (2003), 254, 77.
45. Hashidzume, A.; Noda, T.; Morishima, Y., McCormick, ed. C. (Ed.): Stimuli-responsive water soluble and amphiphilic polymers. ed. A.S. Series.Vol. 780. (2001).
46. Ebner, S.; Keul, H.; Hôcker, H., *Macromol*, (1996), 29, 553.
47. Tribet, C.; Audebert, R.; Popot, J. L., *Langmuir*, (1997), 13, 5570.
48. Persson, B. ; Nilsson, S. ; Bergman, R., *J. Coll. Int. Sci.*, (1999), 218, 433–441.
49. Arbolea, J.C.; Wilde, P.J., *Food Hydrocolloids*, (2005), 19, 485.
50. Perez, O.E.; Sanchez, C.C.; Pilosof, A.M.R.; Juan, M.; Rodriguez Patino, J.M., *Food Hydrocolloids*, (2008), 22 , 387
51. Chytil, M.; Pekar, M., *Carbohydr. Polym.*, (2009), 76, 443.
52. Patel, K. ; Bahadur, P. ; Guo, C. ; Ma, J.H. ; Liu, H.Z. ; Yamashita .Y. ;Khanal, A. ; Nakashima, K., *Eur. Polym. J.*, (2007), 43, 1699.
53. McNally, E.; Zografi, G., *J. Coll. Int. Sci.*, (1989), 138, 61.
54. Mezdour, S.; Cuvelier, G.; Cash, M.J., Michon, C., *Food Hydrocolloids*, (2007), 21, 776.
55. Sarkar, N., *Polymer*, (1984), 25, 481.
56. Millet, F.; Benattar, J.J.; Perrin, P.; *Macromol*, (2001), 34, 7076.
57. Liebler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R.H., *Macromol*, (1991), 24, 4701.

58. Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, P.; Whittlestone, D., *J. Rheo.*, (1993), 37, 695
59. Semenov, A., Joanny, J. F., Khoklov, A., *Macromol*, (1995), 28, 1066.
60. 136. Burdoc, G. A., *Food. Chem. Tox.*, (2007), 45, 2341.
61. Jönsson, B; Lindmann, B; Holmberg, B; Kronberg, B., "Surfactants and polymers in aqueous solution" John Wiley & Sons Ed (1998), (U.K.).
62. Pourchez, J., *Cem. Conc. Res.*, (2006), 36, 288.
63. Hourdet, D. ; Audebert, R. ; L'Alloret, F ; Maroy, P., *Rev. Inst. Fr Pétrole*, (1997), 52, 117.
64. Wevera, D.A.Z.; Picchionia, F.; Broekhuis, A.A., *Prog. Polym. Sci.*, (2011), 23, 456.
65. Bernabe, L.; Rivasa, E. D. Moreno-Villoslada, I., *Prog. Polym. Sci.* (2003), 28, 173.
66. Sovadinova, I., *Polym*,(2011), 3, 1512.
67. Jimenez-Regalado, E.; De Leon, R.D.; Perez-Rodriguez, F., *Society of Plastics Engineers*, (2011).
68. Bailey, F.E.; Koleske, J.V., *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York, (1976).
69. Schick M.J (Ed.), *Nonionic Surfactants Physical Chem. Surf. Sci. Series*, vol. 23, Marcel Dekker, New York, (1987).
70. Lindman, B.; Karlström, G., *Z. Phys.Chem.*,(1987), 155,199.
71. Li, C. ; Tang, Y. ; Armes, S.P. ; Morris, C.J. ; Rose, S.F. ; Lloyd, A.W., Lewis, A.L., *Biomacromol*, (2005), 6, 994.
72. Kujawa, P. ; Winnik, F.M., *Macromol*, (2001), 34, 4130.
73. Laukkanen, A. ; Valtola, L. ; Winnik, F.M. ; Tenhu, H., *Macromol*, (2004), 37, 2268.
74. Meeussen, F. ; Bauwens, Y. ; Moerkerke, R. ; Nies, E. ; Berghmans, H., *Polym.*, (2000), 41, 3737.
75. Persson, B.; Nilsson, S.; Bergman, R., *J. Coll. Int. Sci.*, (1995), 218, 433.
76. Schild, H.G. ; Tirrel, D.A., *J. Phys. Chem.*, (1990), 94, 4352.
77. Uyama, H; Kobayashi, S; *Chem. Lett.*, (1992), 21, 1643.
78. Ganji, F. ; Abdekhodaie, M.J., *Carbohydr. Polym.*, (2008), 74, 435.
79. Chaibundit, C. ; Sumanatrakool, P. ; Chinchew, S. ; Kanatharana, P. ; Tattershall, C.E. ; Booth, C. ; Yuan, X.F., *J. Coll. Int. Sci.*, (2005), 283, 544.
80. Verbrughe, S.; Bernaerts, K.; Prez, F.E. D., *Macromol. Chem. Phys.*, (2003), 204, 1217.
81. Lathova, E. ; Lath, D. ; *Ira. Polym. J.*, (1996), 5, 267.
82. Tanford, C. *The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes* 2nd edition Krieger Publishing Company, Malabar, (1991).
83. Schild, H.G.; Tirrell, D.A., *Langmuir*, (1991), 7, 665.
84. Olsson, U.; Shinoda, K.; Lindman, B., *J. Phys. Chem.*, (1986), 90, 4083.
85. Freitag, R.; Garret-Flaudy, F., *Langmuir*, (2002), 18, 3434.
86. Brown, W.; Johnsen, R.; Stilbs, P.; Lindman, B., *J. Phy. Chem.*, (1983), 87, 4548.
87. Morris, G. E.; Vincent, B.; Snowden, M. J., *J. Coll. Int. Sci.*, (1997), 190, 198.
88. Knapen, E; Van Gemert, D., *Cem. Conc. Comp.* (2015) 58, 23–28
89. Sharma, P., Modi, S.R., Bansal, A.K., *Int. J. Pharm.*, (2015) 485348–356
90. Tavera Quiroz, M.J., Lecot, J., Bertola, N., Pinotti, A., *Mat. Sci. Eng.C* (2013) 33, 2918–2925

91. Sanz, T, Laguna, L, Salvador, A., *LWT – Food. Sc. .Tech.*, (2015) 62, 962-969
92. Li, L. ; Thangamathesvaran, P.M. ; Yue, C.Y. ; Tam,K.C. ; Hu, X. ; Lam, Y.C., *Langmuir* (2001), 17, 8062.
93. Wang, Q. ; Li, L., *Carbohydr. Polym.*, (2005), 62, 232.
94. Lin, L., *Macromol.*, (2002), 35, 5990
95. Haque, M.; Morris, E., *Carbohydr. Polym.*, (1993), 22, 161.
96. Alvarez-Lorenzo, C. ; Lorenzo-Ferreira, R.A. ; Gomez-Amoza, J.L. ; Martinez-Pacheco, R. ; Souto , C. ; Concheiro, A., *J. Pharm. Bio. Ana.*, (1999), 20, 373.
97. Sekiguchi, Y ;Sawatari, C. ; Kondo, T., *Polym. Bull.*, (2002), 47, 547.
98. Landoll L.M., *J. of polym . Sci., Polym.Chem.*, (1982), 20, 443.
99. Akiyama, E.; Kashimoto, A.; Hotta, H.; Kitsuki, T., *J. Coll. Interf. Sci.*, (2006), 300, 141.Andersson, M.; Karlström, G., *J. Phy. Chem.*, (1985), 89, 4957.
100. Aoshima, S.; Kanaoka, S.; *Adv. Polym. Sci.*, 2008, 210, 169.
101. Yin, Y.; Nishirani, K. ; Zhang, H. ; Funami, T., *Macro. Rapid Commun*, (2006), 27, 971.
102. Zhou, J. ;Xu, Y. ; Wang, X. ; Zhang, L., *Carbohydr. Polym.*, (2008), 74, 901.
103. Pandit, N.; Trygstad, T.; Croy, S.; Bohorquez, M.; Kochy, C., *J. Coll. Int. Sci*, (2000), 222, 213
104. Nishio, Y. ; Chiba, R. ; Miyashita, Y. ; Oshima, K. ; Miyajima, T. ; Kimura, N. ; Suzuki, H., *Polym. J.*, (2002), 34, 149.
105. Evertsson, H.; Nilsson, S., *Carbohydr. Polym.*, (1998), 35, 135.
106. Mu, J.H. ; Li, G.Z. ; Zhang, W.C. ; Wang, Z.W, *Coll. Surf. A: Phy Eng. Aspects*, (2001), 194, 1.
107. Lopez, V. C.; Hadgraft, J.; Snowden, M. J., *Int. J. Pharm.*, (2005), 292, 137.
108. Cong Dong, D.; Winnik, M.A., *Can. J. Chem.*, (1984), 62, 2560.
109. Tomsic, M.; Prossnigg, F.; Glatter, O., *J. Coll. Inter. Sci.*, (2008), 322, 41
110. Bodvick, R.; et coll , *Coll. and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects.*, (2010), 354, 162.
111. Goycoolea, M. ;Milas, M. ; Rinaudo, M. *Intern. J. Biol. Macromol.*, (2001), 29, 181.
112. Hennink, W.E.; Van Nostrum, C.F., *Adv. Drug Deliv*, (2002), 54, 13.
113. Eagland, D. ;Crowther, N.J. ; Butler, C.J., *Eur. Polym. J.*, (1994), 30, 767.
114. Liao, Q. ; Shao, Q. ; Wang, H. ; Qiu, G. ; Lu, X., *Carboydr. Polym.*, (2012), 87, 2648.
115. Takeuchi, M. ;Kageyama, S. ; Suzuki, H. ; Wada,H. ; Notsu, Y. ; Fumiyoshi Ishii, F., *Coll. Polym. Sci.*, (2003), 281, 1178.
116. Zhang. ; L., Wang, Y. ; Yu, L. ; Liu, H. ; Simon, G. ; Zhang, N. ;Chen , L., *Coll. Polym. Sci* (2015) 293:229–237
117. Cameron, R.E. ;Sansom, C.M. ; Donald, A.M., *Food Hydrocolloids*, (1993), 7, 181.
118. Lu, X ; Hu, Z. ; Schawrtz, J., *Macromol*, (2002), 35, 9164.
119. Lijima, M. ; Hatakeyama, T. Hatakeyama, H., *Thermo. Acta.*,(2014) 596, 63–69
120. Kutsenko, L.I.; Karetnikova, E.B., Bochek, A.B.; Kalyuzhnaya, L.M., *Rus. J. App. Chem.*, (2003), 76, 1674.
121. Khutoryanskaya, O.V. ; Williams, A.C. ; Khutoryanskiy, V.V., *Macromol.*, (2007), 40, 7707
122. Yihu, S.; Gao, L.; Li, L.; Zheng, Q., *Food Hydrocolloid*, (2010), 24, 98.

## ANNEXE

### Matériel et méthodes

Nous présentons ici, les principaux produits et techniques employés durant ce travail.

#### 1. Produits chimiques

Les éthers de cellulose nous ont été fournis par la firme (Hercules : USA).

**Tableau 1 : Fiche technique du panel d'éthers de cellulose étudié**

Abbréviation	Nom commercial	Viscosité (mPa.s) *
HPC	KLUCEL® HF	1500-3000 <sup>(a)</sup>
MC	CULMINAL®MC 7000 PF	$7,0 \cdot 10^3 - 9,5 \cdot 10^3$ <sup>(b)</sup>
HPMC	CULMINAL ®MHPC 65000 PF	$58,0 \cdot 10^3 - 7,0 \cdot 10^4$ <sup>(b)</sup>

*(\*)Viscosités fournies par le fournisseur (a) 10% solutions (25°C) and (b) 2% solutions (20°C)*

Les caractéristiques physicochimiques plus détaillées sont données dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

#### **Produits utilisés**

Chlorure de sodium (VWR)

Pyrène (VWR)

Ces produits sont utilisés sans purification préalable

## 2. Méthodes expérimentales

### 2.1. Détermination des degrés de substitution par RMN

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre BRUKER 500 Avance III (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique de Caen /ENSICAEN) opérant à 300 MHz.

Lors de l'acquisition d'un spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , les protons sont irradiés par bruit. Une largeur spectrale de 12500 Hz ainsi qu'un angle de pulse de  $30^\circ$  sont utilisés. Le temps d'acquisition est de 1,5 s. La température des échantillons se trouve à  $80^\circ\text{C}$ , car il existe des effets d'échauffement dus à l'énergie d'irradiation. Les concentrations en polymère sont de l'ordre de 2 g/L dans le DMSO- $d_6$ . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Entre 24000 et 64000 impulsions sont nécessaires pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant afin d'analyser les spectres.

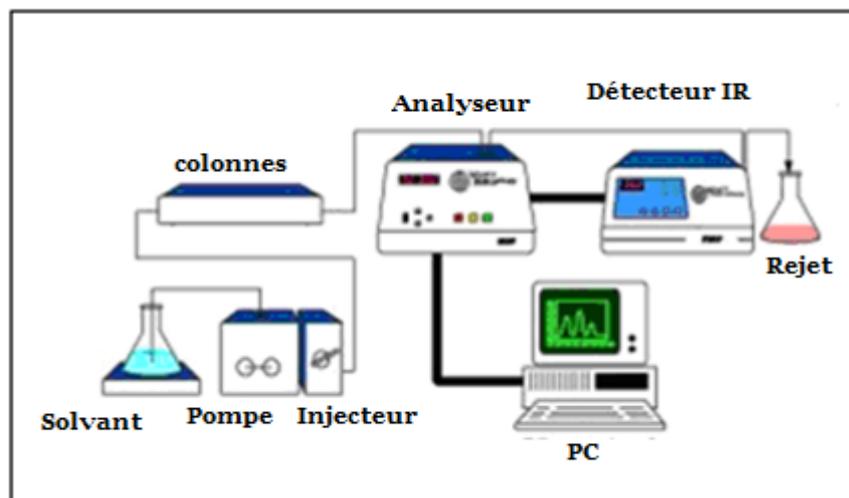
Pour la RMN  $^1\text{H}$ , les échantillons sont dissous dans  $\text{D}_2\text{O}$  et les expériences sont enregistrées à une température de  $25^\circ\text{C}$ .

### 2.2. Analyse par couplage Chromatographie d'Exclusion Stérique / Détecteur Réfractométrique Différentiel / Diffusion de la Lumière à Angle Multiple

Le dispositif expérimental comporte un dégazeur (Shimadzu LC-10AI, Japon), une pompe (LC 10 AI Shimadzu) à un débit de  $0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , un préfiltre de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ , une vanne d'injection Rhéodyne (boucle d'injection  $100 \mu\text{L}$ ), deux colonnes (colonne de garde OHPAK SB-G, colonne OHPAK SB803 HQ (Shodex, Japon). Il est important de souligner que les colonnes utilisées sont particulièrement adaptées pour l'analyse de polysaccharide. La figure 2 présente les courbes de calibrations des séries de colonnes shodex SB-800HQ avec le pullulane standard. Ce dispositif comprend également un réservoir d'éluant  $\text{LiNO}_3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le spectrophotomètre DAWN EOS-MALLS, lié par une fibre optique à un module de diffusion de la lumière quasi-élastique (QELS Wyatt) est placé en sortie des dispositifs SEC décrits précédemment, suivi d'un détecteur réfractométrique différentiel RID 10A Shimadzu. La triple détection permet de déterminer en continu, pour chaque volume d'éluion, la masse molaire, le rayon de giration, le rayon hydrodynamique et la concentration de chaque fraction de polymère séparée dans les colonnes chromatographiques. L'ensemble des acquisitions est collecté et exploité par le logiciel Astra 4.9.

Il est possible d'atteindre les masses molaires moyennes en nombre et en masse ainsi que l'indice de polymolécularité de l'échantillon en intégrant la totalité du signal. Cette technique de couplage permet de s'affranchir d'un étalonnage et d'obtenir des masses molaires absolues en ne connaissant que l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dC_p$  de la macromolécule analysée (fixé à 0,15 mL/g pour les polysaccharides).



**Figure 3: Représentation schématique du couplage SEC/MALS/DRI.**

Les échantillons sont mis en solution directement dans l'éluant à des concentrations correspondant au régime dilué selon les polymères. Les solutions sont filtrées sur filtre membrane 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore).

## 2.2. Diffusion dynamique de la lumière

L'accès aux Rh peut se faire en 'batch' par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) ou quasi élastique de la lumière (Quasi Elastic Light Scattering ou QELS) encore appelée spectroscopie de corrélation de photons (Photon Correlation Spectroscopy PCS).

Pour une solution diluée de polymère soumise au rayonnement d'une lumière incidente, la diffusion quasi-élastique de la lumière correspond à une lumière diffusée de fréquence légèrement différente de la lumière incidente. Ce petit déplacement de la fréquence (effet Doppler) est dû à de légères variations locales de la concentration, elles-mêmes dues aux mouvements browniens des macromolécules.

Pour des solutions suffisamment diluées de molécules de dimensions négligeables devant la longueur d'onde, il n'y a pas de phénomènes coopératifs et les molécules peuvent être considérées comme indépendantes les unes des autres. L'intensité diffusée ne résulte alors que de la fonction d'auto corrélation qui lie les positions successives d'une même molécule soumise aux mouvements browniens.

L'appareil que nous avons utilisé pour l'étude par DLS est un Zetasizer Nano ZS de la société Malvern Instruments (Ltd United Kingdom), équipé d'une source laser  $\lambda = 632 \text{ nm}$ . Les solutions sont filtrées sur filtre  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ . Les mesures de la taille sont réalisées dans des cuves de faible capacité (1 mL) en polystyrène en utilisant la méthode Contin. Les mesures ont été exploitées en mode intensité. Dix mesures sont réalisées pour calculer l'écart type moyen.

## 2.3. Tensiométrie (méthode de Wilhelmy)

Une molécule ou une macromolécule présentant un caractère amphiphile présente le plus souvent, des propriétés d'adsorption à l'interface eau/air qui se traduisent par une diminution notable de la tension superficielle en fonction de la concentration en soluté. Dans le cas des macromolécules, l'étude de la tension

superficielle en fonction du temps renseigne sur la cinétique d'adsorption de l'espèce tensioactive et permet de quantifier le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre. Nous avons réalisé toutes nos mesures sur les solutions d'éthers cellulosiques en s'assurant d'avoir atteint l'équilibre d'adsorption.

Pour mesurer la tension de surface des solutions de copolymère par la méthode de Wilhelmy, le tensiomètre Krüss K12 (Allemagne) et une lame en platine (matériau permettant un mouillage total) ont été utilisés. Les solutions à étudier sont filtrées sur un filtre 0,45  $\mu\text{m}$  (Millex) puis introduites dans un cristallisoir en verre préalablement nettoyé et abondamment rincé à l'eau Milli-Q.

L'échantillon est thermostaté par circulation d'un bain sous le support métallique du cristallisoir. Un couvercle en plexiglas permet de réduire l'évaporation. Pour effectuer la mesure, l'appareil élève le cristallisoir jusqu'à ce que la surface du liquide entre en contact avec la lame maintenue verticale. La tension de surface induit alors la formation d'un ménisque et le poids du ménisque est mesurée par une électrobalance. La méthode de Wilhelmy impose un temps mort de 180 secondes avant la première mesure.

## **2.4. Microcalorimétrie**

### **2.5.1. Principe**

La microcalorimétrie différentielle à balayage est une technique qui permet, au cours d'un balayage de température, de quantifier des événements exo ou endothermiques qui se produisent dans une solution. En ce qui nous concerne, il est par exemple possible de suivre un changement conformationnel de polymère subissant une transition thermosensible. Dans cette technique, le flux de chaleur (puissance thermique) de l'échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température, lorsque la température de cet ensemble est programmée, dans une atmosphère contrôlée ( $\text{N}_2$ ). En pratique, on mesure la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset référence (celui-ci est généralement vide, mais peut aussi contenir un matériau inerte thermiquement sur le domaine de température étudié).

Le capteur calorimétrique (fig 5) est composé du capteur (1), dans une première enceinte métallique (2), environné par le thermostat liquide contenu dans une seconde enceinte métallique (3) (fig 6).

Le bloc calorimétrique du SETARAM  $\mu$ DSC 3 EVO est constitué d'un cylindre métallique nickelé (1). Deux cavités usinées (4) dans le bloc reçoivent les cellules expérimentales "mesure" et "référence". Elles sont surmontées de deux cylindres nickelés (5) jouant le rôle de garde thermique. Le bloc calorimétrique est fermé par un couvercle nickelé (6). Chaque cellule est entourée d'un fluxmètre plan (7). Le signal électrique est proportionnel au transfert de chaleur entre la cellule contenant l'échantillon et le bloc calorimétrique. Le montage en opposition des deux fluxmètres des cellules "mesure" et "référence" élimine les effets parasites communs aux deux cellules.

Une boucle de liquide en circulation (8) assure la stabilité et l'homogénéité en température du bloc calorimétrique, ainsi que sa programmation en température. Une circulation d'eau (9) évacue la chaleur vers l'extérieur. L'appareil est calibré à l'indium.

## **2.6. Spectrophotométrie UV-Visible**

Pour déterminer la température d'apparition d'un point trouble (Cloud Point ou Cp) de nos solutions, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible, le Cary 100 Bio (Varian), Cet appareil permet d'effectuer des mesures de transmittance et d'absorbance de solutions (aqueuses ou organiques) pour des longueurs d'onde comprises entre 190 nm et 900 nm. Il est couplé à un contrôleur de température (bain à circulation) qui permet de maintenir constante la température des cellules lors des analyses. La gamme de températures supportées est comprise entre 10 et 80 °C.

Le logiciel qui contrôle le spectromètre permet de faire de simples balayages, des analyses quantitatives, des mesures cinétiques, de la cinétique enzymatique, des dosages biochimiques de routine, ainsi que toute une gamme de traitements des données supplémentaires.

## 2.7. Spectroscopie de fluorescence

Toutes les molécules ne sont pas fluorescentes. Afin de pouvoir analyser par spectrofluorométrie des échantillons non fluorescents, il est possible d'utiliser des sondes fluorescentes, notamment le pyrène [101]. Lorsque le pyrène est excité à 332 nm, son spectre de fluorescence présente cinq pics caractéristiques (fig 6). Le rapport d'intensité du premier pic sur le troisième ( $I_1/I_3$ ) dépend très fortement de la constante diélectrique locale du milieu où se trouve le pyrène (plus le rapport est grand, plus la constante diélectrique est élevée). Or le pyrène est une molécule très hydrophobe et peu soluble dans l'eau (2 à 3  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) : elle a donc une tendance naturelle à se solubiliser dans les zones apolaires.

Par conséquent, la connaissance du rapport  $I_1/I_3$  permet de savoir s'il existe des domaines qui ont localement une très faible constante diélectrique. Le pyrène permet ainsi de caractériser des systèmes sous forme de micelles ou des micro domaines hydrophobes. Les échantillons analysés ont été excités à 332 nm, et analysés avec le spectre d'émissions de 350 à 450 nm. Les deux pics  $I_1$  et  $I_3$  sortent respectivement aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 372$  nm et  $\lambda_3 = 382$  nm, c'est à ces longueurs d'ondes qu'est mesurée leur intensité respective permettant d'accéder aux rapports  $I_1/I_3$ .

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluoromètre Fluoromax-4 (Horiba Jobin-Yvon). La source lumineuse est une lampe au Xénon. L'ouverture des fentes d'entrée et de sortie est réglable. Elle doit être ajustée afin d'être dans la gamme de linéarité de l'appareil, c'est-à-dire entre 0 et  $2 \cdot 10^6$  coups par seconde ; elle est optimum entre 500 000 et  $10^6$  coups par seconde. Le trajet optique de la cuve en quartz est de 1 cm. Le spectrofluorimètre est relié à un bain thermostaté qui régule la température. Avant chaque journée de manipulation l'appareil est calibré, émission et excitation. L'émission avec le spectre de la lampe et l'excitation par le spectre de l'eau. Pour ces analyses, les polymères ont été mis en solutions aqueuses contenant  $6 \cdot 10^{-7}$  M en pyrène. La faible concentration de  $6 \cdot 10^{-7}$  M du pyrène a été choisie afin de minimiser l'influence du pyrène sur la formation et sur la stabilité des domaines hydrophobes et aussi éviter les interactions pyrène-pyrène. Les incertitudes des mesures de

fluorescence sont estimées à  $\pm 0,05$ , elles résultent de la moyenne des écarts observés lors de la reproduction des analyses effectuées 3 fois.

## 2.7. Viscosimétrie

La viscosimétrie est la technique la plus utilisée pour caractériser les polymères en régime dilué. La viscosité a été mesurée avec un viscosimètre à capillaire de type Ubbelohde (SCHOTT AVS 360, Cinevisco). Cet appareil placé dans un thermostat maintenu à température constante et les temps d'écoulement du fluide sont mesurés automatiquement entre deux repères définis optiquement. Une cellule photoélectrique mesure le temps d'écoulement d'un fluide entre ces deux repères. Le temps d'écoulement étant directement proportionnel à la viscosité ( $\eta/\eta_0 = t/t_0$ ), cet appareil est bien adapté aux déterminations des viscosités intrinsèques  $[\eta]$ .

L'utilisation de cet appareil permet d'étudier les polymères en régime dilué, et notamment, d'obtenir la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ , grandeur utile pour caractériser les dimensions des chaînes assimilables à un volume spécifique hydrodynamique du polymère. A dilution infinie, on peut supposer que les interactions entre les molécules de soluté disparaissent et que la caractéristique  $[\eta]$  correspond à l'état où la particule serait isolée des autres au sein du milieu continu.

Plusieurs théories décrivent la variation de la viscosité avec la concentration, la plus utilisée est celle de Huggins

$$\eta_{sp}/C = \eta_{red} = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$

où  $k'$  est la constante de Huggins qui tient compte des différentes interactions existant dans le milieu.

## 2.8. Rhéologie

Aux régimes dilué et semi-dilué, les solutions sont peu visqueuses. Les mesures sont alors réalisées avec un viscosimètre capillaire (Ubbelohde) ou avec un viscosimètre Couette à faible gradient de cisaillement (Low Shear 30, Contraves). Pour des concentrations plus élevées, pouvant présenter un aspect viscoélastique

à élastique, les solutions sont alors analysées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, TA Instruments).

### 2.9.1. Rhéologie sous contrainte imposée

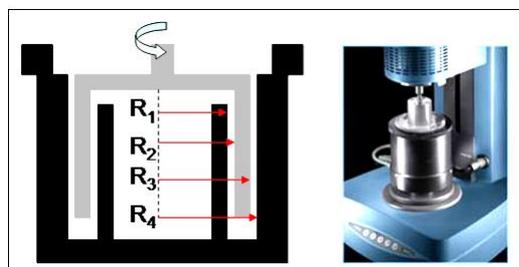
Les propriétés rhéologiques d'un fluide sont classiquement mesurées en régime laminaire par un rhéomètre rotatif constitué d'un rotor qui assure le mouvement autour de l'axe (partie mobile) et d'un stator (partie fixe). L'échantillon de fluide est placé entre le rotor et le stator, dans ce que l'on appelle l'entrefer de la géométrie.

La viscosité ( $\eta$  en Pa.s) est le rapport de proportionnalité entre la contrainte  $\tau$  (Pa) et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ )

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

L'appareil contrôle alors le couple appliqué à la géométrie mais le logiciel (par une boucle d'asservissement) permet aussi de contrôler le taux de cisaillement. L'AR 2000 (TA Instruments) est un appareil à contrainte imposée qui présente différentes géométries notamment double entrefer et cône plan qui ont été utilisées dans cette étude selon la texture de l'échantillon.

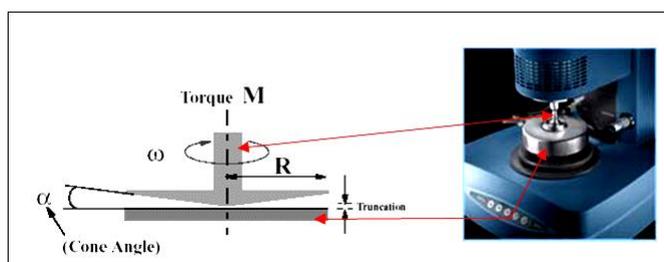
La géométrie à double entrefer (fig 6) permet l'étude de solutions de viscosité intermédiaire. Les caractéristiques de notre géométrie sont les suivantes :  $R_1 = 2$  mm,  $R_2 = 20,38$  mm,  $R_3 = 21,96$  mm et  $R_4 = 59,50$  mm.



**Figure 6: Géométrie double entrefer.**

La géométrie cône – plan (fig 7) présente l'avantage de pouvoir imposer un taux de cisaillement constant dans tout l'espace compris entre le plan et le cône si

l'angle au sommet n'excède pas  $4^\circ$ . La géométrie utilisée possède les caractéristiques suivantes : diamètre 4 cm,  $2^\circ$  angle au sommet et tronçature  $47\ \mu\text{m}$ . Ce type de géométrie est particulièrement adapté à l'étude des solutions concentrées ainsi que les gels.



**Figure 7: Géométrie cône-plan.**

Les mesures rhéologiques nécessitent de contrôler parfaitement la température du système, l'AR 2000 est régulé par effet Peltier qui permet un contrôle optimal et rapide de la température. Le réglage de l'entrefer est contrôlé par le logiciel. Les essais rhéologiques effectués avec le rhéomètre AR 2000 ont été conduits selon deux grands principes que sont le «mode écoulement» et le «mode dynamique».

### **2.9.2. Mode écoulement**

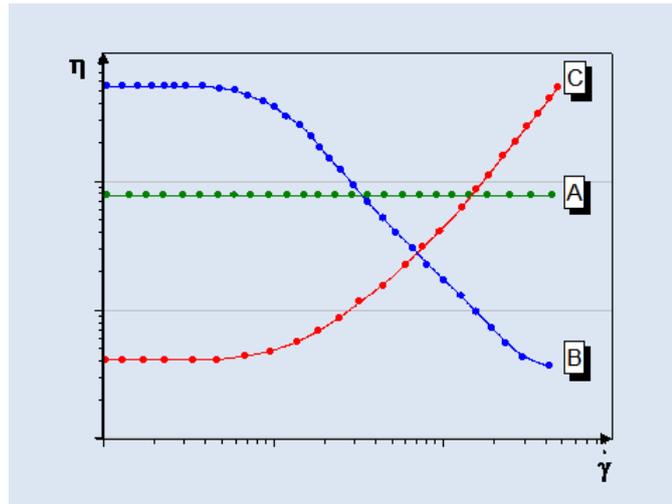
Le principe de mesure en «mode écoulement» est fondé sur la mise sous contrainte laminaire de l'échantillon confiné entre les géométries du rhéomètre. Quatre types de comportement de fluides peuvent être distingués.

Lorsqu'une solution de macromolécules est soumise à un cisaillement, la viscosité varie classiquement comme indiqué sur la figure 8 où trois comportements type peuvent être identifiés

A : comportement newtonien

B : comportement rhéofluidifiant (assez classique des solutions polymères semi-dilué et concentrées)

C : comportement rhéoépaississant (plus rare)



**Figure 8: Variation de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement.**

Dans le cas fréquent des liquides réofluidifiants, on peut appliquer des modèles permettant de caractériser les différentes 'zones' de ce comportement :

- Sur le plateau Newtonien, aux faibles taux de cisaillement, la viscosité est constante, on définit alors  $\eta_0$ .

- La zone de rhéofluidité présente une forte diminution de la viscosité sous cisaillement est caractérisée par un indice de rhéofluidité ( $n$ ), un indice de consistance ( $C$ ). Pour une valeur caractéristique de  $\eta_0/2$ , on définit aussi un taux de cisaillement critique égal à l'inverse du temps de relaxation du polymère en solution (dynamique interne de la solution).

- Enfin, souvent peu accessible, on peut distinguer un second plateau newtonien caractérisé par une viscosité constante et très faible  $\eta_\infty$ .

Plusieurs modèles permettent de décrire les courbes d'écoulement. Les modèles de Carreau ou de Cross sont particulièrement adaptés aux courbes d'écoulement obtenues pour les solutions des éthers de cellulose. Mode dynamique ou oscillatoire

En régime dynamique, au lieu de soumettre un échantillon à une contrainte fixe, on lui impose une contrainte  $\tau(\omega)$  sinusoïdale au cours du temps. Ces mesures permettent d'étudier les propriétés viscoélastiques des échantillons.

Les mesures tests en mode dynamique consistent à soumettre un échantillon homogène de fluide à une contrainte de cisaillement sinusoïdale ( $\tau$ ) d'amplitude ( $\tau_0$ ) à une vitesse angulaire ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence). On mesure alors la déformation résiduelle ( $\gamma$ ), elle-même sinusoïdale d'amplitude ( $\gamma_0$ ) qui présente potentiellement un déphasage ( $\delta$ ) avec la contrainte :

$$\tau = \tau_0 \cos \omega t \quad \text{et} \quad \gamma = \gamma_0 \cos(\omega t + \delta)$$

Les grandeurs complexes résultant de cette sollicitation sinusoïdale peuvent alors s'exprimer de la façon suivante :

$$\tau^* = \tau_0 [\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)] = \tau_0 e^{i(\omega t)}$$

$$\gamma^* = \gamma_0 [\cos(\omega t + \delta) + i \sin(\omega t + \delta)] = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

Le comportement de l'échantillon est caractérisé par le module de rigidité complexe qui est noté  $G^*$  et défini comme suit :

$$G^* = \tau^* / \gamma^* = G' + iG''$$

$G'$  correspond au module d'élasticité ou de conservation car l'énergie stockée pendant l'application de la contrainte est entièrement libérée quand la contrainte cesse.  $G''$  correspond au module de viscosité ou de perte car l'énergie fournie pendant l'application de la contrainte est dissipée sous forme de chaleur dans le matériau. Une autre grandeur complexe est fréquemment utilisée : il s'agit de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) définie par:  $\eta^* = G^* / \omega$

A partir de ces deux modules (parties réelle et imaginaire du module de rigidité complexe), on définit la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ), autre paramètre permettant de décrire le comportement de l'échantillon :

$$\tan \delta = G'' / G'$$

En l'absence d'interactions moléculaires, la règle de Cox-Merz prévoit la superposition des courbes d'écoulement et des représentations de la viscosité complexe en fonction de la fréquence.