



HAL
open science

Dextranes amphiphiles : adsorption aux interfaces liquide/liquide et application à la stabilisation d'émulsions

Élise Rotureau

► **To cite this version:**

Élise Rotureau. Dextranes amphiphiles : adsorption aux interfaces liquide/liquide et application à la stabilisation d'émulsions. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL019N . tel-01749820

HAL Id: tel-01749820

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749820v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

(1) 2005 ROTUREAU, E

**Dextranes amphiphiles :
Adsorption aux interfaces liquide/liquide et
application à la stabilisation d'émulsions**

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité: Génie des procédés

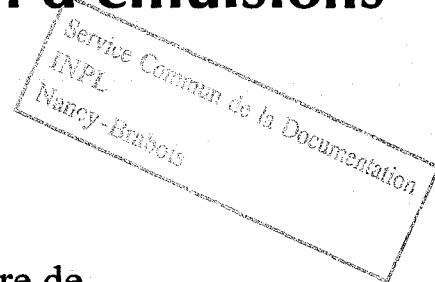
par

Elise ROTUREAU

Soutenue publiquement le 18 mars 2005 devant la Commission d'Examen

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs :	M. Axelos J. Desbrières
Examineurs :	A. Brembilla E. Dellacherie A. Durand
Invité :	C. Chassenieux



*A mes parents,
A mes sœurs, mon frère,
A Karim,*

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du groupe « Matériaux et Polymères de spécialité » du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (UMR CNRS-INPL 7568, Groupe ENSIC, Nancy).

Je remercie en premier lieu Madame Edith Dellacherie, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), de m'y avoir accueillie. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour avoir suivi ce travail durant ces trois années, mais également pour la confiance et les conseils scientifiques qu'elle m'a apportés.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à Monsieur Alain Durand, Maître de conférence à l'ENSIC pour m'avoir encadré et avoir rendu ce travail si passionnant. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a donnée au cours de ces trois années, sa patience immuable, sa disponibilité de chaque instant, et la qualité scientifique de ses nombreux conseils qui m'ont permis d'aboutir à la réalisation de ce travail.

Que Madame Monique Axelos, Directeur de recherche INRA, Nantes et Monsieur Jacques Desbrières, Professeur au LPCP à l'Université de Pau (UMR-CNRS 5067) trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et d'en être rapporteur. Je remercie également Monsieur Alain Brembilla Professeur à l'UHP de Nancy (UMR-CNRS 7565) et Monsieur Christophe Chassenieux (UMR CNRS 7615, Paris) d'avoir accepté de juger ce travail.

Une partie de ces travaux de recherche a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire (UMR CNRS 7615, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, Paris). Je voudrais remercier Madame Françoise Lafuma, Directrice de ce laboratoire, pour m'y avoir accueillie. Je remercie également Monsieur Christophe Chassenieux, Maître de conférence à l'Université Pierre et Marie Curie, pour m'avoir permis gracieusement d'effectuer des expériences en diffusion de lumière et de m'avoir initié à cette technique. Un grand merci pour sa disponibilité, son investissement dans cette partie, son aide et son appui théorique et technique.

Je tiens à remercier sincèrement Michèle Léonard, Chargée de Recherche au CNRS, pour son aide, ses conseils scientifiques et l'énergie qu'elle apporte. Mes remerciements s'adressent aussi à Jean-Luc Six, Maître de conférences à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs

du Génie des Matériaux, pour le soutien qu'il a donné envers ses monitrices. Un grand merci à Emmanuelle Marie, Chargée de Recherche au CNRS, pour son appui scientifique et sa gentillesse. Merci également à Cécile Nouvel, Maître de Conférences à l'ENSIC qui sait être toujours de bons conseils.

J'adresse mes remerciements à Madame Marie-Christine Grassiot et Monsieur Jean-Marie Grosse pour leur aide et leur appui technique tout au long de ces années. Je tiens également à remercier Messieurs André Vicherat et Olivier Fabre pour les études en RMN et la disponibilité dont ils ont fait preuve. Je remercie Mesdames Jeanine Fourier et Dominique Stork pour leur aide administrative et leur habituelle gentillesse.

Je voudrais remercier Bastien Borderieux et Céline Houriez qui ont apporté chacun leur pierre à ces travaux au cours de leur stage au laboratoire.

Un grand merci à tous mes collègues passés et présents avec qui j'ai passé de très bons moments et qui ont su mettre une bonne ambiance dans le bureau : Ahmed (Zizou), Axelle, Charbel, David (le légendaire coq), Delphine, Dorra, Elise du 3^{ème}, Fred (le pompier), Hanna, Julie, Man, Maud, Michel, et bien évidemment ma Cécilounette qui aura toujours été à mes côtés, merci pour ton amitié. Merci à tous mes amis qui m'ont soutenu : Tsetsi, Caro, Choukri, Gilles, Mehdi (le tombeur), Lyes (le nouveau petit Larousse illustré), Djalal (Maître Capello), et ceux que j'oublie...

J'adresse aussi mes remerciements « historiques » à mes collègues monitrices qui sont devenues des amies précieuses : Marie-Hélène et Manu.

Un grand et énorme merci (choukran) à Karim pour sa présence (hnina) et son soutien quotidien dans les bons moments comme les difficiles, merci du fond du cœur à mon gardien.

Mes derniers remerciements, et non les moindres, s'adressent à toute ma famille et plus particulièrement à mes parents à qui je dois énormément, et qui m'ont toujours aidé et soutenu, à Christine, Véronique, François, Maxime et également Bertrand qui restera toujours dans nos cœurs.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE.....</u>	<u>1</u>
<u>CHAPITRE I : Généralités sur les polymères aux interfaces liquide/liquide.....</u>	<u>5</u>
<u>1. INTRODUCTION.....</u>	<u>6</u>
<u>2. HISTORIQUE: POLYMERES TENSIOACTIFS ET EMULSIFIANTS</u>	<u>8</u>
2.1. DES TENSIOACTIFS MOLECULAIRES AUX POLYMERES TENSIOACTIFS	8
2.2. LES POLYSAVONS	9
2.3. LES POLYMERES SYNTHETIQUES	9
2.4. UN BIOEMULSIFIANT : L'EMULSANE	10
2.5. L'ARRIVEE DES POLYSACCHARIDES MODIFIES	11
<u>3. LES GRANDES FAMILLES DE MACROMOLECULES AMPHIPHILES</u>	<u>12</u>
3.1. LES COPOLYMERES A BLOCS	13
3.1.1. LES COPOLYMERES POE-PPO-POE	14
3.1.2. LES COPOLYMERES POE-POB-POE	15
3.1.3. AUTRES COPOLYMERES A BLOCS.....	16
3.2. LES POLYSAVONS	16
3.3. LES POLY(ACRYLAMIDE-N-SUBSTITUE) ET LEURS COPOLYMERES	18
3.3.1. LE POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE)	18
3.3.2. LES COPOLYMERES STATISTIQUES.....	19
3.4. LES POLYMERES MODIFIES.....	20
3.4.1. LES DERIVES DU POLY(ACRYLATE DE SODIUM).....	20
3.4.2. A PARTIR DE POLYSACCHARIDES.....	21
3.4.2.1. La cellulose.....	22
3.4.2.2. Le chitosane.....	23
3.4.2.3. Le pullulane	25
3.4.2.4. Le dextrane	25
<u>4. LES PROPRIETES TENSIOACTIVES</u>	<u>27</u>
4.1. ADSORPTION AUX INTERFACES SOLIDE/LIQUIDE.....	27
4.2. ADSORPTION AUX INTERFACES LIQUIDE/LIQUIDE	29
4.3. DES PROPRIETES TENSIOACTIVES AUX PROPRIETES EMULSIFIANTES.....	32
<u>5. CONCLUSION.....</u>	<u>34</u>
<u>6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>36</u>

CHAPITRE II : Synthèse de dérivés amphiphiles du dextrane et étude de leur comportement en solution aqueuse diluée 48

1. INTRODUCTION 49

2. GENERALITES SUR LE DEXTRANE 50

2.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES 50

2.2. APPLICATIONS BIOMEDICALES 51

2.3. MODIFICATION DU DEXTRANE 52

3. MODIFICATION CHIMIQUE DU DEXTRANE 55

3.1. MODIFICATION PAR DES CHAINES ALKYLE 55

3.1.1. MODE OPERATOIRE 56

3.1.2. REMARQUES GENERALES SUR LA SYNTHESE 57

3.2. MODIFICATION PAR DES GROUPEMENTS PROPYLSULFONATES DE SODIUM 57

3.3. DETERMINATION DU TAUX DE SUBSTITUTION 58

3.4. BILAN SUR LES DEXTRANES MODIFIES 61

4. COMPORTEMENT DES POLYMERES EN SOLUTION AQUEUSE 62

4.1. ETUDE RAPIDE DE LA SOLUBILITE 62

4.2. ETUDE VISCOSIMETRIQUE 64

4.2.1. RAPPELS THEORIQUES 64

4.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX 66

4.3. DIFFUSION DE LA LUMIERE 75

4.3.1. RAPPELS THEORIQUES 75

4.3.2. MATERIELS ET METHODES 78

4.3.3. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES 79

4.3.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX 82

4.4. BILAN 89

5. CONCLUSION 92

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 94

CHAPITRE III : Adsorption à l'interface air/liquide et liquide/liquide.....	99
1. INTRODUCTION.....	100
2. RAPPELS THEORIQUES.....	102
2.1. TENSIOMETRIE INTERFACIALE	102
2.1.1. THERMODYNAMIQUE DE GIBBS.....	102
2.1.2. CINETIQUE D'ADSORPTION DES POLYMERES A UNE INTERFACE	105
2.2. RHEOLOGIE INTERFACIALE	109
3. MATERIELS ET METHODES.....	111
3.1. TENSIOMETRE DYNAMIQUE.....	111
3.2. CONDITIONS OPERATOIRES	112
3.2.1. MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE (OU INTERFACIALE).....	112
3.2.2. RHEOLOGIE INTERFACIALE.....	113
4. TENSIOMETRIE SUPERFICIELLE.....	114
4.1. LES DERIVES AMPHIPHILES NEUTRES.....	114
4.1.1. LES TENDANCES GENERALES.....	114
4.1.2. LA PERIODE D'INDUCTION	115
4.1.3. CINETIQUE D'ABAISSEMENT DE LA TENSION SUPERFICIELLE.....	115
4.2. LES DERIVES IONIQUES	118
4.3. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE	120
4.4. ISOTHERMES DE GIBBS DES DERIVES DU DEXTRANE	121
5. TENSIOMETRIE INTERFACIALE : COMPARAISON AVEC LA TENSION SUPERFICIELLE.....	123
6. RHEOLOGIE AUX INTERFACES.....	126
7. CONCLUSION.....	129
8. BIBLIOGRAPHIE	130

CHAPITRE IV : Stabilisation des émulsions par les dérivés du dextrane	134
1. INTRODUCTION.....	135
2. METHODES ET CARACTERISATION	137
2.1. PREPARATION DES EMULSIONS PAR SONIFICATION.....	137
2.2. METHODES DE CARACTERISATION	139
2.2.1. MESURE DE LA TAILLE DES GOUTTES	139
2.2.2. DETERMINATION DU TAUX DE RECOUVREMENT : DOSAGE PAR L'ANTHRONE	139
2.2.3. DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DE COUCHE PAR MESURE DU POTENTIEL ZETA	141
3. PREPARATION DES EMULSIONS HUILE DANS EAU.....	145
3.1. LA SONIFICATION	146
3.1.1. OPTIMISATION DU PROCÉDE : MISE EN FORME DU PROBLÈME.....	146
3.1.2. RESULTATS OBTENUS	147
3.2. EFFET DE LA SONIFICATION SUR LE DEXTRANE.....	149
3.3. EFFET DE LA CONCENTRATION EN POLYMERE ET DE LA FRACTION VOLUMIQUE SUR LA TAILLE DES GOUTTES.....	150
3.4. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU POLYMERE SUR LA TAILLE DES GOUTTES	153
4. CARACTERISATION DES EMULSIONS.....	156
4.1. DETERMINATION DU TAUX DE RECOUVREMENT.....	156
4.1.1. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU POLYMERE.....	156
4.1.2. INFLUENCE DU RAPPORT POLYMERE/HUILE ET ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE	162
4.1.3. EVOLUTION DU TAUX D'ADSORPTION AU COURS DU TEMPS	163
4.2. DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DE COUCHE EN POLYMERE ADSORBE A L'INTERFACE	165
5. STABILITE DES EMULSIONS.....	168
5.1. EVOLUTION DE LA TAILLE DES GOUTTELETTES AU COURS DU TEMPS.....	173
5.2. CREMAGE.....	178
5.3. RELATION ENTRE LA TENSION INTERFACIALE ET LE MURISSEMENT D'OSTWALD	180
5.3.1. TENSION INTERFACIALE.....	180
5.3.2. RHEOLOGIE INTERFACIALE.....	182
6. EMULSIONS INVERSES	184
7. CONCLUSION.....	187
8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	188
CONCLUSION GENERALE.....	192

ABREVIATIONS et SYMBOLES

Abréviations et symboles les plus utilisés

○ Principaux polymères:

dextrane \overline{M}_w	dextrane dont la masse molaire moyenne en masse est égale à \overline{M}_w en kg/mol
DexCn	dextrane (par défaut le T40) modifié par des chaînes alkyles
Dex \overline{M}_w Cn	dextrane \overline{M}_w (T10, T40 ou T500) modifié par des chaînes alkyles
DexC6 τ	dextrane modifié comportant τ chaînes alkyles à 6 carbones pour 100 motifs glucose
DexC10 τ	dextrane modifié comportant τ chaînes alkyles à 10 carbones pour 100 motifs glucose
τ	taux de substitution en chaînes alkyles correspondant à τ chaînes greffées pour 100 motifs glucose
DexS τ'	dextrane modifié comportant τ' groupements sulfopropyles pour 100 motifs glucose
τ'	taux de modification en groupements sulfopropyles pour 100 motifs glucose
DexCn τ S τ'	dextrane modifié par des chaînes alkyles et par des groupements sulfopropyles

○ Réactifs, produits et solvants utilisés:

DMSO	diméthylsulfoxyde
CH ₂ Cl ₂	dichlorométhane
C ₂ H ₂ Cl ₄	tetrachloroéthane
EtOH	éthanol
TBAOH	hydroxyde de tétrabutylammonium
TWEEN 80	monooléate de polyoxyéthylène sorbitane

○ Appareils et techniques utilisés:

MALLS	diffusion de la lumière laser multiangle
PCS	spectroscopie à corrélation de photons
RI	réfractomètre différentiel
RMN ¹ H	résonance magnétique nucléaire du proton
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
SEC-MALLS	système de chromatographie d'exclusion stérique couplé à un diffusiomètre laser multiangle

Abréviations et symboles les plus utilisés

○ Caractérisation des polymères:

\overline{M}_n	masse molaire moyenne en nombre (g/mol)
\overline{M}_w	masse molaire moyenne en masse (g/mol)
I	indice de polymolécularité ($= \overline{M}_w / \overline{M}_n$)
K et a	constantes de Mark-Houwink

Viscosimétrie :

C^*	concentration de recouvrement (mol/l ou g/l)
C^{ass}	concentration d'association (mol/l ou g/l)
k_H	coefficient de Huggins
$[\eta]$	viscosité intrinsèque (ml/g)
η_{red}	viscosité réduite (ml/g)
η_{sp}	viscosité spécifique

Diffusion de lumière :

A_2	second coefficient du viriel (mol.ml/g ²)
D_t	coefficient de diffusion translationnel (m ² /s)
D_0	coefficient de diffusion translationnel obtenue par extrapolation à concentration nulle (m ² /s)
$\frac{dn}{dc}$	incrément d'indice de réfraction pour un polymère dans un solvant (cm ³ /g)
k_d	second coefficient du viriel dynamique (ml/g)
N_{ag}	nombre d'agrégation
R_G	rayon de giration (m)
R_H	rayon hydrodynamique (m)

Tensiométrie :

CC	concentration critique (mol/l)
D_{app}	coefficient de diffusion apparent (m ² /s)
E	module viscoélastique (mN/m)
E'	module élastique (mN/m)
E''	module visqueux (mN/m)
t*	temps caractéristique d'après l'équation de Filippov (s)
Γ_i	taux de recouvrement d'un composant i (mol/m ²)
Γ_{max}	taux de recouvrement maximal des chaînes latérales (mol/m ²)
γ	tension superficielle d'un polymère en solution aqueuse (mN/m)

Abréviations et symboles les plus utilisés

γ^{int}	tension interfaciale d'un polymère en solution aqueuse
γ_e	tension à l'équilibre (mN/m)
Π_{CC}	effectivité (mN/m)
○	<u>Recouvrement des gouttes par les polymères:</u>
C_{ex}	concentration de polymère en excès en solution (g/l)
C_i	concentration initiale de polymère en solution (g/l)
d_H	diamètre hydrodynamique des particules mesuré par le PCS (nm)
k_B	constante de Boltzmann ($1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
k_H	paramètre de Debye-Hückel (nm^{-1})
R	rayon des particules, déterminé à partir de d_H (nm)
α	rapport de la quantité de polymère initialement introduit sur la quantité d'huile avant l'émulsification
Δ	épaisseur de la couche interfaciale de polymère calculée à partir des mesures de potentiel zeta à différentes forces ioniques (nm)
Γ	taux de polymère adsorbé sur les gouttes (mg/m^2)
Γ^{pl}	taux de polymère adsorbé au plateau de saturation de l'isotherme (mg/m^2)
ψ_0	potentiel de surface des particules colloïdales (mV)
ψ_S	potentiel de Stern des particules colloïdales (mV)
ζ	potentiel mesuré au niveau du plan de cisaillement des particules colloïdales (mV)
○	<u>Stabilité des émulsions:</u>
H_0	hauteur totale de l'émulsion (cm)
H	phase liquide claire apparaissant en bas de l'émulsion (cm)
ω_{exp}	vitesse de mûrissement d'Ostwald déterminée expérimentalement (m^3/s)
ω_{cal}	vitesse de mûrissement d'Ostwald calculée par l'équation de Lifshitz, Slyozov et Wagner (m^3/s)
$\omega(\phi)$	vitesse de mûrissement d'Ostwald corrigé par la fraction volumique en huile ϕ (m^3/s)

INTRODUCTION GENERALE

Certaines substances naturelles, de même que de nombreux produits fabriqués que nous utilisons au quotidien sont des systèmes dispersés liquide-liquide dont la stabilisation se fait à l'aide d'un tensioactif. L'ensemble de ces systèmes sont communément nommés « émulsions », terme auquel est souvent accolé un préfixe tel que macro, micro, mini ou nano. Parmi les émulsions naturelles on peut citer le lait qui est une émulsion huile dans eau stabilisée par les glycoprotéines. Les applications des émulsions sont très nombreuses et concernent des domaines très différents, notamment la médecine (vaccins), la pharmacie (crèmes, pommades), la cosmétique (shampooings, lotions), l'alimentation (mayonnaise, crèmes glacées), les peintures, les carburants (*aquazole* : émulsion d'eau dans du gazole), etc.

Dans l'industrie chimique, des émulsions peuvent également intervenir transitoirement au cours d'un procédé, comme par exemple la polymérisation en émulsion ou encore l'extraction liquide/liquide. Cependant, les émulsions sont le plus souvent des produits finaux pour une application directe. Les émulsions sont donc devenues d'un intérêt majeur pour les industriels car elles permettent de transporter, sous forme liquide et majoritairement aqueuse, des produits qui ne sont solubles que dans l'huile. Les crèmes pour application cutanée sont plus précisément des émulsions dont la phase organique contient des constituants, pour les produits solaires ce sont par exemple des filtres UV. Dans le domaine biomédical, les émulsions sont utilisées dans la vectorisation de principes actifs hydrophobes.

Cependant, les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement métastables. Elles sont généralement formées à l'aide d'un apport d'énergie, puis le système évolue spontanément dès l'arrêt de l'agitation vers l'état initial (démixtion des deux phases). De ce fait, pour stabiliser de tels systèmes, il est nécessaire d'ajouter, lors de la préparation d'émulsions, des agents stabilisants, épaississants et/ou émulsifiants. On emploie généralement des tensioactifs qui sont des molécules constituées d'une partie lipophile et d'une partie hydrophile ce qui leur confère une double affinité et par là même une capacité de s'adsorber à la surface des gouttelettes. Deux types de tensioactifs hydrosolubles sont employés pour des émulsions huile dans eau : les tensioactifs moléculaires et les tensioactifs macromoléculaires. Ces derniers ont plusieurs avantages dont les principaux sont les suivants :

- ils s'adsorbent de manière quasi-irréversible, la multiplicité des points d'ancrage rendant la désorption d'une macromolécule peu probable ;
- ils permettent également d'assurer une stabilisation stérique des gouttelettes ;

- ils augmentent généralement la viscosité de la phase aqueuse, ce qui améliore notablement la durée de vie d'une émulsion.

La plupart des polymères tensioactifs employés dans les formulations courantes sont des polymères synthétiques. Cependant la tendance actuelle est d'utiliser des matériaux issus de ressources renouvelables et qui peuvent être biodégradables. Dans cette optique, les recherches récentes se sont tournées vers les polymères naturels tels que les polysaccharides.

Ainsi, le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire a mené des travaux importants sur la synthèse et l'étude physico-chimique de copolymères amphiphiles (constitués de séquences hydrophiles et de séquences hydrophobes) obtenus par modification chimique de polysaccharides. Certains dérivés amphiphiles à blocs ou « en peigne » ont démontré de bonnes propriétés tensioactives. De tels polymères sont ainsi capables de s'adsorber aux interfaces liquide/liquide ou liquide/solide et de recouvrir des particules sphériques à base de polymère hydrophobe. Les particules obtenues ont donc une écorce hydrophile (polymère adsorbé) et un cœur hydrophobe dans lequel il est possible d'encapsuler un principe actif. De tels systèmes peuvent être utilisés pour la vectorisation de médicaments. L'organisation et l'adsorption de ces copolymères aux interfaces solide/liquide ont donc déjà été étudiées. En revanche, il existe peu d'études physico-chimiques décrivant leur comportement aux interfaces liquide/liquide. Nous avons donc entrepris d'approfondir cet aspect afin de préciser les relations structure-propriétés tensioactives.

L'objectif de ces travaux de thèse était donc dans un premier temps d'obtenir une gamme de dextrans hydrophobisés pour étudier leur capacité à s'adsorber à une interface liquide/liquide, afin de les utiliser, par la suite, comme émulsifiant pour la préparation d'émulsions huile dans eau. Nous avons voulu faire le lien entre les propriétés tensioactives (cinétique d'adsorption et capacité à abaisser la tension interfaciale) et les propriétés émulsifiantes de ces polymères. Le diamètre des émulsions préparées a été fixé à environ 200 nm afin de pouvoir utiliser ces polymères naturels pour le recouvrement de nanoparticules ou de nanogouttelettes notamment pour des applications biomédicales telles que la vectorisation de principes actifs.

Dans la première partie de ce mémoire, nous examinerons les données bibliographiques concernant les différents polymères qui sont employés comme tensioactifs et émulsifiants. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux tensioactifs issus des

polysaccharides qui depuis plus d'une vingtaine d'années font l'objet de nombreux travaux. Puis nous examinerons les avancées qui ont été réalisées pour connaître les mécanismes d'adsorption aux interfaces liquide/liquide et qui permettent de comprendre en quoi un polymère est plus apte à stabiliser une émulsion qu'un autre.

La synthèse et la caractérisation physico-chimique des polymères amphiphiles sont décrites dans le chapitre II. La modification chimique du dextrane est réalisée par fixation en chaînes latérales de groupements hydrocarbonés hydrophobes plus ou moins longues sur le squelette hydrophile du polysaccharide. Plusieurs dérivés ont ainsi été préparés, différant par leur masse molaire, la nature et la teneur en chaînes latérales fixées. Certains d'entre eux ont également subi une modification supplémentaire par la fixation de groupements ioniques. Le comportement en solution diluée des différents polymères a ensuite été précisé par viscosimétrie puis par diffusion de lumière.

Dans le chapitre III, nous décrivons les résultats obtenus en tensiométrie. Nous avons utilisé un tensiomètre dynamique qui nous a permis de suivre la cinétique d'abaissement de la tension superficielle et interfaciale, renseignant sur la cinétique d'adsorption aux interfaces air/liquide et liquide/liquide. Ces mesures nous ont amené à cerner l'influence de la nature et du nombre en groupements fixés, ainsi que celle de la masse molaire du polysaccharide. Une étude préliminaire en rhéologie interfaciale a été effectuée pour évaluer l'élasticité des couches de polymère adsorbé.

Le travail présenté dans le chapitre IV concerne l'utilisation des dextrans hydrophobisés comme émulsifiants pour la préparation d'émulsions huile dans eau afin d'obtenir des gouttelettes de taille de l'ordre de 200 nm. Les émulsions sont préparées par le procédé de sonification permettant d'atteindre de telles tailles de gouttes. Dans un deuxième temps, nous avons examiné le vieillissement des émulsions. Nous avons ensuite essayé de corréler l'ensemble des caractéristiques de ces polymères en termes de propriétés tensioactives et élasticité interfaciale avec leurs capacités à stabiliser les émulsions.

CHAPITRE I

Généralités sur les polymères aux interfaces liquide/liquide

1. Introduction

L'utilisation de macromolécules pour stabiliser des dispersions remonte au début de la civilisation. En effet, lors de la préparation de leurs encres, les égyptiens ajoutaient à leur suspension de particules de noir de carbone (ou autre pigment comme l'indigo), un stabilisant et épaississant naturel tel que l'albumine d'œuf, la gélatine, ou la gomme arabique [1]. Cet exemple illustre parfaitement le fait que les protéines et les polymères peuvent être utilisés pour leurs bonnes propriétés stabilisantes.

L'association des deux notions « macromolécules » et « interfaces » conduit à une grande variété de situations physiques que les chercheurs s'évertuent depuis longtemps à étudier. D'un côté, ils se sont intéressés à comprendre et à comparer les caractéristiques statiques et dynamiques d'une macromolécule dans un milieu homogène et les particularités qu'elle présente au voisinage d'une interface. D'un autre côté, l'élaboration ou la découverte de nouvelles structures de polymères tensioactifs avec des propriétés originales sont toujours d'un grand intérêt pour les chercheurs.

Ainsi, il existe une multitude d'investigations en raison des différentes natures de macromolécules existantes dont voici les plus étudiées :

- Les macromolécules d'un intérêt biologique telles que les protéines, les polypeptides de synthèse ou bien les acides nucléiques
- Les polyélectrolytes faibles ou forts, les polyampholytes, les polysavons
- Les homopolymères linéaires ou d'architectures plus complexes (peignes, étoiles, ramifiés)
- Les copolymères à blocs ou greffés, alternés, statistiques, bi- ou multiséquencés

Les études portent également sur trois grands types d'interfaces : solide/liquide, liquide/gaz, liquide/liquide.

De ce fait, les applications de ces recherches concernent des domaines tout aussi divers: l'électrochimie, les chromatographies, la catalyse hétérogène, la perméabilité des membranes, la physico-chimie des colloïdes et des biomatériaux, l'adhésion, les émulsions, la lubrification, etc.

Dans le présent chapitre, nous parlerons essentiellement, des polymères aux interfaces liquide/liquide. A titre de comparaison nous évoquerons aussi le cas des interfaces

solide/liquide sur lesquelles les recherches d'un point de vue théorique et expérimental, sont beaucoup plus abondantes.

Dans un premier temps, un aperçu historique sur l'arrivée des polymères tensioactifs sera donné, il permettra de connaître les principaux événements qui ont marqué les recherches sur les polymères aux interfaces liquide/liquide et qui ont mené progressivement vers l'étude des polysaccharides tensioactifs. Ensuite, seront introduites les grandes familles de macromolécules, majoritairement étudiées pour leurs propriétés tensioactives et émulsifiantes. Enfin, les principaux résultats concernant l'adsorption aux interfaces solide/liquide ou liquide/liquide seront évoqués. Ils permettront ainsi de souligner l'importance de la connaissance des phénomènes d'adsorption des polymères aux interfaces liquide/liquide en vue de mieux comprendre la préparation et la stabilisation d'émulsions.

2. Historique: Polymères tensioactifs et émulsifiants

2.1. Des tensioactifs moléculaires aux polymères tensioactifs

Les agents de surface les plus couramment cités et étudiés sont les tensioactifs moléculaires. Les premiers agents de surface sont apparus au XIXe siècle et n'étaient utilisés que dans le but de remplacer les savons trop souvent inefficaces en eaux dures et qui ne permettaient pas de dégraisser dans de bonnes conditions les fibres textiles (laine, soie, coton, etc.). Leurs applications se sont ensuite de plus en plus diversifiées, ne serait-ce que dans l'industrie textile : teinture, fixage, apprêtage... Les tensioactifs moléculaires sont le plus souvent constitués d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'un groupement hydrophile (généralement chargé). Ce genre de molécules aux propriétés tensioactives a intéressé les chercheurs depuis le début du XXe siècle. Les quarante années qui ont suivi la seconde guerre mondiale, ont vu l'émergence des polymères synthétiques. Le développement du craquage des chaînes aliphatiques dans les années 50, a permis de fabriquer de l'éthylène en grande quantité utilisé comme matière première de divers polymères, ce qui a déclenché l'apparition massive des polymères, notamment sur le marché des tensioactifs nonioniques. En effet, la découverte ou l'obtention de nouvelles structures a permis d'utiliser certains polymères comme tensioactifs. Ces derniers sont, tout comme les tensioactifs moléculaires, amphiphiles car ils sont constitués de séquences ou de blocs de deux sortes, hydrophile et hydrophobe. Les propriétés de ces macromolécules ont intéressé les chercheurs sur deux points. D'une part, elles ont la possibilité de s'associer entre elles en solution pour former des objets d'architecture plus ou moins complexe, on parle alors de comportement « associatif », et d'autre part, elles peuvent s'adsorber et s'organiser aux interfaces. Par conséquent, elles peuvent modifier les propriétés de surface et améliorer la compatibilité de deux phases immiscibles.

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à la famille des polymères tensioactifs qui constituent à elle seule une famille d'une grande diversité. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur l'arrivée de tensioactifs issus de polymères naturels.

2.2. Les polysavons

Les polysavons sont obtenus par polymérisation d'un monomère tensioactif. Ces polymères sont également appelés polymères « micellaires ». Ce type de polymère a été pour la première fois désigné par Strauss [2,3] dans les années 50. Il a étudié leurs propriétés viscosimétriques [4] et mis en évidence la formation de micelles conférant aux polymères une structure compacte. En outre, ces polymères peuvent solubiliser des huiles hydrocarbonées en milieu aqueux [2]. Les polysavons sont préparés par quaternisation du groupe pyridine avec du bromododécane sur des polymères de type polyvinylpyridine. Jorgensen et Strauss [5] se sont particulièrement intéressés aux propriétés tensioactives par des mesures de tension superficielle (interface eau/air) et interfaciale (interface liquide/liquide). Le polymère seul en solution aqueuse est peu tensioactif mais, en présence de sel (bromure de potassium), l'abaissement de la tension est plus prononcé. La présence de KBr joue deux rôles, celui d'abaisser la charge électrique des polymères et celui de diminuer le pouvoir solvatant du solvant. Ce sont les raisons pour lesquelles l'adsorption du polysavon à l'interface eau/huile (ou eau/air) est favorisée.

2.3. Les polymères synthétiques

Dans la même période, une nouvelle famille de polymères non ioniques, les copolymères à blocs, a commencé à être étudiée [6,7]. Dès lors, des recherches ont démarré sur leur comportement en solution (formation de micelles) [8], leurs propriétés tensioactives [9] et émulsifiantes [10]. Les pluronics® sont des copolymères di ou tri-bloc, avec un bloc hydrophile, le poly(oxyde d'éthylène) et un bloc hydrophobe, le poly(oxyde propylène). Szymanovsky et coll. [11,12] ont étudié leurs propriétés émulsifiantes, et plus particulièrement l'influence de la longueur des blocs sur le point d'inversion d'émulsion (PIE) et sur la température d'inversion de phase (TIP). La masse molaire du bloc hydrophobe ainsi que la proportion du bloc hydrophile jouent effectivement un rôle sur le PIE.

A partir de ces travaux précurseurs en terme de tensioactivité des polymères, d'autres recherches vont suivre : on peut ainsi noter les études très complètes sur le poly(alcool vinylique) (PVA) dans les années 70. Les auteurs, Lankveld et Lyklema, ont étudié dans un premier temps, les propriétés tensioactives aux interfaces eau/paraffine en fonction de la concentration, du temps et du degré d'hydrolyse des fonctions acétate du poly(acétate de

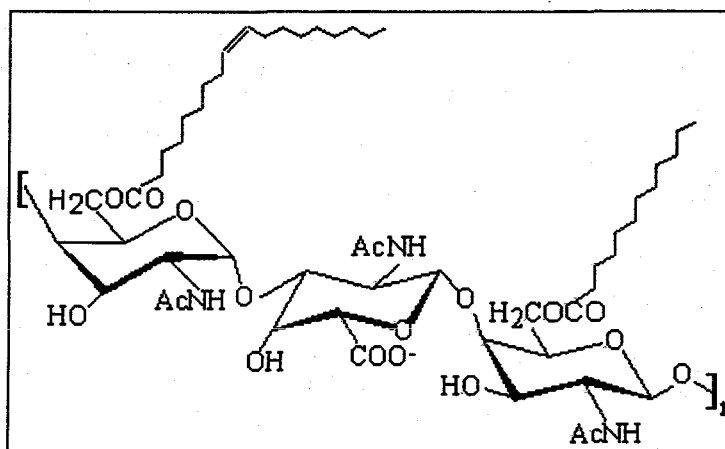


Figure I. 1 : Structure de l'émulsane produit par les bactéries *Acinetobacter*

vinyle) précurseur [13]. Ils font une remarque importante sur l'application de la théorie de Gibbs qui suppose que l'adsorption à l'interface est un processus réversible, ce qui n'est pas le cas pour une chaîne de polymère. L'adsorption d'une molécule de polymère est en fait équivalente à l'adsorption d'un ensemble de segments hydrophobes. Les principales conclusions de ces travaux sont :

- Le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion des molécules aux faibles concentrations, et par le réarrangement conformationnel aux fortes concentrations car l'adsorption aux interfaces est, dans ce cas, rapide.
- Il y a une différence de comportements selon le degré d'hydrophobie ; l'adsorption est d'autant plus rapide que le taux d'acétylation est fort.

A la suite de ces travaux, ils étudient l'adsorption et l'étalement en monocouche de PVA [14], toujours à l'interface eau/paraffine, puis la préparation d'émulsions de paraffine dans l'eau [15]. Le PVA se révèle être un meilleur émulsifiant lorsque le degré d'acétylation est fort.

2.4. Un bioémulsifiant : l'émulsane

Vers la fin des années 70, un émulsifiant particulier, rentrant dans la famille des bioémulsifiants, commence à être étudié. Il s'agit de l'émulsane, un polysaccharide bactérien qui présente des propriétés tensioactives et émulsifiantes. Il est connu que la croissance des bactéries sur les hydrocarbures d'alcanes insolubles est facilitée par le contact direct des cellules avec les gouttelettes d'hydrocarbure et (ou) la production d'agents émulsifiants ou d'agents solubilisants. Certaines bactéries telles que les *Acinetobacter* libèrent donc un bioémulsifiant, qui permet aux cellules, entre autres, de se désorber des gouttelettes d'hydrocarbure et de coloniser un nouveau substrat [16,17]. L'émulsane est donc un hétéropolysaccharide anionique extracellulaire produit par voie bactériologique. Ces propriétés tensioactives résultent de la présence de groupements acides gras fixés le long de la chaîne polysaccharidique hydrophile (figure I.1). Rosenberg et coll. réussissent à l'isoler et à le purifier puis ils étudient ses propriétés d'émulsification [18]. Ce bioémulsifiant continue toujours d'intéresser les chercheurs, il existe encore aujourd'hui des travaux traitant de ses propriétés émulsifiantes. On peut citer par exemple l'étude de Zhang et coll. [19] qui ont examiné la cinétique d'abaissement de la tension interfaciale, l'influence du pH sur les propriétés tensioactives et émulsifiantes. Les valeurs de tension superficielle atteignent au

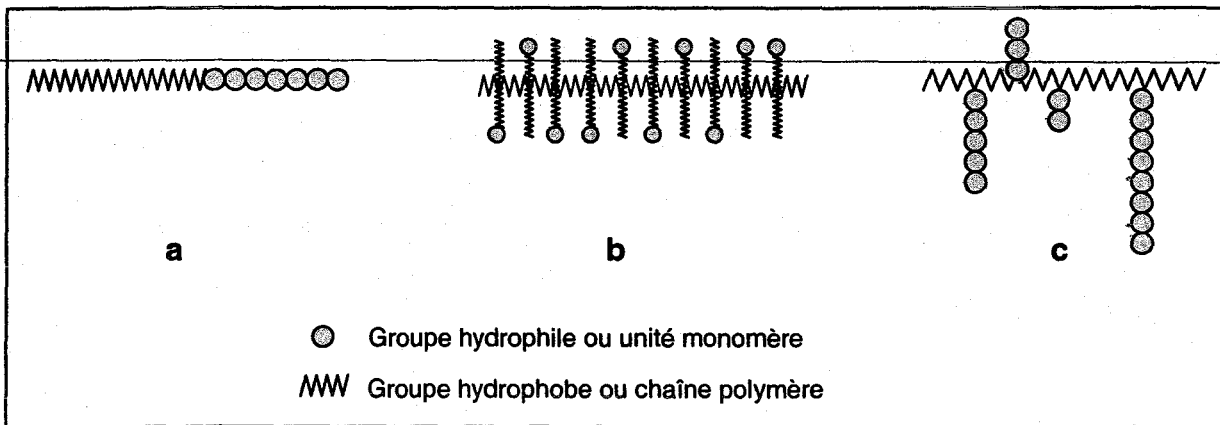
minimum 46,4 mN/m. La variation du pH dans la solution ne change pas les valeurs de tension interfaciale ou superficielle, tandis que les propriétés émulsifiantes sont modifiées avec le changement du pH car l'émulsane est un polymère polyanionique comportant des groupements carboxylates le long de la chaîne. Le taux de substitution en acide gras qu'il est possible de contrôler d'après les travaux de Gorkovenko [20], joue probablement un rôle sur les propriétés émulsifiantes. Cependant, la complexité de la composition de cette macromolécule ne permet pas d'établir une relation entre la structure et les propriétés tensioactives [21]. De plus son isolement n'est pas aisé car les échantillons peuvent aussi contenir des protéines.

L'émulsane n'est pas un cas isolé, il existe, en effet, des macromolécules amphiphiles que la nature produit en quantité non négligeable [22]. En effet, les glycolipides peuvent être considérés comme une molécule constituée d'une partie lipophile et d'une autre hydrophile, ou bien les lipopolysaccharides comme des polymères greffés comme nous venons de le voir avec l'émulsane. Ce dernier a été en quelque sorte le premier polymère d'origine naturelle à être utilisé comme émulsifiant.

Les tensioactifs d'origine naturelle ont donc un intérêt considérable, particulièrement parce qu'ils sont souvent biodégradables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être coupés par hydrolyse en présence d'enzymes ou de microorganismes, en très petits fragments pouvant être facilement éliminés de l'environnement. Cependant, les polymères synthétiques sont toujours largement utilisés dans les applications courantes et posent de nombreux problèmes d'environnement, et notamment celui de leur élimination, de toxicité, de biocompatibilité etc. La synthèse de polysaccharides modifiés chimiquement apparaît alors comme une voie particulièrement intéressante afin d'obtenir de nouvelles molécules aptes à remplacer les produits entièrement synthétiques.

2.5. L'arrivée des polysaccharides modifiés

Les travaux précurseurs datent des années 80 où Landoll [23] a préparé une série de polysaccharides hydrophobiquement modifiés à partir de l'hydroxyléthylcellulose (HEC). L'originalité de ce travail réside dans l'obtention de polymères tensioactifs issus de polysaccharides qui sont, de plus, nonioniques. La réaction se fait à l'aide d'époxyalcane qui réagissent sur les groupements hydroxyle des motifs glucose en milieu alcalin. Selon la



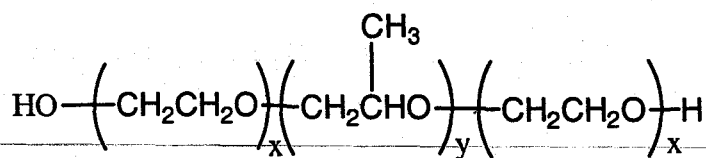
**Figure I. 2 : Exemples de polymères tensioactifs : a) copolymère à bloc, b) polysavon
c) copolymère greffé**

longueur de chaîne terminale de l'époxyalcane et selon la durée de réaction, il est alors possible de faire varier respectivement la longueur des chaînes alkyle ainsi fixées et le taux de modification. Outre l'intérêt que constituent ces recherches en terme de synthèse pour d'obtention de nouveaux polymères, il faut noter que l'auteur a complété ces travaux par des études physico-chimiques. Les propriétés en solution telles que la solubilité et la viscosité intrinsèque sont ainsi évaluées ce qui amène l'auteur à mettre en évidence la présence d'agrégats due à l'association des groupements hydrophobes. Certains polysaccharides deviennent même insolubles aux taux de modification les plus élevés. Les propriétés tensioactives sont aussi mises en évidence ce qui permet d'utiliser ces polymères comme stabilisants pour la polymérisation en suspension [24].

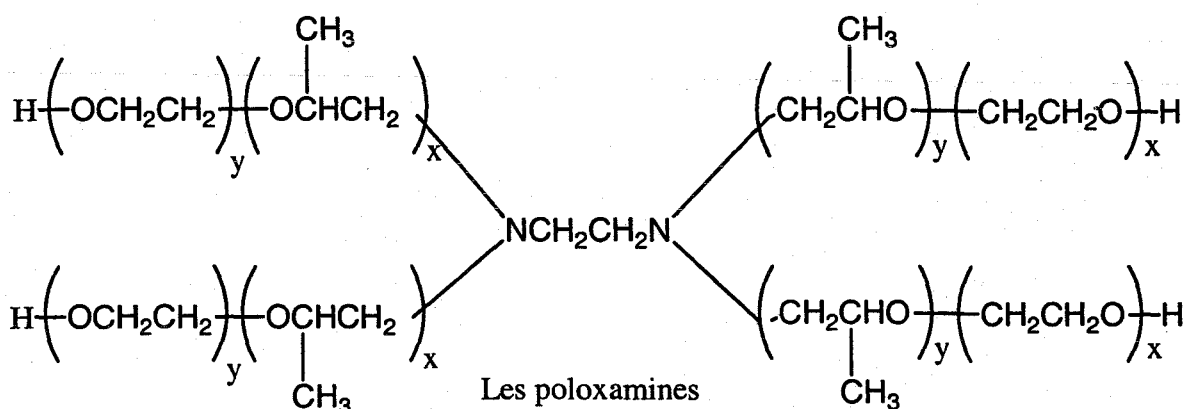
A partir des travaux précurseurs de Landoll, les polymères tensioactifs ont été largement étudiés. Certains polysaccharides modifiés présentant un caractère amphiphile peuvent alors être substitués aux tensioactifs moléculaires souvent toxiques vis à vis de l'environnement et employés couramment dans de nombreuses formulations. Mais l'utilisation de tels produits à base de polysaccharides ne se limite pas à résoudre uniquement les problèmes de pollution, leurs applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques sont de plus en plus envisagées sous réserve d'une bonne biocompatibilité. Les polysaccharides modifiés hydrophobiquement ont ainsi suscité un intérêt certain pour la fabrication de biomatériaux biodégradables ou biorésorbables, destinés soit à la réparation de lésions (organes ou tissus endommagés) et à l'ingénierie tissulaire, ou à la vectorisation de principes actifs, ou encore pour modifier et rendre compatible une surface hydrophobe.

3. Les grandes familles de macromolécules amphiphiles

Les protéines sont particulièrement étudiées pour leurs propriétés tensioactives et émulsifiantes, cependant, dans ce paragraphe, nous évoquerons uniquement le cas des polymères tensioactifs. Les différentes architectures possibles font la richesse des macromolécules amphiphiles et de leurs applications. Quelques exemples, donnés dans la figure I.2 représentent les polymères amphiphiles les plus classiques : les copolymères à blocs, les polysavons, les polymères greffés. Il est aussi possible de faire varier et de combiner divers caractères (ionique, non ionique, hydrophile et hydrophobe). La famille de



Les poloxamères



Les poloxamines

Figure I. 3 : Les copolymères à blocs à base de POP-POE : structure générale des poloxamères et poloxamines

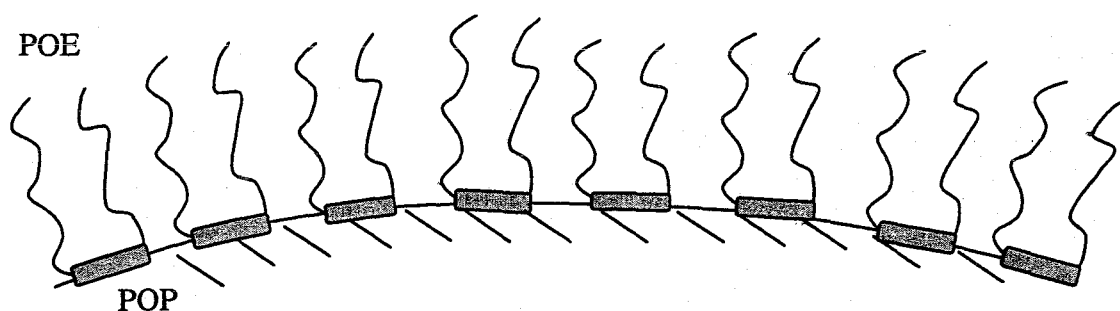


Figure I. 4 : Représentation schématique des chaînes adsorbées sur des surfaces hydrophobes des copolymères triblocs à base de POP-POE

polymères la plus étudiée en termes de propriétés tensioactives et émulsifiantes, est la famille des copolymères à blocs.

3.1. Les copolymères à blocs

L'attractivité des copolymères à blocs est importante car il est possible de faire varier la longueur des blocs hydrophobes ou des blocs hydrophiles afin d'optimiser les propriétés tensioactives [25]. Les différentes sortes de blocs sont généralement incompatibles entre elles, ce qui a pour conséquence l'assemblage des polymères en solution. Les copolymères amphiphiles dibloc peuvent ainsi s'associer de telle manière à constituer des microstructures qui ressemblent à des micelles formées par de petits tensioactifs [26], toutefois, selon la concentration les assemblages peuvent devenir plus complexes.

Parmi les copolymères à blocs utilisés pour leurs propriétés tensioactives, ceux constitués de blocs de poly(oxypropylène) (POP) et de POE, commercialisés sous les noms de Poloxamère (ou Pluronic®) et Poloxamine (ou Tetronic), sont les plus largement étudiés. Les poloxamères sont des copolymères triblocs constitués d'un bloc central de POP aux extrémités duquel sont fixés deux blocs de POE. Quant aux poloxamines, elles sont constituées d'une fonction centrale éthylène diamine, sur laquelle sont fixés 4 blocs (POP-POE) (Figure I.3).

Le POE est un polymère hydrophile qui ne possède que très peu d'affinité pour les surfaces hydrophobes. Le POE ne s'adsorbe donc que très faiblement, et plutôt dans le cas de très longues chaînes ($\overline{M}_w = 100\ 000$ g/mol) [27]. Pour la modification des propriétés de surface, on fait donc généralement appel à des copolymères amphiphiles à blocs. Les segments hydrophobes peu solubles en solution s'adsorbent sur la surface par le biais d'interactions hydrophobes, tandis que les segments hydrophiles constituent la couche superficielle.

Les copolymères à base de POE-POP s'adsorbent à une interface par le biais de la chaîne hydrophobe de POP, tandis que les chaînes de POE hydrophiles s'étendent en solution adoptant une conformation déployée, souvent assimilée à une brosse (Figure I.4) [28,29]. En général, la quantité de polymère adsorbé ainsi que l'épaisseur de la couche générée, augmentent avec la masse molaire du copolymère. Plus particulièrement, plusieurs études ont montré que la quantité de polymère adsorbé dépend principalement de la taille du bloc central

de POP, tandis que la longueur des blocs de POE contribue essentiellement à définir l'épaisseur de la couche interfaciale de polymère [28,30,31].

La densité de la couche adsorbée augmente donc avec le rapport POP/POE (w/w) au sein du copolymère, mais ne conduit pas forcément à une surface totalement hydrophile. Par conséquent, le choix de l'agent de surface nécessite un compromis entre le taux de recouvrement et l'hydrophilie souhaités.

3.1.1. Les copolymères POE-PPO-POE

Notons que les poloxamères possèdent une très large polymolécularité, voire même dans certains cas, une distribution bimodale indiquant le mélange de deux fractions de masses molaires différentes. Il y a donc compétition entre ces deux fractions lors de l'adsorption [28]. De plus, lorsque la concentration en polymère est supérieure à la Concentration Micellaire Critique (CMC), des micelles peuvent se former en solution [32]. L'interprétation des phénomènes d'adsorption est donc complexe.

Lorsque la tension superficielle est tracée en fonction de la concentration en poloxamère (isotherme de Gibbs), on distingue trois parties [33]: aux faibles concentrations, la tension diminue avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une certaine concentration où se produit une première rupture de pente. La tension continue ensuite à décroître jusqu'à une deuxième concentration caractéristique (deuxième rupture de pente) après laquelle la tension reste constante. Le premier changement de pente est lié à un réarrangement conformationnel des molécules à l'interface. A l'interface eau/air, les copolymères PEO-POP-POE ont une conformation en forme de « U » (figure I.4) ; les groupements PEO sont dans la phase aqueuse et les groupements POP adsorbés à l'interface [34,35]. Lorsque la concentration augmente, il y a repliement des chaînes POE à l'interface afin de permettre l'adsorption d'autres molécules. L'autre rupture de pente serait plutôt caractéristique d'une CMC [36]. Cette concentration correspond effectivement à la concentration à partir de laquelle il est possible de solubiliser des composés organiques, preuve qu'il se forme des micelles [37,38]. La polymolécularité [39] donne une moyenne de la valeur de la CMC. De plus, la présence d'impuretés [40] peut fausser les isothermes de Gibbs.

Les propriétés d'adsorption aux interfaces ont donc été déjà beaucoup étudiées. On peut toutefois évoquer les travaux de Barnes et coll. [41] dont l'originalité est d'avoir étudié

la conformation des copolymères POE/POP aux interfaces liquide/liquide notamment en déterminant l'épaisseur de couche par potentiel zéta. Deux cas de figures ont été examinés : les longueurs des blocs de POE sont supérieures ou inférieures à celui du POP. Ils ont ensuite comparé ces résultats à ceux obtenus avec d'autres substrats (silice, latex). Les valeurs d'épaisseur de couche à l'interface liquide/liquide augmentent avec la concentration jusqu'à atteindre un plateau ; ces valeurs au plateau diffèrent d'un polymère à un autre de 2 à 20 nm (avec des polymères de masses molaires comprises entre 4200 et 12 000 g/mol). La présence de ce plateau exclut donc l'hypothèse d'une adsorption en multicouche. Dans le cas où le bloc POE est de longueur supérieure à celui du POP, l'épaisseur de couche en polymère aux interfaces eau/PDMS ne correspond qu'à 35% de la longueur totale du bloc POE alors que dans l'autre cas, il atteint 70% (les chaînes de POE sont donc plus étendues). De plus les épaisseurs de couche varient selon l'interface (l'épaisseur diminue avec les substrats solides). Les auteurs en concluent que ces différences sont liées aux mécanismes d'adsorption et aux conformations du bloc POP qui varient d'une interface à une autre. Les travaux de Phipps et coll. [35] montrent également par des mesures en réflectivité des neutrons que ces copolymères ont la même conformation à une interface eau/hexane qu'à une interface eau/air.

L'utilisation de ces copolymères est très répandue dans l'industrie en tant que détergents, stabilisants pour les dispersions, émulsifiants [42]. Ils entrent également dans la formulation de produits cosmétiques [43] et des encres [44].

3.1.2. Les copolymères POE-POB-POE

Les copolymères tribloc POE-POB-POE ont un comportement similaire aux poloxamères précédemment décrits et sont employés industriellement dans les mêmes domaines. Ils ont cependant l'avantage d'avoir une plus faible polymolécularité [45]. Dans les deux cas, la préparation de ces copolymères se fait par voie anionique mais avec le POE-POP-POE, il y a des réactions secondaires (réactions de transfert) qui ne se produisent pas lors de la synthèse du POE-POB-POE.

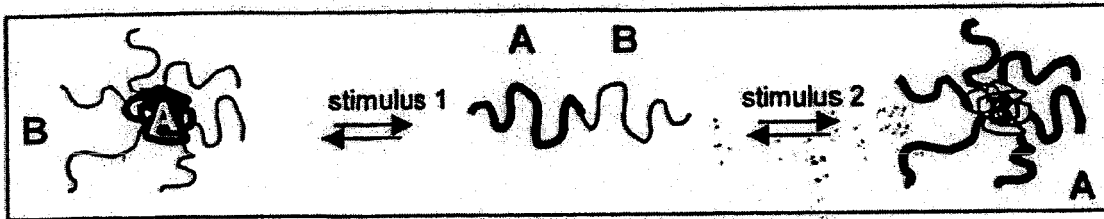


Figure I. 5 : Comportement en solution de copolymères A-B de type « schizophrène » ou « doublement stimuable » [52]

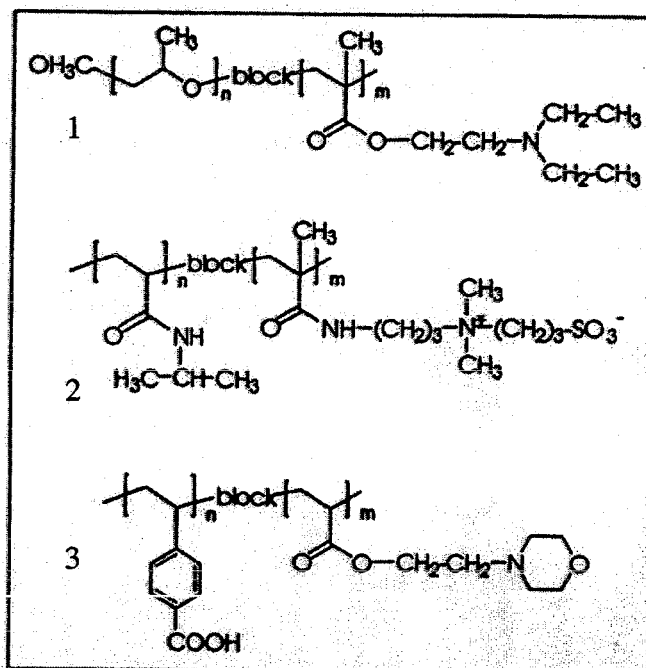


Figure I. 6 : Exemples de copolymères à bloc A-B de type « schizophrène » [52].

Le caractère hydrophile du premier bloc du copolymère 1 est contrôlé par la température (LCST), celui du deuxième bloc par la LCST et le pH (protonation, déprotonation). Le caractère hydrophile des deux blocs du copolymère n°2 est contrôlé par la LCST. Le caractère hydrophile du premier bloc du polymère n°3 est contrôlé par le pH tandis que le deuxième bloc par la LCST et la force ionique.

3.1.3. Autres copolymères à blocs

Il existe beaucoup d'autres familles de copolymères dont les propriétés tensioactives et émulsifiantes ont été largement étudiées comme les copolymères à base de POE tel que les POE-PS (Poly(oxyde d'éthylène)-polystyrène) [46-49], ou bien à base de polystyrène et de polysaccharide tels que le PS-dextrane [50].

Depuis ces dernières années, des polymères tensioactifs dits «stimulables» ont été développés, il s'agit de polymères qui deviennent, de façon réversible, des tensioactifs après leur avoir appliqué un stimulus externe (pH, changement de température par exemple). On trouve ainsi le poly(styrène sulfonate de sodium)-bloc-poly(N-acryloyl pyrrolidine) qui est thermosimulable [51]. Les deux blocs, au dessous de la LCST (Lower Critical Solution Temperature) sont totalement hydrosolubles. Au dessus de la LCST (48°C), le bloc hydrophile poly(N-acryloylpyrrolidine) devient hydrophobe, rendant le copolymère amphiphile. Les propriétés émulsifiantes d'un tel polymère sont alors elles aussi originales car modulables par un simple changement de température. Une autre classe de copolymères est aussi étudiée : les copolymères tensioactifs «schizophrènes» [52-55]. Ce sont des copolymères dibloc AB dont le caractère hydrophobe et hydrophile des deux blocs change de façon réversible avec l'application d'un stimulus (force ionique, pH, température) [56-59]. On a donc dans certaines conditions, deux blocs hydrophiles dont l'un (A ou B), sous l'action d'un stimulus, peut devenir hydrophobe (figure I.5). Quelques exemples de ces copolymères sont donnés dans la figure I.6. Ces nouveaux copolymères sont encore des curiosités mais il est évident qu'ils pourront être utilisés dans de nouvelles formulations.

3.2. Les polysavons

Les polysavons se classent dans la famille des polymères hydrosolubles et amphiphiles. La dénomination de « polysavons » est entrée dans l'usage mais elle est trompeuse car la majorité de ces polymères sont cationiques.

Leur comportement en solution aqueuse est particulier car ils sont capables de former des associations intramoléculaires hydrophobes ce qui équivaut à la formation de micelles. Leur structure consiste en une succession de tensioactifs moléculaires liés entre eux par un squelette polymère. Selon l'arrangement des fragments tensioactifs, plusieurs types de polysavons sont possibles. La figure I.7 montre quelques possibilités d'architectures. La

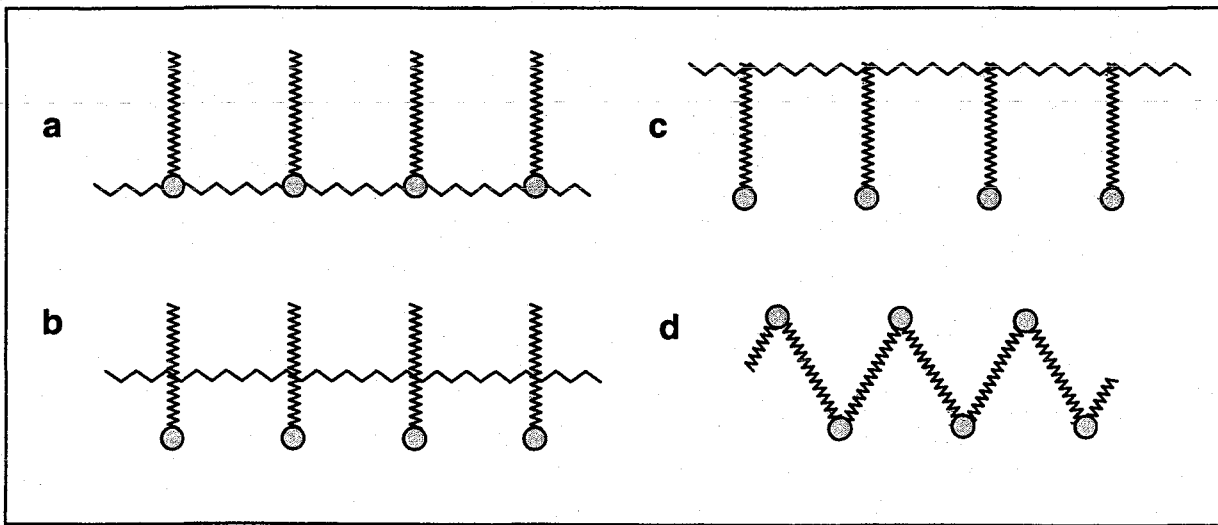


Figure I. 7 : Représentation schématique de différents polysavons de type : a) « head »
 b) «mid-tail» c) «tail» d) «main chain»

similarité structurale entre les fragments de polymère et les petits tensioactifs entraîne également une similarité de propriétés :

- o La viscosité des solutions aqueuses des polysavons reste faible même à des concentrations élevées (contrairement à beaucoup de polymères amphiphiles). Par conséquent, ces résultats démontrent qu'aucun réseau de polymère n'est formé, mais suggère plutôt un type d'agrégation avec principalement des interactions hydrophobes intramoléculaires.
- o Ces polymères sont capables de solubiliser des molécules hydrophobes grâce à l'agrégation des parties hydrophobes. Les polysavons peuvent dissoudre des huiles hydrocarbonées dans l'eau ou bien être employés comme agents émulsifiants.

En fait, les polysavons sont caractérisés par leur association intramoléculaire, mais la concentration critique de micellisation n'est pas détectable [60].

Les propriétés tensioactives

Le comportement en solution des polysavons varie selon la structure du polymère, la balance hydrophile/hydrophobe, la structure chimique du squelette, le taux en fragments tensioactifs, etc. Ces mêmes paramètres vont également avoir une influence sur l'activité tensioactive des polysavons [61]. De façon surprenante, les propriétés tensioactives de ces polymères ont été très peu étudiées et dans ces quelques études, trois cas peuvent être distingués :

- o Les polysavons abaissent faiblement la tension de surface [5,61-67].
- o Les polysavons abaissent la tension de surface lorsque la concentration augmente mais il n'y a pas de concentration critique micellaire (CMC), responsable d'une rupture de pente [5,61,68-75].
- o Les polysavons abaissent la tension de surface lorsque la concentration augmente avec une cassure de la courbe caractéristique d'une CMC [73,76-81].

La présence de CMC est toutefois souvent mise en cause, car la tension de surface peut continuer à décroître même à des concentrations supérieures à la concentration à laquelle il se forme des agrégats. De plus elle est indépendante de la longueur des chaînes hydrophobes. Les CMC observées sont peut-être des artéfacts dus à des contaminants, produits secondaires de la synthèse ou bien d'une décomposition partielle du polymère.

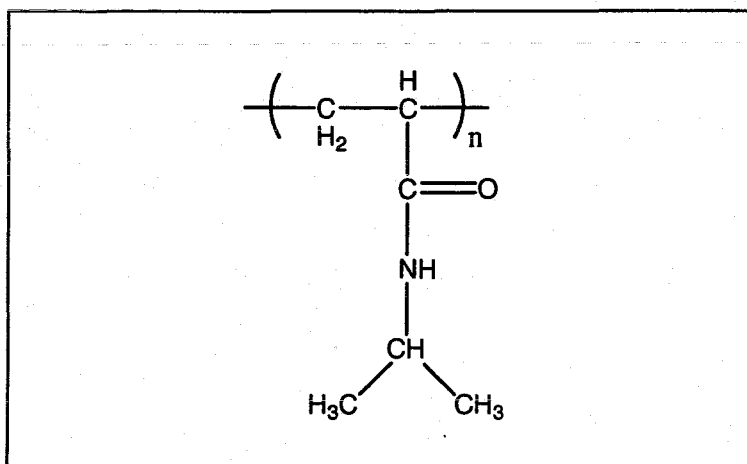


Figure I. 8 : Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)

Les caractéristiques structurales du polymère influencent l'activité de surface mais ce n'est pas toujours en accord avec les principes établis pour des tensioactifs moléculaires. Il a été montré que les propriétés tensioactives étaient améliorées lorsque l'on augmentait la proximité entre le squelette polymère et le groupement ionique [68,72]. De même, les polysavons de type « head » se montrent plus tensioactifs que les polysavons de type « tail » (voir figure I.7 pour la représentation des types de polysavons). En effet, la conformation en solution d'un polymère de type « tail » atténue la capacité des groupements hydrophobes à aller à l'interface, les têtes polaires ont tendance à former une sorte de bouclier efficace autour des agrégats hydrophobes. L'architecture du polymère joue ainsi un rôle sur la conformation de la chaîne en solution et donc sur les propriétés tensioactives selon la disponibilité des groupements hydrophobes.

Propriétés émulsifiantes

Les polysavons ne sont que peu employés comme émulsifiants car les propriétés tensioactives ne sont pas aussi efficaces que dans le cas des tensioactifs moléculaires. Cependant, on les retrouve tout de même en tant que stabilisants en polymérisation en émulsion notamment du styrène [82-84] et pour la stabilisation de nanoparticules ou de latex [62,85]. Quelques émulsions d'huiles hydrocarbonées dans l'eau ont été aussi effectuées à l'aide de polysavons oligomériques [64] et ont donné de meilleurs résultats par rapport aux monomères tensioactifs.

3.3. Les poly(acrylamide-N-substitué) et leurs copolymères

3.3.1. Le poly(N-isopropylacrylamide)

Comme le montre Schild [86] dans la revue qu'il a consacrée au poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAM (Figure I.8) en 1992, ce polymère a été cité dans la littérature depuis les premiers brevets en 1956, avec une fréquence croissante.

Cette popularité grandissante a pour origine la sensibilité à la température de cet homopolymère neutre en solution aqueuse. En effet, comme plusieurs polymères hydrosolubles tels le poly(oxyde d'éthylène) (POE), le PNIPAM est un membre de la famille des polymères thermosensibles. Quand une solution de PNIPAM est chauffée au-delà d'une température critique appelée point de trouble, les pelotes de polymère se contractent et il y a

séparation de phase. Ce comportement peut être mis à profit dans un grand nombre d'applications, en particulier dans le domaine de la biologie, le point de trouble du PNIPAM se situant à une température d'environ 32 °C, proche de celle du corps. La transition de phase du PNIPAM se produit également de manière abrupte ce qui en fait un excellent candidat pour étudier la transition structurale pelote-globule.

L'intérêt actuel pour le PNIPAM concerne plus particulièrement les gels chimiques qui présentent une importante variation de leur volume au passage de la température de transition. Cette propriété permet d'envisager comme application une libération contrôlée de principes actifs.

Le PNIPAM est un polymère particulièrement tensioactif qui s'adsorbe spontanément et fortement à l'interface eau-air. Il réduit ainsi la tension superficielle de l'eau de 30 mN/m sur une grande gamme de concentrations.

L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption des chaînes de PNIPAM à l'interface eau-air n'est pas important. Selon que la température est inférieure ou supérieure à la LCST du PNIPAM, les chaînes de PNIPAM sont capables de diffuser vers l'interface, de se déplier et de s'adsorber. Cependant, la température a un effet considérable sur les structures à l'interface eau-air. La technique de réflectivité des neutrons [87] a permis d'accéder à la structure et à la composition d'une interface. En conditions de bon solvant ($T = 20$ °C), la couche adsorbée est typique d'un homopolymère neutre : elle se caractérise par une densité d'adsorption comprise entre 1 et 2 mg/m². Lorsque la température se rapproche de la LCST, l'adsorption augmente brutalement pour atteindre 5,6 mg/m². 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. Si l'on dépasse ensuite la LCST pour se placer dans des conditions de mauvais solvant ($T=40$ °C), alors, une couche exceptionnellement dense et épaisse est observée à l'interface eau-air. Cette couche bien définie est le résultat d'un effondrement de la couche et d'une précipitation à la surface.

3.3.2. Les copolymères statistiques

Les copolymères statistiques constituent également une grande famille de polymères tensioactifs très étudiée.

Les types de polyacrylamides hydrophobiquement modifiés sont nombreux mais ce sont le plus souvent leurs propriétés associatives et rhéologiques qui sont étudiées [88-90] ou

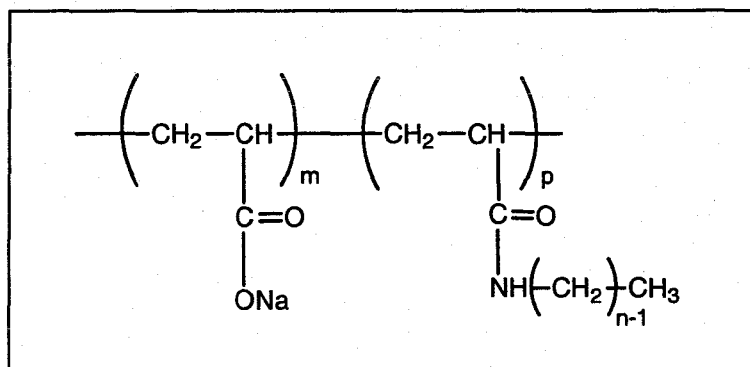


Figure I. 9 : Poly(acrylate de sodium) hydrophobiquement modifié [97]

leur adsorption sur surface solide [91,92]. Kopperud a toutefois étudié les propriétés tensioactives et d'élasticité superficielle de deux polyacrylamides modifiés, obtenus par la copolymérisation entre le monomère acrylamide et le N-4-(butylphenyl)acrylamide ou le N,N-dihexylacrylamide [93]. On peut également citer le poly(N-alkylacrylamide-co-vinylpyridinium) préparé par polymérisation radicalaire, dont les propriétés tensioactives sont modulables selon la balance hydrophile/hydrophobe du polymère [94].

3.4. Les polymères modifiés

3.4.1. Les dérivés du poly(acrylate de sodium)

Les polymères hydrosolubles qui portent des groupements fonctionnels tels que des groupements carboxyliques sont de bons candidats pour obtenir des polymères amphiphiles. Ainsi, le poly(acrylate de sodium) hydrophobiquement modifié est une classe de polymères amphiphiles très connue et étudiée. Plusieurs modifications sur ce genre de polymères sont possibles.

Lochhead et Rulison ont démontré les bonnes propriétés tensioactives [95] et émulsifiantes [96] des polyacrylates modifiés hydrophobiquement par des chaînes alkyle. La stabilisation d'émulsions cyclohexane/eau a été étudiée selon les conditions de pH et la concentration en polymère. Les émulsions sont en effet stables, excepté dans le cas où le pH est supérieur à 6,5 et simultanément lorsque la concentration est inférieure à la concentration critique de recouvrement du polymère neutralisé. Dans les travaux de Perrin et coll. [97] le poly(acide acrylique) est également modifié avec des groupements hydrophobes alkyle suite à la réaction d'alkylamines, avec un nombre variable de carbones, sur les groupements carboxylates (figure I.9). Ils ont étudié tout d'abord les propriétés associatives par des études rhéologiques [97]. Une concentration d'agrégation critique, CAC, est définie lorsque l'augmentation de la viscosité devient plus importante que celle du polymère précurseur. Il s'agit alors de la concentration au-delà de laquelle se forment préférentiellement des interactions hydrophobes intramoléculaires. En tensiométrie, la tension superficielle diminue avec l'augmentation de la concentration jusqu'à ce que la concentration atteigne la valeur de cette même CAC. Au dessus de la CAC, la tension superficielle reste constante. Cette observation permet de conclure que ces polymères se comportent de façon particulière, c'est-

à-dire comme des tensioactifs moléculaires qui au-delà de leur concentration micellaire critique, n'abaissent plus la tension superficielle. Les propriétés émulsifiantes [97] en terme de stabilité, sont améliorées avec l'augmentation du caractère hydrophobe du polymère amphiphile (taux de modification et longueur de chaîne alkyle), dans la limite de leur solubilité dans l'eau. Les auteurs soulignent aussi l'importance de la viscosité de la phase continue pour la stabilisation de l'émulsion. Le comportement associatif de ces polymères qui, à des fortes concentrations, provoquent l'augmentation importante de la viscosité, permet de ralentir les phénomènes de vieillissement et plus particulièrement le crémage. L'émulsification par cisaillement entre deux plaques est une méthode qui leur a permis d'obtenir des macroémulsions dodécane/eau (de l'ordre du micromètre) dont les gouttelettes sont ordonnées en couches hexagonales compactes et de taille monodisperse, toujours en utilisant le polyacrylate modifié hydrophobiquement [98]. Ce polymère présente en effet l'avantage de stabiliser l'émulsion de manière électrostatique et stérique. De plus en l'utilisant à une concentration très supérieure à la CAC, il forme un film stable et résistant entre les gouttelettes, du fait d'un réarrangement particulier, probablement un gel physique.

La modification des poly(acrylate de sodium) est courante depuis longtemps. De même, depuis les travaux précurseurs de Landoll [23,99] la modification des polysaccharides a pris, elle aussi, un essor considérable.

3.4.2. A partir de polysaccharides

Quelques rappels sur les polysaccharides

La plupart des carbohydrates naturels sont des polysaccharides de masse molaire élevée. Les polysaccharides, macromolécules encore appelées glycanes, sont constitués par l'enchaînement d'oses (monosaccharides tels que le glucose, le mannose, le fructose...). Ils présentent une grande diversité dans leur structure, aussi bien en termes d'unités oses que de nature de leur enchaînements, longueur des chaînes, taux de ramifications [100]...

Les polysaccharides naturels sont soit associés à la paroi des cellules, soit excrétés par ces dernières. Dans ce dernier cas, les polysaccharides, en général produits par des microorganismes, sont nommés endo- ou exopolysaccharides. D'une large diversité, les exopolysaccharides sont utilisés comme rhéo-épaississants, tensioactifs, stabilisants, additifs alimentaires ...

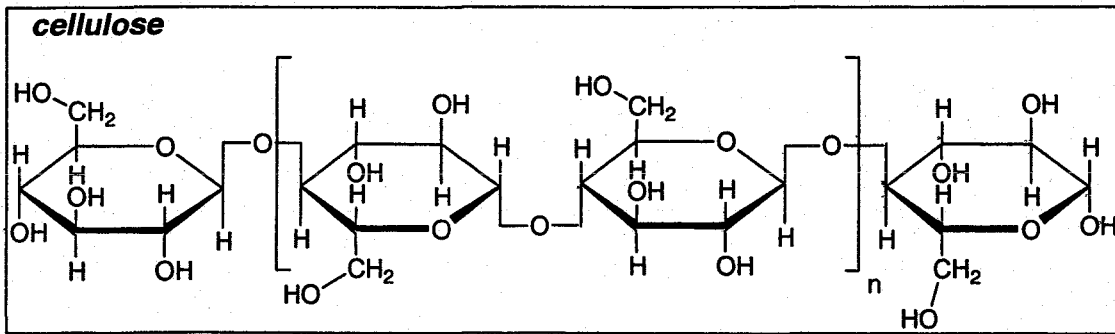


Figure I. 10 : Structure de la cellulose

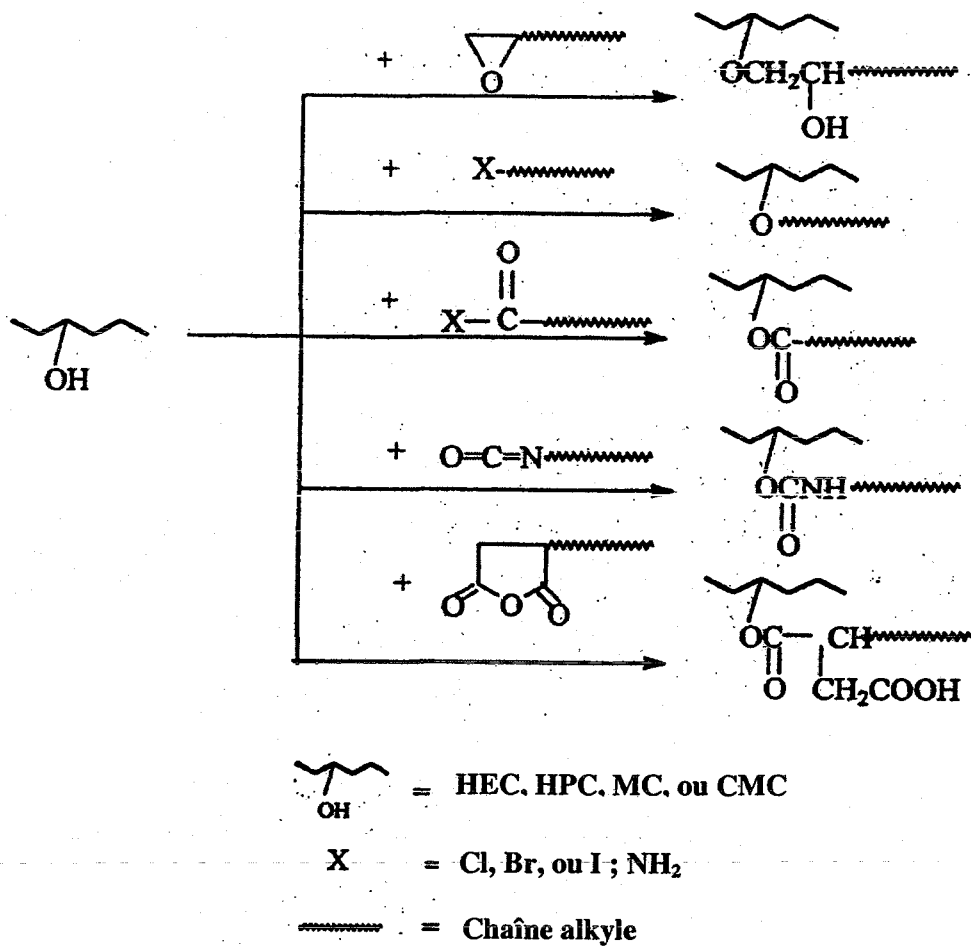


Figure I. 11 : Différentes voies pour modifier hydrophobiquement la cellulose (HEC : hydroxyéthylcellulose, HPC : hydroxypropylcellulose, MC : méthylcellulose, CMC : carbométhylcellulose) [104]

Cependant, en dépit d'un intérêt grandissant pour l'utilisation de polymères d'origine naturelle, certains inconvénients demeurent. Ces inconvénients sont liés en particulier à la reproductibilité d'un échantillon à un autre, en termes de masse molaire, de structure, voire de composition chimique. Les conditions de dégradabilité sont spécifiques à chaque type de polysaccharides et certains peuvent présenter une certaine antigénicité préjudiciable dans le cas d'utilisation pour des injections parentales. Ainsi, bien que le dextrane soit bien toléré par l'organisme, l'introduction d'agents de réticulation lors de la préparation de particules peut lui conférer un caractère immunogène.

Les polymères naturels d'origine animale, végétale ou encore bactérienne, possèdent de nombreux groupements réactifs fonctionnalisables (hydroxyle, acide-carboxylique, amine). Beaucoup de modifications chimiques sur les polysaccharides sont maintenant contrôlées, c'est le cas des pullulanes que Carpov et coll. a modifiés par des groupements ioniques [101-103], de la cellulose [104] ou encore du dextrane [105-109].

A partir de ces dérivés polysaccharidiques, on peut obtenir des propriétés nouvelles pour des applications diverses (bioingénierie tissulaire, encapsulation de principes actifs, etc.).

Nous limiterons ce paragraphe sur l'utilisation des polymères d'origine naturelle comme tensioactifs, à celle des dérivés polysaccharidiques.

3.4.2.1. La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant, composée d'unités d'anhydroglucopyranoses liées en β -1,4 (figure I.10). Chaque unité a trois groupes hydroxyles qui ont chacun une réactivité différente et qui peuvent être substitués. La cellulose, très cristalline, est insoluble dans l'eau. Néanmoins, on peut préparer plusieurs dérivés de la cellulose hydrosolubles tels que la méthylcellulose (MC), la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxyéthylcellulose (HEC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), etc. Certains de ces dérivés de la cellulose ont des propriétés tensioactives et émulsifiantes : tel est le cas de la HPMC pour laquelle des travaux [110] ont mis en évidence la stabilisation d'émulsions de triglycérine (huile de miglyol) dans l'eau.

Depuis les premiers travaux de Landoll [23], beaucoup de dérivés de la cellulose portant de longues chaînes hydrocarbonées [104] ont été préparés et étudiés, certains sont mêmes disponibles commercialement. Ils peuvent être synthétisés par réaction d'époxydes,

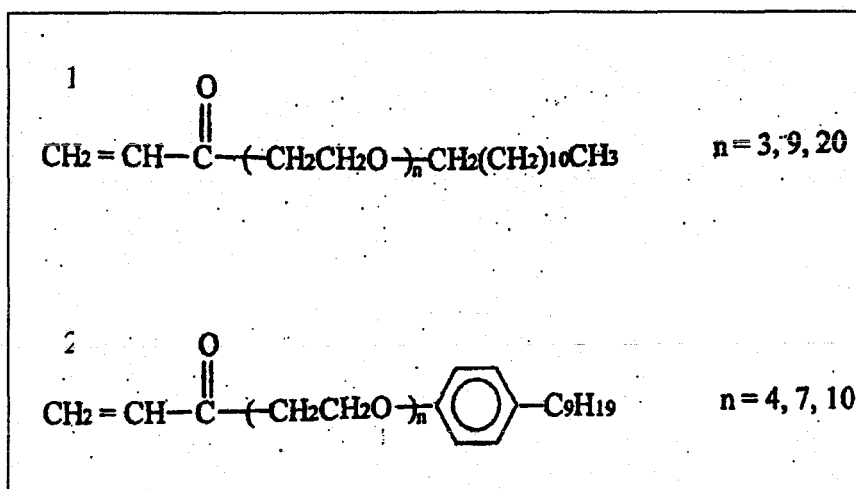


Figure I. 12 : Deux types de macromonomères pouvant être fixés sur des éthers de cellulose (1 : dodécylpoly(éthéroxy)acrylate ($\text{R}_{12}\text{EO}_n\text{A}$), 2 : nonylphenoxy-poly(oxyéthylène) (NPEO_nA) avec n le nombre de groupes ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) [104]

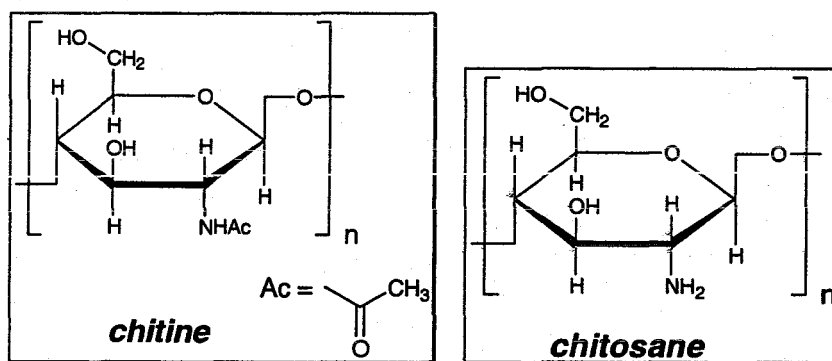


Figure I. 13 : Structure de la chitine et du chitosane

des dérivés halogénés, d'alkylamine, d'isocyanates ou encore d'anhydrides, sur les groupes hydroxyle de la cellulose [99,111-117] (voir figure I.11).

En général, plus la longueur de la chaîne hydrocarbonée est grande, plus le taux d'agrégation en solution aqueuse est important [23]. Par leur nature amphiphile, ces dérivés de la cellulose ont souvent un caractère tensioactif. Landoll [23] a ainsi étudié la tension interfaciale (eau/toluène) de la HEC modifiée par des chaînes à 20 carbones, et trouve que la tension passe de 19,5mN/m à 8,5mN/m. Les propriétés tensioactives font de ces composés de bons candidats en tant que stabilisants de dispersions aqueuses, d'émulsions et de mousses [118,119].

La cellulose a été aussi modifiée par des groupements perfluorés. Hwang et Hogen-Esch [120] ont étudié, par exemple le dérivé 1,1-dihydroperfluorobutyl et le 1,1-dihydroperfluorooctyl de la HEC. On retrouve les mêmes avantages que pour les dérivés alkyle de la cellulose, avec cependant, des interactions intermoléculaires plus fortes que celles des chaînes hydrocarbonées [121,122].

D'autres modifications sont possibles, telles que l'incorporation de groupements de type « macromonomères tensioactifs » appelés aussi *surfomers* dont deux exemples, le dodécylpoly(éthéroxy)acrylate ($R_{12}EO_nA$) et le nonylphenoxy-poly(oxyéthylène) ($NPEO_nA$) sont donnés dans la figure I.12 (avec n le nombre en $-OCH_2CH_2-$) [123,124]. Il est possible de fixer de telles macromonomères sur les éthers de cellulose (CMC, HEC, HPC) afin de former des dérivés hydrosolubles et associatifs de la cellulose. Les propriétés tensioactives [123] de ces dérivés ont été examinées, la tension interfaciale diminue par exemple de 40mN/m pour un dérivé cellulosique CMC- $R_{12}EO_9A$.

Les dérivés de la cellulose sont probablement les plus étudiés depuis ces dernières années. Ils sont également largement employés dans diverses applications [104,125] notamment en tant que tensioactifs, agents de dispersion, adhésifs, etc.

3.4.2.2. Le chitosane

La chitine est le deuxième polysaccharide le plus abondant sur terre, ce polymère constitue la carapace des crustacés et des insectes. On le retrouve également dans les champignons. C'est un polysaccharide linéaire constitué d'un enchaînement β -1,4 d'unités glucosamine avec un degré élevé de N-acétylation. Le chitosane, principal dérivé de la chitine, est obtenu par déacétylation en milieu alcalin (figure I.13) et est polycationique. Il

devient hydrosoluble à pH acide lorsque le degré d'acétylation est inférieur à 0,5. Il est employé dans diverses applications comme la cosmétique [126], le domaine médical et pharmaceutique [127], l'industrie du textile etc. Des émulsions d'huile de tournesol dans l'eau, préparées à l'aide du chitosane avec un taux d'acétylation compris entre 5 et 17%, ont par exemple été étudiées [128].

Nous nous intéresserons ici à la modification du chitosane par des groupements hydrocarbonés (ChC) dont les propriétés tensioactives ont été étudiées par Babak et Desbrières [129,130]. Le chitosane portant des chaînes en C8 ou en C12 est assimilé à un polysavon [130]. L'effet de longueur de chaîne sur les propriétés tensioactives est comparé à l'effet du taux de substitution. Ce dernier effet semble jouer un rôle plus important sur la diminution de la tension superficielle car c'est le nombre de points d'ancrage à l'interface (adsorption des groupements hydrophobes) qui provoque l'abaissement de la tension interfaciale. Le polymère à l'interface n'est pas adsorbé de manière optimale, certaines chaînes alkyle ne sont pas adsorbées et ne participent donc pas à l'abaissement de la tension. Les auteurs ont également comparé ces chitosanes modifiés de façon covalente (ChC) au chitosane lié par des liaisons ioniques avec du dodécylsulfate de sodium (SPEC). Les propriétés tensioactives de ce dernier sont améliorées par rapport au SDS seul en solution et au ChC. En effet, dans le cas du SPEC, le SDS s'adsorbe librement et en relativement grande quantité à l'interface, le squelette polysaccharidique chargé cationiquement se lie aux charges négatives du SDS [130]. Ainsi, lorsque la quantité en SDS est adéquate pour ne pas former des micelles, la conformation de la chaîne polymère est optimale [131] car il y a un maximum de groupements hydrophobes adsorbés à l'interface, contrairement au cas des ChC. L'autre avantage du SPEC par rapport à un tensioactif classique, est que l'adsorption est irréversible car la désorption simultanée de la macromolécule et du SDS est statistiquement peu probable.

Le chitosane hydrophobiquement modifié est connu pour être un polymère associatif [132-134], la formation d'interactions hydrophobes inter- et intramoléculaires est toutefois en compétition avec les répulsions électrostatiques. Il a été démontré par ailleurs que la fixation de groupements hydrophobes engendrait la formation de micelles en solution et qu'il était possible de solubiliser des composés hydrophobes [135]. Cette propriété peut permettre d'utiliser ces polymères dans la vectorisation de médicaments anticancéreux [136].

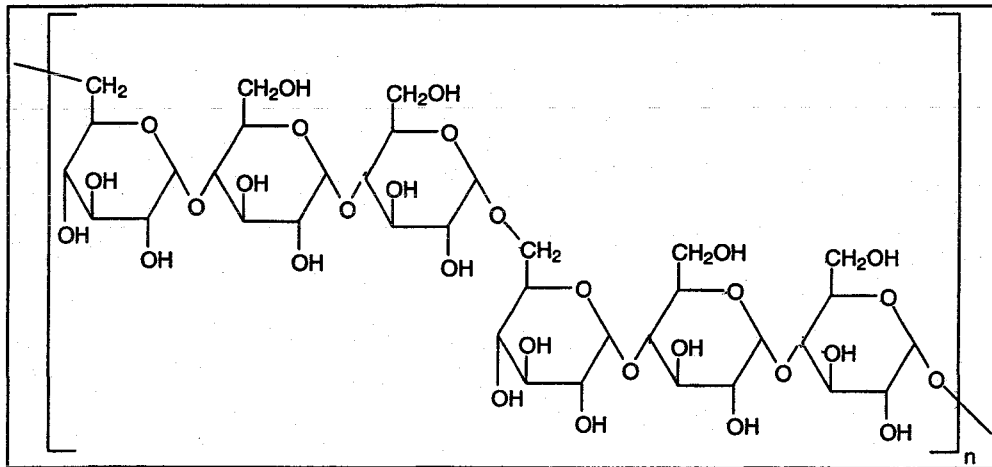


Figure I. 14 : Structure du pullulane

3.4.2.3. Le pullulane

Le pullulane (figure I.14) est un polysaccharide neutre, hydrosoluble. Il est synthétisé par la levure *Aureobacidium pullulans* (ou *Pullaria pullulans*). Il se compose d'une chaîne linéaire flexible formée d'unités glucose liées en α -1,4 qui sont incluses dans des unités maltotriose liées en α -1,6.

Akiyoshi [137,138] a largement étudié le comportement en solution aqueuse du pullulane hydrophobiquement modifié par des groupements cholestéryle (CHP) à des taux d'environ 2% (nombre d'unités glucose modifiées pour 100). Les mesures en diffusion de lumière démontrent la présence d'objets compacts et sphériques de taille définie (diamètre de 25 nm environ) appelées nanogels. Ces agrégats sont constitués d'environ 10 chaînes polysaccharidiques, avec un nombre donné de microdomaines déterminé par fluorimétrie.

Les propriétés tensioactives des CHP ont été bien étudiées par Demé-et coll.[139]. Les expériences de tensiométrie couplées à la réflectivité des neutrons montrent qu'il se forme à l'interface air/liquide une couche de polymère qui se réarrange dans le temps; cette couche s'amincit et devient plus dense. Ce phénomène est probablement dû, d'une part, à la diffusion des groupements cholestéryle de la couche vers l'interface et d'autre part au caractère associatif du polymère.

Ce type de pullulane modifié peut être utilisé comme stabilisant d'émulsions notamment d'émulsions acide linoléique dans eau [140]. Les CHP sont aussi utilisés pour la stabilisation d'émulsions de lécithine [141,142] en vue de la vectorisation de médicaments lipophiles ou encore pour la solubilisation de protéines membranaires [143]. La carboxyméthylation du pullulane suivie de la fixation de groupements alkyle permet d'obtenir des dérivés ioniques du pullulane hydrophobisé [144,145]. Ces derniers démontrent également de bonnes propriétés tensioactives.

3.4.2.4. Le dextrane

Le dextrane est un polysaccharide neutre et hydrophile synthétisé à partir de saccharose par des microorganismes. Pour la production commerciale du dextrane, la bactérie *Leuconostoc mesenteroides* est la plus couramment utilisée. Le dextrane est constitué d'un enchaînement α -1,6 d'unités glucopyranose. Les modifications chimiques effectuées sur ce

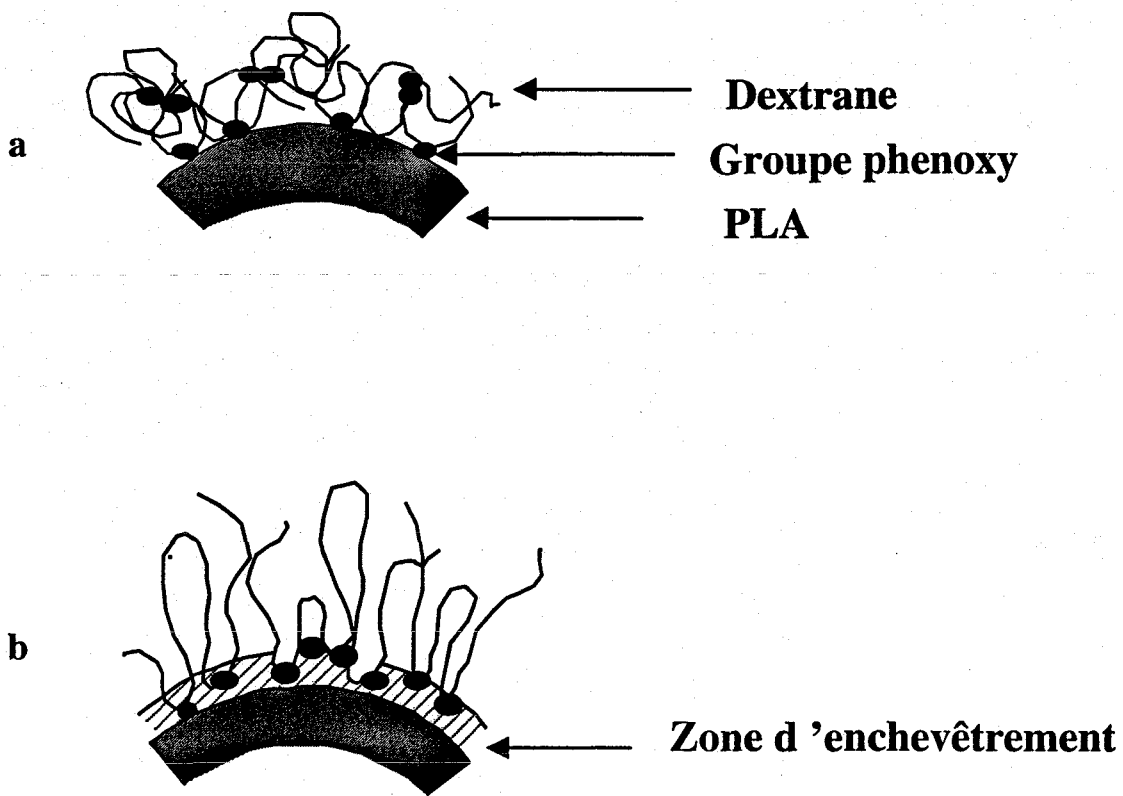


Figure I. 15 : a) Conformation supposée des chaînes de dextrane hydrophobisées, à fort taux de substitution, adsorbées à la surface de particules de PLA
 b) Conformation supposée des chaînes de dextrane hydrophobisées par des groupes phénoxy ou des chaînes à 6 carbones à la surface de particules

polysaccharide sont nombreuses, notamment le greffage de groupements hydrophobes. Nous y reviendrons plus en détails dans le chapitre II.

Quelques dextrans hydrophobisés ont été étudiés en tensiométrie. On trouve par exemple un dextrane de faible masse molaire (degré de polymérisation de 9) modifié en bout de chaîne par un groupement hydrocarboné [105]. En effet, la fonction aldéhyde terminale d'un polysaccharide est sélectivement oxydée en acide aldonique. Cet acide est ensuite déshydraté pour donner deux types de lactone cyclique (δ -lactone et γ -lactone), lesquels permettent la fixation d'amines. Le composé ainsi obtenu a été testé en tant que tensioactif dans la préparation d'émulsions huile (octane) dans eau ; cependant cette émulsion se déstabilise par floculation.

Le dextrane modifié par fixation en chaînes latérales de groupements hydrophobes (alkyle et phenoxy) a fait l'objet de nombreux travaux au sein du laboratoire. Les dérivés ont été utilisés, entre autres, pour recouvrir des particules de poly(acide lactide) pour la vectorisation de principes actifs. Les deux méthodes de préparation de ces particules utilisent soit une émulsion (en utilisant les dérivés du dextrane comme tensioactif) ou soit l'adsorption [146]. La présence de dextrane hydrophobisé à la surface de ces particules permet de diminuer l'adsorption de protéines. L'adsorption aux interfaces liquide/solide est donc un phénomène largement étudié et interprété (figure I.15). Récemment, Lochhead et coll. [147] ont modifié le dextrane à l'aide d'isocyanate d'alkyle, pour obtenir des dextrans portant des chaînes hydrocarbonées de 8 à 18 carbones. Ils ont étudié, par ailleurs, leur adsorption sur une interface eau-huile selon la longueur de la chaîne alkyle. D'après les auteurs ces polymères forment un film fortement élastique à cette interface.

Cependant, peu de résultats à ce jour concernent l'adsorption du dextrane hydrophobisé aux interfaces liquide/liquide.

Enfin, d'autres polysaccharides hydrophobiquement modifiés ont été préparés pour obtenir des polymères avec des propriétés tensioactives et éventuellement émulsifiantes ; on trouve l'inuline [148,149], la pectine [150,151], le hyaluronate [152], le xylane [153], la gomme arabique [154], l'amylose et l'amidon [155,156].

4. Les propriétés tensioactives

4.1. Adsorption aux interfaces solide/liquide

L'adsorption d'un polymère à l'interface solide/liquide dépend des interactions mises en jeu entre le polymère, le solvant et la surface. Les propriétés physico-chimiques du polymère influencent son adsorption. Dans le cas simple d'un homopolymère, les facteurs-clés sont la longueur de chaîne, sa polymolécularité, sa linéarité, sa flexibilité et bien sûr sa nature chimique. Le cas des copolymères est plus complexe car la structure primaire et la contribution des différents monomères, interviennent de façon non négligeable dans le processus d'adsorption. Enfin, pour les polyélectrolytes, la charge nette doit être considérée [157].

La qualité du solvant vis-à-vis du polymère est importante puisque la théorie suggère que la quantité de polymère adsorbée sur une surface solide est toujours supérieure dans un mauvais solvant à celle qu'on obtient dans un bon solvant [158]. De plus, les caractéristiques morphologiques de la surface doivent également être prises en compte [157]. En effet, les mécanismes d'adsorption ne sont pas les mêmes pour une surface plane ou bien sphérique. Enfin, la rugosité et la porosité interviennent également dans le phénomène d'adsorption [159].

La prise en compte de ces quelques considérations nous amène à discuter plus précisément de quatre aspects de l'adsorption des polymères aux interfaces solide/liquide : thermodynamique, cinétique, structural, et dynamique d'après Stuart et coll.[157].

✓ Aspect thermodynamique:

Le paramètre le plus accessible est la quantité de polymère adsorbé à la surface d'un solide, notée Γ et exprimée par exemple en mg/m^2 . La quantité de chaînes adsorbées dépend de paramètres tels que:

- l'énergie d'interaction polymère/solide (les interactions mises en jeu peuvent être de type Van der Waals, électrostatique, hydrophobe, liaisons hydrogène),
- l'énergie d'interaction polymère/solvant,
- la concentration du polymère en solution à l'équilibre.

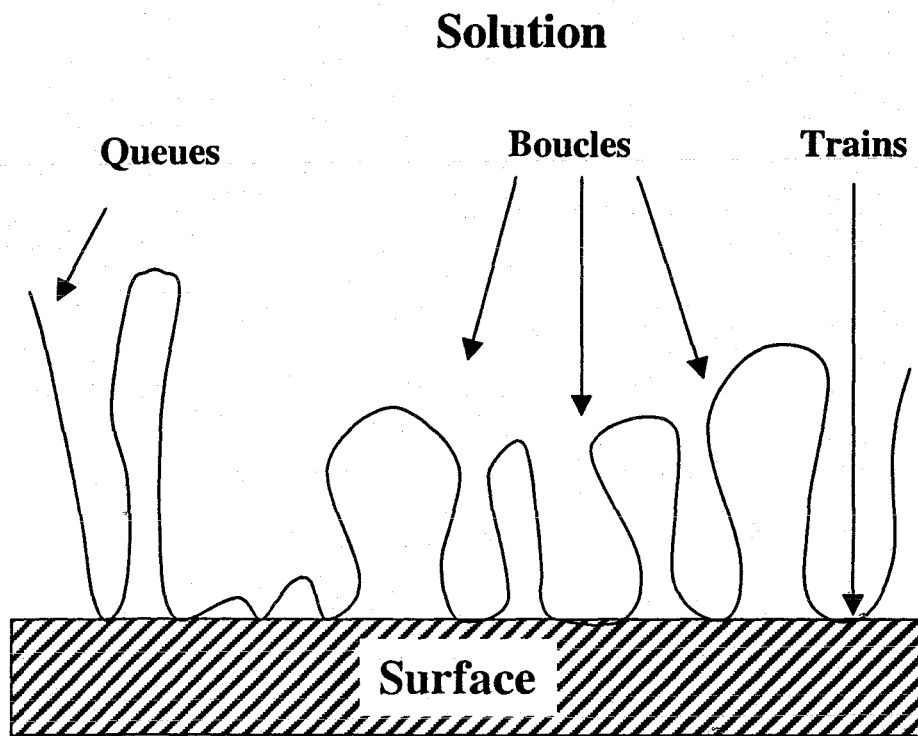


Figure I.16 : Conformation d'une chaîne de copolymère amphiphile adsorbée à l'interface solide-liquide

La réalisation d'une isotherme d'adsorption consiste à déterminer la quantité adsorbée Γ en fonction de la concentration du polymère à l'équilibre. La courbe obtenue est une caractéristique propre et fondamentale de chaque système solide/polymère/solvant à une température donnée.

L'épaisseur Δ de la couche de polymère adsorbé est également un paramètre important. En effet, c'est dans cette région que se produisent les perturbations structurales; les termes enthalpiques et entropiques du système ainsi que la tension interfaciale en dépendent. Toutes les théories supposent que l'équilibre thermodynamique est atteint mais il peut y avoir des barrières énergétiques qui empêchent l'équilibre d'être atteint dans une échelle de temps compatible avec l'expérience. Ces barrières sont associées aux réarrangements conformationnels des chaînes de polymère dans la région interfaciale.

✓ Aspect cinétique:

Quand les caractéristiques du système solide/polymère/solvant sont modifiées (surface, concentration, solvant, température...), celui-ci évolue jusqu'à une nouvelle position d'équilibre. Quelques études ont démontré que les paramètres énergétiques et l'épaisseur de la couche adsorbée varient au cours du temps [157]. D'une manière générale, les cinétiques aux interfaces sont beaucoup plus lentes que celles en solution. Par conséquent, afin de déterminer le temps nécessaire à l'équilibre thermodynamique, une étude cinétique préalable est indispensable.

✓ Aspect structural:

Dans le cas de copolymères amphiphiles à blocs, la représentation usuelle d'une chaîne flexible adsorbée comprend trois parties (Figure I.16). Les segments directement liés à la surface constituent les **trains**, les segments libres entre les trains sont les **boucles**, et les extrémités des chaînes sont les **queues**. L'extension des boucles et des queues définit l'épaisseur Δ de la couche de polymère adsorbé. Le modèle de Scheutjens et Fleer [160] décrit la conformation des chaînes à l'interface en fonction de la quantité de polymère adsorbé. Un faible taux de recouvrement entraîne un taux maximal de segments liés à la surface, le polymère adopte alors une conformation aplatie. L'augmentation de la densité de polymère

adsorbé conduit à une augmentation des segments en boucles et en queues qui s'étendent vers la solution, et implique par conséquent l'augmentation de l'épaisseur Δ de la couche adsorbée.

✓ **Aspect dynamique:**

Ce dernier aspect relève des fluctuations conformationnelles des macromolécules liées au phénomène de diffusion des molécules à l'interface.

4.2. Adsorption aux interfaces liquide/liquide

Les phénomènes d'adsorption aux interfaces liquide/liquide sont le plus souvent caractérisés par des mesures de tension interfaciale. Toutefois, que ce soit d'un point de vue théorique ou expérimental, le nombre de travaux concernant l'étude des mécanismes d'adsorption des polymères aux interfaces liquide/liquide est beaucoup moins important que celui traitant de l'adsorption des polymères aux interfaces solide/liquide mais commence toutefois à intéresser les chercheurs. L'analyse des données de la littérature permet de dégager quelques relations entre la structure d'un polymère donné et ses propriétés d'adsorption aux interfaces liquide/liquide. Il est évident qu'un grand nombre de paramètres doit être pris en considération dont, comme précédemment, la masse molaire de la macromolécule, sa concentration, sa polymolécularité, sa flexibilité, ainsi que les énergies d'interaction entre les différents segments qui composent la macromolécule et les deux phases liquides [161-164].

✓ **Aspect thermodynamique:**

La quantité Γ de polymère adsorbée à l'interface est plus difficilement accessible dans le cas des interfaces liquide/liquide que dans le cas des interfaces solide/liquide. Ainsi, l'utilisation de l'analyse thermodynamique et de l'équation classique de Gibbs pour déterminer Γ_{\max} a été remise en question par Tadros et coll. [165], en raison du caractère généralement irréversible de l'adsorption des polymères. L'estimation de Γ_{\max} donne accès au nombre de motifs adsorbés à l'interface par unité de surface et participant donc à la réduction de la tension interfaciale.

Cependant, la détermination de l'excès de surface est en décalage avec le taux de recouvrement issu du système réel, c'est-à-dire à la surface de gouttes formées à la suite d'une

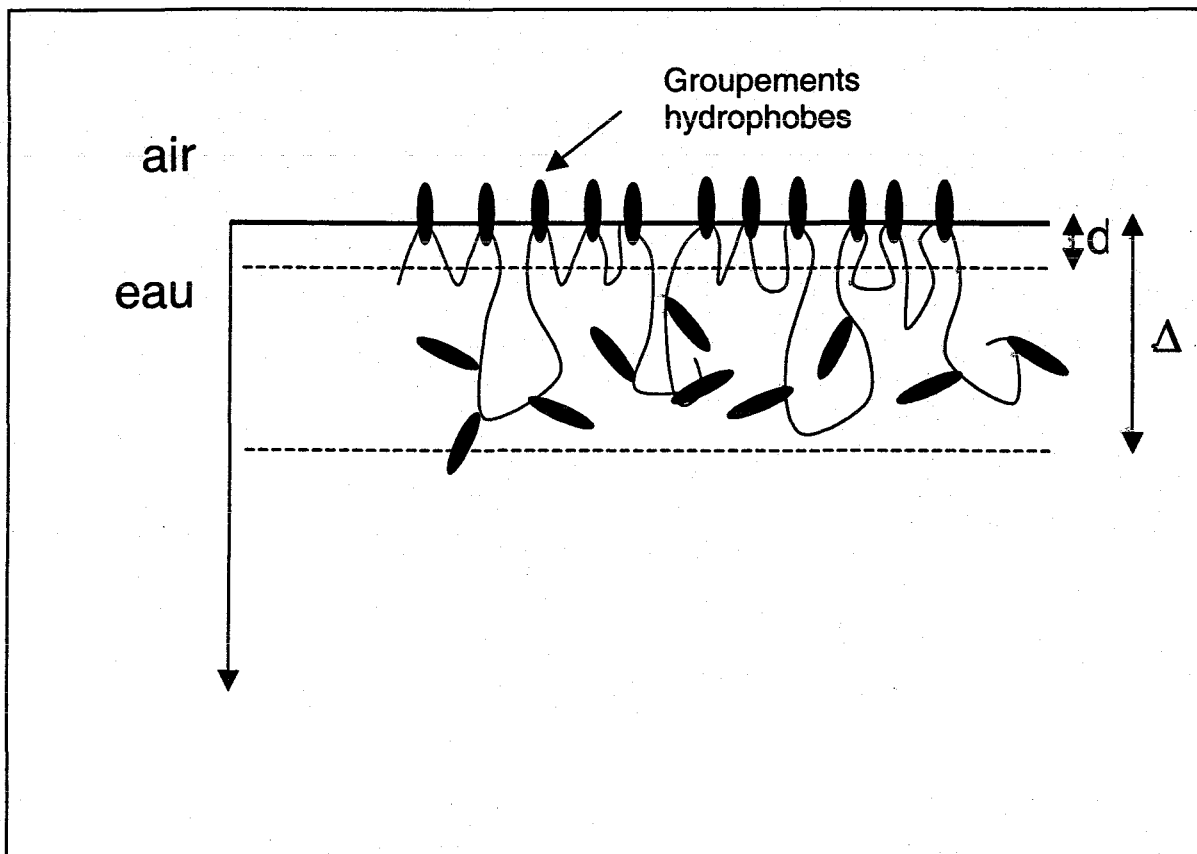


Figure I. 17 : Adsorption présumée à l'interface eau/air d'un polymère amphiphile (cas d'un polymère hydrosoluble modifié hydrophobiquement). Δ est l'épaisseur de couche et d est la zone proximale riche en motifs portant des groupements hydrophobes.

émulsification. Un système émulsionné doit être utilisé pour augmenter l'aire interfaciale et donc la précision des mesures. Ceci implique que Γ ne peut généralement pas être déterminé aux faibles concentrations en polymère, concentrations auxquelles l'émulsion ne pourra être stabilisée. Seules des mesures ellipsométriques réalisées sur des surfaces planes permettent de mesurer le taux de recouvrement de l'interface aux faibles concentrations en polymère. Lorsque la concentration est suffisante pour stabiliser l'émulsion, il est possible de doser le polymère en excès dans le surnageant.

Les épaisseurs des couches interfaciales Δ sont plus difficiles à déterminer que dans le cas d'une adsorption sur une interface solide/liquide. L'utilisation de techniques hydrodynamiques telles que la spectroscopie de corrélation de photons n'est pas envisageable, contrairement aux dispersions solides, car aucune comparaison ne peut être faite avec la taille des gouttelettes sans polymère. On peut cependant obtenir des estimations de Δ à partir de mesures ellipsométriques [166], ou par diffusion des neutrons [139,167]. Toutefois, ces techniques, pour certaines, difficiles à mettre en œuvre et/ou reposant sur un certain nombre d'hypothèses, restent à l'heure actuelle assez peu utilisées. Par ailleurs, elles impliquent des conditions qui ne sont pas celles des systèmes réels (cas d'une émulsion).

Millet et coll. [167] ont traité le cas d'un polyacrylate modifié par des groupements alkyle adsorbé à une interface eau/air. Les auteurs trouvent que l'excès de surface Γ_{\max} (en mg polymère/m²) déterminé par l'isotherme de Gibbs est inférieur au taux d'adsorption estimé par réflectivité des neutrons. Par conséquent, afin d'expliquer cette différence, ils ont alors proposé un modèle d'adsorption représenté dans la figure I.17. Le taux d'adsorption Γ_{\max} estimé par la théorie de Gibbs est lié au nombre de groupements hydrophobes adsorbés par unité de surface tandis que celui obtenu par réflectivité des neutrons donne la quantité totale en polymère à l'interface. D'une part, les groupements hydrophobes qui participent à l'abaissement de la tension se trouvent dans la zone proche de l'interface eau/air d'épaisseur d . D'après leurs résultats, cette zone aurait une épaisseur d'environ 12 Å. D'autre part, les chaînes de polymère sont adsorbées sous la forme du modèle de train-boucle-queue. La longueur des boucles et les queues détermine alors l'épaisseur de couche Δ . Cette épaisseur de couche est d'autant plus grande que le taux de modification en chaînes hydrocarbonées est faible. Notons également que Demé et coll. [139], travaillant avec du pullulane modifié par

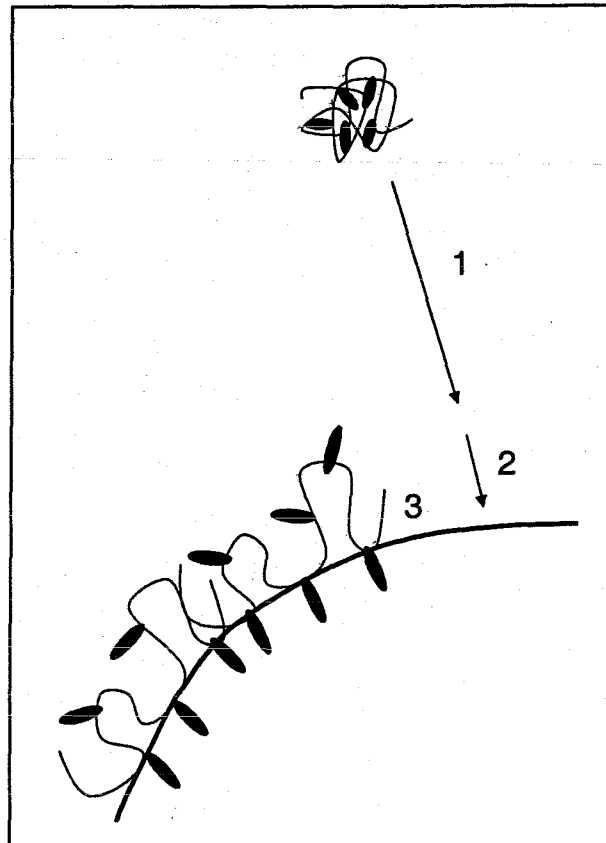


Figure I. 18 : Adsorption d'un polymère amphiphile sur une interface liquide/liquide en trois étapes : 1) diffusion de la phase continue vers l'interface, 2) arrivée vers l'interface, 3) adsorption

des groupements cholestéryle, sont parvenus aux mêmes conclusions et au même modèle d'adsorption.

✓ Aspect cinétique:

On a souvent observé que la tension interfaciale dépendait du temps de façon plus ou moins importante [165]. Ainsi, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre peut varier de quelques minutes à quelques heures.

Au début du processus d'adsorption, les molécules en solution n'interagissent pas avec les molécules adsorbées à l'interface. Dans ce cas, l'adsorption est limitée par un transfert de masse de la phase continue vers l'interface. L'adsorption est alors contrôlée par la diffusion des molécules en solution selon la loi de Fick et la tension interfaciale ou superficielle évolue linéairement avec $t^{1/2}$. Le modèle pouvant décrire la cinétique d'adsorption est le modèle de Ward et Tordai [168], nous en reparlerons plus en détails dans le chapitre III. Les auteurs supposent que la rétrodiffusion est négligeable et que la surface libre est capable de fixer les molécules au fur et à mesure qu'elles arrivent. Ce modèle s'applique bien pour décrire l'abaissement de la tension aux temps courts. Lorsque la surface est libre (aucune molécule n'est adsorbée), l'adsorption peut être représentée en trois étapes (figure I.18): diffusion vers l'interface, arrivée vers l'interface et adsorption.

Aux temps plus longs, la quantité adsorbée augmente, rapidement une couche est formée ce qui crée un obstacle à l'adsorption, la diffusion de la molécule dans la couche adsorbée ralentit le processus. Généralement, la tension évolue linéairement avec $t^{-1/2}$. Le modèle de Hansen [169] qui rend compte de cette évolution peut être utilisé pour déterminer la tension à l'équilibre (par extrapolation à $t \rightarrow \infty$).

Certains auteurs tiennent compte du phénomène d'adsorption aux temps longs en proposant un modèle de diffusion à travers la couche adsorbée [13,170]. Toutefois ces modèles ne proposent pas de mécanismes physiques décrivant la diffusion d'une chaîne au sein de la couche de polymère adsorbé. Millet et coll. [171] ont toutefois remarqué que le taux de fixation en groupements hydrophobes n'influencait pas la cinétique d'adsorption aux temps longs. Les auteurs en ont déduit que le polymère diffusait non pas avec les groupements hydrophobes orientés vers la couche de polymère adsorbé, mais orientés de façon aléatoire. D'autres modèles supposent un réarrangement conformationnel des macromolécules à l'interface. L'étape déterminante semble être alors le réarrangement des molécules à l'interface, vers leur état d'équilibre. Par exemple, une théorie sur l'adsorption des protéines

suggère qu'une nouvelle molécule peut s'adsorber uniquement si une surface est préalablement libérée suite au réarrangement (par compression) des molécules déjà ancrées [172,173].

✓ **Aspect conformationnel:**

A l'interface liquide/liquide, comme à l'interface liquide/solide, un polymère s'adsorbe dans une conformation en boucles et en trains, comme le suggère la figure I.17. La conformation du polymère va dépendre des paramètres d'interaction entre les différents segments du polymère et les deux phases liquides et donc de la façon dont les segments de polymère se partagent entre les deux phases. De plus, la conformation des macromolécules dépend des interactions avec les voisines, c'est-à-dire du taux de recouvrement.

4.3. Des propriétés tensioactives aux propriétés émulsifiantes

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, les polymères tensioactifs sont très employés en tant qu'émulsifiants pour les émulsions huile dans eau. Ils possèdent en effet beaucoup d'avantages par rapport aux tensioactifs moléculaires. Le premier d'entre eux est que le polymère adsorbé aux interfaces des gouttes confère à ces dernières une stabilisation stérique. Les épaisseurs de couches se situent souvent entre 1 et 30 nm. Cette stabilisation fait appel à des forces de répulsion entre deux gouttes dues à des effets osmotiques et entropiques. Les gouttes ont un mouvement brownien qui fait qu'elles sont parfois proches les unes des autres. Cette proximité entraîne une variation du potentiel chimique entre deux gouttes, variation liée à l'augmentation de concentration en polymère, ce qui est thermodynamiquement défavorable. Il y a donc un effet d'encombrement stérique qui empêche le rapprochement des gouttelettes.

Les conditions pour qu'un polymère soit utilisable en tant qu'émulsifiant sont les suivantes [95] :

- Le polymère doit être tensioactif, il doit en effet être capable de s'adsorber aux interfaces.

- Le polymère doit être adsorbé de façon irréversible, la désorption ne doit pas constituer une alternative aux polymères lorsque deux gouttelettes se rapprochent.
- La conformation du polymère à l'interface ainsi que l'épaisseur de la couche doit être suffisante pour créer les effets osmotiques et entropiques nécessaires pour compenser les forces attractives (de type Van der Waals) entre les gouttes.
- Pendant le processus d'émulsification, la cinétique d'adsorption doit être suffisamment rapide par rapport à la cinétique de coalescence des gouttes non stabilisées.
- Le film de tensioactif à l'interface doit avoir une certaine élasticité, c'est-à-dire avoir la capacité à retrouver son étendue initiale à l'issue d'un étirement. L'élasticité interfaciale permet au film de supporter les sollicitations mécaniques sans s'amincir, l'amincissement étant l'une des causes qui peut conduire à la rupture du film. Dans tous les cas, lorsqu'un mécanisme d'adsorption/désorption peut intervenir, l'élasticité est pénalisée par une concentration excessive de tensioactif, en particulier dans la phase dispersée.

Toutes ces conditions montrent l'intérêt d'étudier de façon approfondie le mécanisme d'adsorption du polymère à l'interface liquide/liquide ou liquide/air, ainsi que la cinétique d'adsorption pour comprendre et justifier l'aptitude d'un polymère à faciliter la préparation des émulsions et à les stabiliser.

5. Conclusion

Trois principaux types de polymères amphiphiles et tensioactifs peuvent être distingués : les copolymères à blocs, les polysavons et les polymères greffés. Contrairement aux tensioactifs moléculaires, il est possible de combiner plusieurs propriétés au sein d'une même chaîne polymère (caractères ionique, non ionique, hydrophile et hydrophobe).

Les principales caractéristiques qui se dégagent pour l'ensemble de ces polymères hydrosolubles et amphiphiles sont :

- La formation de micelles peut exister pour quelques polymères tensioactifs (copolymères dibloc par exemple), mais on parle plutôt d'agrégats de plusieurs chaînes de polymères suite aux interactions intermoléculaires de groupements hydrophobes.
- Les agrégats se forment et sont stables même aux très faibles concentrations.
- Les propriétés tensioactives peuvent être optimisées avec la structure du polymère.
- Les propriétés viscosifiantes en solution aqueuse sont liées à la mise en place d'interactions hydrophobes intermoléculaires, on parle alors de comportement associatif.
- Les polymères tensioactifs sont généralement de bons émulsifiants : l'adsorption aux interfaces est irréversible et ils protègent contre la coalescence par répulsion stérique et électrostatique. La stabilité d'une émulsion huile dans eau tient également à l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse.

Actuellement, il y a une demande croissante pour les polymères biocompatibles et biodégradables pour de nombreuses applications, notamment pharmaceutiques, cosmétiques. Les recherches sur les polymères tensioactifs issus des polysaccharides sont donc de plus en plus développées. Dans un premier temps, les polysaccharides ont été sujets à de nombreuses modifications chimiques leur conférant un caractère amphiphile. Les nouvelles propriétés qui en résultent (solubilité, propriétés rhéologiques, comportement en solution aqueuse) sont ensuite étudiées, cependant peu de travaux concernent leurs propriétés tensioactives et émulsifiantes.

Ainsi, le laboratoire s'est spécialisé depuis plusieurs années dans la modification chimique des polysaccharides et plus particulièrement celle du dextrane. Ce polymère naturel,

et facilement disponible commercialement, est en effet idéal pour les applications médicales. Dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes intéressés au dextrane hydrophobiquement modifié par des chaînes hydrocarbonées. Nous nous sommes focalisés sur son comportement en solution aqueuse, son adsorption aux interfaces liquide/liquide ainsi que sur ses capacités à faciliter la préparation d'émulsions huile dans eau et à les stabiliser. L'objectif de ce travail sera de traiter de ces trois aspects et de montrer comment ils sont étroitement liés. Une telle démarche se rencontre assez peu dans la littérature et constitue, selon nous, une des originalités de ce travail.

6. Références bibliographiques

- [1] Napper, D. H., "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions." Academic Press, London, 1983.
- [2] Strauss, U. P., Jackson, E. G., "Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine" Journal of Polymer Science, 6, 649-659, 1951.
- [3] Strauss, U. P., "Hydrophobe-modified polymers." Eds. Goddard and Anathapadmanabhan. Interact. Surfactants Polym. Proteins, CRC Press, 277-294, 1993.
- [4] Strauss, U. P., Jackson, E. G., "Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine." Journal of Polymer Science, 6, 649-659., 1951.
- [5] Jorgensen, H. E., Strauss, U. P., "The surface activity of polysoaps." Journal of Physical Chemistry, 65, 1873-1877, 1961.
- [6] Pacifico, C. R., Lundsted, L. G., Vaughn, T. H., "Flake form nonionic detergents." Soap and Sanitary Chemicals, 26, 40-43, 1950.
- [7] Vaughn, T. H., Suter, H. R., Lundsted, L. G., Kramer, M. G., "Properties of some newly developed nonionic detergents." Journal of the American Oil Chemists' Society, 28, 294-299, 1951.
- [8] Bell, W. E., "Effect of micellar behavior on adsorption characteristics of two surfactants." Journal of Physical Chemistry, 63, 299-300, 1959.
- [9] Al-Madfai, S., Frisch, H. L., "Surface tension of synthetic high polymer solutions. II." Journal of the American Chemical Society, 80, 5613-5614, 1958.
- [10] Nikitina, S. A., Taubman, A. B., Kuligina, N. V., Spiridonova, V. A., "Structure formation in interphase adsorption layers of dissolved surface-active substances and the stability of emulsions and aq. dispersions of polymers (latexes)." Doklady Akademii Nauk SSSR, 149, 905-908, 1963.
- [11] Szymanowski, J., Pietrzak, E., Prochaska, K., Atamanczuk, B., "Influence of the hydrophilic-lipophilic balance upon the surface activity of ethylene oxide and butylene oxide block copolymers of type EBE" Tenside Detergents, 20, 18-23, 1983.
- [12] Szymanowski, J., Prochaska, K., "Estimation of the average structure of ethylene and a-butylene copolymers of EBE type by means of the parameters characterizing their state of hydrophilic-lipophilic balance" Fette Seifen Anstrichmittel, 83, 172-176, 1981.
- [13] Lankveld, J. M., Lyklema, J., "Adsorption of polyvinyl alcohol on the paraffin-water interface 1. Interfacial tension as a function of time and concentration" Journal of Colloid and Interface Science, 41, 454-465, 1972.
- [14] Lankveld, J. M., Lyklema, J., "Adsorption of polyvinyl alcohol on the paraffin-water interface 2. Spread and adsorbed monolayers" Journal of Colloid and Interface Science, 41, 466-474, 1972.

- [15] Lankveld, J. M., Lyklema, J., "Adoption of polyvinyl alcohol on the paraffin-water interface 3. Emulsification of paraffin in aqueous solutions of polyvinylalcohol and the properties of paraffin-in-water emulsions stabilized by polyvinyl alcohol" Journal of Colloid and Interface Science, **41**, 475-483, **1972**.
- [16] Goldman, S., Shabtai, Y., Rubinovitz, C., Rosenberg, E., Gutnick, D. L., "Emulsan in *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1: distribution of cell-free and cell-associated cross-reacting material." Applied and Environmental Microbiology, **44**, 165-170, **1982**.
- [17] Rosenberg, E., Gottlieb, A., Rosenberg, M., "Inhibition of bacterial adherence to hydrocarbons and epithelial cells by emulsan" Infection and Immunity, **39**, 1024-1028, **1983**.
- [18] Rosenberg, E., Zuckerberg, A., Rubinovitz, C., Gutnick, D. L., "Emulsifier of *Arthrobacter* RAG-1: isolation and emulsifying properties" Applied and Environmental Microbiology, **37**, 402-408, **1979**.
- [19] Zhang, J., Lee, S.-H., Gross, R. A., Kaplan, D., "Surface properties of emulsan-analogs" Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **74**, 759-765, **1999**.
- [20] Gorkovenko, A., Zhang, J., Gross, R. A., Kaplan, D., "Control of unsaturated fatty acid substituents in emulsans" Carbohydrate Polymers, **39**, 79-84, **1999**.
- [21] Zhang, J., Gorkovenko, A., Gross, R. A., Allen, A. L., Kaplan, D., "Incorporation of 2-hydroxyl fatty acids by *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1 to tailor emulsan structure" International Journal of Biological Macromolecules, **20**, 9-21, **1997**.
- [22] Ron, E. Z., Rosenberg, E., "Natural roles of biosurfactants. Minireview" Environ Microbiol, **3**, 229-236, **2001**.
- [23] Landoll, L. M., "Nonionic polymer surfactants" Journal of Polymer Science, **20**, 443-455, **1982**.
- [24] Landoll, L. M., "Use of hydrophobically modified water soluble polymers in suspension polymerization" US Patent, **1982**.
- [25] Riess, G., "Micellization of block copolymers" Progress in Polymer Science, **28**, 1107-1170, **2003**.
- [26] Lindman, B., Alexandridis, P. In *Amphiphilic Block Copolymers*; Elsevier, Ed. pp 3-14.
- [27] Lee, J. H., Jeong, B. J., Lee, H. B., "Plasma protein adsorption and platelet adhesion onto comb-like PEO gradient surfaces" Journal of Biomedical Materials Research, **34**, 105-114, **1997**.
- [28] Müller, R. G., Colloidal Carriers for Controlled Drug Delivery and Targetting, CRC Press, Boston, **1991**.
- [29] Storm, G., Belliot, S. O., Daemen, T., Lasic, D. D., "Surface modification of nanoparticles to oppose uptake by the mononuclear phagocyte system" Advanced Drug Delivery Reviews, **17**, 31-48, **1995**.
- [30] Li, J.-T., Caldwell, K. D., Rapoport, N., "Surface Properties of Pluronic-Coated Polymeric Colloids" Langmuir, **10**, 4475-4482, **1994**.

- [31] Shar, J. A., Obey, T. M., Cosgrove, T., "Adsorption studies of polyethers Part 1. Adsorption onto hydrophobic surfaces" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **136**, 21-33, **1998**.
- [32] Kawaguchi, M., Takahashi, A., "Polymer adsorption at solid-liquid interfaces" Advances in Colloid and Interface Science, **37**, 219-317, **1992**.
- [33] Alexandridis, P., Hatton, T. A., "Poly(ethylene oxide)---poly(propylene oxide)---poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **96**, 1-46, **1995**.
- [34] Lo Nostro, P., Gabrielli, G., "Temperature and subphase effects on aliphatic alcohol films at the air-water interface." Langmuir, **9**, 3132-3137, **1993**.
- [35] Phipps, J. S., Richardson, R. M., Cosgrove, T., Eaglesham, A., "Neutron reflection studies of copolymers at the hexane/water interface" Langmuir, **9**, 3530-3537, **1993**.
- [36] Bahadur, P., Pandya, K., "Aggregation behavior of Pluronic P-94 in water" Langmuir, **8**, 2666-2670, **1992**.
- [37] Wanka, G., Hoffmann, H., Ulbricht, W., "The aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) block copolymers in aqueous solution" Colloid and Polymer Science, **268**, 101-117, **1990**.
- [38] Alexandridis, P., Holzwarth, J. F., Hatton, T. A., "Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association" Macromolecules, **27**, 2414-2425, **1994**.
- [39] Crooks, R., Cooper-White, J., Boger, D. V., "The role of dynamic surface tension and elasticity on the dynamics of drop impact" Chemical Engineering Science, **56**, 5575-5592, **2001**.
- [40] Mysels, K. J., "Surface tension of solutions of pure sodium dodecyl sulfate" Langmuir, **2**, 423-428, **1986**.
- [41] Barnes, T. J., Prestidge, C. A., "PEO-PPO-PEO Block Copolymers at the emulsion droplet-Water Interface" Langmuir, **16**, 4116-4121, **2000**.
- [42] Bahadur, P., Riess, G., "Block copolymers - a special class of surfactants." Tenside, Surfactants, Detergents, **28**, 173-179, **1991**.
- [43] Guthauser, B., "Stable water-in-oil emulsions containing block polymer surfactants." US Patent, **1983**.
- [44] Silverbrook, K., "Ink composition with POE/POP block copolymers" European Patent Application, **1997**.
- [45] Yang, Z., Pickard, S., Deng, N. J., Barlow, R. J., Attwood, D., Booth, C., "Effect of block structure on the micellization and gelation of aqueous solutions of copolymers of Ethylene Oxide and Butylene Oxide" Macromolecules, **27**, 2371 - 2379, **1994**.
- [46] Noskov, B. A., Akentiev, A. V., Miller, R., "Dynamic Properties of Poly(styrene)-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymer Films at the Air-Water Interface" Journal of Colloid and Interface Science, **247**, 117-124, **2002**.

- [47] Rother, G., Findenegg, G. H., Abstract, "Monolayer films of PS-b-PEO diblock copolymers at the air/water- and an oil/water-interface" Colloid & Polymer Science, **276**, 496 - 502, **1998**.
- [48] Goncalves da Silva, A. M., Filipe, E. J. M., d'Oliveira, J. M. R., Martinho, J. M. G., "Interfacial behavior of Poly(styrene)-Poly(ethylene oxide) diblock copolymer monolayers at the Air-Water interface. Hydrophilic block chain length and temperature influence" Langmuir, **12**, 6547-6553, **1996**.
- [49] Gragson, D. E., Jensen, J. M., Baker, S. M., "Characterization of predominantly hydrophobic poly(styrene)-poly(ethylene oxide) copolymers at air/water and cyclohexane/water interfaces" Langmuir, **15**, 6127-6131, **1999**.
- [50] Bosker, W. T. E., Agoston, K., Cohen Stuart, M. A., Norde, W., Timmermans, J. W., Slaghek, T. M., "Synthesis and interfacial behavior of polystyrene-polysaccharide diblock copolymers" Macromolecules, **36**, 1982-1987, **2003**.
- [51] Storberg, J., Laschewsky, A., "Polymer surfactants-Novel active agents with exceptional properties" SOFW-Journal, **130**, 14-18, **2004**.
- [52] Laschewsky, A., "Polymeric surfactants" Tenside Surfactants Detergents, **40**, 246-249, **2003**.
- [53] Buetuen, V., Billingham, N. C., Armes, S. P., "Unusual Aggregation Behavior of a Novel Tertiary Amine Methacrylate-Based Diblock Copolymer: Formation of Micelles and Reverse Micelles in Aqueous Solution." Journal of the American Chemical Society, **120**, 11818-11819, **1998**.
- [54] Buetuen, V., Armes, S. P., Billingham, N. C., "Selective quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers" Macromolecules, **34**, 1148-1159, **2001**.
- [55] Virtanen, J., Lemmetyinen, H., Tenhu, H., "Fluorescence and EPR studies on the collapse of poly(N-isopropyl acrylamide)-g-poly(ethylene oxide) in water" Polymer, **42**, 9487-9493, **2001**.
- [56] Virtanen, J., Arotcarena, M., Heise, B., Ishaya, S., Laschewsky, A., Tenhu, H., "Dissolution and Aggregation of a Poly(NIPA-block-sulfobetaine) Copolymer in Water and Saline Aqueous Solutions." Langmuir, **18**, 5360-5365, **2002**.
- [57] Arotcarena, M., Heise, B., Ishaya, S., Laschewsky, A., "Switching the inside and the outside of aggregates of water-soluble block copolymers with double thermoresponsivity." Journal of the American Chemical Society, **124**, 3787-3793, **2002**.
- [58] Liu, S., Armes, S. P., "Synthesis and aqueous solution behavior of a pH-responsive schizophrenic diblock copolymer." Langmuir, **19**, 4432-4438, **2003**.
- [59] Liu, S., Armes, S. P., "Recent advances in the synthesis of polymeric surfactants." Current Opinion in Colloid & Interface Science, **6**, 249-256, **2001**.
- [60] Laschewsky, A., "Molecular concepts, self-organization and properties of polysoaps." Advances in Polymer Science, **124**, **1995**.
- [61] Laschewsky, A., Zerbe, I., "Polymerizable and polymeric zwitterionic surfactants: 2. Surface activity and aggregation behaviour in aqueous systems" Polymer, **32**, 2081-2086, **1991**.

- [62] Medalia, A. I., Freedman, H. H., Sinha, S., "Polysoaps. III. Polysoaps and related materials prepared by chemical modification of polystyrene" Journal of Polymer Science, **40**, 15-33, **1959**.
- [63] Boyer, B., Lamaty, G., Leydet, A., Roque, J.-P., Sama, P., "Polymerized surfactants. II. Influence of polymerization of micelle-forming surfactants on the micellar catalysis of acetal and ester hydrolysis." New Journal of Chemistry, **16**, 887-892, **1992**.
- [64] Bistline, R. G., Stirton, A. J., Weil, J. K., Port, W. S., "Synthetic detergents from animal fats. VI. Polymerizable esters of a-sulfonated fatty acids." Journal of the American Oil Chemists' Society, **33**, 44-45, **1956**.
- [65] Boyer, B., Lamaty, G., Moussamou-Missima, J. M., Pavia, A. A., Pucci, B., Roque, J. P., "Préparation et propriétés solubilisantes de micelles polymerisées d'un tensioactif glycolipidique : le poly (N- (undecene - 10-) lactobionamide)" Tetrahedron Letters, **32**, 1191-1194, **1991**.
- [66] Finkelmann, H., Schafheutle, M. A., "Lyotropic liquid-crystalline phase behavior of a monomeric and a polymeric monosaccharide amphiphile in aqueous solution." Colloid and Polymer Science, **264**, 786-790, **1986**.
- [67] Kunitake, T., Shinkai, S., Hirotsu, S., "Catalyses of polymer complexes. 4. Polysoap-catalyzed decarboxylation of 6-nitrobenzisoazole-3-carboxylate anion. Importance of the hydrophobic environment in activation of the anion" Journal of Organic Chemistry, **42**, 306-312, **1977**.
- [68] Anton, P., Koeberle, P., Laschewsky, A., "Recent developments in the field of micellar polymers." Makromolekulare Chemie, **194**, 1-27, **1993**.
- [69] Strauss, U. P., "Hydrophobic polyelectrolytes." Advances in Chemistry Series, **223**, 317-324, **1989**.
- [70] Anton, P., Laschewsky, A., "Polysoaps via alternating olefin/sulfur dioxide copolymers." Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, **12**, 189-196, **1991**.
- [71] Anton, P., Laschewsky, A., "Zwitterionic polysoaps with reduced density of surfactant side groups." Makromolekulare Chemie, **194**, 601-624, **1993**.
- [72] Koberle, P., Laschewsky, A., van den Boogaard, D., "Self-organization of hydrophobized polyzwitterions" Polymer, **33**, 4029-4039, **1992**.
- [73] Morishima, Y., Kobayashi, T., Nozakura, S., "Amphiphilic polyelectrolytes with various hydrophobic groups: intramolecular hydrophobic aggregation in aqueous solution." Polymer Journal, **21**, 267-274., **1989**.
- [74] Okubo, T., "Surface tension of synthetic polyelectrolyte solutions at the air-water interface" Journal of Colloid and Interface Science, **125**, 386-398, **1988**.
- [75] Glatzhofer, D. T., Cho, G., Lai, C. L., O'Rear, E. A., Fung, B. M., "Polymerization and copolymerization of sodium 10-undecen-1-yl sulfate in micelles and in admicelles on the surface of alumina" Langmuir, **9**, 2949 - 2954, **1993**.
- [76] Tanchuk, Y. V., Pop, G. S., "Surface activity and micelle formation of surface active polymers." Kolloidnyi Zhurnal, **40**, 1209-1214, **1978**.

- [77] Pop, G. S., Tanchuk, Y. V., "Formation of adsorption layers of aqueous solutions of surface-active polymers." Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, **45**, 991-994, **1979**.
- [78] Kuo, P. L., Hung, M. N., "Functional polymers for colloidal applications. IV. Aggregate formation of lipophile-grafted water-soluble copolymers in aqueous solutions." Journal of Applied Polymer Science, **48**, 1571-1578, **1993**.
- [79] Barakat, Y., Gendy, T. S., Basily, I. K., Mohamad, A. I., "Polymeric surfactants for enhanced oil recovery. Part II. The HLB-CMC relationship of ethoxylated alkylphenol-formaldehyde polymeric surfactants." British Polymer Journal, **21**, 451-457, **1989**.
- [80] Barakat, Y., Gendy, T. S., Mohamad, A. I., Youssef, A. F. M., "Polymeric surfactants for enhanced oil recovery. Part I - Critical micelle concentration of some ethoxylated alkylphenol-formaldehyde nonionics." British Polymer Journal, **21**, 383-389, **1989**.
- [81] Ferguson, P., Sherrington, D. C., Gough, A., "Preparation, characterization and use in emulsion polymerization of acrylated alkyl ethoxylate surface-active monomers" Polymer, **34**, 3281-3292, **1993**.
- [82] Yang, Y. J., Engberts, J. B. F. N., "Preparation and stability of polystyrene latexes using polysoaps as emulsifiers" European Polymer Journal, **28**, 881-886, **1992**.
- [83] Tichagwa, L., Gotz, C., Tonge, M., Sanderson, R., Pasch, H., "The use of selected acrylate and acrylamide-based surfmers and polysoaps in the emulsion polymerization of styrene." Macromolecular Symposia, **193**, 251-260, **2003**.
- [84] Cochin, D., Laschewsky, A., Nallet, F., "Emulsion Polymerization of Styrene Using Conventional, Polymerizable, and Polymeric Surfactants. A Comparative Study" Macromolecules, **30**, 2278-2287, **1997**.
- [85] Betton, F., Theretz, A., Elaissari, A., Pichot, C., "Adsorption of bovine serum albumin onto amphiphilic acrylic acid copolymer-stabilized polystyrene latex particles" Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **1**, 97-106, **1993**.
- [86] Schild, H. G., "Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application" Progress in Polymer Science, **17**, 163-249, **1992**.
- [87] Jean, B., Lee, L.-T., "Effects of sodium dodecyl sulfate on poly(N-isopropylacrylamide) adsorption at the air-water interface above the lower critical solubility temperature" Colloid & Polymer Science, **280**, 689-694, **2002**.
- [88] Biggs, S., Selb, J., Candau, F., "Effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide" Langmuir, **8**, 838-847, **1992**.
- [89] Volpert, E., Selb, J., Candau, F., "Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide" Polymer, **39**, 1025-1033, **1998**.
- [90] Regalado, E. J., Selb, J., Candau, F., "Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains" Macromolecules, **32**, 8580-8588, **1999**.
- [91] Argillier, J. F., Audibert, A., Lecourtier, J., Moan, M., Rousseau, L., "Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides" Colloids and Surfaces A, **113**, 247-257, **1996**.

- [92] Samoshina, Y., Diaz, A., Becker, Y., Nylander, T., Lindman, B., "Adsorption of cationic, anionic and hydrophobically modified polyacrylamides on silica surfaces" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **231**, 195-205, **2003**.
- [93] Kopperud, H. B. M., Hansen, F. K., "Surface tension and surface dilational elasticity of associating hydrophobically modified polyacrylamides in aqueous solutions" Macromolecules, **34**, 5635-5643, **2001**.
- [94] Damas, C., Brembilla, A., Lochon, P., Baros, F., Viriot, M.-L., "Poly(N-alkylacrylamide-co-vinylpyridinium): synthesis and aqueous solution properties" Polymer, **36**, 2095-2101, **1995**.
- [95] Rulison, C. J., Lochhead, R. Y., "Kinetic study of the adsorption of nonionic and anionic surfactants and hydrophobically modified water-soluble polymers to oil-water interfaces." ACS Symposium Series, **615**, 280-313, **1995**.
- [96] Lochhead, R. Y., Rulison, C. J., "An investigation of the mechanism by which hydrophobically modified hydrophilic polymers act as primary emulsifiers for oil-in-water emulsions 1. Poly(acrylic acids) and hydroxyethyl celluloses" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **88**, 27-32, **1994**.
- [97] Perrin, P., Lafuma, F., "Low Hydrophobically Modified Poly(Acrylic Acid) Stabilizing Macroemulsions: Relationship between Copolymer Structure and Emulsions Properties" Journal of Colloid and Interface Science, **197**, 317-326, **1998**.
- [98] Perrin, P., "Droplet-droplet interactions in both direct and inverse emulsions stabilized by a balanced amphiphilic polyelectrolyte" Langmuir, **16**, 881-884, **2000**.
- [99] Landoll, L. M., "Cellulose derivatives" German Patent, **1980**.
- [100] Morin, A. In *Polysaccharides*; Dumitriu, S., Ed.; Marcel Dekker, Inc: N. Y., Basel, Hong-Kong, 1998; pp 275-296.
- [101] Mihai, D., Mocanu, G., Carpov, A., "Chemical reactions on polysaccharides I. Pullulan sulfation" European Polymer Journal, **37**, 541-546, **2001**.
- [102] Mocanu, G., Vizitiu, D., Mihai, D., Carpov, A., "Chemical reaction on polysaccharides V. Pullulan chloroalkylation" Carbohydrate Research, **39**, 283-288, **1999**.
- [103] Bataille, I., Huguet, J., Muller, G., Mocanu, G., Carpov, A., "Associative behaviour of hydrophobically modified carboxypullulan derivatives" Biological Macromolecules, **20**, 179-191, **1997**.
- [104] Zhang, L.-M., "New water-soluble cellulosic polymers: A review" Macromolar Materials and Engineering, **286**, 267-275, **2001**.
- [105] Zhang, T., Marchant, R., "Novel polysaccharide surfactants: synthesis of model compounds and dextran-based surfactants" Macromolecules, **27**, 7302-7308, **1994**.
- [106] Zhang, X., Mehvar, R., "Dextran-methylprednisolone succinate as a prodrug of methylprednisolone: dose-dependent pharmacokinetics in rats" International Journal of Pharmaceutics, **229**, 173-182, **2001**.
- [107] Sanchez Chaves, M., Arranz, F., "Water-insoluble dextran by grafting reaction of dextrans with n-alkyl chloroformates Chemical and enzymatic hydrolysis" Makromolekulare Chemie, **186**, 17-29, **1985**.

- [108] Nichifor, M., Carpov, A., "Bile acids covalently bound to polysaccharides I. esters of bile acids with dextran" European Polymer Journal, **35**, 2125-2129, **1999**.
- [109] Levi, I. V., Hawkins, W. L., Hibbert, H., "Studies on reactions relating to carbohydrates and polysaccharides. LXVI. Structure of the Dextran synthesized by the action of *Leuconostoc Mesenteroides* on sucrose" Journal of American Chemical Society, **64**, 1959-1962, **1942**.
- [110] Wollenweber, C., Makievski, A. V., Miller, R., Daniels, R., "Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability" Colloids and Surfaces A, **172**, 91-101, **2000**.
- [111] Partain, E. M., Brode, G. L., Hoy, R. C., "Preparation and uses of polysaccharides having alkyl-aryl hydrophobic substitution." Eur. Pat. Appl., **1990**.
- [112] Mc Cormick, C. L., "Water soluble polymers: synthesis, solution properties, and applications" Advances in Chemistry Series Eds., **467**, 2, **1989**.
- [113] Schulz, D. N., Bock, J., Valint, P. L., "Synthesis and characterization of hydrophobically associating water-soluble polymers." Macromolecular Complexes Chemistry and Biology, Dubin Eds, 3-13, **1994**.
- [114] Charpentier, D., Mocanu, G., Carpov, A., Chapelle, S., Merle, L., Muller, G., "New hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives" Carbohydrate Polymers, **33**, 177-186, **1997**.
- [115] Merle, L., Charpentier, D., Mocanu, G., Chapelle, S., "Comparison of the distribution pattern of associative carboxymethylcellulose derivatives" European Polymer Journal, **35**, 1-7, **1999**.
- [116] Blasutto, M., Delben, F., Milost, R., Painter, T. J., "Novel cellulosic ethers with low degrees of substitution I. Preparation and analysis of long-chain alkyl ethers" Carbohydrate Polymers, **27**, 53-62, **1995**.
- [117] Mocanu, G., Merle, L., Carpov, A., Muller, G., "Immobilisation de biomolécules dans des microparticules de carboxyméthylcelluloses "hydrophobiquement modifiées"" European Polymer Journal, **36**, 2381-2386, **2000**.
- [118] Steiner, C. A., Gelman, R. A., "Cellulosics utilization: Research and rewards in cellulosics" Elsevier Applied Science Eds., **132**, **1989**.
- [119] Meadows, J., Williams, P. A., Tanaka, R., "Adsorption properties of hydrophobically associating water soluble polymers." Macromolecular Reports, **A31**, 777-785, **1994**.
- [120] Hwang, F. S., Hogen-Esch, T. E., "Fluorocarbon-modified water-soluble cellulose derivatives" Macromolecules, **26**, 3156-3160, **1993**.
- [121] Mukerjee, P., Handa, T., "Adsorption of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants to air-water, hexane-water and perfluorohexane-water interfaces. Relative affinities and fluorocarbon-hydrocarbon nonideality effects." Journal of Physical Chemistry, **85**, 2298-2303, **1981**.
- [122] Zhu, B., Yang, B., "Adsorptions of FC-surfactant and HC-surfactant at solid/liquid interface" Acta Physico-Chimica Sinica, **11**, 15-19, **1995**.
- [123] Cao, Y., Li, H.-L., Xu, X., "Ultrasonic copolymerization of polymer surfactants based on carboxy methyl cellulose" Chemical Journal Chinese University, **18**, 985-989, **1997**.

- [124] Schulz, D. N., Kaladas, J. J., Maurer, J. J., Bock, J., Pace, S. J., Schulz, W. W., "Copolymers of acrylamide and surfactant macromonomers: synthesis and solution properties." Polymer, **28**, 2110-2115, 1987.
- [125] Zhang, L.-M., "Cellulosic associative thickeners" Carbohydrate Polymers, **45**, 1-10, 2001.
- [126] Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 1: A to Amorphous Polymers, 843, 1985.
- [127] Mi, F.-L., Her, N.-L., Kuan, C.-Y., Wong, T.-B., Shyu, S.-S., "Chitosan tablets for controlled release of theophylline: effect of polymer-drug wet or dry blending and anionic-cationic interpolymer complex" Journal of Applied Polymer Science, **66**, 2495-2505, 1997.
- [128] Del Blanco, L. F., Rodriguez, M. S., Schulz, P. C., Agullo, E., "Influence of the deacetylation degree on chitosan emulsification properties" Colloid and Polymer Science, **277**, 1087-1092, 1999.
- [129] Babak, V. G., Desbrieres, J., Tikhonov, V. E., "Dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of a hydrophobically modified chitosan" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, In Press, Corrected Proof, 2005.
- [130] Babak, V. G., Desbrieres, J., "Dynamic surface tension of hydrophobically modified chitosans" Mendeleev Communications, 66-69, 2004.
- [131] Babak, V. G., Vikhoreva, G. A., Lukina, I. G., "Interaction between carboxymethylchitin and tetradecyltrimethylammonium bromide: phase separation, surface tension and stability of microscopic foam films and foams" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **128**, 75-89, 1997.
- [132] Desbrieres, J., "Contribution of chitin derivatives to the modification of physicochemical properties of formulations" Polymer International, **52**, 494-499, 2003.
- [133] Desbrieres, J., "Autoassociative natural polymer derivatives: the alkylchitosans. Rheological behaviour and temperature stability" Polymer, **45**, 3285-3295, 2004.
- [134] Grant, S., Blair, H. S., McKay, G., "Deacetylation effects on the dodecanoyl substitution of chitosan" Polymer Communications, **31**, 267-268, 1990.
- [135] Yoshioka, H., Nonaka, K.-i., Fukuda, K., Kazama, S., "Chitosan-derived polymer-surfactants and their micellar properties" Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, **59**, 1901-1904, 1995.
- [136] Miwa, A., Ishibe, A., Nakano, M., Yamahira, T., Itai, S., Jinno, S., Kawahara, H., "Development of novel chitosan derivatives as micellar carriers of taxol" Pharmaceutical Research, **15**, 1844-1850, 1998.
- [137] Akiyoshi, K., Deguchi, S., Moriguchi, N., Yamaguchi, S., Sunamoto, J., "Self-aggregates of hydrophobized polysaccharides in water. Formation and characteristics of nanoparticles" Macromolecules, **26**, 3062-3068, 1993.
- [138] Akiyoshi, K., Sunamoto, J., "Supramolecular assembly of hydrophobized polysaccharides" Supramolecular science, **3**, 157-163, 1996.
- [139] Demé, B., Lee, L.-T., "Adsorption of hydrophobically modified polysaccharide at the air-water interface: kinetics and structure" Journal of Physical Chemistry, **101**, 8250-8258, 1997.

- [140] Fukui, H., Akiyoshi, K., Sunamoto, J., "O/W-Emulsion stabilized by hydrophobized polysaccharide" Bulletin of the chemical society of Japan, **69**, 3659-3665, **1996**.
- [141] Carlsson, A., Sato, T., Sunamoto, J., "Physicochemical stabilization of lipid microspheres by coating with polysaccharide derivatives" Bulletin of the chemical society of Japan, **62**, 791-796, **1989**.
- [142] Iwamoto, K., Kato, T., Kawahara, M., Koyama, N., Watanabe, S., Miyake, Y., Sunamoto, J., "Polysaccharide-coated oil droplets in oil-in-water emulsions as targetable carriers for lipophilic drugs" Journal of Pharmaceutical Sciences, **80**, 219-224, **1991**.
- [143] Duval-Terrie, C., Huguet, J., Muller, G., "Self-assembly and hydrophobic clusters of amphiphilic polysaccharides" Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, **220**, 105-115, **2003**.
- [144] Henni, W., Deyme, M., Stchakovsky, M., LeCerf, D., Picton, L., Rosilio, V., "Aggregation of hydrophobically modified polysaccharides in solution and at the air-water interface" Journal of Colloid and Interface Science, **281**, 316-324, **2005**.
- [145] Simon, S., Dugast, J. Y., Le Cerf, D., Picton, L., Muller, G., "Amphiphilic polysaccharides. Evidence for a competition between intra and intermolecular associations in dilute system" Polymer, **44**, 7917-7924, **2003**.
- [146] Rouzes, C., "Nanosphères à coeur de poly(acide lactique) et couronne de dextrane: élaboration, propriétés et applications biomédicales" Thèse de doctorat, INPL, **2001**.
- [147] Lochhead, R. Y., Schuman, J. B., "A study of the adsorption of hydrophobically modified dextran at the oil/water interface" Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, March 28-April 1, 2004, COLL-383, **2004**.
- [148] Stevens, C. V., Meriggi, A., Booten, K., "Chemical modification of inulin, a valuable renewable resource, and its industrial applications" Biomacromolecules, **2**, 1-16, **2001**.
- [149] Stevens, C. V., Meriggi, A., Peristeropoulou, M., Christov, P. P., Booten, K., Leveck, B., Vandamme, A., Pitteville, N., Tadros, T. F., "Polymeric Surfactants Based on Inulin, a Polysaccharide Extracted from Chicory. 1. Synthesis and Interfacial Properties" Biomacromolecules, **2**, 1256-1259, **2001**.
- [150] Kratchanov, C., Kuntcheva, M., Kirtchev, N., "Synthesis and properties of ethyl-esters of sunflower pectic acid" Carbohydrate Research, **80**, 350-353, **1980**.
- [151] Matsumura, Y., Yuse, H., "Derivative of pectin or pectinic acid" Japanese Patent, 2 pp., **1974**.
- [152] Kawaguchi, Y., Matsukawa, K., Ishigami, Y., "Conformational changes of hyaluronates with partial palmitoylation and the adsorption structures on the surface of oil droplets" Carbohydrate Polymers, **20**, 183-187, **1993**.
- [153] Ebringerova, A., Alföldi, J., Hromadkova, Z., Pavlov G. M., Harding S. E., "Water-soluble p-carboxybenzylated beechwood 4-O-methylglucuronoxylan: structural features and properties" Carbohydrate Polymers, **42**, 123-131, **2000**.
- [154] Jayme, M. L., Dunstan, D. E., Gee, M. L., "Zeta potentials of gum arabic stabilised oil in water emulsions" Food Hydrocolloids, **13**, 459-465, **1999**.
- [155] Wesslen, K. B., Wesslen, B., "Synthesis of amphiphilic amylose and starch derivatives" Carbohydrate Polymers, **47**, 303-311, **2002**.

- [156] Vorweg, W., Radosta, S., Kroger, A., "Properties of hydroxypropyl starch" Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003, CELL-024, 2003.
- [157] Stuart, M. A. C., Cosgrove, T., Vincent, B., "Experimental aspects of polymer adsorption at solid/solution interfaces" Advances in Colloid and Interface Science, 24, 143-239, 1986.
- [158] de Gennes, P. G., "Conformations of Polymers Attached to an Interface" Macromolecules, 13, 1069 - 1075, 1980.
- [159] Kawaguchi, M., "Adsorption of polymers by porous silica." Adsorption News, 7, 8-12, 1992.
- [160] Scheutjens, J. M. H. M., Fleer, G. J., "Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms" Journal of Physical Chemistry, 83, 1619-1635, 1979.
- [161] Rosilio, V., Albrecht, G., Baszkin, A., Merle, L., "Surface properties of hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives. Effect of salt and proteins" Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces, 19, 163-172, 2000.
- [162] Sarkar, N., "Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose" Polymer, 25, 481-486, 1984.
- [163] Sela, Y., Magdassi, S., Garti, N., "Newly designed polysiloxane-graft-poly (oxyethylene) copolymeric surfactants: preparation, surface activity and emulsification properties" Colloid and Polymer Science, 272, 684-691, 1994.
- [164] Yahaya, G. O., Ahdab, A. A., Ali, S. A., Abu-Sharkh, B. F., Hamad, E. Z., "Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide" Polymer, 42, 3363-3372, 2001.
- [165] Tadros, T., Vincent, B., "Encyclopedia of emulsion technology" Ed. P. Becher, M. Dekker, New York, 1, 1983.
- [166] Munoz, M. G., Monroy, F., Ortega, F., Rubio, R. G., Langevin, D., "Monolayers of symmetric triblock copolymers at the air-water interface. 1. Equilibrium properties" Langmuir, 16, 1083-1093, 2000.
- [167] Millet, F., Nedyalkov, M., Renard, B., Perrin, P., Lafuma, F., Benattar, J.-J., "Adsorption of hydrophobically modified poly(acrylic acid) sodium salt at the air/water interface by combined surface tension and X-ray reflectivity measurements" Langmuir, 15, 2112-2119, 1999.
- [168] Ward, A. F. H., Tordai, L., "Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects" Journal of Chemical Physics, 14, 453-461, 1946.
- [169] Hansen, F. K., "The theory of diffusion controlled absorption kinetics with accompanying evaporation" Journal of Chemical Physics, 64, 637-641, 1960.
- [170] Nahringbauer, I., "Dynamic Surface Tension of Aqueous Polymer Solutions, I: Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (BERMOCOLL cst-103)" Journal of Colloid and Interface Science, 176, 318-328, 1995.
- [171] Millet, F., Perrin, P., Merlange, M., Benattar, J.-J., "Logarithmic adsorption of polymeric surfactants at the air-water interface" Langmuir, 18, 8824-8828, 2002.

- [172] Damodaran, S., Song, K. B., "Kinetics of adsorption of proteins at interfaces: role of protein conformation in diffusional adsorption" Biochimica et Biophysica Acta, 954, 253-264, 1988.
- [173] Ward, A. F. H., Tordai, L., "Time-dependence of boundary tensions of solutions IV. Kinetics of adsorption at liquid-liquid interface" Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 71, 572-584, 1952.

CHAPITRE II

***Synthèse de dérivés amphiphiles
du dextrane
et étude de leur comportement
en solution aqueuse diluée***

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique de polymères amphiphiles, ioniques ou non, issus d'un polysaccharide. Le polymère naturel que nous avons choisi d'utiliser est le dextrane qui possède notamment une grande solubilité dans l'eau et qui a l'avantage d'être biocompatible [1,2] et biodégradable [3].

Les dérivés du dextrane ont été obtenus par fixation covalente de groupements hydrophobes (chaînes alkyle) sur le squelette hydrophile polysaccharidique. Les propriétés tensioactives étant améliorées par l'augmentation du taux de modification en chaînes alkyle, nous avons voulu atteindre une proportion assez élevée de segments hydrophobes fixés sur le polysaccharide. Cependant, un excès de groupes hydrophobes conduit à la formation d'espèces insolubles. Il a été également envisagé de rajouter des groupements ioniques en plus des groupements hydrophobes. Ces polymères ioniques devront nous permettre d'analyser l'effet des interactions électrostatiques dans la suite de nos études physico-chimiques. Les différentes synthèses réalisées, bien maîtrisées au laboratoire, ont permis d'obtenir une large gamme de copolymères. Cette gamme est composée de polymères dont les masses molaires et la nature des groupements greffés varient ainsi que le taux de modification. Ainsi, l'objectif de ces différentes synthèses a été d'obtenir un large éventail de dérivés du dextrane qui présentent des variations structurales régulières.

Le comportement en solution diluée des différents polymères préparés a été étudié au moyen de plusieurs techniques : la viscosimétrie capillaire et la diffusion de lumière statique et dynamique. Ces caractérisations ont permis de préciser l'état des macromolécules en solution. Ces renseignements seront utilisés comme données initiales dans les chapitres suivants consacrés à l'étude des propriétés tensioactives et émulsifiantes des dérivés du dextrane.

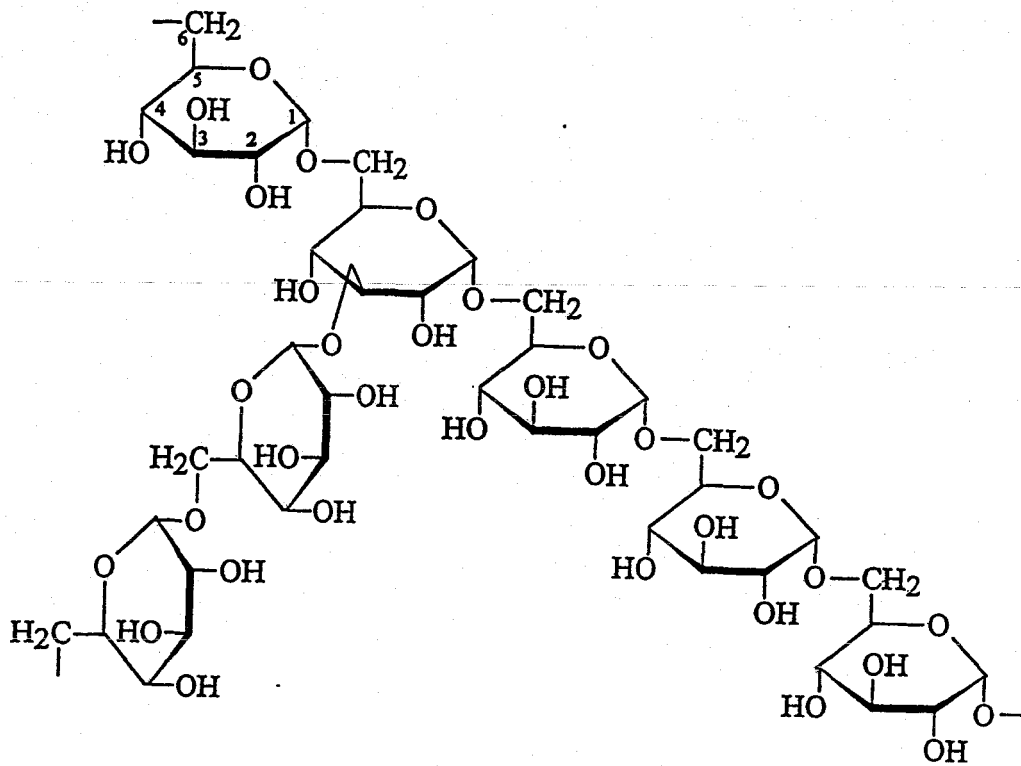


Figure II. 1 : Représentation schématique de la structure générale du dextrane, polysaccharide constitué par l'enchaînement d'unités α -D-glucopyranose

2. GENERALITES SUR LE DEXTRANE

Le dextrane fait partie d'une famille de polysaccharides constitués d'un enchaînement d'unités glucopyranosiques liées par des liaisons en α -1,6. Sa structure chimique est représentée dans la figure II.1. Contrairement au pullulane, le dextrane possède via des liaisons en α -1,3, quelques ramifications dont le taux est généralement inférieur à 5%. Le dextrane est produit à partir du saccharose par un grand nombre de micro-organismes. La bactérie *Leuconostoc mesenteroides* (souche B 512-F) est la plus souvent employée pour la production commerciale. La présence d'une enzyme, la dextrane-sucrase, se complexant avec le saccharose, conduit à la formation du fructose et du dextrane dit « natif ». Celui-ci possède une grande masse molaire moyenne et une large distribution de masses molaires (de quelques centaines à plusieurs dizaines de millions de g/mol). Son hydrolyse partielle conduit à l'obtention de polymères, de masses molaires variables et de polymolécularité réduite. Il existe de nombreux lots commercialement disponibles, et qui selon le procédé de fabrication, varient au niveau des masses molaires, de l'indice de polymolécularité et du degré de ramification. La société Amersham Biosciences distingue les lots commerciaux de dextrane par le nom générique $T_{\overline{M}_w}$ où \overline{M}_w est la masse molaire moyenne en masse du dextrane correspondant, exprimée en kg/mol. Les dextrans commerciaux les plus courants sont les T10, T40, T70 et T110.

2.1. Propriétés physico-chimiques

Le dextrane est un polymère très hydrophile qui n'est soluble que dans l'eau et dans quelques solvants organiques polaires tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le formamide, l'éthylène glycol ou le glycérol.

Des études viscosimétriques ont permis de conclure que ce polymère en solution se comporte comme une pelote flexible et ne présente pas d'association intramoléculaire. De plus, le dextrane, inerte dans les systèmes biologiques, n'affecte pas la viabilité des cellules.

De nombreuses études sur ses propriétés physico-chimiques ont été effectuées pour connaître son comportement en solution aqueuse notamment en viscosimétrie et en diffusion

de lumière, techniques sur lesquelles nous reviendrons plus en détail dans les paragraphes 4.2 et 4.3 de ce chapitre.

2.2. Applications biomédicales

Des expériences *in vivo* ont démontré que le dextrane était totalement bioéliminable, soit par élimination par le système de filtration rénale, soit par dégradation en glucose par la dextranase, enzyme présente dans le système des phagocytes mononucléaires (foie, rate, rein) [4]. Le glucose est ensuite hydrolysé en CO₂ et en H₂O. Sa biodégradation entraîne sa bioélimination, qualité nécessaire pour des applications biomédicales. Il est important de noter que les produits de dégradation ne sont pas toxiques pour l'organisme. De plus, le dextrane se révèle être biocompatible et faiblement antigénique. Par ses effets antithrombotiques et activateurs de flux sanguins (dilution et diminution de la viscosité du sang, diminution de l'agrégation des plaquettes), le dextrane, hémocompatible, a été largement utilisé comme substitut du plasma sanguin. En France, ces substituts commercialisés sous les noms de Rhéomacrodex et Macrodex sont à base de dextrans dont les \overline{M}_w sont respectivement de 40 000 et 70 000 g/mol.

Les exemples d'utilisation du dextrane sont nombreux. Les dextrans de \overline{M}_w comprises entre 2000 et 150 000 g/mol sont les plus couramment proposés, notamment dans les domaines thérapeutiques et médicaux.

Bien que relativement inerte, le dextrane a la propriété de pouvoir former divers complexes avec des métaux lourds ou certaines lectines dont il assure ainsi le transport [5,6]. Mais dans la majorité des applications décrites, comme par exemple la vectorisation de principes actifs, le dextrane doit être préalablement fonctionnalisé via ses groupes hydroxyle.

Ainsi, le dextrane a longtemps été utilisé au laboratoire pour la préparation de substituts érythrocytaires à base d'hémoglobine [7,8]. Le polymère est alors fixé de façon covalente sur la protéine afin de conférer à celle-ci une meilleure biodisponibilité pour un usage en transfusion sanguine.

Le dextrane est également préconisé pour la préparation d'hydrogels destinés à l'encapsulation et la libération contrôlée de peptides ou de protéines [9,10]. Le plus souvent, ces hydrogels sont obtenus par polymérisation radicalaire de méthacrylate de dextrane. Le contrôle du taux de réticulation permet de moduler les propriétés de gonflement et la

perméabilité des matériaux obtenus [11-14]. Les hydrogels à base de dextrane sont également utilisés dans le domaine de la chromatographie. Citons l'exemple des gels d'exclusion stérique Sephadex à base de dextrane plus ou moins réticulé selon le domaine de fractionnement souhaité [15].

Enfin, d'autres exemples d'applications du dextrane concernent la modification de surfaces solides. Les matériaux obtenus sont alors destinés à des utilisations dans le domaine de la biochromatographie, ou encore dans le domaine biomédical, pour la préparation de tests de diagnostic par exemple. Ainsi, des dérivés du dextrane ont été employés pour l'élaboration de phases stationnaires composites. Dans ce cas, l'immobilisation (physique ou chimique) du polysaccharide à la surface de particules de silice ou de polystyrène, permet de réduire significativement les interactions non-spécifiques avec les protéines [16-19].

2.3. Modification du dextrane

Depuis une vingtaine d'années, les polysaccharides ont été l'objet de nombreuses modifications chimiques en vue d'obtenir des polymères aux applications les plus diverses notamment dans le domaine biomédical. Les travaux précurseurs sur la modification chimique d'un polysaccharide par fixation de groupements hydrophobes ont été réalisés par Landoll [20,21]. La synthèse de ces polymères amphiphiles est basée sur la modification chimique de l'hydroxyéthylcellulose (HEC) par différents époxydes en milieu basique. L'originalité de ces travaux a donc consisté à synthétiser de nouveaux polymères de type tensioactifs. Dès lors démarraient les études physico-chimiques basées sur des familles de polymères amphiphiles, synthétisés dans des conditions définies. Les précédents travaux avaient jusque là porté sur des polysaccharides amphiphiles obtenus par production bactérienne [22]. Dans ce paragraphe nous nous intéresserons plus particulièrement aux modifications chimiques effectuées sur le dextrane. Le tableau II.1 (cf. page suivante) reprend l'ensemble des modifications hydrophobes trouvées dans la littérature.

Dans le cadre des travaux de Sanchez-Chaves et Arranz, le dextrane a été modifié par estérification des groupements hydroxyle par l'anhydride butyrique [23] et, à l'aide d'amines tertiaires comme catalyseurs, par des n-alkyl chloroformates [24]. Pour ces derniers polymères modifiés par des groupements éthyle ou butyle, il est intéressant de noter qu'ils

**Chapitre II : Synthèse de dérivés amphiphiles du dextrane
et étude de leur comportement en solution aqueuse diluée**

deviennent insolubles en milieu aqueux respectivement à partir de taux de substitution de l'ordre de 81% et 69% (nombre d'unités glucose modifiés pour 100 unités). De façon similaire, un dérivé du dextrane a été synthétisé à l'aide de l'acide laurique [25]. Toujours par estérification, le dextrane a aussi été substitué par de l'acide biliaire [26] en présence de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide comme agent couplant.

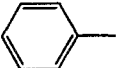
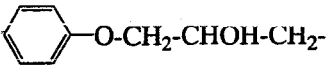
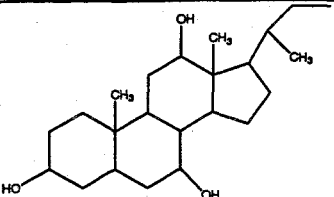
Groupements hydrophobes	Liaison	\overline{M}_w du dextrane précurseur (g/mol)	τ (%)	Solubilité dans l'eau	Réf.
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$	Ester	70 000	134-261	$S \approx 0$	[23]
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Ester	70 000	≤ 300	Pour $n=1$ et $\tau \geq 81$, $S \approx 0$ Pour $n=3$ et $\tau \geq 69$, $S \approx 0$	[24]
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-}$	Ester	$\overline{M}_n = 20\ 000$	≤ 20	Pour $\tau \geq 13$, $S < 10\text{g/l}$	[25]
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-}$	Ester	$9\ 000 < \overline{M}_n < 30\ 000$	≤ 22	Pour $\tau \geq 5$, $S < 5\text{g/l}$	[27]
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-}$	Amide	1 600	11	$S \geq 100\text{g/l}$	[28]
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	Ester	500 000	≤ 20	$S \geq 60\text{g/l}$	[29]
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CHOH-CH}_2\text{-}$	Ether	40 000	≤ 15	$S \geq 60\text{g/l}$	[30]
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CHOH-CH}_2\text{-}$	Ether	40 000	≤ 7	$S \geq 60\text{g/l}$	[30]
	Ester	500 000	≤ 14	$S \geq 130\text{g/l}$	[29]
	Ether	40 000 ou 60 000	≤ 22	$S \geq 60\text{g/l}$	[31,32]
	Ester	30 000	≤ 6	$S \geq 30\text{g/l}$	[26]

Tableau II.1 : Structure et solubilité dans l'eau des dérivés du dextrane obtenus par modification chimique (τ est le taux de modification).

A titre indicatif, une autre voie de synthèse tout à fait originale a été développée par Kobayashi et Sumitomo [33]. Ces derniers ont polymérisé du dextrane linéaire, sélectivement méthylé sur la position C-3, par ouverture de cycle du monomère 1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl-3-O-méthyl-glucopyranose. Cette polymérisation dont le rendement est de l'ordre de 85%, est suivie d'une débenzylation. La masse molaire M_w obtenue est comprise entre 13 000 et 23 000 g/mol avec un indice de polymolécularité de l'ordre de 3.

Des réactions d'éthérisation sont aussi réalisables comme le montrent les travaux de Pitha et coll. [34] qui ont fait réagir une série de composés organiques porteurs d'une fonction époxyde sur plusieurs polysaccharides tels que le dextrane dans un milieu aqueux basique (NaOH 1M). Par cette même voie de synthèse, le laboratoire s'est spécialisé depuis quelques années dans la modification du dextrane par des groupements hydrophobes de diverses natures. Ainsi, le dextrane a été modifié par introduction de groupes phénoxy. Dans un premier temps, cette modification a permis d'adsorber les copolymères à l'interface de microparticules poreuses de polystyrène-divinylbenzène afin de réduire leur caractère hydrophobe de surface et d'empêcher l'adsorption des protéines [17,35]. Ces dérivés du dextrane phénoxy étaient préparés selon un protocole en deux étapes. Tout d'abord, le dextrane-chlorhydrine était obtenu par réaction de l'épichlorhydrine sur le dextrane T40 en solution aqueuse à pH 1-2, en présence d'un catalyseur tétrafluoroborate de zinc $Zn(BF_4)_2$. La formation du dextrane-phénoxy était obtenue par la substitution des atomes de chlore par des ions phénates en milieux aqueux à pH 11. Au cours de la première étape, le pH acide du milieu réactionnel conduit à une dégradation partielle des chaînes du dextrane. A la suite de ces travaux, il a été envisagé de préparer le dextrane-phénoxy en une seule étape, et à partir du 1,2-époxy-3-phénoxypropane en milieu basique, ce qui permet d'éviter une dégradation au niveau du squelette polysaccharide. Le dextrane a été aussi substitué par des groupements hydrophiles tels que le monométhoxypoly(oxyéthylène) (MPOE). A l'instar du dextrane phénoxy, le greffage de chaînes alkyle sur le squelette polysaccharidique a été réalisé en une seule étape en milieu organique basique (Hydroxyde de Tetrabutylammonium, TBAOH) à partir d'époxyalcane [31,36]. C'est en nous inspirant de ces travaux, que nous avons réalisé la modification du dextrane par des chaînes alkyle.

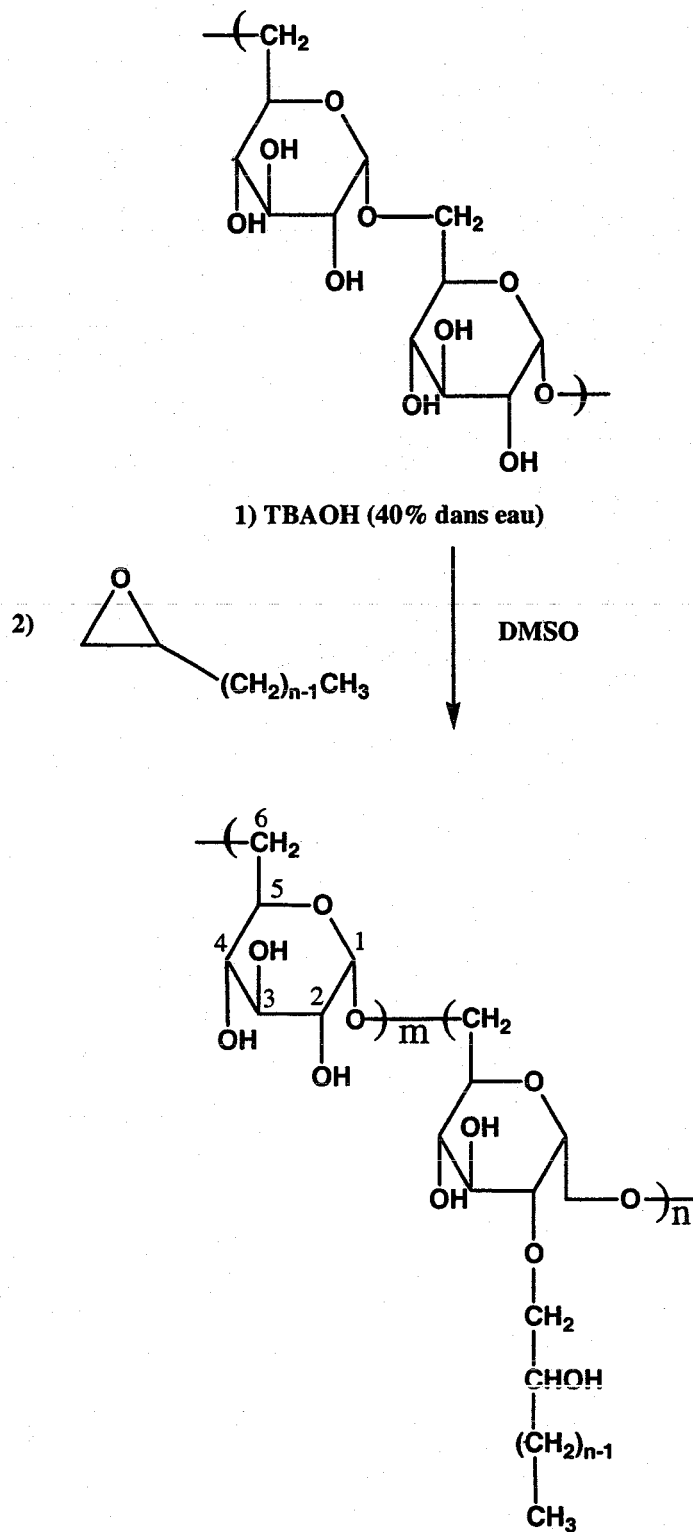


Figure II. 2 : Schéma de synthèse de la modification chimique du dextrane par un époxyde aliphatique hydrocarboné.

3. MODIFICATION CHIMIQUE DU DEXTRANE

3.1. Modification par des chaînes alkyle

La modification du dextrane consiste à fixer des chaînes alkyle, à partir d'époxyalcane, sur les fonctions hydroxyle du polysaccharide par l'intermédiaire de liaisons éthers. La réaction du dextrane sur les époxyalcane se fait aisément, en milieu basique, à température ambiante, en une seule étape. Le schéma de synthèse est reporté sur la figure II.2.

L'objectif de ces synthèses était d'obtenir une large gamme de composés avec des caractéristiques variables en termes de masse molaire, de longueur de la chaîne alkyle et de taux de modification.

Les masses molaires des dextrans précurseurs ont été préalablement déterminées par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) couplée à un diffusiomètre laser multiangle dit MALLS (Multi-Angle Laser Light Scattering). L'association des deux techniques notée SEC-MALLS, permet de calculer les masses molaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w des polymères, et également de disposer de la courbe de distribution des masses molaires.

Equipements :

Le système de chromatographie d'exclusion stérique est constitué de:

- une pompe Waters 590,
- un dégazeur (Degazys DG 1310, Uniflow),
- une boucle d'injection de 200 μ l,
- une série de colonnes Shodex (SB-806, 805, 804 HQ) avec une pré-colonne de même type.

A la sortie des colonnes, un photodiffusiomètre de modèle miniDawn (Wyatt Technology Corporation) est en place. La longueur d'onde du laser est fixée à 690 nm par le constructeur, et trois photodiodes mesurent l'intensité diffusée à 45, 90 et 140°. Une double détection est effectuée à l'aide d'un réfractomètre différentiel de type Waters 410 installé en série. Les mesures sont pilotées et traitées avec le logiciel Astra en place.

Conditions expérimentales utilisées:

Afin de préparer des solutions de concentrations précises, le poids sec des échantillons est déterminé. L'éluant utilisé, solution aqueuse de NaNO_3 (0,1mol/l) / NaN_3 (0,2g/l), est préparé avec de l'eau milliQ (système de filtration Millipore), puis filtré sur membrane Millipore de 0,1 μ m. Le débit de la pompe est fixé à 0,7 ml/min, et 24 heures sont nécessaires pour que le système soit équilibré. Les solutions de polymères sont préparées la veille dans l'éluant utilisé, à des concentrations de 6 g/l pour les polymères. Les solutions sont injectées deux fois et les courbes sont traitées selon la méthode de Zimm.

Les dextrans précurseurs utilisés sont le T10, le T40 et le T500 de masses molaires moyennes en masse respectives $\overline{M}_w = 12\ 000$, 39 000 ou 520 000 g/mol et d'indices de polymolécularité respectifs : 1,2, 1,7 et 1,8.

La longueur de la chaîne alkyle peut être modulée selon l'époxyalcane employé au cours de la réaction : les chaînes à 6 carbones sont fixées à l'aide de l'époxyoctane et les chaînes à 10 carbones à l'aide de l'époxydodécane.

Les taux de modification (nombre de groupements fixés sur un hydroxyle pour 100 unités glucose) varient selon la durée de réaction ou encore la quantité d'époxyalcane ajouté initialement. Ces taux seront calculés à partir des spectres RMN ^1H pour chacun des dérivés du dextrane.

3.1.1. Mode opératoire

Les conditions opératoires de la réaction ont été optimisées à l'occasion de travaux effectués précédemment [30]. Nous les avons adaptées (durée de réaction, quantité d'époxyalcane initiale) par rapport au taux de substitution désiré.

Le mode opératoire suivi peut être décrit comme suit:

1g de dextrane est dissous dans 10 ml de DMSO pendant 2 heures à 40°C. Sont ensuite ajoutés 5 ml d'hydroxyde de tetrabutylammonium (TBAOH) à 1 mol/l puis l'époxyalcane dans un rapport molaire époxyalcane/unité glucose variable selon le taux de modification souhaité. La solution est maintenue entre 48 et 96 heures à température ambiante (et légèrement chauffé à 30°C lors de la réaction avec l'époxydodécane). Deux techniques de récupération du polymère ont été employées selon le taux de modification obtenu. Pour des taux de modification de l'ordre de 10%, le polymère est précipité dans 100 ml de solution aqueuse NaCl 1M. Le précipité est dispersé dans 500 ml d'éthanol à 95% sous agitation ultraturrax puis filtré sur un fritté de porosité 4 et lavé à l'éthanol à 95%. Il est ensuite dissous dans de l'eau osmosée pour être ensuite dialysé 24 heures contre de l'eau osmosée pour éliminer les sels résiduels (membrane spectra/Por MWCO : 6000-8000). Pour les taux de modification supérieurs à 20% le polymère est dialysé contre un mélange eau/éthanol (50/50 (v/v)) pendant 10 jours puis contre de l'eau osmosée pendant 2 jours afin d'éliminer les réactifs n'ayant pas réagi et les sels résiduels. Le polymère est ensuite récupéré par lyophilisation. Le rendement massique est de l'ordre de 80-85%.

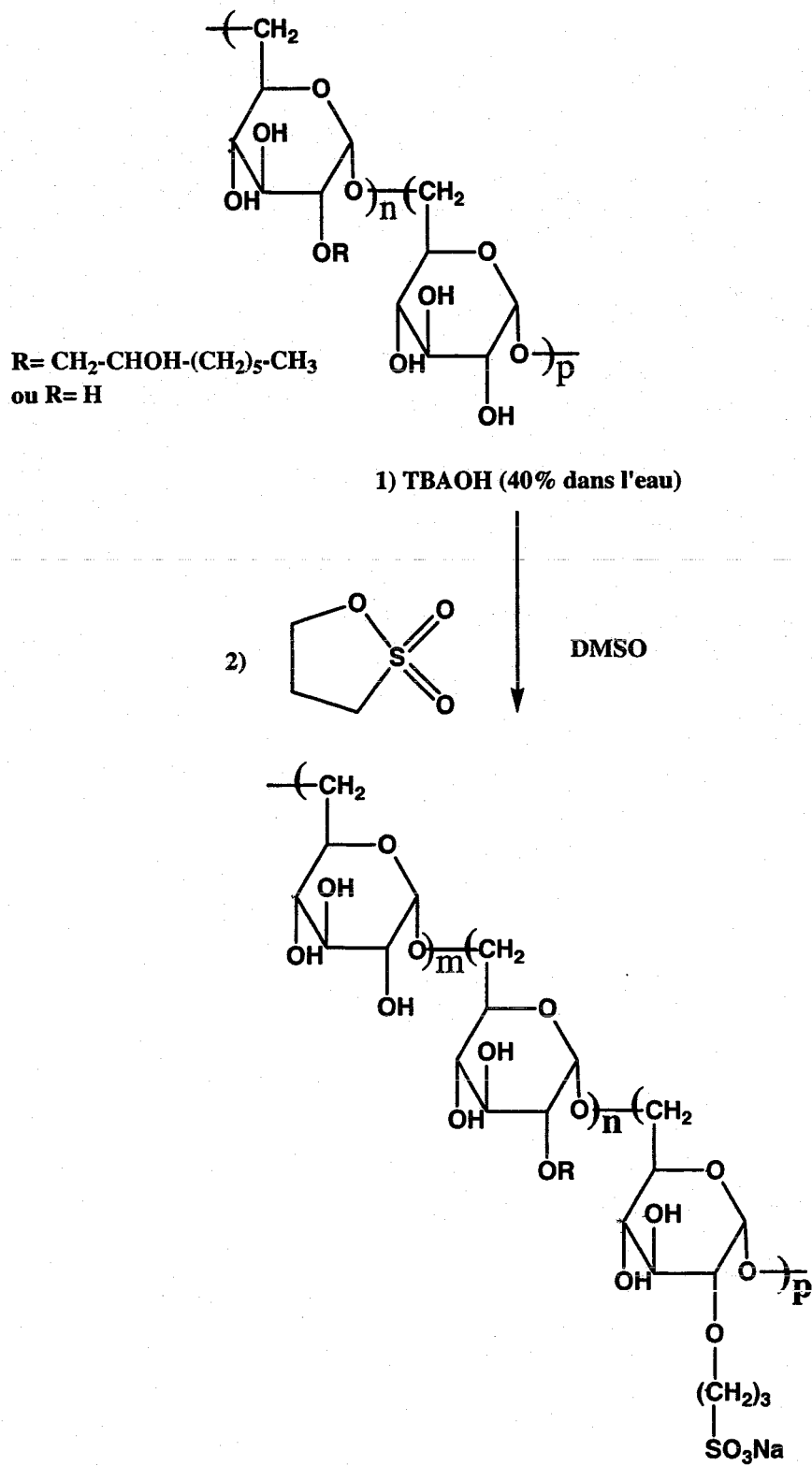


Figure II. 3 : Schéma de synthèse de la modification chimique du dextrane par la 1,3 propanesultone

3.1.2. Remarques générales sur la synthèse

➤ Hétérogénéité de la modification du dextrane

Lors de la dialyse contre de l'eau osmosée, pour les polymères dont le temps de réaction est supérieur à 24 heures, on observe la formation d'un précipité. Deux fractions de polymère sont donc récupérées, une fraction dite « soluble » et une fraction dite « insoluble ». Le taux de modification de la fraction « insoluble » est plus élevé que celui de la fraction « soluble », ce qui permet de conclure que certaines chaînes de polymères sont certainement plus substituées que d'autres.

➤ Récupération des polymères

Deux modes de récupération et de purification des polymères après synthèse sont possibles : par dialyse et par précipitation. Ce dernier mode est le plus rapide, cependant nous avons remarqué que le rendement massique était beaucoup plus faible par rapport à l'autre méthode. Ce mode de récupération nécessite une précipitation dans un mélange constitué d'éthanol, d'eau et de DMSO. Or, les polymères les plus substitués donc plus hydrophobes, ont tendance à se solubiliser dans un tel mélange. Il y a donc une perte de produit due à une solubilisation partielle. La récupération par précipitation a donc été employée uniquement pour les dextrans modifiés à un taux de modification inférieurs à 20%.

➤ Modification du dextrane par des chaînes en C10

La modification par des chaînes en C10 est beaucoup plus difficile à obtenir à température ambiante, du fait de la plus faible solubilité de l'époxydodécane dans le DMSO. La température est donc maintenue à 30°C tout au long de la réaction.

3.2. Modification par des groupements propylsulfonates de sodium

Deux raisons ont motivé l'ajout de groupements ioniques sur les polysaccharides modifiés. La première consiste à améliorer la solubilité en milieu aqueux d'un DexC6_r à fort taux de substitution. D'autre part, nous avons voulu étudier l'influence de la présence de groupements ioniques sur les propriétés tensioactives et émulsifiantes.

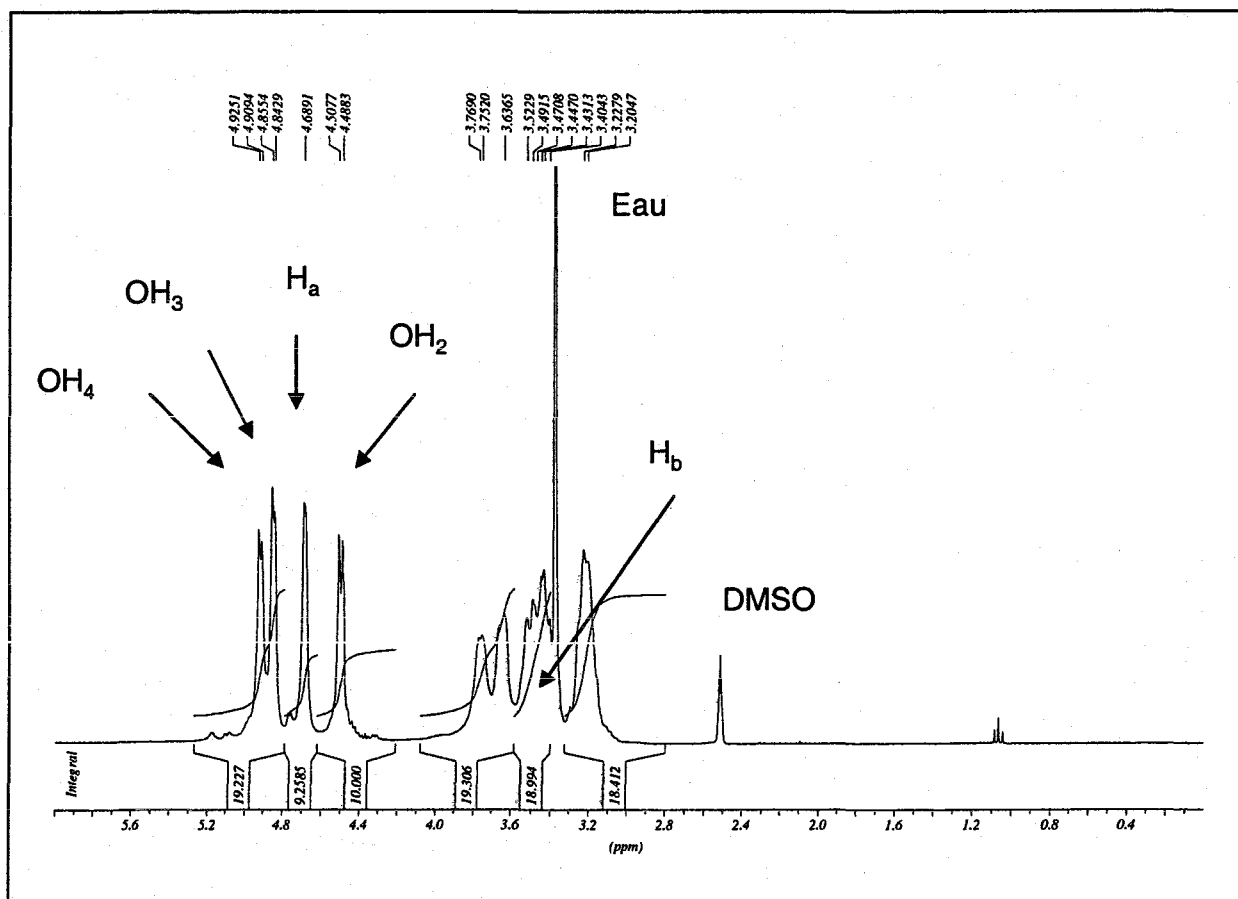
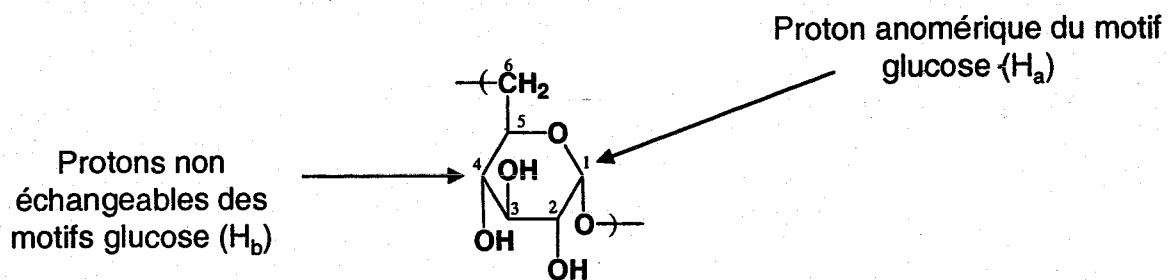


Figure II. 4 : Spectre RMN 1H du précurseur dextrane T40 dans le $DMSO-d_6$

Plusieurs voies de sulfatation du dextrane [37,38] ou du pullulane [39] ont été décrites. Nous avons choisi de nous inspirer des travaux de Natus et coll. [40] concernant la modification de la cellulose et de l'amidon par la propane sultone, modification qui permet à partir d'un certain taux de modification de les rendre hydrosolubles. Le schéma réactionnel est donné dans la figure II.3.

La réaction se fait en milieu organique basique, à température ambiante et en une seule étape. Le protocole de la modification chimique est le suivant :

1 g de dextrane, modifié ou non par des chaînes alkyle, est dissous dans 10ml de DMSO pendant 2 heures à 40°C. 5 ml de TBAOH est ajouté à la solution puis la propane sultone dans un rapport molaire propane sultone/unité glucose variable selon le taux de sulfonation souhaité. La réaction est laissée pendant 48 heures à température ambiante. Le polymère est ensuite dialysé pendant trois jours contre une solution aqueuse NaCl 0,1M et une semaine contre de l'eau osmosée, puis lyophilisé. Le rendement massique est de 80% environ.

Le taux de sulfonation obtenu est de l'ordre de 50% environ par rapport à celui calculé à partir de la quantité de propane sultone introduite.

3.3. Détermination du taux de substitution

Le taux de substitution correspond au nombre de groupements fixés pour 100 unités glucose. Les différents copolymères obtenus à partir du dextrane seront notés de la manière suivante :

$$\text{Dex } T_{\overline{M_w}} C_n S_{\tau'}$$

où n représente le nombre de carbone de la chaîne alkyle, τ et τ' respectivement les taux de substitution en groupements alkyle et propylsulfonates de sodium, $T_{\overline{M_w}}$ la dénomination commerciale du dextrane précurseur avec $\overline{M_w}$ exprimée en kg/mol. Lorsque cette dernière indication n'apparaît pas, il s'agit d'un dérivé du dextrane T40.

Les taux de substitution ont été déterminés par analyse des spectres RMN ^1H . L'appareillage et les conditions opératoires sont les suivants :

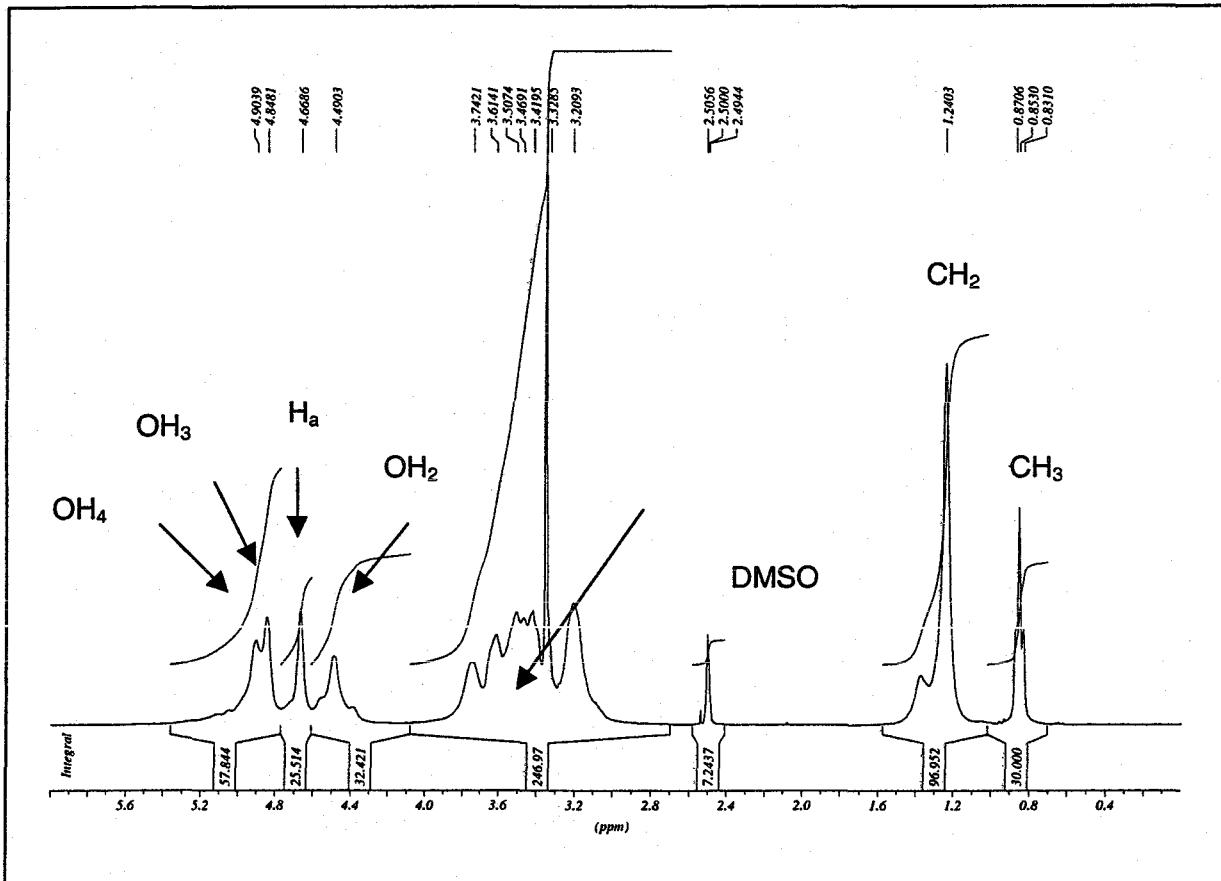
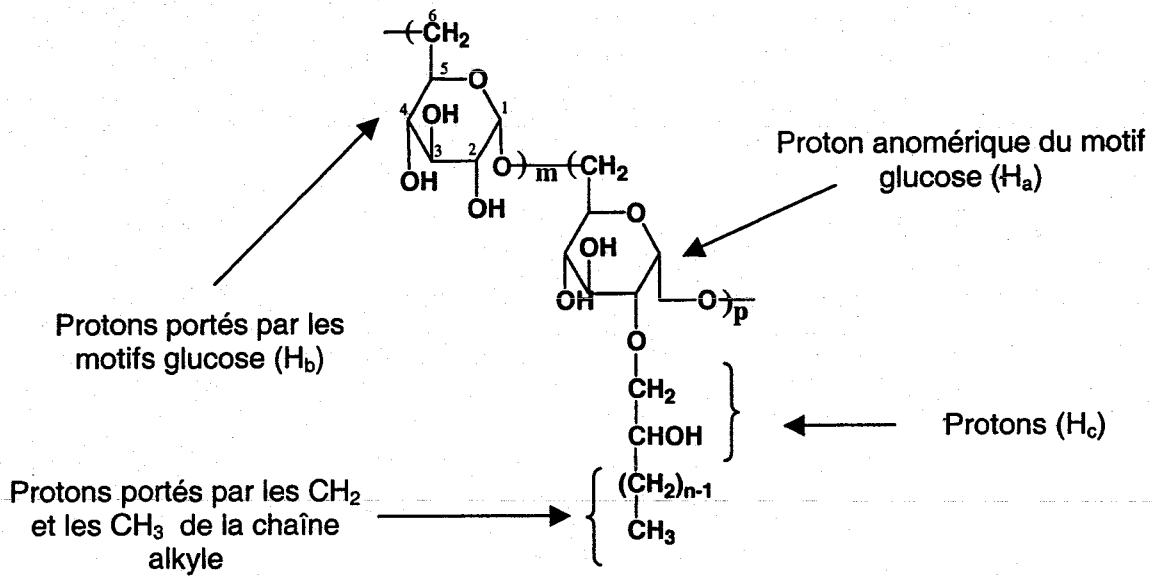


Figure II. 5 : Spectre RMN 1H du dérivé DexC₆₃₈ dans le DMSO-d₆

Chapitre II : Synthèse de dérivés amphiphiles du dextrane et étude de leur comportement en solution aqueuse diluée

Les spectres RMN ont été réalisés à 25°C à l'aide d'un spectromètre Brüker Avance 300. Les champs utilisés sont de 300,13 MHz pour les expériences en RMN ^1H . Les autres paramètres sont :

- nombre de scans effectué : 64,
- les points d'acquisition 64 Ko,
- fenêtre d'apodisation : exponentielle décroissance. LB=0,3Hz,

Le polymère est mis en solution dans du DMSO deutéré (DMSO-d_6) ou D_2O à une concentration d'environ 40 g/l.

Pour le dextrane non modifié en solution dans le DMSO-d_6 (spectre donné dans la figure II.4), le signal du proton anomérique apparaît aux alentours de 4,7 ppm. Les deux pics à 4,9 et celui à 4,5 ppm sont attribués aux trois protons des groupements hydroxyle. Les six protons non échangeables portés par les motifs glucose apparaissent sous forme d'un large massif entre 3,2 et 3,8 ppm [41].

Le spectre du dextrane modifié (donné en figure II.5) par des chaînes alkyle donne en plus du spectre du dextrane précurseur, deux pics caractéristiques à 0,8 ppm et à 1,3 ppm correspondant respectivement aux hydrogènes du CH_3 et CH_2 de la chaîne aliphatique greffée.

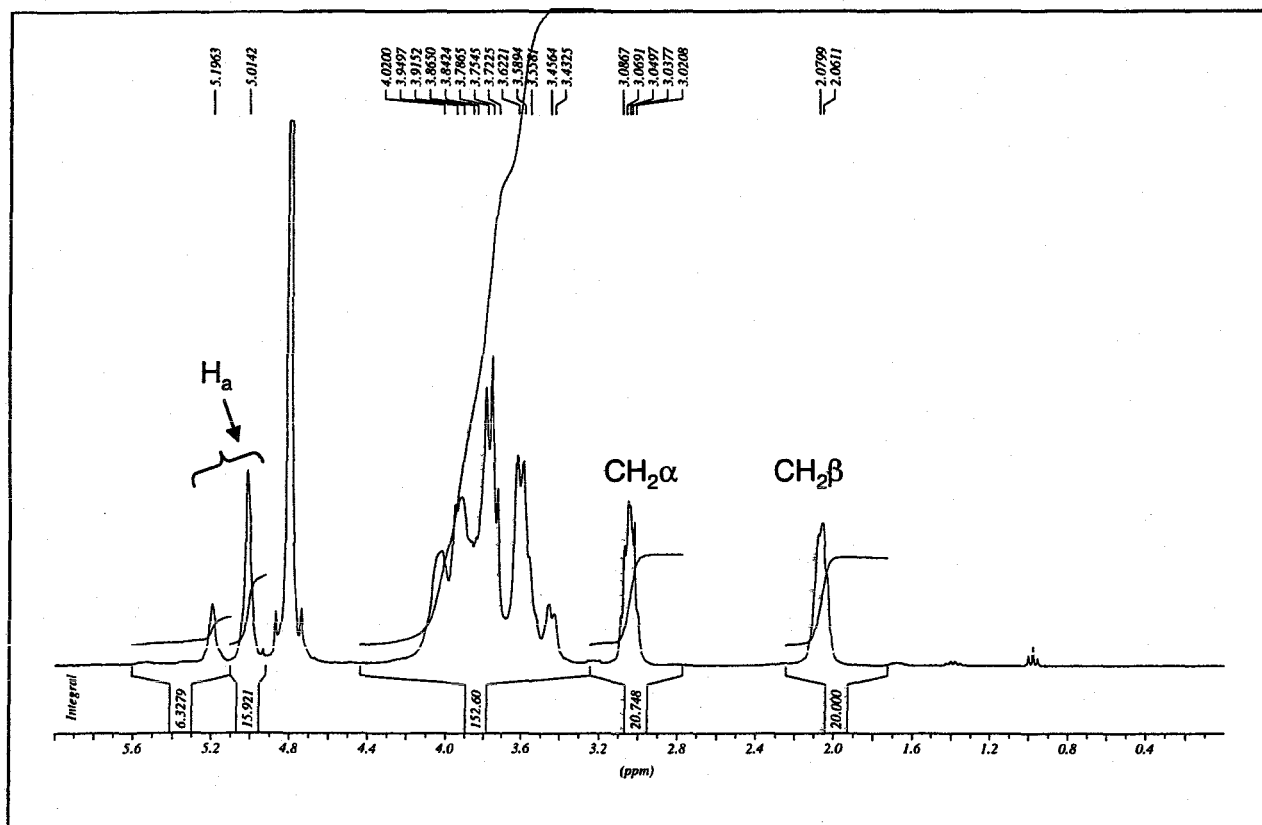
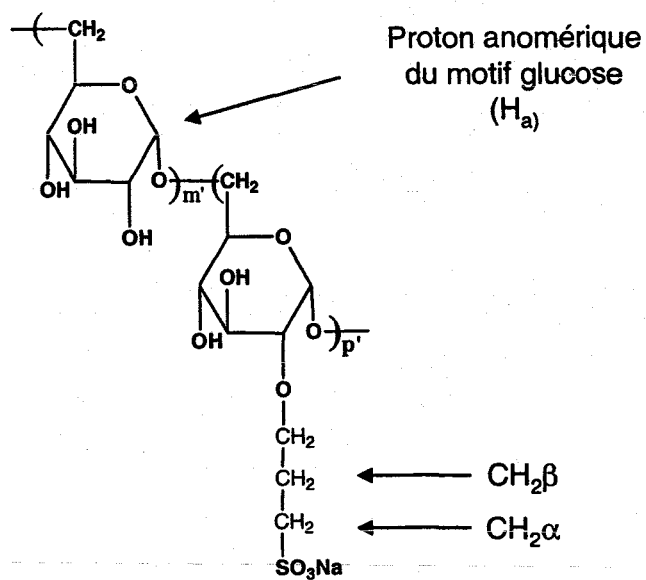
Ainsi, le taux de substitution est calculé par le rapport des intégrations du signal correspondant aux protons aliphatiques et du signal correspondant aux protons anomériques (H anomérique) du dextrane [30].

$$\tau = \frac{A_{\text{CH}_3} + A_{\text{CH}_2}}{(2(n-1) + 3) * A_{\text{H anomérique}}} \times 100 \quad \text{II. 1}$$

avec A l'aire des pics attribués aux groupements CH_3 , CH_2 et des protons anomériques et n le nombre de carbones de la chaîne alkyle (voir schéma figure II.5).

Nous avons vérifié sur un spectre COSY ($^1\text{H}/^1\text{H}$) du DexC6_{83} , le dextrane le plus substitué, que la zone située entre 4,4 ppm et 4,9 ppm correspondait uniquement au proton anomérique et aux protons des groupements hydroxyle du motif glucose. Le groupement hydroxyle en α de la fonction éther sort donc dans le massif situé entre 3,2 et 3,8 ppm.

Le taux de sulfonation a aussi été déterminé par RMN ^1H du produit dans l'eau deutérée (donné en figure II.6). Par rapport au spectre du dextrane modifié par des chaînes alkyle, deux pics supplémentaires apparaissent à 3 ppm et 2 ppm. Le pic à 3 ppm correspond aux deux protons du groupement propylsulfonate de sodium en α de la fonction sulfonate. Le deuxième pic à 2 ppm est attribué aux deux protons en β de la fonction sulfonate. C'est la



valeur de l'aire de ce pic (noté $A_{CH_2\beta}$) qui va permettre la détermination du taux de modification en groupements propylsulfonates de sodium :

$$\tau' = \frac{A_{CH_2\beta}}{2 * A_{H_{anomérique}}} * 100 \quad \text{II. 2}$$

avec A l'aire des pics attribués au $CH_2\beta$ et aux protons anomériques.

Des valeurs similaires de déplacements chimiques ont été reportées pour des dérivés du dextrane portant des groupements acides propylsulfoniques dans le D_2O [37]. On remarque aussi l'apparition d'un pic à 5,2 ppm qui serait probablement le pic du proton anomérique des unités glucose modifiées.

Remarque sur l'hétérogénéité de structure des dérivés du dextrane

Deux types d'hétérogénéité de structure peuvent être rencontrés dans le cas du dextrane modifié par greffage de groupements via les fonctions alcool. Cette hétérogénéité est liée à :

- la polyfonctionnalité d'un motif glucopyranose. En effet, trois groupements hydroxyle portés par le motif du dextrane (OH_2 , OH_3 et OH_4) sont susceptibles de réagir avec l'époxyalcane.

- la distribution des unités modifiées au sein des chaînes polysaccharides.

Pour connaître l'ordre de réactivité des groupes hydroxyle, les études par RMN sont souvent utilisées mais dans notre cas elles se sont révélées inadéquates, notamment pour déterminer laquelle des fonctions hydroxyle était prioritairement modifiée. En effet, les taux de modifications relativement faibles ne permettent pas de tirer des conclusions sur la réactivité des OH. On peut toutefois mentionner les résultats des différents travaux décrits dans la littérature et concernant la réactivité des groupements alcool portés par le dextrane. La différence de réactivité relative est due à des effets à la fois stériques, électroniques mais aussi des conditions réactionnelles tel que l'agent d'acétylation dans le cas des dextrans partiellement acétylés [42]. Quelques résultats concernant des dérivés du dextrane sont donnés dans le tableau II.2.

Groupements greffés	Taux de substitution (%)	Analyses RMN	Ordre de réactivité	Réf.
-CO-CH ₃ (obtenu à partir de chlorure d'acétyle)	41-250	¹³ C	OH ₂ >OH ₄ >OH ₃	[42]
-CO-CH ₃ (obtenu à partir de l'anhydrique acétique)	45-218	¹³ C	OH ₂ ≈OH ₃ >OH ₄	[42]
-CO-C(CH ₃)=CH ₂	<50	¹ H / ¹³ C	OH ₂ ≈OH ₃ >OH ₄	[43]
-CO-CH=CH ₂	0-35	¹ H / ¹³ C ¹ H- ¹ H COSY ¹ H- ¹³ C HMQC	OH ₂ ≈OH ₃ >OH ₄	[44]
-CH ₂ -COONa	30-80	¹ H/ ¹³ C	OH ₂ >OH ₃ >OH ₄	[45]
-Si(CH ₃) ₃	0-300	¹ H / ¹³ C ¹ H- ¹ H COSY ¹ H- ¹³ C HMQC	OH ₂ >>OH ₄ >O H ₃	[41]

Tableau II.2 : Ordre de réactivité déterminé par RMN selon le groupement fixé sur le dextrane. (COSY : Correlation spectroscopy ; HMQC : Heteronuclear Multiple Quantum Coherence).

D'après ces différents travaux, le groupement OH₂ semble être le plus réactif grâce à la formation d'une liaison hydrogène entre cet alcool et l'oxygène voisin situé sur le carbone 1 (les deux oxygènes sont en position cis). La basicité du OH₂ est donc plus forte que celle des autres. La réactivité du groupement OH₃ est également importante à cause de son faible encombrement stérique. De ces différents travaux, nous pouvons conclure à une substitution qui se fait majoritairement sur le groupement hydroxyle OH₂. Cependant, il n'est pas possible actuellement de savoir si les motifs saccharidiques sont uniquement monosubstitués, ou bien si certains sont di ou trisubstitués.

3.4. Bilan sur les dextrans modifiés

Dans les tableaux II.3 et II.4 sont rassemblées les caractéristiques de l'ensemble des polymères synthétisés que nous avons utilisés pour la poursuite de notre étude.

Les copolymères ainsi obtenus se divisent en quatre familles :

- les Dex_{T40}C6_τ dont le taux varie entre 12 et 83%, préparés à partir du dextrane T40,
- les Dex_{T40}C10_τ dont le taux varie entre 11 et 31%, préparés à partir du dextrane

T40,

Nom	n ⁽¹⁾	Mw ⁽²⁾ Dextrane précurseur (g/mol)	% d'époxyde initial (mol/mol d'unité glucose)	Durée de réaction (H)	Mode de récupération	$\tau^{(3)}$ Cn (%)	Rendement ⁽⁴⁾ (%)
Dex _{T40} C ₆ ₁₂	6	39 000	100	24	Précipitation	12	85
Dex _{T40} C ₆ ₂₁	6	39 000	40	168	Dialyse	21	82
Dex _{T40} C ₆ ₃₈	6	39 000	100	68	Dialyse	38	73
Dex _{T40} C ₆ ₈₃	6	39 000	100	168	Dialyse	83	75
Dex _{T10} C ₆ ₂₅	6	12 000	100	68	Dialyse	25	60
Dex _{T500} C ₆ ₂₃	6	520 000	50	48	Dialyse	23	82
Dex _{T40} C ₁₀ ₁₁	10	39 000	50	48	Précipitation	11	89
Dex _{T40} C ₁₀ ₂₄	10	39 000	80	48	Précipitation	24	50
Dex _{T40} C ₁₀ ₃₁	10	39 000	80	96	Dialyse	31	64

Tableau II. 3: Liste des dérivés du dextrane modifiés par des chaînes alkyle

Nom	n ⁽¹⁾	Mw ⁽²⁾ Dextrane précurseur (g/mol)	% de propane sultone (mol/mol de glucose)	$\tau^{(3)}$ SO ₃ Na (%)	Rendement ⁽⁴⁾ (%)
Dex S ₄₅	-	39 000	100	45	83
Dex _{T40} C ₆ ₁₂ S ₅₀	6	39 000	100	50	82
Dex _{T40} C ₆ ₈₃ S ₅₄	6	39 000	100	54	92

Tableau II. 4: Liste des dérivés du dextrane modifiés par des groupements propylsulfonates de sodium

(1) n est le nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne alkyle

(2) Masse molaire moyenne en masse déterminée par SEC-MALLS

(3) Taux de substitution obtenu par RMN ¹H

(4) Rendement massique de récupération ($= \frac{\text{Quantité de polymère récupéré}}{\text{Quantité théorique à obtenir en Dex}_n} \times 100$)

➤ les DexC6_r préparés à partir de trois dextrans natifs de masses molaires différentes : T10, T40, T500. Pour chacun, le taux de modification est voisin de 23%.

➤ les dextrans portant des groupes propylsulfonates de sodium qui ont été préparés à partir du dextrane natif (T40), du DexC6₁₂ ou du DexC6₈₃. Dans tous les cas, le taux de sulfopropylation est proche de 50%.

Les taux de substitution sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus dans les travaux précédents effectués au laboratoire [30]. Ainsi nous avons atteint des taux allant jusqu'à 83% dans le cas des dextrans modifiés par des chaînes à 6 carbones. Cependant, à partir d'un taux voisin de 40% pour les DexC6_r et de 30% pour les DexC10_r, les polymères synthétisés deviennent peu solubles dans l'eau.

Par la suite, il nous a semblé important de caractériser l'ensemble de ces dérivés du dextrane en solution aqueuse ou organique, avant d'en étudier les propriétés tensioactives et émulsifiantes. En effet, il paraît évident que les polymères amphiphiles sont, notamment en solution aqueuse, très difficiles à caractériser en terme de solubilité, d'interactions hydrophobes intra/inter-chaînes. Nous essayerons donc dans le paragraphe qui suit de cerner le comportement en solution de ces polymères.

4. COMPORTEMENT DES POLYMERES EN SOLUTION AQUEUSE

4.1. ETUDE RAPIDE DE LA SOLUBILITE

La présence des groupements hydroxyle le long de la chaîne fait du dextrane précurseur un polymère très hydrophile. Une fois modifié par des chaînes alkyle le dextrane voit son caractère hydrophile amoindri en raison de la présence de ces chaînes. Notons qu'il est difficile de déterminer une concentration limite de solubilité en solution aqueuse en raison du caractère amphiphile de ces polymères.

Test de solubilité dans	l'éthanol	le dichlorométhane	le tétrachloroéthane
Polymère	Volume de DMSO ajouté (ml) jusqu'à solubilisation		
Dex T40	1,0	>2,0	nd
DexC6 ₁₂	0,8	0,8	nd
DexC6 ₃₈	0,5	0,5	nd
DexC6 ₈₃	0,2	0,2	0,1
DexC10 ₃₁	0,7	0,7	nd
DexC6 ₈₃ S ₅₄	0,6	0,8	nd

Tableau II. 5 : Résultats des tests de solubilité pour différents solvants : l'éthanol, le dichlorométhane, et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane et pour différents dérivés du dextrane.

Dans l'étude qui suit, nous avons envisagé de rechercher un solvant organique susceptible de solubiliser au mieux les dextrans hydrophobisés.

Nous avons procédé selon le protocole suivant :

40 mg de polymère sont mis en contact dans 2ml d'un solvant pendant 24 heures dans un pilulier hermétiquement fermé. Toutes les 24 heures sont ajoutés 100 μ l de DMSO jusqu'à dissolution. Afin de vérifier la solubilité du polymère, un spectre d'absorbance en UV est réalisé sur cette solution finale et est ensuite comparé avec un spectre d'une solution contenant la même proportion en solvant et DMSO. La comparaison des lignes de base permet de détecter la présence éventuelle d'agrégats qui occasionneraient une bande de diffusion. Le test UV nous a permis de vérifier la pertinence de la détection visuelle.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5. Le volume de DMSO nécessaire à la dissolution sera pris comme indicateur de l'affinité du solvant de départ pour le polymère considéré.

Le dextrane T40 se solubilise difficilement dans l'éthanol et le dichlorométhane ; cependant, il existe une distinction entre les deux solvants. En effet, la solubilisation dans le dichlorométhane nécessite d'ajouter plus de DMSO que dans l'éthanol car ce dernier est un meilleur donneur de liaisons hydrogène, condition importante pour solubiliser ce polysaccharide.

Comme attendu, les polymères modifiés ont une meilleure affinité avec des solvants tels que l'éthanol, le dichlorométhane, le tétrachloroéthane. Considérons la structure chimique du dextrane modifié par des groupements hydrophobes. Lorsque τ augmente, d'une part le nombre de groupements hydrocarbonés aliphatiques augmente et d'autre part le nombre de groupements hydroxyle reste inchangé (voir figure II.2). Un bon solvant pour ces dérivés du dextrane serait un solvant qui d'une part solvate les groupements hydrophobes et d'autre part soit un bon accepteur d'hydrogène pour permettre la formation de liaisons hydrogène. Le DMSO est le solvant qui réunit ces deux caractéristiques, c'est pour cela qu'il solubilise l'ensemble des dextrans modifiés. Les autres solvants tels que le dichlorométhane permettent de bien solvater les chaînes carbonées aliphatiques mais pas le squelette polysaccharidique, lacune qui est compensée par la présence d'un co-solvant tel que le DMSO, toujours nécessaire pour solubiliser le polymère. Notons que l'affinité pour les solvants étudiés est d'autant plus forte que le taux de modification est élevé, et cela indépendamment de la nature des groupements hydrophobes. La solubilisation de ces polymères est donc essentiellement limitée par la présence de groupements hydroxyle.

Notons aussi la moins bonne solubilisation du DexC₆₈₃S₅₄ dans CH₂Cl₂ par rapport à son homologue sans charges. Cependant, l'ajout de groupements propylsulfonates de sodium chargés négativement sur le DexC₆₈₃ permet d'améliorer sa solubilité en solution aqueuse. En effet les solutions allant jusqu'à des concentrations de l'ordre de 60g/l sont encore limpides contrairement à celles préparées avec le DexC₆₈₃.

4.2. ETUDE VISCOSIMETRIQUE

4.2.1. Rappels théoriques

La viscosimétrie capillaire est une technique permettant de déterminer les caractéristiques géométriques des pelotes macromoléculaires dans un solvant donné et à une température donnée. L'écoulement d'une solution diluée en polymère est perturbé par la présence des chaînes macromoléculaires qui provoque un accroissement de la viscosité par rapport au solvant pur ($\eta - \eta_0$) et donc du temps d'écoulement de ces solutions dans un tube capillaire ($t - t_0$). De ces mesures de viscosité en fonction de la concentration en polymère est déduite la valeur de la viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ qui est définie comme étant la limite de la viscosité réduite ($\eta_{\text{réd}}$) quand la concentration en polymère tend vers zéro :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{réd}} \quad \text{II. 3}$$

$$\text{avec } \eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_{\text{spé}}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \equiv \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

où C est la concentration en polymère en solution et $\eta_{\text{spé}}$ la viscosité spécifique.

La viscosité intrinsèque est accessible par l'extrapolation à concentration nulle de l'équation de Huggins :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad \text{II. 4}$$

où la constante de Huggins k_H renseigne sur l'état des interactions solvant/polymère ou polymère/polymère qui seront un critère de qualité du solvant. k_H est d'autant plus faible que les interactions polymère/solvant sont favorables, ce qui signifie que le polymère se trouve dans un bon solvant (k_H est alors compris entre 0,3 et 0,8). Lorsque ce sont les

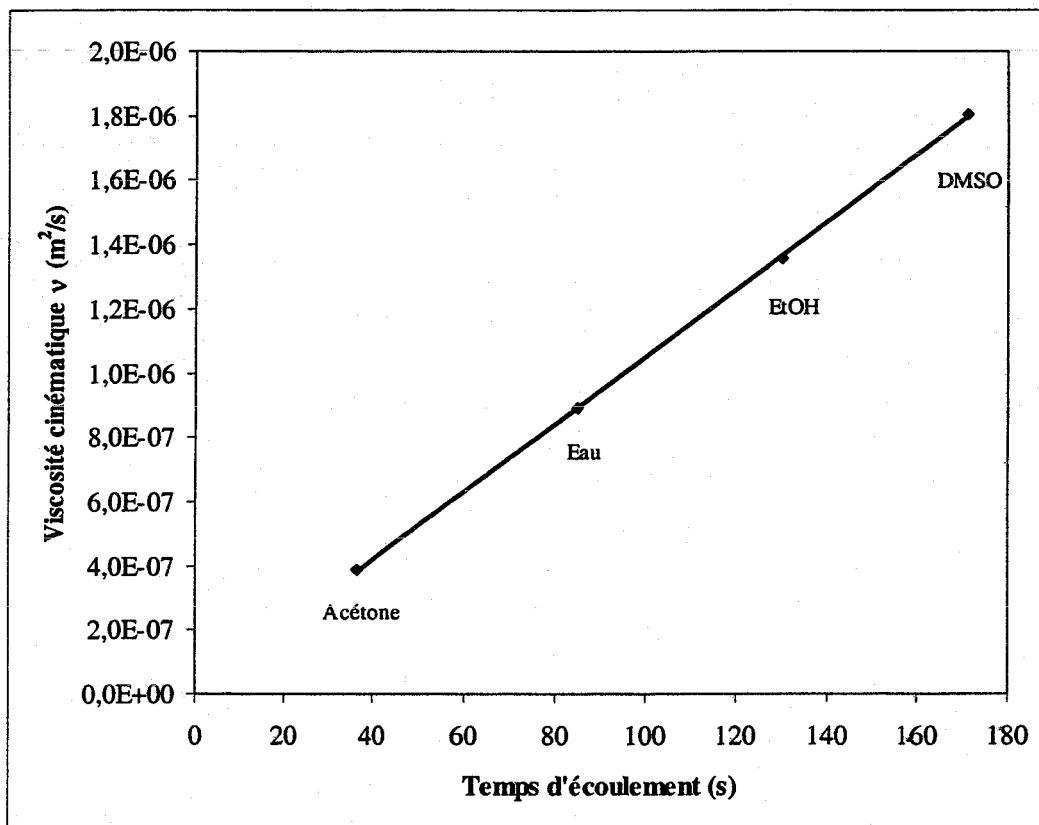


Figure II. 7 : Viscosité cinématique en fonction du temps d'écoulement pour différents solvants, à 25°C .

interactions polymère/polymère qui sont préférées, ce qui signifie entre d'autres termes que la qualité du solvant pour le polymère est médiocre, k_H est alors plus élevé et peut devenir supérieur à 1, ce qui se rencontre avec les polymères amphiphiles.

➤ Mode opératoire

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre automatique TI.1 (Sematech) muni d'un capillaire de type Ostwald de 0,42 mm de diamètre, thermostaté à 25°C. Ce type de capillaire est couramment employé avec des polymères amphiphiles qui ont tendance à mousser. Les mesures ont été réalisées dans de l'eau milliQ, dans une solution de NaCl 0,1M ou dans du DMSO.

La solution mère est préparée 48 heures avant les mesures, elle est mise sous agitation à 4°C pendant 24 heures. Cette solution est ensuite filtrée sur filtre Millex HA 0.45 μ m. Des solutions à différentes concentrations en polymère sont alors préparées par dilution de la solution mère, et gardées sous agitation à 4°C. Afin de déterminer la concentration précise de ces solutions, des extraits secs sont effectués.

Le volume introduit dans le viscosimètre est égal à 3 ml. Chaque échantillon est stabilisé en température et une moyenne sur 8 mesures successives est effectuée.

➤ Correction d'énergie cinétique

Plusieurs corrections sur les mesures en viscosimétrie capillaire peuvent être effectuées dont celles liées au fluide et celles liées à l'instrument, notamment la correction d'énergie cinétique. En effet, le fluide s'écoule à travers le capillaire sous l'action d'une différence de pression ΔP . L'énergie fournie par ΔP n'est pas entièrement dissipée en frottement visqueux. A la sortie du capillaire, le fluide possède une certaine énergie cinétique E_c , laquelle nécessite une correction de viscosité. Pour un fluide newtonien, on obtient alors la formule de Hagen-Poiseuille donnant la viscosité dynamique d'un fluide η en fonction de son débit Q (m^3/s) :

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8 L Q} - \xi \frac{\rho Q}{8 \pi L} \quad \text{H. 5}$$

où R est le rayon hydraulique du capillaire en m, L sa longueur en m, ρ la masse volumique du fluide en g/m^3 , ξ le coefficient numérique de l'ordre 1, dépendant du nombre de Reynolds.

Afin de vérifier si le second terme de cette équation doit être pris en compte ou non, nous avons examiné pour différents solvants (donc différents temps d'écoulement) s'il y a une bonne proportionnalité entre la viscosité cinématique qui est le rapport de la viscosité

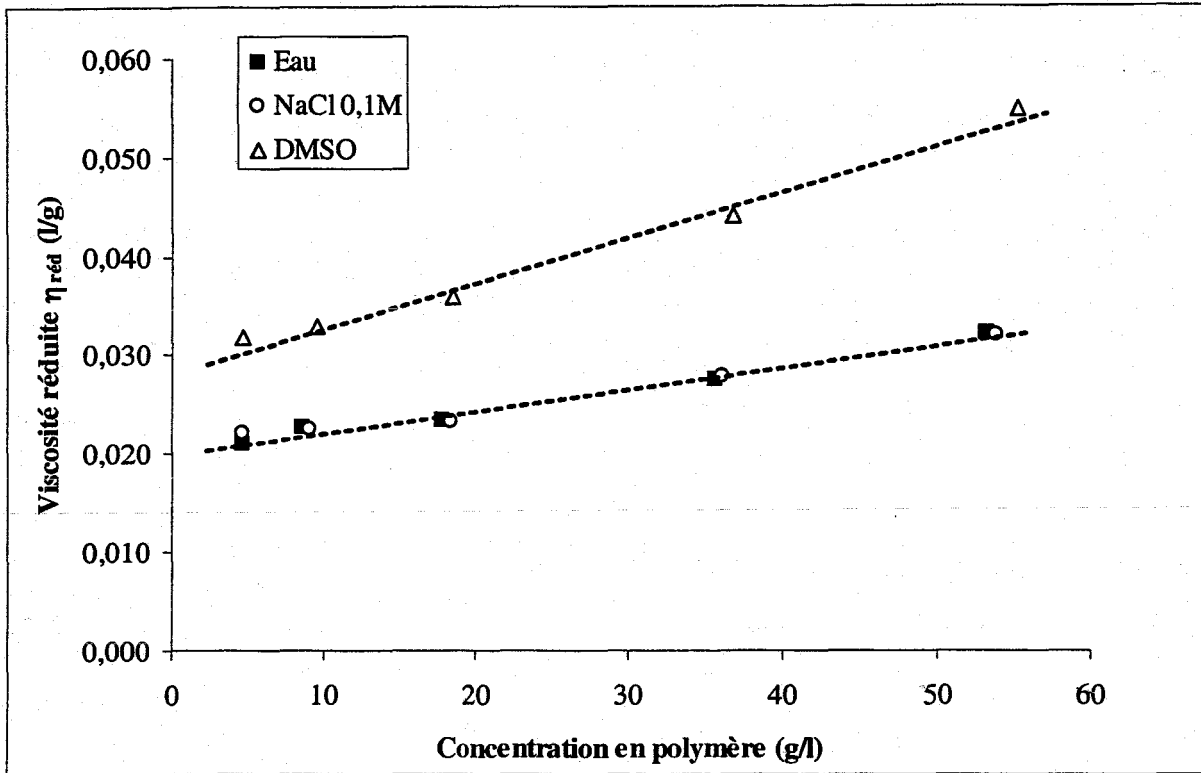


Figure II. 8 : Viscosité réduite de solutions de dextrane T40 en fonction de la concentration, dans l'eau, dans NaCl 0,1M et le DMSO à 25°C

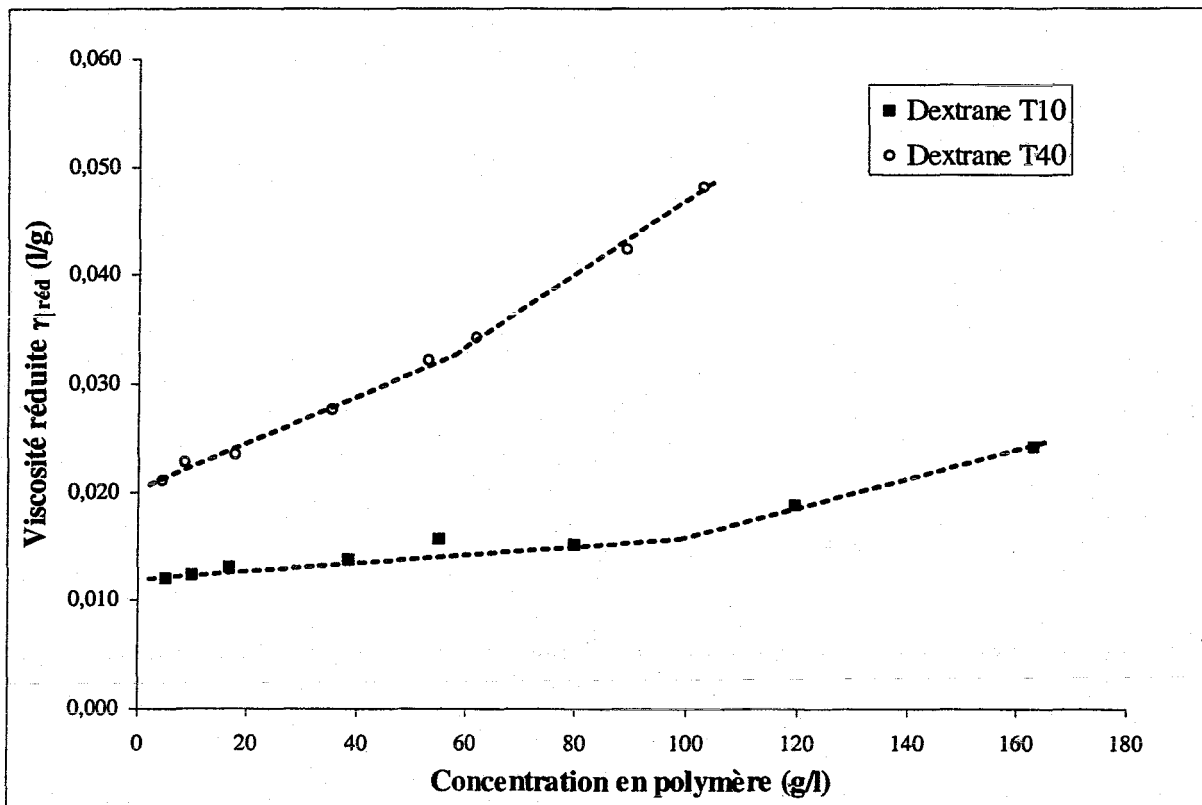


Figure II. 9 : Viscosité réduite de solutions de dextranses T10, T40 en fonction de la concentration, dans l'eau à 25°C

dynamique sur la masse volumique ($v = \frac{\eta}{\rho}$) et le temps d'écoulement. La figure II.7 donne la viscosité cinématique de l'acétone, l'eau, l'éthanol et le DMSO en fonction de leur temps d'écoulement. La linéarité étant parfaitement respectée entre v et le temps d'écoulement, il n'y a pas de correction à apporter, notamment pour les mesures en solution aqueuse.

➤ Etudes viscosimétriques sur le dextrane

En ce qui concerne le dextrane, les principales études en viscosimétrie ont été effectuées par Güner. Il s'est particulièrement intéressé à la détermination des conditions θ et aux dimensions moléculaires du dextrane dans le DMSO [46], dans l'éthylène glycol [47] et dans l'eau [48,49] tout en considérant l'influence de la masse molaire du polymère. Une étude thermodynamique sur les interactions polymère/solvant du dextrane dans l'eau et dans le DMSO a été aussi réalisée par Basedow [50].

4.2.2. Résultats expérimentaux

4.2.2.1. Dextrane natif

Le dextrane possède, au niveau du cycle et du pont, des atomes d'oxygène accepteurs de liaisons hydrogène, et des sites donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogènes via les trois groupements hydroxyle. Dans l'eau comme dans le DMSO, des liaisons hydrogène entre le solvant et le polymère s'établissent, ce sont donc de relativement bons solvants du polymère.

Les courbes de viscosimétrie du dextrane T40 dans l'eau, l'eau saline (NaCl 0,1M) et le DMSO sont présentées dans la figure II.8, ainsi que celles des dextrans T10 et T500 dans l'eau dans les figures II.9 et II.10. Le tableau II.6 résume les différentes valeurs expérimentales déterminées.

➤ En solution aqueuse, la viscosité intrinsèque déterminée expérimentalement pour le dextrane T40 est de 20,0 ml/g. Les constantes de Mark-Houwink de la relation $[\eta] = KM_n^a$ ($K=7,337.10^{-2}$ et $a=0,533$ constantes pour obtenir $[\eta]$ en ml/g, dans l'eau à 25°C [49]) donnent une valeur de viscosité intrinsèque égale à 16,6 ml/g, valeur qui est relativement proche de celle trouvée expérimentalement (cf tableau II.6). Les valeurs des viscosités

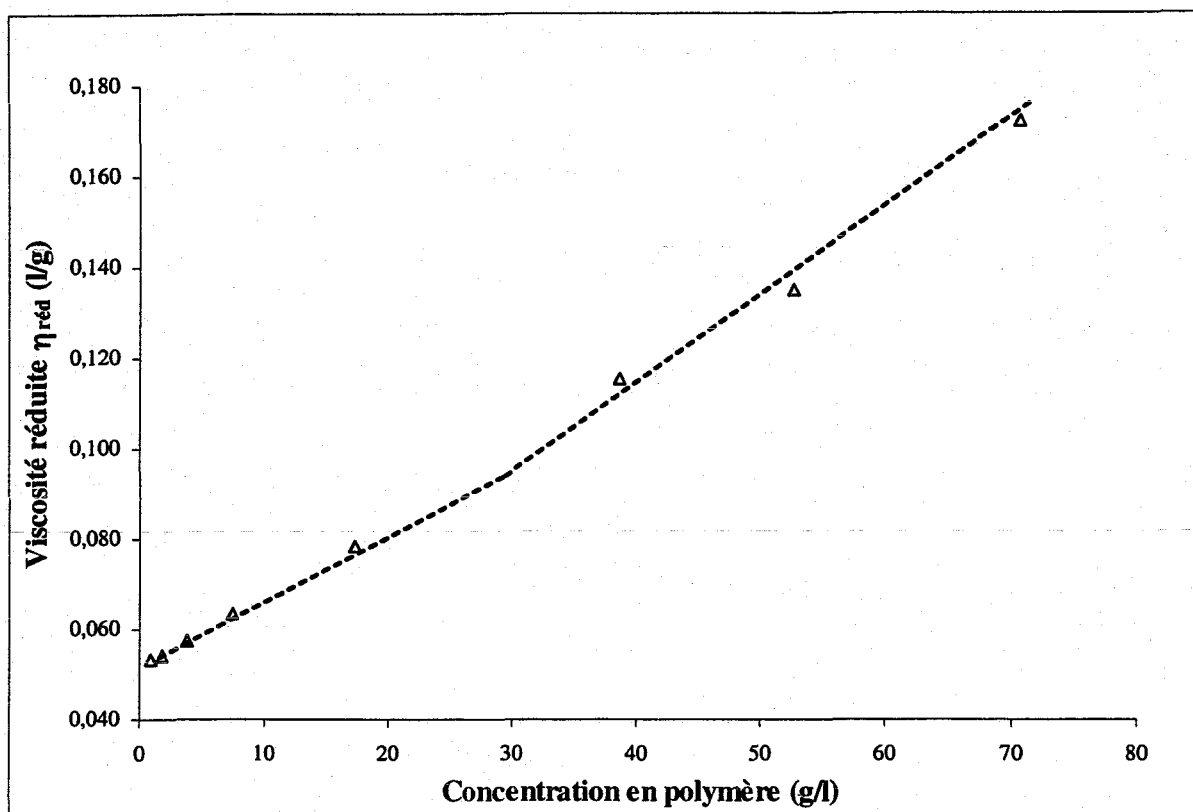


Figure II. 10 : Viscosité réduite de solutions de dextrane T500 en fonction de la concentration, dans l'eau à 25°C

Polymère	\overline{M}_n (g/mol)	Eau à 25°C				NaCl 0,1M à 25°C	
		$[\eta]_{\text{exp}}$ (ml/g)	C^* (g/l)	$k_H \text{ exp}$	$[\eta] = K M_n^a$ (1)	$[\eta]_{\text{exp}}$ (ml/g)	$k_H \text{ exp}$
Dextrane T10	9 200	11,8	101	0,38	9,5	nd	nd
Dextrane T40	26 000	20,0	59	0,55	16,6	20,5	0,48
Dextrane T500	280 000	51,6	30	0,58	58,7	nd	nd

Tableau II. 6 : Viscosités intrinsèques obtenues expérimentalement et à l'aide de la loi de Mark-Houwink, concentrations de recouvrement et constantes de Huggins pour les dextrane précurseurs de masses molaires différentes, dans l'eau avec ou sans NaCl à 25°C.

(1) $K=7,337 \cdot 10^{-2}$ ml/g ; $a=0,533$ dans l'eau à 25°C [49]

intrinsèques pour les deux autres lots de dextrane (T10 et T500) sont elle aussi cohérentes avec celles calculées par la relation de Mark-Houwink. La différence provient certainement de la différence de lot (indice de polymolécularité, taux de branchement différents). Comme attendu, la valeur de k_H est égale à environ 0,5 pour les différents lots de dextrans, ce qui confirme que l'eau est un bon solvant.

La concentration critique de recouvrement, notée C^* , correspond à la concentration à laquelle se produit la rupture de pente. Cette concentration C^* représente le début du recouvrement des chaînes de polymère qui sont sous forme de pelotes statistiques (De Gennes [51]). Il s'agit de la frontière entre la zone « diluée » ($C < C^*$) et la zone « semi-diluée » ($C > C^*$).

Elle peut être également évaluée à l'aide notamment de la relation donnée par Simha [52]:

$$C^* = \frac{A}{[\eta]} \quad \text{II. 6}$$

avec $A=1,08$ lorsque la relation considère que les chaînes s'assemblent comme des sphères s'empilant selon une organisation de type hexagonale. Pour vérifier cette relation, nous avons tracé $[\eta]$ en fonction de C^* (concentration déterminée expérimentalement), pour les trois dextrans précurseurs. La valeur de la pente trouvée est de 1,2, valeur qui diffère légèrement de celle trouvée par Simha. Notons que l'ajustement entre la courbe correspondant à l'équation ainsi déterminée ($C^* = \frac{1,2}{[\eta]}$) et les points expérimentaux est bonne, comme le montre la figure II.11.

Une autre représentation est également possible en représentant la viscosité spécifique en fonction du « paramètre de recouvrement » qui correspond au produit $C[\eta]$. Il est intéressant de noter que les points appartenant aux trois précurseurs T10, T40 et T500 sont réunis sur une même courbe comme le montre la figure II.12. De plus, cette courbe peut être correctement décrite par deux équations semi-empiriques. D'une part, Morris et coll. [53] ont déterminé une courbe unique pour différents polysaccharides (dextrane, carboxyméthylamylose, hyaluronate, etc.) dont l'équation est la suivante :

$$\eta_{sp} = 1,5(C[\eta])^{1,4} \quad \text{II. 7}$$

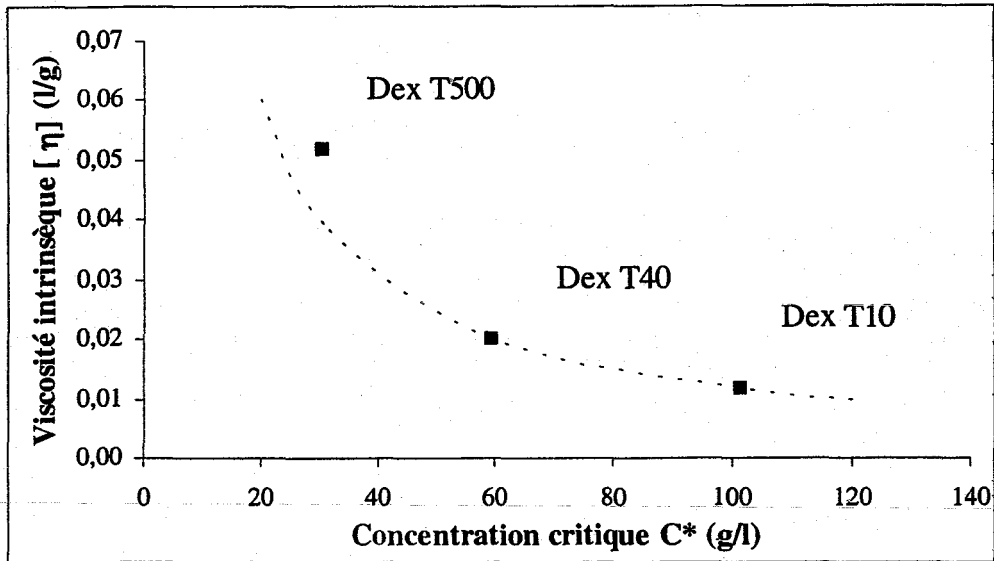


Figure II. 11 : Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration critique C^* déterminée expérimentalement, pour les trois dextrans précurseurs, dans l'eau, à 25°C. La ligne en pointillée correspond à la courbe d'ajustement (Equation II.6 avec $A=1,2$)

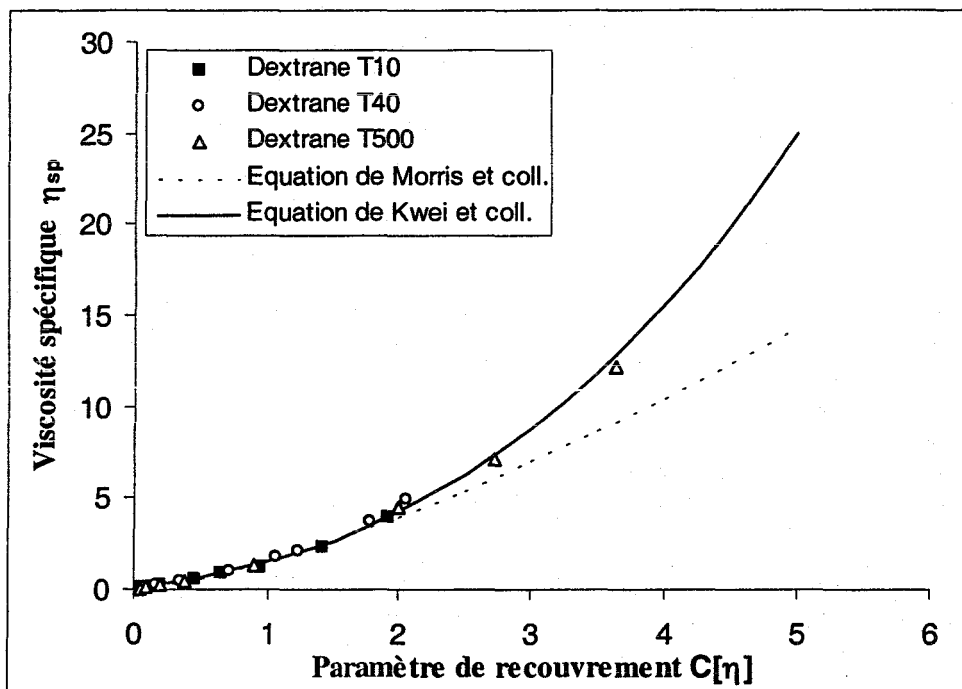


Figure II. 12 : Viscosité spécifique en fonction du paramètre de recouvrement $C[\eta]$ pour des solutions de dextrane T10, T40 et T500, dans l'eau à 25°C. Ajustement avec l'équation de Morris et coll. [53] et Kwei et coll. [54]

Dans notre cas, cette équation s'ajuste bien pour les faibles valeurs de $C[\eta]$. D'autre part, Kwei et coll. [54] utilise, une relation voisine qui est la suivante :

$$\eta_{sp} = C[\eta] \left(1 + 0,4 \times C[\eta] + 0,08 \times (C[\eta])^2 + \dots \right) \quad \text{II. 8}$$

Ils l'appliquent exceptionnellement dans le cas de polymères sous forme de bâtonnets en solution aqueuse, mais elle est généralement utilisée pour d'autres conformations. La courbe correspondant à cette équation se confond quant à elle parfaitement avec nos points expérimentaux.

➤ Dans le DMSO, la viscosité intrinsèque déterminée expérimentalement est de 28,4ml/g pour le dextrane T40.

Dans les mêmes conditions opératoires (capillaire de type Ubbelohde et température égale à 25°C), il a été trouvé dans la littérature une viscosité intrinsèque de 23 ml/g [46]. De plus, d'après la relation de Mark-Houwink ($[\eta] = KM_n^a$), dont les valeurs des constantes sont pour le dextrane, à 25°C, $K=1,05 \cdot 10^{-1}$ et $a=0,533$ (pour avoir $[\eta]$ en ml/g) [46], la valeur de $[\eta]$ est égale à 23,7ml/g. Cette valeur est proche de celle trouvée expérimentalement, en prenant en compte l'erreur expérimentale et les différences existant entre les lots de dextrane (masses molaires, indices de polymolécularité).

Les conformations du dextrane dans l'eau et dans le DMSO sont identiques, on peut donc en déduire que les chaînes sont sous forme de sphères partiellement interpénétrables dans les deux solvants.

➤ Pour le dextrane précurseur (T40), aucune différence n'est observée entre les mesures effectuées dans l'eau saline (NaCl 0,1 M) et l'eau. La présence de sel à cette concentration n'a donc pas d'influence sur la conformation du dextrane.

4.2.2.2. Dérivés du dextrane

➤ En solution aqueuse

Les différentes courbes viscosimétriques pour les dextrans modifiés sont représentées dans les figures II.13 et II.14.

Les courbes viscosimétriques de chacun des polymères sont caractérisées par un ou deux segments de droite, selon les cas et dans le domaine de concentration examiné (0-80g/l).

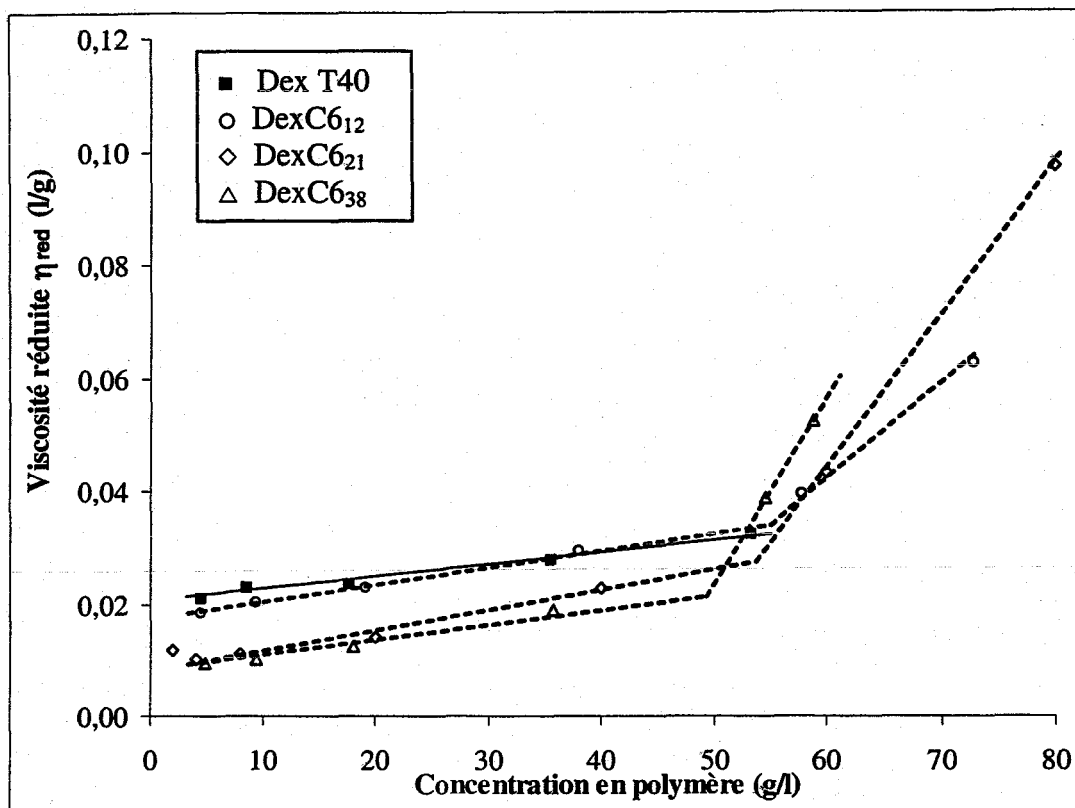


Figure II. 13 : Viscosité réduite de solutions de dextrane natif T40 et de DexC6 en fonction de la concentration et du taux de modification dans l'eau à 25°C

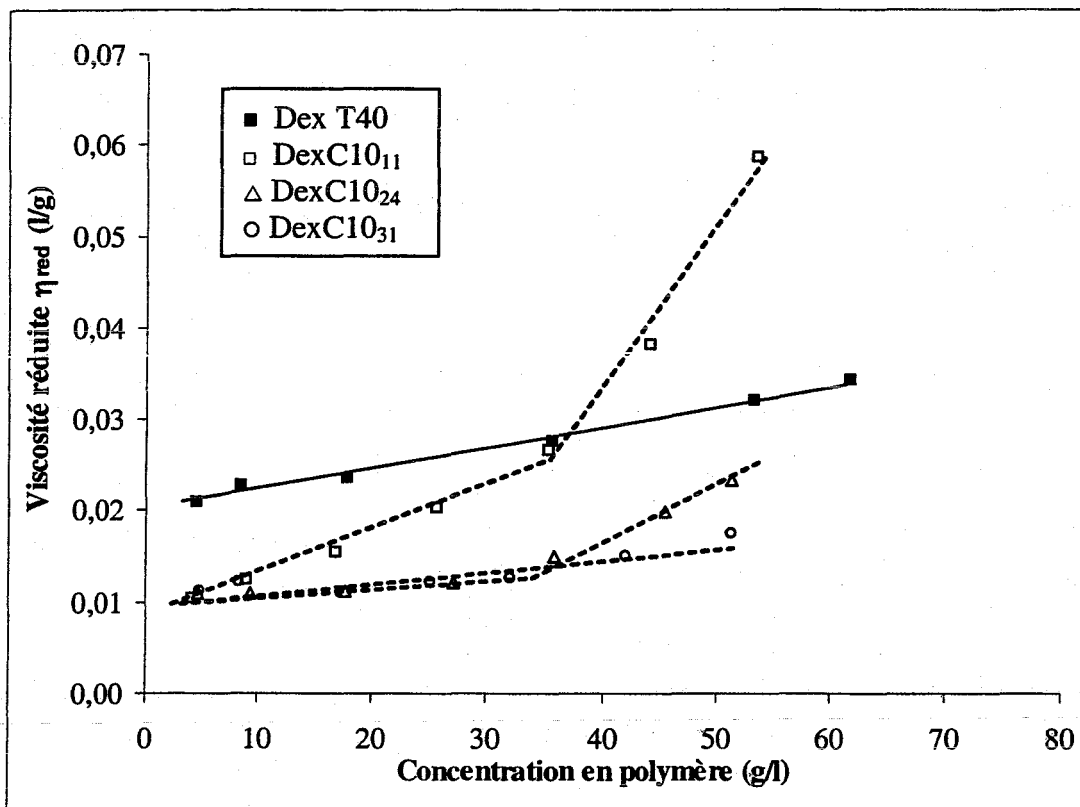


Figure II. 14 : Viscosité réduite de solutions de dextrane natif T40 et de DexC10 en fonction de la concentration et du taux de modification dans l'eau à 25°C

Ces deux segments permettent de distinguer le domaine dilué du domaine semi-dilué. On notera C^{ass} la concentration d'association où se produit la rupture de pente, c'est-à-dire la concentration de début d'interaction des objets en solution (analogiquement à C^*).

Dans le domaine dilué, la variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration permet la détermination de $[\eta]$ et de k_H (les valeurs sont données dans le tableau II.7). Pour la famille des DexC6 $_{\tau}$, l'élévation du taux de substitution provoque une augmentation de k_H et une diminution de la viscosité intrinsèque, ce qui indique qu'ils sont de moins en moins en bon solvant. Aux concentrations plus faibles, les interactions hydrophobes intramoléculaires sont certainement présentes et favorisées devant les interactions intermoléculaires. Pour la famille des DexC10 $_{\tau}$, les valeurs de $[\eta]$ et de k_H ne suivent pas la même évolution constatée précédemment vis-à-vis du taux de modification. En effet, on distingue deux comportements : pour un τ égal à 11%, le comportement est similaire aux DexC6 $_{\tau}$ (diminution de $[\eta]$ et augmentation de k_H par rapport au dextrane T40), cependant pour des $\tau \geq 24\%$, la viscosité intrinsèque s'élève et k_H diminue.

Ensuite, apparaît une transition caractérisée par une rupture de pente au niveau de la concentration d'association (C^{ass}) où les macromolécules ou les objets en solutions rentrent progressivement en interaction. Lorsque le taux de substitution τ augmente, cette transition entre domaine dilué et semi-dilué se déplace vers les plus faibles concentrations, ce qui est bien mis en évidence pour les DexC6 $_{\tau}$. Toutefois, avec les DexC10 $_{\tau}$ où $\tau \geq 24\%$, on observe à nouveau une différence. En effet la rupture de pente est moins marquée voire inexistante dans la gamme de concentration étudiée, c'est le cas du DexC10 $_{31}$. De plus, lorsque le taux de substitution augmente, la viscosité intrinsèque ne varie pas et k_H prend des valeurs très faibles, ce qui est contraire au cas des DexC6 $_{\tau}$. Il faut donc admettre que le DexC10 $_{24}$ et le DexC10 $_{31}$ n'ont pas le même comportement. Il s'agit probablement d'un comportement plutôt de type ségrégatif où ce sont majoritairement des agrégats de plusieurs chaînes qui se forment (les interactions « intra-objets » sont prédominantes).

La représentation de la viscosité spécifique en fonction du paramètre de recouvrement nous a permis de dégager quelques tendances pour les dérivés hydrophobes du dextrane (figures II.15 et II.16).

Pour la famille des DexC6 $_{\tau}$ (figure II.15), on observe qu'aux faibles valeurs de $C[\eta]$ les points sont regroupés. Puis il y a un décrochage par rapport à la courbe du dextrane

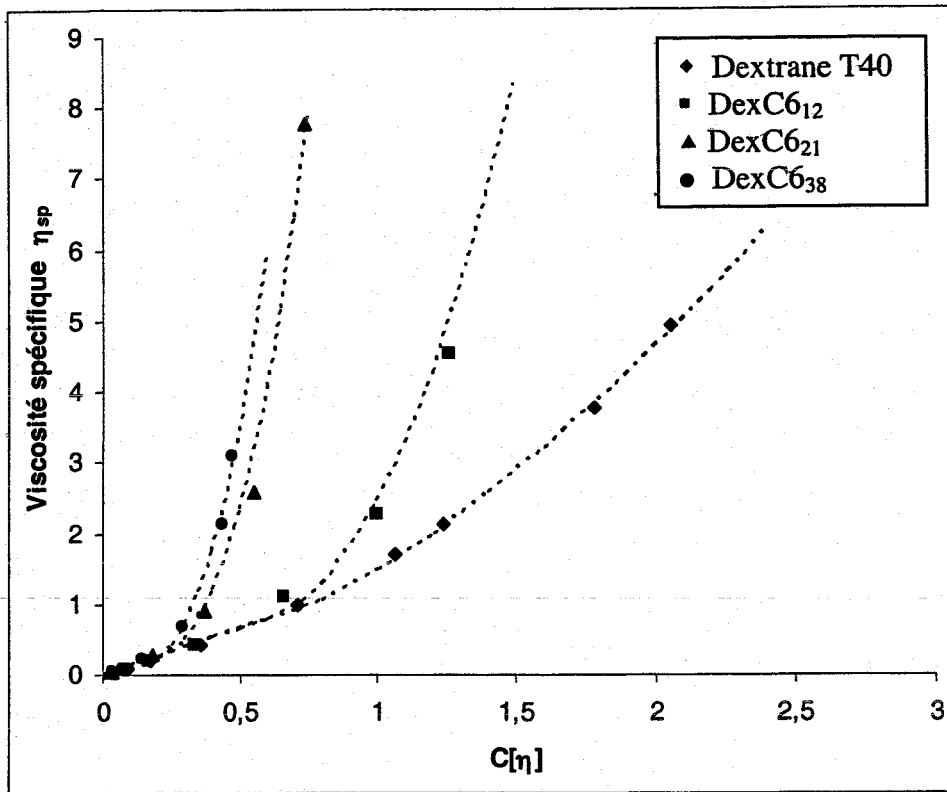


Figure II. 15 : Evolution de la viscosité spécifique en fonction du paramètre de recouvrement pour les DexC6_r. Les lignes en pointillés correspondent aux courbes d'ajustement (cf. texte § 4.2.2.2).

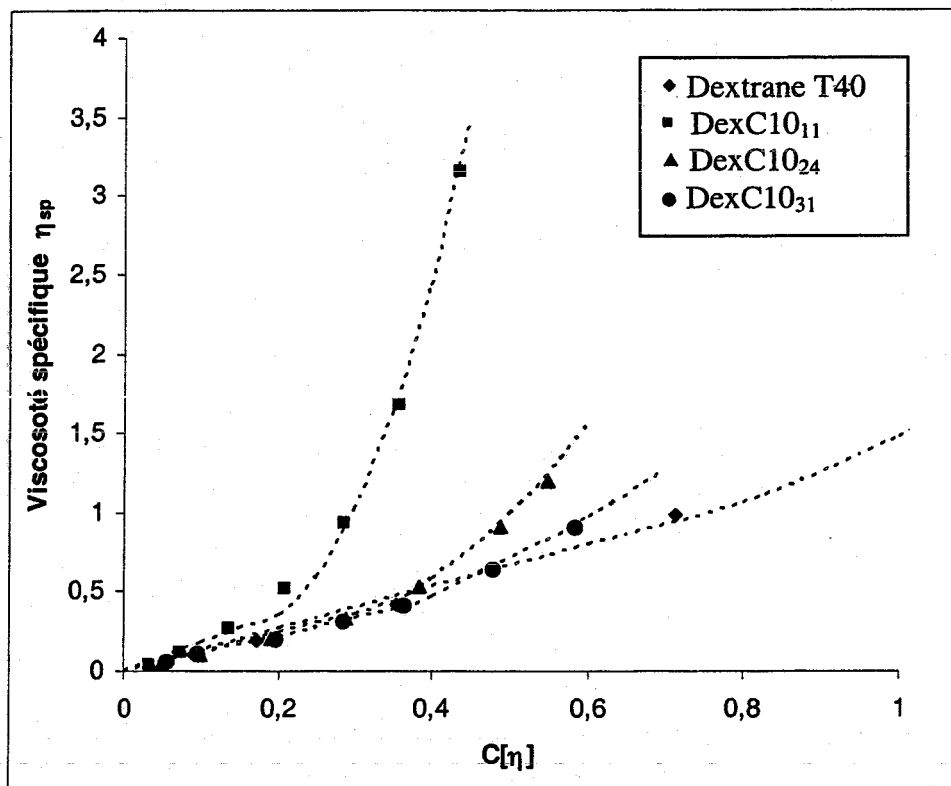


Figure II. 16 : Variation de la viscosité spécifique en fonction du paramètre de recouvrement pour les DexC10_r. Les lignes en pointillés correspondent aux courbes d'ajustement (cf. texte § 4.2.2.2).

précurseur qui intervient d'autant plus tôt que le taux de modification est élevé et à une abscisse voisine de $C^{ass}[\eta]$. Ainsi, on peut décrire de façon simple la variation de η_{sp} selon $C[\eta]$ de la manière suivante :

Pour $C[\eta] < C^{ass}[\eta]$ on a $\eta_{sp} \propto C[\eta]$

Pour $C[\eta] > C^{ass}[\eta]$ on a $\eta_{sp} \propto (C[\eta])^3$

L'ensemble des paramètres ajustant les courbes obtenues en régime dilué et semi-dilué est donné dans le tableau II.7.

En régime dilué ($C < C^{ass}$) k_H tend à augmenter avec le degré d'hydrophobie des polymères (sauf pour les DexC10₂₄ et DexC10₃₁). Par ailleurs la valeur de C^{ass} décroît régulièrement lorsque que k_H augmente et donc lorsque la qualité du solvant devient moins bonne.

Lorsque $C = C^{ass}$, il se produit une transition, c'est-à-dire que des agrégats ou des macromolécules « isolés » forment des agrégats de plus grandes tailles suite à l'établissement de nouvelles interactions intermoléculaires ou « inter-agrégats ». Cette transition apparaît donc à des concentrations d'autant plus faible que le taux de modification est élevé.

Pour la famille des DexC10_r (figure II.16), seul le DexC10₁₁ a un comportement voisin de la famille des DexC6_r. Pour les deux autres dérivés DexC10₂₄ et DexC10₃₁, les comportements sont à nouveau différents. Pour ces deux polymères, on a un taux de substitution assez élevé et des unités hydrophobes plus associatives que les chaînes en C6. De ce fait, la proportion en interactions intramoléculaires est plus forte et ne laisse que peu de chance pour la formation de nouvelles associations intermoléculaires.

A ce stade, il semble nécessaire de compléter nos informations en tentant de déterminer la taille des objets présents en solution, ainsi que leur nature (macromolécules seules ou agrégats). Une méthode simple consiste à effectuer des mesures de diffusion de lumière dynamique en rétrodiffusion à angle fixe (173°). Nous avons analysé des solutions aqueuses à différentes concentrations en polymère par spectrophotométrie à corrélation de photons, MALVERN High Performance Particule Sizer (PCS/HPPS, voir chapitre IV § 2.2.1). Les résultats obtenus nous permettent d'avoir une idée de la taille moyenne des espèces présentes et de préciser la signification de la rupture de pente observée en viscosimétrie. Les résultats reflétant la comparaison entre l'évolution de la viscosité réduite

	Domaine dilué		Transition dilué/semi-dilué		Domaine semi-dilué		
	Selon les courbes $\eta_{red}=f(C)$		$\eta_{sp}=A \cdot C[\eta]$	Selon les courbes $\eta_{red}=f(C)$		$\eta_{sp}=A \cdot (C[\eta])^B$	
Polymère	$[\eta]$ (ml/g)	k_H	A	C^{ass} (g/l)	$(C^{ass}[\eta])$	A	B
Dextrane T40	20,0	0,55	1,3	-	1,2	1,5	1,65
DexC6 ₁₂	17,3	1,3	1,3	55	0,95	2,5	3,0
DexC6 ₂₁	9,2	2	1,2	54	0,5	18,9	3,0
DexC6 ₃₈	8,0	3,7	1,2	50	0,4	27,6	3,0
DexT ₁₀ C6 ₂₅	8,2	2,3	1,3	nd	1,0	3,8	3,0
DexC10 ₁₁	8,1	7	1,8	38	0,31	38,0	3,0
DexC10 ₂₄	10,7	0,2	1,2	35	0,37	5,3	2,4
DexC10 ₃₁	10,0	0,3	1,1	-	-	1,8	1,8

Tableau II. 7 : Paramètres d'ajustement pour la description des courbes de viscosité spécifique en fonction du paramètre de recouvrement ainsi que la valeur de la concentration d'association pour les dérivés du dextrane.

de la solution et celle de la taille des objets présents en solution aqueuse, sont représentés dans les figures II.17 à II.21.

Tout d'abord, nous avons donné dans le tableau II.8 les valeurs des rayons hydrodynamiques moyens déterminées pour les concentrations inférieures à 10g/l. Les valeurs de ces rayons, déterminées à partir du PCS/HPPS, sont en cohérence avec les résultats obtenus en diffusion de lumière dynamique que nous verrons par la suite (paragraphe 4.3.4.2, tableaux II.11 et II.13).

D'un point de vue général, pour l'ensemble des polymères étudiés, la courbe représentant la variation du rayon des objets en fonction de la concentration a la même allure que celle représentant la viscosité réduite.

Dans le cas du dextrane natif, le rayon hydrodynamique est de l'ordre de 5 nm, il reste à peu près constant sur la gamme de concentrations correspondant à la zone dite diluée. Les variations observées s'expliquent par le fait que les valeurs mesurées se situent aux limites de détection de l'appareil aux faibles concentrations.

Pour les dextrans modifiés, la corrélation entre les courbes donnant la viscosité réduite et le rayon des objets en fonction de la concentration est aussi très bonne mais les comportements diffèrent selon le taux de modification et la longueur de la chaîne alkyle. A l'instar des courbes obtenues en viscosimétrie constituées de deux zones, notamment pour le DexC6₃₈ et DexC10₁₁ (figure II.19 et II.20), on observe la même allure pour la variation des rayons des agrégats. En effet, à faible concentration la viscosité et la taille des espèces varient peu avec la concentration. A partir d'une concentration donnée, une rupture de pente est constatée pour les deux courbes. L'évolution de la viscosité réduite est liée à l'augmentation de la taille des agrégats qui elle-même s'élève avec la concentration suite à la formation de liaisons intermoléculaires (mise en place progressive d'interactions entre segments hydrophobes appartenant à des macromolécules différentes).

Dans le cas du DexC6₁₂ (figure II.18), l'augmentation progressive de la viscosité réduite est accompagnée de l'accroissement de la taille des espèces. Par ailleurs, l'effet viscosifiant observé dans la gamme de concentrations étudiée n'est pas assez important pour être également visible au niveau de l'évolution du rayon des objets.

Enfin, pour le DexC10₃₁ (figure II.21), les agrégats ont une taille dix fois supérieure à celle du dextrane natif soit un rayon d'environ 40-45 nm, et cela, quelle que soit la concentration dans la gamme examinée. Les agrégats formés sont donc stables, de taille

Polymère	Rayon moyen (nm) (0<Concentration<10g/l)
Dextrane T40	5
DexC6 ₁₂	≈8
DexC6 ₃₈	9
DexC10 ₁₁	17
DexC10 ₃₁	43

Tableau II. 8 : Détermination du rayon hydrodynamique moyen du dextrane et de différents dérivés du dextrane, par mesures de diffusion de lumière à l'aide du PCS/HPPS, en régime dilué dans l'eau, à 25°C

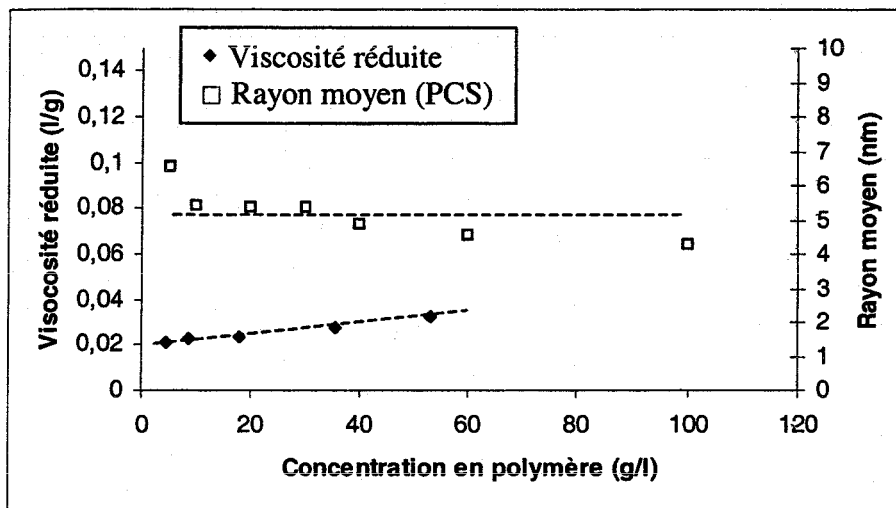


Figure II. 17 : Viscosité réduite et rayon moyen des objets en solution en fonction de la concentration pour le dextrane T40, dans l'eau à 25°C

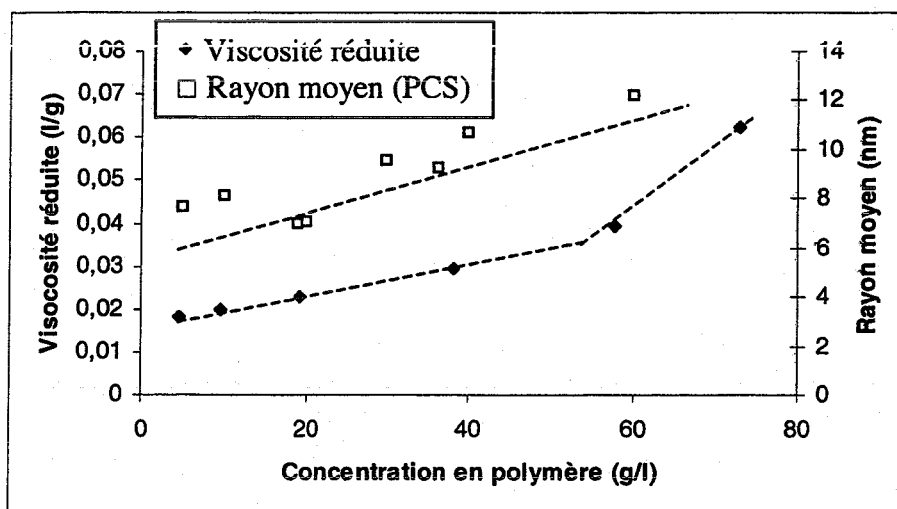


Figure II. 18 : Viscosité réduite et rayon moyen des objets en solution en fonction de la concentration pour le DexC6₁₂, dans l'eau à 25°C

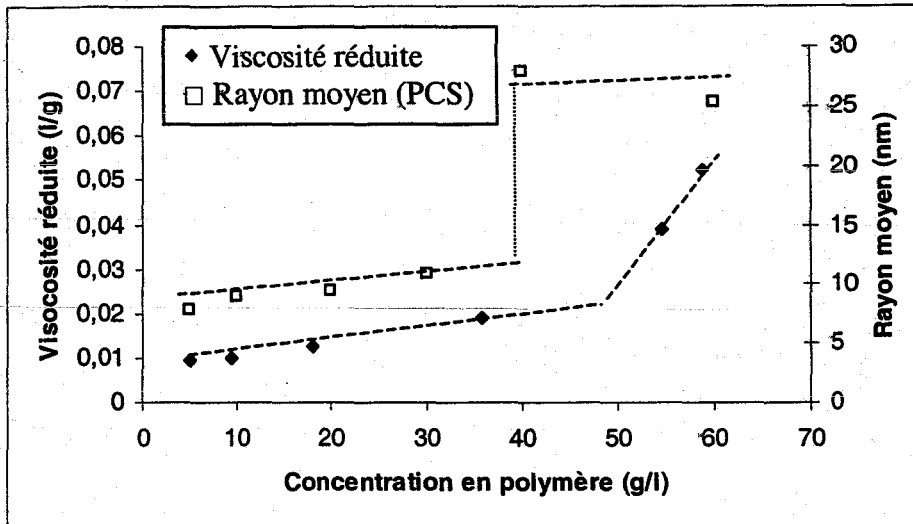


Figure II. 19 : Viscosité réduite et rayon moyen des objets en solution en fonction de la concentration pour le DexC6₃₈, dans l'eau à 25°C

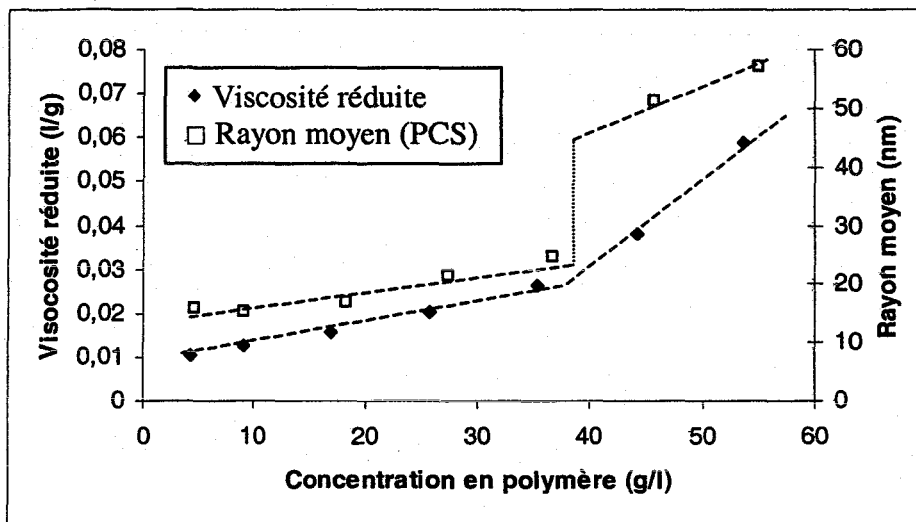


Figure II. 20 : Viscosité réduite et rayon moyen des objets en solution en fonction de la concentration pour le DexC10₁₁, dans l'eau à 25°C

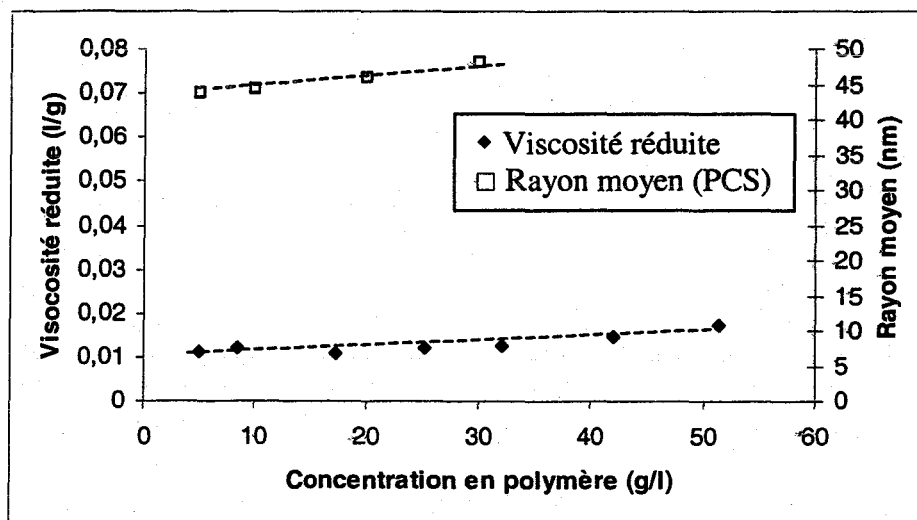


Figure II. 21 : Viscosité réduite et rayon moyen des objets en solution en fonction de la concentration pour le DexC10₃₁, dans l'eau à 25°C

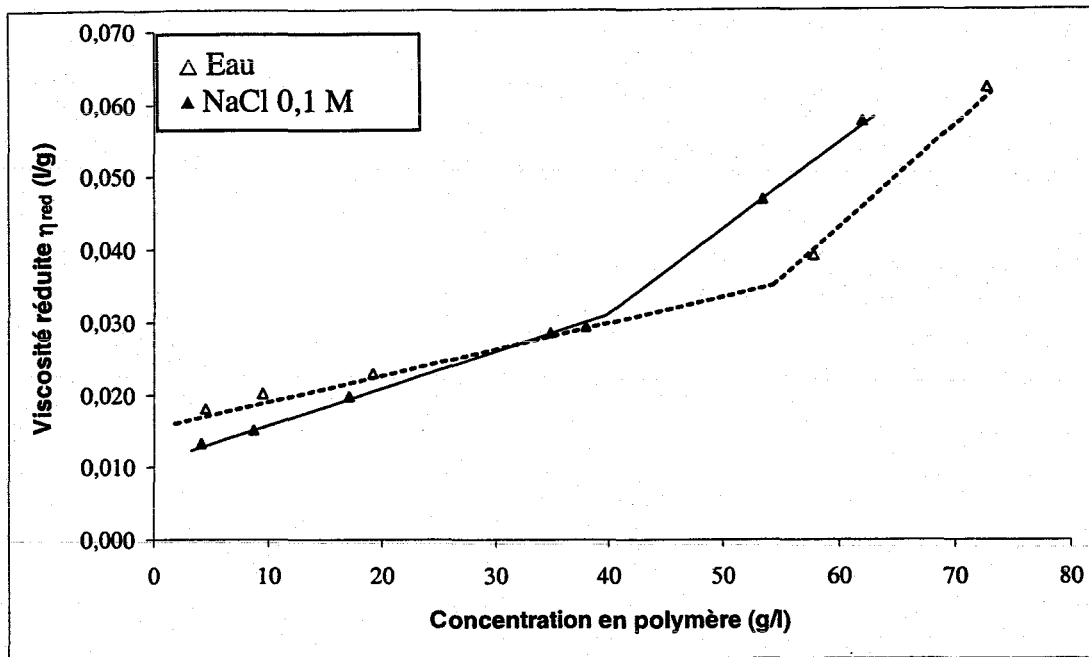


Figure II. 22 : Viscosité réduite de solutions de DexC6₁₂ en fonction de la concentration, dans l'eau et dans NaCl 0,1M à 25°C

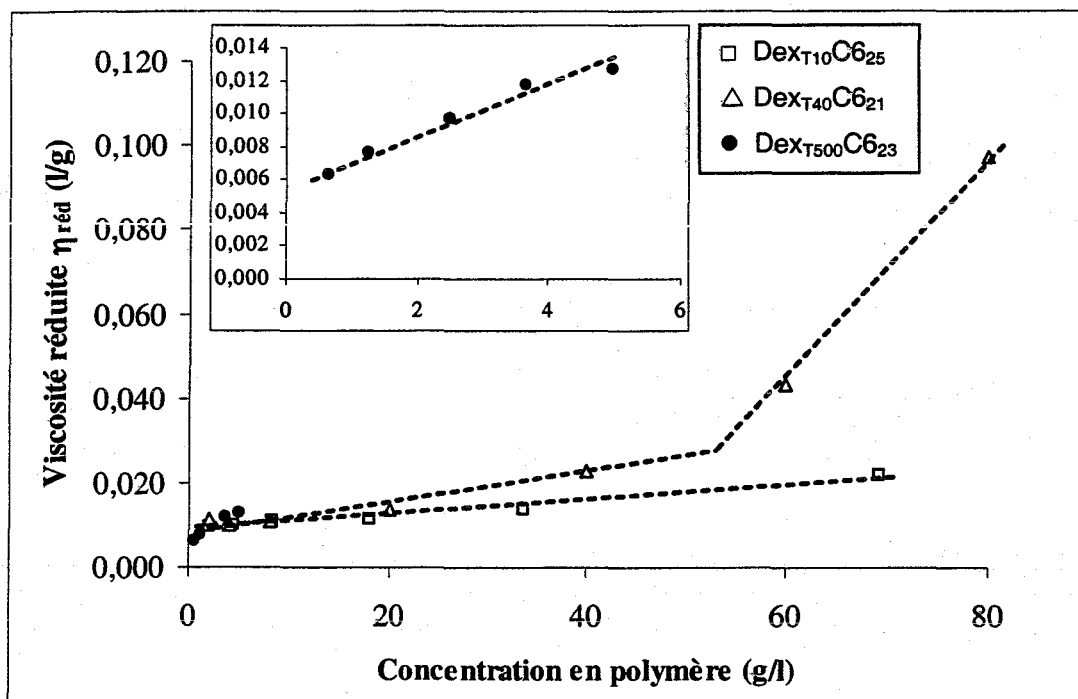


Figure II. 23 : Viscosité réduite de solutions de DexC6 en fonction de la concentration pour différentes masses molaires, dans l'eau, à 25°C

définie, et dans cette gamme de concentrations, ne s'associent pas les uns avec les autres, d'où une viscosité réduite quasi constante avec la concentration.

Dès lors où le dextrane est hydrophobiquement modifié, la présence d'agrégats est systématique en solution aqueuse. Leur structure varie non seulement selon la nature du groupement hydrophobe et du taux de modification mais aussi selon la concentration en polymère.

La diffusion de lumière dynamique réalisée à l'aide du PCS/HPPS a permis d'avoir une idée sur le comportement en solution en régime dilué et semi-dilué. Pour obtenir plus de renseignements, une étude plus détaillée en diffusion de lumière dynamique et statique a été effectuée par la suite afin de préciser les espèces présentes en régime dilué ($C \leq 10 \text{ g/l}$).

➤ Effet du sel (NaCl)

Les courbes viscosimétriques sont données dans la figure II.22 dans le cas du DexC6₁₂.

Pour le dextrane précurseur (T40), il n'avait été observé aucune influence de la force ionique sur les dimensions géométriques du dextrane, contrairement aux dextrans modifiés.

En effet, la présence de sel en milieu aqueux accentue les interactions hydrophobes ce qui a pour effet de diminuer la viscosité intrinsèque et le paramètre de recouvrement $C^{\text{ass}}[\eta]$. Pour le DexC6₁₂, la viscosité intrinsèque passe de 17,3 ml/g dans l'eau pure à 11 ml/g en milieu salin (NaCl 0,1M) et $C^{\text{ass}}[\eta]$ de 0,95 à 0,44. Pour la même raison, la présence de sel accentue la rupture de pente relative à la mise en place des liaisons intermoléculaires par rapport aux mesures effectuées dans l'eau. Pour les autres polymères dont les taux de substitution sont supérieurs à 20%, les mesures dans l'eau en présence de sel n'ont pas été effectuées car ces derniers ne se solubilisent que très peu. Par exemple, le DexC6₃₈ et le DexC10₁₁ ne se solubilisent plus à des concentrations supérieures à 5g/l dans une solution de NaCl 0,1M.

➤ Influence de la masse molaire

L'étude viscosimétrique des trois dextrans de masses molaires différentes modifiés à des taux entre 20 et 25% (figure II.23) doit permettre de distinguer l'effet de la longueur du squelette polysaccharidique.

Pour le DexT₁₀C6₂₃, comme attendu, la viscosité intrinsèque trouvée dans l'eau pure, égale à 8,8ml/g, est beaucoup plus faible que celle du DexT₄₀C6₂₁, qui est de 10,2 ml/g, car les

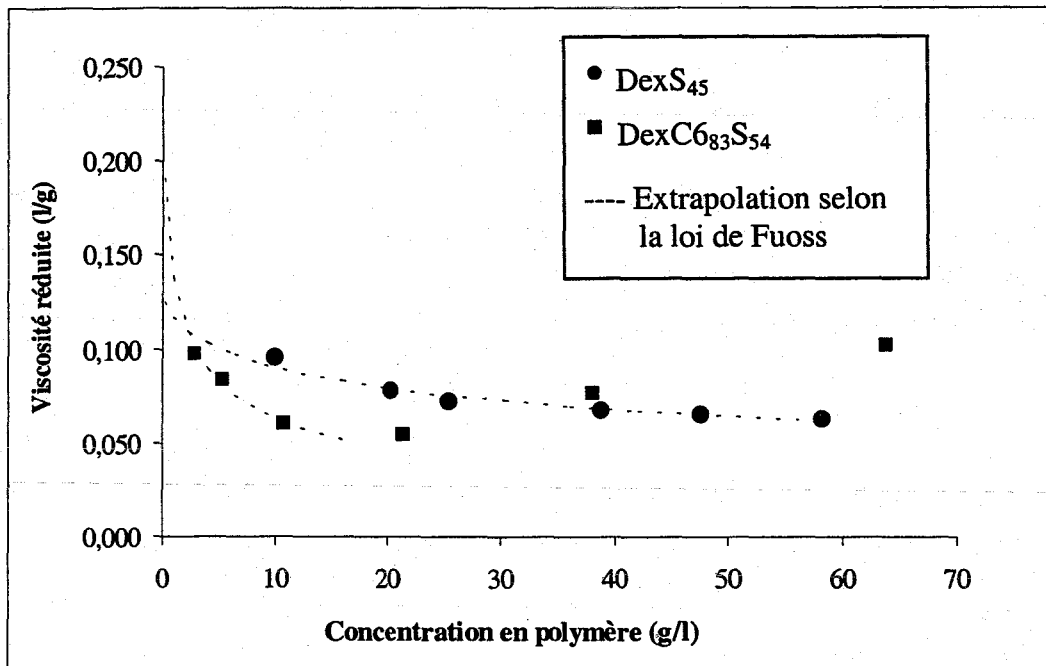


Figure II. 24 : Viscosité réduite de solutions de dextrans portant des groupements propylsulfonates de sodium en fonction de la concentration en polymère, dans l'eau à 25°C et vérification de la loi de Fuoss

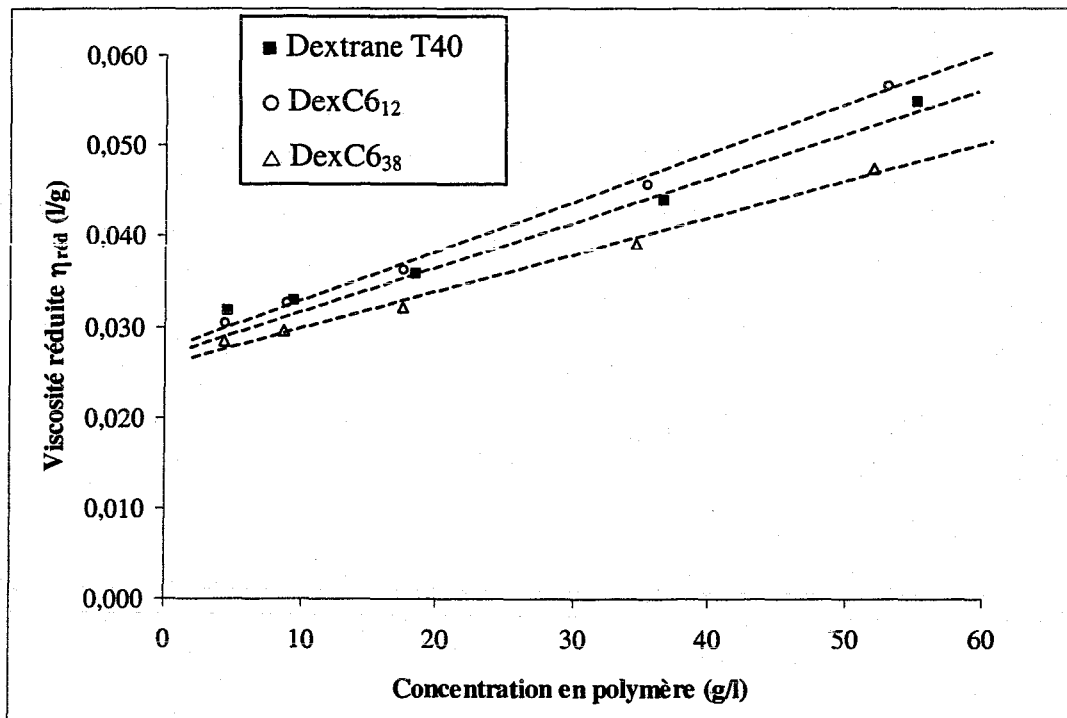


Figure II. 25 : Viscosité réduite de solutions de dextrane natif et de DexC6 en fonction de la concentration et du taux de modification dans le DMSO à 25°C

chaînes de polymère sont plus courtes. Dès lors, l'effet produit par la fixation des groupements hydrocarbonés est moins prononcé que pour le Dex_{T40}C₆₂₁ et la probabilité de former des interactions intermoléculaires est moindre. C'est pour cela qu'on observe, pour le Dex_{T10}C₆₂₅, un effet viscosifiant faible ainsi qu'une valeur de $C^{ass}[\eta]$ plus élevée que celle du Dex_{T40}C₆₂₁.

Le Dex_{T500}C₆₂₅ a quant à lui un comportement particulier et inattendu. Malgré sa masse molaire beaucoup plus importante, sa viscosité réduite est du même ordre de grandeur que celles des autres dérivés du T10 et du T40. D'autre part, il est très peu soluble à des concentrations supérieures à 10 g/l et les solutions préparées sont peu visqueuses (temps d'écoulement proche de celui de l'eau pure). Les interactions polymère/polymère sont donc préférées par les chaînes aux interactions polymère/solvant.

A partir de ces résultats il est difficile de connaître la conformation de ce copolymère en solution. Cependant, la présence de gros objets tels que les microgels physiques peut être envisagée. La diffusion de lumière permettra de donner des informations plus précises sur la taille et sur l'évolution de la taille de ces objets en solution.

➤ Influence des groupements propylsulfonates de sodium

Pour tous les dextrans modifiés par des groupements sulfonates, l'effet polyélectrolyte est observé aux plus faibles concentrations (figure II.24). Il s'agit d'une augmentation de la viscosité réduite lorsque la concentration diminue. Cet effet est dû à l'expansion des chaînes causée par les interactions répulsives intramoléculaires ou intermoléculaires. Les chaînes prennent donc une conformation plus étendue par rapport à leur homologue sans charges. Cet effet disparaît ensuite à partir d'une certaine concentration qui correspond au moment où les charges sont écrantées.

A faible concentration, il est possible de linéariser ces courbes à l'aide la loi de Fuoss dont l'expression est la suivante :

$$\eta_{\text{réd}} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad \text{II.9}$$

avec A et B deux constantes.

L'extrapolation correspondante est représentée par les lignes pointillées dans la figure II.24. L'équation suit relativement bien les points expérimentaux aux faibles concentrations dans le domaine étudié. Ces polymères ont donc un comportement classique de type polyélectrolyte en solution aqueuse exempte de sel.

Il est intéressant aussi de remarquer que le polymère DexC₆₈₃S₅₄ qui porte des chaînes alkyle retrouve un comportement de type associatif au delà d'une concentration donnée. En effet, sa viscosité réduite est plus élevée que celle du dérivé du dextrane sans groupements hydrophobes (DexS₄₅) à des concentrations supérieures à 40 g/l. La présence de charges le long du polymère à un taux de substitution proche de 50% n'empêche pas la mise en place d'interactions hydrophobes.

➤ Viscosité dans le DMSO

Comme le montre la figure II.25, dans le DMSO, les valeurs de viscosité intrinsèque, pour le dextrane natif et les différents dextrans modifiés par des chaînes alkyle, sont beaucoup plus élevées que celles obtenues dans l'eau. De plus les valeurs des constantes de Huggins sont de l'ordre de 0,5. Comme le mentionnent également Basedow et coll. [50], le DMSO est un meilleur solvant pour le dextrane que l'eau. En outre, il n'y a pas de différence significative entre les résultats obtenus pour les DexC₆_τ et le dextrane précurseur, ce qui signifie que les DexC₆_τ ont la même conformation que le dextrane natif. En effet, la présence d'agrégats est exclue car les associations entre les chaînes alkyle n'ont plus lieu.

Les principales conclusions sur les dextrans modifiés qui ressortent de cette étude en viscosimétrie en solution aqueuse sont :

- Les DexC₆_τ ont, dans la gamme des taux de substitution étudiée, un comportement typique de polymères associatifs.
- Les DexC₁₀_τ sont beaucoup plus hydrophobes, ce sont donc des interactions intramoléculaires qui prédominent d'où un comportement de type ségréatif.
- Dans le cas des dérivés neutres du dextrane, on observe, à une concentration d'association C^{ass} , une transition entre régime dilué et semi-dilué. D'après des mesures en diffusion de lumière, cette transition serait liée à la formation d'agrégats de plus grandes tailles suite à l'établissement d'interactions intermoléculaires.
- Une autre représentation qui consiste à représenter la viscosité spécifique η_{sp} en fonction du paramètre de recouvrement $C[\eta]$ permet également de mettre en évidence la transition régime dilué/semi-dilué. Dans la zone où $C < C^{ass}$, η_{sp} est linéaire avec le paramètre $C[\eta]$, tandis que dans la zone où $C > C^{ass}$, η_{sp} varie avec une loi puissance.
- Dans le cas des DexC₆_τS_τ, est observé l'effet polyélectrolyte classique.

4.3. DIFFUSION DE LA LUMIERE

4.3.1. Rappels théoriques

Toute particule soumise à un faisceau de lumière intense, diffuse cette lumière dans toutes les directions, c'est ce qu'on appelle la diffusion de lumière. Ce phénomène a été étudié par Lord Rayleigh (1871), Tyndall (1869), Einstein (1910) puis Cabannes (1929). La diffusion de lumière peut être considérée comme étant moléculaire, c'est-à-dire liée à l'interaction entre molécules et rayonnement incident ou bien comme un phénomène lié aux fluctuations de densité dans un fluide. En utilisant une longueur d'onde comparable à la taille des objets diffusants, les interférences qui se produisent modifient l'intensité diffusée en fonction de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Avec la diffusion de lumière statique, il est possible de remonter aux dimensions moléculaires des objets présents, caractérisés par le rayon de giration (R_G) et éventuellement à la forme des particules en solution. Cette technique permet aussi la mesure de la masse molaire absolue notamment celles de polymères en solution pour des concentrations diluées, et du second coefficient du viriel A_2 caractérisant les interactions thermodynamiques entre polymère et solvant.

4.3.1.1. Diffusion de la lumière statique

La relation générale de la diffusion de la lumière qui permet de déterminer la valeur absolue de ces paramètres, dans le cas d'une lumière incidente verticalement polarisée est la suivante :

$$\frac{Kc}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots \quad \text{II. 10}$$

avec

- θ l'angle d'observation.
- C la concentration en polymère (g/cm^3)
- K ($\text{mol} \cdot \text{cm}^2/\text{g}^2$) la constante optique qui est égale à :

$$K = \frac{4\pi^2 n_{\text{sol}}^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \quad \text{II. 11}$$

λ étant la longueur d'onde du faisceau incident (cm), n_{tol} l'indice de réfraction du toluène (notre référence, $n_{\text{tol}}=1,496$), N_a le nombre d'Avogadro et $\frac{dn}{dC}$ (cm^3/g) l'incrément d'indice de réfraction pour le polymère étudié dans le solvant donné.

- $\Delta R(\theta)$ est l'intensité absolue diffusée par le soluté (en cm^{-1})
- $P(\theta)$ le facteur de forme

Pour θ petit on a :

$$P(\theta)^{-1} = 1 + \frac{16\pi^2 n_{\text{tol}}^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \times R_G^2 + \dots \quad \text{II. 12}$$

La norme du vecteur de diffusion \bar{q} (en cm^{-1}) est notée :

$$q = \frac{4\pi n_{\text{tol}}}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{II. 13}$$

En nous limitant au premier terme du développement en fonction des coefficients du viriel on obtient :

$$\frac{KC}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_{\text{tol}}^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \times \overline{R_G^2} \right) + 2A_2 C + \dots \quad \text{II. 14}$$

A partir de cette relation qui est fonction de deux variables (C la concentration et θ l'angle d'observation) il est possible alors de déterminer les paramètres moléculaires suivants A_2 le coefficient du viriel, $\overline{R_G^2}$ le rayon de giration moyen et $\overline{M_w}$ la masse molaire moyenne en masse du polymère. La représentation graphique du rapport $\left(\frac{KC}{\Delta R(\theta)} \right)_{c,\theta \rightarrow 0}$ en fonction de la concentration est classiquement appelée le diagramme de Zimm. La double extrapolation à $\theta=0$ et à $C=0$ permet d'obtenir $\overline{M_w}$.

Le principe de la diffusion de lumière statique consiste donc à déterminer l'intensité diffusée moyenne en fonction de l'angle d'observation pour le solvant et pour des solutions à différentes concentrations en polymères.

$\Delta R(\theta)$ est la différence entre l'intensité diffusée par la solution et celle du solvant à un angle θ donné pour un volume diffusant V observé à une distance r :

$$\Delta R(\theta) = \frac{(I(\theta) - I_{\text{solvant}}(\theta)) \times r^2}{V} \quad \text{II. 15}$$

Les valeurs de r et V étant difficiles à mesurer rigoureusement, il est préférable d'utiliser une référence de rapport de Rayleigh connu. En utilisant dans notre cas le toluène comme référence ($R_{\text{tol}} = 0,33 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), le rapport de Rayleigh devient alors :

$$\Delta R(\theta) = R_{\text{tol}} \frac{I - I_{\text{sol}}}{I_{\text{tol}}} \quad \text{II. 16}$$

4.3.1.2. Diffusion de la lumière dynamique

La technique de diffusion de lumière dynamique permet de mesurer la taille et plus précisément le rayon hydrodynamique (R_H) de particules submicroniques.

Cette technique est basée sur l'existence du mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule).

La fréquence et l'amplitude de ce mouvement brownien dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du milieu dispersant. Ainsi, plus la viscosité du solvant est basse, plus ce mouvement brownien est rapide et ample pour une particule de taille donnée. Il est donc important de maîtriser la viscosité et donc la température du milieu.

La vitesse de déplacement des particules est définie par le coefficient de diffusion translationnel (D_t) qui, d'après la loi de Stokes-Einstein, est inversement proportionnel au rayon hydrodynamique (en m) de la particule :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\eta\pi D_t} \quad \text{II. 17}$$

avec :

- D_t : Coefficient de diffusion (m^2/s)
- k_B : Constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
- T : Température absolue du milieu dispersant (K)
- η : Viscosité du milieu (Pa.s)

La détermination du coefficient de diffusion translationnel permet la mesure du rayon hydrodynamique.

Traitement du signal

Le signal mesuré par le photomultiplicateur correspond aux fluctuations d'intensité de la lumière diffusée. Ce signal est traité par un corrélateur numérique afin d'obtenir la fonction d'auto-corrélation $G_2(\tau)$ du signal, avec τ le temps de corrélation. Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant $(t+dt)$ au même endroit. Plus une particule est petite, plus son mouvement est rapide, et plus cette probabilité est faible. La fonction d'auto-corrélation $G_2(\tau)$ est une exponentielle décroissante traduisant la réduction de corrélation de l'intensité du signal en fonction du temps.

Le corrélateur multiplie les intensités diffusées I aux instants t et $(t+\tau)$, et moyenne le tout dans le temps.

$$G_2(\tau) = \langle I(t) \times I(t + dt) \rangle_t \quad \text{II. 18}$$

La fonction $G_2(\tau)$ est analysée en faisant l'hypothèse d'une distribution continue de temps de relaxation:

$$G_1(t) = \int_0^{\infty} A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad \text{II. 19}$$

$G_1(t)$ est la fonction d'auto-corrélation du champ électrique normalisé relié à $G_2(t)$ par la relation de Siegert [55]. Le temps de relaxation τ déduit est utilisé s'il varie comme q^2 pour calculer un coefficient de diffusion apparent $D_{app} = (q^2\tau)^{-1}$. Pour des solutions diluées la dépendance de D_t avec la concentration est donnée par la formule :

$$D_t = D_0(1 + k_D C) \quad \text{II. 20}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion translationnel obtenue par extrapolation à concentration nulle et k_D est le second coefficient du viriel dynamique.

Le rayon hydrodynamique R_H peut être calculé à partir de l'équation de Stokes-Einstein (équation II.17).

4.3.2. Matériels et méthodes

Les expériences en diffusion de lumière ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire à Paris (ESPCI-UMR 7615).

4.3.2.1. Appareillage

Les mesures de diffusion de lumière ont été effectuées à l'aide d'un corrélateur digital multibit multitau ALV-5000, corrélateur digital multitau en combinaison avec un goniomètre MALVERN et un photomultiplicateur ALV-800. La lumière incidente polarisée verticalement est émise par un laser Argon et avec une longueur d'onde de 514,5 nm. Les mesures sont effectuées à une température de 25°C.

4.3.2.2. Préparation des solutions

Afin d'éviter la présence de poussières au sein des solutions, il est nécessaire de travailler sous une hotte à flux laminaire. Après les avoir filtrées à travers des filtres Millipore 0,22 μ m, les solutions de polymères sont introduites dans des cuves préalablement lavées à l'éthanol (lui-même filtré avec des filtres de 0,45 μ m) et séchées sous flux d'azote.

4.3.2.3. Détermination de dn/dC

L'incrément d'indice de réfraction, $\frac{dn}{dC}$, a été déterminé à l'aide d'un réfractomètre différentiel ThermoFinnigan RI150 opérant en lumière blanche à 30°C. Différentes concentrations en polymère sont préparées à des concentrations précises entre 0,2 et 0,8g/l, dans de l'eau milliQ, puis filtrées sur des filtres de 0,45 μ m. Les solutions sont ensuite injectées afin de mesurer l'indice de réfraction correspondant. Les valeurs de $\frac{dn}{dC}$ de trois polymères (du dextrane T40, du Dex_{T40}C₆₁₂ et du Dex_{T40}C₆₃₈) ont été déterminées. Pour chacun de ces polymères, les valeurs de $\frac{dn}{dC}$ obtenues ne sont pas significativement différentes, la valeur moyenne déterminée est de 0,152 ml/g.

4.3.3. **Eléments bibliographiques**

Dextrane non modifié

Les propriétés thermodynamiques en solution aqueuse du dextrane ont largement été étudiées par la technique de diffusion de lumière. Cette méthode a d'abord été utilisée pour déterminer les masses molaires du dextrane comme le montrent les travaux de Sedlacek [56], de Booth et coll. [57], Burchard [58] ou encore de Van Dijk [59]. Puis, les recherches ont

plutôt porté sur la caractérisation de ce polysaccharide en solution aqueuse, en déterminant par exemple le coefficient de diffusion en fonction de la masse molaire et en reliant ces deux données par une loi d'échelle [60,61]. Les travaux les plus importants ont été effectués par Nordmeier et coll. [62,63] sur le pullulane et le dextrane de masses molaires moyennes \overline{M}_w comprises entre 80 000 et 10^8 g/mol à différentes températures. Les études en statique ont permis de relier le rayon de giration et le second coefficient du viriel A_2 avec la masse molaire \overline{M}_w par des lois d'échelle dont nous nous servirons par la suite afin de comparer ces valeurs à nos résultats. En dynamique, pour le dextrane dont les chaînes sont flexibles et en conformation de pelote statistique en bon solvant, la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration se compose généralement de deux zones. Aux concentrations inférieures à la concentration critique de recouvrement, noté C^* , le coefficient de diffusion varie linéairement. Le polymère est alors dans la zone de concentration dite « diluée », les macromolécules sont éloignées les unes des autres et ne sont que faiblement perturbées par des interactions intermoléculaires. La variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration conduit à l'obtention du second coefficient du viriel dynamique, k_D , qui, dans le cas du dextrane, varie considérablement avec \overline{M}_w et la température: à haute \overline{M}_w (de l'ordre de 10^7 g/mol) et haute température ($T \geq 60^\circ\text{C}$), k_D est négatif et à plus faible \overline{M}_w et plus basse température, k_D devient positif [63]. Une analyse sur le coefficient k_D a démontré que les chaînes de dextrane se comportent plus comme des sphères interpénétrables que non-interpénétrables. Puis à des concentrations proches de C^* , une rupture de pente est observée ; au-delà de cette concentration (domaine semi-dilué), la variation du coefficient de diffusion dépend à nouveau de sa masse molaire [64]. Le calcul de la densité des sphères ($\rho = \frac{3\overline{M}_w}{N_A 4\pi R_H^3}$) qui décroît avec l'augmentation des masses molaires prouve que la pénétration interchaîne est facilitée avec des chaînes plus longues [63].

Dans le même temps, Wu [65] a caractérisé par diffusion de lumière statique et dynamique, une gamme de dextrans de masses molaires différentes (notamment le T40 et le T500). L'objectif de ces travaux a été de déterminer la distribution massique des polymères en établissant une calibration qui relie le coefficient de diffusion translationnel et la masse molaire, dans l'eau et à 25°C . Cette relation permet alors d'obtenir la distribution massique de n'importe quel dextrane sans tenir compte du taux de branchement et du changement conformationnel du polymère selon la masse molaire.

Plus récemment, les travaux de Ioan et coll. qui ont porté sur le comportement du dextrane en solution aqueuse en régime dilué [66], concernent l'influence du taux de branchement et de la polymolécularité sur les valeurs du rapport $\frac{R_G}{R_H}$ et de A_2 . Il est intéressant de souligner que leurs résultats en diffusion de lumière sont corrélés à leurs résultats en viscosimétrie. Le comportement en solution « semi-diluée » a été aussi étudié [67] par ces mêmes auteurs avec du dextrane dont les masses molaires en masse sont comprises entre 334 000 et 2 660 000 g/mol. La masse molaire $\overline{M_w}$ apparente et le rayon hydrodynamique apparent augmentent de façon importante au-delà de trois fois la concentration de recouvrement, ce qui est la conséquence d'associations intermoléculaires et de la formation de « clusters ». En diffusion de lumière dynamique, dans cette gamme de concentration, deux modes de diffusion sont observés et décorrélés, un rapide (correspondant aux molécules isolées) et un lent (correspondant aux « clusters »).

On peut aussi citer les travaux de Kany et coll. [68] qui se sont intéressés aux propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses de dextrane par différentes méthodes : diffusion de lumière, osmométrie à différentes températures. Ces propriétés peuvent être décrites par des équations qui font intervenir le deuxième et troisième coefficients du viriel osmométriques indépendants de la masse molaire.

Par conséquent, des études complètes sont accessibles sur la diffusion de lumière du dextrane en solution aqueuse, elles nous serviront de données de base. Cependant, beaucoup moins de données sont disponibles concernant les dextrans modifiés.

Dextrane modifié et autres polymères amphiphiles

Les polymères amphiphiles, une fois dissous en milieu aqueux, peuvent s'« auto-agréger » par interactions intra ou intermoléculaires des groupements hydrophobes. La diffusion de lumière permet de mettre en évidence l'état d'agrégation de ces polymères et de caractériser les structures formées en termes de taille, de nombre d'agrégation et de masse molaire.

Une des études conduites sur un dextrane modifié a été réalisée par Nichifor et coll. [69]. Le dextrane a été modifié par fixation d'acide cholique et d'acide deoxycholique par liaisons ester. Des mesures en fluorescence ont permis de déterminer une concentration d'agrégation critique, appelée CAC qui varie selon de degré de substitution. La taille et la

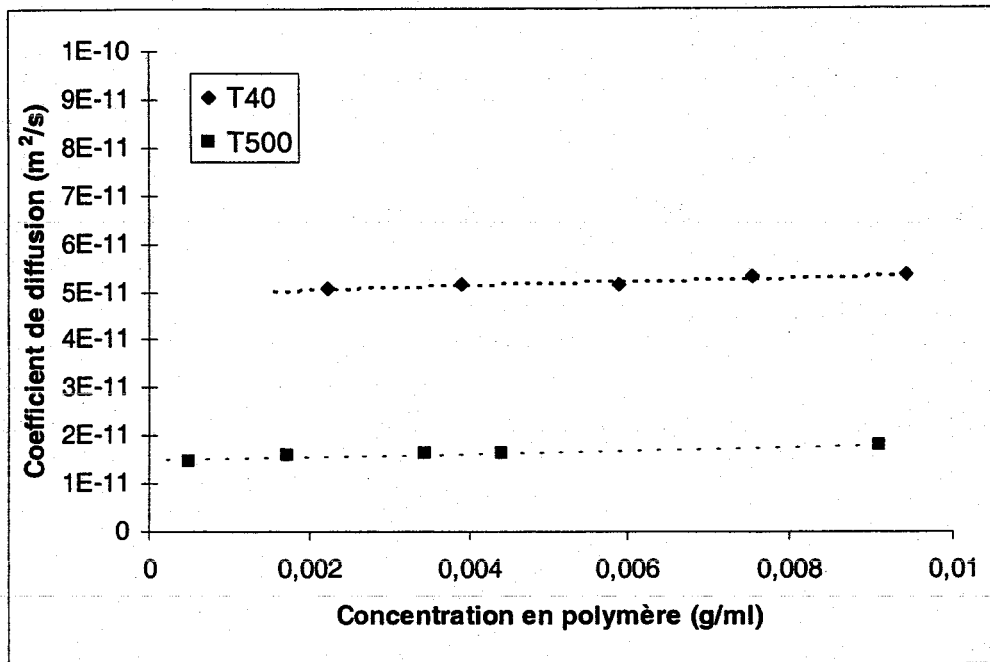


Figure II. 26 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane T40 et T500 dans l'eau, à 25°C. Les traits en pointillés représentent les courbes de tendance

Dextrane	T40		T500	
	Résultats expérimentaux	Réf [65]	Résultats expérimentaux	Réf [65]
\overline{M}_w (g/mol)	39 000 ⁽¹⁾	39 900	520 000 ⁽¹⁾	487 000
D_0 (m ² /s)	4,96.10 ⁻¹¹	4,39.10 ⁻¹¹	1,49.10 ⁻¹¹	1,40.10 ⁻¹¹
R_H (nm)	4,9	5,6	16,5	17,5
k_d (ml/g)	8,3	≈ 10	22,7	≈ 20

Tableau II. 9 : Coefficients de diffusion, rayons hydrodynamiques et seconds coefficients du Viriel dynamique obtenus pour le dextrane T40 et T500 à 25°C, comparaison avec des données de la littérature (à 25°C).

(1) Masses molaires déterminées par SEC-MALLS

forme des agrégats sont très dépendantes de la concentration en polymère. En dessous de la CAC, plusieurs chaînes s'associent entre elles et forment de gros agrégats. Dans cette gamme de concentration, il est probable que les groupements hydrophobes s'associent de façon intermoléculaires. En augmentant la concentration, il y a formation d'objets beaucoup plus compacts. Ce résultat est surprenant comparé à ce qui est habituellement observé. Toutefois ce comportement se retrouve aussi avec le poly(N-acetamido acrylamide) [70] ou encore un copolymère obtenu à partir d'un monomère acrylamide et d'un monomère tensioactif [71].

Les pullulanes, sur lesquels on a fixé des groupements très hydrophobes, tels que des groupes cholestéryle, peuvent former dans l'eau des agrégats sous forme de nanoparticules dont la taille et la densité sont contrôlables selon le taux de substitution [72-74]. D'autres recherches sur les pullulanes modifiés par des groupements alkyle, via des liaisons esters, ont mis en évidence la présence d'agrégats en solution aqueuse diluée par la technique du Flow Field and Flow Fractionation couplée à la diffusion de Lumière Multi-Angle (F^4 /MALLS) [75]. Cette méthode de chromatographie permet, par l'absence de phase stationnaire, de s'affranchir des interactions entre le système et le polymère amphiphile, problème souvent rencontré avec une chromatographie d'exclusion stérique. Ainsi, il est possible d'obtenir la distribution massique des agrégats. Les polymères amphiphiles forment, d'après les résultats, des nanoparticules compactes avec un cœur hydrophobe et une écorce hydrophile, et la taille de ces nanoparticules augmente avec le taux de modification.

4.3.4. Résultats expérimentaux

La diffusion de lumière nous a permis, notamment par la détermination du coefficient de diffusion et de la masse molaire, d'avoir une idée de la taille et de la nature des objets formés par les dérivés amphiphiles du dextrane en solution aqueuse selon leur taux de modification, la longueur de chaîne alkyle greffée et leur masse molaire. Dans un premier temps, les dextrans précurseurs T40 et T500 ont été analysés.

4.3.4.1. Dextrans précurseurs

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en diffusion dynamique est donné dans la figure II.26 (coefficient de diffusion en fonction de la concentration en polymère) et le tableau II.9 (valeurs de D_0 , R_H et k_D pour les deux polymères).

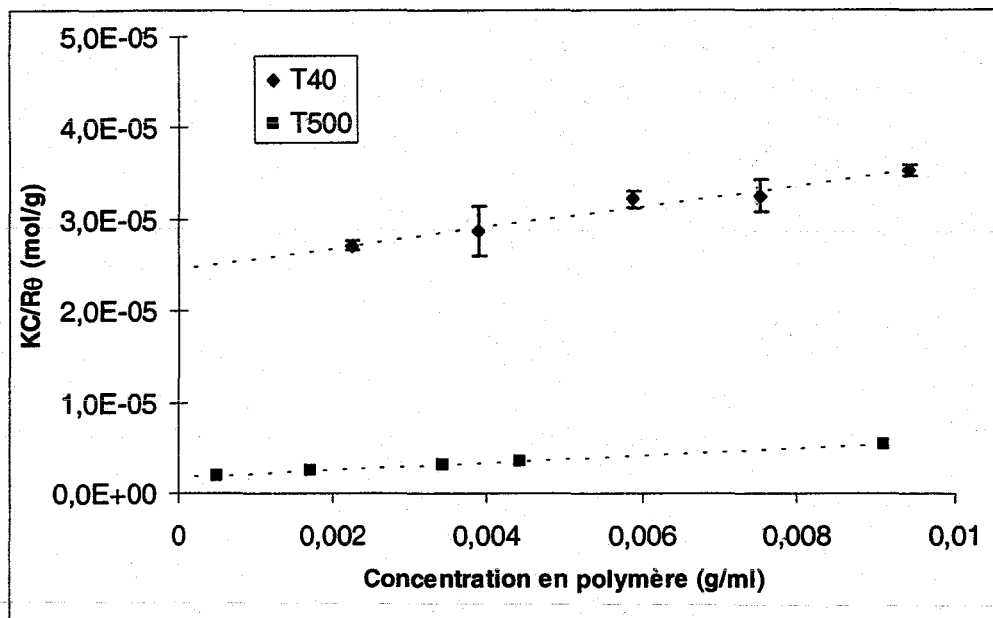


Figure II. 27 : Variation du rapport $KC/R\theta$ en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane T40 et T500, dans l'eau à 25°C. Les traits en pointillés représentent les courbes de tendance.

Dextrane	T40		T500	
	Résultats expérimentaux	Réf [65]	Résultats expérimentaux	Réf [65]
\overline{M}_w (g/mol)	39 000 ⁽¹⁾	39 900	520 000 ⁽¹⁾	487 000
$\overline{M}_w^{(2)}$ (g/mol)	40 600	39 700	595 000	481 000
R_G (nm)	Inférieur à 20	-	30	23
A_2 (mol.ml/g ²)	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau II. 10 : Masses molaires, rayons de giration, coefficients du viriel obtenus pour le dextrane T40 et T500 à 25°C, comparaison avec des données de la littérature (à 25°C).

(1) Masses molaires déterminées par SEC-MALLS

(2) Masses molaires déterminées par diffusion de lumière statique

L'évolution du coefficient de diffusion avec la concentration est linéaire pour les deux dextrans précurseurs, ce qui montre que les polymères sont dans la zone de concentration « diluée ». Les valeurs de k_D , pour chacun des dextrans, sont positives, ce qui prouve qu'ils sont en bon solvant dans l'eau. Ces valeurs sont aussi en cohérence avec les travaux de Nordmeier [63].

A partir de l'extrapolation de ces deux droites à concentration nulle, la valeur du coefficient de diffusion D_0 est déterminée. A titre indicatif, nous avons reporté des valeurs qui ont été trouvées dans la littérature. Les résultats trouvés expérimentalement sont en cohérence avec ceux trouvés par Wu [65] mais aussi par Sellen [60]. La valeur du coefficient de diffusion, qui est inversement proportionnel au rayon hydrodynamique (relation de Stokes-Einstein), est plus élevée dans le cas du dextrane T40 que pour le T500. En effet, le rayon hydrodynamique est relié à la masse molaire du polymère par la loi puissance suivante :

$$R_H = K_H \overline{M_w}^{\nu_H} \quad \text{II. 21}$$

A partir des résultats obtenus par Nordmeier [63], qui a fait varier les masses molaires, les deux constantes K_H et ν_H peuvent être estimées. Elles valent respectivement 0,0436 et 0,442 (pour $\overline{M_w}$ en g/mol et R_H en nm). Ainsi, les rayons hydrodynamiques trouvés pour le dextrane T500 sont de 14,7 nm, et pour le dextrane T40 de 4,7 nm. Ces données sont à nouveau en cohérence avec les résultats expérimentaux.

Les résultats des expériences en diffusion de lumière statique sont reportés dans la figure II.27 où est représenté le rapport $\frac{KC}{R\theta}$ en fonction de la concentration et le tableau II.10,

résumant les valeurs obtenues de ces expériences. La bonne linéarité entre le rapport $\frac{KC}{R\theta}$ et la concentration en polymère permet de déterminer aisément la masse molaire moyenne en masse. Les masses molaires trouvées sont relativement proches de celles obtenues précédemment en chromatographie d'exclusion stérique (SEC-MALLS). Notons que pour le dextrane T40, il n'est pas possible de calculer le rayon de giration car l'intensité diffusée est indépendante de l'angle de mesure. Pour le dextrane T500, le rapport $\frac{R_G}{R_H}$ est de l'ordre de 1,9 ce qui signifie que le polymère se comporte comme une pelote statistique flexible, dans un bon solvant.

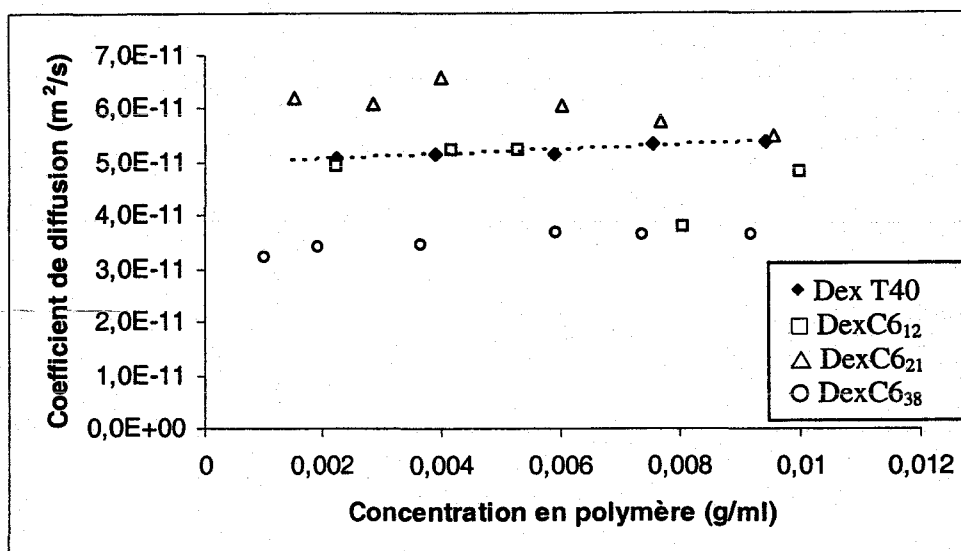


Figure II. 28 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes en C6 dans l'eau, à 30°C.

Polymère	Dex T40	DexC6 ₁₂		DexC6 ₂₁	DexC6 ₃₈
Espèces diffusantes (% en intensité diffusée)	100%	≈90%	≈10%	100%	100%
D ₀ (m ² /s)	4,96.10 ⁻¹¹	4,4.10 ⁻¹¹	4,0.10 ⁻¹²	≈ 6.10 ⁻¹¹	3,26.10 ⁻¹¹
R _H (nm)	4,9	5,6	61	4,1 ± 0,2	7,5
R _H moyen (nm)	4,9	≈11		4,1 ± 0,2	7,5

Tableau II. 11 : Coefficients de diffusion, rayons hydrodynamiques obtenus pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes en C6 dans l'eau, à 25°C.

Le rayon de giration varie avec la masse molaire de la manière suivante:

$$R_G = K_G \overline{M_w}^{v_G} \quad \text{II. 22}$$

A nouveau les deux constantes K_G et v_G ont été estimées et sont respectivement égales à 0,0789 et 0,415. Ainsi, le rayon de giration trouvé pour le dextrane T500 est de 18,9nm, valeur qui est inférieure à celle trouvée expérimentalement.

4.3.4.2. Dextranes modifiés par des chaînes en C6

La figure II.28 représente la variation du coefficient de diffusion apparent en fonction de la concentration, et le tableau II.11 donne les valeurs de D_0 , des rayons hydrodynamiques pour chaque dérivé du dextrane.

En diffusion de lumière dynamique, pour chaque polymère, une seule espèce diffusante est présente, excepté pour le DexC6₁₂. Pour ce dernier, il existe deux populations qui diffusent car deux temps de relaxation sont observés. Une des populations représente environ 10% de la lumière diffusée. Le coefficient de diffusion correspondant à cette population est relativement faible, d'où un rayon hydrodynamique élevé, de l'ordre de 60nm. Aucune explication n'a été apportée quant à la présence de ces gros agrégats. Nous nous intéresserons uniquement à l'espèce majoritaire qui représente 90% de la lumière diffusée. De cette estimation, une correction sur la détermination de la masse molaire, en statique a été effectuée pour ne tenir compte que de l'espèce majoritaire. Ainsi, le rapport $\frac{KC}{R\theta}$ a été pondéré, à chaque angle, par l'amplitude relative correspondant au mode de diffusion de la population majoritaire. Nous considérerons ainsi que la concentration en polymère en solution est celle de cette espèce majoritaire.

Le taux de modification a un effet notable sur le coefficient de diffusion, mais seulement à partir d'une valeur supérieure à 12%. En effet, le dextrane le moins modifié par des chaînes alkyle (DexC6₁₂) a un coefficient de diffusion et donc un rayon hydrodynamique à peu près identiques à celui du dextrane natif. La conformation de la chaîne de ce polymère ne semble pas être perturbée par la présence de groupements hydrophobes puisque sa taille est similaire à celle du dextrane. En viscosimétrie, la valeur de la viscosité intrinsèque du

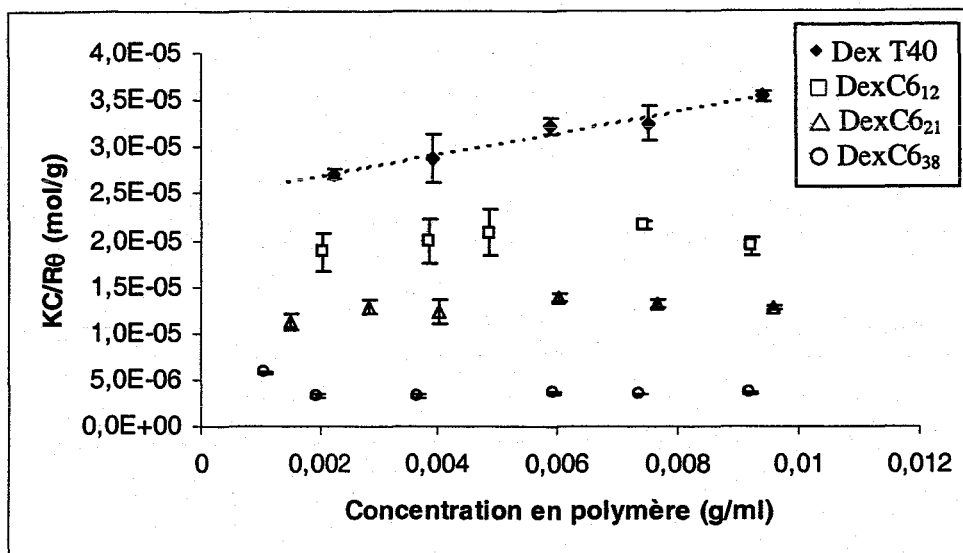


Figure II. 29 : Variation du rapport $KC/R\theta$ en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes en C6 dans l'eau, à 25°C.

Polymère	Dex T40	DexC6 ₁₂	DexC6 ₂₁	DexC6 ₃₈
\overline{M}_w (g/mol) ⁽¹⁾	40 600	51 800	83 800	327 000
\overline{M}_w unimère ⁽²⁾ (g/mol)	-	42 800	45 500	50 500
R_G (nm)	Inférieur à 20 nm	Inférieur à 20 nm	Inférieur à 20 nm	Inférieur à 20 nm
N_{ag}	-	1,2	1,8	6,5
A_2 (mol.ml/g ²)	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$2,53 \cdot 10^{-5}$

Tableau II. 12 : Masses molaires, rayons de giration, nombres d'agrégation et seconds coefficients du viriel obtenus pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifié par des chaînes en C6 dans l'eau, à 25°C.

(1) Masses molaires moyennes en masse déterminées par diffusion de lumière statique

(2) Masses molaires estimées d'après la formule chimique

DexC6₁₂ et son comportement en solution (C^{ass} et k_H proche de 1) étaient d'ailleurs proches de ceux du dextrane précurseur.

Pour le dérivé du dextrane modifié à 21%, une augmentation du coefficient de diffusion est observée. Ce polymère est donc beaucoup plus compact que le dextrane T40 et le DexC6₁₂. Dans ce cas, la modification hydrophobe a une influence sur la conformation de la chaîne, les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyle entraînent un repliement des chaînes polysaccharidiques sur elles-mêmes. Il peut s'agir soit d'interactions intramoléculaires (une seule chaîne de polymère est mise en jeu) ou bien d'interactions intermoléculaires entre plusieurs chaînes de polymère. La deuxième hypothèse est plus probable car la diminution du coefficient de diffusion lorsque la concentration augmente met en évidence une mauvaise qualité thermodynamique du solvant, et la mise en place d'interactions entre les chaînes de polymère entre-elles.

Enfin pour le dextrane le plus modifié, le DexC6₃₈, le coefficient de diffusion est nettement plus faible que celui du dextrane précurseur. Ce polymère forme donc des agrégats qui contiennent probablement plusieurs macromolécules et dont la taille reste constante dans la gamme de concentration étudiée. Cependant, ces agrégats sont assez compacts car le rayon hydrodynamique n'est pas très élevé (de l'ordre de 7 nm) par rapport à celui du dextrane T40 (de l'ordre de 5nm). La diffusion de lumière statique va permettre d'apporter plus de renseignements sur la nature de ces objets présents en solution diluée.

Les résultats obtenus en diffusion de lumière statique sont reportés sur la figure II.29 et le tableau II.12.

A première vue, le taux de modification en chaîne alkyle abaisse le rapport $\frac{KC}{R\theta}$ de façon continue, plus le taux de modification est important et plus le rapport diminue. L'extrapolation de ces courbes à concentration nulle permet de déterminer les masses molaires des objets formés par ces polymères. L'élévation de la masse molaire est en partie apportée par la modification chimique mais elle n'est pas proportionnelle au taux de modification. Nous pouvons estimer la masse molaire moyenne en masse de l'unimère, c'est-à-dire la masse molaire calculée du dextrane une fois modifié mais non agrégé.

Ainsi, il est possible d'estimer le nombre moyen de chaînes présentes dans un agrégat, noté N_{ag} , par la relation suivante :

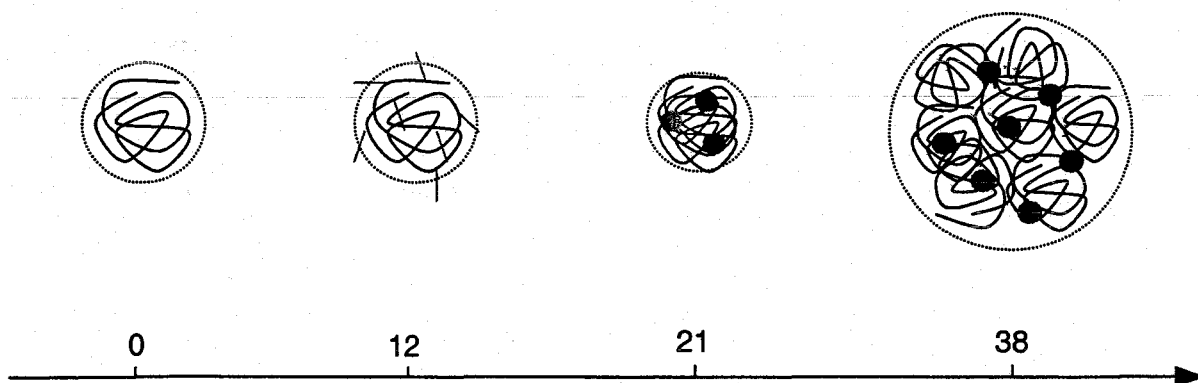


Figure II. 30 : Représentation schématique de l'effet du taux de modification en chaînes C6 sur la conformation et l'agrégation des dérivés du dextrane en solution aqueuse diluée.

$$N_{ag} = \frac{\overline{M_w} \text{ mesurée}}{\overline{M_w} \text{ unimère calculée}}$$

II. 23

Les valeurs des masses molaires et du nombre d'agrégation pour chaque polymère sont reportées dans le tableau II.12.

Le nombre d'agrégation augmente avec le taux de modification. Pour le dextrane DexC6₁₂, les chaînes restent isolées, car le nombre d'agrégation est proche de 1. Cette constatation confirme bien les résultats de la dynamique. Le taux de modification étant faible, il y a peu d'interactions hydrophobes, et le squelette polysaccharidique ne semble pas être perturbé par la présence de chaînes alkyle. Cependant, à des taux de modification plus élevés, il y a bien formation d'agrégats. Ainsi, pour le DexC6₂₁, les agrégats sont constitués d'en moyenne deux chaînes. Ces agrégats sont très compacts, car le rayon hydrodynamique est inférieur à celui du dextrane. En augmentant encore le taux de substitution, on passe à un N_{ag} de l'ordre de 7 pour le DexC6₃₈ avec cette fois-ci un rayon hydrodynamique plus important que celui du T40.

Ainsi, on peut représenter schématiquement, l'évolution de la nature des objets en solution aqueuse selon le taux de modification comme le montre la figure II.30.

Nous avons fait l'hypothèse qu'il se forme des microdomaines contenant plusieurs chaînes alkyle, qui étant en mauvais solvant s'associent entre elles. Ces domaines sont représentés par les ronds grisés. Le dextrane sans modification est dessiné sous forme de pelote statistique avec un volume hydrodynamique donné.

D'après l'ensemble des résultats, il semblerait donc qu'il faille un minimum de modification hydrophobe pour altérer la conformation du squelette en solution puisque en dessous d'un taux aux alentours de 12%, la chaîne de polymère a un comportement proche de celui dextrane précurseur. Dans ce cas, la formation d'un microdomaine à partir de chaînes alkyle est envisageable mais n'engendre pas de contraintes topologiques suffisantes pour modifier la conformation de la chaîne. Le gain d'énergie libre qui peut être apporté à la création d'un assemblage entre plusieurs groupements hydrophobes (contrainte de solvation des groupements C6) serait du même ordre de grandeur que la perte en énergie libre correspondant au changement de conformation (restriction des conformations du polysaccharide). Pour des taux aux alentours de 20%, l'agrégation de plusieurs chaînes entre elles permet de regrouper les parties hydrocarbonées tout en minimisant les restrictions conformationnelles imposées au polysaccharide. Ainsi, le regroupement de plusieurs chaînes

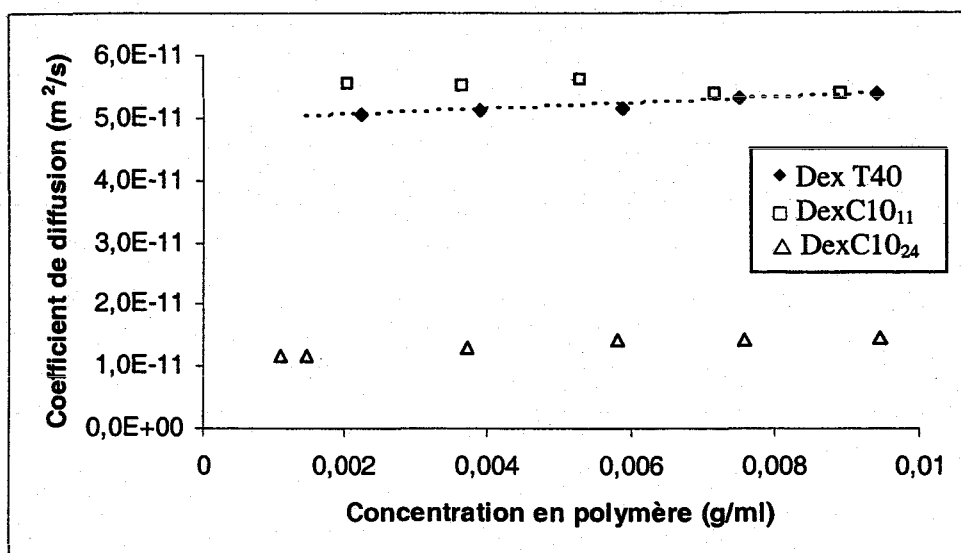


Figure II. 31 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes en C10 dans l'eau, à 25°C.

Polymère	Dex T40	DexC10 ₁₁		DexC10 ₂₄	
	Espèces diffusantes (% en intensité diffusée)	65%	35%	15%	85%
D_0 (m ² /s)	4,96.10 ⁻¹¹	5,6.10 ⁻¹¹	3,8.10 ⁻¹²	7,7.10 ⁻¹¹	1,14.10 ⁻¹¹
R_H (nm)	4,9	4,4	64,5	3,2	21,5
R_H moyen (nm)	4,9	25,4		18,8	

Tableau II. 13 : Coefficients de diffusion, rayons hydrodynamiques obtenus pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes en C10 dans l'eau, à 25°C

alkyle par association entre deux macromolécules entraîne un compactage de l'ensemble des deux chaînes par rapport au volume hydrodynamique du dextrane. Si l'on augmente encore l'hydrophobie de nos polymères, on continue d'agréger le système, car le polymère est de moins en moins en bon solvant, et le nombre d'agrégation et la taille des objets augmentent.

4.3.4.3. Dextranes modifiés par des chaînes en C10

Les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes à 10 carbones ont été à leur tour étudiés de la même manière que les DexC6_r.

L'ensemble des résultats obtenus en diffusion de lumière, pour les DexC10₁₁ et DexC10₂₄, est regroupé dans la figure II.31 et le tableau II.13. L'interprétation concernant ces deux polymères sera plus délicate car, pour chacun d'entre eux, il y a deux populations qui diffusent. Dans le cas du DexC10₁₁, deux populations coexistent, une correspondant à de petits objets dont le R_H est de l'ordre de 4,3nm et l'autre à de gros objets dont le R_H est de l'ordre de 60nm. La population correspondant au mode rapide n'est certainement pas du dextrane résiduel. L'intensité diffusée par la population au mode de diffusion rapide correspond à 65% de l'intensité totale, et du fait de leur grande taille, ils ne représentent qu'une faible part de la concentration totale. Ainsi, à l'instar du DexC6₁₂, nous avons supposé que l'espèce majoritaire était la population de petite taille. Pour le DexC10₂₄, il y a également deux populations, une dont le coefficient de diffusion est rapide, représentant 15% de l'intensité diffusée et l'autre qui représente 85% de l'intensité globale et qui a un plus faible coefficient de diffusion. Cette fois-ci nous tiendrons compte de la deuxième population avec un rayon hydrodynamique de 21nm. En effet, cela va dans le sens où plus on augmente le taux de substitution et plus le R_H s'élève. Ces deux estimations effectuées, nous avons fait une correction sur la détermination de la masse molaire, en statique. En effet nous avons pondéré le rapport $\frac{KC}{R\theta}$, à chaque angle, avec l'amplitude relative du mode de diffusion correspondant à la population majoritaire. Les résultats qui suivent seront donc à prendre avec précaution car la concentration globale ne correspond probablement pas à la concentration des espèces diffusantes prise en compte.

La valeur du coefficient de diffusion correspondante au DexC10₁₁, est légèrement plus élevée que celle du dextrane précurseur, il y a donc une diminution du volume hydrodynamique liée à la présence de chaînes alkyle greffées. Ce polymère a un comportement qui se situe entre celui du DexC6₁₂ et du DexC6₂₁.

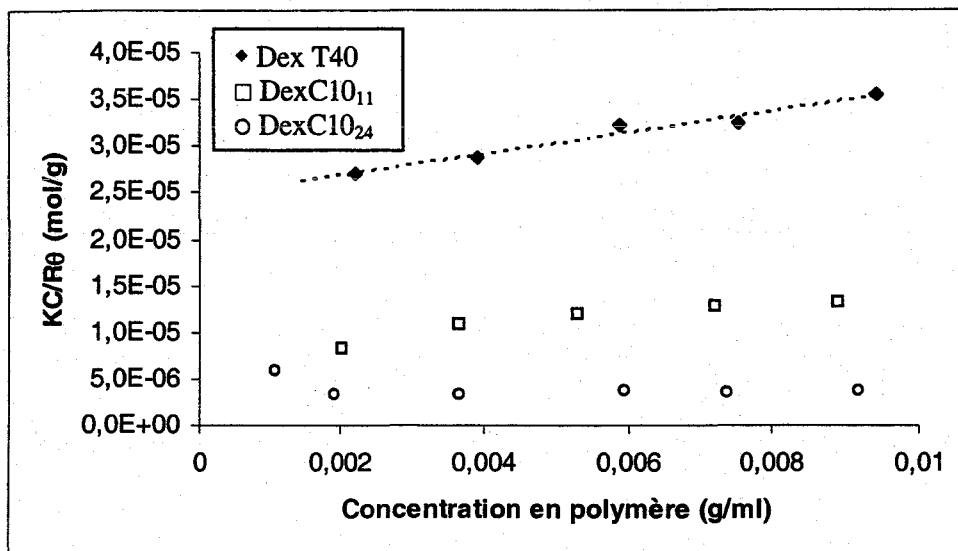


Figure II. 32 : Variation du rapport $KC/R\theta$ en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes en C10 dans l'eau, à 25°C

Polymère	Dex T40	DexC10 ₁₁	DexC10 ₂₄
\overline{M}_w (g/mol) ⁽¹⁾	40 600	131 000	378 000
\overline{M}_w unimère ⁽²⁾ (g/mol)	-	43 700	49 400
R_G (nm)	Inférieur à 20 nm	Inférieur à 20 nm	Inférieur à 20 nm
N_{ag}	-	3,0	7,7
A_2 (mol.ml/g ²)	-	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$

Tableau II. 14 : Masses molaires, rayons de giration, nombres d'agrégation et seconds coefficients du viriel pour le dextrane et les dérivés du dextrane modifiés par des chaînes en C10 dans l'eau, à 25°C.

(1) Masses molaires moyennes en masse déterminées par diffusion de lumière statique

(2) Masses molaires estimées d'après la formule chimique

Si l'hydrophobie s'élève à nouveau, le coefficient de diffusion diminue, comme le montrent les résultats observés pour le DexC10₂₄ : il se forme alors des agrégats dont la taille est plus grande que celle du dextrane.

Les résultats de diffusion de lumière statique sont regroupés dans la figure II.32 où est représenté le rapport $\frac{KC}{R\theta}$ en fonction de la concentration en polymère et dans le tableau II.14 résumant l'ensemble des valeurs déterminées. Dans le cas des DexC10, les agrégats se forment à des taux de groupements hydrophobes beaucoup plus faibles que pour les DexC6. En effet, pour un taux de modification de l'ordre de 11% en C10, il y a environ 3 chaînes par agrégat, alors que pour un même taux de substitution en C6, la chaîne reste isolée. Notons que pour le DexC10₂₄, la valeur du nombre d'agrégation est sûrement sous-évaluée car le rayon hydrodynamique est assez élevé par rapport au DexC6₃₈.

Ainsi, la même évolution du comportement en fonction du taux de modification est observée pour les dextrans modifiés par des chaînes alkyle en C6 et C10. Néanmoins, l'apport de carbones supplémentaires sur la chaîne alkyle greffée entraîne une augmentation de l'hydrophobie, ce qui accentue la tendance (thermodynamique) à la formation d'associations. Notons aussi que les taux de substitution τ les plus élevés entraînent des nombres d'agréations N_{ag} plus élevés eux aussi. Ils sont compris entre 2 et 9.

4.3.4.4. DexC6 de masses molaires différentes

Par la suite, nous avons voulu étudier l'influence de la masse molaire. En premier lieu, le dextrane modifié à partir du T10 n'a pas pu être analysé en diffusion de lumière car sa masse molaire est trop faible. Seule une comparaison entre le Dex_{T40}C6₂₁ et le Dex_{T500}C6₂₃ a pu être établie. Les résultats sont rassemblés sur les figures II.33, II.34 qui donnent respectivement la variation du coefficient de diffusion et celle du rapport $\frac{KC}{R\theta}$ en fonction de la concentration en polymère.

Dans la gamme de concentrations étudiée, le coefficient de diffusion est toujours inférieur à celui du T500. Contrairement au dérivé du dextrane T40 modifié au même taux, le Dex_{T500}C6₂₃ forme des agrégats beaucoup plus gros que le dextrane précurseur. De plus, on observe un comportement différent. En effet, le coefficient de diffusion décroît avec l'augmentation de la concentration. Puis à partir d'une concentration de l'ordre de 0,2g/l, il

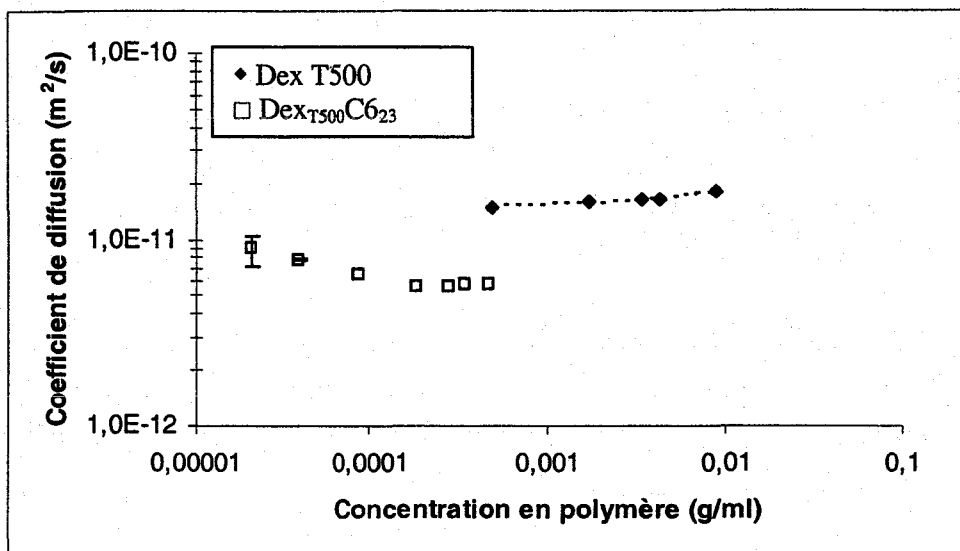


Figure II. 33 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane T500 non modifié et modifié par des chaînes en C6 dans l'eau, à 25°C.

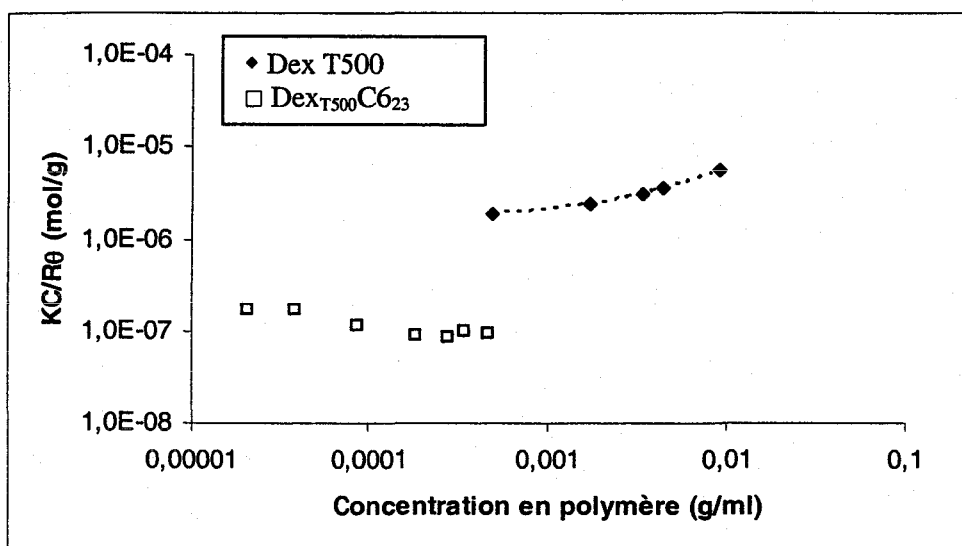


Figure II. 34 : Variation du rapport $KC/R\theta$ en fonction de la concentration en polymère pour le dextrane T500 non modifié et modifié par des chaînes en C6 dans l'eau, à 25°C.

Polymère	Dextrane T500	Dex _{T500} C ₆₂₃
\overline{M}_w (g/mol) ⁽¹⁾	595 000	≈ 5 550 000
\overline{M}_w unimère ⁽²⁾ (g/mol)	-	608 000
R_G (nm)	30	-
N_{ag}	-	≈ 9

Tableau II. 15 : Masses molaires obtenues et celles calculées pour l'unimère, rayon de giration, et nombre d'agrégation pour le dextrane T500 non modifié et modifié par des chaînes en C6 dans l'eau, à 25°C.

(1) Masses molaires moyennes en masse déterminées par diffusion de lumière statique

(2) Masses molaires estimées d'après la formule chimique

reste constant ce qui signifie qu'il y a agrégation du système promue par la concentration. Au plateau, le rayon hydrodynamique apparent de ces agrégats est estimé à 43 nm.

La variation du rapport $\frac{KC}{R\theta}$ suit en tout point celle du coefficient de diffusion.

L'extrapolation à concentration nulle en est rendue difficile, une valeur de la masse molaire apparente est toutefois déterminée au plateau. Les valeurs sont reportées dans le tableau II.15 et permettent d'estimer un nombre d'agrégation moyen. Les agrégats formés ont en moyenne 9 chaînes de polymère. De plus la taille des objets formés est assez importante et cela ne semble pas aller vers un compactage des chaînes, comme c'était le cas pour les Dex_{T40}C6 modifié au même taux. Dans le cas du T500 modifié, on peut donc penser à la formation de gros agrégats, compacts avec un grand nombre de chaînes de polymère, car le squelette polysaccharide est très long et relativement flexible d'où la possibilité d'interactions hydrophobes intermoléculaires plus probables. Au-delà de la concentration d'agrégation critique, la taille de ces agrégats semble se stabiliser. De plus, comme le montrent les études viscosimétriques effectuées précédemment, le Dex_{T500}C6₂₃ n'induit qu'une faible variation de la viscosité des solutions aqueuses comparée à celle de l'eau. Il ne semble donc pas que l'on forme un réseau tridimensionnel à plus grande échelle en augmentant la concentration.

4.4. Bilan

L'étude viscosimétrique et la diffusion de lumière nous ont permis de déterminer des paramètres clefs, notamment $[\eta]$, R_H , \overline{M}_w , A_2 , etc., pour les dextrans précurseurs et leurs dérivés hydrophobisés.

De l'association de ces deux techniques nous pouvons obtenir des informations sur la forme géométrique des chaînes ou des agrégats. Pour des sphères, on peut établir la relation entre la viscosité intrinsèque et le rayon hydrodynamique :

$$[\eta] = \frac{10\pi N_A R_H^3}{3 M} = 6,304 \frac{R_H^3}{M} \quad \text{II. 24}$$

Dans le cas des polymères étudiés, nous admettrons l'approximation qui consiste à prendre la masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w . Il a été montré que cette équation décrivait bien les résultats obtenus avec du pullulane [76] et assez bien pour du dextrane [66]. Pour les dextrans précurseurs, il s'agit de prendre les masses molaires moyennes en masse obtenues

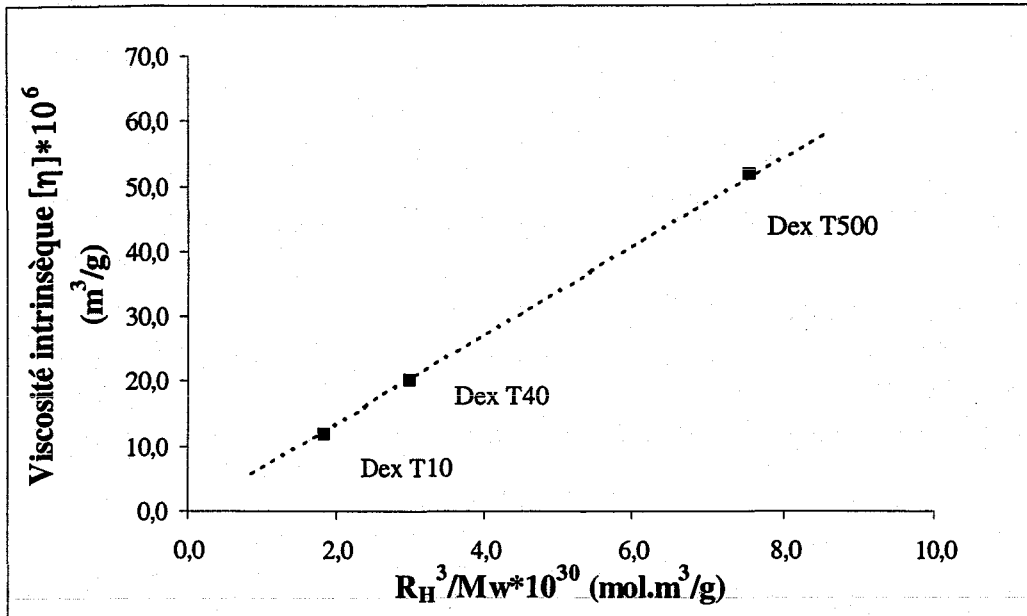


Figure II. 35 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du rapport $\frac{R_H^3}{M_w}$ pour les dextranes précurseurs

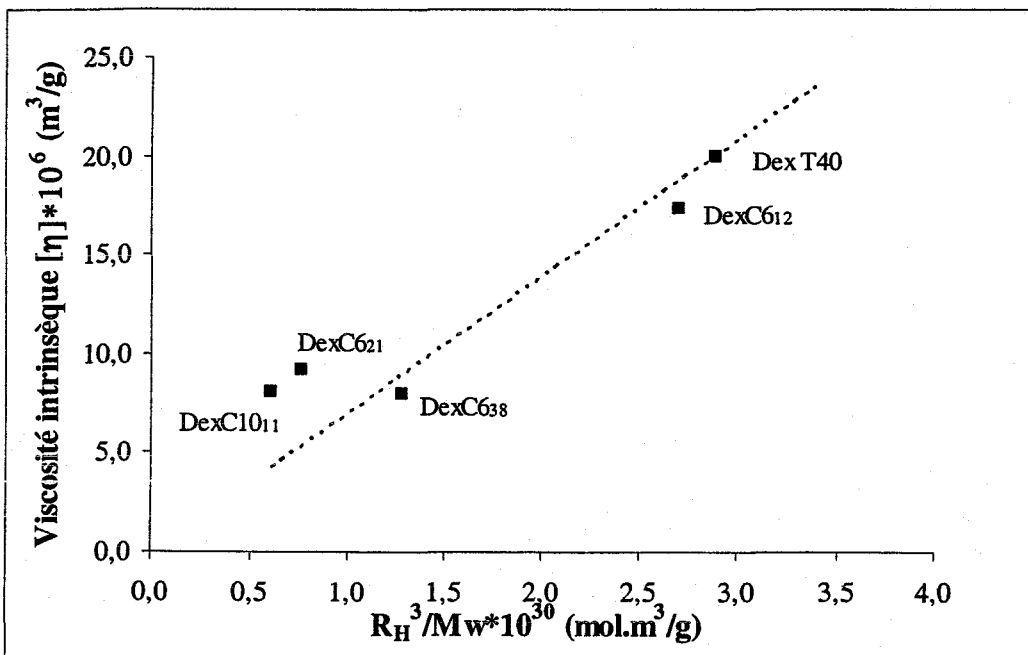


Figure II. 36 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du rapport $\frac{R_H^3}{M_w}$ pour les DexC6_r et le DexC10₁₁.

par SEC-MALLS et pour les dérivés hydrophobes celles correspondant aux agrégats obtenues en diffusion de lumière. La figure II.35 représente la viscosité intrinsèque en fonction du rapport $\frac{R_H^3}{M_w}$ pour les dextrans précurseurs. Nos résultats sont en cohérence avec la relation décrite par l'équation II.24 car on obtient effectivement une droite dont la pente a une valeur de 6,7. En ce qui concerne les dérivés du dextrane (figure II.36) notamment l'ensemble des DexC6 et le DexC10₁₁, les résultats suivent à nouveau la tendance décrite précédemment. La pente estimée est de l'ordre de 6,9. On peut alors supposer que les agrégats sont des objets probablement sphériques. Le seul dextrane qui n'est pas représenté est le DexC10₂₄ car il est très en dehors de cette droite. Rappelons par ailleurs que ce dernier n'a pas le même comportement en viscosimétrie que la famille des DexC6_τ et du DexC10₁₁.

La corrélation entre la variation de A_2 avec τ et celle des constantes de Huggins k_H , notamment pour les DexC6_τ est bonne, comme le montre le tableau II.16. Les deux paramètres A_2 et k_H qui rendent compte de la qualité du solvant sont donc en concordance. Enfin, Ioan et coll. [66] ont défini des « rapports généralisés » dont un qui est défini par le rapport $\frac{A_2 M_w}{[\eta]}$ entre deux volumes, l'un « thermodynamique » et l'autre « hydrodynamique ». Pour l'ensemble des dérivés DexC6_τ, les valeurs de ce rapport (tableau II.16) sont aux alentours de 1. Seuls les DexC10_τ se distinguent avec des valeurs très élevées. D'après les auteurs Ioan et coll., un rapport égal à 1,04 est prédit pour les chaînes linéaires. Dans le cas de polymères modifiés, il est cependant difficile de relier ce rapport, propre à une chaîne isolée, avec une conformation d'agrégats qui comportent plusieurs chaînes.

D'après l'ensemble de ces analyses caractérisant la famille des dérivés du dextrane hydrophobisés en solution aqueuse, plusieurs tendances relatant leurs comportements apparaissent.

Pour les DexCn_τ dont le caractère hydrophobe varie de faible à modérément fort (taux de substitution inférieurs à 40% pour les DexC6 et le DexC10₁₁), il a été mis en évidence, dans la gamme de concentrations étudiée ($0 < C < 80 \text{ g/l}$), deux zones : une zone en régime dilué et une autre en régime semi-dilué. La transition entre ces deux zones apparaît à la concentration d'association, C^{ass} . La présence d'agrégats, révélée en diffusion de lumière dynamique et statique pour ces polymères en solution aqueuse, permet de conclure que ce

Polymère	\overline{M}_w (g/mol)	k_H	A_2 (mol.ml.g ⁻²)	$\frac{A_2 \overline{M}_w}{[\eta]}$
Dex T40	40 600	0,55	$5,7 \cdot 10^{-4}$	1,2
DexC6 ₁₂	51 800	1,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,8
DexC6 ₂₁	83 800	2,0	$9,3 \cdot 10^{-5}$	0,8
DexC6 ₃₈	327 000	3,7	$2,5 \cdot 10^{-5}$	1,0
DexC10 ₁₁	131 000	7	$3,4 \cdot 10^{-5}$	5,5
DexC10 ₂₄	378 000	0,2	$6,4 \cdot 10^{-5}$	2,3

Tableau II. 16 : Masses molaires moyennes en masse (déterminées en diffusion de lumière), constantes de Huggins, seconds coefficients du viriel et rapport généralisé pour différents polymères.

sont des objets agrégés et non pas des chaînes isolées (excepté pour le DexC₆₁₂) qui entrent en contact lors de la transition régime dilué/semi-dilué.

Pour les DexC_{n τ} dont le caractère hydrophobe est assez fort (taux supérieurs ou égal à 24% pour les DexC₁₀), une faible variation de la viscosité réduite de la solution pour des concentrations entre 0 et 60 g/l a été observée. En outre, les études en diffusion de lumière ont montré qu'il se formait des agrégats relativement plus gros (notamment dans le cas du DexC_{10₂₄}). La présence de ces agrégats atténue l'effet viscosifiant du fait du peu d'associations intermoléculaires, dans la gamme de concentrations étudiées ($0 < C < 80 \text{ g/l}$).

En ce qui concerne le T500 modifié par des chaînes alkyle, il est d'une part très peu soluble et d'autre part il a un faible effet viscosifiant. Les chaînes de polysaccharides hydrophobiquement modifiés s'associent de manière à former de gros agrégats.

Pour les études suivantes (en tensiométrie et sur les émulsions), nous avons travaillé avec des solutions dont les concentrations sont de l'ordre de 10^{-7} à 10g/l ce qui correspond au régime dilué. La présence systématique d'agrégats pour la plupart des DexC_{n τ} nous amènera à nous questionner quant à son influence sur la dynamique et le mécanisme d'adsorption aux interfaces liquide/liquide.

5. CONCLUSION

Les modifications chimiques réalisées sur le dextrane ont permis d'obtenir une large gamme de polymères amphiphiles au squelette hydrophile et portant des groupements hydrophobes. La nature des groupements greffés de type hydrocarboné aliphatique, le taux de modification, la masse molaire du polymère, la présence ou non de groupements anioniques sont les paramètres variables de l'aspect structural des dérivés du dextrane. Une étude physico-chimique en solution aqueuse a été ensuite réalisée à l'aide de deux techniques, la viscosimétrie et la diffusion de lumière dynamique et statique.

La réaction du dextrane, en milieu basique, avec différents époxydes : 1,2-époxyoctane et 1,2-époxydodécane conduit à l'obtention de dérivés du dextrane hydrophobiquement modifiés qui sont notés respectivement DexC6_τ et DexC10_τ , τ étant le taux de modification. Les conditions opératoires (temps de réaction, quantité d'époxyalcane ajouté) ont été modulées de telle manière à avoir des taux de substitution différents, entre 12 et 83% pour les DexC6_τ et entre 11 et 31% pour les DexC10_τ . De plus, en changeant la masse molaire moyenne du dextrane parent, il a été possible d'obtenir des DexC6_τ de masses molaires différentes avec un même taux de modification.

La solubilité dans l'eau est amoindrie avec l'augmentation du taux de substitution et du nombre de carbones du groupement hydrocarboné. Dès lors, une modification supplémentaire consistant à ajouter des groupements anioniques (propylsulfonates de sodium) a été envisagée sur quelques polymères afin d'améliorer leur hydrophilie.

L'étude en solution aqueuse de ces copolymères a tout d'abord été effectuée par viscosimétrie. Cette première approche a permis de mettre en évidence, pour les dérivés hydrophobes du dextrane, la mise en place d'associations entre les chaînes alkyle, et pour les dérivés portant des groupements anioniques, l'effet polyelectrolyte. L'ensemble de ces résultats concernant les dérivés hydrophobes du dextrane laisse toutefois présager la formation de structures compactes liée au caractère associatif des polymères et une différence de comportement en solution aqueuse selon le taux et la nature du groupement hydrophobe. Cette observation a été ensuite confirmée par diffusion de lumière statique et dynamique en régime dilué. La valeur des rayons hydrodynamiques des objets en solution ainsi que leurs

masses molaires moyennes en masse et le nombre d'agrégation sont autant de paramètres qui ont permis de mettre en évidence la présence d'agrégats de taille diverses selon la nature du copolymère.

Dans le chapitre suivant, nous allons compléter cette étude en solution aqueuse diluée par des mesures en tensiométrie. Nous tenterons ainsi d'étudier l'influence des différents paramètres structuraux (taux de substitution, nature du groupement hydrophobe, présence de groupements anioniques) sur l'adsorption aux interfaces et sur leurs propriétés tensioactives, tout en reliant les caractéristiques physico-chimiques des dérivés du dextrane avec leurs propriétés tensioactives.

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cadee, J. A., van Luyn, M. J., Brouwer, L. A., Plantinga, J. A., van Wachem, P. B., de Groot, C. J., den Otter, W., Hennink, W. E., "In vivo biocompatibility of dextran-based hydrogels" Journal of Biomedical Materials Research, **50**, 397-404, **2000**.
- [2] Schacht, E., Vercauteren, R., Vansteenkiste, S., "Some aspects of the application of dextran in prodrug design" Journal of Bioactive and Compatible Polymers, **3**, 72-80, **1988**.
- [3] Liebmann-Vinson, A., Timmins, M., "Biodegradable polymers: degradation mechanisms, part 2." PBM Series, **2**, 329-372, **2003**.
- [4] Rosenfeld, E. L., Saienko, A. S., "Metabolism in vivo of clinical dextran" Clinica Chimica Acta, **10**, **1964**.
- [5] Molteni, L., "Drug carriers in biology and medicine, Chap 6" G. Gregoradis (ed), 107-125, **1979**.
- [6] Mathur, N. K., Narang, C. K., Sharma, K., Mehra, A., "Polysaccharides and functional polysaccharides: preparation and applications" Reactive polymers, **6**, 73-79, **1987**.
- [7] Prouchayret, F., Bonneaux, F., Léonard, M., Sacco, D., Dellacherie, E., "Soluble functional polymers for human hemoglobin modification for blood substitut" British Polymer Journal, **23**, 251-256, **1990**.
- [8] Zygmunt, D., Léonard, M., Bonneaux, F., Sacco, D., Dellacherie, E., "Effect of polyanionic polymers on hemoglobin oxygen-binding properties. Application to the synthesis of covalent conjugates with low oxygen affinity" International Journal of Biological Macromolecules, **9**, 343-345, **1987**.
- [9] Van Dijk-Wolthuis, W. N. E., Tsang, S. K. Y., Kettenes-van den Bosch, J. J., Hennink, W. E., "A new class of polymerizable dextrans with hydrolyzable groups" Polymer, **38**, 6235-6242, **1997**.
- [10] Kurisawa, M., Terano, M., Yui, N., "Double stimuli-responsive degradable hydrogels for drug delivery: interpenetrating polymer networks composed of oligopeptide-terminated PEG and dextran" Macromolecular Rapid Communications, **16**, 663-666, **1995**.
- [11] Moriyama, K., Nobuhiko, Y., "Regulated insulin release from biodegradable dextran hydrogels containing poly(ethylene glycol)" Journal of Controlled Released, **42**, 237-248, **1996**.
- [12] Franssen, O., Vandervennet, L., Roder, P., Hennink, W. E., "Degradable dextran hydrogels: controlled released of a model protein from cylinders and microspheres" Journal of Controlled Released, **60**, 211-221, **1999**.
- [13] Hennink, W. E., Franssen, O., Van Dijk-Wolthuis, W. N. E., Talsma, H., "Dextran hydrogels for the controlled released of proteins" Journal of Controlled Released, **48**, 107-114, **1997**.
- [14] Stenekes, R. J. H., Franssen, O., Van Bommel, E. M. G., Crommelin, D. J. A., Hennink, W. E., "The preparation of dextran microspheres in an all-aqueous system: effect of the

- formulation parameters on particle characteristics" Pharmaceutical Research, **15**, 557-561, **1998**.
- [15] Granath, K. A., Kvist, B. E., "Molecular weight distribution analysis by gel chromatography by sephadex" Journal of Chromatography, **28**, 60-81, **1967**.
- [16] Fournier, C., Léonard, M., Dellacherie, E., "Chromatography of protenis on phenoxy-dextran coated polystyrene-divinylbenzene beads" Internal Journal of Biochromatography, **2**, 235-247, **1997**.
- [17] Fournier, C., Leonard, M., Le Coq-Leonard, I., Dellacherie, E., "Coating polystyrene particles by adsorption of hydrophobically modified dextran" Langmuir, **11**, 2344-2347, **1995**.
- [18] Khamlishi, S., Serres, A., Muller, D., Jozefonvicz, J., Brash, J. L., "Interaction of Ig and albumin with albumin with functionalized silicas" Colloids and Surfaces B, **4**, 165-172, **1995**.
- [19] Serres, A., "Support de silice passivée à ligands biospécifiques: synthèse, caractérisation et propriétés de séparation en chromatographie des protéines" Thèse de doctorat, Institut Galilée, Université Paris-Nord, **1994**.
- [20] Landoll, L. M., "Nonionic polymer surfactants" Journal of Polymer Science, **20**, 443-455, **1982**.
- [21] Landoll, L. M., "Cellulose derivatives" German Patent, **1980**.
- [22] Rosenberg, E., Zuckerberg, A., Rubinovitz, C., Gutnick, D. L., "Emulsifier of Arthrobacter RAG-1: isolation and emulsifying properties" Applied and Environmental Microbiology, **37**, 402-408, **1979**.
- [23] Sanchez Chaves, M., Arranz, F., "Water-insoluble dextran polymers by grafting of hydrophobic groups I. Reaction with butyric anhydride and heterogeneous hydrolysis of the partially modified dextran." Angewandte Makromolekulare Chemie, **118**, 53-63, **1983**.
- [24] Sanchez Chaves, M., Arranz, F., "Water-insoluble dextran by grafting reaction of dextrans with n-alkyl chloroformates Chemical and enzymatic hydrolysis" Makromolekulare Chemie, **186**, 17-29, **1985**.
- [25] Reinhart, T., Bauer, K. H., "Untersuchungen zum hämolyse- und solubilisationsverhalten einiger nichtinoscher tensidklassen" Pharmazie, **50**, 403-407, **1995**.
- [26] Nichifor, M., Carpov, A., "Bile acids covalently bound to polysaccharides I. esters of bile acids with dextran" European Polymer Journal, **35**, 2125-2129, **1999**.
- [27] Kobayashi, K., Sumitomo, H., Ichikawa, H., "Regioselectively modified stereoregular polysaccharides. 8. Synthesis and functions of partially 3-O-Octadecylated (1-6)- α -D-glucopyranans" Macromolecules, **19**, 529-535, **1986**.
- [28] Zhang, T., Marchant, R., "Novel polysaccharide surfactants: the effect of hydrophobic and hydrophilic chain length on surface active properties" Journal of Colloid and Interface Science, **177**, 419-426, **1996**.
- [29] Lu, M., Albertsson, P.-A., Johansson, G., Tjerneld, F., "Partitioning of proteins and thylakoid membrane vesicles in aqueous two-phase systems with hydrophobically modified dextran" Journal of Chromatography A, **668**, 215-228, **1994**.

- [30] Rouzes, C., "Nanosphères à coeur de poly(acide lactique) et couronne de dextrane: élaboration, propriétés et applications biomédicales" Thèse de doctorat, INPL, 2001.
- [31] Rouzes, C., Durand, A., Leonard, M., Dellacherie, E., "Surface activity and emulsification properties of hydrophobically modified dextrans" Journal of Colloid and Interface Science, 253, 217-223, 2002.
- [32] Gemeiner, P., Hochjarova, H., Horvathova, M., Breier, A., "Hydrophobic partitioning of proteins in two-phase aqueous system of poly(oxyethylene)-dextran alternatively derivatized by 2-hydroxy-3-phenoxypropyl group" Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 56, 1991.
- [33] Kobayashi, K., Sumitomo, H., "Regioselectively modified stereoregular polysaccharides. 2. Synthesis of 3-O-methyl-(1-6)- α -D-glucopyranan" Macromolecules, 14, 250-253, 1981.
- [34] Pitha, J., Kociolek, K., Caron, M., "Detergents linked to polysaccharides: preparation and effects on membranes and cells" European Journal of Biochemistry, 94, 11-18, 1979.
- [35] Fournier, C., Leonard, M., Dellacherie, E., Chikhi, M., Hommel, H., Legrand, A. P., "EPR spectroscopy analysis of hydrophobically modified dextran-coated polystyrene" Journal of Colloid and Interface Science, 198, 27-33, 1998.
- [36] Rouzes, C., Gref, R., Leonard, M., De Sousa Delgado, A.-P., Dellacherie, E., "Surface modification of poly(lactic acid) nanospheres using hydrophobically modified dextrans as stabilizers in an o/w emulsion/evaporation technique" Journal of Biomedical Materials Research, 50, 557-565, 2000.
- [37] Dragan, D., Mihai, D., Mocanu, G., Carpov, A., "Chemical reactions on polysaccharides VII. Sulfonamide derivatives of dextran" Reactive and Functional Polymers, 34, 79-90, 1997.
- [38] Mähner, C., Lechner, M. D., Nordmeier, E., "Synthesis and characterisation of dextran and pullulan sulfate" Carbohydrate Research, 331, 203-208, 2001.
- [39] Mihai, D., Mocanu, G., Carpov, A., "Chemical reactions on polysaccharides I. Pullulan sulfation" European Polymer Journal, 37, 541-546, 2001.
- [40] Natus, G., Goethals, E. J., "The reaction of propane sultone with macromolecules. I. Cellulose and starch" Journal of Macromolecular Science, Chemistry, A2, 489-499, 1968.
- [41] Nouvel, C., "Synthèse contrôlée de copolymères dextrane-g poly lactide: de leur utilisation comme surfactifs biodégradables à la mise en oeuvre de systèmes de vectorisation particulières" Thèse de doctorat, INPL, 2002.
- [42] Arranz, F., Sanchez Chaves, M., "¹³C nuclear magnetic resonance spectral study on the distribution of substituents in relation to the preparation method of partially acetylated dextrans" Polymer, 29, 507-512, 1988.
- [43] Van Dijk-Wolthuis, W. N. E., Kettenes-van den Bosch, J. J., Van der Kerk-van Hoof, A., Hennink, W. E., "Reaction of dextran with glycidyl methacrylate: an unexpected transesterification" Macromolecules, 30, 3411-3413, 1997.
- [44] Ferreira, L., Gil, M. H., Dordick, J. S., "Enzymatic synthesis of dextran-containing hydrogels" Biomaterials, 23, 3957-3967, 2002.

Chapitre II : Synthèse de dérivés amphiphiles du dextrane
et étude de leur comportement en solution aqueuse diluée

- [45] Krentsel, L. B., Ermakov, I. V., Yashin, V. V., Rebrov, A. I., Litmanovich, A. D., Platé, N. A., Chaubet, F., Champion, J., Jozefonvicz, J., "Kinetics features of the carboxymethylation of dextran and the structure of reaction product" Polymer Science A, **39**, 74-80, **1996**.
- [46] Catiker, E., Güner, A., "Unpertubated molecular dimensions and theta temperature of dextran in dimethylsulfoxide (DMSO) solutions" Polymer Bulletin, **41**, 223-230, **1998**.
- [47] Catiker, E., Güner, A., "Unpertubated dimensions and the theta temperature of dextran in ethylene glycol solutions" European Polymer Journal, **36**, 2143-2146, **2000**.
- [48] Güner, A., Kibarar, G., "The important role of thermodynamics interaction parameter in the determination of theta temperature, dextran/water system" European Polymer Journal, **37**, 619-622, **2001**.
- [49] Güner, A., "Unpertubated dimensions and the theta temperature of dextran in aqueous solutions" Journal of Applied Polymer Science, **72**, 871-876, **1999**.
- [50] Basedow, A. M., Ebert, K. H., Feigenbutz, W., "Polymer-solvent interactions: dextrans in water and DMSO" Makromolekulare Chemie, **181**, 1071-1080, **1980**.
- [51] de Gennes, P. G., "Scaling concepts in polymer physics" Cornell University Press, **1979**.
- [52] Simha, R., Zakin, J., "Solution viscosities of linear, flexible, high polymers." Journal of Colloid Science, **17**, 270-287, **1962**.
- [53] Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., Price, J., "Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions" Carbohydrate Polymers, **1**, **1981**.
- [54] Kwei, T. K., Nakazawa, M., Matsuoka, S., Cowman, M. K., Okamoto, Y., "Concentration dependence of solution viscosities of rigid rod polymer" Macromolecules, **33**, 235-236, **2000**.
- [55] Berne, B., Pecora, R., "Dynamic light scattering" Wiley, New-York, **1996**.
- [56] Sedlacek, B., "Light scattering by dextran solutions" Collection of Czechoslovak Chemical Communications, **20**, 278-284, **1955**.
- [57] Booth, G. C., Gold, V., "Molecular weight studies of dextran" Journal of Chemical Society, 3380-3385, **1956**.
- [58] Burchard, W., Pfannemüller, B., "Molekulargewichte von Dextran und dextrantricarbanilat des bakterienstammes *Leuconostoc mesenteroides* B512" Makromolekulare Chemie, **121**, 18-32, **1969**.
- [59] Van Dijk, J. A. P. P., Varkevisser, F. A., Smit, J. A. M., "A study of aqueous solutions of dextrans by gel permeation chromatography using a multiple detection system" Journal of Polymer Science, **25**, 149-158, **1987**.
- [60] Sellen, D. B., "Light scattering Rayleigh linewidth measurements on some dextran solutions" Polymer, **16**, 561-564, **1975**.
- [61] Fahner, E. M., Großmann, G. H., Ebert, K. H., "Elastic and quasielastic light scattering studies on the branching characteristics of dextrans" Makromolekulare Chemie, **185**, 2205-2212, **1984**.

- [62] Nordmeier, E., "Static and dynamic light-scattering solution behavior of pullulan and dextran in comparison" Journal of Physical Chemistry, **97**, 5770-5785, **1993**.
- [63] Nordmeier, E., Xing, H., Lechner, M. D., "Static and dynamic light scattering studies of dextran from *Leuconostoc Mesenteroides* in the dilute region" Makromolekular Chemie, **194**, 2923-2937, **1993**.
- [64] Stankovic, R. I., Jovanovic, L., Llic, L., Nordmeier, E., Lechner, M. D., "Study of aqueous dextran solutions under high pressures and different temperatures by dynamic light scattering" Polymer, **32**, 235-240, **1991**.
- [65] Wu, C., "Laser light-scattering characterization of the molecular weight distribution of dextran" Macromolecules, **26**, 3821-3825, **1993**.
- [66] Ioan, C. E., Aberle, T., Burchard, W., "Structure properties of dextran.2. Dilute Solution" Macromolecules, **33**, 5730-5739, **2000**.
- [67] Ioan, C. E., T., A., Burchard, W., "Light scattering and viscosity behavior of dextran in semidilute solution" Macromolecules, **34**, 326-336, **2001**.
- [68] Kany, H.-P., Hasse, H., Maurer, G., "Thermodynamic properties of aqueous dextran solutions from laser-light-scattering, membrane osmometry, and isopiestic measurements" Journal of Chemical Engineering Data, **44**, 230-242, **1999**.
- [69] Nichifor, M., Lopes, A., Carpov, A., Melo, E., "Aggregation in water of dextran hydrophobically modified with bile acids" Macromolecules, **32**, 7078-7085, **1999**.
- [70] Marstokk, O., Nyström, O., Roots, J., "Effect of denaturant and polymer concentration on the structural and dynamical properties of aqueous solutions of Poly(N-acetamido acrylamide)" Macromolecules, **31**, 4205-4212, **1998**.
- [71] Kramer, M. C., Welch, C. G., Steger, J. R., Mc Cormick, C. L., "Water-soluble copolymers. 63. Rheological and photophysical studies on the associative properties of Pyrene-labeled poly[acrylamide-co-sodium 11-(acrylamido)undecanoate]" Macromolecules, **28**, 5248-5254, **1995**.
- [72] Akiyoshi, K., Deguchi, S., Tajima, H., Nishikawa, T., Sunamoto, J., "Microscopic Structure and thermoresponsivness of hydrogel nanoparticle by self-assembly of a hydrophobized polysaccharides" Macromolecules, **30**, 857-861, **1997**.
- [73] Akiyoshi, K., Kang, E.-C., Kurumada, S., Sunamoto, J., "Controlled association of amphiphilic polymers in water: thermosensitive nanoparticles formed by self-assembly of hydrophobically modified pullulans and poly(N-isopropylacrylamides)" Macromolecules, **33**, 3244-3249, **2000**.
- [74] Akiyoshi, K., Sunamoto, J., "Supramolecular assembly of hydrophobized polysaccharides" Supramolecular science, **3**, 157-163, **1996**.
- [75] Duval, C., Le Cerf, D., Picton, L., Muller, G., "Aggregation of amphiphilic pullulan derivatives evidences by online flow field flow fractionation/multi-angle laser light scattering" Journal of Chromatography B, **753**, 115-122, **2001**.
- [76] Kato, T., Katsuki, T., Takahashi, A., "Static and dynamic solution properties of pullulan in a dilute solution" Macromolecules, **17**, 1726 - 1730, **1984**.

CHAPITRE III

Adsorption à l'interface air/liquide et liquide/liquide

1. Introduction

Les macromolécules (polymères et protéines) adsorbées à une interface ont fait l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales afin de déterminer la cinétique d'adsorption, la conformation ou le comportement dynamique à l'interface liquide/air ou liquide/liquide. Beaucoup de polysaccharides ont été modifiés par des groupements au caractère plus ou moins hydrophobe depuis les travaux précurseurs de Landoll [1]. Par la suite, leur comportement en solution aqueuse a été très étudié. Cependant peu de résultats sont disponibles à propos de leur capacité à s'adsorber aux interfaces.

Les propriétés tensioactives des dérivés hydrophobes du dextrane ont déjà été démontrées auparavant au laboratoire [2]. Cependant, des études plus approfondies sur la cinétique d'abaissement de la tension superficielle ou interfaciale sont nécessaires afin de comprendre les phénomènes d'adsorption, notamment lors de la préparation d'émulsions. En effet, d'après Rulison et Lochhead [3], un bon émulsifiant doit être non seulement capable d'aller aux interfaces eau/huile mais également être ancré de façon irréversible afin d'éviter toute désorption du polymère au moment où des gouttelettes se rapprochent les unes aux autres. De plus, la conformation du polymère à l'interface et l'ampleur de son extension au sein de la phase continue doivent être aussi suffisante pour que les effets osmotiques et entropiques permettent de compenser les forces attractives de type Van des Waals entre les gouttelettes. Enfin, au cours du processus d'émulsification, la cinétique d'adsorption doit être suffisamment rapide pour faire face à la coalescence.

Cette investigation a été réalisée à l'aide d'un tensiomètre dynamique à goutte qui permet de suivre l'abaissement de la tension superficielle ou interfaciale de solutions de polymère au cours du temps.

Tout d'abord, nous avons étudié la cinétique d'adsorption pour l'ensemble des polymères dont le taux de modification, la nature du groupement hydrophobe greffé et la masse molaire varient régulièrement. Puis nous avons analysé l'influence de la présence de groupements chargés sur les polymères et celle de la force ionique. Dans le cas d'une adsorption limitée par la diffusion, la cinétique d'abaissement de la tension peut être décrite

par plusieurs modèles. Enfin, une étude préliminaire sur les propriétés viscoélastiques interfaciales a été réalisée sur quelques polymères.

Ces travaux font le lien entre les résultats précédents concernant le comportement en solution aqueuse de ces dérivés du dextrane et les études suivantes sur les propriétés émulsifiantes et la préparation d'émulsions huile/eau.

2. Rappels théoriques

2.1. Tensiométrie interfaciale

2.1.1. Thermodynamique de Gibbs [4]

Soit une interface S entre deux phases liquides (1 et 2) partiellement immiscibles entre elles et dont l'une contient des tensioactifs. La description thermodynamique de l'état interfacial d'un tel système permet de dégager des relations entre le taux d'adsorption à l'interface liquide/liquide, la tension de surface et la concentration en tensioactifs dans une des solutions. La tension interfaciale est un paramètre intrinsèque qui décrit la forme d'une interface courbée ou bien les différents phénomènes de capillarité.

L'énergie libre de Gibbs G^S d'une surface S est donnée par la relation :

$$G^S = H^S - TS^S = F^S - \gamma A \quad \text{III. 1}$$

où H^S , S^S , F^S sont respectivement l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre (Helmholtz), T la température, γ la tension interfaciale et A l'aire interfaciale.

Le potentiel chimique de chaque composant i à la surface est donné alors par les relations suivantes :

$$\mu_i^S = \left(\frac{\partial F^S}{\partial n_i^S} \right)_{T, A, n_j^S} = \left(\frac{\partial G_i^S}{\partial n_i^S} \right)_{T, P, \gamma, n_j^S} \quad \text{III. 2}$$

L'équilibre d'un composant i dans le système entier existe si $\mu_i^S = \mu_i^1 = \mu_i^2$. L'énergie libre de la surface est donnée alors par la relation :

$$G^S = \sum n_i^S \mu_i^S \quad \text{III. 3}$$

La tension de surface s'écrit alors :

$$\gamma = \left(\frac{\delta G^S}{\delta A} \right)_{T, P^S, n_j^S} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_j^S, n_j^1, n_j^2} \quad \text{III. 4}$$

où δG^S représente la variation d'énergie libre de la région interfaciale et δA la variation d'aire. La tension de surface γ représente le travail réversible à fournir au système pour augmenter sa surface d'une unité.

Le lien entre la tension de surface, le potentiel chimique et l'énergie de Gibbs de surface est donné par la relation suivante :

$$\gamma A = F^S - \sum n_i^S \mu_i^S = F^S - G^S \quad \text{III. 5}$$

Pour une unité de surface on a donc :

$$\gamma = f^S - \sum \Gamma_i \mu_i^S \quad \text{III. 6}$$

On peut écrire :

$$dG_i^S = \mu_i^S d\Gamma_i + \Gamma_i d\mu_i^S \quad \text{III. 7}$$

Pour une adsorption à l'équilibre, on a :

$$d\Gamma_i = 0 \quad \text{et} \quad d\mu_i^S = d\mu_i^{1,2} \quad \text{III. 8}$$

D'après les principes fondamentaux de la thermodynamique on a :

$$d\mu_i^S = RT d \ln a_i^{1,2} \quad \text{III. 9}$$

et

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_i} \quad \text{III. 10}$$

a_i est l'activité du composé i dans la phase continue et R la constante des gaz parfaits. Pour un système contenant seulement un composé tensioactif, la relation de l'isotherme d'adsorption de Gibbs devient alors :

$$\Gamma_{\max} = - \frac{1}{2,303 RT} \frac{d\gamma}{d \log C} \quad \text{III. 11}$$

avec Γ_{\max} le taux de recouvrement maximal des chaînes latérales (mol/m^2).

Quelques points sont à souligner lorsque la théorie de Gibbs, établie initialement pour des tensioactifs moléculaires, est appliquée aux polymères tensioactifs :

- o La théorie de Gibbs est basée sur un équilibre entre adsorption et désorption des tensioactifs moléculaires à l'interface. Or, dans le cas des polymères, il s'agit de points d'ancrage dont le phénomène d'adsorption est probablement réversible pour chacun d'entre eux. Cependant cette désorption est limitée à cause des contraintes entropiques liées à la chaîne.

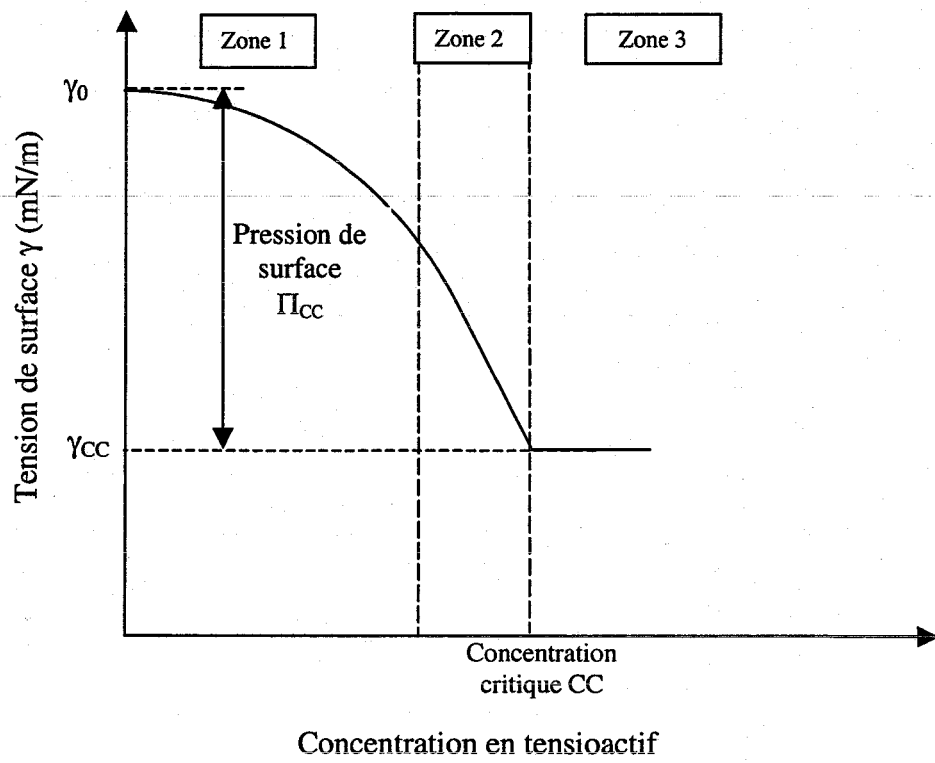


Figure III. 1: Courbe de tension de surface représentant les différentes caractéristiques d'un polymère tensioactif.

o La polymolécularité du polymère en terme de masse molaire et de variation du taux de modification fait que le taux d'adsorption Γ_{\max} obtenu par la relation III.11 est une valeur moyenne.

o De même la valeur de Γ_{\max} , exprimée en mol de groupements hydrophobes/m², correspond uniquement au nombre de motifs adsorbés à l'interface.

o Pour les polymères chargés, la relation de Gibbs devient :

$$\Gamma_{\max} = - \frac{z_p z_g}{z_p + z_g} \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \frac{d \ln C}{d \ln a} \quad \text{III. 12}$$

avec z_p, z_g et a qui sont respectivement la valeurs des valences de l'unité de répétition du polymère et des contre-ions et l'activité des molécules du polymère. Le dernier terme peut être évalué suivant la théorie des polyélectrolytes en solution à l'aide du paramètre de charge ξ ou paramètre de Manning. Ce dernier est défini comme étant le rapport entre la longueur de Bjerrum l_B et la distance b entre deux sites ioniques successifs sur la chaîne de polymère. La longueur de Bjerrum correspond à la distance au delà de laquelle l'interaction électrostatique entre 2 charges élémentaires devient inférieure à l'énergie thermique kT . Ainsi, la théorie de Manning donne la relation $(d \ln a)/(d \ln C) = 1 - z_g \xi$ pour $\xi < 1$.

La tension de surface ou d'interface peut être tracée en fonction de la concentration en tensioactifs dans la solution ce qui donne l'isotherme de Gibbs (figure III.1). Généralement, l'isotherme correspondant à un tensioactif moléculaire ou à un polymère amphiphile présente trois zones distinctes:

- Aux faibles concentrations en tensioactif (zone 1), le nombre de molécules en solution n'est pas suffisant pour saturer complètement l'interface air/liquide (ou liquide/liquide) et la tension de surface ne diminue alors que très peu.

- A une concentration plus élevée (zone 2), la quantité de tensioactif en solution est suffisante pour stabiliser l'interface air/liquide (ou liquide/liquide). La quantité de motifs adsorbés ne varie donc plus, l'interface est saturée. L'abaissement de la tension traduit uniquement la variation du potentiel chimique μ_i . Plus la concentration augmente, plus le travail à fournir pour augmenter la surface du système diminue. La tension de surface varie alors de façon linéaire avec le logarithme de la concentration. Ces variations sont décrites

par la relation de Gibbs donnée par l'équation III.11. Cette relation, et celles qui en sont issues, ne sont toutefois valables que si l'activité du soluté i est égale à sa concentration.

- Au-delà d'une certaine concentration en tensioactif, la tension de surface reste constante. Pour des tensioactifs moléculaires, la concentration micellaire critique (CMC) a été atteinte, c'est à dire que la concentration en molécules de tensioactif libres ne varie plus. De ce fait, le travail à fournir pour augmenter la surface du système ne peut plus être diminué. Dans le cas des polymères amphiphiles, la concentration critique (CC) à partir de laquelle la tension interfaciale ne varie plus, ne semble pas correspondre à un comportement unique, la signification de cette concentration est plus difficile à cerner.

L'aptitude des tensioactifs à s'adsorber à l'interface liquide/air ou liquide/liquide est caractérisée par leur pression de surface Π_{CC} (en mN/m). Elle représente la réduction de la tension de surface à la concentration critique par rapport à celle de l'eau γ_0 ($\Pi_{CC} = \gamma_0 - \gamma_{CC}$), c'est-à-dire la pression de surface maximale atteinte.

2.1.2. Cinétique d'adsorption des polymères à une interface

Il existe plusieurs théories décrivant l'adsorption des polymères et des protéines à une interface. De Gennes [5] a ainsi donné une conception générale sur la structure et la dynamique de l'adsorption d'un polymère modèle, linéaire, flexible, neutre et en bon solvant. Les lois d'échelle permettent de concevoir la structure des couches de polymère adsorbé. Cependant, une théorie universelle pour décrire le comportement des polymères semble impossible ; les macromolécules impliquées sont généralement des copolymères ce qui rend l'analyse théorique complexe. En effet, les molécules n'adoptent pas les mêmes conformations à l'interface, certaines peuvent se déplier, d'autres se réarranger ou bien se compacter. De plus, ces relations peuvent être utilisées comme base pour la description théorique du processus dynamique interfacial. Avant de développer les équations que nous allons utiliser, on rappelle le mécanisme probable d'adsorption des macromolécules à une interface.

La diminution de la tension interfaciale pour une solution de macromolécules peut être décrite en plusieurs étapes consécutives ou simultanées [6] (figure III.2). Il est à noter que la

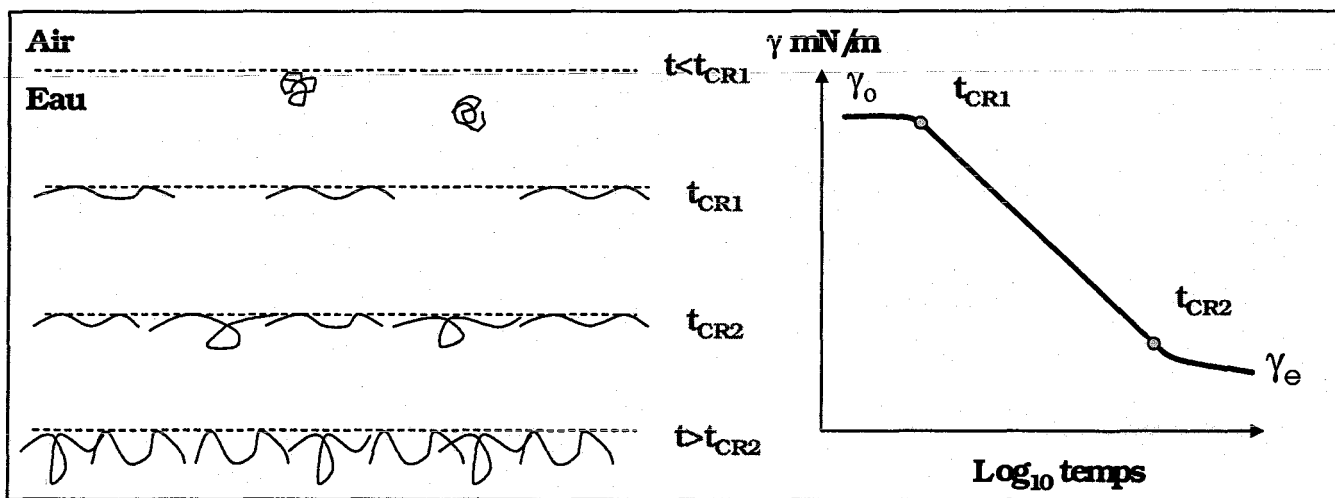


Figure III. 2 : Conformations probables des macromolécules au cours du temps lors de l'adsorption à une interface eau/air, reliées aux temps caractéristiques de l'abaissement de la tension superficielle γ en fonction du temps.

réduction de la tension de surface est liée au nombre de segments de polymères amphiphiles en contact avec l'interface et pas directement au nombre de macromolécules adsorbées.

Les étapes sont les suivantes :

- **Transport des molécules par diffusion** : Les molécules arrivent à l'interface de la solution vers la zone appelée interphase qui correspond à la région de la solution très fine proche de la surface ou de l'interface.
- **Etalement et dépliement** des molécules à l'interface.
- **Adsorption de segments de chaînes** à l'interface.
- **Réarrangement** de la macromolécule adsorbée entre la surface et l'interphase.

Ces phénomènes sont reliés à la dynamique de l'abaissement de la tension interfaciale.

On définit alors plusieurs étapes :

- $t < t_{CR1}$: la valeur de la tension reste égale à la tension interfaciale du liquide pur ($\gamma(t) \approx \gamma_0$). Cette période, appelée temps d'induction, est généralement observée pour les polymères tensioactifs à des concentrations très faibles.
- $t = t_{CR1}$: fin de la période d'induction et début de l'abaissement de la tension, des segments des macromolécules commencent à s'adsorber à l'interface.
- $t_{CR1} < t < t_{CR2}$: abaissement de la tension interfaciale
- $t = t_{CR2}$: ralentissement de la cinétique d'abaissement de la tension.
- $t > t_{CR2}$: Deux cas de figures sont envisagés.

-La tension interfaciale change un peu au cours du temps, cette période est parfois appelée méso équilibre [7,8] (la valeur de la tension est notée γ_m). Un changement de conformation peut avoir un effet sur la proportion de segments en contact avec l'interface et donc sur la valeur de la tension interfaciale.

-La tension interfaciale ne varie plus, on suppose alors que les macromolécules ne se réarrangent pas ou peu. La valeur de la tension est alors notée γ_e qui correspond à la tension à l'équilibre.

Plusieurs équations théoriques ont été décrites pour rendre compte de ces phénomènes d'adsorption des polymères amphiphiles. Une approche générale a été apportée par Ward et Tordai [9] dans le cas d'une tension de surface dynamique contrôlée par diffusion. Ainsi,

L'adsorption interfaciale est limitée par le transfert de matière dans la phase continue. En partant de l'équation de Fick, ils arrivent à l'équation générale suivante :

$$\Gamma = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(C_0 \sqrt{t} - \int_0^{\sqrt{t}} \Phi(z) d[\sqrt{t-z}] \right) \quad \text{III. 13}$$

où la surface se forme à un temps $t=0$, Γ est la concentration à la surface (mol/m^3), C_0 la concentration en tensioactif dans la phase continue, D le coefficient de diffusion des molécules amphiphiles, z une variable auxiliaire et $\Phi(z)$ une fonction décrivant la variation de la concentration à l'interphase. Cette équation décrit la dynamique sur toute l'échelle du temps et s'applique dans les conditions idéales. Cependant, l'équation III.13 ne peut pas être directement utilisée car la fonction $\Phi(z)$ n'est généralement pas connue [10]. Les auteurs font donc l'approximation que la rétrodiffusion peut être négligée et que la surface libre est capable de fixer les molécules au fur et à mesure qu'elles arrivent. Ils considèrent alors qu'un équilibre s'établit instantanément entre la surface et l'interphase. Notons que contrairement aux tensioactifs de faible masse molaire, l'équilibre local entre la surface et l'interphase n'est pas encore établi lorsqu'un site est occupé par une molécule mais seulement lorsqu'un grand nombre de segments de chaînes de polymères est en contact avec la surface.

Le dernier terme de l'équation III.13 peut être négligé [6,11,12] pour obtenir une concentration de surface approximative. On a alors :

$$\Gamma(t) = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{III. 14}$$

Pour un film gazeux idéal ($\Pi = \gamma_0 - \gamma \rightarrow 0$), où les interactions soluté/soluté sont négligeables, la relation entre la pression de surface Π et la concentration de surface Γ peut être décrite par une équation d'état du système [11] :

$$\frac{\Pi}{\Gamma RT} = 1 \quad \text{III. 15}$$

En combinant l'équation III.14 et III.15, la relation entre la tension de surface γ et le coefficient de diffusion D est de la forme suivante :

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2nC_0RT\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{III. 16}$$

où γ_0 est la tension de surface à $t=0$. Le paramètre n qui a été ajouté plus tard est égal à 1 pour les tensioactifs non ioniques et à 2 pour les ioniques [4]. Etant données les hypothèses faites, cette équation ne peut être valable qu'aux temps courts.

Plus tard, Hansen [13] a proposé d'autres approximations qui peuvent être appliquées à des temps plus longs en supposant que l'adsorption des molécules se décrit par une isotherme de Langmuir. La variation asymptotique de la tension de surface en fonction du temps pour un phénomène contrôlé par la diffusion est alors :

$$\gamma(t) = \gamma_e + \frac{\Gamma^2 RT}{C_0} \sqrt{\frac{1}{\pi Dt}} \quad \text{III. 17}$$

où γ_e est la tension de surface de la solution quand l'équilibre est atteint ($t \rightarrow \infty$).

Il a été envisagé aussi de prendre en compte l'aspect de la limitation cinétique au moment de l'étape d'adsorption à l'interface. Ward et Tordai [14] ont proposé un modèle où une surface ΔA doit être préalablement libérée suite au réarrangement des molécules déjà ancrées pour qu'une nouvelle molécule viennent s'adsorber. Ce modèle a déjà été utilisé pour des polymères amphiphiles tels que le poly(acrylate de sodium) hydrophobiquement modifié [15]. Ainsi, on a l'expression suivante :

$$\log\left(-\frac{d\gamma}{dt}\right) = (\gamma - \gamma_0) \frac{\Delta A}{2,303k_B T} + \log(k_1 C_0 RT) \quad \text{III. 18}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, k_1 est une constante de vitesse pour le processus d'adsorption.

Un modèle général de cinétique et d'adsorption de tensioactifs à l'interface air/liquide a été développé par Borwankar et Wasan [16]. Les auteurs prennent en compte la diffusion dans la solution et l'adsorption et proposent une résolution numérique par une équation cinétique. Ils appliquent alors ce modèle à une isotherme d'adsorption de type Frumkin qui inclut les interactions soluté/solvant. Diamant et Andelman [17] ont pu estimer un ordre de grandeur des temps caractéristiques pour une adsorption limitée par la diffusion ou par la cinétique. Ainsi il a été montré que l'adsorption est limitée, pour les tensioactifs non ioniques simples (ou ioniques en présence de sel dans la solution), par la diffusion dans la solution aqueuse et pour les tensioactifs chargés par la cinétique aux interfaces (dans le cas de solutions exemptes de sel). D'autres modèles prenant en compte les phénomènes d'agrégation

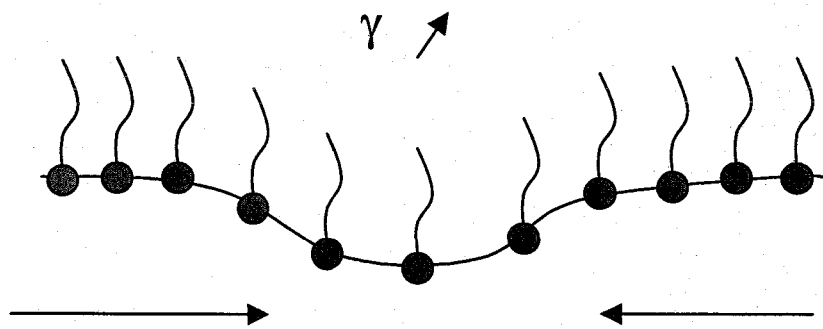


Figure III. 3 : Schéma représentant l'effet Marangoni, responsable de l'élasticité de dilatation

interfaciale et de réorientation des tensioactifs à l'interface sont aussi proposés. Les molécules tensioactives asymétriques sont certainement sujettes à la réorientation. Aksenenko et coll. [18,19] ont ainsi présenté un modèle concernant l'adsorption contrôlée par la cinétique et par la diffusion qui prend en compte les différents états d'un tensioactif à l'interface : le diméthylalkyle d'oxyde de phosphine.

Une autre description de la dynamique de tension du surface a été suggérée par Filippov [20,21]:

$$\frac{\gamma_0 - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma_e} = \left(\frac{t}{t^*} \right)^n \quad \text{III. 19}$$

où n et t^* sont respectivement un paramètre sans dimension et un temps caractéristique (s). t^* représente en fait, le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'abaissement total de la tension interfaciale. Cette équation est empirique car elle décrit assez bien les résultats obtenus mais il n'est pas possible de relier facilement n et t^* à des grandeurs physico-chimiques. On peut calculer également la vitesse absolue à partir du rapport $\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2 \times t^*}$ qui rend compte de la vitesse d'abaissement de tension superficielle ou interfaciale (avec $\Pi_{\text{éq}} = \gamma_0 - \gamma_e$).

2.2. Rhéologie interfaciale

La rhéologie interfaciale est l'étude des propriétés viscoélastiques de phases bidimensionnelles comme des monocouches de tensioactifs ou de polymères.

En rhéologie interfaciale, la relation entre une déformation de la surface d'un liquide et la contrainte appliquée est étudiée. Il existe plusieurs type de déformations : dilatation, cisaillement et torsion. Pour les déformations par dilatation l'aire de surface du liquide est augmentée ou diminuée sans que la forme de cette surface change. Si une dilatation locale apparaît dans une interface où sont adsorbés des tensioactifs, l'aire de la surface augmente localement. Ainsi, la concentration surfacique des molécules adsorbées diminue localement et la tension de surface augmente. Il y a alors un gradient de tension de surface au sein de l'interface. Par conséquent, les molécules de tensioactifs ont tendance à migrer vers les régions de tension plus élevée (effet Marangoni, figure II.3). Il y a donc une force de rappel qui s'oppose à la déformation : c'est l'origine de l'élasticité interfaciale dilatationnelle.

Quand la surface de la goutte est déformée par dilatation, la résistance contre le changement d'aire peut provoquer une réponse visqueuse et élastique. Le module de surface de dilatation en compression et en expansion a été défini par Gibbs (1906) :

$$E = \frac{A dy}{dA} = \frac{dy}{d \ln A} \quad \text{III. 20}$$

où γ est la tension interfaciale et A est l'aire de l'interface. Si on dilate et on comprime une surface de façon sinusoïdale à une fréquence ω et une amplitude ΔA , et pour une surface viscoélastique, il peut apparaître un déphasage ϕ entre la variation de la déformation ($\Delta A/A_0$) et la tension de surface. Le module élastique devient un nombre complexe qui s'écrit sous la forme :

$$E = E' + iE'' = |E| \cos \phi + i|E| \sin \phi \quad \text{III. 21}$$

où ϕ est l'angle de phase. La partie réelle $E' = |E| \cos \phi$ fait référence à la composante élastique (module de stockage représentant l'énergie stockée et récupérable) et la partie imaginaire $E'' = |E| \sin \phi$ à la composante visqueuse (module de perte correspondant aux mécanismes qui dissipent l'énergie mécanique).

Lors d'une dilatation, si les tensioactifs diffusent et s'adsorbent en un temps plus court qu'il ne faut pour dilater l'interface, la tension de surface n'augmente pas localement et les modules E , E' , E'' sont nuls. De même, lors de la compression, il faut que la désorption des molécules et leur diffusion vers le volume soient plus rapides que le temps de la compression. A l'inverse, si on déforme la surface avec une fréquence infiniment élevée devant la vitesse de diffusion et d'adsorption des tensioactifs, la couche de tensioactifs se comporte comme une couche insoluble. Le module visqueux E'' est nul et E est égal au module élastique E' . Le modèle de Lucassen-Van den Tempel [22] décrit la variation du module élastique en fonction de ω pour des couches de tensioactifs contrôlées par la diffusion.

Dans le cas de molécules volumineuses comme les polymères, le réarrangement des molécules au sein de l'interface n'est pas toujours instantané. Les macromolécules résistent à la déformation car elles doivent glisser les unes par rapport aux autres, effet qui dissipe l'énergie mécanique. Le modèle de Noskov [23,24] prend en compte la reptation des macromolécules à l'interface. D'autres modèles mécaniques phénoménologiques permettent de décrire le comportement rhéologique de couches de polymère. Les deux modèles les plus simples et les plus connus sont ceux de Maxwell (montage en série d'un ressort et d'un piston) et de Voigt (montage en parallèle d'un ressort et d'un piston).

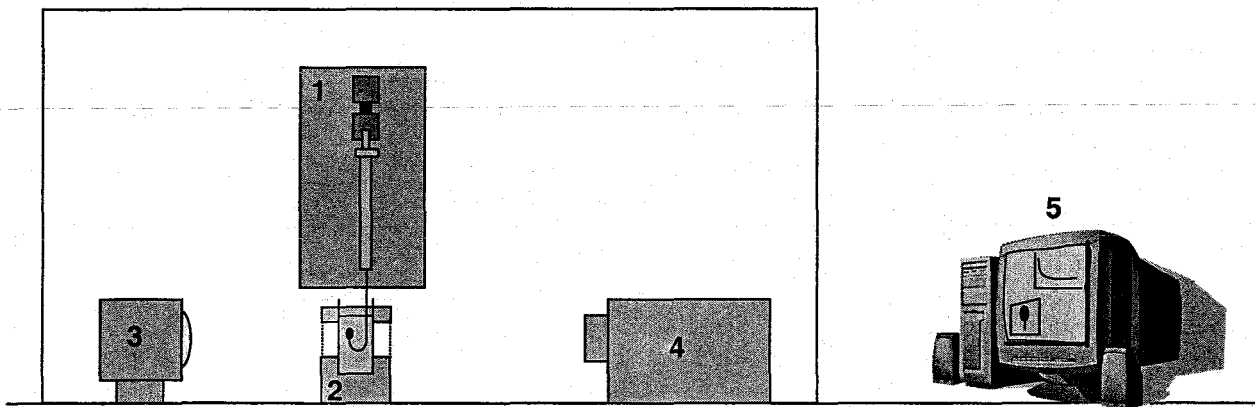


Figure III. 4 : Schéma du tensiomètre dynamique.

- 1. Système d'injection automatique portant une seringue**
- 2. Porte échantillon contenant un bain thermostaté**
- 3. Source lumineuse**
- 4. Caméra**
- 5. Système d'acquisition**

3. Matériels et méthodes

3.1. Tensiomètre dynamique

L'appareil utilisé est un tensiomètre IT Concept (Longessaigne, France) dont le schéma est donné dans la figure III.4. Cet appareil appartient au Laboratoire Science et Génie des Procédés (INPL-Nancy). La bulle (ou la goutte) est formée à l'extrémité d'une aiguille reliée à une seringue dont le piston est commandé par un moteur. L'aiguille est soit droite pour former des bulles (ou des gouttes) pendantes ou bien recourbée à 180° pour des bulles (ou des gouttes) montantes. L'utilisation de l'une ou de l'autre aiguille dépend de considérations touchant aux densités des phases mises en jeu. La cuvette contenant le milieu continu est placée dans le porte échantillon qui est thermostaté par un bain circulant. Une source lumineuse assure un éclairage uniforme de la bulle (ou goutte) et permet un contraste constant de son contour par rapport à l'arrière-plan. La source lumineuse est telle qu'elle ne conduit pas à un échauffement de la solution par rayonnement. La bulle (ou la goutte) est ainsi filmée au cours du temps par une caméra. Le tensiomètre est relié à un système d'informatique avec un logiciel qui permet le réglage de l'appareil, l'acquisition et le traitement des données.

La verticalité de la caméra est préalablement vérifiée avant la première utilisation tandis que la verticalité de l'aiguille l'est avant chaque série de mesure. La bulle (ou la goutte) est formée dans une solution aqueuse. La forme de celle-ci est suivie au cours du temps et la tension superficielle (ou interfaciale) est déduite à partir d'une analyse mathématique du contour de la bulle (ou de la goutte).

La tension interfaciale entre deux milieux liquide-gaz (ou liquide-liquide) peut être calculée à partir de l'étude du contour d'une goutte présentant une symétrie de révolution. La forme de la goutte est contrôlée par la combinaison de la tension interfaciale et des effets de la gravitation. La tension interfaciale force la goutte à prendre une forme sphérique tandis que la gravitation a tendance à l'allonger pour lui donner une forme en poire dans le cas d'une goutte pendante et à l'aplatir dans le cas d'une goutte posée. La forme du contour apparent et aussi les angles de contact entre la goutte et son support sont alors déterminés.

Le traitement s'appuie sur les deux équations fondamentales:

- l'équation de Laplace-Young qui traduit le fait que la différence de pression causée par la courbure de la surface est proportionnelle à la courbure moyenne, le coefficient de proportionnalité étant justement la tension interfaciale:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad \text{III. 22}$$

Cette équation résulte d'un équilibre thermodynamique.

- la deuxième équation résulte de l'écriture d'un équilibre des forces au travers de tout plan horizontal:

$$2\pi x \gamma \sin \theta = V(\rho_h - \rho_l)g + \pi x^2 p \quad \text{III. 23}$$

où p est la pression due à la courbure (N/m^2)

γ la tension interfaciale (N/m)

R et R' les rayons de courbures principaux de la surface (m)

x l'abscisse du point de la méridienne d'ordonnée z (m)

θ l'angle entre la normale et l'axe de révolution

V le volume du fluide sous le plan (m^3)

ρ_h et ρ_l les masses volumiques respectives des deux fluides (kg/m^3)

g l'accélération de la pesanteur ($9,81 \text{ m/s}^2$)

De ces deux équations, on en déduit une équation du profil de la goutte, qui va prendre en compte tous les points de contour et ainsi, par une méthode des moindres carrés, faire l'estimation de γ .

3.2. Conditions opératoires

3.2.1. Mesure de la tension superficielle (ou interfaciale)

Le mode opératoire suivi peut être décrit comme suit:

Une solution de polymère, préparée 24 heures à l'avance avec de l'eau milliQ, est placée dans une cuve thermostatée à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La seringue en verre utilisée a un volume de 1ml. L'embout de l'aiguille est plongé dans la solution et une bulle d'air (ou une goutte d'huile) est formée à un volume fixe de 5mm^3 et reste constant tout au long de la mesure à l'aide de la régulation automatique. Le temps $t=0$ correspond au temps immédiat après la formation de la bulle (ou de la goutte).

Remarque sur la valeur de γ_0 :

Le volume de la bulle (ou de la goutte) a une influence sur la tension calculée: plus celle-ci a une taille importante, plus la tension calculée se rapproche de la réalité. La tension superficielle eau/air est de 70 mN/m pour un volume de 5mm^3 , 70,6 mN/m pour 8mm^3 et 71,2 mN/m pour 12mm^3 . L'effet est beaucoup plus important lorsque le volume est inférieur à 5mm^3 [25]. Par conséquent, nous prendrons la valeur de γ_0 égale à 70 mN/m pour la tension de surface de l'eau pure et γ_0 égale à 49,5 mN/m pour la tension interfaciale eau/dodécane.

3.2.2. Rhéologie interfaciale

Une autre seringue (de $250\mu\text{l}$) est requise pour ce type de mesure car elle doit avoir un plus faible volume précis pour permettre d'améliorer la précision des variations.

Une bulle d'air de volume donné est formée dans une solution de polymère. Un temps de repos est nécessaire pour atteindre une valeur de tension la plus proche de la tension à l'équilibre. On impose alors des variations d'aire ou de volume contrôlées à la goutte en fonction du temps. La mesure consiste alors à enregistrer la réponse de la tension interfaciale et l'aire de l'interface.

Le type de mesure choisi est le *profil aire* ce qui signifie que le logiciel envoie des ordres de rotation au moteur qui réalise alors des variations du volume de la goutte, tout en vérifiant à chaque instant que la valeur réelle de l'aire de l'interface coïncide avec la valeur de consigne de l'aire de l'interface. Le logiciel réalise donc un asservissement en boucle fermée de l'aire de l'interface à un profil donné comme consigne. Les variations appliquées sont de type sinusoïdal :

$$A(t) = A_0 + b \sin\left(\frac{t}{T}\right) \quad \text{III. 24}$$

avec $A(t)$ l'aire de la surface de la bulle au cours du temps (en μl), A_0 l'aire au moment où le plan de mesure est lancé ($t=0$ (en μl)), T la période (en s).

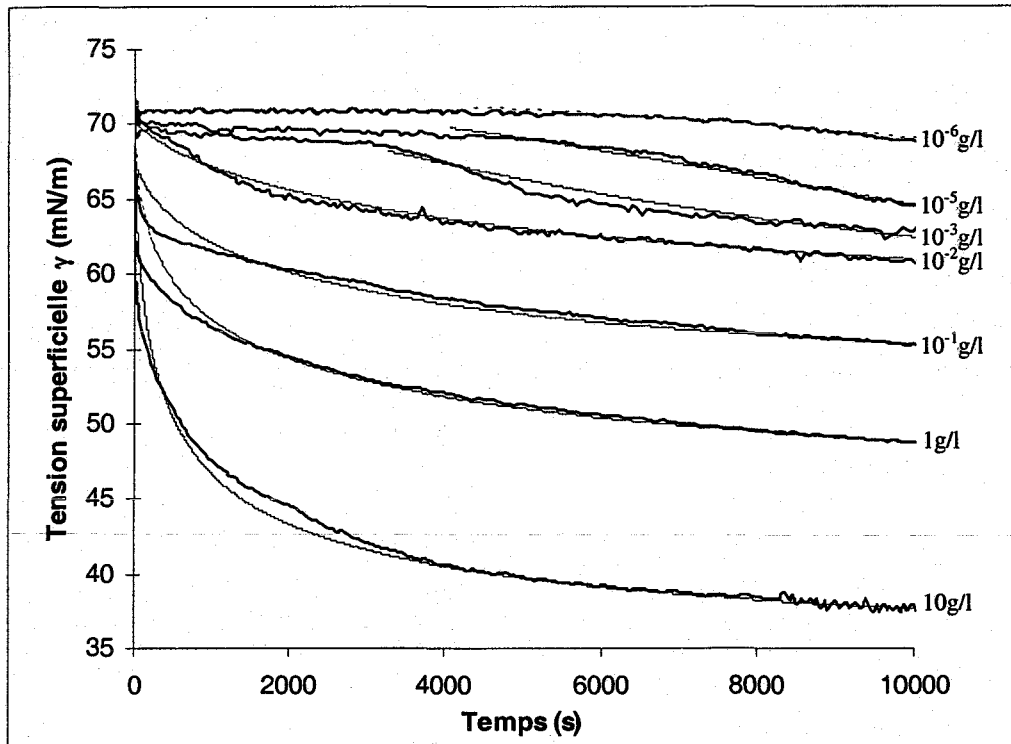


Figure III. 5 : Abaissement de la tension superficielle au cours du temps pour des solutions de DexC₆₁₂ à différentes concentrations à 25°C. Les lignes en traits fins correspondent aux courbes de l'équation de Filippov (Eq. III.19).

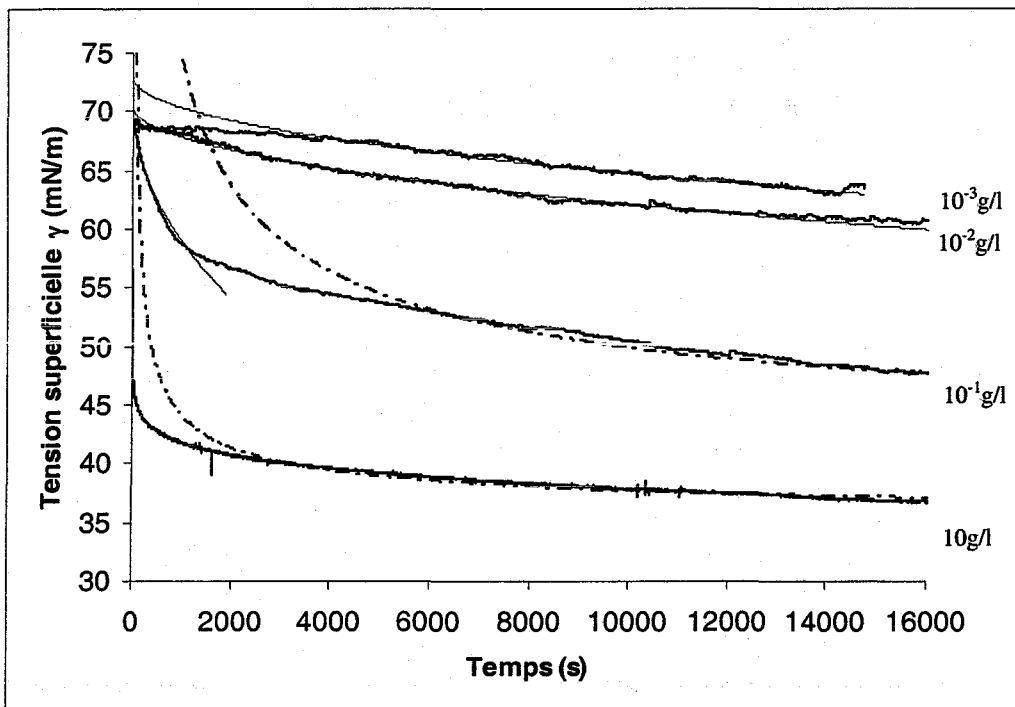


Figure III. 6 : Abaissement de la tension superficielle au cours du temps pour des solutions de DexC₁₀₁₁ à différentes concentrations à 25°C. Les lignes en traits fins et en pointillés correspondent respectivement aux courbes des équations de Ward et Tordai (III.16) et Hansen (III.17).

Détermination des caractéristiques rhéologiques :

Les variations de l'aire de l'interface en fonction du temps sont considérées comme les valeurs d'entrée du système constitué par la goutte dans son milieu. La variation de la tension interfaciale en fonction du temps est considérée comme le signal de sortie de ce même système. L'analyse harmonique de ces deux « signaux » permet de calculer une élasticité complexe. On effectue alors un calcul dynamique sur une période donnée de la viscosité interfaciale à l'aide du logiciel fourni par ITConcept qui réalise la transformée de Fourier de l'aire et de la tension interfaciale.

4. Tensiométrie superficielle

4.1. Les dérivés amphiphiles neutres

4.1.1. Les tendances générales

La variation de la tension superficielle a été mesurée pour des solutions aqueuses de différents polymères et à différentes concentrations. Dans les figures III.5 et III.6 nous avons représenté respectivement, à titre d'exemple, l'abaissement de γ au cours du temps pour le DexC6₁₂ et le DexC10₁₁. Selon la concentration en polymère on observe des courbes d'allures différentes.

- 1) Pour les faibles concentrations, on observe, aux temps courts un temps d'induction durant lequel la tension ne varie pas et reste égale à γ_0 . Cette période d'induction peut s'interpréter comme le temps requis pour que l'adsorption conduise à un abaissement significatif de γ . Après cette période, la tension superficielle commence à s'abaisser.
- 2) aux concentrations intermédiaires, la tension baisse relativement lentement, sans période d'induction.
- 3) aux plus fortes concentrations, la tension baisse également aussitôt et plus rapidement, et la tension d'équilibre est atteinte au bout de quelques heures.

Pour toutes les concentrations, l'abaissement de la tension superficielle est assez bien décrit par l'équation de Filippov (Eq. III.19) représentée par les lignes en pointillés sur la figure III.5. Seuls les temps d'induction ne sont pas pris en compte.

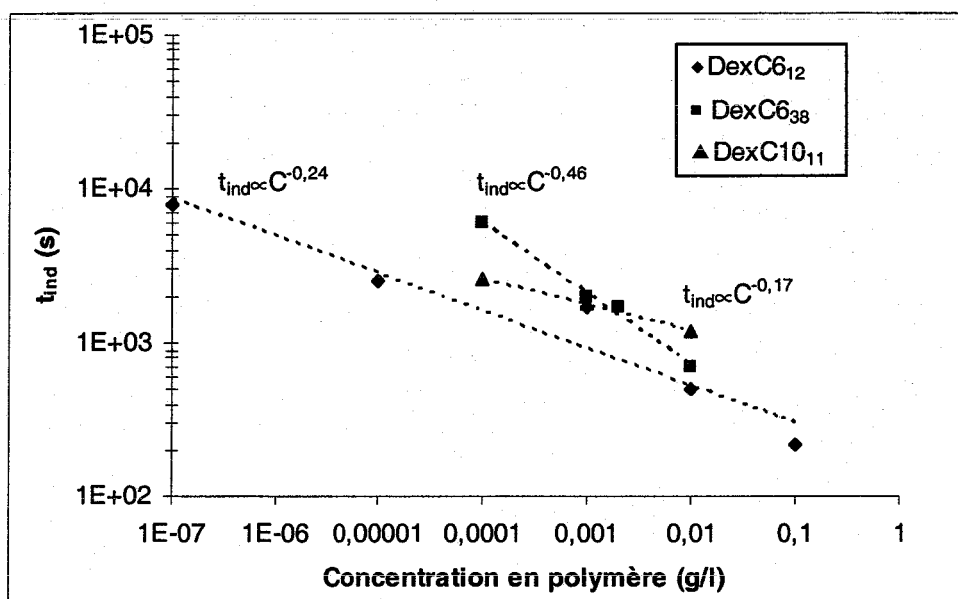


Figure III. 7 : Temps d'induction en fonction de la concentration pour différents polymères.

Les équations de Ward et Tordai et de Hansen ne décrivent, quant à elles, les courbes de tensiométrie que pour des périodes données et selon la concentration. C'est ce que nous avons représenté dans la figure III.6.

Aux temps courts, pour les comportements 1) et 2), l'abaissement de la tension est bien décrite par l'équation de Ward et Tordai (Eq.III.16).

En revanche **aux temps longs**, pour les comportements 2) et 3) l'abaissement de la tension est plutôt décrit par l'équation de Hansen (Eq.III.17). La valeur de la tension d'équilibre γ_e a été déterminée par extrapolation à l'aide de ce modèle.

4.1.2. La période d'induction

Aux faibles concentrations et aux temps courts, on note une période, dite d'induction, durant laquelle la tension reste égale à la tension superficielle du solvant pur γ_0 . Ces temps d'induction sont aussi observés dans le cas de tensioactifs moléculaires [26], des polymères comme l'éthyl(hydroxyéthyl)cellulose [6], le chitosane hydrophobiquement modifié [27], et les protéines : HSA (Human Serum Albumin) [28], β -caséine [29].

La variation du temps d'induction en fonction de la concentration varie selon une loi en puissance $t_{ind} \propto C^n$. Selon la nature du polymère la valeur de l'exposant n varie comme le montre la figure III.7. Cependant, aucune tendance ne se dégage sur la variation de t_{ind} en fonction de C entre les trois polymères impliqués (DexC6₁₂, DexC6₃₈ et DexC10₁₁). En effet, à concentrations comprises entre 10^{-2} et 10^{-4} g/l, les temps d'induction ont des valeurs supérieures pour les polymères les plus hydrophobes. La variation de t_{ind} avec la concentration ne semble pas avoir de rapport avec le degré d'hydrophobie du polymère. En revanche, la valeur de l'exposant n croît lorsque le taux de substitution τ augmente et semble dépendre plus du taux de substitution que de la longueur de chaîne alkyle.

4.1.3. Cinétique d'abaissement de la tension superficielle

Pour des temps courts ($t < 6000$ s) et les concentrations plus faibles que 0,1g/l, la relation de Ward et Tordai (Equation III.16) est applicable, ainsi le coefficient de diffusion D est déterminé en traçant γ en fonction de $t^{1/2}$. Il faut aussi veiller à ce que l'extrapolation à $t=0$

Polymère	Concentration (g/l)	D_{app} (m ² /s)
DexC6 ₁₂	10 ⁻⁴	1,45.10 ⁻¹⁰
	10 ⁻³	6,95.10 ⁻¹¹
	10 ⁻²	2,40.10 ⁻¹²
DexC6 ₃₈	10 ⁻⁴	5,00.10 ⁻⁹
	10 ⁻³	1,40.10 ⁻¹⁰
	10 ⁻²	7,00.10 ⁻¹⁰
DexC10 ₁₁	10 ⁻⁴	1,71.10 ⁻⁹
	10 ⁻³	2,80.10 ⁻¹⁰
	10 ⁻²	9,00.10 ⁻¹²
DexC10 ₃₁	10 ⁻⁴	3,70.10 ⁻¹⁰
	10 ⁻³	3,45.10 ⁻¹²

Tableau III. 1 : Coefficients de diffusion apparents déduits de la tension dynamique superficielle de solutions aqueuses de quelques polymères à 25°C.

conduise à $\gamma=\gamma_0=70$ mN/m. La bonne linéarité permet de connaître le coefficient D dont le tableau III.1 rassemble les valeurs obtenues.

Le coefficient de diffusion du dextrane préalablement déterminé dans le chapitre II en diffusion de lumière est de l'ordre de $D_0=5.10^{-11}$ m²/s. Les valeurs obtenues pour les plus faibles concentrations sont, pour la plupart, supérieures à D_0 et diminuent lorsque la concentration augmente. Les coefficients de diffusion de ces macromolécules correspondent à des coefficients de diffusion apparents et cela pour deux raisons. Tout d'abord, on détermine un coefficient de diffusion pour des macromolécules or le modèle qui permet de le calculer ne prend en compte que l'adsorption des motifs hydrophobes à l'interface. De ce fait le coefficient de diffusion ainsi déterminé n'est pas facile à interpréter dans le cas des polymères. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les polysaccharides modifiés forment des agrégats en solution aqueuse. Les espèces diffusantes qui arrivent à l'interface ne sont donc probablement pas des molécules isolées. Il n'est pas possible dans ce cas de comparer les valeurs de D_{app} avec le coefficient de diffusion du dextrane natif. Des résultats similaires [12] ont été reportés à propos des pullulanes hydrophobisés par des groupements cholestéryle qui s'agrègent en solution aqueuse.

Dans le même domaine de concentration (inférieures à 0,1g/l) et pour des temps longs ($t>3000s$) γ décroît linéairement avec $t^{-1/2}$. Avec la même approche que celle décrite dans le paragraphe précédent mais en utilisant l'équation de Hansen (équation III.16), des coefficients de diffusion peuvent être calculés. Cependant, à une concentration donnée, le coefficient de diffusion ainsi déterminés aux temps longs est généralement plus faible, de l'ordre de trois décades, que ceux calculés aux temps courts. Ces valeurs semblent alors trop faibles pour s'accorder avec le modèle de diffusion limitée par l'adsorption malgré la bonne linéarité de γ avec $t^{-1/2}$. L'adsorption des protéines a été bien étudiée [30,31] et modélisée de façon générale entre autres par Miller et coll. [28,32-34] qui considèrent le réarrangement des macromolécules une fois à l'interface. Ils sont amenés alors à combiner l'équation de Ward et Tordai avec un modèle d'adsorption des protéines qui prend en compte les conformations multiples des macromolécules aux interfaces. En revanche, ils démontrent que l'extrapolation des courbes à $t^{-1/2} \rightarrow 0$ permet toujours d'obtenir une tension de surface à l'équilibre γ_e dont la valeur obtenue est toujours cohérente avec la tension obtenues aux temps très longs. La variation linéaire observée pour γ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{t}}$ n'est donc finalement pas caractéristique

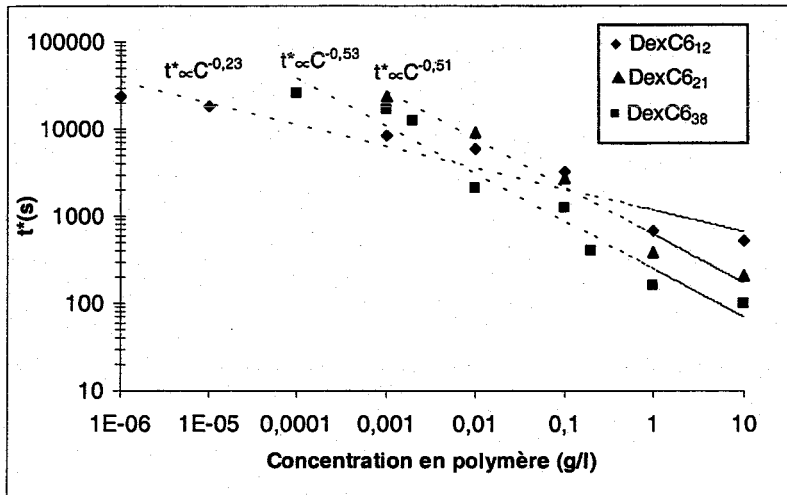


Figure III. 8 : Paramètre t^* (issu de l'équation III.19 de Filippov) en fonction de la concentration en DexC6 $_{\tau}$

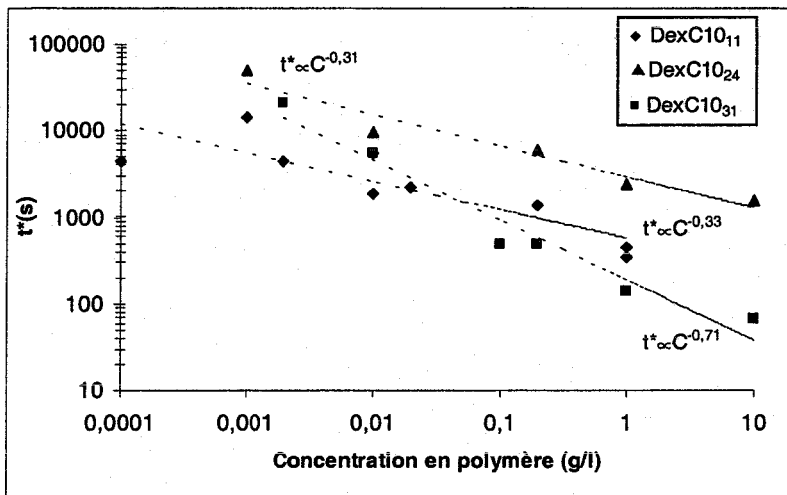


Figure III. 9 : Paramètre t^* (issu de l'équation III.19 de Filippov) en fonction de la concentration en DexC10 $_{\tau}$

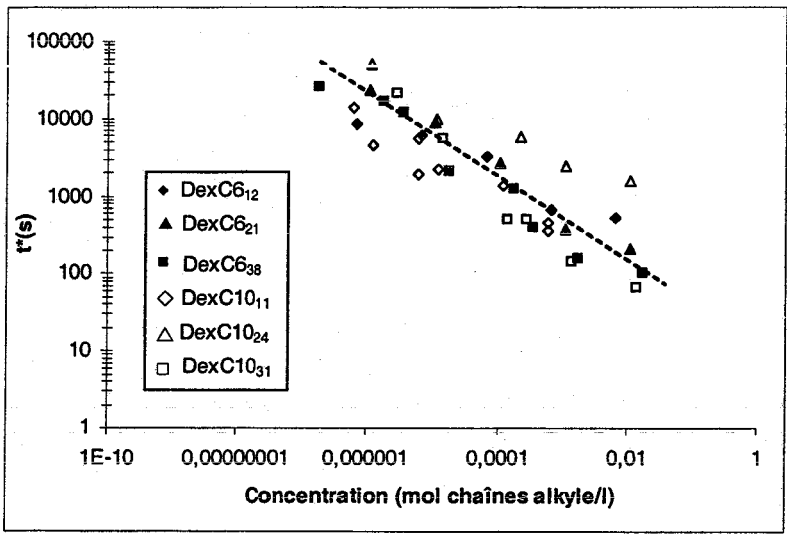


Figure III. 10 : Paramètre t^* (issu de l'équation III.19 de Filippov) en fonction de la concentration en mol. de chaînes alkyle.

du régime pour lequel le modèle de Hansen a été développé (modèle de diffusion aux temps longs). Il peut inclure également des phénomènes plus complexes.

Pour les concentrations supérieures à 0,1g/l, l'abaissement de γ aux temps courts est beaucoup moins bien décrite par l'équation III.16 de Ward et Tordai mais l'équation asymptotique décrite par Hansen (équation III.17) utilisée et adaptée pour les temps longs permet d'obtenir γ_e , comme le démontrent par exemple les travaux de Eastoe et coll.[35]. Dans ce domaine de concentration, on ne peut plus observer l'intervalle de temps durant lequel la diffusion est limitante car il est trop court.

Enfin, nous avons utilisé l'équation de Filippov (Eq. III.19) afin de décrire l'ensemble des courbes. Comme le montre la figure III.5 (§4.1.1), cette équation permet d'obtenir des courbes qui s'accordent bien avec les courbes expérimentales sur toute la gamme de concentrations étudiées. Les deux paramètres qui en sont déduits, n et t^* , ne peuvent cependant pas être reliés à des propriétés physiques telles que le coefficient de diffusion. Toutefois t^* permet de faire une comparaison quantitative des polymères entre eux. Mais auparavant, notons que l'évolution de t^* avec la concentration suit une loi exponentielle de type $t^* \propto C^m$ (figure III.8 et III.9), ce qui était aussi le cas pour le temps d'induction. A nouveau, on ne peut pas établir une liaison entre la nature du polymère et les valeurs de t^* et sa variation avec C . Il est remarquable que pour des concentrations inférieures à 0,001g/l, la valeur de t^* soit quasiment identique et proche de 11 000s quel que soit le polymère. En revanche, pour des concentrations plus élevées il y a une différenciation selon la nature du polymère. En effet, plus le polymère est substitué par des groupements hydrophobes, plus la valeur absolue de l'exposant m est élevé, ce qui signifie que l'augmentation de la concentration a un effet plus important sur la cinétique d'abaissement de la tension superficielle pour les dextrans les plus modifiés. Nous avons également représenté le paramètre t^* en fonction de la concentration en groupements hydrophobes (figure III.10). L'ensemble des points semble se regrouper autour d'une même droite (excepté pour le DexC10₂₄), ce qui signifie à nouveau que le taux de modification joue un rôle plus important sur la cinétique d'adsorption que la longueur (C6 ou C10) des groupements hydrophobes. Ainsi de manière générale, l'équilibre est atteint plus rapidement avec l'augmentation de l'hydrophobie du polymère et l'augmentation de la concentration. A titre d'exemple, nous avons donné dans le tableau III.2 les valeurs de t^* (paramètre de l'équation III.19) les valeurs

Polymère	$t^*(s)$	γ_e (mN/m)	$\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2t^*} \times 10^2$ (mN/m.s)
Dex _{T40} C6 ₁₂	675	39,3	2,3
Dex _{T40} C6 ₂₁	380	31,8	5,0
Dex _{T40} C6 ₃₈	160	27	13,4
Dex _{T40} C6 ₈₃	5	24,4	456
Dex _{T40} C10 ₁₁	350	35,3	4,9
Dex _{T40} C10 ₂₄	2400	40,9	0,6
Dex _{T40} C10 ₃₁	140	29,2	14,6
Dex _{T10} C6 ₂₅	510	29,5	4,0
Dex _{T500} C6 ₂₃	15	29,1	136,3

Tableau III. 2 : Paramètre t^* (avec n fixé à 0,5, confère texte § 4.1.3) issues de l'équation III.19 de Filippov , la tension à l'équilibre γ_e et vitesse absolue pour les dérivés neutres du dextrane à une concentration de 1g/l.

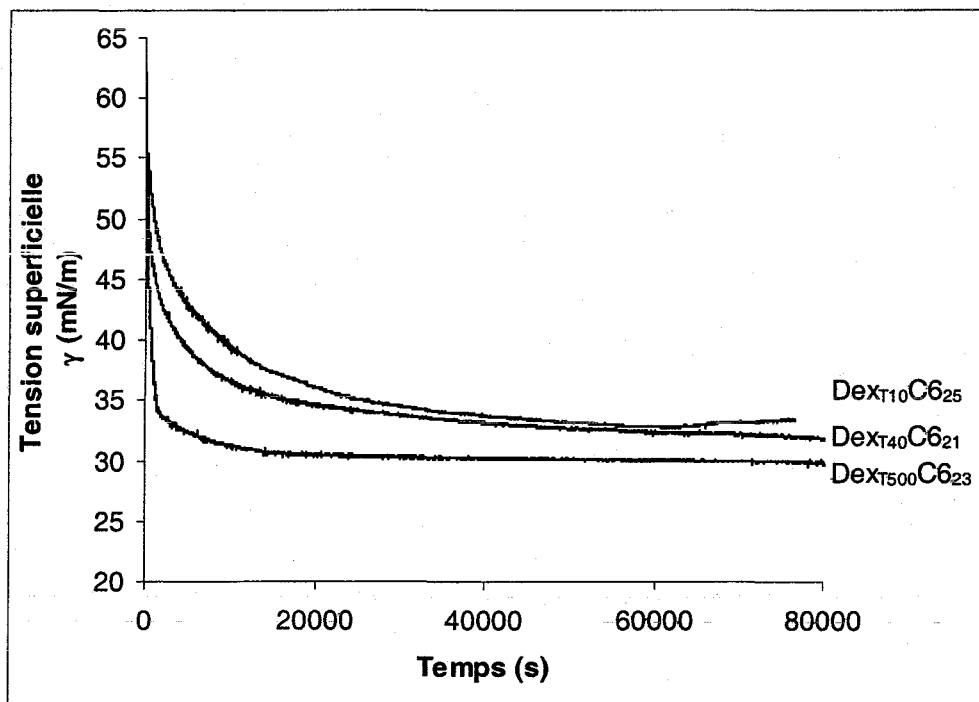


Figure III. 11 : Cinétique d'abaissement de la tension superficielle en fonction du temps pour des DexC6_r de différentes masses molaires, à 25°C.

de γ_e (déterminée à l'aide de l'équation III.17) et la vitesse absolue ($\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2 \times t^*}$) pour l'ensemble des polymères étudiés à une concentrations de 1g/l. D'une manière générale, les valeurs de n sont comprises entre 0,47 et 0,58. Par convention, nous avons donc fixé cette valeur à 0,5 pour chacun des polymères afin de comparer correctement les valeurs de t^* , en effet les deux paramètres n et t^* sont liés.

Les valeurs de γ_e sont assez proches de 30 mN/m pour tous les DexC n_t , seul le temps caractéristique t^* varie significativement avec le polymère, il devient d'autant plus faible que le taux de modification est fort. De ce fait, la vitesse d'abaissement de la tension superficielle est plus rapide lorsqu'on augmente l'hydrophobie du polymère comme le montrent également les valeurs de la vitesse absolue. Le DexC10₂₄ ne suit pas, de façon surprenante, cette tendance.

Pour terminer, nous pouvons regarder l'influence de la masse molaire sur la cinétique d'abaissement de la tension superficielle (figure III.11). Hors de toute attente c'est le polymère de plus grande masse molaire qui abaisse la tension superficielle le plus rapidement et est le plus tensioactif. La faible valeur de t^* obtenue (30s) ainsi que la courbe représentant γ en fonction de t pour les solutions à 1g/l des trois dérivés de masses molaires différentes (figure III.11), le démontrent bien. Il semble que le DexT500C6₂₃ est en moins bon solvant que les autres polymères, comme l'ont montré les études précédentes en viscosimétrie (faible effet viscosifiant) et en diffusion de lumière (cf. chapitre II). Ces effets avaient été attribués à la formation de gros agrégats. Le dextrane T500 modifié serait alors de façon surprenante légèrement plus tensioactif que les autres de masses molaires plus faibles, malgré sa tendance à former d'objets compacts.

4.2. Les dérivés ioniques

La fixation de groupements ioniques sur les chaînes de polymère, en plus des chaînes alkyle, modifie la dynamique des polymères en solution en comparaison avec les dérivés neutres du dextrane. L'influence des groupements ioniques a été mise en évidence en comparant des polymères neutres, le DexC6₁₂ et le DexC8₃ avec leurs homologues chargés DexC6₁₂S₅₀ et le DexC6₈₃S₅₄. L'abaissement de la tension superficielle est donné pour l'ensemble des polymères dans la figure III.12. A taux de modification en groupements hydrophobes identiques, la présence de charges change d'une part la cinétique et d'autre part

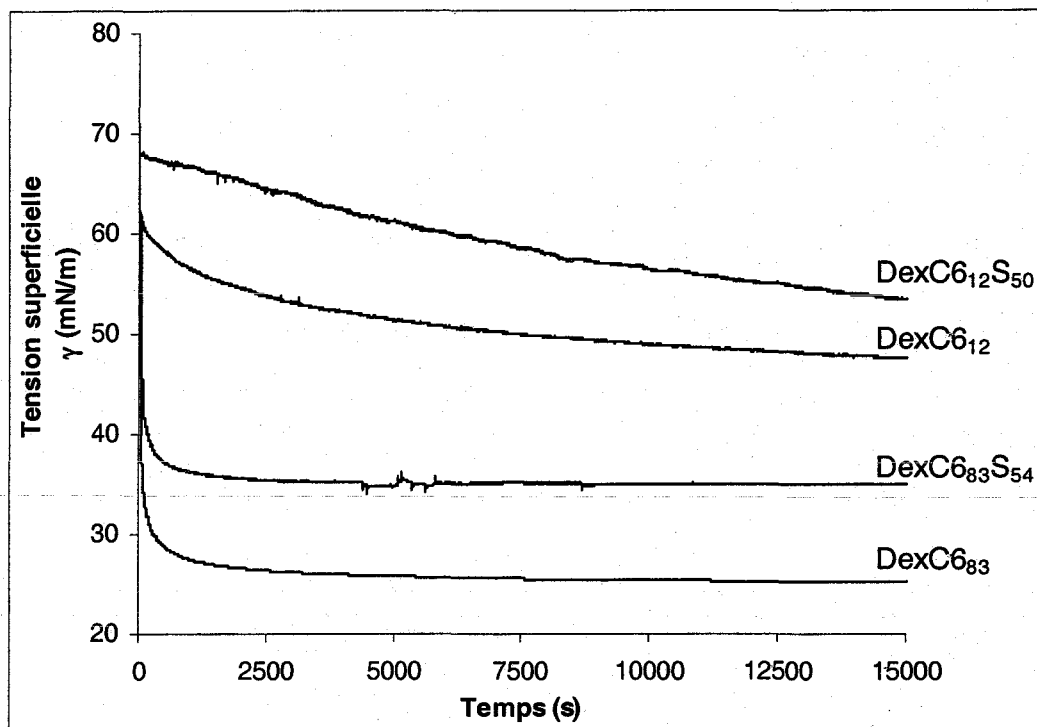


Figure III. 12 : Abaissement de la tension superficielle en fonction du temps pour différents dérivés du dextrane chargés ou non à 1g/l, à 25°C.

Polymère	Eau pure			NaCl 0,1M		
	t*(s)	γ_e (mN/m)	$\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2t^*} \times 10^2$ (mN/m.s)	t*(s)	γ_e (mN/m)	$\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2t^*} \times 10^2$ (mN/m.s)
DexC612	675	39,3	2,3	220	30,2	9,0
DexC612S50	3200	43,0	0,4	580	36,3	2,9
DexC683	5	24,4	456,0	nd	nd	nd
DexC683S54	17	34,8	103,5	20	32,9	92,8

Tableau III. 3 : Paramètre t* issu de l'équation III.19 de Filippov (avec n fixé à 0,5), tension à l'équilibre γ_e et vitesse absolue pour les dérivés du dextrane chargés ou neutres pour des concentrations de 1g/l dans l'eau pure ou dans NaCl 0,1M.

l'abaissement de γ du polymère. La baisse de γ avec le temps est beaucoup plus lente pour le DexC6₁₂S₅₀ comparativement au DexC6₁₂. Pour les polymères avec des taux en groupements alkyle plus élevés (DexC6₈₃ et DexC6₈₃S₅₄), la différence au niveau cinétique d'abaissement n'est pas visible cependant la valeur de la tension superficielle finale est beaucoup plus faible lorsque le polymère n'est pas chargé. D'une part, le polymère, étant en meilleur solvant lorsqu'il porte des groupements chargés, est moins apte à s'adsorber à l'interface. D'autre part, une adsorption spécifique des polymères à l'interface air/eau entraîne une accumulation de groupements chargés [36-38]. Des protéines chargées [37,38] qui s'adsorbent à l'interface eau/air créent ainsi une barrière électrique supplémentaire au potentiel de répulsion propre à l'interface seule (qui constitue aussi une barrière électrique). MacLeod et coll. [39] ont par ailleurs développé un modèle de diffusion qui tient compte de l'accumulation de charges des tensioactifs à l'interface. L'équation de Davies donne la contribution électrostatique Π_{ele} à ajouter à la pression de surface [37] :

$$\Pi_{ele} = 6,1 C^{1/2} \left[\cosh \sinh^{-1} \left(\frac{135}{A_{ele} C^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad \text{III. 25}$$

avec C la concentration de l'électrolyte à l'interphase, A_{ele} l'aire prise par une charge à la surface du film formé par les macromolécules.

Il en résulte alors des répulsions électrostatiques qui ralentissent le transport du polymère vers l'interface et par conséquent pour un processus contrôlé par diffusion, la cinétique est ralentie.

A l'instar des dérivés du dextrane non chargés, l'application des modèles de diffusion est également possible avec les dérivés chargés du dextrane. La variation linéaire de γ en fonction de $t^{1/2}$ pour les DexC6_rS_r existe sur un domaine de temps plus important que les non chargés. Par exemple, ce domaine de temps est d'environ 400s pour le DexC6₁₂ et d'environ 3000s pour le DexC6₁₂S₅₀ pour une même concentration de 1g/l. L'équation de Hansen décrit aussi très bien les résultats aux temps longs, il est donc possible d'estimer une valeur de γ_e .

L'équation de Filippov décrit pareillement l'abaissement de γ mais cette fois-ci sur tout le domaine du temps. L'ensemble des valeurs de t^* de l'équation III.19 (avec $n=0,5$) sont données dans le tableau III.3 ainsi que les valeurs de tension à l'équilibre. Les valeurs de n sont supérieures à 0,5 dans le cas des polymères chargés, et donc supérieures à celles des non chargés. Les valeurs de t^* augmentent avec la présence de groupement ioniques. Ceci est vrai notamment dans le cas du DexC6₁₂S₅₀ où t^* est 10 fois plus grand que dans le cas du DexC6₁₂. Pour le DexC6₈₃S₅₄, l'augmentation est beaucoup moins importante.

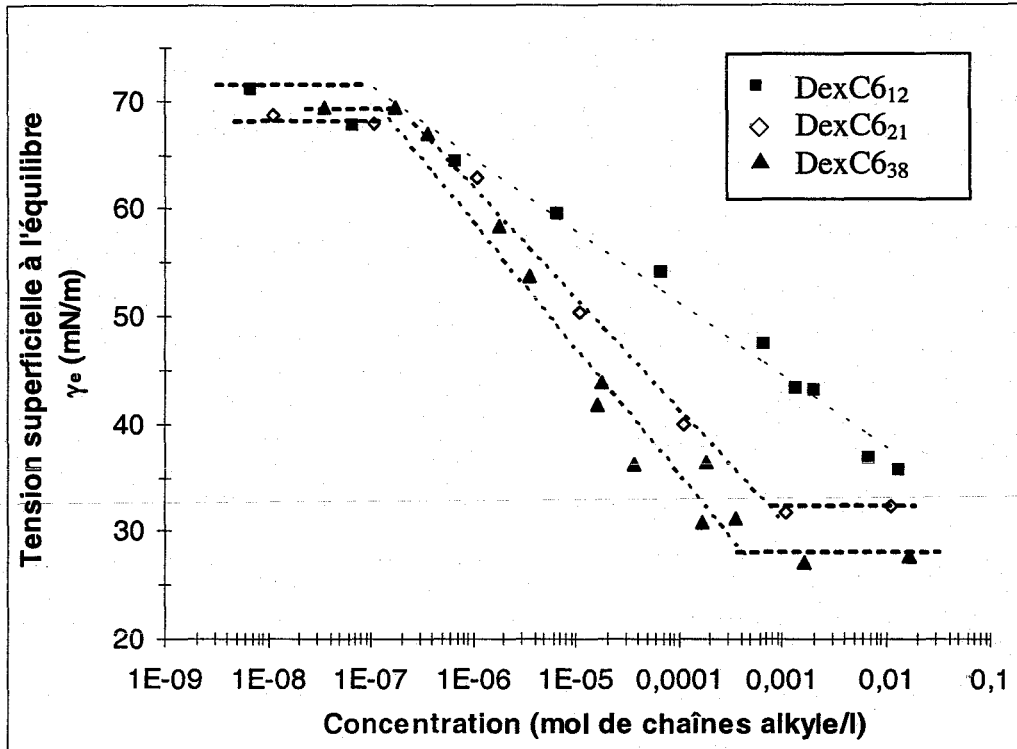


Figure III. 13 : Isotherme de Gibbs représentant la tension superficielle à l'équilibre en fonction de la concentration en chaînes alkyle pour les DexC6_v, à 25°C.

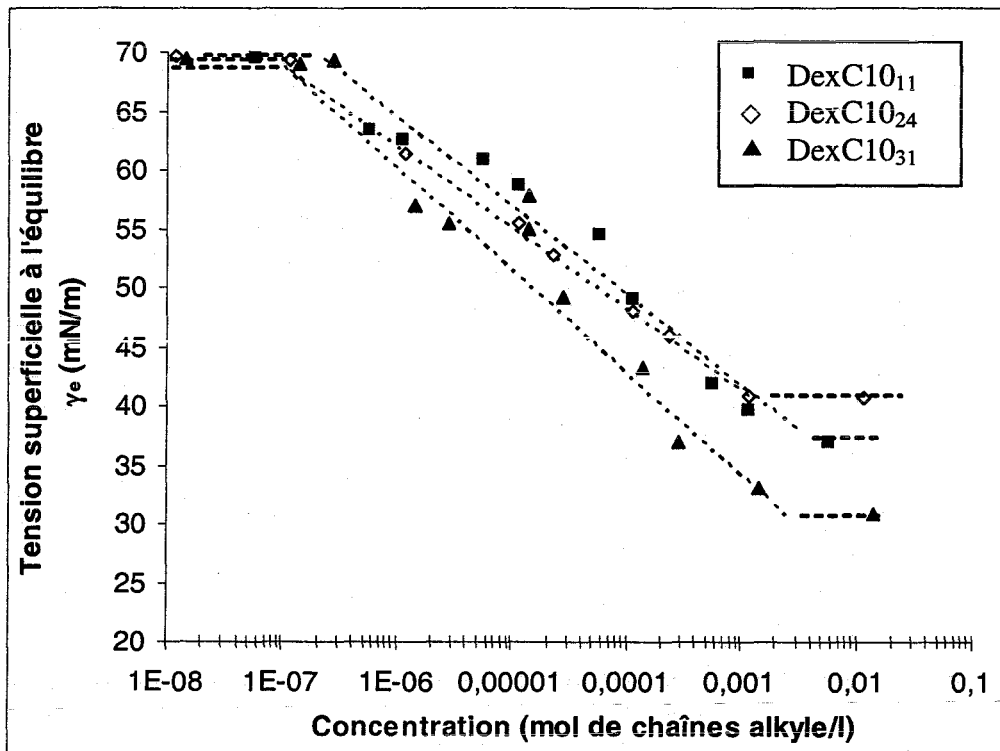


Figure III. 14 : Isotherme de Gibbs représentant la tension superficielle à l'équilibre en fonction de la concentration en chaînes alkyle pour les DexC10_v, à 25°C.

Une étude similaire a été réalisée avec des dextrans modifiés par des groupements propylsulfonates de sodium et par des groupements de type phenoxy à des taux de 23 à 80% [40]. On a montré qu'à taux de groupements phenoxy constant, plus le taux en groupements propylsulfonates de sodium est élevé plus la cinétique d'abaissement de γ est lente. En augmentant le taux de substitution hydrophobe tout en laissant le taux en charges constant (de l'ordre de 25%), la période d'induction diminue significativement et mène à une cinétique d'abaissement de tension superficielle plus rapide et à une réduction de t^* . C'est le cas également pour les DexC₆S₇, lorsque que l'on compare le DexC₆₁₂S₅₀ et le DexC₆₈₃S₅₄.

Les résultats obtenus décrits dans ce paragraphe ainsi que ceux des travaux effectués avec les dextrans phenoxy démontrent qu'il y a une compétition entre les groupements hydrophobes et chargés. Pour obtenir un polymère suffisamment tensioactif, il faut que les interactions hydrophobes prédominent ce qui est le cas pour le DexC₆₈₃S₅₄.

4.3. Influence de la force ionique

Les résultats obtenus en tensiométrie superficielle en particulier les solutions en polymère contenant du sel (NaCl) sont regroupés dans le tableau III.3. Pour l'ensemble des polymères étudiés, l'ajout de NaCl de l'ordre de 0,1M dans la solution aqueuse, mène à un abaissement de la tension interfaciale ainsi qu'à une diminution des valeurs de t^* . Pour le dérivé neutre du dextrane, le DexC₆₁₂, la valeur de γ_e diminue de 9mN/m en présence de sel et t^* est divisé par 3 par rapport à celui obtenu dans l'eau pure. En rajoutant du NaCl dans la solution, les interactions hydrophobes sont renforcées. La courbe viscosimétrique $\eta_{\text{réd}}$ en fonction de la concentration de ce polymère en solution saline (NaCl 0,1M) avait d'ailleurs donné une rupture de pente liée à la concentration d'association, plus faible qu'en milieu aqueux sans NaCl (cf. chapitre II, §4.2.2.2). Ainsi, la solution saline étant un moins bon solvant pour le polymère, ce dernier va devenir en quelque sorte un meilleur tensioactif.

L'influence du sel sur les polymères chargés provoque deux effets, celui de renforcer les interactions hydrophobes et d'écranter les groupements ioniques [17,39]. Ainsi, le DexC₆₁₂S₅₀ possède un comportement en milieu salin presque similaire à celui du DexC₆₁₂ en milieu aqueux, en effet les paramètres t^* , γ_e , $\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2 \times t^*}$ sont quasiment identiques dans les deux situations (cf. tableau III.3). En revanche, le DexC₆₈₃S₅₄ n'est que faiblement perturbé par la présence de sel, γ_e et t^* sont pratiquement inchangés en présence de sel. Malgré la présence

	Tensiométrie					Viscosimétrie
	Concentration critique (CC)		Π_{CC}	Taux de recouvrement Γ_{max}		Concentration d'association C^{ass}
Polymère	g/l	mol. de chaînes alkyle/l	mN/m	mg/m ²	mol. de chaînes alkyle/m ²	g/l
DexC6 ₁₂	≈ 15	≈ 0,0100	≈36	1,7	1,2.10 ⁻⁶	55
DexC6 ₂₁	0,9	0,0010	39	1,6	1,8.10 ⁻⁶	54
DexC6 ₃₈	0,3	0,0005	44	1,1	2,1.10 ⁻⁶	50
DexC10 ₁₁	5,0	0,0030	35	2,2	1,3.10 ⁻⁶	38
DexC10 ₂₄	0,9	0,0010	31	1,0	1,2.10 ⁻⁶	35
DexC10 ₃₁	1,8	0,0025	41	1,0	1,5.10 ⁻⁶	nd

Tableau III. 4 : Propriétés tensioactives des dérivés du dextrane à 25°C à l'interface eau/air. Comparaison avec des données obtenues en viscosimétrie.

élevée en charges, il reste néanmoins un bon tensioactif et présente un intérêt notable dans le cadre de l'utilisation des polymères en milieu salin où les plus modifiés mais non chargés, tel que le DexC6₈₃, ne sont plus solubles.

4.4. Isothermes de Gibbs des dérivés du dextrane

Pour chaque concentration d'un polymère donné, la tension superficielle à l'équilibre γ_e est déterminée à l'aide de l'équation de Hansen (équation III.17). Néanmoins, pour les concentrations faibles, l'équation est difficilement applicable. En effet, pour ces concentrations, on rappelle que lors de l'étude cinétique de l'abaissement de γ en fonction du temps, on observe un temps d'induction puis un léger abaissement de la tension, ce qui rend l'extrapolation à $t \rightarrow \infty$ difficile. A défaut de calculer γ_e , on prendra la valeur de la tension au bout de 2000s. Les valeurs des tensions sont alors tracées en fonction de la concentration en polymère, pour obtenir l'isotherme de Gibbs (figures III.13 et III.14).

Comme le démontre l'équation III.11, il est possible d'estimer à partir de ces courbes le taux de recouvrement maximal en moles de chaînes alkyle par m^2 . La concentration critique (CC), concentration au-delà de laquelle il n'y a plus de variation significative de γ_e , et la baisse maximale de la tension superficielle Π_{CC} ($\Pi_{CC} = \gamma_0 - \gamma_e$) sont aussi déterminées à partir des isothermes. L'ensemble des valeurs est donné dans le tableau III.4.

On a montré auparavant [41] que le dextrane ne présente pas de propriétés tensioactives. On ne s'est donc pas intéressé à refaire des mesures avec ce polymère.

En ce qui concerne les dérivés neutre du dextrane, d'une manière générale, quelle que soit la nature des groupements hydrophobes, la tension de surface de l'eau en présence des DexCn _{τ} est abaissée par rapport à celle de l'eau γ_0 ce qui est démontré par la pression de surface Π_{CC} qui varie entre 31 et 44 mN/m. L'abaissement total de la tension superficielle des différents polymères est d'autant plus important que le taux de fixation augmente, hormis pour le DexC10₂₄, qui a comportement différent. Cependant, à taux de fixation identique, un DexC6 _{τ} et DexC10 _{τ} donnent des valeurs de pressions de surface Π_{CC} à peu près égales. Nous pouvons envisager alors si l'état d'agrégation joue un rôle sur les propriétés tensioactives. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les DexC10 _{τ} étaient sous forme d'agrégats plus gros que les DexC6 _{τ} , en raison de leur caractère plus hydrophobe. Les DexC10 _{τ} abaissent donc la tension superficielle de façon conséquente et cela malgré la formation d'agrégats, même dans la zone de concentration diluée. Un autre cas est évoqué où du pullulane est

modifié par des groupements cholestéryle (très hydrophobes) a été étudié par Akiyoshi et coll. [42]. Les auteurs montrent que de tels polymères amphiphiles forment des agrégats stables avec une écorce hydrophile constituée par le squelette polysaccharidique et par conséquent perdent leur caractère tensioactif. Les données ne sont toutefois pas précises notamment concernant les aspects cinétiques.

Par conséquent, l'influence du taux de substitution sur les propriétés tensioactives est beaucoup plus importante que celui de la nature du groupement hydrophobe. Pour les polymères étudiés, l'état d'agrégation des dextrans modifiés, ici étudiés, n'est pas un obstacle pour s'adsorber à une surface donnée.

La valeur de la concentration critique en mol. de chaînes alkyle/l diminue aussi avec l'accroissement du taux de modification. Mais il est cependant plus difficile de déterminer des concentrations critiques dans le cas de polymères que pour des tensioactifs simples car la rupture de pente dans l'abaissement de la tension interfaciale est beaucoup moins marquée. La raison peut provenir de la polydispersité du polymère (masses molaires et répartition des groupes hydrophobes le long du squelette hydrophile) et d'autre part, en raison d'une variation d'affinité des différents types d'agrégats pour l'interface. Dans le tableau III.4, on constate que l'ensemble des valeurs des concentrations critiques des polymères amphiphiles varient approximativement entre 1 et 15 g/l. Cette concentration ne correspondrait pas à une concentration micellaire critique, par analogie avec le cas de tensioactifs moléculaires. En effet, pour chaque DexC_n, cette concentration est inférieure à la concentration d'association C^{ass} déterminée en viscosimétrie (cf. tableau III.4). Nous avons défini C^{ass} comme étant l'association des objets en solution entre eux. Il faut plutôt admettre qu'au-delà de la concentration critique CC obtenue en tensiométrie, le potentiel chimique à l'interface reste constant.

Aussi, on peut déterminer la quantité maximale Γ_{\max} de polymère adsorbé à l'aide de l'équation III.11 lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. Le taux d'adsorption Γ_{\max} en mol.chaînes alkyle par m² s'accroît, pour les DexC₆, avec l'augmentation du taux de modification ce qui signifie que plus le taux de modification est élevé, plus les macromolécules peuvent adopter des conformations permettant une adsorption dense de groupements hydrocarbonés. Au contraire il ne se dégage pas de réelle tendance pour les DexC₁₀, où le taux d'adsorption reste quasi-constant avec l'évolution du taux de modification. Lorsque le taux de modification augmente, il n'y a pas plus de groupements hydrophobes adsorbés à la surface. Pour cette série de polymère, les études précédentes en viscosimétrie et en diffusion de lumière avaient mis en évidence la prédominance des

interactions intramoléculaires qui leur conférerait un comportement du type ségréatif plutôt qu'associatif en solution aqueuse. Ainsi, la formation d'agrégats compacts en solution semble limiter la probabilité de conformations autorisant une adsorption dense de groupements hydrophobes, notamment pour le DexC10₂₄ et DexC10₃₁.

En ce qui concerne les polymères amphiphiles et tensioactifs, les phénomènes sont plus compliqués que pour des tensioactifs moléculaires classiques. Les énergies d'adsorption et d'agrégation sont beaucoup sensibles à la nature de la chaîne qui varie en termes de flexibilité, de taille, de charges, de taux de substitution... Nous avons effectivement montré en viscosimétrie et en diffusion de lumière que les variations du taux de modification, de la longueur de chaînes alkyle et de la masse molaire, conduisaient à des comportements en solution aqueuse différents et des agrégats de tailles différentes. Malgré la formation de ces objets en solution et même s'ils peuvent faire perdre de l'efficacité au niveau du pouvoir tensioactif, ces polymères s'adsorbent tout de même à l'interface. Par ailleurs, dans le cas des polymères, l'adsorption d'un groupe hydrophobe à l'interface peut favoriser l'adsorption d'un second groupe associé à la même chaîne de dextrane, ce qui correspond à des effets coopératifs [43].

5. Tensiométrie interfaciale : comparaison avec la tension superficielle

La technique employée est la même que celle utilisée pour les mesures de tension superficielle, excepté que l'on génère une goutte de dodécane à la place d'une bulle d'air. Les équations issus des modèles de Ward et Tordai (équation III.16), de Hansen (équation III.17) et de Filippov (équation III.19) sont également applicables dans ce cas. Les conclusions concernant leur utilisation pour les tensions superficielles résumées dans le paragraphe 4.1.1 sont également valables et ont été observées. Il est possible alors d'évaluer la valeur de γ_e à l'aide de l'équation de Hansen (équation III.17) et les paramètres n et t^* à l'aide de l'équation de Filippov (équation III.19). Nous nous intéresserons ici uniquement à la cinétique d'abaissement de la tension interfaciale pour chacun des polymères synthétisés afin d'en déduire la tension à l'équilibre γ_e^{int} à une concentration de 1g/l. Les résultats sont réunis dans le tableau III.5.

Polymère	Eau pure			NaCl 0,1 M		
	t*(s)	γ_e (mN/m)	$\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2t^*} \times 10^2$ (mN/m.s)	t*(s)	γ_e (mN/m)	$\frac{\Pi_{\text{éq}}}{2t^*} \times 10^2$ (mN/m.s)
Dex _{T40} C ₆₁₂	100	14,2	17,7	60	9,9	33,0
Dex _{T40} C ₆₂₁	100	7,8	20,9	-	-	-
Dex _{T40} C ₆₃₈	80	2,9	29,1	-	-	-
Dex _{T40} C ₆₈₃	150	2,8	15,6	-	-	-
Dex _{T40} C ₁₀₁₁	80	15,4	21,3	-	-	-
Dex _{T40} C ₁₀₂₄	300	10,5	6,5	-	-	-
Dex _{T40} C ₁₀₃₁	160	7,8	13,0	-	-	-
Dex _{T10} C ₆₂₅	40	7,0	53,1	-	-	-
Dex _{T500} C ₆₂₃	55	11,5	34,5	-	-	-
Dex _{T40} C ₆₁₂ S ₅₀	1 900	25	0,7	625	6,5	3,4
Dex _{T40} C ₆₈₃ S ₅₄	100	12,7	18,4	80	10,5	24,4

Tableau III. 5 : Paramètre t^* issu de l'équation III.19 de Filippov (avec n fixé à 0,5), tension à l'équilibre γ_e^{int} (interface eau/dodécane) et vitesse relative pour les dérivés du dextrane chargés ou neutres pour des concentrations de 1g/l dans l'eau pure ou dans NaCl 0,1M.

Les valeurs de n sont de l'ordre de 0,5, afin de comparer le paramètre t^* , nous l'avons donc fixé pour tous les polymères à 0,5. Les valeurs des temps caractéristiques t^* sont inférieures à celles obtenues à partir de la tensiométrie superficielle pour l'ensemble des polymères. Les polymères s'adsorbent beaucoup plus vite à l'interface eau/dodécane qu'à l'interface eau/air (par exemple, la valeur de vitesse absolue pour le DexC6₁₂ augmente de 2,3 à 17,7 mN/m.s). L'équilibre est alors beaucoup plus vite atteint. De plus l'abaissement de la tension interfaciale ($\gamma_0 - \gamma_e^{int}$) est du même ordre de grandeur voire supérieur pour certains polymères (entre 24,5 et 46,7 mN/m) que l'abaissement de la tension superficielle obtenu avec des solutions de mêmes concentrations.

Certaines tendances sont identiques à celles observées au cours des études de tensiométrie superficielle :

Polymères neutres :

- L'équilibre est atteint plus rapidement avec l'augmentation de l'hydrophobie du polymère.
- La valeur de γ_e^{int} est d'autant plus faible que le taux de substitution du dextrane est important. A même taux de greffage en chaînes alkyle, les DexC10 _{τ} ne sont pas de meilleurs tensioactifs que les DexC6 _{τ} .
- A priori, le temps caractéristique t^* ne varie pas de manière significative avec la nature des polymères neutres issus du dextrane T40 (Dex_{T40}Cn _{τ}). Par conséquent, le temps requis pour atteindre la moitié de l'abaissement total de la tension interfaciale est le même pour l'ensemble des polymères.

Polymères chargés :

- Les valeurs de t^* augmentent avec la fixation de groupements ioniques. Dans le cas du DexC6₁₂S₅₀, t^* est à peu près 10 fois plus grand que celui du DexC6₁₂. Pour le DexC6₈₃S₅₄, la valeur de t^* est quasi identique à celle du DexC6₈₃. De plus, l'ajout de groupements ioniques sur la chaîne polysaccharidique entraîne une diminution du caractère tensioactif (les valeurs de γ_e^{int} sont plus faibles pour les dérivés neutres que pour leurs homologues chargés).

Effet de la force ionique :

- En présence de sel, pour le dérivé neutre du dextrane, le DexC6₁₂, la valeur de γ_e^{int} diminue de 4,3 mN/m (diminution de γ_e^{int} plus faible que celle de γ_e observée en tensiométrie superficielle) et t^* est divisé par un facteur proche de 3 par rapport à celui obtenu dans l'eau pure. En effet, le sel a pour conséquence de renforcer les interactions hydrophobes et de favoriser l'adsorption aux interfaces eau/huile.
- Toujours en présence de sel, le DexC6₁₂S₅₀ tend à avoir un comportement en milieu salin presque similaire au DexC6₁₂ en milieu aqueux. La valeur de t^* varie peu mais l'abaissement de la tension interfaciale étant plus important en milieu salin que dans l'eau pure, la cinétique d'adsorption aux interfaces est toutefois plus rapide en présence de sel. En outre, le DexC6₈₃S₅₄ est peu perturbé par la présence de sel, seule une faible diminution de γ_e et de t^* est observée. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus en tensiométrie superficielle.

Remarque : il a été montré à l'aide de mesures de la tension dynamique avec différentes phases organiques (octane, décane et hexadécane) et avec un dérivé phénoxy du dextrane, que la nature de l'huile n'avait pas d'influence significative sur la cinétique d'adsorption du polymère à l'interface [40].

D'autres tendances sont différentes de celles observées en tensiométrie superficielle.

Influence de la masse molaire :

- Dans ce cas, l'effet est inverse de celui observé pour la tension superficielle. En effet, le polymère de plus grande masse molaire est le moins tensioactif et celui de plus petite masse le plus tensioactif. Ces résultats sont en contradiction avec ceux concernant la tension superficielle ; cependant, l'abaissement des tensions interfaciale et superficielle est du même ordre de grandeur (40mN/m environ) et les cinétiques sont très rapides dans le cas de tension interfaciale. Les résultats sont donc à prendre avec précaution car l'imprécision est plus importante dans le cas des mesures à l'interface eau/dodécane.

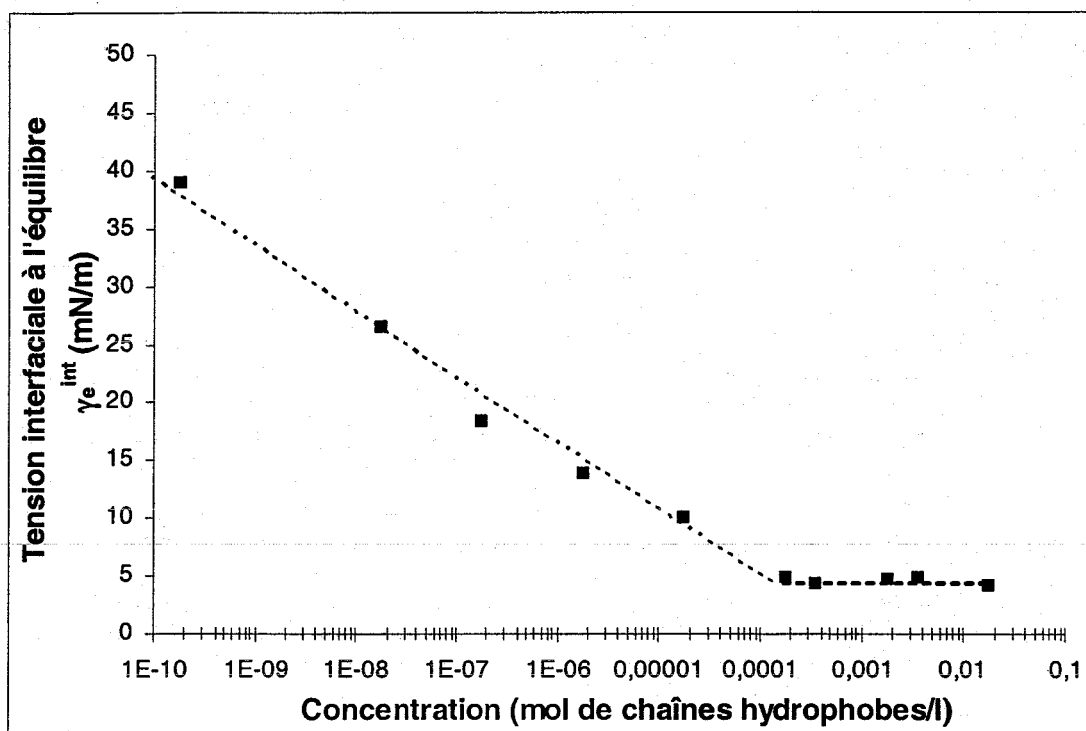


Figure III. 15 : Isotherme de Gibbs représentant la tension interfaciale à l'équilibre en fonction de la concentration en chaînes alkyle pour les DexC₆₃₈, à 25°C.

Interface	Concentration critique (CC)		Π_{cc} mN/m	Taux de recouvrement Γ_{max}	
	g/l	mol. de chaînes alkyle/l		mg/m ²	mol. de chaînes alkyle/m ²
Eau/Air	0,3	0,0005	44	1,1	$2,1 \cdot 10^{-6}$
Eau/Dodécane	0,1	0,0002	45	0,55	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Tableau III. 6 : Propriétés tensioactives du DexC₆₃₈ à 25°C, comparaison entre l'interface eau/air et l'interface eau/dodécane.

Pour terminer, nous avons tracé l'isotherme de Gibbs pour DexC6₃₈ qui est représentée dans la figure III.15. A titre de comparaison avec l'isotherme obtenue en tensiométrie superficielle, nous avons donné dans le tableau III.6 les valeurs de la concentration critique CC, l'efficacité Π_{CC} et le taux de polymère adsorbé Γ_{max} . Tout d'abord, l'abaissement de la tension interfaciale est identique à celui de la tension superficielle (de l'ordre de 45mN/m). Cependant, le taux de recouvrement de l'interface eau/huile est deux fois moins important que celui obtenu à l'interface eau/air. La même constatation a été montrée avec les dérivés alkyle et phenoxy du dextrane [41]. L'arrangement des chaînes de dextrane est vraisemblablement moins compact. D'après cette remarque, la stabilisation d'une interface eau/dodécane nécessite moins de polymère, d'où une cinétique d'adsorption à l'interface eau/huile plus rapide qu'à l'interface eau/air. C'est aussi pour cela que la valeur de la concentration critique est plus faible dans le cas de la tension interfaciale. Il a d'ailleurs été montré [44] que pour de petits tensioactifs le taux d'adsorption était plus faible à une interface eau/huile qu'à une interface eau/air. Ce résultat est expliqué par le fait que les parties hydrophobes sont dans la phase huile et doivent se partager l'interface avec les molécules d'huile. Dans le cas d'une interface eau/air, les parties hydrophobes sont plus libres.

6. Rhéologie aux interfaces

Les propriétés mécaniques aux interfaces sont de plus en plus analysées car elles sont d'un intérêt tout particulier pour comprendre la rhéologie et la stabilisation des émulsions. La plupart des travaux concerne la viscoélasticité des interfaces recouvertes de protéines [45-49], ceux sur les polymères sont plus récentes [50-52]. Ces études montrent que la couche de polymère adsorbé forme un film élastique à l'interface. On trouve quelques expériences de rhéologie interfaciale sur les polysaccharides notamment la méthylcellulose [53] et sur du chitosane modifié par des groupements alkyle [54].

Dans le cadre de cette étude, nous avons analysé l'influence de la nature des polymères sur les propriétés élastiques de la couche de polymère adsorbé à une interface air/liquide. Ce n'est qu'une étude partielle centrée sur trois polymères : les DexC6₁₂, DexC6₃₈, et DexC10₁₁. La concentration en polymère est égale à 1g/l pour toutes les solutions. La bulle est formée au sein de cette solution à un volume proche de 5 μ l. Afin d'atteindre une tension proche de γ_e , une attente de 20 à 30 min est nécessaire avant d'imposer

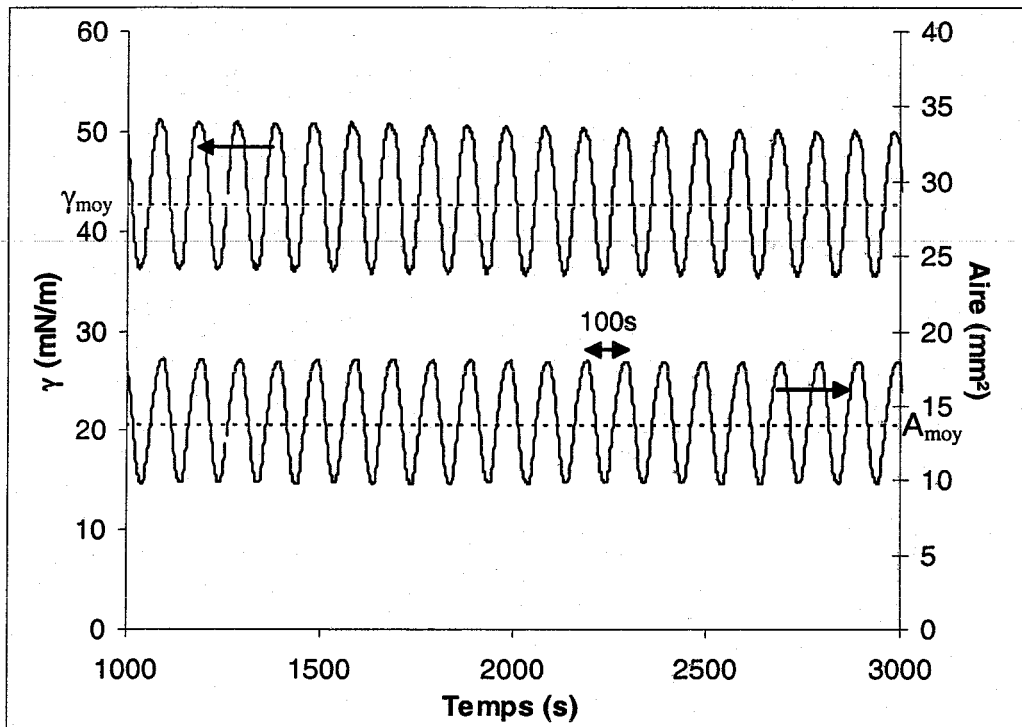


Figure III. 16 : Variation sinusoïdale de l'aire de la bulle en fonction du temps avec une période de 100s et réponse du système en terme de tensiométrie superficielle pour une solution à 1g/l en DexC10₁₁ à 25°C.

les variations d'aire. Cependant, il serait nécessaire d'attendre plus longtemps, mais pour des raisons pratiques (le logiciel ne permet pas de régulation du volume au cours de cette période), le temps d'attente est raccourci. Pour moduler la valeur de la tension superficielle, nous avons fait varier ce temps.

A titre d'exemple, nous avons représenté dans la figure III.16, les résultats obtenus pour le DexC10₁₁, avec une période de 100 s (fréquence de 0,01Hz) et une variation relative d'aire $\Delta A/A$ égal à 0,25. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau III.7. Nous avons aussi réalisé une mesure à l'aide d'un tensioactif moléculaire, le monooléate de polyoxyéthylène sorbitane, connu sous le nom commercial Tween 80. Le module correspondant à ce tensioactif est faible par rapport à ceux des polymères. La couche de tensioactif à l'interface n'est donc pas résistante aux déformations dilatationnelles. Cependant pour les dérivés du dextrane, le module viscoélastique est de l'ordre de 30mN/m, ce qui démontre une relative ténacité face aux déformations.

Les tendances générales qui se dégagent pour l'ensemble des polymères sont :

- Pour un polymère donné, plus la tension superficielle est faible (en laissant un temps de repos initial plus long), plus le module viscoélastique E est important. Comme l'abaissement de la tension est lié à l'adsorption de segments hydrophobes à l'interface (et donc de chaînes de polymère), ceci s'interprète comme un renforcement du module viscoélastique avec le taux d'adsorption.
- D'une manière générale, la composante élastique E' est supérieure à la composante visqueuse E'' et cela quel que soit le polymère et pour toutes les conditions opératoires. La couche de polymère a donc un caractère plutôt élastique face à une déformation de dilatation. En effet, une chaîne de polymère est fixée à l'interface par plusieurs motifs hydrophobes, il y a donc probablement peu de désorption de points d'ancrage lors de la compression. De plus, après une déformation le polymère est adsorbé de la même façon qu'à l'état initial. Il est en effet peu probable que des macromolécules qui s'adsorbent sur le modèle « train » se désorbent en totalité. Ces résultats semblent cohérents pour des polymères qui possèdent une certaine flexibilité au niveau des chaînes polysaccharidiques. A l'interface eau/air, la même tendance est valable pour des tensioactifs issus du polyacrylamide [51].
- Les mesures avec une période de 10s sont beaucoup plus difficiles à réaliser, d'où un $\Delta A/A$ plus faible dans ce cas. Cependant, on peut observer, que suite à l'augmentation

Polymère	A_{moy} (mm^2)	$\Delta A/A$	Temps d'attente (min)	γ_{moy} (mN/m)	Période (s)	E (mN/m)	E' (mN/m)	E'' (mN/m)
DexC6 ₁₂	12,5	0,24	7	58,2	100	18,5	16,9	7,5
	13	0,25	14	56,9	100	19,7	17,4	9,3
	13,4	0,24	32	54,6	100	23,4	21,7	8,7
	13,7	0,68	40	53,0	100	21,3	18,3	10,8
DexC6 ₃₈	13,8	0,24	15	37	100	17,6	16,3	6,5
	13,3	0,25	30	33,9	100	18,9	15,1	11,4
DexC10 ₁₁	14,0	0,23	10	48,4	100	28,7	25,4	11,0
	14,0	0,2	35	41,6	100	30,2	29,1	8
Tween 80	13,8	0,25	20	40,0	100	3,8	2,8	2,5

DexC6 ₁₂	16,8	0,14	40	52,8	10	32,3	30,3	11,0
DexC6 ₃₈	12,0	0,10	30	33,5	10	28,1	26,2	10,1
DexC10 ₁₁	19	0,16	10	53,0	10	38,9	37,4	10,6

Tableau III. 7 : Valeurs des modules (global, élastique et visqueux) pour trois dérivés du dextrane (DexC6₁₂, DexC6₃₈, DexC10₁₁) et le Tween80 à une concentration de 1g/l.

de la fréquence (de 0,01 Hz à 0,1 Hz), la valeur du module viscoélastique augmente (si on néglige toutefois la diminution de $\Delta A/A$).

Influence de la nature du polymère :

- A même concentration et après un temps d'attente de 30 min environ, le DexC6₃₈ est plus tensioactif que le DexC6₁₂. Cependant, les valeurs du module sont légèrement supérieures dans le cas du DexC6₁₂. On peut supposer que le taux d'adsorption en polymère est identique pour les deux polymères, alors que le nombre de points d'ancrage est supérieur pour le DexC6₃₈. Ce dernier a peut-être perdu de sa flexibilité à cause de son taux de substitution plus important, mais il reste toutefois résistant à la déformation. On peut également imaginer qu'une déformation donnée engendre plus de modifications de conformation pour un polymère plus modifié.
- Le DexC10₁₁ est celui qui a le plus grand module viscoélastique. Ce polymère, comme nous l'avons vu précédemment a une cinétique d'adsorption plus rapide et est légèrement plus tensioactif que le DexC6₁₂. On peut considérer que le taux d'adsorption est donc un facteur qui joue sur le module viscoélastique et l'augmente. De plus, la désorption d'un groupement alkyle seul lors d'une dilatation est possible. Cependant un groupement alkyle en C6 sera plus facilement désorbé qu'une chaîne en C10. Le DexC10₁₁ a donc une meilleure résistance aux déformations que les deux autres polymères. Le temps de vie d'un C10 adsorbé est plus long que celui d'un C6 adsorbé.

Ces études en rhéologie interfaciale devront être complétées par d'autres expériences, notamment avec d'autres dérivés du dextrane pour étudier plus en détail l'effet de la nature du polymère sur les propriétés viscoélastiques. Il serait aussi nécessaire de faire varier l'interface (eau/huile par exemple), la concentration ou encore la fréquence des oscillations. Il a été par ailleurs montré [49,51] qu'avec l'interface eau/huile, il y avait une chute des valeurs des modules. Cependant, ces résultats seront importants dans la suite de ces travaux en particulier pour expliquer en partie la stabilisation des émulsions lorsque ces polymères sont utilisés comme tensioactifs.

7. Conclusion

Les propriétés tensioactives des dérivés du dextrane ont été étudiées au cours d'expériences en tensiométrie dynamique. Les courbes de tension en fonction du temps peuvent être décrites par l'équation de Ward et Tordai pour des temps courts, l'équation de Hansen pour les temps longs. A partir de là, il a pu être mis en évidence qu'aux temps courts et pour de faibles concentrations, l'adsorption des macromolécules à l'interface est limitée par la diffusion. Aux temps plus longs, une barrière supplémentaire créée par les molécules déjà adsorbées limite en plus l'ancrage d'autres polymères à l'interface. Une équation semi-empirique développée par Filippov a aussi été utilisée pour décrire les courbes sur tout l'intervalle de temps. De cette équation est calculé un temps caractéristique t^* qui associé à la valeur de la pression de surface Π_{CC} donne un aperçu global de la cinétique d'abaissement de la tension.

L'influence de la nature du polymère a ainsi été déterminée. Dans le cas des DexC6_r, l'augmentation du taux de modification permet d'avoir un polymère plus tensioactif et avec une cinétique plus rapide. Pour les DexC10_r, la tendance est la même, mais il semble que la formation d'agrégats plus compacts mise en évidence dans le chapitre II, atténue leur caractère tensioactif. L'effet de la masse molaire n'est pas vraiment éclairci, car le comportement du dérivé hydrophobe du dextrane de plus grande masse molaire est différent selon la nature de l'interface. Rappelons néanmoins que ce polymère forme de gros agrégats compacts ce qui doit jouer sur le phénomène d'adsorption.

Ensuite, nous avons analysé l'influence de la présence de charges sur les dérivés hydrophobes du dextrane. On a ainsi mis en évidence que la cinétique d'adsorption était ralentie et la tension à l'équilibre était plus élevée mais ces polymères restent de bons tensioactifs pour des taux de modification en groupements propylsulfonates de sodium de l'ordre de 50%. Une augmentation de la force ionique permet d'accentuer les interactions hydrophobes et le cas échéant, d'écranter les charges, ce qui a pour conséquence d'accélérer la cinétique d'abaissement de la tension. Enfin, on retrouve les mêmes tendances lorsque la nature de l'interface (eau/air ou eau/dodécane) change. Le taux d'adsorption déduit de l'isotherme de Gibbs est toutefois moins important à une interface eau/dodécane que eau/air.

L'ensemble de ces résultats a permis d'obtenir les valeurs des tensions superficielles et interfaciales à l'équilibre pour les différents polymères et de clarifier les aspects cinétiques. Ces données seront utiles pour l'analyse des propriétés émulsifiantes qui fera l'objet du prochain chapitre.

8. Bibliographie

- [1] Landoll, L. M., "Nonionic polymer surfactants" Journal of Polymer Science, 20, 443-455, 1982.
- [2] Rouzes, C., Durand, A., Leonard, M., Dellacherie, E., "Surface activity and emulsification properties of hydrophobically modified dextrans" Journal of Colloid and Interface Science, 253, 217-223, 2002.
- [3] Rulison, C. J., Lochhead, R. Y., "Kinetic study of the adsorption of nonionic and anionic surfactants and hydrophobically modified water-soluble polymers to oil-water interfaces." ACS Symposium Series, 615, 280-313, 1995.
- [4] Dukhin, S. S., Kretzschmar, G., Miller, R., "Dynamics of adsorption at liquid interfaces" Studies in Interface Science, vol.I, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [5] de Gennes, P. G., "Polymers at an interface; a simplified view" Advances in Colloid and Interface Science, 27, 189-209, 1987.
- [6] Nahringbauer, I., "Dynamic Surface Tension of Aqueous Polymer Solutions, I: Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (BERMOCOLL cst-103)" Journal of Colloid and Interface Science, 176, 318-328, 1995.
- [7] Hua, X. Y., Rosen, M. J., "Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 1. Basic parameters" Journal of Colloid and Interface Science, 124, 652-659, 1988.
- [8] Hua, X. Y., Rosen, M. J., "Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 2. Some effects of molecular structure and environment" Journal of colloid and interface science, 141, 180-190, 1991.
- [9] Ward, A. F. H., Tordai, L., "Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects" Journal of Chemical Physics, 14, 453-461, 1946.
- [10] Makiewski, A. V., Fainerman, V. B., Miller, R., Bree, M., Liggieri, L., Ravera, F., "Determination of equilibrium surface tension values by extrapolation via long time approximations" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 122, 269-273, 1997.
- [11] Djuve, J., Pugh, R. J., Sjoblom, J., "Foaming and dynamic surface tension of aqueous polymer/surfactants solutions 1: ethyl(hydroxyethyl) cellulose and sodium dodecyl sulphate" Colloids and Surfaces A, 186, 189-202, 2001.
- [12] Deme, B., Rosilio, V., Baszkin, A., "Polysaccharides at interfaces 1. Adsorption of cholesteryl-pullulan derivatives at the solution-air interface. Kinetic study by surface tension measurements" Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 4, 357-365, 1995.
- [13] Hansen, F. K., "The theory of diffusion controlled absorption kinetics with accompanying evaporation" Journal of Chemical Physics, 64, 637-641, 1960.

- [14] Ward, A. F. H., Tordai, L., "Time-dependence of boundary tensions of solutions IV. Kinetics of adsorption at liquid-liquid interface" Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, **71**, 572-584, **1952**.
- [15] Millet, F., Nedyalkov, M., Renard, B., Perrin, P., Lafuma, F., Benattar, J.-J., "Adsorption of hydrophobically modified poly(acrylic acid) sodium salt at the air/water interface by combined surface tension and X-ray reflectivity measurements" Langmuir, **15**, 2112-2119, **1999**.
- [16] Borwankar, R. P., Wasan, D. T., "The kinetics of adsorption of surface active agents at gas-liquid surfaces" Chemical Engineering Science, **38**, 1637-1649, **1983**.
- [17] Diamant, H., Andelman, D., "Kinetics of surfactant adsorption at fluid-fluid interfaces" Journal of Chemical Physics, **100**, 13732-13742, **1996**.
- [18] Fainerman, V. B., Miller, R., Aksenenko, E. V., Makievski, A. V., Krägel, J., Loglio, G., Liggieri, L., "Effect of surfactant interfacial orientation/aggregation on adsorption dynamics" Advances in Colloid and Interface Science, **86**, 83-101, **2000**.
- [19] Aksenenko, E. V., Makievski, A. V., Miller, R., Fainerman, V. B., "Dynamic surface tension of aqueous alkyl dimethyl phosphine oxide solutions: Effect of the alkyl chain length" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **143**, 311-321, **1998**.
- [20] Filippov, L. K., "Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 1. Diffusion-convective controlled adsorption" Journal of Colloid and Interface Science, **163**, 49-60, **1994**.
- [21] Filippov, L. K., "Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 2. Diffusion-kinetic-convective controlled adsorption" Journal of Colloid and Interface Science, **164**, 471-482, **1994**.
- [22] Lucassen, J., Van Den Tempel, M., "Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface" Chemical Engineering Science, **27**, 1283-1291, **1972**.
- [23] Noskov, B. A., Akentiev, A. V., Bilibin, A. Y., Zorin, I. M., Miller, R., "Dilational surface viscoelasticity of polymer solutions" Advances in Colloid and Interface Science, **104**, 245-271, **2003**.
- [24] Noskov, B. A., "Dynamic surface elasticity of polymer solutions" Colloid and Polymer Science, **273**, 263-270, **1995**.
- [25] Lin, S.-Y., Wang, W.-J., Lin, L.-W., Chen, L.-J., "Systematic effects of bubbles volume on the surface tension measured by pendant bubble profiles" Colloids and Surfaces A, **114**, 31-39, **1996**.
- [26] Gao, T., Rosen, M. J., "Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 7. Physical significance of dynamic parameters and the induction period" Journal of Colloid and Interface Science, **172**, 242-248, **1995**.
- [27] Babak, V. G., Desbrieres, J., "Dynamic surface tension of hydrophobically modified chitosans" Mendelevov Communications, **66-69**, **2004**.

- [28] Makievski, A. V., Fainerman, V. B., Bree, M., Wüstneck, R., Krägel, J., Miller, R., "Adsorption of Proteins at the Liquid/Air Interface" Journal of Physical Chemistry B, **102**, 417-425, **1998**.
- [29] Makievski, A. V., Loglio, G., Krägel, J., Miller, R., Fainerman, V. B., Neumann, A. W., "Adsorption of protein layers at the water/air interface as studied by axisymmetric drop and bubble shape analysis" Journal of Physical Chemistry B, **103**, 9557-9561, **1999**.
- [30] Damodaran, S., Song, K. B., "Kinetics of adsorption of proteins at interfaces: role of protein conformation in diffusional adsorption" Biochimica et Biophysica Acta, **954**, 253-264, **1988**.
- [31] Somasundaran, P., Huang, L., "Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces" Advances in Colloid and Interface Science, **88**, 179-208, **2000**.
- [32] Wuestneck, R., Kraegel, J., Miller, R., Fainerman, V. B., Wilde, P. J., Sarker, D. K., Clark, D. C., "Dynamic surface tension and adsorption properties of b-casein and b-lactoglobulin." Food Hydrocolloids, **10**, 395-405, **1996**.
- [33] Miller, R., Fainerman, V. B., Makievski, A. V., Krägel, J., Grigoriev, D. O., Kazakov, V. N., Sinyachenko, O. V., "Dynamics of protein and mixed protein/surfactant adsorption layers at water/fluid interface" Advances in Colloid and Interface Science, **86**, 39-82, **2000**.
- [34] Miller, R., Aksenenko, E. V., Fainerman, V. B., Pison, U., "Kinetics of adsorption of globular proteins at liquid/fluid interfaces" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **183-185**, 381-390, **2001**.
- [35] Eastoe, J., Dalton, J. S., Rogueda, G. A., Griffiths, P. C., "Evidence for activation-diffusion controlled dynamic surface tension with nonionic surfactant" Langmuir, **14**, 979-981, **1998**.
- [36] Filippov, L. K., "On the theory of dynamic surface tension of ionic surfactant solutions. I. Diffusion-convective adsorption" Journal of Colloid and Interface Science, **182**, 330-357, **1996**.
- [37] Song, K. B., Damodaran, S., "Influence of electrostatic forces on the adsorption of succinylated β -lactoglobulin at the air-water interface" Langmuir, **7**, 2737-2742, **1991**.
- [38] Birdi, K. S., Nikolov, A., "Effect of ionization on the monolayers of bovine serum albumine, hemoglobin, and insulin at the air-water interface" The Journal of Physical Chemistry, **83**, 355-367, **1979**.
- [39] MacLeod, C. A., Radke, C. J., "Charge effects in the transient adsorption of ionic surfactants at fluid interfaces" Langmuir, **10**, 3555-3566, **1994**.
- [40] Rotureau, E., Leonard, M., Dellacherie, E., Durand, A., "Amphiphilic derivatives of dextran: Adsorption at air/water and oil/water interfaces" Journal of Colloid and Interface Science, **279**, 68-77, **2004**.
- [41] Rouzes, C., "Nanosphères à coeur de poly(acide lactique) et couronne de dextrane: élaboration, propriétés et applications biomédicales" Thèse de doctorat, INPL, **2001**.

- [42] Akiyoshi, K., Deguchi, S., Moriguchi, N., Yamaguchi, S., Sunamoto, J., "Self-aggregates of hydrophobized polysaccharides in water. Formation and characteristics of nanoparticles" Macromolecules, **26**, 3062-3068, **1993**.
- [43] Babak, V. G., Skotnikova, E. A., Lukina, I. G., Pelletier, S., Hubert, P., Dellacherie, E., "Hydrophobically Associating Alginate Derivatives: Surface Tension Properties of Their Mixed Aqueous Solutions with Oppositely Charged Surfactants" Journal of Colloid and Interface Science, **225**, 505-510, **2000**.
- [44] Medrzycka, K., Zwierzykowski, W., "Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides at the various interfaces" Journal of Colloid and Interface Science, **230**, 67-72, **2000**.
- [45] van Aken, G. A., Merks, M. T. E., "Adsorption of soluble proteins to dilating surfaces" Colloids and Surfaces, **114**, 221-226, **1996**.
- [46] Freer, E. M., Yim, K. S., Fuller, G. G., Radke, C. J., "Interfacial rheology of globular and flexible proteins at the hexadecane/water interface: comparison of shear and dilatation deformation" Journal of Physical Chemistry B, **108**, 3835-3844, **2004**.
- [47] Murray, B. S., "Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins" Current opinion in colloid and interface science, **7**, 426-431, **2002**.
- [48] Ducel, V., Richard, J., Popineau, Y., Boury, F., "Adsorption Kinetics and Rheological Interfacial Properties of Plant Proteins at the Oil-Water Interface." Biomacromolecules, **5**, 2088-2093, **2004**.
- [49] Benjamins, J., Cagna, A., Lucassen-Reynders, E. H., "Viscoelasticity properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins" Colloids and Surfaces A, **114**, 245-254, **1996**.
- [50] Noskov, B. A., Akentiev, A. V., Miller, R., "Dynamic surface properties of poly(vinylpyrrolidone) solutions" Journal of Colloid and Interface Science, **255**, 417-424, **2002**.
- [51] Cao, X., Li, Y., Jiang, S., Sun, H., Cagna, A., Dou, L., "A study of dilational rheological properties of polymers at interfaces" Journal of Colloid and Interface Science, **270**, 295-298, **2004**.
- [52] Fromyr, T., Hansen, F. K., Kotzev, A., Laschewsky, A., "Adsorption and surface elastic properties of corresponding fluorinated and nonfluorinated cationic polymer films measured by drop shape analysis" Langmuir, **17**, 5256-5264, **2001**.
- [53] Guillot, S., Guibert, D., Axelos, M. A. V., "Dynamic surface tension and surface dilational properties of an amphiphilic polysaccharide" Special Publication - Royal Society of Chemistry, **276**, 166-172, **2002**.
- [54] Babak, V. G., Desbrieres, J., Tikhonov, V. E., "Dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of a hydrophobically modified chitosan" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **255**, 119-130, **2005**.

CHAPITRE IV

Stabilisation des émulsions par les dérivés du dextrane

1. Introduction

Une émulsion est définie comme étant un système hétérogène et plus particulièrement une dispersion d'un liquide sous forme de gouttelettes (de taille de l'ordre du micron ou du nanomètre) dans un autre liquide immiscible. Les émulsions sont largement utilisées dans l'industrie notamment dans les domaines de la cosmétique, de l'alimentaire, de la médecine et de l'agriculture.

Les émulsions, étant des systèmes thermodynamiquement instables, tendent à revenir vers leur état initial (deux phases avec le minimum de contact) par divers processus dits de vieillissement. Les principaux facteurs qui jouent sur ces phénomènes et qui peuvent les ralentir sont la tension interfaciale, les répulsions électrostatiques, et les répulsions stériques entre les gouttelettes. L'adsorption de tensioactifs à l'interface liquide/liquide permet d'abaisser la tension interfaciale et facilite ainsi la formation et la stabilisation de l'émulsion. De plus, utiliser un tensioactif ionique apporte une contribution supplémentaire à la stabilité de l'émulsion grâce aux répulsions électrostatiques qu'il crée entre les gouttelettes. Enfin, les polymères sont de plus en plus utilisés comme émulsifiants; ils ont commencé à être étudiés depuis plus d'une trentaine d'années [1,2]. Avec les polymères, l'abaissement de la tension interfaciale est souvent plus faible qu'avec des tensioactifs moléculaires; cependant, ils ont l'avantage de s'adsorber en formant une couche protectrice autour de la gouttelette, ce qui limite la coalescence par répulsion stérique. Il existe de plus en plus d'études approfondies sur les polymères amphiphiles (voir chapitre I), et mais on en compte beaucoup moins concernant les polysaccharides [3-6]. Ces derniers sont pourtant largement employés comme stabilisant, particulièrement dans l'industrie alimentaire car ils sont connus pour être biocompatibles et souvent biodégradables. L'enjeu est actuellement centré sur l'utilisation de ces polymères naturels pour le recouvrement de nanoparticules ou de nanogouttelettes notamment pour des applications biomédicales telles que la vectorisation de principes actifs.

Ce chapitre sur la stabilisation des émulsions portera sur les dérivés du dextrane qui ont été préalablement synthétisés et caractérisés en terme de propriétés tensioactives. L'influence de la structure de ces dérivés sur leur comportement en solution aqueuse et sur leur pouvoir tensioactif a été précédemment décrite. Nous avons ainsi mis à profit leur capacité d'adsorption aux interfaces liquide/liquide pour les utiliser en tant que polymères tensioactifs.

Les émulsions qui ont été préparées par sonification, sont principalement des émulsions huile dans eau avec la phase aqueuse contenant les polymères amphiphiles. Dans un premier temps, nous avons cherché à mettre au point les conditions optimales d'émulsification permettant d'obtenir les gouttelettes de tailles les plus fines (de l'ordre de 200 nm). C'est en effet la taille généralement visée lors de la préparation de nanoparticules injectables. Par la suite, nous avons étudié l'effet sur la taille des gouttelettes à la préparation, de la quantité en polymère introduite dans la phase aqueuse, de la fraction volumique en huile et enfin de la nature du tensioactif. Ainsi, il sera possible de préciser l'influence des facteurs clefs qui permettent le contrôle de la taille initiale des émulsions.

L'adsorption des polymères à l'interface a pu être caractérisée quantitativement par la détermination du taux de recouvrement ainsi que par la mesure de l'épaisseur de couche. Le couplage de ces deux informations permet d'avoir une idée sur la façon dont les polymères s'adsorbent à l'interface eau/huile.

La stabilité des émulsions a ensuite été traitée en termes de crémage et de suivi de la taille des gouttes au cours du temps. Le vieillissement de ces émulsions est connu pour être lié majoritairement au phénomène de mûrissement d'Ostwald [7]. L'origine de ce phénomène est la différence de pression entre les gouttelettes de taille hétérogène ce qui provoque la diffusion des molécules de la phase dispersée depuis les plus petites gouttelettes vers les plus grosses à travers la phase continue. Il en résulte une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes. Nous tenterons ensuite de relier la vitesse du mûrissement d'Ostwald aux résultats obtenus en tensiométrie et en rhéologie interfaciale.

Enfin, quelques essais ont été entrepris pour préparer des émulsions inverses E/H toujours à l'aide d'un dérivé du dextrane mais fortement hydrophobisé.

2. Méthodes et caractérisation

2.1. Préparation des émulsions par sonification

La préparation d'une émulsion nécessite un apport d'énergie $\gamma\Delta A$ lié à l'expansion de l'interface (ΔA est l'accroissement de l'aire interfaciale et γ est la tension interfaciale). Ce terme n'est pas compensé par la faible entropie de dispersion ΔS (qui est positive). L'énergie libre totale ΔG de la formation de l'émulsion est donc positive :

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S \quad \text{IV. 1}$$

Ainsi, la formation de l'émulsion nécessite un apport d'énergie qui sera d'autant plus important que l'émulsion devra être fine, ce qui revient à créer une plus grande interface.

Les émulsions qui ont été étudiées ont une taille moyenne des gouttelettes qui se situe entre 400 nm et 200 nm. Différentes techniques peuvent être utilisées pour préparer de telles émulsions à partir de deux liquides immiscibles. Les plus courantes sont l'agitation mécanique : « simple pipe flow » (faible énergie d'agitation), mélangeurs statiques (faible à moyenne énergie), mélangeurs haute vitesse tel que les ultraturrax (énergie moyenne), « colloids mills » et homogénéiseurs à haute pression (haute énergie). La sonification est une autre méthode d'émulsification (moyenne et haute énergie) qui consiste à disperser un liquide en fine suspension dans un autre liquide sous l'influence d'un champ acoustique.

L'émulsification par ultrasons a été évoquée pour la première fois il y a environ 80 ans par Wood et Loomis [8] ainsi que Richards [9]. Depuis, différents dispositifs à ultrasons ont été mis au point pour préparer des émulsions [10]. Récemment, une étude comparative a été menée sur la stabilité des émulsions et la distribution de taille des émulsions préparées par sonification et par agitation mécanique [11]. Par sonification, la taille des gouttelettes des émulsions obtenues est beaucoup plus petite, avec une distribution plus étroite que celle obtenue par agitation. Ces émulsions préparées par sonification, sont beaucoup plus stables. Il a été aussi montré que l'élévation de la viscosité de la phase continue pouvait augmenter la taille des gouttelettes à la préparation [12]. Cependant, les études sur l'influence de la nature du tensioactif sur les propriétés des émulsions sont peu nombreuses.

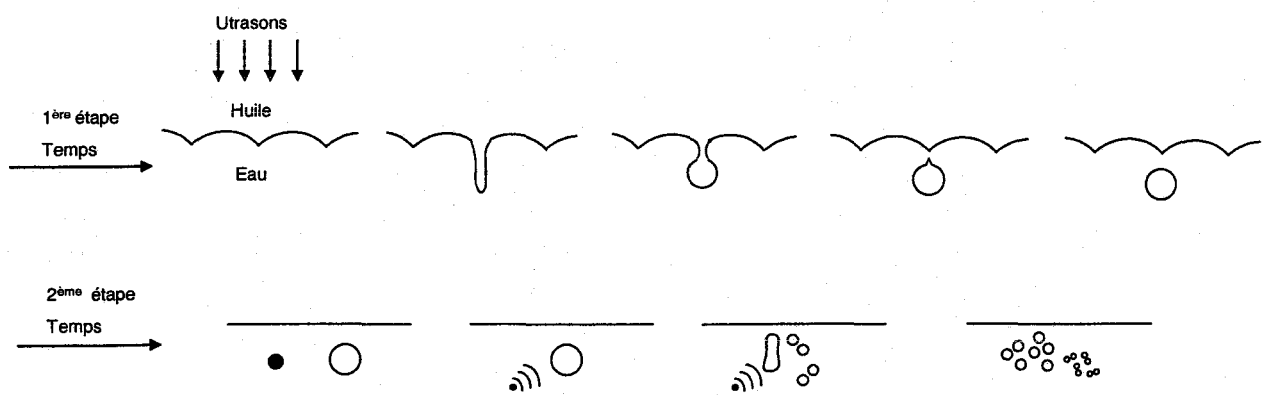


Figure IV. 1 : Schéma du principe de sonification

Le modèle théorique qui décrit l'émulsification par sonification est basé sur la déformation et la rupture des gouttelettes d'huile exposées aux ondes de chocs dues à la cavitation. La cavitation est un phénomène physique qui se manifeste dans un liquide notamment lorsque celui-ci est soumis à des ultrasons, et qui se caractérise par la formation de microbulles qui implosent ensuite violemment, entraînant une hausse de la pression et de la température du liquide. Li et Fogler [13,14] ont développé un modèle de la sonification qui se décrit en deux étapes comme le montre la figure IV.1. Dans un premier temps, l'application d'un champ acoustique produit une ondulation de l'interface liquide/liquide qui devient alors instable. Il résulte de cette instabilité la formation de grosses gouttelettes d'huile dans la phase aqueuse. La deuxième étape implique la rupture des grosses gouttelettes en plus petites par les ondes de chocs produites par les microbulles formées par le phénomène de cavitation.

D'après les auteurs, la sonification a l'avantage de former de fines suspensions en l'absence de tensioactifs dans la phase aqueuse. Cependant, l'ajout de tensioactifs permet d'améliorer la stabilité des gouttes formées bien après la sonification. L'adsorption des tensioactifs sur l'interface qui vient de se créer, permet d'éviter la coalescence par répulsion électrostatique ou barrière stérique et de diminuer le mûrissement d'Ostwald. Il est probable que simultanément il y ait coalescence des gouttelettes non recouvertes et disparition des plus petites gouttelettes par mûrissement d'Ostwald. La fréquence de collision entre les gouttes, qui entraîne la coalescence, est amoindrie par la viscosité du milieu et leur répulsion mutuelle, liée aux interactions électrostatiques qui se mettent en place.

Le mode opératoire que nous avons adopté pour la sonification est le suivant :

La phase aqueuse est une solution de polymère préalablement préparée et agitée à 4°C pendant 24 heures. Cette phase aqueuse est mélangée dans un tube Falcon avec de l'huile. Le volume total représente 10ml.

La sonde à ultrasons utilisée est le modèle Vibracell 600W (Sonics & Materials Inc, Danbury, CT). La phase aqueuse et la phase huile sont introduites dans un tube Falcon et le mélange est préalablement agité par vortex durant 30s. Le tube est placé dans un bain de glace afin de limiter l'échauffement produit par les ultrasons. La sonde à ultrasons est plongée dans le tube à une hauteur fixe par rapport au fond du tube. L'émulsification peut alors s'effectuer après avoir réglé la puissance, le pourcentage de cycle actifs et le temps de sonification.

Après 20 min, le diamètre moyen des gouttelettes est mesuré par PCS/HPPS (voir paragraphe suivant).

2.2. Méthodes de caractérisation

2.2.1. Mesure de la taille des gouttes

Les mesures de taille sont réalisées à l'aide d'un appareil de diffusion de lumière dynamique (MALVERN High Performance Particule Sizer, modèle HPP5002). La particularité de cet appareil est qu'il mesure la lumière diffusée, non pas à 90° comme la plupart des appareils mais à un angle proche de 180° (précisément à 173°). La mesure en rétrodiffusion permet de travailler sur des échantillons relativement concentrés avec une certaine opacité. Dans notre cas, les émulsions ont tout de même été diluées avant chaque mesure. On a vérifié que la dilution des émulsions ne modifiait pas de façon significative la valeur moyenne des tailles.

2.2.2. Détermination du taux de recouvrement : dosage par l'anthrone

2.2.2.1. Dosage des dérivés du dextrane

Le taux de recouvrement peut être obtenu de manière indirecte par différence entre la quantité de polymère dans le surnageant une fois l'émulsion préparée et la quantité initiale qui a été mise en solution avant l'émulsion. Le dosage à l'anthrone permet de déterminer la concentration en dextrane dans une solution [15]. Cette technique est basée sur la réaction de l'anthrone avec les motifs glucose du dextrane qui conduit, en milieu basique et chaud, à la formation d'un complexe vert quantifiable par spectroscopie dans le visible. La présence de chaînes alkyle greffées sur le squelette polysaccharidique n'a pas d'influence sur le dosage.

Mode opératoire du dosage à l'anthrone :

Une solution d'anthrone est préalablement préparée: 1 g d'anthrone et 150 ml d'eau osmosée sont introduits dans une grande fiole de 1 litre, que l'on place alors dans un bain d'eau froide. 350 ml d'acide sulfurique concentré (95-98 %) sont ensuite additionnés petit à petit sous agitation manuelle, et l'anthrone se dissout au fur et à mesure pour conduire à un mélange visqueux de couleur jaune. Après homogénéisation et retour à température ambiante, le mélange est stocké à 4 °C jusqu'à utilisation.

200 µl de solution de polymère sont additionnés à 5 ml de solution d'anthrone dans des tubes en verre, qui après fermeture sont vigoureusement agités à l'aide d'un vortex. Les tubes sont ensuite placés pendant 40 min dans un bain-marie maintenu à 80°C. Après retour à température ambiante (pendant au moins une heure) et homogénéisation au vortex, la densité optique des solutions est mesurée par spectrophotométrie visible à 625 nm.

Chaque dosage nécessite un étalonnage effectué en simultané avec des solutions de dextrane de concentrations connues dans le milieu aqueux concerné, contre un blanc

préparé avec 200 μl d'eau osmosée. La concentration en dextrane ne doit pas excéder 0,8 g/l (soit une DO < 1 pour le complexe vert obtenu au final).

Préparation de la solution à doser :

Une fois l'émulsion préparée, la taille moyenne des gouttelettes est mesurée par PCS. Puis l'émulsion est centrifugée à 12 000 tr/min pendant 30 min. La centrifugation n'est possible que si l'on a des tailles de gouttelettes supérieures à 200nm. Une partie de la phase « eau » est délicatement récupérée à l'aide d'une pipette Pasteur en prenant soin de ne pas prendre la phase « émulsion » qui se trouve au-dessus. Cette phase récupérée est ensuite diluée afin d'obtenir une concentration comprise entre 0,2 et 0,8 g/l.

2.2.2.2. Aire des particules

A partir du diamètre moyen des gouttelettes et de la quantité d'huile introduite dans l'émulsion, il est possible d'estimer la surface totale des gouttelettes. En négligeant l'augmentation du rayon des gouttes liée à la présence du dextrane, on peut évaluer le nombre de gouttelettes présentes dans l'émulsion, N_{Gout} et leur aire est déterminée à partir de la relation suivante :

$$V = \frac{m_{\text{Huile}}}{\rho_{\text{Huile}}} = \frac{4}{3} \pi \cdot R_{\text{Gout}}^3 \cdot N_{\text{Gout}} \quad \text{IV. 2}$$

$$S = 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{Gout}}^2 \cdot N_{\text{Gout}} \quad \text{IV. 3}$$

où V est le volume occupé par les gouttelettes (m^3)

m_{Huile} est la masse d'huile utilisée (g)

ρ_{Huile} est la fraction volumique de l'huile (g/m^3)

R_{Gout} est le rayon des particules présentes dans l'émulsion, déterminé par PCS (m)

N_{Gout} est le nombre de gouttelettes présentes dans l'émulsion

S est l'aire des gouttelettes (m^2)

2.2.2.3. Calcul du taux de recouvrement

Le taux de recouvrement Γ (en g/m^2) est calculé à partir de la différence entre la quantité initiale en polymère dans la solution et celle dosée dans le surnageant (concentration à l'équilibre) après l'émulsification, à partir de la relation :

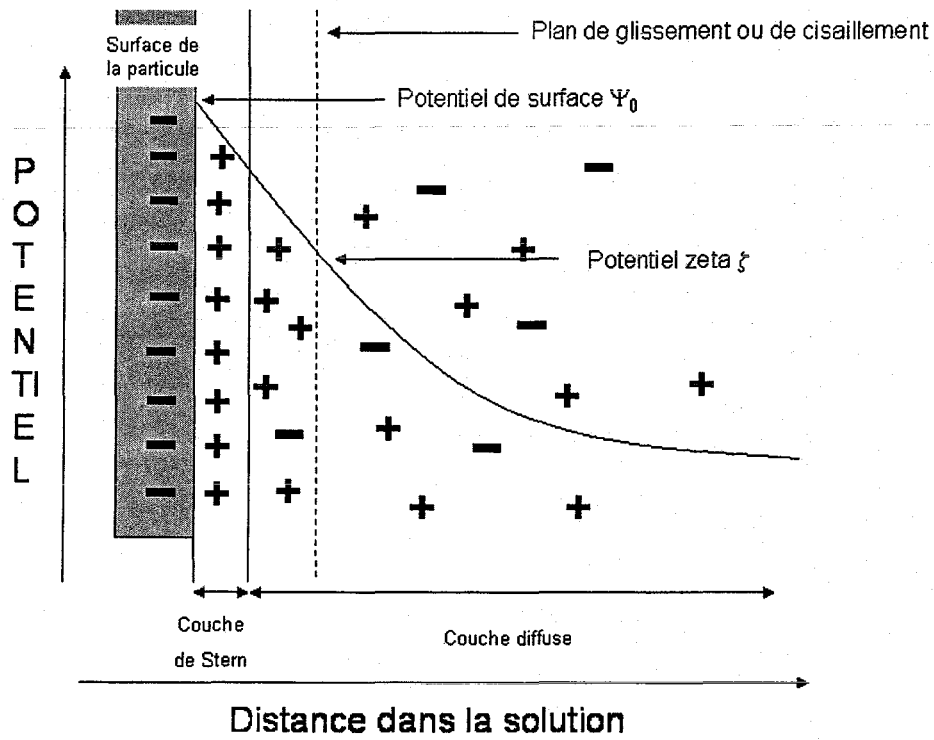


Figure IV. 2 : Modélisation de la double-couche électrostatique autour d'une particule chargée

$$\Gamma = \frac{C_i \cdot V_T - C_{ex} \cdot V_T}{S} \quad \text{IV. 4}$$

où V_T est le volume total de la phase aqueuse (m^3)

C_i la concentration initiale en polymère (g/m^3)

C_{ex} la concentration en polymère en excès dans la phase aqueuse après l'émulsification (g/m^3)

S l'aire des gouttelettes (m^2)

2.2.3. Détermination de l'épaisseur de couche par mesure du potentiel zéta

La présence de groupes chargés à la surface d'une particule affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et le liquide. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ions près de la surface, qui peut être modélisée sous la forme d'une double couche électrostatique comme le montre la figure IV.2. La première couche appelée couche de Stern, correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des contre-ions solidement liés. La seconde couche appelée couche de Gouy-Chapman, est plus diffuse et son épaisseur dépend de la force ionique du milieu. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface de la particule, le potentiel de la couche diffuse décroît.

Quand un champ électrique est appliqué à travers un électrolyte, les particules en suspension qui possèdent une charge électrique sont attirées vers l'électrode de charge opposée et la force de frottement subie par les particules s'oppose à ce mouvement. Quand l'équilibre entre ces deux forces est atteint, les particules se déplacent à vitesse constante. Leur vitesse dépend du champ électrique, du milieu et de la charge de la particule. Sous l'effet des forces de frottement, la couche d'ions diffuse est arrachée jusqu'à un certain plan appelé plan de cisaillement. Le potentiel mesuré au niveau de ce plan de cisaillement est appelé potentiel zéta (ζ).

La valeur du potentiel ζ donnée par le zétamètre est calculée à partir de la mobilité électrophorétique μ_E des particules, selon la loi de Henry:

$$\mu_E = \left(\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \zeta}{3\eta} \right) f(k_H \cdot r) \quad \text{IV. 5}$$

où $\epsilon = \epsilon_R \cdot \epsilon_0$ (avec ϵ_R = la constante diélectrique du milieu et ϵ_0 = la permittivité du vide), η est la viscosité du milieu, k_H est le paramètre de Debye-Hückel, r est le rayon des particules et f est la fonction de Henry.

La valeur de la fonction $f(k_H \cdot r)$ est fixée à 1,5 par l'appareil. Cette approximation dite de Smoluchowski n'est cependant valable que pour des valeurs de $(k_H \cdot r)$ très supérieures à 1, et suppose que le champ électrique est uniforme et parallèle à la surface.

• Conditions opératoires utilisées :

L'appareil utilisé est un Zetasizer 4 (Malvern Instruments) muni d'un laser Hélium-Néon à 633 nm. Les mesures sont effectuées à 25 °C, dans des solutions de NaCl à diverses concentrations de 10^{-6} à 10^{-2} mol/l.

En pratique, l'intersection de deux faisceaux laser cohérents donne naissance à une série de franges d'interférence. Sous l'influence d'un champ électrique et selon leur charge, les particules circulant perpendiculairement à ces raies diffractent la lumière avec une fréquence dépendant de leur vitesse et de l'espacement des raies. La vitesse des particules est évaluée par mesure de la fluctuation temporelle de l'intensité diffusée par la particule en mouvement dans le réseau d'interférences. Le potentiel ζ est la moyenne issue de 3 mesures consécutives.

Détermination de l'épaisseur de couche de dextrane par mesure du potentiel zéta

• *Position du plan de cisaillement :*

Pour une particule donnée dans un champ électrique donné, quelle que soit la composition ionique du milieu, la distance de la surface au plan de cisaillement ne varie pas.

En pratique, le potentiel ζ que nous avons retenu n'est pas celui mesuré par l'appareil, mais a été recalculé à partir de la mobilité électrophorétique μ_E (exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) des particules, selon l'équation modifiée de Booth [16]:

$$\zeta(\text{mV}) = 25,7 \left[\frac{E}{f_1} - \frac{C_3 \left(\frac{E}{f_1} \right)^3 + C_4 \left(\frac{E}{f_1} \right)^4}{f_1 + 3C_3 \left(\frac{E}{f_1} \right)^2 + 4C_4 \left(\frac{E}{f_1} \right)^3} \right] \quad \text{IV. 6}$$

où $E = 7520 \mu_E$ et f_1 est le facteur de correction de Henry, qui tient compte de la déformation du champ électrique autour des particules, alors que les effets de relaxation sont pris en compte par les coefficients C_3 et C_4 .

Une méthode permettant la détermination de f_1 , C_3 , C_4 et donc le calcul du potentiel ζ à partir de la taille et de la mobilité électrophorétique μ_E des particules, et en fonction de la concentration saline du milieu, a été décrite par Deshiikan et Papadopoulos [16].

Cette équation permet le calcul du potentiel ζ , quelles que soient les valeurs du paramètre k_H de Debye-Hückel et du rayon r des particules. En effet, les approximations de Smoluchowsky et de Hückel ne sont respectivement applicables que pour des facteurs $(k_H \cdot r) > 100$ et $(k_H \cdot r) < 0,1$.

De plus, l'épaisseur de la couche diffuse est égale à l'inverse du paramètre de Debye-Hückel k_H et dépend de la force ionique du milieu:

$$k_H (\text{nm}^{-1}) = 10^9 \left[\frac{1000 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot \sum_i (C_i Z_i^2)}{\epsilon \cdot k_B \cdot T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV. 7}$$

où e est la charge élémentaire de l'électron et N_A le nombre d'Avogadro,

C_i est la concentration de l'ion considéré dans le milieu et Z_i sa valence,

k_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue du milieu.

Selon la théorie de Debye-Hückel, la décroissance du potentiel en fonction de la distance à la surface suit une loi exponentielle du type:

$$\psi = \psi_0 \exp(-k_H \cdot x) \text{ d'où } \ln \psi = \ln \psi_0 - k_H \cdot x \quad \text{IV. 8}$$

où ψ_0 est le potentiel de surface de la particule, et ψ le potentiel à une distance x de la surface. Le potentiel ζ est le potentiel au plan de cisaillement. Par conséquent, si on considère que la distance de la surface au plan de cisaillement est constante et égale à x , on obtient:

$$\ln \zeta = \ln \psi_0 - k_H \cdot x \text{ d'où } \zeta = \psi_0 \exp(-k_H \cdot x) \quad \text{IV. 9}$$

Cette équation qui prend en compte un certain nombre d'approximations n'est valable que lorsque $\psi < 25,7$ mV. En revanche, la relation de Gouy-Chapman exprime l'évolution du potentiel ζ en fonction de k_H , sans les limitations de Debye-Hückel:

$$\tanh\left(\frac{Z \cdot e \cdot \zeta}{4k_B \cdot T}\right) = \tanh\left(\frac{Z \cdot e \cdot \psi_0}{4k_B \cdot T}\right) \exp(-k_H \cdot x) \quad \text{IV. 10}$$

Cette théorie implique une variation continue du potentiel depuis la surface vers la solution. Par conséquent, en mesurant le potentiel ζ à différentes forces ioniques, et en reportant $\ln\left[\tanh\left(\frac{Z \cdot e \cdot \zeta}{4k_B \cdot T}\right)\right]$ en fonction de k_H , on obtient une droite dont la pente est égale à x , soit la distance de la surface au plan de cisaillement.

Enfin, si on considère l'existence de la couche de Stern d'épaisseur Δ_s et de potentiel ψ_s , l'équation de Gouy-Chapman devient alors [17]:

$$\tanh\left(\frac{Z \cdot e \cdot \zeta}{4k_B \cdot T}\right) = \tanh\left(\frac{Z \cdot e \cdot \psi_s}{4k_B \cdot T}\right) \exp[-k_H \cdot (x - \Delta_s)] \quad \text{IV. 11}$$

où la valeur $(x - \Delta_s)$ est la distance de la couche de Stern au plan de cisaillement.

• **Détermination de l'épaisseur de couche :**

Lorsqu'une particule chargée est recouverte d'un polymère neutre et que la couche de polymère d'épaisseur Δ est supérieure à la distance x , il y a déplacement du plan de

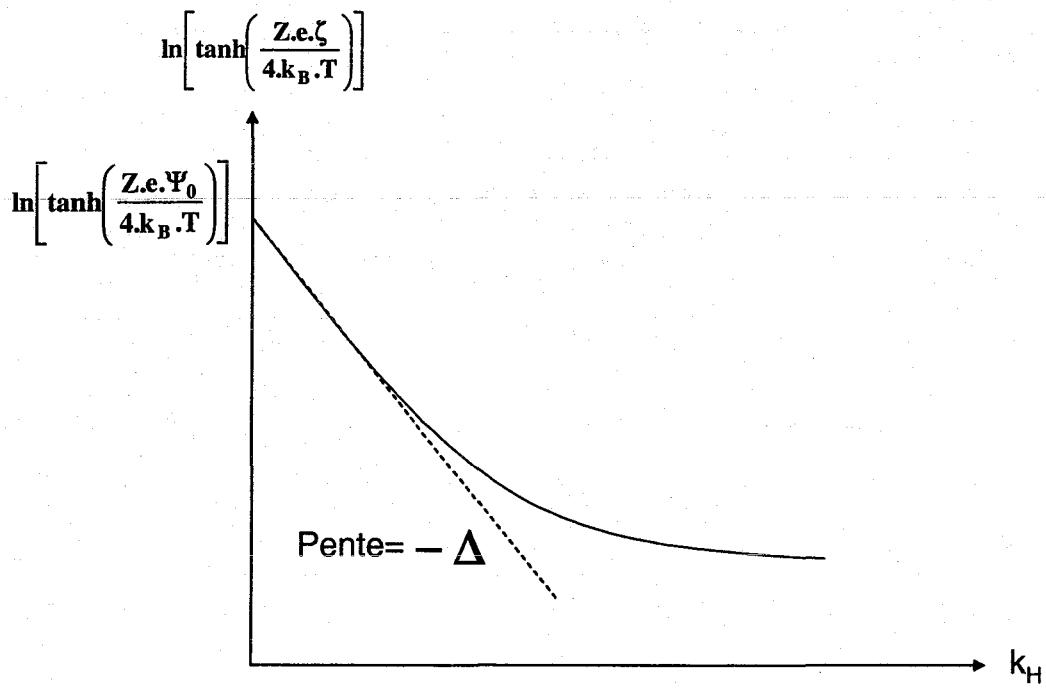


Figure IV. 3: Détermination de Δ , d'après la mesure de potentiel ζ au niveau du plan de cisaillement des particules d'après la relation de Gouy-chapman et en fonction du paramètre de Debye-Hückel k_H

cisaillement de la particule, de la distance x à une distance de la surface notée Δ_{PZ} . On observe alors une diminution du potentiel ζ , qui tend vers zéro au fur et à mesure que la quantité de polymère déposé et que l'épaisseur Δ_{PZ} de la couche interfaciale augmentent.

L'équation de Gouy-Chapman qui relie l'épaisseur Δ_{PZ} au potentiel ζ devient:

$$\ln \left[\tanh \left(\frac{Z.e.\zeta}{4k_B.T} \right) \right] = \ln \left[\tanh \left(\frac{Z.e.\psi_0}{4k_B.T} \right) \right] - k_H \times \Delta_{PZ} \quad \text{IV. 12}$$

dont un exemple de représentation graphique est donné dans la figure IV.3.

Pour de faibles forces ioniques c'est-à-dire lorsque l'épaisseur Δ_{PZ} est inférieure à celle de la couche diffuse ($1/k_H$), l'évolution de la courbe en fonction de k_H est linéaire et la pente de la droite correspond à la valeur de Δ_{PZ} . Par contre, lorsque Δ_{PZ} est supérieure à ($1/k_H$), la droite s'incurve et les valeurs tendent vers zéro. L'épaisseur Δ_{PZ} ne peut donc plus être déterminée à partir des valeurs du potentiel ζ mesurées à des forces ioniques plus élevées.

3. Préparation des émulsions Huile dans Eau

Les émulsions, préparées sont des émulsions huile dans eau (H/E), l'huile choisie est le dodécane. Dans la phase aqueuse, ont été ajoutés comme tensioactifs les dextrans modifiés amphiphiles préalablement synthétisés (cf. chapitre II). L'objectif était d'obtenir des émulsions H/E avec des gouttelettes d'huile les plus fines possibles. Seule la taille obtenue immédiatement après l'émulsification sera considérée ici. La stabilité des émulsions fera l'objet du paragraphe suivant.

Au cours de cette étude, nous avons tout d'abord cherché à trouver les meilleures conditions opératoires de sonification. L'optimisation de ce processus a été effectuée à l'aide d'un plan d'expérience. Une fois ces conditions opératoires déterminées et définitivement fixées, les effets de la concentration en polymère contenu dans la phase aqueuse, de la fraction volumique en huile puis de la structure des dextrans modifiés seront étudiés.

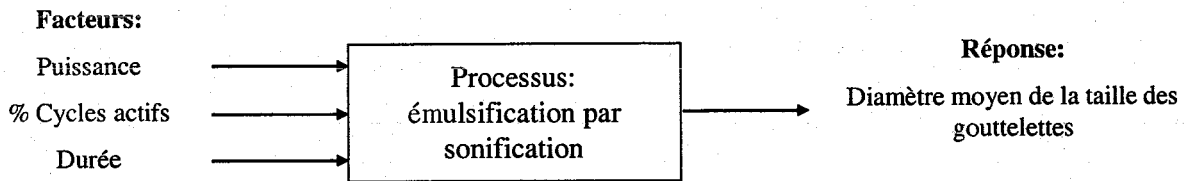


Figure IV. 4 : Schéma du plan d'expériences

Facteurs \ Niveau	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
	F1 : Puissance (W)	10
F2 : Cycles actifs (%)	50	90
F3 : Durée (min.)	1	5

Tableau IV. 1 : Niveaux bas (-1) et haut (+1) pour chaque facteur

Facteurs \ Expériences	F1	F2	F3
	1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0

Tableau IV. 2 : Matrice des expériences

3.1. La sonification

La sonification permet d'obtenir des émulsions relativement fines (de l'ordre de 200nm). Cependant, il est possible de jouer sur plusieurs paramètres :

- la puissance apportée,
- le pourcentage de cycles actifs (séquençage de l'application de la puissance au cours du temps)
- la durée de sonification.

Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires permettant d'obtenir les émulsions les plus fines, nous avons eu recours à un plan d'expériences. Cette méthode est adéquate lorsque plusieurs variables opératoires existent car elle permet de minimiser le nombre d'expériences tout en donnant le maximum d'informations. Dans ce paragraphe, nous adopterons le vocabulaire classique des plans d'expériences [18].

3.1.1. Optimisation du procédé : mise en forme du problème

Le plan d'expériences se décompose en trois parties (figure IV.4.):

- Le **processus** étudié : il s'agit ici de l'émulsification par sonification
- Les **facteurs** qui influencent potentiellement le processus : il s'agit de la puissance émise (noté F1 en Watt), le pourcentage de cycles actifs (noté F2 en %), et la durée (noté F3 en min.).
- La **réponse** : il s'agit d'une information quantitative caractérisant le processus. Ce sera le diamètre moyen des gouttelettes 20 min après l'émulsification.

Pour chaque facteur, nous avons ensuite attribué deux niveaux : le niveau haut (+1) et le niveau bas (-1). Ce sont deux valeurs auxquelles peut être fixé un facteur. Le niveau haut correspond à la valeur fixée la plus élevée et le niveau bas, à la plus basse. Les niveaux choisis sont donnés dans le tableau IV.1.

Une fois les facteurs et les niveaux définis, la matrice d'expériences a été créée (tableau IV.2). Elle est composée de $2^{\text{nombre de facteurs}}$ expériences (ici 2^3). Pour chaque expérience, nous déterminons la réponse correspondante, en mesurant le diamètre moyen des émulsions par PCS/HPPS.

Expériences	Facteurs			Interactions				Moyenne	Réponse (nm)
	F1	F2	F3	1.2	1.3	2.3	1.2.3		
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	250
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	234
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	232
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	221
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	196
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	210
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	204
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	208

	E ₁	E ₂	E ₃	E _{int1.2}	E _{int1.3}	E _{int2.3}	E _{int1.2.3}	Moy. (M)
Effets	-1,1	-3,1	-14,9	-0,6	5,6	4,6	-1,9	219

Tableau IV. 3 : Matrices des effets et des interactions

Une fois les réponses obtenues pour chaque expérience, il est possible de déterminer :

- l'existence ou non d'une influence (ou effet) de chaque facteur sur le processus et si oui quelle est sa valeur,
- l'existence ou non d'interactions entre ces facteurs et si oui les quantifier.

Calcul d'un effet (noté E) :

Pour un facteur donné et pour une expérience i , on effectue le produit (noté P_i) de la valeur de son niveau (-1 ou +1) avec la valeur de la réponse. La valeur de l'effet est alors obtenue par la relation suivante :

$$E = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} P_i}{n} \quad \text{IV. 13}$$

avec n le nombre d'expériences effectuées.

Calcul d'une interaction (E_{int}):

Pour une interaction et pour une expérience i , nous définissons son niveau en effectuant le produit des niveaux des facteurs pris en compte dans cette interaction. Puis l'effet de l'interaction (noté $E_{int\ k,l}$ pour l'interaction entre le facteur F_k et le facteur F_l) est calculé de la même manière qu'un effet d'un facteur.

L'effet ou l'interaction peut avoir une valeur positive ou négative. Si elle est positive, alors le facteur sera favorable à la réponse à son niveau haut, si elle est négative, il sera, au contraire, défavorable à ce même niveau. Enfin, l'importance d'un effet (ou d'une interaction) est d'autant plus grande que sa valeur absolue est importante.

3.1.2. Résultats obtenus

Le mode opératoire est celui décrit dans le paragraphe 2.1 concernant la sonification. Le polymère employé est le DexC638 à 5g/l, et les émulsions ont une fraction volumique en huile (dodécane) de 10%. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3 qui correspond à la matrice des effets et des interactions.

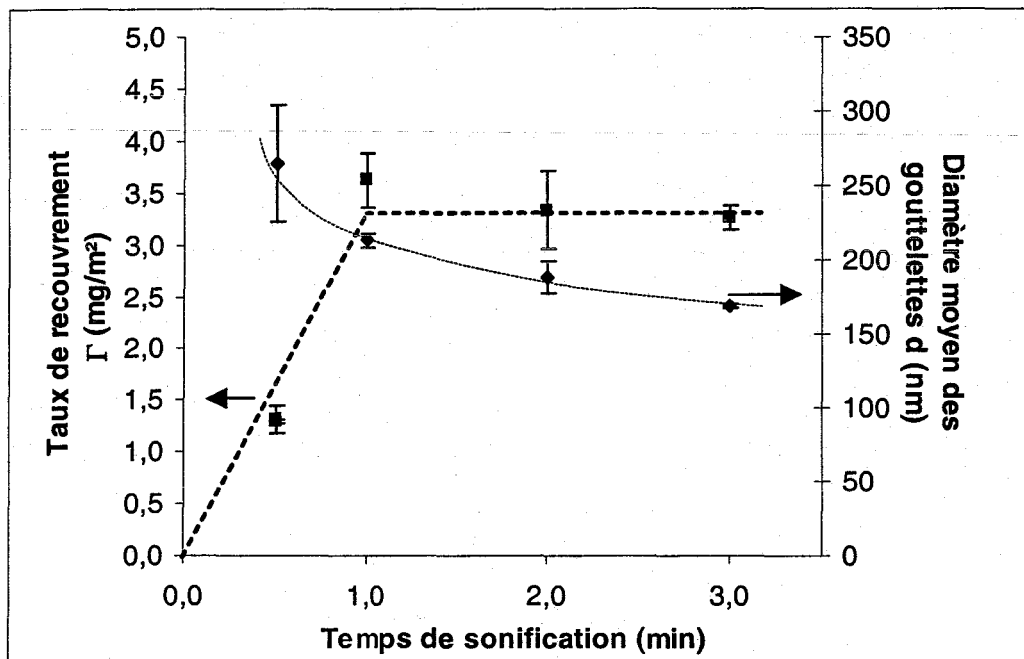


Figure IV. 5 : Evolution du taux de recouvrement et du diamètre moyen des gouttelettes à la préparation en fonction du temps de sonification pour une émulsion H/E avec 10% en volume d'huile et préparée avec le DexC₆₃₈ à 5 g/l.

Les principales remarques sur les résultats obtenus sont :

➤ Tous les effets calculés des facteurs sont négatifs, ce qui signifie que tous les facteurs ont tendance à diminuer la taille des émulsions lorsqu'ils sont au niveau haut. Ces résultats sont cohérents car plus la puissance, le pourcentage de cycles actifs et le durée de sonification sont élevés plus les gouttelettes de l'émulsion seront fines.

➤ La valeur absolue de l'effet du facteur 3, c'est-à-dire la durée de sonification, est nettement plus élevée. C'est donc l'effet du temps de sonification qui est le plus important sur la taille des gouttelettes. Les autres facteurs ont moins de portée sur la réponse, dans l'intervalle examiné.

➤ Les valeurs des interactions les plus importantes sont celles entre les facteurs 1 et 3, et 2 et 3. Par conséquent, lorsque le temps est au niveau haut avec un des deux autres facteurs au niveau haut, la qualité des réponses n'est pas améliorée comparativement aux expériences où seul le temps est au niveau haut.

Pour des raisons pratiques, la puissance appliquée sera de 10W pour atténuer l'échauffement de la solution dû à la sonification, en plus de la mise en place d'un bain de glace. Le pourcentage de cycle actifs sera quant à lui fixé à 50%, pour obtenir un équilibre entre le temps de repos (1s) et les pulsations (pulse de 1s).

Afin de confirmer la forte influence du temps, nous avons effectué une expérience supplémentaire. Nous avons fixé le facteur puissance à 10W et le pourcentage de cycles actifs à 50. Nous avons ensuite fait varier le temps entre 0,5 et 3 min. Pour les émulsions ainsi préparées, nous avons regardé la taille à la préparation ainsi que le taux d'adsorption de polymère à l'interface eau/huile, à l'aide du dosage par l'anthrone.

Les résultats sont donnés dans la figure IV.5 où est représenté le taux d'adsorption en polymère et la taille moyenne des gouttelettes en fonction du temps de sonification. Le taux d'adsorption commence par augmenter avec le temps de sonification jusqu'à arriver à un plateau de l'ordre de $3,5 \text{ mg/m}^2$. Au bout d'une minute de sonification, le polymère semble avoir atteint le taux d'adsorption maximal à la surface de l'huile, tandis que la taille des gouttelettes diminue progressivement avec l'augmentation du temps de sonification, ce qui signifie que l'on continue à fractionner les gouttelettes jusqu'à 3 minutes.

Facteur	Puissance (W)	% de cycles actifs	Durée (min)
Valeur fixée	10	50	3

Tableau IV. 4 : Conditions opératoires de la sonification retenues pour la suite du travail.

D'après l'ensemble de ces résultats, nous avons donc envisagé d'adopter les conditions de sonification données dans le tableau IV.4.

Une fois les conditions opératoires de sonification fixées, nous nous sommes intéressés à l'influence de différents facteurs intrinsèques à l'émulsion, tels que la quantité de polymère, la fraction volumique en huile, la structure du dextrane modifié.

3.2. Effet de la sonification sur le dextrane

La sonification est un procédé d'émulsification de forte énergie dont l'avantage, comme nous l'avons vu précédemment, est de conduire à des émulsions fines. Le risque potentiel de cette technique serait de dégrader le polymère en solution, employé comme tensioactif. Nous avons donc vérifié si le dextrane précurseur était dégradé suite à l'application d'ultrasons et cela, dans les conditions d'émulsification qui sont décrites dans le tableau IV.4. De plus, nous avons préparé une émulsion avec le DexC6₃₈ de telle sorte que le polymère non adsorbé (récupéré dans le surnageant) soit ensuite analysé en RMN.

Nous avons suivi les protocoles suivants :

Vérification de la masse molaire par SEC/MALLS :

20 ml d'une solution de 5 g/l de dextrane T40 est préparée 24 heures à l'avance, le solvant utilisé est l'éluant de la chromatographie d'exclusion stérique. Cet éluant est une solution aqueuse de NaNO₃ (0,1mol/l)/NaN₃ (0,2g/l)). Une moitié de la solution est soumise à la sonification dans les conditions opératoires décrites dans le tableau IV.4, puis est analysée par SEC/MALLS (voir conditions opératoires dans le chapitre II, §3.1). L'autre moitié de la solution est analysée elle aussi et sert de référence.

Vérification structurale par RMN :

Une solution à 10g/l de DexC6₃₈ dans l'eau est préalablement préparée 24 heures à l'avance, puis est mélangée avec du dodécane afin d'obtenir 20 ml d'une émulsion contenant 5% en volume d'huile. Après sonification (conditions opératoires décrites dans le tableau IV.4), l'émulsion est centrifugée pendant 30 min à 18 000 tr/min. Le surnageant est récupéré puis lyophilisé. Le spectre RMN ¹H du polymère ainsi récupéré est alors réalisé dans le DMSO-d₆.

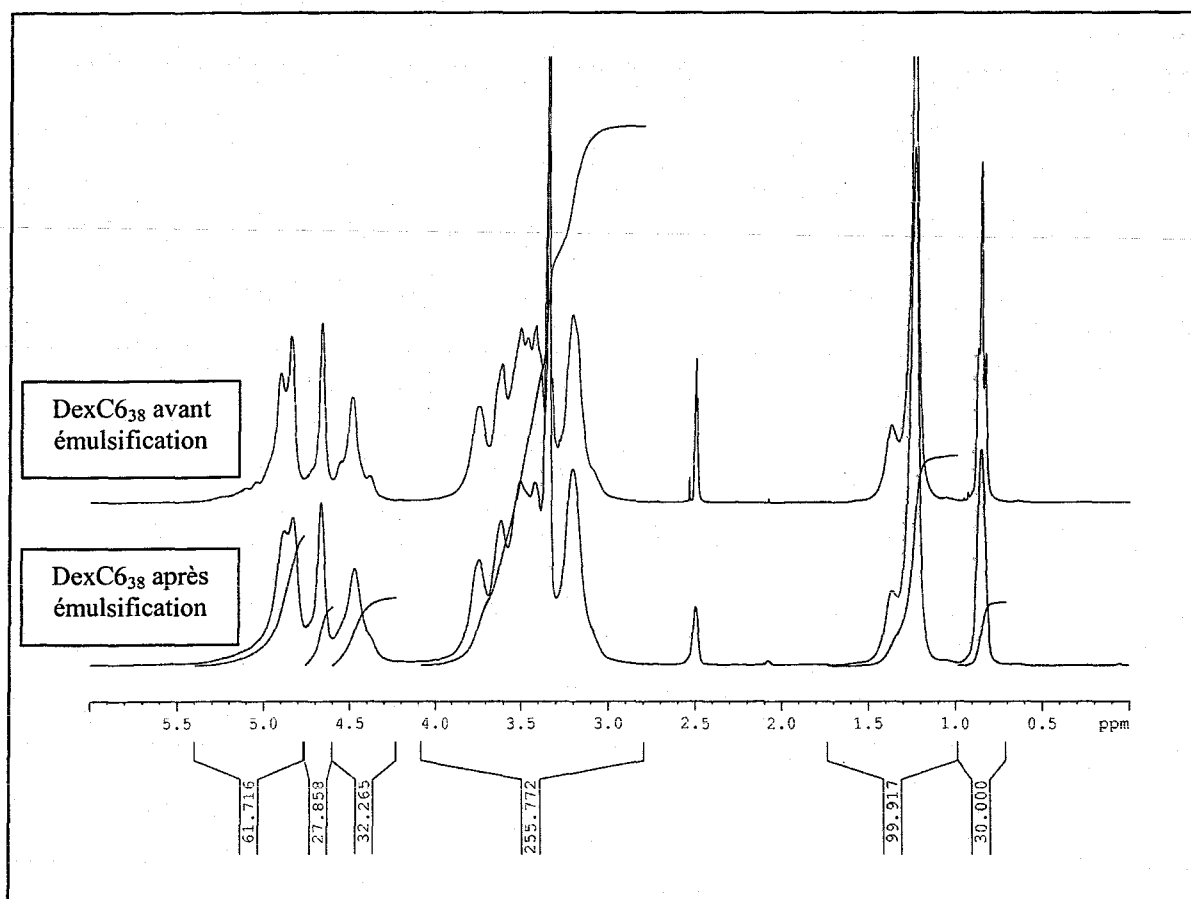


Figure IV. 6 : Spectre RMN ¹H du DexC₆₃₈ avant émulsification, et du DexC₆₃₈ récupéré dans le surnageant d'une émulsion H/E, dans le DMSO-d₆

L'indice de polymolécularité du dextrane précurseur avant et après sonification reste inchangé et la masse molaire moyenne en masse du dextrane diminue de 5% (ce qui correspond à la marge d'erreur de l'appareil). Par conséquent, le squelette polysaccharide n'est pas dégradé au cours d'une émulsification, avec les conditions opératoires employées.

Le spectre RMN donné en figure IV.6 est tout à fait identique à celui du DexC6 avant émulsification, aussi bien en ce qui concerne l'allure du spectre que le niveau du taux de modification. En effet, le taux de substitution qui représente une moyenne, est de l'ordre de 38% avant et après sonification. La constance du taux avant et après sonification permet de conclure qu'il n'y a pas de fractionnement entre les chaînes plus ou moins modifiées c'est-à-dire d'adsorption préférentielle de chaînes avec des taux plus élevés, aux interfaces.

3.3. Effet de la concentration en polymère et de la fraction volumique sur la taille des gouttes

La quantité de polymère à introduire dans la phase aqueuse est un paramètre important pour obtenir des fines gouttelettes (de l'ordre de 200nm) car il joue sur le taux de recouvrement (Γ) en polymère. Notons que plus les gouttelettes seront fines et plus l'interface à recouvrir sera importante. Le diamètre minimal (en m) que l'on peut obtenir si l'on a une concentration initiale C_0 en polymère (en g/m^3) et un taux de recouvrement Γ (en g/m^2), est donné par la relation suivante, qui provient du bilan de matière :

$$d = 6\Gamma \frac{\phi}{1-\phi} \frac{1}{C_0} \quad \text{IV. 14}$$

avec ϕ la fraction volumique en huile.

L'influence directe de la concentration en polymère dans la phase aqueuse sur la taille des émulsions a été étudiée. Les émulsions préparées ont une fraction volumique en Dodécane fixée et la concentration initiale en polymère est variable. La mesure de la taille des gouttelettes se fait 20 min après la fin de l'émulsification par PCS/HPPS. D'une manière générale, la distribution en taille est relativement étroite, ce qui nous permet de faire l'approximation que le diamètre donné par l'appareil correspond au diamètre moyen des gouttes. L'ensemble des résultats est donné dans les figures IV.7 et IV.8.

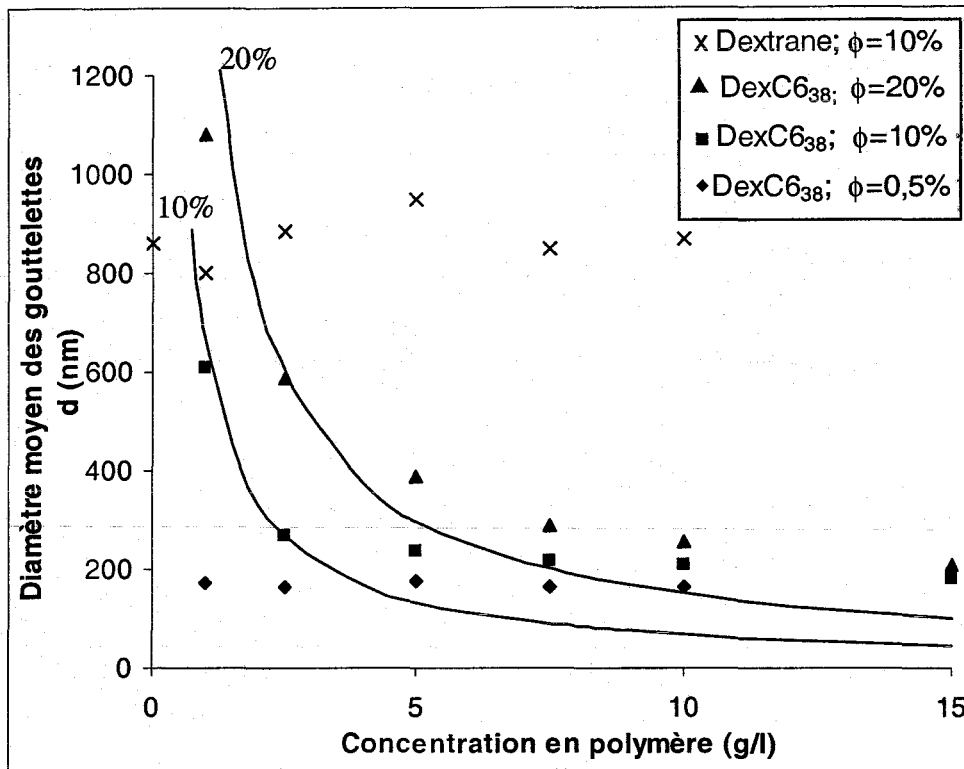


Figure IV. 7 : Diamètre moyen des gouttelettes à la préparation en fonction de la concentration en DexC₆₃₈ pour des émulsions à différentes fractions volumiques en dodécane et comparaison avec le dextrane T40.

Les lignes en trait plein correspondent à la courbe d'équation IV.14 avec $\Gamma=1\text{mg/m}^2$ pour chaque ϕ .

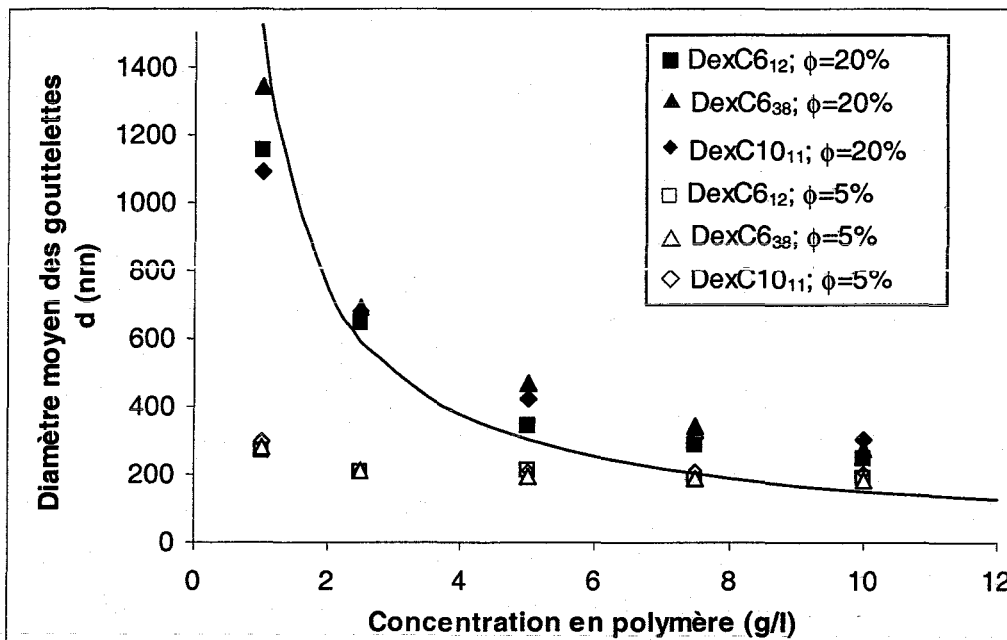


Figure IV. 8 : Evolution du diamètre moyen des gouttelettes à la préparation en fonction de la concentration en DexC₆₁₂, DexC₆₃₈, DexC₁₀₁₁ pour des émulsions à différentes fractions volumiques en dodécane. La ligne en trait plein correspond à la courbe d'équation IV.14 avec $\phi=20\%$ et $\Gamma=1\text{mg/m}^2$

Un essai en utilisant le dextrane T40 a été préalablement effectué (figure IV.7). Ce polymère ne présente ni propriétés tensioactives ni émulsifiantes. Ainsi, aucune dépendance de la taille des gouttelettes avec la concentration n'est observée. De plus, le diamètre moyen des gouttelettes est relativement élevé (diamètre moyen autour de 900 nm).

Au contraire, pour un dextrane modifié, tel que le Dex_{T40}C₆₃₈ (figure IV.7), on note une variation du diamètre moyen des gouttes en fonction de la concentration. De plus les diamètres peuvent descendre jusqu'à 180 nm.

Lorsque la fraction volumique est faible (par exemple 0,5%), la taille des gouttelettes est constante quelle que soit la concentration et reste proche de la valeur minimale d'environ 180nm. Au contraire, lorsque la fraction volumique est plus grande ($\phi=10\%$ ou 20%), la variation de d en fonction de C est plus marquée dans l'intervalle exploré. Appliquons alors la relation IV.14 en prenant $\Gamma=1\text{mg/m}^2$. Les courbes expérimentales (figure IV.7) se composent de deux parties :

- Pour des concentrations inférieures à 5 g/l, le diamètre moyen des gouttelettes diminue fortement avec l'augmentation de la concentration. Cette variation suit correctement la courbe correspondant à l'équation IV.14. Ainsi, le contrôle de la taille des gouttelettes se fait principalement par la quantité de polymère disponible dans la phase aqueuse.

- Pour des concentrations supérieures à 5 g/l, la taille ne varie pas, alors que d'après l'équation, la taille devrait continuer à diminuer avec l'accroissement de la concentration. Dans ce domaine de concentration, la quantité de polymère en solution dans la phase aqueuse n'est plus le facteur limitant, et la taille minimale des émulsions est atteinte (de l'ordre de 180 nm). Pour expliquer cette observation, deux hypothèses peuvent être émises. D'une part, à partir d'un certain rayon de courbure, la surface devient trop faible pour que le polymère puisse s'adsorber. Cette difficulté est liée à la rigidité du squelette polysaccharidique. Les plus petites gouttelettes ne seraient donc pas recouvertes et coalesceraient aussitôt. D'autre part, l'adsorption du polymère est probablement trop lente pour stabiliser les petites gouttelettes qui se forment et qui coalescent.

Dans ce second domaine, l'augmentation de la concentration conduit surtout, comme nous le verrons, à atteindre un taux de recouvrement maximal, et non pas à diminuer le diamètre des gouttelettes.

A partir des résultats obtenus avec les émulsions à 20% en volume d'huile (figure IV.8), nous pouvons estimer le taux de recouvrement maximal (Γ_{max}) à l'aide de l'équation

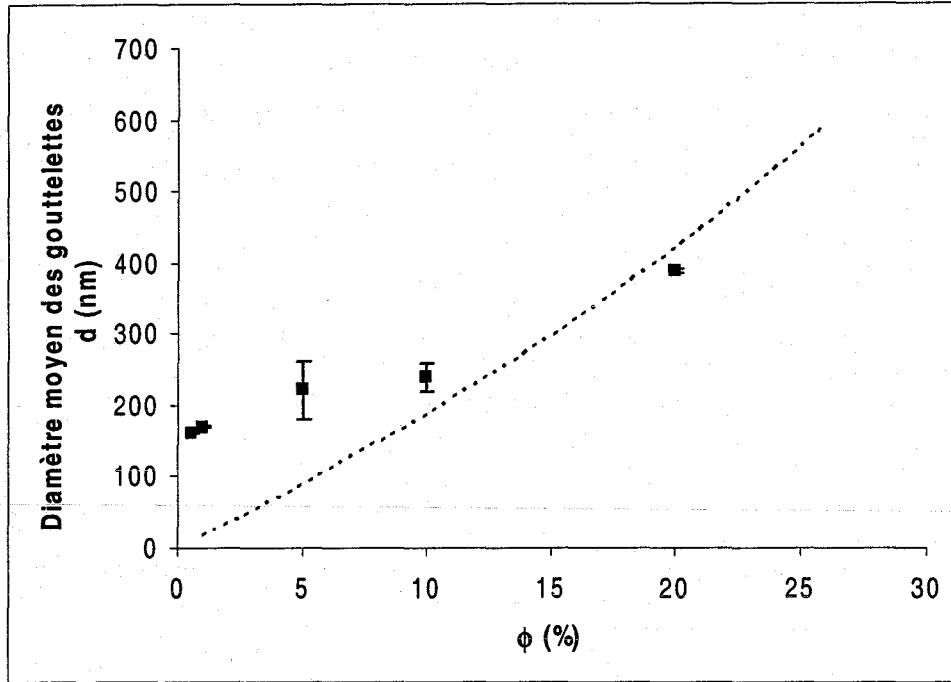


Figure IV. 9 : Evolution du diamètre moyen des gouttelettes à la préparation en fonction de la fraction volumique en dodécane avec une concentration en DexC₆₃₈ de 5g/l. La ligne pointillée représente la courbe d'équation IV.14 avec $\Gamma=1,4 \text{ mg/m}^2$.

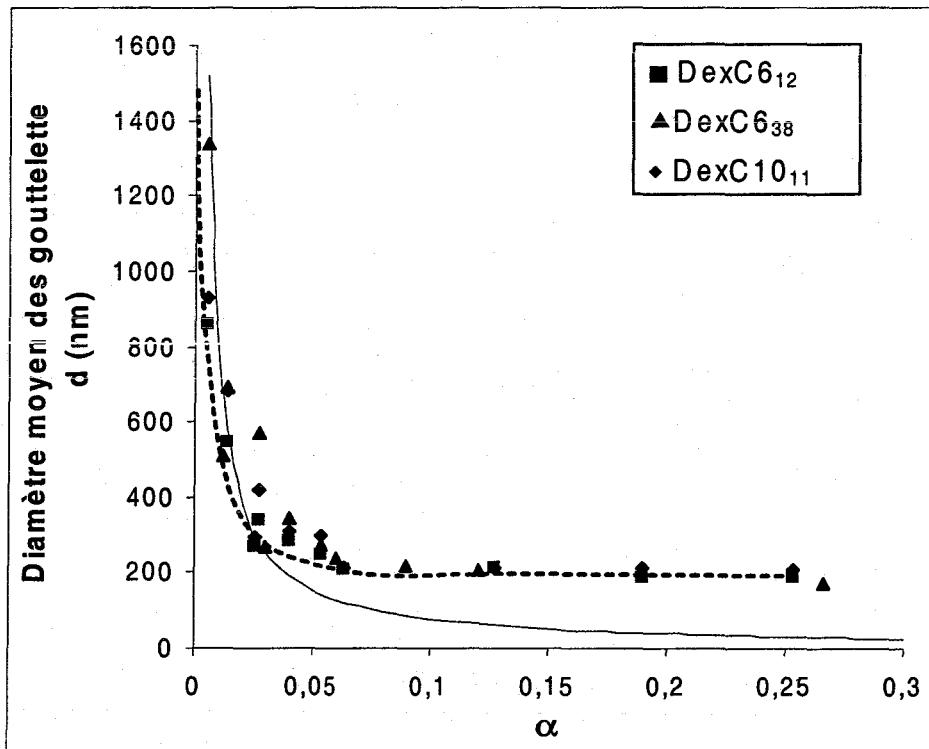


Figure IV. 10 : Evolution du diamètre moyen des gouttelettes à la préparation en fonction du paramètre α (ligne de tendance en pointillé). La ligne en continue correspond à l'équation IV.14 avec $\Gamma=1 \text{ mg/m}^2$

IV.14. Les valeurs de Γ_{\max} sont quasi identiques pour le DexC6₁₂, le DexC10₁₁ et le DexC6₃₈ et sont proches de 1 mg/m².

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de la fraction volumique en huile sur l'évolution de la taille des émulsions. A une concentration fixe de 5 g/l en DexC6₃₈, nous avons fait varier la fraction volumique de 0,5 à 20%. Les résultats sont donnés dans la figure IV.9. Le diamètre des gouttelettes croît avec l'augmentation de la fraction volumique. Pour les faibles fractions volumiques le diamètre minimum de 180 nm est atteint. Cette constatation prouve encore qu'il existe une concentration limite au-delà de laquelle la taille des gouttelettes ne varie plus et ne descend pas au dessous d'une valeur de 180 nm. De plus cette concentration limite varie selon la fraction volumique en huile, elle est d'autant plus faible que la phase organique est en faible proportion.

En utilisant l'équation IV.16, nous trouvons une valeur de Γ_{\max} d'environ 1,4 mg/m². Cette valeur est supérieure à celle trouvée précédemment (1 mg/m²). Il ne s'agit cependant que d'une estimation car l'équation ne tient pas compte de la limitation en taille des émulsions. Nous examinerons dans le paragraphe suivant une méthode plus directe de détermination du taux d'adsorption.

Pour résumer l'ensemble de ces résultats, nous avons tracé la variation du diamètre des gouttelettes en fonction du rapport $\frac{\text{Masse de polymère}}{\text{Masse d'huile}}$, noté α . Le graphe est reporté dans la figure IV.10 pour les trois dextrans suivants : DexC6₁₂, DexC6₃₈ et DexC10₁₁. L'ensemble des points représentant ces trois tensioactifs se superpose sur une même courbe qui se compose de deux parties. Lorsque α est inférieur à 0,05, la taille de l'émulsion décroît avec l'augmentation de α et suit la courbe d'équation IV.14 (avec $\Gamma=1$ mg/m²). Dans ce cas, la quantité de polymère limite la taille des gouttes. Lorsque α est supérieur à 0,05, la taille des gouttelettes atteint la valeur minimale de 180 nm de diamètre. L'équation IV.14 ne décrit plus l'évolution de d . Dans ce cas, la quantité en polymère est suffisante pour recouvrir une plus grande surface eau/huile, et la formation de plus petites gouttelettes est alors possible. Cette quantité est indépendante de la structure du polymère, que ce soit au niveau du taux de substitution ou bien de la longueur de la chaîne alkyle.

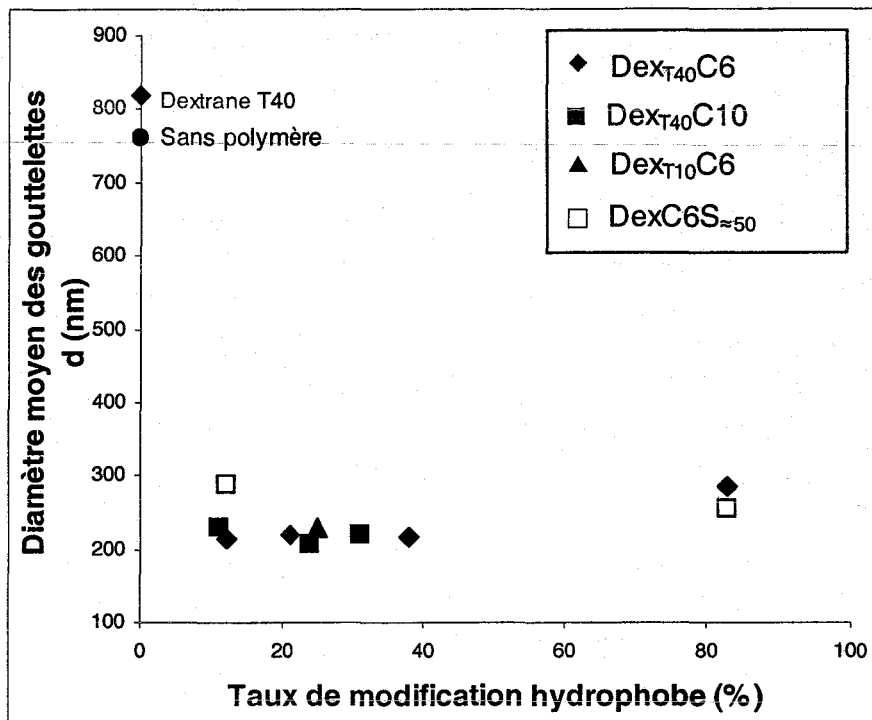


Figure IV. 11 : Variation du diamètre moyen des gouttelettes à la préparation en fonction du taux de modification τ pour les $\text{DexC}_n\tau$ de différentes masses molaires, avec ou non la présence de groupements propylsulfonates de sodium. La concentration initiale en polymère est de 10g/l et la fraction volumique en dodécane est de 10%.

3.4. Influence de la structure du polymère sur la taille des gouttes

Les résultats sont représentés dans la figure IV.11 où nous avons reporté la taille initiale des émulsions pour les différents dérivés du dextrane. La concentration en polymère est de 10g/l et la fraction volumique en huile est de 10%. Le rapport α est alors égal à 0,12, ce qui signifie que nous sommes dans la zone où la quantité de polymère est suffisante pour obtenir des gouttelettes de taille minimale.

Les émulsions préparées sans tensioactifs (avec du dextrane précurseur ou sans dextrane, émulsions « blanches ») ont des tailles de gouttelettes à la préparation supérieures à 800 nm. De plus, la présence de dextrane ne permet pas d'obtenir des tailles de gouttelettes plus faibles qu'une émulsion sans polymère.

➤ Les dextrans substitués par des chaînes alkyle

La structure des polymères tensioactifs (taux de modification variant entre 10 et 40% et longueur de la chaîne alkyle entre 6 et 10) n'a pas d'effet significatif sur la taille des gouttelettes, leur diamètre moyen varie autour de 180-200 nm. Les polymères employés sont suffisamment tensioactifs pour permettre la formation et la stabilisation des gouttelettes (au moins jusqu'à la mesure des tailles). La sonification est un procédé très énergétique qui permet d'avoir des gouttes fines. De ce fait, tous les polymères tensioactifs étudiés ici semblent assez performants pour obtenir la taille minimale.

Une légère augmentation de la taille est tout de même observée pour le dextrane modifié à 83% par des chaînes C6. Ce dernier est beaucoup moins soluble dans l'eau, et est probablement sous forme de très gros agrégats compacts. Les chaînes de polymère sont soit beaucoup moins disponibles que des chaînes isolées pour diffuser vers l'interface liquide/liquide, ou bien le polymère assure une moins bonne protection des gouttes formées contre la coalescence.

➤ Les dextrans substitués par des groupements propylsulfonates de sodium

Il n'y a pas de différence notable entre le DexC₆₈₃S₅₄ qui porte des groupements propylsulfonates de sodium à 54% et son homologue sans charges. Le DexC₆₈₃S₅₄ garde son caractère tensioactif et émulsifiant malgré la présence de charges, car il a suffisamment de

groupements hydrophobes. Toutefois, ce n'est pas le cas des émulsions préparées avec le DexC₆₁₂S₅₀ dont la taille des gouttelettes est plus élevée que dans le cas des émulsions préparées avec le DexC₆₁₂. En effet, la présence de charges va améliorer l'hydrophilie du polymère, d'où une meilleure compatibilité avec le solvant et un caractère tensioactif moins prononcé. L'adsorption aux interfaces n'est certainement pas favorisée. Les groupements ioniques portés par le polymère peuvent soit augmenter la taille des gouttelettes dans le cas des dextrans peu modifiés hydrophobiquement, soit diminuer la taille des émulsions préparées avec ceux qui sont très substitués par des groupes hydrophobes ; tout semble être une question de compétition entre hydrophilie et hydrophobie.

➤ Comparaison entre les DexC₆ de différentes masses molaires

Le tensioactif issu du dextrane T10 qui a la masse molaire la plus faible, le Dex_{T10}C₆₂₅, donne des tailles de gouttelettes similaires à celles de son homologue, le Dex_{T40}C₆₂₁. Cependant, il n'a pas été possible de préparer des émulsions avec le Dex_{T500}C₆₂₃, issu du dextrane de grande masse molaire. Après sonification, nous obtenons des floculats en suspension dans la phase aqueuse. Il est probable que les chaînes de polymère pontent, à l'aide des groupements hydrophobes, plusieurs gouttelettes entre elles, et cela quelle que soit la concentration en polymère. De plus, il a été montré que ce polymère se trouvait sous une forme très agrégée en solution aqueuse (cf chapitre 2, § 4.3.4.4). Les propriétés émulsifiantes de ce polymère n'ont donc pas été étudiées.

➤ Effet de la force ionique

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la force ionique sur la taille initiale des gouttelettes.

Le polymère est dissous dans une phase aqueuse dont la concentration en NaCl varie de 10^{-1} à 10^{-3} mol/l. Seule une étude sur le DexC₆₁₂ et les dextrans modifiés par des groupements ioniques a été effectuée en raison de leur bonne solubilité.

Pour le polymère neutre, nous avons fait varier la concentration en NaCl ainsi que celle en polymère. La fraction volumique en huile reste, quant à elle, fixée à 5%. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5.

A première vue, la présence de sel perturbe la formation d'émulsion. Plus la concentration en NaCl est élevée plus la taille des gouttelettes est grande. Pour surmonter cette difficulté à émulsifier en présence de NaCl à des concentrations de 10^{-1} et 10^{-2} mol/l, il faut une quantité en polymère minimale (qui permet de retrouver des diamètres de l'ordre de

Concentration en NaCl (mol/l)	0			10 ⁻³			10 ⁻²			10 ⁻¹		
	10	5	1	10	5	1	10	5	1	10	5	1
Diamètre moyen des gouttelettes à la préparation (nm)	188	210	267	250	245	260	270	>10 ³	>10 ³	255	>10 ³	>10 ³

Tableau IV. 5 : Effet de la force ionique sur la taille des gouttelettes des émulsions H/E à la préparation pour des émulsions à 5% en huile et préparées à l'aide du DexC6₁₂.

Polymère	Diamètre moyen des gouttelettes à la préparation (nm)	
	Eau pure	10 ⁻¹ mol/l NaCl
DexS ₄₅	245	197
DexC ₆₁₂	188	255
DexC ₆₁₂ S ₅₀	295	225
DexC ₆₈₃ S ₅₄	252	209

Tableau IV. 6 : Effet de la force ionique et influence des charges portées par le dextrane modifié sur la taille des gouttelettes à la préparation des émulsions H/E à 5% en dodécane et avec une concentration initiale en polymère de 10g/l.

250 nm). Ainsi à une concentration à 10^{-1} mol/l, seule l'émulsion avec une concentration en polymère de 10g/l constitue une émulsion fine. Cependant, le diamètre moyen des gouttelettes reste toujours supérieur, en présence de sel, à celui obtenu dans l'eau pure avec une même concentration en polymère.

Le sel joue donc un rôle perturbateur au niveau de l'émulsification. Pour le polymère, il tend à accentuer l'effet hydrophobe et donc à affecter leur solubilité dans l'eau : cet effet a été mis en évidence dans les chapitres II et III. Cependant, la conformation du dextrane modifié dans la phase aqueuse ne semble pas être un facteur limitant de l'émulsification, car il n'y a pas d'effet du degré d'hydrophobie sur la taille des émulsions et donc de la présence d'agrégats. Les charges peuvent cependant jouer un rôle au niveau de l'interface eau/huile. En effet, une éventuelle présence de charges négatives à l'interface d'huiles non polaires telle que le dodécane, a été déjà envisagée et qui serait due, entre autres, à l'adsorption spécifique d'ions OH^- de la phase aqueuse [19]. Il n'y a cependant pas d'informations plus précises concernant les conséquences de la présence de sel dans la phase aqueuse sur la stabilité des émulsions.

Le tableau IV.6 donne la taille des émulsions à la préparation d'émulsions préparées à l'aide des dextrans modifiés par des groupements propylsulfonates de sodium en milieu salin ou dans l'eau pure. Ces dextrans modifiés semblent être une bonne alternative pour préparer des émulsions en présence de sel. D'une part, ils restent tous parfaitement solubles à une concentration de 10g/l dans une solution saline de 10^{-1} mol/l en NaCl. D'autre part, ils donnent de bons résultats en émulsification (diamètre moyen des gouttelettes de l'ordre de 200 nm). De plus, la taille des gouttelettes des émulsions en présence de sel est abaissée par rapport aux émulsions préparées dans l'eau pure avec ces mêmes tensioactifs. La force ionique permet d'écranter les charges des groupements propylsulfonates de sodium et le caractère tensioactif et émulsifiant apporté par les groupements hydrophobes est alors amélioré. A titre de comparaison, notons que l'émulsion préparée avec le DexS₄₅, polymère non tensioactif, démixte au bout de 24 heures contrairement aux autres émulsions qui restent stables plus de deux semaines.

4. Caractérisation des émulsions

4.1. Détermination du taux de recouvrement

Le taux de recouvrement a été déterminé à l'aide du dosage à l'antrone dont le principe est expliqué dans le paragraphe 2.2.2 de ce chapitre.

Dans le cadre de cette étude, le taux d'adsorption, exprimé en mg/m^2 , sera donné en fonction de la concentration en polymère initialement introduit ou en excès après émulsification, dans la phase aqueuse. D'une manière générale, les courbes obtenues montrent une augmentation du taux d'adsorption avec la concentration jusqu'à atteindre un plateau de saturation dans le cas d'une adsorption en monocouche. Le taux de recouvrement maximal, noté Γ_{max} , correspond à la valeur de Γ au plateau : il s'agit de la quantité maximale de polymère qui s'adsorbe à l'interface eau/huile. Dans notre cas, nous n'avons pas toujours pu atteindre un plateau d'équilibre bien défini, car pour des raisons pratiques, il n'était pas possible d'utiliser des concentrations initiales en polymère supérieures à 15g/l. A partir de cette concentration, la taille moyenne des gouttelettes tend vers une valeur proche de 180nm, et il devient difficile voire impossible de centrifuger l'émulsion afin d'en récupérer la phase aqueuse. De plus, la détermination du taux d'adsorption devient délicate car la quantité de polymère adsorbé devient négligeable par rapport à la quantité de polymère présent dans la phase aqueuse, d'où des incertitudes de mesure plus importantes.

4.1.1. Influence de la structure du polymère

Le dextrane est un polymère hydrophile et sans propriétés tensioactives qui ne s'adsorbe donc pas sur les surfaces hydrophobes. Un essai a été effectué sur une émulsion à 5% en volume d'huile, avec du dextrane précurseur T40 dissous dans la phase aqueuse. Après centrifugation, l'émulsion est détruite et l'on récupère deux phases. Ces résultats prouvent bien que le dextrane n'a aucune affinité pour l'interface eau/huile. Le dosage du dextrane dans la phase aqueuse a toutefois été effectué. A la suite de ce dosage, l'erreur relative de la concentration en excès ($\Delta C_{\text{ex}}/C_{\text{ex}}$) est évaluée à 5%. Nous avons ensuite estimé l'erreur relative du taux d'adsorption ($\Delta\Gamma/\Gamma$) (à l'aide d'un dosage référence), cette erreur est de l'ordre de 6%.

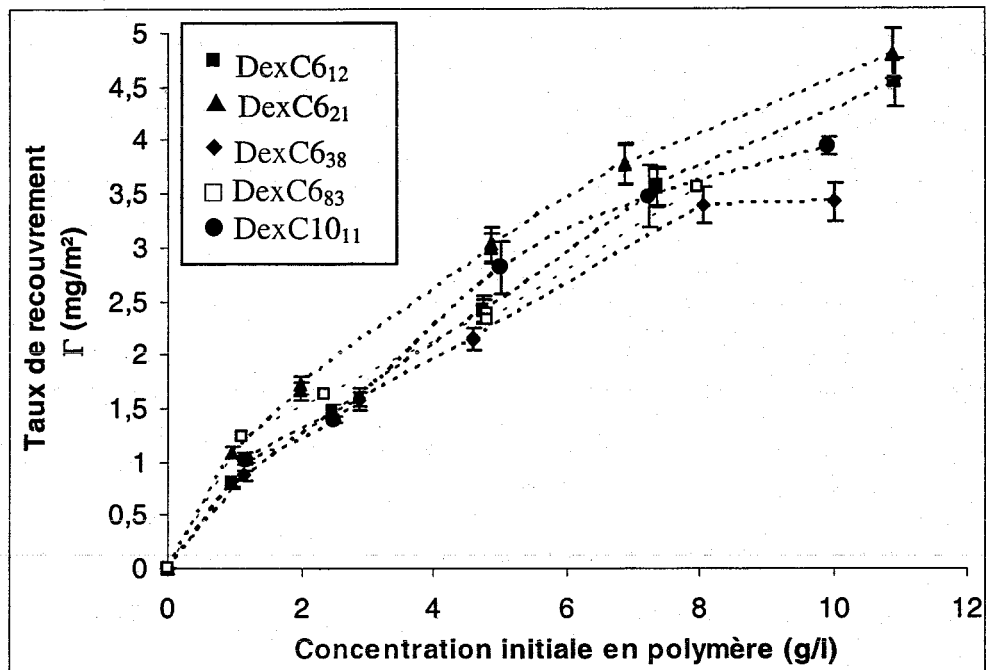


Figure IV. 12 : Taux de recouvrement des gouttelettes en fonction de la concentration initiale en polymère dans la phase aqueuse pour des émulsions à 5% en dodécane.

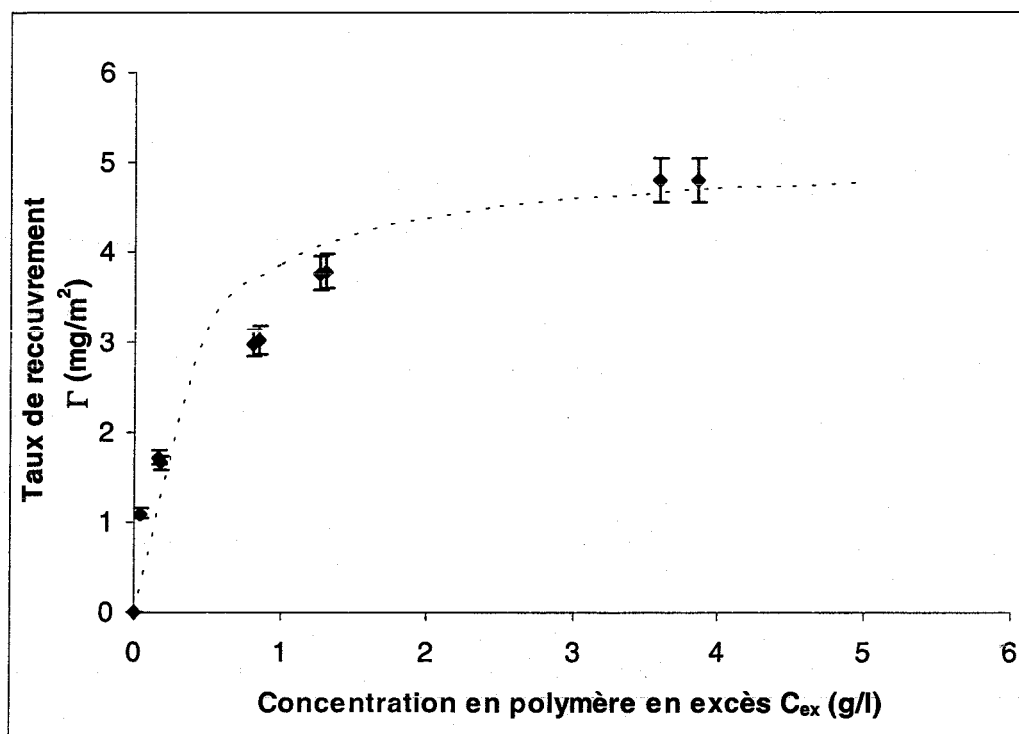


Figure IV. 13 : Exemple d'isotherme d'adsorption d'un dérivé du dextrane (DexC621) pour des émulsions à 5% en volume de dodécane. La courbe en pointillés correspond à l'isotherme de Langmuir (équation IV.15)

Cependant, les dosages à l'antrone étant très délicats, deux à trois dosages sont effectués pour chaque série de mesures. L'erreur indiquée sur les graphes (donnée par les barres d'erreur) sera la valeur de l'écart type entre les différentes valeurs obtenues.

➤ Les dextrans modifiés hydrophobiquement

Si l'on compare les résultats obtenus avec l'ensemble des dérivés DexC6 τ et DexC10 τ , nous constatons que les courbes représentant le taux de recouvrement en fonction de la concentration initiale en polymère (figure IV.12) sont très voisines. L'écart observé n'est pas significatif. Ainsi, le taux de recouvrement est compris entre 1mg/m² (Γ_{\min} , taux minimal obtenu) et 5 mg/m² (Γ_{\max} , taux maximal) pour les DexCn τ dans les gammes de n et τ étudiées. Nous remarquons également que le DexC6₈₃ a des taux de recouvrement comparables aux autres polymères ce qui laisse penser que, bien qu'il forme des émulsions de taille plus grandes (voir §3.4), il s'adsorbe tout autant que les autres. Ce serait donc la deuxième hypothèse évoquée précédemment (§ 3.4) qu'il faudrait privilégier (moins bonne protection contre la coalescence).

Nous pouvons tracer les courbes $\Gamma=f(C_{ex})$ qui consistent à représenter l'évolution de la quantité de polymère adsorbé (Γ en mg/m²) en fonction de la concentration de polymère en excès (C_{ex} en g/l) (figure IV.13).

Ces courbes s'apparentent à des isothermes d'adsorption dans le cas d'une adsorption de solutés sur une surface solide. Cependant, malgré l'analogie évidente, il convient de noter deux différences importantes :

- o Les polymères viennent s'adsorber au fur et à mesure sur des interfaces qui se créent sous l'action de la sonification et qu'ils contribuent à stabiliser.
- o Dans les isothermes d'adsorption, on suppose qu'à $C=0$, $\Gamma=0$, ce qui est théoriquement vrai mais dans notre cas ne correspond pas à un objet physique réel (sans émulsifiant, pas de formation de gouttelettes stabilisées).

Sur la courbe $\Gamma=f(C_{ex})$ (figure IV.13), on peut distinguer deux parties. La première partie, où la concentration de polymère à l'équilibre tend vers zéro, rend compte de l'affinité du polymère pour l'interface. Plus la pente est forte, plus le polymère a une propension à aller à l'interface eau/huile et à s'y déposer. Dans la deuxième partie, la quantité de polymère adsorbé croît lentement jusqu'à atteindre un plateau de saturation. La valeur au plateau

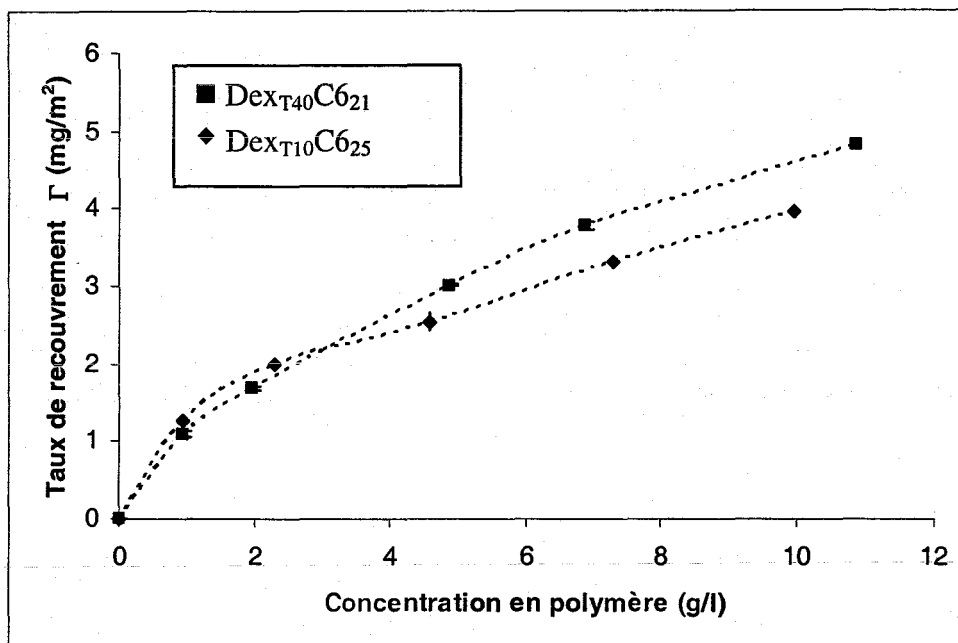


Figure IV. 14 : Variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration initiale en Dex_{T40}C₆₂₁ et Dex_{T10}C₆₂₅ pour des émulsions à 5% en volume de dodécane.

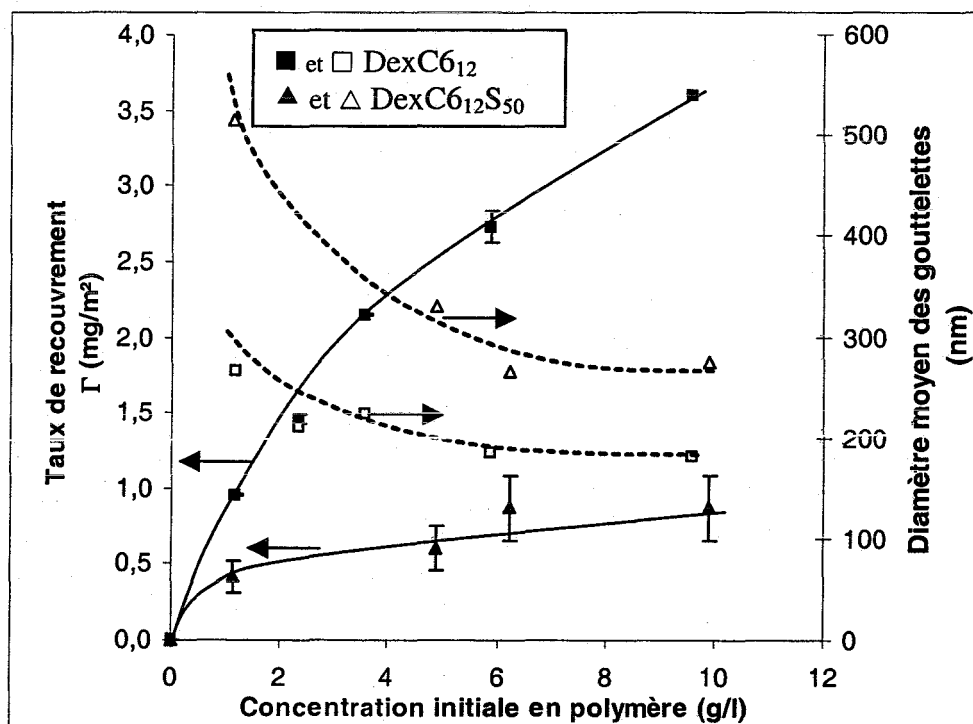


Figure IV. 15 : Variation du taux de recouvrement et du diamètre en fonction de la concentration initiale en DexC₆₁₂ et DexC₆₁₂S₅₀ dans la phase aqueuse pour une émulsion à 5% en volume de dodécane.

d'adsorption noté Γ^{pl} correspond à nouveau à la quantité maximale de polymère pouvant s'adsorber sur les gouttelettes. Nous avons également remarqué que ces isothermes s'apparentent à des isothermes de type Langmuir monocouche. Pour vérifier que ce modèle est applicable à nos systèmes, on peut envisager plusieurs linéarisations des isothermes dont celle de Scatchard qui repose sur l'équation suivante [20]:

$$\frac{C_{ex}}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma^{pl}} + \frac{C_{ex}}{\Gamma^{pl}} \quad \text{IV. 15}$$

où C_{ex} est la concentration en excès (mg/m^3);

Γ le taux de recouvrement des particules à la concentration C_{ex} (mg/m^2);

Γ_{pl} est le taux de recouvrement maximale (mg/m^2);

et K est la constante d'affinité entre le polymère et la surface (m^3/mg).

L'isotherme obtenue à partir de l'équation IV.15 (représentée sur la figure IV.13) a une allure proche de celle que l'on obtient. La linéarisation de ces isothermes d'adsorption selon Scatchard permet également de déterminer Γ_{pl} , dont la valeur, pour le DexC6₂₁ est de 5 mg/m^2 .

Nous avons constaté à nouveau que les courbes se ressemblent pour les dérivés neutres et amphiphiles du dextrane. L'affinité pour l'interface est donc similaire pour l'ensemble de ces polymères.

➤ Comparaison entre deux DexC_n de différentes masses molaires

Seule une comparaison entre le Dex_{T10}C6₂₅ et le Dex_{T40}C6₂₁ a été effectuée, car comme on l'a mentionné précédemment, il n'est pas possible d'obtenir des émulsions avec le Dex_{T500}C6₂₃.

Ces deux polymères ont donc un taux de modification proche mais des masses molaires différentes. La comparaison est donnée dans la figure IV.14 où il est clairement mis en évidence que les taux d'adsorption sont à peu près équivalents pour les deux dérivés du dextrane.

➤ Les dextrans modifiés ioniques

En ce qui concerne le dextrane avec des groupements anioniques (figure IV.15), les valeurs du taux d'adsorption varient par rapport à celles du dextrane modifié neutre. En effet,

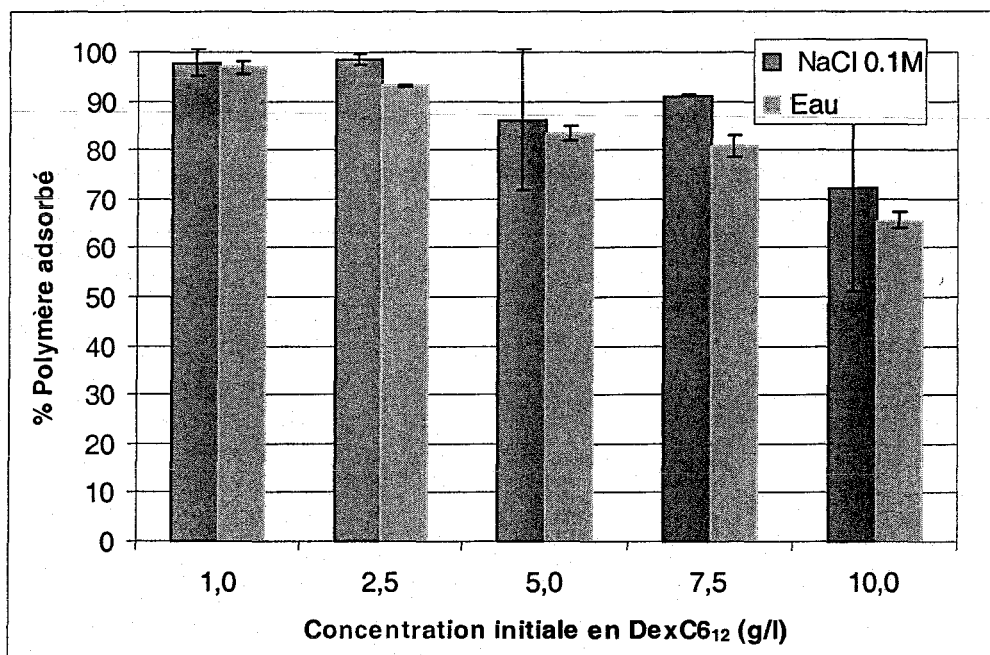


Figure IV. 16 : Influence du sel sur le pourcentage de polymère adsorbé à l'interface liquide/liquide en fonction de la concentration initiale pour des émulsions à 5% en volume de dodécane.

les taux sont beaucoup plus faibles quelle que soit la concentration initiale en polymère : ils ne dépassent pas 1 mg/m^2 pour le DexC6₁₂S₅₀. Il est possible de relier ce phénomène au caractère hydrophobe/hydrophile du polymère. La présence de groupements ioniques augmente l'hydrophilie du polymère et l'eau devient un meilleur solvant par rapport au DexC6₁₂. De ce fait, les macromolécules ont beaucoup moins d'affinité pour l'interface eau/huile, d'où une adsorption plus faible. De plus, les polymères chargés développent des répulsions électrostatiques entre les gouttes et entre eux lorsqu'ils sont sur une interface donnée. Cette dernière remarque est une des causes de la limitation de la quantité adsorbée qui entraîne certainement une plus faible protection contre la coalescence durant l'émulsification. Par conséquent, la taille moyenne des gouttelettes est plus élevée dans le cas des émulsions préparées avec le DexC6₁₂S₅₀. De plus, la cinétique d'abaissement de la tension interfaciale se trouve elle aussi ralentie du fait des groupements ioniques (cf. chapitre III, §4.2).

➤ Effet de la force ionique

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de sel dans la phase aqueuse perturbe la formation d'émulsions fines dans le sens où la taille des gouttelettes est beaucoup plus élevée par rapport au cas sans sel. A des concentrations inférieures ou égales à 5g/l en polymère dans NaCl 0,1M, la taille des gouttelettes est supérieure à 1000 nm. Par conséquent, l'incertitude sur Γ devient non négligeable. Afin de s'affranchir de ce problème, nous déterminerons, dans les expériences suivantes, le pourcentage de polymère adsorbé par rapport à celui qui a été introduit. La figure IV.16 reprend les résultats obtenus pour des émulsions (5% en volume d'huile) préparées avec le DexC6₁₂ à différentes concentrations, dans de l'eau pure ou avec NaCl (0,1M).

Il n'y a pas de différence significative entre la quantité adsorbée en polymère dans la phase aqueuse qu'il y ait ou non du sel et quelle que soit la concentration initiale en polymère. La diminution du pourcentage à partir de 5g/l correspond à la situation où le polymère est en excès et la quantité introduite dans la phase aqueuse n'est pas totalement adsorbée. La force ionique ne perturbe donc pas le phénomène d'adsorption des macromolécules à l'interface. La tensiométrie interfaciale en présence de sel avait d'ailleurs mis en évidence le même phénomène, la cinétique d'adsorption était plus rapide et la tension interfaciale plus basse en présence de sel (Chapitre III §4.3). Cependant, tout se passe comme si on avait supprimé ou fortement diminué les répulsions entre les gouttes, d'où des tailles de gouttelettes très élevées.

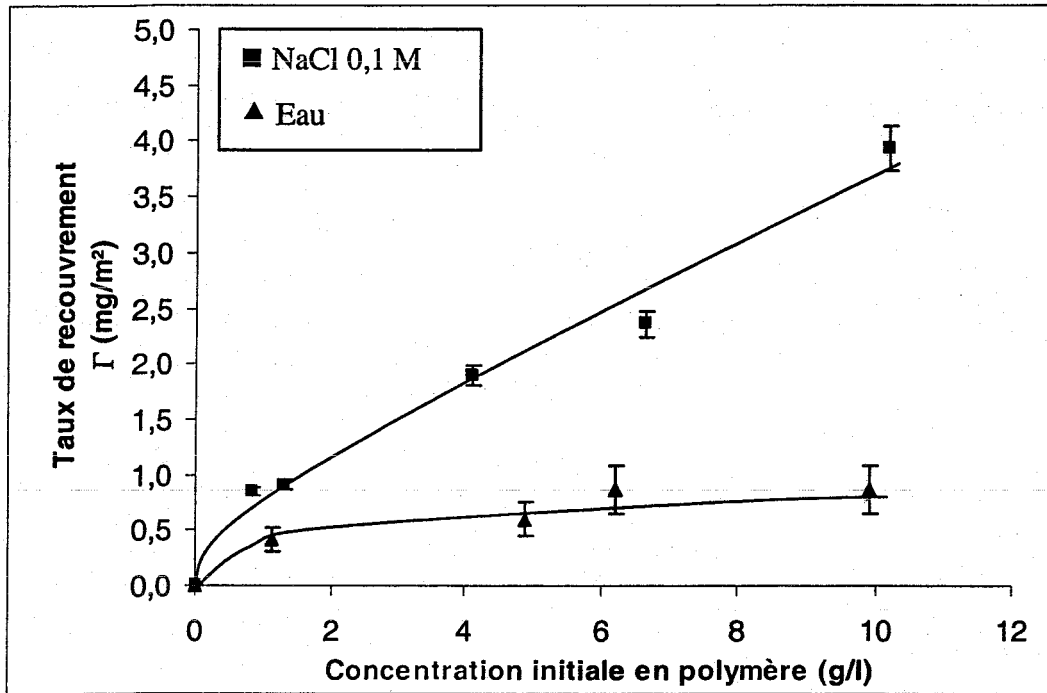


Figure IV. 17 : Taux de recouvrement en fonction de la concentration initiale en DexC₆₁₂S₅₀ dans la phase aqueuse avec ou sans sel pour des émulsions à 5% en volume de dodécane.

Polymère	Phase aqueuse	Γ^{PI} (mg/m ²)
Dex _{T40} C ₆₁₂	Eau	4,4
Dex _{T40} C ₆₂₁	Eau	4,8
Dex _{T40} C ₆₃₈	Eau	3,2
Dex _{T40} C ₁₀₁₁	Eau	3,9
Dex _{T10} C ₆₂₅	Eau	4,0
Dex _{T40} C ₆₁₂ S ₅₀	Eau	≈ 0,5
	NaCl 0,1M	4,0

Tableau IV. 7 : Taux de recouvrement correspondant au plateau de l'isotherme d'adsorption Γ^{PI} pour des émulsions à 5% en volume d'huile préparées à l'aide de différents dérivés du dextrane .

Examinons maintenant les résultats obtenus avec les polymères chargés DexC6S (figure IV.17), en présence de sel. Les taux d'adsorption deviennent comparables à ceux obtenus avec les émulsions préparées à l'aide d'un polymère neutre. Le sel permet l'écrantage des charges et la diminution des répulsions électrostatiques entre les chaînes adsorbées. Elle produit alors une forte augmentation de la quantité adsorbée. On retrouve également des diamètres moyens de gouttelettes de l'ordre de 200nm.

Les polymères tensioactifs ioniques semblent être une bonne alternative pour obtenir des émulsions fines en milieu salin NaCl et ainsi remédier aux problèmes rencontrés lors de la préparation de ces émulsions lorsque les polymères sont non chargés.

Dans le cadre de cette étude sur le taux de recouvrement, nous avons donc mis en évidence que l'ensemble des dérivés neutres du dextrane s'adsorbait de la même façon en terme de quantité par unité de surface. Le taux d'adsorption maximal a été estimé aux alentours de 4 à 5 mg/m² (cf. tableau IV.7). Notons que pour la gamme des polymères étudiés, le taux de modification τ , la longueur de chaîne alkyle n , ainsi que la masse molaire des polymères n'ont pas réellement d'influence sur la valeur des taux de recouvrement, les polymères s'adsorbent en même quantité aux interfaces eau/dodécane.

Il est intéressant d'évoquer une étude précédente réalisée au laboratoire [21] qui a concerné la préparation de particules de PLA (poly(acide lactique)) recouvertes de dérivés de dextrane (dextrane portant des groupements phénoxy ou alkyle). Le taux de recouvrement a été déterminé par la méthode du dosage par l'antrone. Deux procédés différents ont permis l'obtention de ces particules. Le premier a consisté à préparer une émulsion H/E, dont la phase aqueuse est constituée de dextrans amphiphiles employés comme tensioactifs et la phase organique de dichlorométhane et de PLA. La phase continue est ensuite évaporée pour obtenir des particules solides de PLA. L'autre technique a consisté à préparer les mêmes émulsions H/E mais en utilisant le cholate de sodium comme tensioactif. Après évaporation de la phase aqueuse et élimination du cholate de sodium, on laisse s'adsorber les dérivés du dextrane sur les particules solides. Dans le premier cas qui s'apparente au nôtre, les taux d'adsorption sont identiques quel que soit le polymère pris comme tensioactif (DexC_n τ ou dextrane phénoxy) ou bien quel que soit le taux de modification. Ces résultats sont cohérents avec ceux que nous avons obtenus. Cependant, dans l'autre cas, par adsorption, les taux d'adsorption varient et sont d'autant plus importants que le taux de modification et le caractère hydrophobe du groupement greffé sont forts.

Le calcul des taux de recouvrement obtenus à l'aide du dosage par l'anthrone donne des valeurs beaucoup plus élevées que celles obtenues par tensiométrie superficielle et interfaciale (chapitre III §4.4 et 5) ; cette différence peut s'expliquer de différentes façons. En effet, l'émulsification est un procédé où l'on crée rapidement de nouvelles interfaces sur lesquelles viennent s'adsorber les polymères amphiphiles. Le polymère s'adsorbe donc instantanément et se positionne à l'interface par quelques points d'ancrage. Par conséquent, on peut envisager que lors d'une émulsification, il y a plus de polymère adsorbé par unité de surface (de l'ordre de 4 mg/m^2 environ) que dans le cas où on laisse les chaînes s'adsorber naturellement par diffusion. C'est parce que les deux mécanismes sont différents que le taux de recouvrement déterminé à l'aide de l'isotherme de Gibbs, est beaucoup plus faible, sa valeur est par exemple de $0,55 \text{ mg/m}^2$ pour le DexC₆₃₈ à l'interface eau/dodécane (chapitre III § 5). D'autre part, cette dernière valeur ne prend en compte que les segments adsorbés à l'interface, et dans le cas de copolymères greffés, l'ensemble des groupements hydrophobes n'est certainement pas en totalité à l'interface. C'est ce que montrent les travaux de Millet et coll. [22] qui étudient l'adsorption à l'interface eau/air d'un poly(acide acrylique) modifié hydrophobiquement. Par tensiométrie, ils obtiennent un taux d'adsorption de l'ordre de $1,3 \text{ mg/m}^2$. Cette valeur est en accord avec celle obtenue à l'aide de la réflectivité des rayons X : dans la zone proche de l'interface (appelée zone proximale) le taux est de $1,2 \text{ mg/m}^2$. Cependant, le taux d'adsorption total est supérieur à $2,5 \text{ mg/m}^2$. Ils en déduisent alors que le taux calculé à l'aide de l'isotherme de Gibbs correspond à la zone proche de l'interface où sont adsorbés des segments de polymère. Le polymère forme des boucles ou des queues (d'autant plus grandes que le taux de modification hydrophobe est faible) qui ne participent pas à l'abaissement de la tension superficielle. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Demé et coll. [23] pour du pullulane hydrophobiquement modifié par des groupements cholestéryle adsorbé lui aussi à l'interface eau/air. En effet, les auteurs trouvent par réflectivité de neutrons des taux supérieurs à $2,5 \text{ mg/m}^2$ et variables selon la quantité initialement introduite en polymère.

Seuls les dérivés ioniques s'adsorbent en nettement plus faible quantité (pour des émulsions dont la phase aqueuse est exempte de sel) car leur affinité pour l'interface est amoindrie par les charges. En présence de sel dans la phase aqueuse des émulsions, les taux d'adsorption deviennent comparables à ceux obtenus avec les dérivés du dextrane neutre car les charges anioniques sont alors écrantées et le caractère tensioactif est amélioré.

4.1.2. Influence du rapport polymère/huile et analyse semi-quantitative

Pour évaluer l'influence de la quantité en polymère et de la fraction volumique en huile sur le taux d'adsorption, plusieurs dosages ont été effectués en faisant varier la quantité de tensioactif (DexC638) et de l'huile. Les résultats sont reportés dans la figure IV.18 où sont reportés d'une part l'évolution du taux d'adsorption et d'autre part le diamètre moyen des gouttelettes en fonction de α . α a été défini précédemment comme étant le rapport de la masse de polymère à la masse d'huile, initialement introduits.

Les deux courbes se composent de plusieurs parties :

- Pour α inférieur à 0,05, la variation du diamètre d des particules avec α est très importante. Lorsque α augmente, d diminue fortement tandis que les valeurs du taux de recouvrement Γ restent proches de 1 mg/m^2 . Dans cette zone, la quantité de polymère introduite est totalement adsorbée à l'interface, mais n'est pas suffisante pour recouvrir une surface plutôt grande. La taille des gouttelettes n'atteint donc pas encore la valeur minimale.

- Dans une zone intermédiaire ($0,05 < \alpha < 0,2$), la variation de d est plus faible et le taux de recouvrement augmente jusqu'à une valeur de $3,5 \text{ mg/m}^2$.

- Lorsque α est supérieur à 0,2, les deux courbes atteignent un plateau de 180 nm pour le diamètre moyen et de $3,5 \text{ mg/m}^2$ pour le taux de recouvrement. Le polymère est alors en quantité suffisante pour recouvrir la grande surface formée par l'ensemble des gouttelettes avec un diamètre minimal.

Nous remarquons aussi que les taux de recouvrement sont généralement compris entre $\Gamma_{\min} \approx 1 \text{ mg/m}^2$ et $\Gamma_{\max} \approx 4 \text{ mg/m}^2$ (moyenne valable pour l'ensemble des DexCn_r)

Suite à ces résultats qui mettent en évidence que le taux de recouvrement atteint un palier pour les valeurs de α élevées (0,5-0,7), il est certainement possible que l'adsorption de ces polymères soit de type monocouche, mais cette hypothèse devra être confirmée par les mesures de l'épaisseur de couche de polymère à l'interface.

A partir de ces remarques, nous pouvons cependant faire une interprétation semi-quantitative de l'ensemble des résultats obtenus sans pour autant en donner une explication théorique.

Posons les hypothèses suivantes :

- Une quantité minimale Γ_{\min} de polymère est nécessaire pour former des gouttelettes dont la stabilité est suffisante pour faire la mesure de taille.

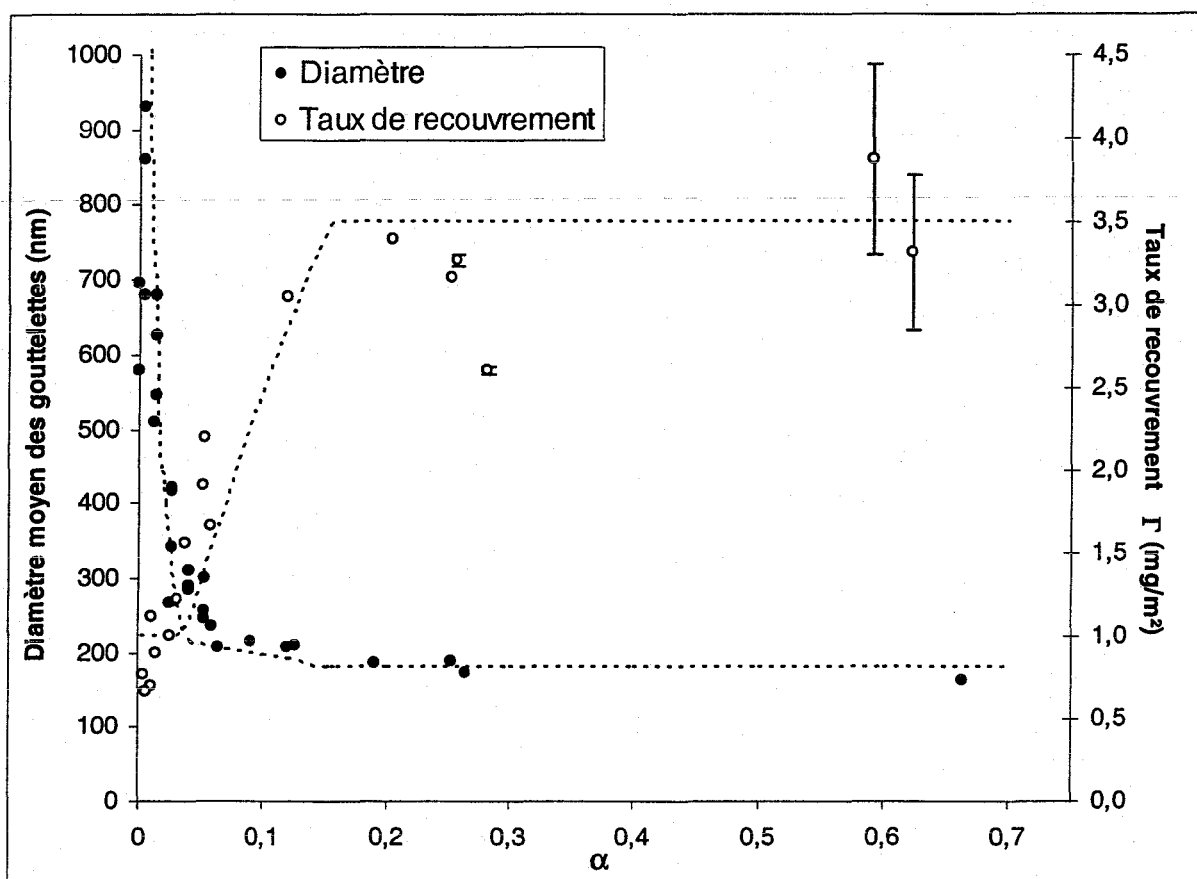


Figure IV. 18 : Diamètre moyen des gouttelettes à la préparation et taux de recouvrement en fonction du paramètre α pour des émulsions préparées à l'aide du DexC6₃₈. Les lignes en pointillés correspondent à la modélisation correspondant à l'analyse semi-quantitative.

o Une quantité maximale Γ_{\max} est atteinte, ce qui correspond au fait que le polymère ne s'adsorbe que sous forme de monocouche.

o On peut définir un taux α_1 tel que pour un $\alpha < \alpha_1$, la quantité de polymère est limitante. Les gouttelettes se forment avec un taux $\Gamma = \Gamma_{\min}$. Cette quantité impose le diamètre moyen des gouttes jusqu'à une valeur de $d \approx 1,2d_{\min}$ (limite choisie d'après les expériences). On peut donc exprimer α_1 de la manière suivante :

$$\alpha_1 \approx \frac{6\Gamma_{\min}}{\rho_{\text{Huile}} 1,2 d_{\min}} \quad \text{IV. 16}$$

o On peut définir α_2 tel que pour un $\alpha > \alpha_2$, le diamètre ne varie plus et sa valeur est égale à d_{\min} ; de même le taux d'adsorption est constant et égal à Γ_{\max} . On a donc :

$$\alpha_2 \approx \frac{6\Gamma_{\max}}{\rho_{\text{Huile}} d_{\min}} \quad \text{IV. 17}$$

o Pour $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$, le diamètre moyen varie entre $1,2d_{\min}$ et d_{\min} , et le taux de recouvrement augmente avec α . N'ayant aucun moyen de prédire comment d et Γ évoluent dans cette zone, nous avons supposé que d varie linéairement avec α de la façon suivante : $d = a - b\alpha$. Pour déterminer a et b , nous savons qu'à $\alpha = \alpha_1$, $d = 1,2d_{\min}$ et à $\alpha = \alpha_2$, $d = d_{\min}$. En conséquence, Γ varie de la façon suivante en fonction de d et α :

$$\Gamma \approx \frac{d\alpha\rho_{\text{Huile}}}{6} \quad \text{IV. 18}$$

Dans le cas du DexC638, nous avons appliqué ces équations aux points expérimentaux. Nous avons pris les valeurs suivantes : $d_{\min} = 180$ nm, $\Gamma_{\max} = 3,5$ mg/m², $\alpha_1 = 0,032$ et $\alpha_2 = 0,155$. La figure IV.18 reporte les courbes obtenues avec les points expérimentaux et avec l'analyse semi-quantitative. Les deux courbes sont très proches, ce qui soutient l'analyse semi-quantitative formulée ici.

4.1.3. Evolution du taux d'adsorption au cours du temps

Dans cette étude, nous avons voulu vérifier s'il y avait après émulsification, des phénomènes d'adsorption et/ou de désorption. Nous avons donc suivi le pourcentage de polymère adsorbé au cours du temps. Pour limiter les phénomènes de vieillissement, notamment le mûrissement d'Ostwald, qui entraînent une augmentation de la taille des

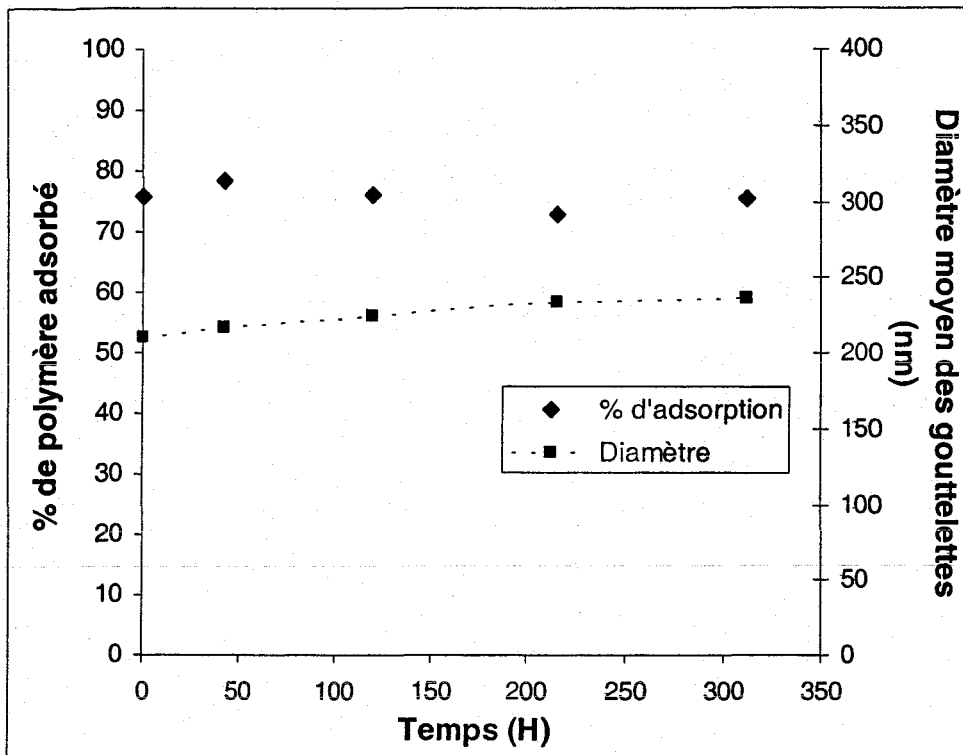


Figure IV. 19 : Evolution du pourcentage de polymère adsorbé et du diamètre en fonction du temps, pour une émulsion à 10% en volume d'hexadécane et préparée à l'aide du DexC₆₃₈ à 5 g/l.

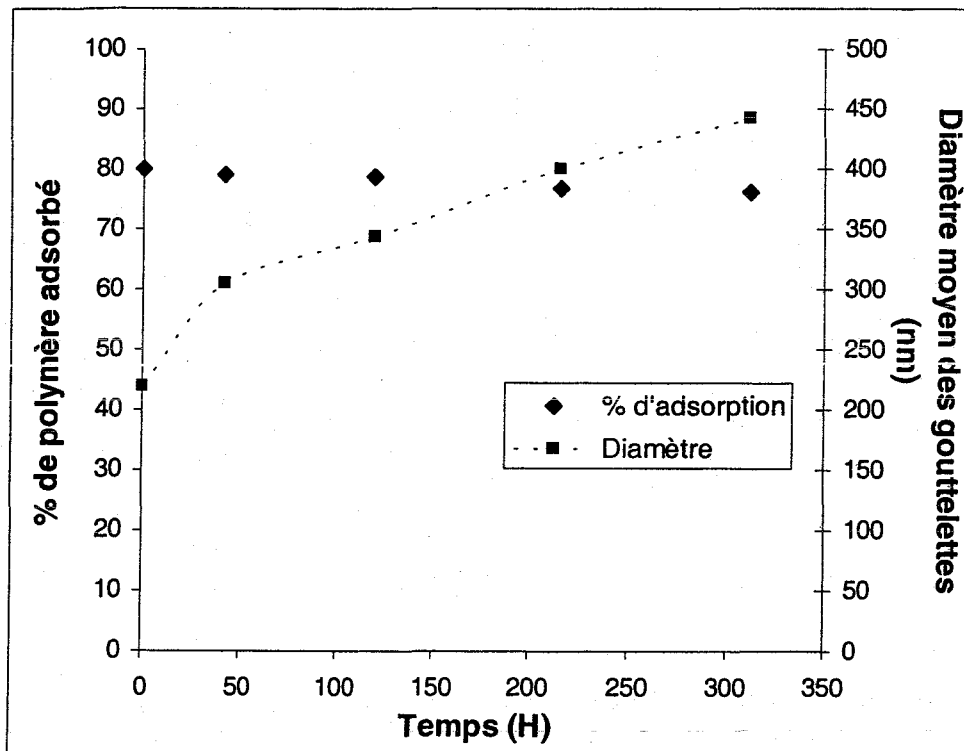


Figure IV. 20 : Evolution du pourcentage de polymère adsorbé et du diamètre en fonction du temps, pour une émulsion à 10% en volume de dodécane et préparée à l'aide du DexC₆₃₈ à 5 g/l.

gouttes au cours du temps, nous avons utilisé l'hexadécane comme phase organique (sa solubilité dans l'eau est plus faible que celle du dodécane). De ce fait, dans le laps de temps étudié, la surface spécifique reste quasi-constante. Des conditions ont été choisies de telle sorte que le pourcentage en polymère adsorbé soit inférieur à 100%, et qu'il reste du polymère en excès. Cette émulsion a donc été préparée avec une concentration en DexC₆₃₈ de 5g/l et avec une fraction volumique en hexadécane de 10%. Une fois l'émulsification effectuée, l'émulsion a été divisée en plusieurs fractions dont on a dosé au cours du temps la quantité de polymère adsorbé. Le pourcentage de polymère adsorbé et l'évolution du diamètre moyen des gouttelettes en fonction du temps sont représentés dans la figure IV.19. Au temps initial, la quantité adsorbée est de l'ordre de 75%. Cette valeur reste constante au cours du temps, de même pour le diamètre des gouttelettes (et donc la surface spécifique est constante).

Par conséquent, il n'y a pas d'adsorption supplémentaire au cours du temps, ou tout du moins ce n'est pas assez significatif pour le voir à l'aide du dosage. De même, il n'y a pas de désorption, comme cela est prédictible avec les polymères tensioactifs.

Cependant, lorsque la surface spécifique varie, le polymère subit des contraintes de dilatation, on peut alors présager un autre comportement. Nous avons donc renouvelé cette expérience en utilisant le dodécane. La surface spécifique au cours du temps est alors divisée par deux (elle passe de 27,4 à 13,6 m²) ce qui n'est pas négligeable. D'après la figure IV.20, il n'y a pas de variation du pourcentage de polymère adsorbé au cours du temps, ce qui signifie aussi que le taux d'adsorption par unité de surface augmente (lorsque l'on calcule le taux de recouvrement, celui-ci passe effectivement de 1,3 à 2,5 mg/m²). On peut considérer alors qu'il existe un transfert de polymère entre surfaces qui disparaissent et surfaces qui se créent. Ces variations de surfaces provoquent des contraintes de dilatation. Il est alors probable que le polymère se désorbe de la surface des gouttelettes qui s'amenuisent et disparaissent. De même, à la surface des gouttelettes qui s'accroissent, le polymère se réarrange. Le réarrangement peut permettre aussi de laisser la place à du polymère présent dans la phase continue ; cela impliquerait une évolution de la conformation des macromolécules adsorbées et pourrait entraîner une variation de l'épaisseur de couche.

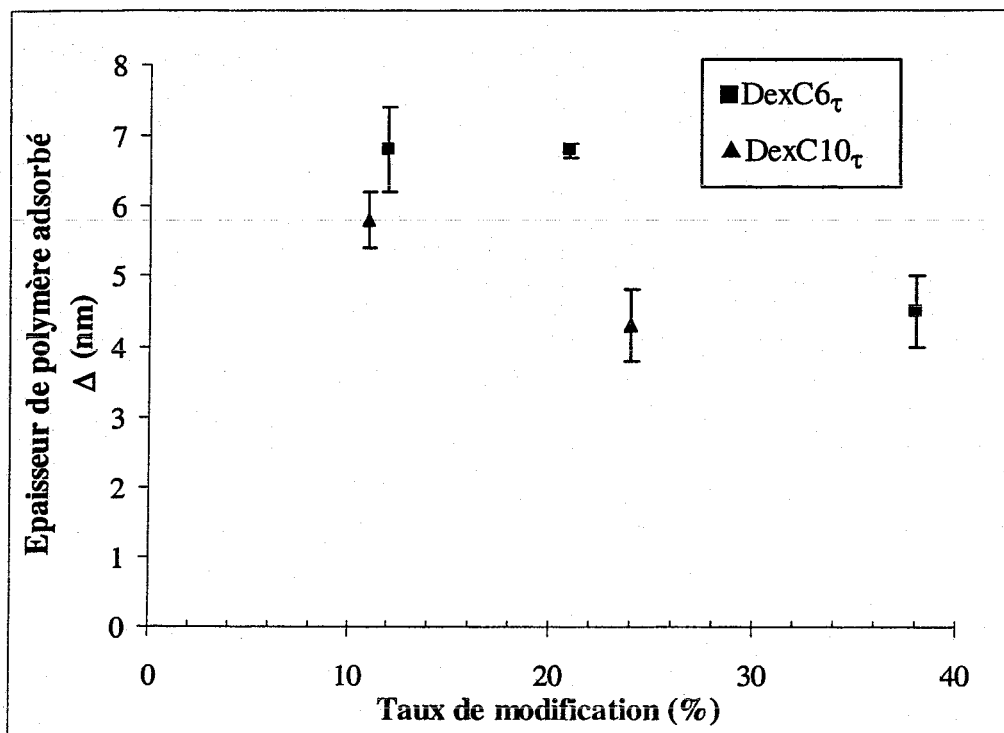


Figure IV. 21 : Evolution de l'épaisseur de couche de DexC6 et DexC10 en fonction du taux de modification en chaînes alkyle pour des émulsions à 10g/l en polymère et de fraction volumique de 5% en dodécane.

4.2. Détermination de l'épaisseur de couche en polymère adsorbé à l'interface

L'épaisseur de couche adsorbée a été déterminée par la mesure du potentiel zéta de l'interface liquide/liquide. Cette mesure nécessite évidemment que l'interface soit chargée ce qui n'est pas intuitivement le cas pour les huiles non polaires. Cependant, il a été démontré qu'il existait des charges négatives à l'interface [24,25] dont l'origine serait, entre autres, l'adsorption d'ions OH⁻ provenant de la phase aqueuse. Cette hypothèse a été émise car la mobilité électrophorétique mesurée dépend fortement du pH. La présence de charges à l'interface eau/huile non polaire a été confirmée récemment [19,26] par la mesure du potentiel zéta pour différentes huiles non polaires comme le dodécane. A pH 6 et pour une concentration en NaCl de 10⁻³ mol/l dans la phase aqueuse, le potentiel zéta est égal à -58mV. En tenant compte ces résultats, il est alors possible de mesurer l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé à l'interface eau/dodécane à partir de la théorie et de la technique décrites dans le paragraphe 2.2.3.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la structure du polymère neutre et tensioactif sur l'épaisseur de la couche puis dans un second temps, nous avons suivi l'évolution de l'épaisseur de couche en fonction de la concentration en polymère.

Sur la figure IV.21, l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du taux de fixation en chaînes C6 et C10 est représentée pour des émulsions préparées avec la phase aqueuse contenant 10 g/l de polymère, et une fraction en huile de 5% en volume. Chaque valeur est une moyenne des résultats de trois mesures.

Les valeurs des épaisseurs de couche Δ sont inférieures à 10 nm, ce qui laisse présager une adsorption en monocouche. Rappelons que les DexC_n τ forment des agrégats de taille différente selon τ et n (cf. chapitre II, §4.3.4). Les valeurs des diamètres hydrodynamiques de ces agrégats sont plus élevées que les valeurs de Δ dans le cas des DexC10 τ . Cette remarque permet d'émettre une hypothèse, s'appliquant pour l'ensemble des DexC_n τ , que les polymères adsorbés ne sont probablement plus sous forme d'agrégats lorsqu'ils sont adsorbés et que les chaînes se déplient. L'épaisseur de couche en polymère a tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de fixation, et la longueur de la chaîne alkyle. Deux phénomènes peuvent expliquer la dépendance de l'épaisseur de couche par rapport au taux de substitution :

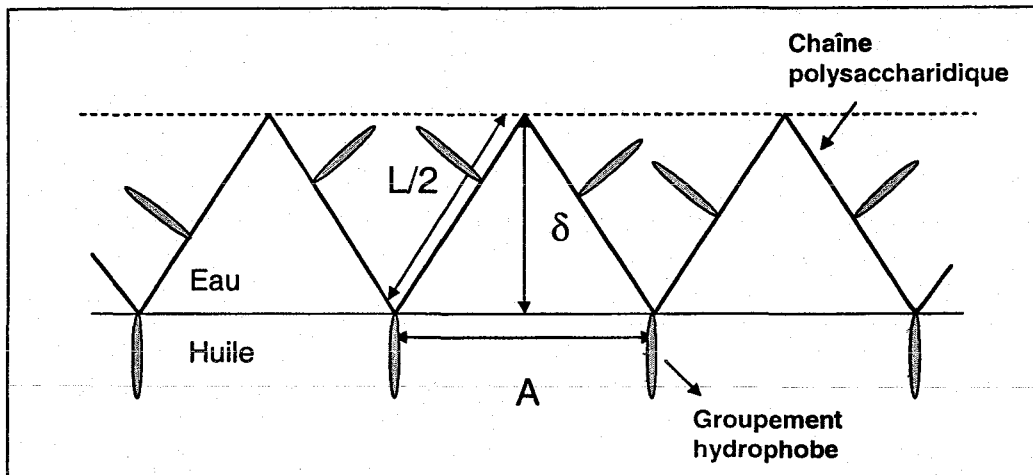


Figure IV. 22 : Représentation schématique d'un polymère à l'interface eau/huile pour l'estimation de l'épaisseur de couche δ .

Polymère	DexC6 ₁₂	DexC6 ₂₁	DexC6 ₃₈	DexC10 ₁₁	DexC10 ₂₄
Δ (nm) (expérimental)	6,8	6,8	4,5	5,8	4,3
δ (nm) estimé	5,4	5,5	3,3	4,7	4,2

Tableau IV. 8 : Epaisseurs de couche obtenues (Δ) pour les DexCn_r (émulsions à 10g/l en polymère et de fraction volumique de 5%), et calculées (δ) à partir de l'estimation décrite dans le paragraphe 4.2.

1) A fort taux de fixation, les points d'ancrage sont plus nombreux et la distance séparant deux d'entre eux est faible. De ce fait, la longueur des boucles est moins importante.

2) Toutes les chaînes alkyle ne sont probablement pas liées à l'interface d'une gouttelette, et ceci est d'autant plus vrai que le taux de greffage est fort. Les groupes hydrophobes non liés peuvent former des interactions entre eux ce qui conduit à une conformation plus compacte.

Nous avons voulu estimer la valeur de l'épaisseur de couche par un calcul simple, en nous fondant sur la deuxième hypothèse précédemment émise (tous les groupements hydrophobes ne sont pas adsorbés à l'interface). Pour cela, nous nous sommes basés sur les points suivants :

- Le taux d'adsorption correspondant à 100% des groupements hydrophobes adsorbés est donné par l'isotherme de Gibbs obtenu en tensiométrie interfaciale (chapitre III §5). Sa valeur, estimée pour le DexC₆₃₈, est de $1 \cdot 10^{-6}$ mol. de chaînes alkyle/m². On considèrera qu'il est identique pour tous les autres dérivés du dextrane.
- Le taux d'adsorption déterminé à l'aide du dosage par l'anthrone correspond à la quantité de polymère adsorbé, mais tous les groupements hydrophobes ne sont pas adsorbés à l'interface.
- A partir de ces deux données, il est alors possible d'évaluer le pourcentage de chaînes alkyle adsorbées à l'interface par rapport au nombre total de chaînes hydrocarbonées portées par une macromolécule de polysaccharide.
- De ce fait, à l'aide du taux d'adsorption et des données précédentes, on peut connaître le nombre de motifs glucose et la distance (noté L) entre deux points d'ancrage. En effet, la longueur d'un motif glucopyranose du dextrane est connue [27] et est de l'ordre de 0,44 nm. On admet aussi que les groupements hydrophobes sont fixés de façon homogène le long de la chaîne polymère.
- On a imaginé alors le modèle simple, donné dans la figure IV.22 qui représente schématiquement un mode d'adsorption d'une chaîne de polymère sous forme triangulaire. La base d'un triangle a une longueur A, qui correspond à la distance à l'interface entre deux points d'ancrage. Pour un polymère donné, on considère que cette distance reste constante lorsque toutes les chaînes alkyle sont adsorbées ou bien lorsque seule une partie des chaînes alkyle est à l'interface. La valeur de A provient directement de l'excès de surface Γ_{\max} déterminé en tensiométrie et exprimé en mol. de chaînes alkyle/m². La valeur de l'épaisseur de couche δ peut alors être calculée.

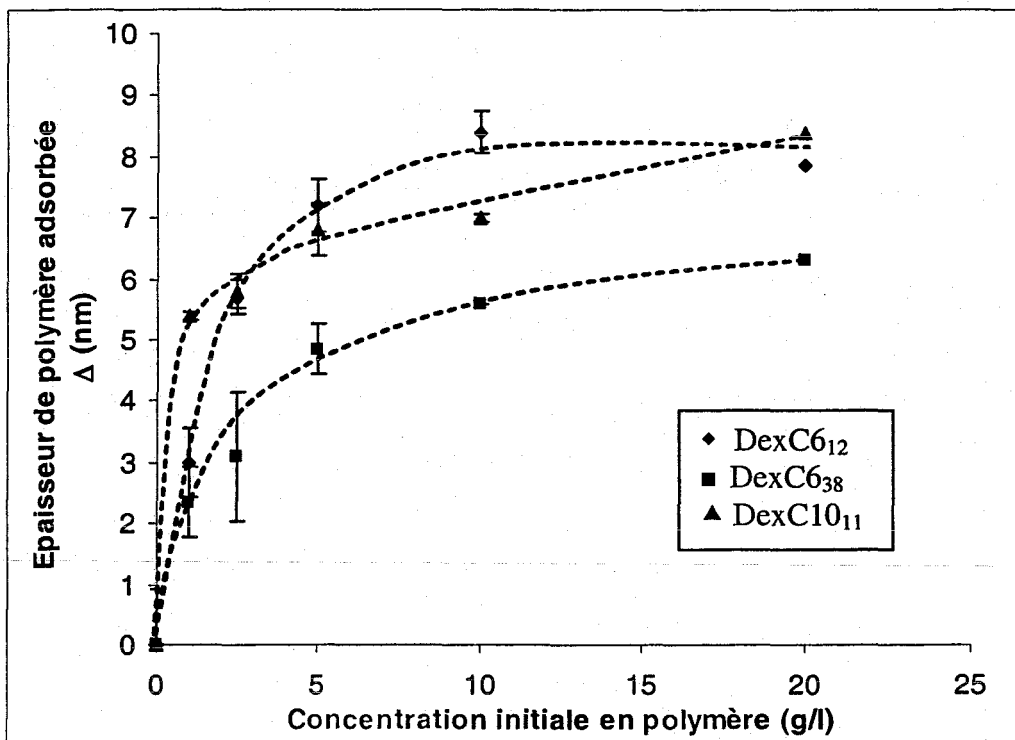


Figure IV. 23 : Evolution de l'épaisseur de couche de DexC6_τ et DexC10_τ, déposés sur les gouttelettes en fonction de la concentration en polymère initiale dans la phase aqueuse pour une fraction volumique en dodécane de 5%.

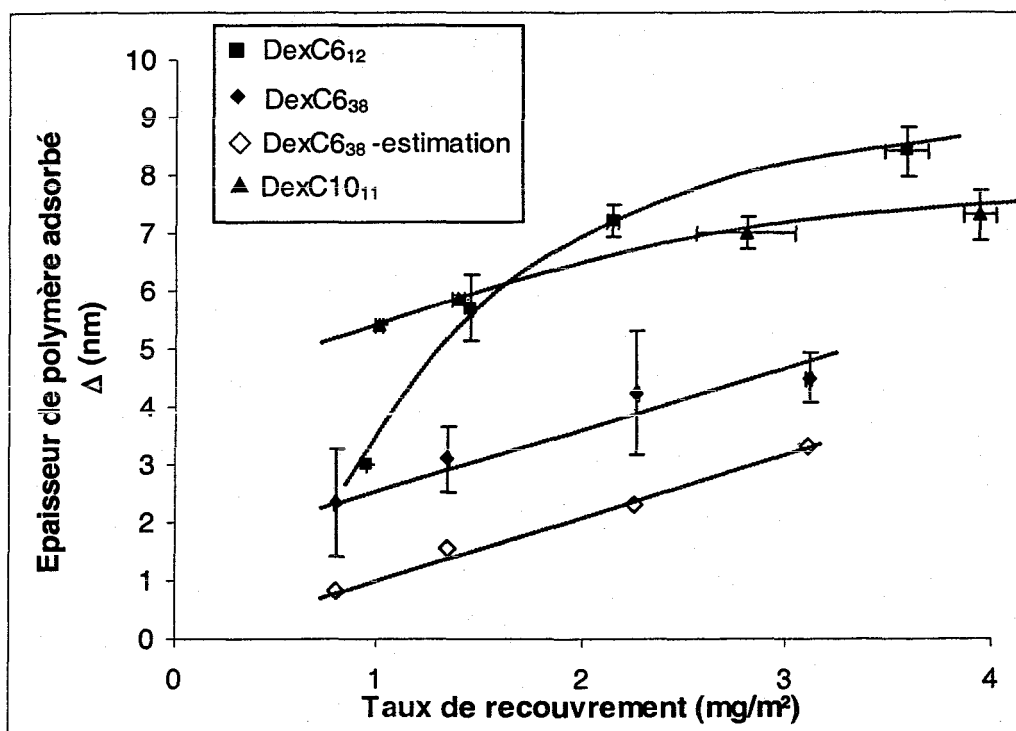


Figure IV. 24 : Variation de l'épaisseur de couche de polymère adsorbé sur les gouttelettes d'huile en fonction du taux de recouvrement, pour trois DexC_n, (émulsions à 5% de dodécane), données expérimentales ou calculées à partir de l'estimation décrite dans le paragraphe 4.2.

Les valeurs de δ ainsi calculées sont données dans le tableau IV.8 et comparées avec celles obtenus expérimentalement par zétamétrie. Les épaisseurs de couches estimées sont du même ordre de grandeurs que celles déterminées à l'aide du potentiel zéta. De plus, on note aussi la diminution de δ pour les dérivés du dextrane les plus hydrophobes.

Il est possible d'avoir une idée de la conformation en étudiant l'influence de la concentration en polymère tensioactif dans la phase aqueuse sur l'épaisseur de couche. Pour cela, plusieurs émulsions ont été préparées avec une fraction en dodécane constante et égale à 5% et avec une concentration en polymère variable. Les résultats pour les trois dextrans modifiés suivants : DexC6₁₂, DexC6₃₈, DexC10₁₁ sont reportés sur la figure IV.23. Comme précédemment, l'épaisseur de couche est plus faible pour le DexC6₃₈ qui est le plus modifié, quelle que soit la concentration initiale en polymère dans la phase aqueuse. L'ensemble des courbes croît exponentiellement avec la concentration jusqu'à atteindre une valeur maximale aux concentrations les plus élevées.

Sur la figure IV.24, l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du taux de recouvrement est représentée. Pour chaque polymère, l'épaisseur de couche augmente avec le taux de recouvrement. Pour de faibles quantités adsorbées, les polymères adoptent vraisemblablement une conformation aplatie à l'interface avec de nombreux segments en trains. A des taux de recouvrement plus élevés, les épaisseurs de couche sont plus importantes, il semble alors que les molécules adsorbées se réarrangent à l'interface, avec une augmentation du nombre de boucles. Pour les dérivés les moins substitués (DexC6₁₂ et DexC10₁₁) les boucles sont beaucoup plus longues car la distance entre deux groupes hydrophobes est plus grande. Pour les dérivés plus substitués, les boucles sont plus petites, en raison du nombre de points d'ancrage plus important. La couche de polymère pour le DexC6₃₈ est plus dense que celle des dextrans les moins modifiés. L'épaisseur de couche varie de façon plus importante avec le taux de substitution qu'avec la longueur de chaîne alkyle.

Rappelons ici l'allure de l'isotherme de Gibbs à l'interface eau-dodécane, obtenue avec le DexC6₃₈. Elle présente une évolution linéaire de la tension interfaciale avec le logarithme de la concentration, ce qui implique d'après l'équation de Gibbs, un taux de recouvrement pratiquement constant en groupements hydrocarbonés. Si la quantité de polymère adsorbé augmente cela doit nécessairement entraîner une augmentation de l'épaisseur de couche car de plus en plus de groupements hydrocarbonés se trouvent rejetés dans les boucles des macromolécules. Nous avons testé cette hypothèse dans le cas du

DexC6₃₈. Nous avons aussi estimé l'épaisseur de couche en DexC6₃₈ pour une émulsion à 5% en dodécane et en fonction de la concentration initiale en polymère à l'aide de la modélisation proposée plus haut et en fonction des taux d'adsorption obtenus dans les mêmes conditions. Les résultats sont également présentés dans la figure IV.24. L'épaisseur de couche en polymère augmente effectivement avec le taux d'adsorption, ce qui confirme notre hypothèse précédente. De même, les valeurs estimées suivent la même tendance que les valeurs expérimentales, ce qui prouve que l'épaisseur de couche dépend du taux d'adsorption. Cependant les épaisseurs de couche issues de la simulation sont plus faibles que celles obtenues expérimentalement.

La caractérisation des émulsions préparées à l'aide des polymères tensioactifs nous a permis de mettre en évidence leurs propriétés émulsifiantes. Ainsi, nous avons pu évaluer la quantité de polymère à introduire pour recouvrir correctement l'ensemble de l'interface des gouttelettes les plus fines (avec un diamètre de l'ordre de 200nm). Pour cela, le facteur α qui a été défini comme étant le rapport $\frac{\text{Masse de polymère}}{\text{Masse d'huile}}$ doit être supérieur à 0,05 pour obtenir des gouttelettes de taille minimale et un recouvrement maximal. De plus, la détermination du taux d'adsorption et de l'épaisseur de couche de polymère adsorbé a permis de faire des hypothèses sur la conformation de la chaîne de dextrane à l'interface. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les principaux processus de déstabilisation des émulsions, et les facteurs qui les influencent et nous chercherons à relier ces résultats à ceux obtenus précédemment.

5. Stabilité des émulsions

Les émulsions sont par nature des systèmes thermodynamiquement instables. Elles tendent à aller vers la démixtion et donc à évoluer vers leur état initial. Cet état correspondant au minimum d'énergie libre est atteint lorsqu'il y a le minimum de contact entre l'eau et l'huile. Il en résulte donc au cours du temps dès la préparation des émulsions, une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes. La qualité de l'émulsion dépend de la rapidité à laquelle l'émulsion vieillit c'est-à-dire de la « stabilité cinétique ». Plusieurs phénomènes peuvent être mis en cause, ils sont représentés dans la figure IV.25.

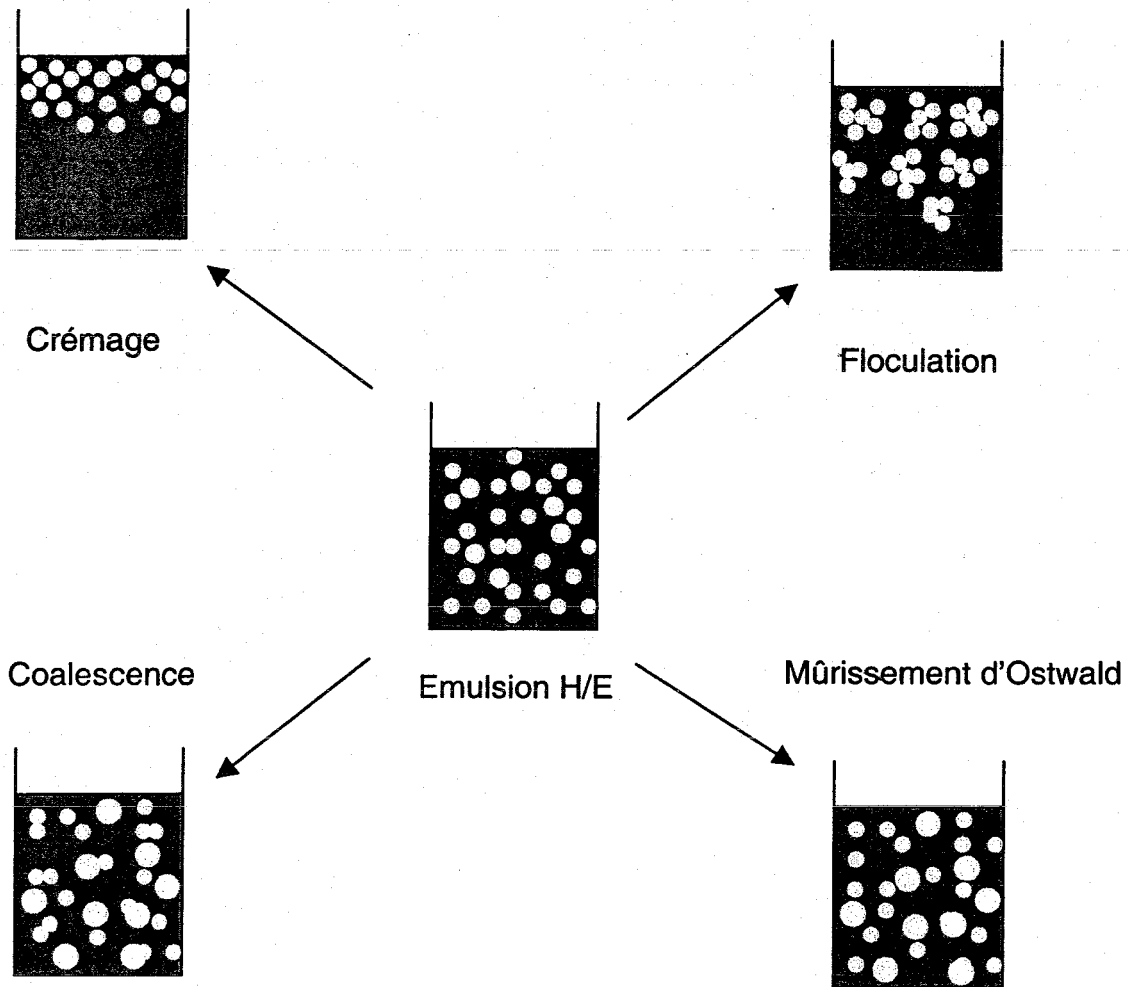


Figure IV. 25 : Processus de vieillissement des émulsions H/E dans le cas où l'huile est moins dense que l'eau

Deux processus sont réversibles :

➤ **La floculation**

L'origine de la floculation est l'adhésion de différentes gouttelettes qui est due à la compétition entre l'agitation thermique et les forces de Van der Waals. La floculation correspond donc au regroupement de plusieurs gouttelettes entre elles. Ce phénomène est souvent le précurseur de la sédimentation ou du crémage. Il existe deux sortes de floculation.

La floculation par déplétion est causée par la présence de micelles ou de polymères dans la phase continue. Lorsque deux gouttelettes se rapprochent, il arrive un moment où les objets (micelles ou pelotes/agrégats de polymères) initialement réparties dans tout le volume de la phase continue n'accèdent plus à l'espace séparant les deux gouttes. Cet espace est trop étroit pour permettre la présence des objets. Il y a donc déplétion, c'est-à-dire appauvrissement de ce film liquide en objets solvatés. Une différence de pression osmotique existe donc, ce qui favorise un flux de liquide de la zone liquide séparant les gouttes vers le reste de la phase continue. De ce fait le solvant quitte cette zone et entraîne le contact des gouttes.

La floculation par pontage est induite par l'adsorption sur plusieurs gouttes, de polymère de grande masse molaire.

➤ **Le crémage (ou la sédimentation)**

Le crémage (ou la sédimentation) est le résultat de la poussée d'Archimède que subissent les gouttelettes. Le système est nécessairement en équilibre cinétique, les gouttes de la phase dispersée sont donc animées par un mouvement brownien. Elles sont donc soumises au champ de pesanteur terrestre qui tend à imposer un mouvement vers le haut si la goutte est moins dense que la phase continue (crémage) ou vers le bas dans le cas contraire (sédimentation). Cette compétition entre agitation brownienne et pesanteur aboutit à une inhomogénéité de l'émulsion laissée sans agitation. Le crémage dépend de la taille des gouttelettes et de la distribution de la taille. Plus les gouttelettes sont petites moins l'émulsion crémera rapidement.

La vitesse de sédimentation d'une particule solide dans un liquide est donnée par la relation de Stokes :

$$u = \frac{2\Delta\rho g r^2 F(\phi_0)}{9\eta} \quad \text{IV. 19}$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre la phase continue et celle de la phase dispersée (ρ en mg/cm^3), η est la viscosité de la phase continue (poise), r le rayon des gouttes (m), g la constante gravitationnelle et $F(\phi_0)$ un terme correctif dépendant de la fraction volumique (ϕ_0) ($F(\phi_0)=1$ pour les émulsions diluées). Dans le cas du crémage (ou sédimentation) d'une goutte d'un liquide dans un milieu liquide, la relation est plus complexe et doit faire intervenir la viscosité de surface. Cependant la relation de Stokes reste un bon point de départ.

Les deux autres processus sont irréversibles :

➤ La coalescence

Elle consiste en la rupture du film mince qui s'est formé entre deux gouttelettes adjacentes qui se sont rapprochées. De même que la floculation, ce rapprochement se produit lorsque l'énergie d'adhésion entre ces deux gouttelettes est plus grande que l'énergie de turbulence provoquant la dispersion. Le film mince qui se forme lorsque deux gouttelettes sont en contact est métastable. Les deux gouttelettes se transforment alors en une seule. La notion de film représente une couche mince de phase continue exempte d'émulsifiants adsorbés entre les deux gouttelettes.

Les émulsifiants constituent une barrière structurale et mécanique autour de la gouttelette. Dans le cas de polymère tensioactifs et adsorbés en quantité suffisante, l'émulsion est protégée contre la coalescence.

➤ Le mûrissement d'Ostwald

Lorsque la taille des gouttes est de l'ordre de 100 à 200 nm et que les gouttelettes sont convenablement stabilisées contre la coalescence, le principal processus de vieillissement est généralement le mûrissement d'Ostwald. Il s'agit d'une diffusion moléculaire de l'huile contenue dans les petites gouttelettes qui diffuse vers les plus grosses gouttelettes à travers la phase continue. Il y a donc disparition des petites gouttelettes au profit des plus grosses. Ce phénomène est décrit par l'équation de Kelvin qui établit que le potentiel chimique d'une substance entourée par une interface courbée augmente lorsque le rayon de courbure diminue. C'est ce qui représentera la force motrice thermodynamique de la diffusion moléculaire. Le transfert du soluté est possible car il existe toujours une solubilité, même très faible, d'un

liquide dans un autre. La cinétique de ce transfert dépend donc de cette solubilité. La variation résultante de la taille moyenne des gouttelettes a été étudiée par Lifshitz, Slyozov et indépendamment par Wagner [28], c'est la théorie LSW. Elle est basée sur plusieurs hypothèses [29] :

- 1) La diffusion moléculaire est l'étape déterminante du transport de la matière entre les particules.
- 2) Il n'y a pas d'interactions entre les particules, ce qui signifie que le système est infiniment dilué.
- 3) Les particules sont sphériques.
- 4) La concentration de la phase dispersée à travers la phase aqueuse est constante, excepté dans l'environnement proche des particules, qui correspond approximativement à l'épaisseur r d'une couche égale au rayon de la goutte.

Selon la théorie de ces auteurs, le cube du rayon moyen des gouttelettes augmente linéairement avec le temps :

$$\bar{R}^3(t) = \bar{R}^3(0) + \omega t \quad \text{IV. 20}$$

où \bar{R} est le rayon moyen des gouttelettes en m, t est le temps en s, à partir duquel l'émulsion a été préparée. Dimensionnellement, ω représente un débit volumique et correspond à l'huile transférée des plus petites gouttes vers les plus grandes par unité de temps. Cette grandeur caractérise le vieillissement plus ou moins rapide de l'émulsion. Par convention, ω sera dénommé « vitesse de mûrissement d'Ostwald ». Ce paramètre peut être exprimé en fonction des propriétés physico-chimique de l'huile et de l'interface :

$$\omega = \frac{8\gamma_i V_m^2 D_m C_\infty}{9RT} \quad \text{IV. 21}$$

où γ_i est la tension interfaciale en N/m, D_m est le coefficient de diffusion de l'huile dans l'eau pure en m^2/s , V_m est le volume molaire de l'huile en m^3/mol , C_∞ la solubilité de l'huile dans l'eau pure en mol/m^3 , R la constante de gaz parfait ($R=8,314 \text{ J/mol.K}$) et T la température en K.

Cette relation a été établie pour un système infiniment dilué. Une des hypothèses précédemment mentionnée est que l'épaisseur de la couche de diffusion est égale au rayon de la gouttelette (hypothèse n°4 de la théorie de LSW). Ce cas correspond à une goutte qui ne serait pas gênée par la présence d'autres gouttes dans son environnement proche. Ce n'est évidemment plus la situation pour des émulsions concentrées. Plusieurs études [30-32] ont

mis en évidence que le mûrissement d'Ostwald variait avec la fraction volumique d'huile. Des corrections théoriques ont été proposées pour prendre en compte cette variation, elles mènent alors à l'expression de $\omega(\phi)$:

$$\omega(\phi) = k(\phi)\omega(0) \quad \text{IV. 22}$$

où $\omega(0)$ correspond à la valeur calculée dans l'équation IV.21 et $k(\phi)$ est le facteur correcteur qui dépend de la fraction volumique en huile. Cependant les variations de ω avec ϕ prédites par ces relations théoriques sont plus prononcées que celles observées notamment avec des émulsions préparées à l'aide de dextrane portant des groupements phénoxy [33]. Taylor l'a par ailleurs montré avec des émulsions de décane dans de l'eau stabilisées par du SDS (dodécylsulfate de sodium). Ces approches théoriques ne conviennent pas pour les émulsions H/E dont les particules sphériques sont considérées comme étant un milieu continu. Les gouttes sont aussi supposées interagir au travers de leur champ de diffusion proche et aussi par des faibles collisions. Ce dernier type d'interaction est prédominant mais peut être remis en cause dans le cas de gouttes stabilisées par une couche de tensioactifs.

Les caractéristiques du mûrissement d'Ostwald ont été vérifiées au cours de différents travaux sur des émulsions d'alcane dans l'eau, stabilisées contre la coalescence. Des travaux ont été effectués avec majoritairement des tensioactifs moléculaires tels que le SDS [34], le SDBS (benzene dodécylsulfonate de sodium) [35], le Tween 20 [36,37] où l'effet de la présence de micelles dans la phase aqueuse a été mis en évidence. Les résultats sont toutefois contradictoires. D'un côté, Taylor [29,38] met en évidence que l'effet de leur présence sur la vitesse de mûrissement d'Ostwald est négligeable, notamment avec le SDS, en accord avec les travaux de Kabalnov [39,40]. D'un autre côté, cette présence aurait un effet néfaste sur la stabilisation des émulsions (lorsque la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse est supérieure à la Concentration Micellaire Critique (CMC)). Il y a en effet une augmentation du taux de mûrissement d'Ostwald avec l'accroissement de la concentration en tensioactif. Bings et coll. [41] ont par ailleurs montré que les émulsions étaient stabilisées au maximum à la CMC. Plusieurs hypothèses sont émises sur cet inconvénient des petits tensioactifs : ainsi les micelles peuvent par exemple s'interposer dans le transfert de masse de l'huile entre les gouttes et donc le favoriser, ou bien elles peuvent augmenter la floculation des gouttelettes. Notons aussi que la nature de l'huile a une forte influence sur le taux de mûrissement d'Ostwald et particulièrement pour la série des n-alcane [4]. La diminution de ω suit la solubilité de l'huile dans l'eau. L'effet de la polarité de l'huile utilisée comme phase dispersée

a aussi été étudié [42]. Ainsi, une huile avec une faible polarité et une faible solubilité dans l'eau telle que l'hexadécane permet d'avoir des émulsions stables indépendamment du tensioactif employé, alors qu'une huile plus soluble dans l'eau mais tout aussi apolaire (comme le décane) conduira plus facilement au mûrissement d'Ostwald. En augmentant la polarité de l'huile (décanol), la stabilité des émulsions dépend cette fois-ci du type de l'émulsifiant et de sa concentration.

Dans notre cas, nous utilisons le n-dodécane, huile peu polaire. D'après les travaux décrits précédemment, la nature du tensioactif employé jouera probablement un rôle sur ω . Peu d'études sur la stabilité des émulsions préparées à l'aide de polymères tensioactifs et concernant le mûrissement d'Ostwald, ont été effectuées. On peut toutefois mentionner dans de précédentes études que les dextrans modifiés par des groupements phenoxy (DexP) ont déjà montré de bonnes propriétés émulsifiantes [4,7], et qu'ils empêchent par ailleurs la coalescence des émulsions. Le phénomène de vieillissement prédominant des émulsions (dodécane dans eau) stabilisées à l'aide de ces polymères, est le mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène peut être atténué voire retardé en mélangeant l'huile avec une autre huile moins soluble dans l'eau telle l'hexadécane.

Suite à ces travaux où les propriétés émulsifiantes de ces polymères (DexP) sont proches de celles des DexCn_τ, deux phénomènes de vieillissement ont été étudiés, le mûrissement d'Ostwald et le crémage admettant que les autres processus (coalescence, floculation) sont inexistantes.

5.1. Evolution de la taille des gouttelettes au cours du temps

Le vieillissement des émulsions a été étudié en étudiant la taille des gouttelettes au cours du temps. L'étude de cette évolution est nécessaire pour avoir des informations supplémentaires sur le mode de vieillissement des émulsions.

Le suivi de la taille des émulsions dodécane/eau a été effectué par PCS/HPSS. Une fois l'émulsion préparée, des mesures périodiques du diamètre moyen de l'émulsion ont été effectuées durant deux à trois semaines. Avant chaque mesure, les émulsions ont été préalablement agitées manuellement dans le but d'éviter des erreurs dues au crémage.

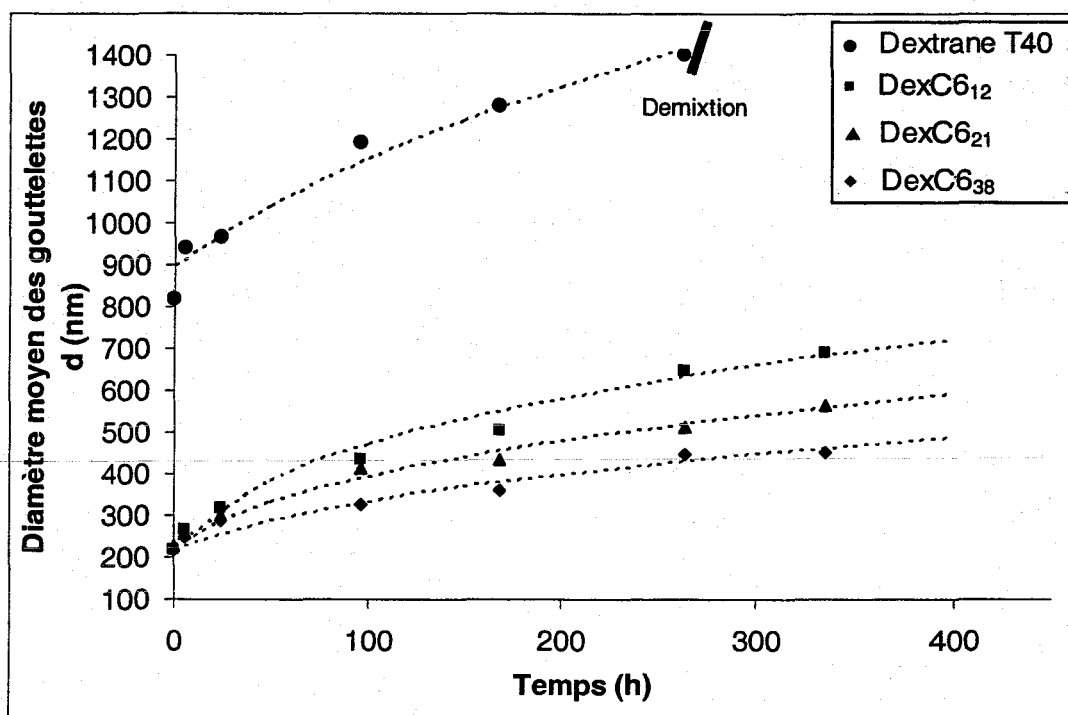


Figure IV. 26 : Evolution du diamètre moyen des gouttelettes au cours du temps pour des émulsions à 10% en volume d'huile et préparées à l'aide des DexC6 à 5g/l. Les lignes en pointillés représentent la variation du diamètre selon l'équation de LSW.

Milieu	V_m (m ³ /mol)	D_m (m ² /s)	C_∞ (mol/m ³)
Eau	2,27.10 ⁻⁴	5,40.10 ⁻¹⁰	2,30.10 ⁻⁵
NaCl 10 ⁻³ M			2,29.10 ⁻⁵
NaCl 10 ⁻² M			2,28.10 ⁻⁵
NaCl 10 ⁻¹ M			2,18.10 ⁻⁵

Tableau IV. 9 : Propriétés physique du dodécane : Volume molaire V_m [43], coefficient de diffusion D_m [45] déterminés dans l'eau et solubilité C_∞ du dodécane dans l'eau et dans des solutions de NaCl [44] à 20°C.

Dans la figure IV.26 est représenté un exemple d'évolution du diamètre moyen des gouttelettes en fonction du temps. En traçant la variation du rayon au cube en fonction du temps, on obtient une bonne linéarité. Le processus de vieillissement est donc majoritairement dû au mûrissement d'Ostwald. La pente de cette droite permet d'obtenir la vitesse ou le taux de mûrissement d'Ostwald expérimental, ω_{exp} (m^3/s). En suivant les recommandations de Taylor [29] les valeurs expérimentales du diamètre moyen en intensité obtenues par PCS/HPSS est divisé par 1,14, afin de se rapprocher de la valeur du diamètre moyen en nombre.

Notons que l'évolution de d pour l'émulsion préparée avec le dextrane précurseur suit dans un premier temps l'équation de la théorie de LSW (équation IV.21). Cependant, le diamètre moyen des gouttes est toujours beaucoup plus élevé que dans le cas où un tensioactif est utilisé, et au bout de 300 heures il y a une démixtion entre les deux phases. A partir d'un moment donné, le phénomène de coalescence devient donc probablement prépondérant face au mûrissement d'Ostwald, car le dextrane n'étant pas tensioactif ne s'adsorbe pas aux interfaces liquide/liquide.

Le taux de mûrissement d'Ostwald $\omega(\phi)$ a tout d'abord été calculé à l'aide de la formule IV.21 puis corrigé par la valeur de $k(\phi)$ selon l'équation IV.22. La valeur de k est égale à 1,57 pour une fraction volumique en huile de 5%. Cette correction abaisse la valeur de ω de façon conséquente. De plus, nous avons remarqué que ω était approximativement le même pour une émulsion diluée dans l'eau pure et dans une solution contenant du polymère [4]. Par conséquent, le polymère non adsorbé contenu dans la phase continue n'a pas d'influence sur la valeur de ω . Pour calculer le taux de mûrissement d'Ostwald à partir de l'équation IV.21, il faut connaître les propriétés physiques du dodécane (V_m et C_∞) dans l'eau pure [43] et dans l'eau saline [44]. Elles sont reportées dans le tableau IV.9. Pour le coefficient de diffusion, les valeurs dans l'eau sont données par Sakai et coll. [45].

L'ensemble des taux de mûrissement d'Ostwald expérimentaux et calculés est reporté dans le tableau IV.10. Les valeurs de tension interfaciale eau/dodécane à l'équilibre, noté γ_e , sont les valeurs expérimentales trouvées lors des mesures de tensiométrie et obtenues à l'aide de l'extrapolation de Hansen pour des solutions de 1 g/l. On considère donc que les valeurs de γ_e données sont aussi les tensions minimales atteintes pour des solutions dont les concentrations sont supérieures à 1 g/l.

Polymères	$\omega_{\text{exp}} \times 10^{27}$ (m ³ /s)	$\gamma_e \times 10^3$ (N/m)	$\omega_{\text{calc}} \times 10^{27}$ (m ³ /s)	$\omega(\phi) = \omega_{\text{calc}} * K(\phi)$ $\times 10^{27}$	$\omega_{\text{exp}} / \omega(\phi)$
Dextrane T40	80	-	-	-	-
DexC ₆₁₂	22	14,20	3,3	5,7	3,9
DexC ₆₂₁	11	7,80	1,8	3,1	3,5
DexC ₆₃₈	5,9	2,85	0,65	1,1	5,2
DexC ₁₀₁₁	15	15,40	3,5	6,2	2,5
DexC ₁₀₂₄	8,9	9,22	2,1	3,7	2,4
DexC ₁₀₃₁	3,1	6,55	1,5	2,6	1,2
Dex _{T10} C ₆₂₅	9,7	6,78	1,6	2,7	3,6
DexC ₆₁₂ S ₅₀	58	25,00	5,7	10,0	5,8
DexC ₆₈₃ S ₅₄	32	12,70	2,9	5,1	6,2

Tableau IV.10 : Récapitulatif des taux de mûrissement d'Ostwald expérimentaux et calculés selon l'équation de LSW pour l'ensemble des DexC et DexS.

➤ Effet de la structure du dextrane modifié

La structure du polymère joue un rôle important sur la stabilisation des émulsions. Alors que l'on trouve pour l'ensemble des émulsions étudiées, un diamètre moyen des gouttelettes initiales du même ordre, l'évolution de la taille de l'émulsion est quant à elle différente selon le tensioactif employé. L'augmentation du taux de modification (τ) et de la longueur de la chaîne alkyle (n) a un effet positif sur la stabilisation. En effet, plus le dextrane est substitué par des groupements hydrophobe plus ω_{exp} est faible, et à même taux de modification, les DexC10 τ sont de meilleurs stabilisants que les DexC6 τ .

Les dérivés du dextrane portant des groupements sulfonates stabilisent moins bien les émulsions que les dérivés neutres. Des émulsions préparées à l'aide du DexS₄₅ ont été préparées et celles-ci se déstabilisent très rapidement. La démixtion apparaît plus rapidement (au bout de 24 heures) par rapport à des émulsions préparées avec le dextrane précurseur (après 300 heures environ). Comme attendu il n'y a aucune affinité du DexS₄₅ pour l'interface eau/huile.

La fixation de groupements propylsulfonates de sodium sur le DexC6₁₂ ne confère pas à ce dernier un meilleur caractère stabilisant. Cependant, le DexC6₈₃S₅₄ montre un ω_{exp} tout à fait comparable à ceux des polymères neutres faiblement modifiés.

La variation de la masse molaire du tensioactif ne semble pas avoir un effet significatif sur la valeur du taux de mûrissement d'Ostwald. En effet, la valeur de ω_{exp} du polymère DexT₁₀C6₂₅ est similaire à celui du DexT₄₀C6₂₁.

Par conséquent, l'augmentation du taux en groupements hydrophobes est favorable à la stabilisation des émulsions dans la limite de la solubilité des polymères, tandis que la présence de groupes ioniques est plutôt désavantageux.

Notons aussi que les valeurs de ω expérimentales sont toujours supérieures aux valeurs prédites par la théorie de LSW. La différence observée entre ces deux valeurs est certainement liée au fait qu'il y a une distribution en tailles des gouttelettes qui n'est pas connue et que cette distribution a une influence sur ω . Pour les DexC6 τ la valeur de ω_{exp} est environ 4 fois plus grande que $\omega(\phi)$, pour les DexC10 τ , 2 fois plus grande et pour les DexC6 τ S τ , 6 fois plus grande. De même, pour les dextrans modifiés par des groupements phénoxy, le rapport a une valeur comprise entre 4 et 5 [33]. En d'autres termes, plus les polymères ont des groupements greffés au caractère hydrophobe prononcé, indépendamment du taux de modification, plus les valeurs de ω_{exp} se rapprochent de celles calculées par la relation de LSW.

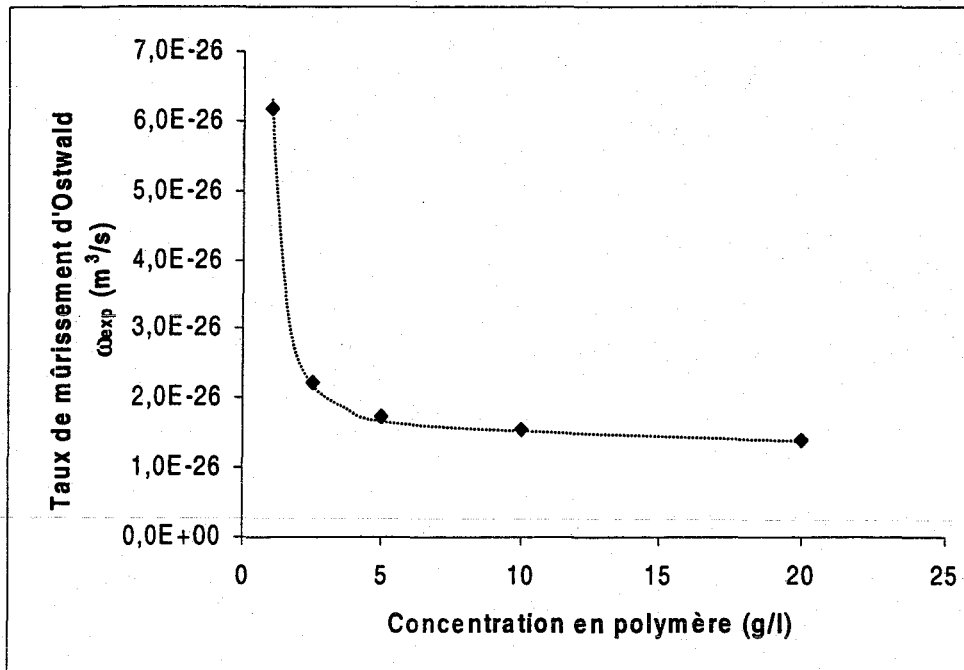


Figure IV. 27 : Influence de la concentration initiale en polymère (DexC₆₁₂) sur le taux de mûrissement d'Ostwald pour des émulsions à 5% en volume de dodécane.

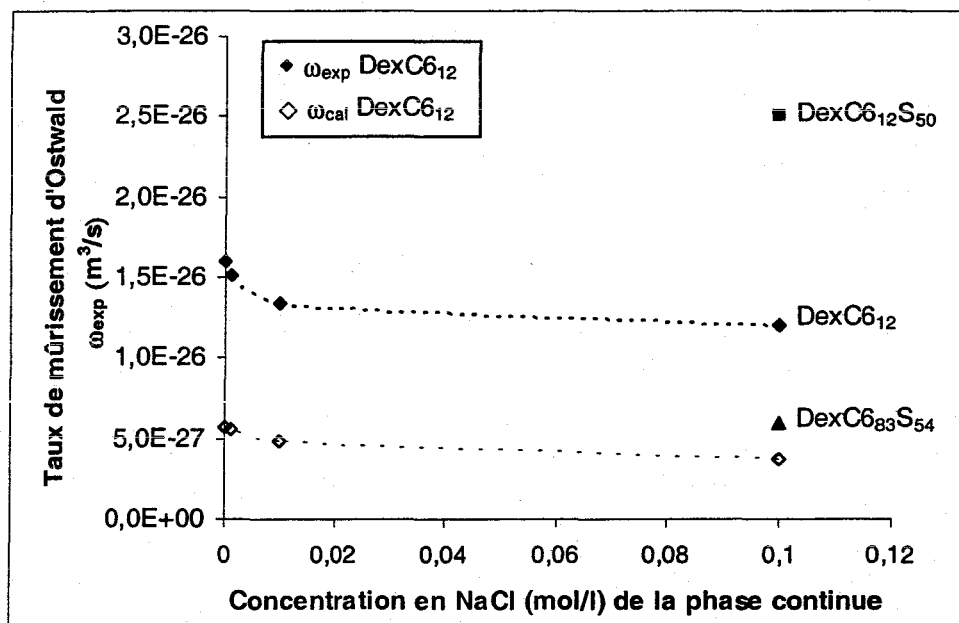


Figure IV. 28 : Influence de la concentration en sel contenu dans la phase aqueuse sur le taux de vieillissement d'Ostwald pour des émulsions à 5% en volume de dodécane et à une concentration initiale en polymère de 10 g/l

➤ Influence de la concentration

La figure IV.27 rend compte de l'évolution de ω_{exp} selon la concentration initiale en polymère, notamment du DexC6₁₂. Pour chaque concentration, la relation déduite de la théorie de LSW (équation IV.21) est parfaitement valable alors qu'on aurait pu envisager qu'aux faibles concentrations il y aurait eu, en plus, des phénomènes de coalescence.

La vitesse de mûrissement d'Ostwald décroît lorsque la concentration en polymère est importante. En augmentant la concentration initiale en polymère, le recouvrement est amélioré de même que la finesse de la taille des gouttelettes. On peut se demander lequel de ces deux facteurs joue un rôle sur le taux de mûrissement d'Ostwald. Nous avons vu précédemment que la vitesse du mûrissement d'Ostwald, donnée dans l'équation IV.21 ne dépendait, hormis les propriétés physiques propres au dodécane dans l'eau, que de la tension interfaciale du tensioactif. Nous avons posé l'hypothèse que la tension à l'équilibre minimale γ_e était atteinte à une concentration de 1g/l et ne variait plus au-delà. Or pour des émulsions dont les concentrations initiales en polymère sont inférieures ou égales à 5 g/l, les concentrations en excès dans le surnageant sont inférieures à 1 g/l (détermination à l'anthrone). Dans ce cas, on ne peut plus considérer que la tension interfaciale est la même. La diminution de ω_{exp} lorsque que la concentration initiale augmente serait due en partie à la baisse de γ_e . La distribution en taille des gouttelettes peut aussi jouer un rôle sur l'abaissement de la vitesse de mûrissement d'Ostwald avec la concentration. En effet, la diffusion du dodécane à travers la phase continue peut être réduite par une diminution de la taille des gouttelettes et par une distribution en taille plus étroite qui permet d'égaliser les pressions entre les gouttelettes. Cependant, nous n'avons pas accès à ce dernier paramètre.

➤ Effet de la force ionique

Précédemment, on a mis en évidence la difficulté à obtenir des émulsions en présence de sel. Pour remédier à ce problème et former des émulsions fines, il faut soit mettre une assez grande quantité de dextrane amphiphile neutre soit employer comme émulsifiants les dextrans portant des groupements propylsulfonates de sodium. Une fois ces émulsions préparées à l'aide du DexC6₁₂ et des DexC6_τS_τ, la taille des gouttelettes a été suivie au cours du temps.

Dans un premier temps, regardons l'influence de la concentration en sel pour des émulsions préparées avec le DexC6₁₂. Préalablement, nous avons recalculé la solubilité du

dodécane dans l'eau « saline », à l'aide des données prises dans la littérature [44]. Une diminution de la solubilité de l'huile est prévisible en présence de sel et peut laisser présager alors un abaissement du vieillissement par mûrissement d'Ostwald. Comme le montre le tableau IV.5, il y a une diminution de cette solubilité mais elle est relativement faible. Il est aussi envisageable, selon l'équation de LSW (équation IV.21), que ω soit diminué par l'abaissement de γ_e qui a été observé en présence de sel, lors des études en tensiométrie. Dans de l'eau pure, γ_e est de 14,2 mN/m et tombe à 9,9 mN/m dans NaCl 0,1M. Malgré ces deux arguments, la vitesse de mûrissement d'Ostwald diminue, mais son abaissement est peu conséquent sur les valeurs de ω expérimentales comme pour celles calculées (figure IV.28). La présence de sel ne permet pas une meilleure stabilisation des émulsions car la baisse simultanée de la solubilité de l'huile et de la tension interfaciale n'est pas assez marquée.

Le DexC6₁₂S₅₀, est quant à lui un moins bon stabilisant que son homologue non chargé. En présence de sel, ce copolymère retrouvait pourtant des propriétés tensioactives et émulsifiantes similaires à celles du DexC6₁₂ en solution aqueuse (tension interfaciale, taux de recouvrement, taille des émulsions à la préparation).

Au contraire, le DexC6₈₃S₅₄, permet d'abaisser significativement ω . L'augmentation du taux de modification en chaînes alkyle a un effet positif sur la stabilisation de l'émulsion. Cet effet est dû au fait que la tension interfaciale du DexC6₈₃S₅₄ est plus faible que celle du DexC6₁₂S₅₀. Cette tendance avait été aussi évoquée au cours de la mesure de taille à la préparation (§ 3.4 de ce chapitre).

Pour stabiliser les émulsions plus efficacement, il est possible de diminuer le mûrissement d'Ostwald. Une étude réalisée au laboratoire qui a porté sur les dextrans modifiés par les phenoxy [7] montre que l'ajout d'une huile plus lourde (de 2 % en volume dans la phase organique), telle que l'hexadécane, permet d'atténuer considérablement ω , le diamètre moyen des gouttelettes restant quasi-constant. Les substances plus hydrophobes qui sont additionnées en petite quantité dans la phase dispersée diffusent plus lentement dans la phase continue que l'huile en proportion majoritaire. La différence au niveau de la cinétique de transfert entre les deux solutés de la phase dispersée permet de créer une contre-pression osmotique entre les gouttelettes et de limiter le mûrissement d'Ostwald. Par ailleurs, la variation de la vitesse de mûrissement d'Ostwald en fonction de la proportion entre deux huiles 1 et 2 peut être prédite par la théorie de Kabalnov [46] dont l'équation correspondante est :

$$\omega_{\text{mélange}} = \left(\frac{\phi_1}{\omega_1} + \frac{\phi_2}{\omega_2} \right)^{-1} \quad \text{IV.23}$$

avec ϕ_1 et ϕ_2 la fraction volumique des huiles 1 et 2 dans la phase organique et $\omega_{\text{mélange}}$, ω_1 et ω_2 les vitesses de mûrissement d'Ostwald des émulsions contenant respectivement le mélange des deux huiles, l'huile 1 seule et l'huile 2 seule. Cette équation a déjà été utilisée et vérifiée lors de travaux effectués au laboratoire sur des émulsions préparées à l'aide de dextrans portant des groupements phénoxy, avec une phase organique composée d'un mélange décane/dodécane [33]. L'équation IV.23 permet de prédire correctement l'abaissement de la vitesse de mûrissement d'Ostwald lorsqu'on augmente la fraction de dodécane dans la phase huile.

5.2. Crémage

La stabilité des émulsions a aussi été étudiée par observation visuelle du crémage (figure IV.29). 10 ml d'une émulsion fraîchement préparée sont introduits dans un tube de 10mm de diamètre. Au départ, l'émulsion, de couleur blanche, est répartie de façon homogène dans tout le tube. Suite au crémage, une partie blanche, appelée crème, correspondant à une phase riche en gouttelettes d'huile va s'élever et simultanément, apparaît une phase liquide claire en bas du tube. La hauteur de cette phase limpide, notée H, est mesurée au cours du temps. On trace alors l'évolution du rapport de cette hauteur à la hauteur totale de l'émulsion notée H_0 en fonction du temps (cf. figure IV.29).

Parallèlement aux résultats obtenus dans cette étude, nous avons voulu relier l'évolution du crémage au cours du temps à celle de la taille des gouttelettes régie par le mûrissement d'Ostwald. L'objectif était de relier des grandeurs relatives aux gouttes à des observations macroscopiques sur les émulsions. Le principe est le suivant:

- o Pour une émulsion donnée (dérivé du dextrane, huile et fraction volumique donnés), la vitesse de mûrissement d'Ostwald ainsi que la taille initiale ont été précédemment déterminées. Dès lors, nous pouvons calculer la courbe d'évolution du diamètre moyen (d) en fonction du temps sur l'intervalle correspondant au suivi de crémage.

- o Pour chacune des valeurs de d, la vitesse de crémage, u, peut être calculée selon la relation de Stokes (Equation IV.19), en utilisant les masses volumiques de l'eau et du dodécane. En ce qui concerne la viscosité du milieu continu, elle est estimée à partir de la quantité de polymère restant en solution et des résultats de viscosimétrie (chapitre II).

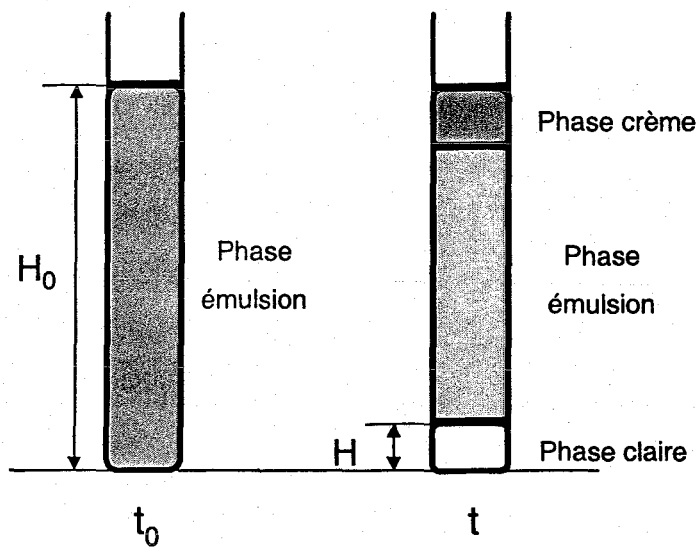


Figure IV. 29 : Suivi du crémage d'une émulsion H/E au cours du temps dans le cas où l'huile est moins dense que l'eau

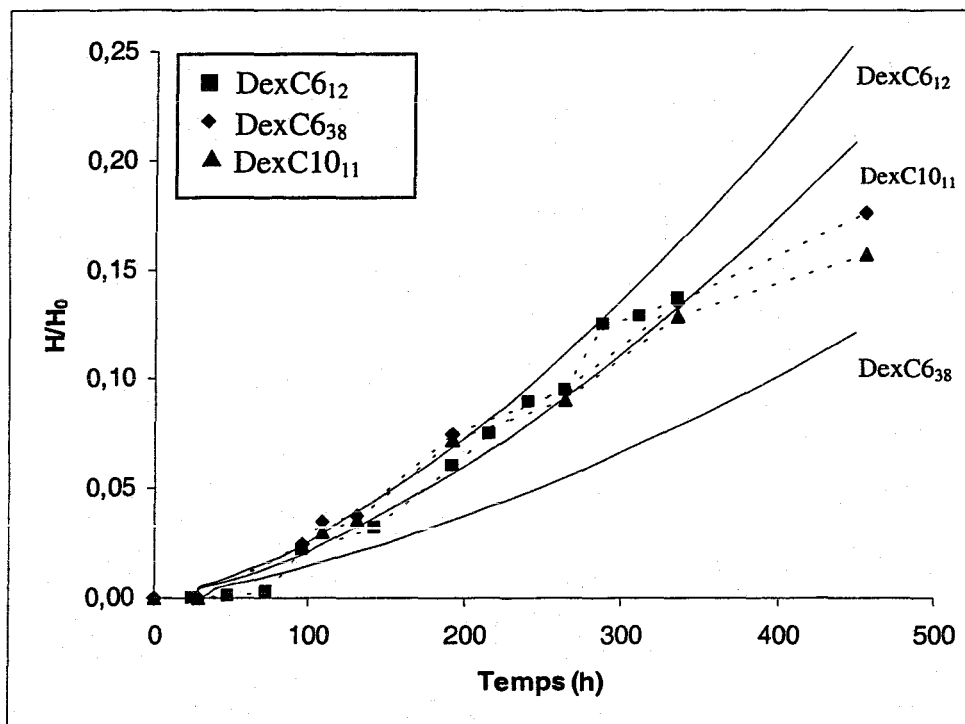


Figure IV. 30 : Suivi du crémage d'émulsions dodécane dans eau en fonction du taux de modification et de la longueur de la chaîne alkyle, la concentration en polymère étant de 10g/l et la fraction volumique de dodécane de 10%. H est la hauteur de la phase liquide claire et H_0 la hauteur totale de l'émulsion. Les courbes en trait plein correspondent aux valeurs calculés d'après l'équation IV.24.

○ A chaque instant, la hauteur de la phase aqueuse sous l'émulsion peut être estimée en utilisant un pas de temps donné afin de tenir compte correctement de la variation de u . A chaque fois on a :

$$H(t + dt) = dt \times u(t) + H(t) \quad \text{IV. 24}$$

en prenant $H(0) = 0$.

○ La comparaison avec les résultats obtenus peut se faire en prenant à un temps donné les hauteurs et en faisant des rapports sur une expérience qui sert de référence (l'expérience choisie est celle avec l'émulsion préparée avec le DexC6₁₂ à 5g/l).

○ Enfin, on suppose que les deux processus, crémage et mûrissement d'Ostwald, sont sans interaction.

- Lors des mesures de l'évolution de la taille des gouttelettes au cours du temps on élimine le crémage par agitation manuelle.
- Lors des mesures du crémage, l'homogénéité de la fraction volumique sur toute la hauteur de l'émulsion n'est plus valable. Ainsi la proximité des gouttelettes est potentiellement source d'une variation du taux de mûrissement d'Ostwald au cours du temps.

➤ Influence de la structure du polymère

L'évolution, en fonction du temps, du crémage, correspondant à des émulsions à 10% en volume de dodécane et préparée à l'aide des polymères : DexC6₁₂, DexC6₃₈, DexC10₁₁ à une concentration de 10g/l, est représentée sur la figure IV.30. Nous sommes dans le cas où α est supérieur à 0,05 et donc le diamètre moyen des gouttelettes est identique et minimal (de l'ordre de 180-200 nm) pour l'ensemble des émulsions, indépendamment du tensioactif employé.

L'allure des courbes calculées à partir de la relation de Stokes (IV.19) et la relation IV.24 est proche de celle des courbes qui correspondent à l'évolution du crémage. Cependant, les courbes calculées montrent une différence entre les polymères, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. En effet, l'évolution du crémage observé est similaire quel que soit le polymère utilisé. Dans ce cas, le crémage est plutôt fonction de la taille initiale des gouttelettes, mais l'évolution du diamètre moyen au cours du temps n'est pas mise en évidence.

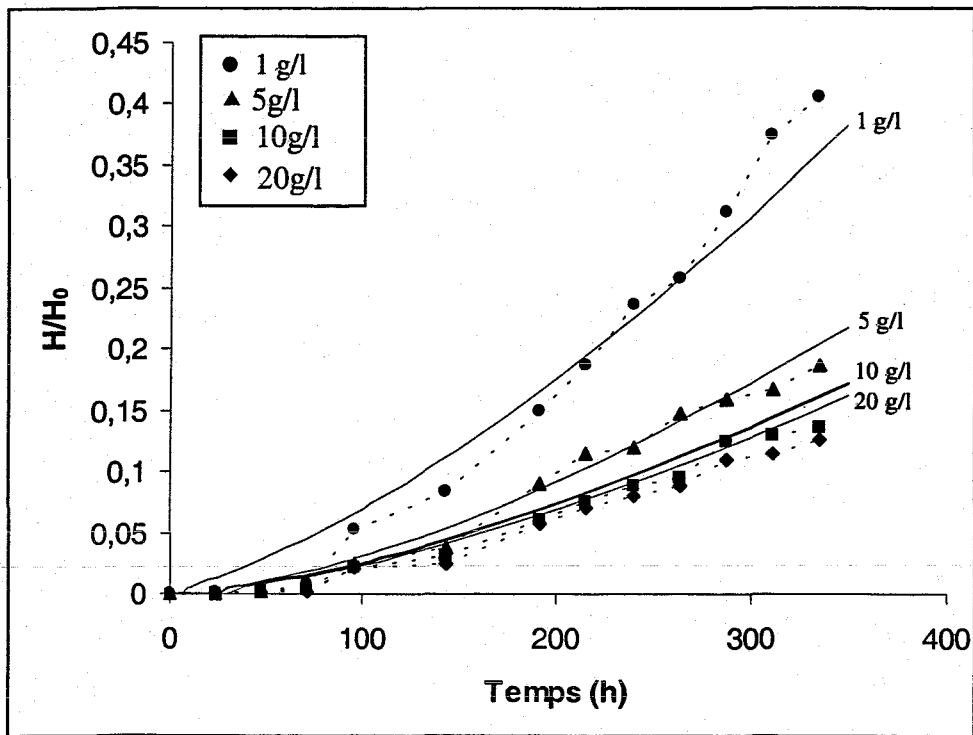


Figure IV. 31 : Suivi du crémage d'émulsions dodécane dans eau en fonction de la concentration en DexC₆₁₂, la fraction volumique en dodécane étant de 10%. H est la hauteur de la phase liquide claire et H₀ la hauteur totale de l'émulsion. Les courbes en trait plein correspondent aux valeurs calculés d'après l'équation IV.24.

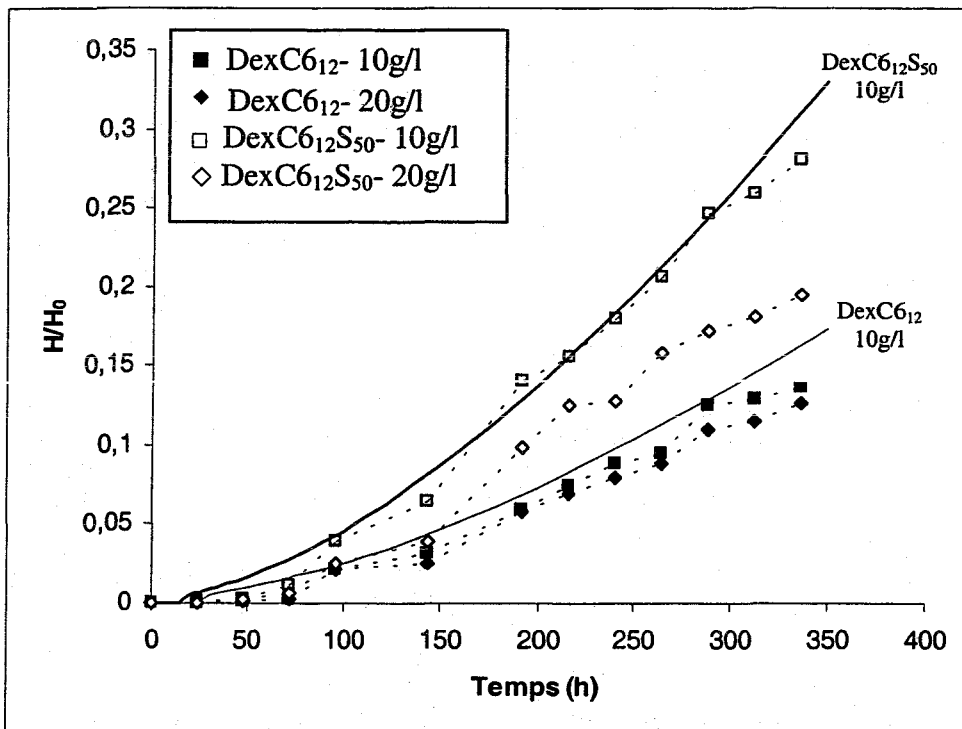


Figure IV. 32 : Suivi du crémage d'émulsions dodécane dans eau en fonction de la concentration en DexC₆₁₂ et en DexC_{612S50}, la fraction volumique en dodécane étant de 10%. H est la hauteur de la phase liquide claire et H₀ la hauteur totale de l'émulsion. Les courbes en trait plein correspondent aux valeurs calculés d'après l'équation IV.24.

➤ Influence de la concentration en tensioactif

L'évolution du crémage en fonction du temps pour des émulsions à 10% en volume de dodécane et préparées à l'aide du DexC₆₁₂ à différentes concentrations est donnée dans la figure IV.31. Le crémage commence le plus rapidement pour les émulsions dont la taille initiale des gouttelettes est la plus grande. C'est le cas pour les émulsions dont la concentration est inférieure ou égale à 5g/l (α est donc inférieur à 0,05). Les émulsions préparées avec le DexC₆₁₂ à une concentration supérieure à 5g/l ont des tailles initiales des gouttelettes identiques, l'évolution du crémage au cours du temps est alors comparable. L'estimation du crémage à partir de l'équation IV.19 décrit assez bien l'augmentation expérimentale de la vitesse de crémage avec l'abaissement de la concentration. Dans ce cas-ci, l'évolution du diamètre moyen en fonction du temps qui prend en compte la vitesse de mûrissement d'Ostwald joue un rôle sur la vitesse de crémage.

➤ Influence des charges

L'évolution du crémage pour des émulsions avec 10% en volume de dodécane et préparées à l'aide du DexC₆₁₂ et son homologue chargé avec des groupements propylsulfonates de sodium, le DexC₆₁₂S₅₀, est reportée sur la figure IV.32. Le diamètre moyen initial des gouttelettes est pour l'ensemble de ces émulsions très faibles, aux alentours de 180-200 nm. Cependant, on observe une différence au niveau de la vitesse de crémage. Le vieillissement des émulsions préparées à partir de tensioactifs chargés tend à être plus rapide. On peut envisager que la taille des gouttelettes évolue plus rapidement lorsque le polymère est chargé ce qui fait accélérer le crémage. A nouveau, l'estimation du crémage à partir de l'équation IV.19 suit plutôt bien les résultats expérimentaux.

5.3. Relation entre la tension interfaciale et le mûrissement d'Ostwald

5.3.1. Tension interfaciale

Les expériences sur le vieillissement des émulsions ont montré une forte influence de la structure du polymère employé comme tensioactif sur la vitesse de vieillissement des émulsions. L'augmentation de la longueur de chaîne alkyle n et du taux de substitution τ permet d'abaisser la vitesse de mûrissement d'Ostwald. Les émulsions dodécane dans eau

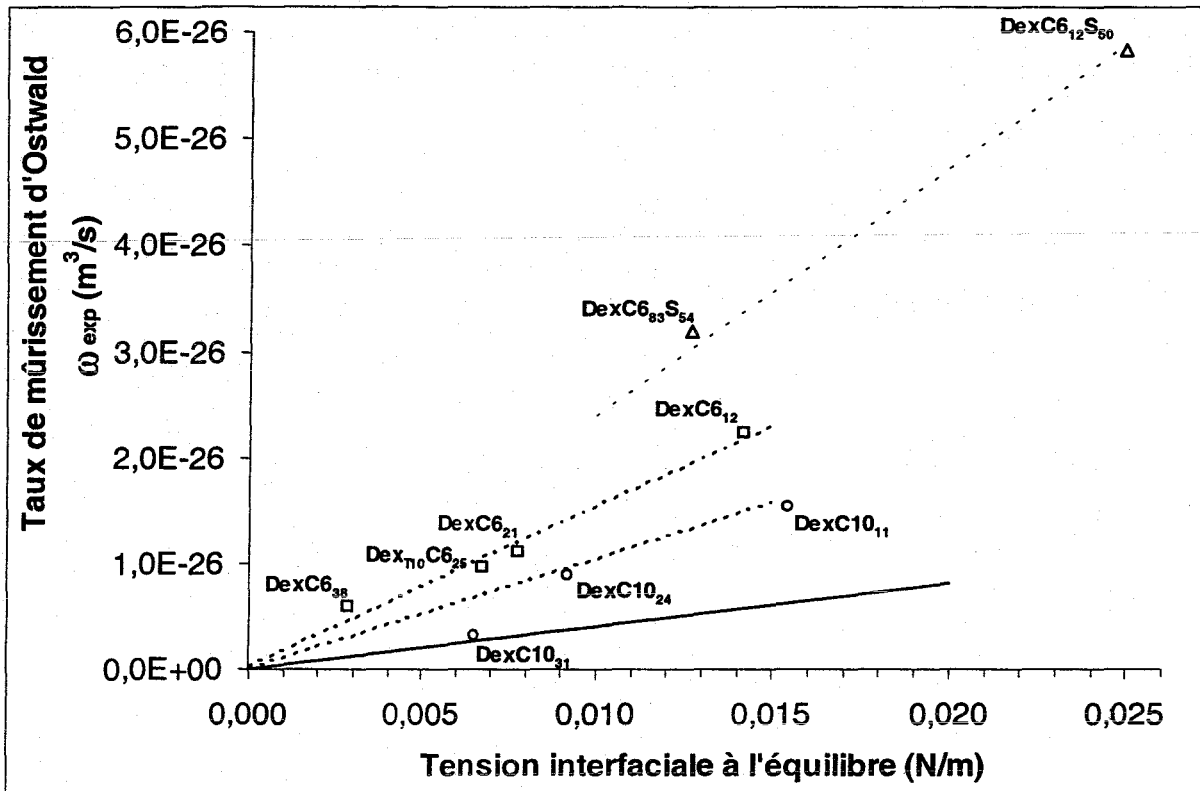


Figure IV. 33 : Taux de mûrissement d'Ostwald en fonction de la tension interfaciale (eau/dodécane) à l'équilibre pour l'ensemble des DexCn_r et DexC6_rS_r. Les lignes en pointillés sont les courbes de tendances et la ligne en continue correspond à la variation de ω selon l'équation de LSW (équation IV.21).

préparées avec les différents dérivés du dextrane ont cependant, à la préparation, des tailles moyennes de gouttelettes qui sont approximativement les mêmes. Selon l'équation IV.21, la variation de la valeur de la tension interfaciale γ_i joue un rôle sur ω . Nous avons donc tracé les taux de mûrissement d'Ostwald ω obtenus précédemment en fonction de la valeur de γ_e , la tension interfaciale à l'équilibre. Cette dernière valeur a été déterminée auparavant au cours des études en tensiométrie interfaciale (voir chapitre III, §5). Le graphe ainsi obtenu est donné dans la figure IV.33.

L'évolution du taux de mûrissement d'Ostwald est à peu près linéaire en fonction de la tension interfaciale comme le prédit l'équation IV.21. Nous remarquons cependant que trois familles apparaissent, celle des DexC6 $_{\tau}$, des DexC10 $_{\tau}$ et des DexC6 $_{\tau}$ S $_{\tau}$. En effet, la linéarité n'est respectée qu'au sein d'une même famille. On met ainsi en évidence que les DexC10 $_{\tau}$ sont, à tension interfaciale égale, de meilleurs stabilisants que les DexC6 $_{\tau}$ qui eux-mêmes stabilisent mieux les émulsions que les DexC6 $_{\tau}$ S $_{\tau}$.

En ce qui concerne les dérivés du dextrane chargés par des groupements anioniques, nous avons pu voir lors de l'étude du taux de recouvrement qu'ils s'adsorbaient en plus faible quantité que les dérivés neutres. Par ailleurs, l'ajout de sel dans la phase aqueuse de l'émulsion permet d'une part d'augmenter la quantité adsorbée et dans un même temps de diminuer la vitesse de vieillissement.

Pour les dérivés neutres du dextrane, les DexC10 $_{\tau}$ permettent, à taux de modification équivalent ou tension interfaciale équivalente, de réduire la vitesse de vieillissement des émulsions par rapport aux DexC6 $_{\tau}$. A partir des résultats obtenus suite aux études des taux de recouvrement et des épaisseurs de couches des polymères à l'interface, nous pouvons imaginer que l'adsorption des DexC10 $_{\tau}$ est différente à celle des DexC6 $_{\tau}$ en terme de viscoélasticité interfaciale. En effet, le mûrissement d'Ostwald est à l'origine de variation d'aire. Il en résulte alors des contraintes dilatationnelles que les polymères adsorbés doivent subir. La viscoélasticité peut être mise en évidence par la rhéologie interfaciale et peut être reliée comme le montre le paragraphe suivant au phénomène de mûrissement d'Ostwald.

5.3.2. Rhéologie interfaciale

Le rôle d'un émulsifiant est non seulement d'abaisser la tension interfaciale mais aussi de résister aux contraintes qui produisent des gradients de tension de surface à l'interface [47,48]. Au cours de l'émulsification, le phénomène de rupture entre les gouttes pour en former des plus petites entraîne des contraintes de dilatation et de cisaillement. Lucassen-Reynders et Kuijpers [49] ont montré par un modèle et par des expériences que la viscoélasticité interfaciale peut, en augmentant la viscosité effective de la phase dispersée, gêner la rupture des gouttes dans le cas de simple cisaillement. Cependant, il n'a pas étendu ce modèle au phénomène inverse, la coalescence.

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser uniquement au lien qui existe entre les propriétés viscoélastiques et la déstabilisation des émulsions et plus particulièrement le mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène de vieillissement provoque l'augmentation de la surface eau/huile au cours du temps, de même que la disparition des plus petites gouttelettes. Le polymère qui est adsorbé à l'interface, subit alors des contraintes, notamment de dilatation ou de compression.

Peu de rapprochements entre les propriétés viscoélastiques et les contraintes dues aux variations de surface ont été décrits; cependant on peut citer les travaux de Meinders et coll. [50,51] qui ont éclairci le rôle des propriétés rhéologiques interfaciales sur le phénomène de mûrissement d'Ostwald dans les émulsions. Ils ont établi le lien entre le modèle de Lifshitz, Slyozov et Wagner et la théorie sur la rhéologie interfaciale permettant de calculer le module viscoélastique E .

Dans un premier temps, ils définissent le rayon critique a_c au dessous duquel la goutte diminue en taille et au dessus duquel elle grossit. Lorsque le rayon est égal à a_c , il ne varie pas. A l'aide de la théorie de LSW, la distribution de la taille des particules qui est indépendante du temps, est donnée par la fonction $f_{\infty}(u)$ avec $u = \frac{a(t)}{a_c}$ où $a(t)$ est la valeur du rayon au temps t . Leur modèle est dérivé de celui décrit par De Smet [52] qui considère un nombre N de particules avec un rayon variant au cours du temps comme le décrit la théorie de LSW.

Pour décrire la variation de la tension de surface en fonction du rayon, le module viscoélastique E est introduit. Cela permet alors de simuler la fonction $f_{\infty}(u)$ à chaque intervalle de temps en fonction la tension interfaciale γ_{moy} et E . A l'aide d'une simulation

	$b = \frac{E}{\gamma_{\text{moy}}}$	
Polymère	Période de 10s	Période de 100s
DexC6 ₁₂	0,61	0,37 ± 0,05
DexC6 ₃₈	0,84	0,52 ± 0,06
DexC10 ₁₁	0,73	0,66 ± 0,09

Tableau IV.11 : Rapport $b = \frac{E}{\gamma_{\text{moy}}}$ pour trois dérivés hydrophobes du dextrane à 25°C, à une concentration de 1g/l et pour deux périodes d'oscillation imposée (voir expériences en rhéologie interfaciale voir chapitre III §6).

numérique, l'évolution de la distribution de taille des particules est alors donnée par le rapport

$$b = \frac{E}{\gamma_{\text{moy}}} \text{ pour un système avec } N \text{ particules.}$$

Les différentes tendances qu'ils obtiennent sont donc :

- Cas où il n'y a pas d'élasticité de surface ($b=0$) : il y a un élargissement par rapport à l'état initial de même qu'un déplacement vers les plus grandes tailles, de la distribution en taille au cours du temps, ce qui équivaut à une dissolution des gouttelettes. La vitesse de mûrissement d'Ostwald est très rapide.
- Cas où il y a une élasticité de surface : $b=0,25$. La distribution en taille devient bimodale (deux populations apparaissent une de petite taille et de polydispersité étroite et l'autre de plus grande taille et avec une distribution très large). La vitesse de mûrissement d'Ostwald est ralentie par rapport au cas précédent.
- Cas où $b=0,5$. La même tendance que précédemment est observée, le système évolue vers un état bimodal mais de façon moins prononcée, la diminution du rayon moyen est moins forte que dans le cas précédent.
- Cas où $1 < b < 5$. Le système évolue rapidement mais reste monomodal (une seule population). Plus le rapport b est élevé, plus la distribution en taille reste proche de celle de l'état initial, le système est stable. Dans ce cas précis, la vitesse de mûrissement d'Ostwald est faible.

Ces résultats théoriques démontrent la contribution du module élastique et de la tension interfaciale sur un des phénomènes de vieillissement des émulsions. Le mûrissement d'Ostwald met en jeu des variations d'aire qui entraînent des contraintes de dilatation (augmentation de la taille des grosses gouttelettes et disparition des petites). On peut alors se demander comment réagit le polymère à ces contraintes. Dans notre cas, nous allons alors considérer que seul le mûrissement d'Ostwald est la source de l'augmentation de la taille des gouttelettes au cours du temps.

A partir des résultats obtenus en rhéologie interfaciale et décrits dans le chapitre précédent, nous avons calculé des valeurs de b qui sont regroupées dans le tableau IV.11. On constate que le rapport b augmente avec le taux de modification et avec la longueur des chaînes alkyle. La valeur de b varie d'un polymère à un autre et croît dans l'ordre suivant :

Fraction volumique en dodécane (%)	5	10	20	30	40	60	70	80
Type d'émulsion	H/E	H/E	H/E	H/E	H/E	H/E	H/E	H/E
Remarques	-			Surplus d'huile				

Tableau IV. 12 : Type d'émulsions obtenues en fonction de la fraction volumique en dodécane préparées à l'aide du DexC₆₃₈ à une concentration de 5g/l.

Fraction volumique en dichlorométhane (%)	5	10	20	40	60	80	90
Type d'émulsion	H/E	H/E	H/E	H/E	H/E	E/H	E/H
Remarques	-	-	Surplus d'huile			Peu stables	

Tableau IV. 13 : Type d'émulsions obtenues en fonction de la fraction volumique en dichlorométhane préparées à l'aide du DexC₆₃₈ à une concentration de 5g/l.

DexC6₁₂<DexC10₁₁<DexC6₃₈. Cette variation suit la même tendance que celle de l'aptitude du polymère à stabiliser l'émulsion. En effet, comme le montre la figure IV.33, le DexC6₃₈ est un meilleur stabilisant que le DexC10₁₁ qui lui-même stabilise mieux les émulsions que le DexC6₁₂. De ce fait, on peut expliquer la meilleure stabilisation des dérivés du dextrane les plus hydrophobes (dans la limite de leur solubilité) par leur propriétés viscoélastiques. Il reste cependant à éclaircir l'effet de la longueur des chaînes sur la stabilisation des émulsions. A même taux de substitution, on peut supposer que les DexC10_τ sont adsorbés de façon différente que les DexC6_τ. Cette différence peut-être due aux interactions entre groupements hydrophobes au niveau des boucles qui seraient plus importante avec les chaînes C10. De plus, la désorption d'une chaîne en C10 est moins favorable qu'une désorption d'une chaîne en C6. La nature du groupement hydrocarboné change le module et donc la valeur de b. Il serait alors possible, dans le cas des DexC10_τ, qu'il puisse y avoir une meilleure résistance aux déformations et aux contraintes dues au mûrissement d'Ostwald.

6. Emulsions inverses

Dans le cadre de nos études précédentes, nous avons mis en évidence que les dérivés du dextrane permettaient d'obtenir des émulsions huile/eau, stables dans le temps où seuls le crémage et le mûrissement d'Ostwald étaient sources du vieillissement. Nous avons cherché cette fois-ci à préparer des émulsions inverses, c'est-à-dire eau dans huile, notées E/H.

Dans un premier temps, nous avons fait une étude simple sur l'influence de la fraction volumique en phase organique sur la nature de l'émulsion (H/E ou E/H). Pour préparer ces émulsions, nous avons choisi de prendre comme tensioactif, un dérivé du dextrane neutre, le DexC6₃₈ à une concentration de 5g/l. Deux huiles organiques ont été employées, le dodécane et le dichlorométhane. Les émulsions sont préparées par sonification, dans les conditions données dans le tableau IV.4. Les tableaux IV.12 et IV.13 regroupent les résultats obtenus.

Si l'huile employée est le dodécane, les émulsions sont toujours de type H/E quelle que soit la quantité d'huile introduite. A partir d'une fraction volumique de dodécane de 30%, on observe un surplus d'huile à la surface.

Pour le dichlorométhane, on obtient des émulsions H/E pour des fractions volumiques allant au moins jusqu'à 50% en CH₂Cl₂ avec toutefois pour des quantités en huile comprises entre 20 et 50%, un surplus d'huile après l'émulsification. Pour les plus grandes fractions en huile (80 et 90%), il y a une inversion du type de l'émulsion ; en effet, contrairement au

Emulsions	1	2	3	4
Phase aqueuse	Eau pure	NaCl (0,1mol/l)	DexT40 (10g/l)	Glucose (0,05 mol/l)
Temps (H)	Diamètre moyen (nm)			
0,33	350	Pas d'émulsion	320	350
6	Démixtion	-	>1000	600
18	-	-	>1000	>1000

Tableau IV. 14 : Préparation et détermination du diamètre moyen d'émulsion inverse selon la composition de la phase aqueuse (à l'aide du DexC₆₃₈ à une concentration de 10g/l dans la phase organique, avec une fraction en phase aqueuse de 5%).

dodécane, nous obtenons des émulsions E/H. L'inconvénient de ces émulsions est qu'elles sont très peu stables (démixtion au bout de quelques heures).

A partir de ces émulsions eau dans CH_2Cl_2 , nous avons souhaité mettre au point un moyen pour stabiliser au mieux ces émulsions toujours à l'aide de nos dérivés du dextrane. Pour atteindre des tailles proches de 200 nm, une émulsion E/H nécessite la présence d'un agent émulsifiant dans la phase continue de l'émulsion car cela permet une protection efficace contre la coalescence. Pour cela, nous avons choisi le dextrane le plus hydrophobiquement modifié, le DexC6₈₃. Nous avons effectué une étude de solubilité en milieu organique. C'est en effet ce polymère qui avait montré la meilleure affinité pour le dichlorométhane (chapitre II, §4.1).

La préparation des émulsions inverses se fait de la manière suivante :

-Préparation de la phase organique: 100mg de dextrane modifié DexC6₈₃, est solubilisé dans un minimum de DMSO, i.e. 0,5 ml. On ajoute ensuite 10ml de dichlorométhane.

-Phase aqueuse: Elle est constituée soit par de l'eau pure (milliQ) (Emulsion 1), soit par une solution de NaCl 0,1M (Emulsion 2), soit par une solution contenant du dextrane à la même concentration que celle en DexC6₈₃ (Emulsion 3), soit une solution contenant du α -D-glucose (produit commercialisé par ALDRICH) à une concentration de 0,05mol/l (Emulsion 4).

-Une émulsion avec une fraction volumique de 5% en phase aqueuse est préparée par sonification (durée 2 min, puissance 10W, pourcentage de cycle actif 50%) en prenant soin de mettre le tube dans un bain de glace.

-La mesure de taille des gouttes s'effectue à l'aide du PCS/HPPS, en diluant les émulsions obtenues dans du dichlorométhane saturé en eau. Les émulsions sont conservées à 4°C pour limiter l'évaporation du CH_2Cl_2 .

Le tableau IV.14 rassemble les résultats obtenus ainsi que les valeurs de la taille des gouttes au cours du temps. Selon la phase aqueuse choisie, l'émulsion se forme ou non et est plus ou moins stable. Pour les émulsions formées, les tailles sont assez faibles au départ, de l'ordre de 300nm. La présence de sel dans la phase dispersée empêche même la formation d'émulsion. Ces émulsions sont stables plus de 48 heures mais les tailles des gouttelettes augmentent très rapidement. L'ajout de soluté tel que du glucose ou du dextrane permet de stabiliser plus longtemps l'émulsion par rapport à celle dont la phase dispersée est de l'eau pure. La présence de solutés dans la phase aqueuse permet de limiter le vieillissement par mûrissement d'Ostwald. La présence de DMSO utilisé comme co-solvant dans la phase

continue est aussi un inconvénient car vraisemblablement il ne favorise pas l'adsorption du polymère aux interfaces liquide/liquide.

Ces expériences ont démontré cependant que les dérivés du dextrane pouvaient être aussi des stabilisants pour des émulsions E/H. Cela nécessite toutefois de renforcer le caractère hydrophobe en augmentant par exemple le taux de substitution ce qui nécessitera d'autres stratégies de synthèse.

7. Conclusion

L'objectif de ces travaux a été d'examiner les propriétés émulsifiantes des dérivés amphiphiles du dextrane. Dans ce chapitre, les études sur ces polymères amphiphiles ont mis en évidence leur capacité à former et à stabiliser des émulsions huile dans eau obtenues par sonification.

Dans le but d'obtenir des émulsions par sonification avec des tailles de gouttelettes les plus faibles possibles, les conditions opératoires de la préparation ont été tout d'abord définies à l'aide d'un plan d'expériences. Ensuite, nous avons mis en évidence qu'une quantité minimale de polymère était nécessaire pour obtenir, à la préparation, des gouttes avec un diamètre moyen souhaité. Pour cela, nous avons défini le facteur α comme étant le rapport de la masse de polymère à la masse d'huile, quantités connues initialement introduites pour préparer l'émulsion. C'est ce rapport qui permet avant tout de contrôler la taille des gouttelettes, alors que la nature des groupements hydrophobes et le taux de substitution des dérivés du dextrane neutre ne jouent pas un rôle significatif sur cette taille. Contrairement aux polymères neutres, les dérivés ioniques du dextrane se sont révélés efficaces lorsque les émulsions contiennent du sel dans la phase aqueuse.

Les émulsions ont été ensuite caractérisées en termes de quantité et d'épaisseur de dextrane adsorbé à l'interface liquide/liquide. La surface est recouverte par du polymère dont seule une partie des groupements hydrophobes qu'il porte, semble servir de points d'ancrage. C'est la raison pour laquelle les taux d'adsorption sont plus importants que ceux obtenus à partir des isothermes de Gibbs lors des études tensiométriques (3 à 4 fois plus grands). Les valeurs d'épaisseurs de couche inférieures à 10nm laissent présager une adsorption en monocouche.

Enfin, l'étude du vieillissement des émulsions a démontré que le principal processus de dégradation est le mûrissement d'Ostwald. Pour limiter la vitesse de vieillissement, il est préférable d'utiliser le polymère le plus tensioactif comme le signale la théorie de LSW. Cependant, les polymères dont le caractère hydrophobe est le plus marqué, notamment les DexC10_r, sont de meilleurs stabilisants bien que leur tension de surface soit identique aux autres. L'élasticité interfaciale des polymères adsorbés joue certainement un rôle sur l'amélioration de la stabilité des émulsions. L'augmentation du taux de modification et de la longueur de chaîne alkyle permet d'avoir des couches de polymère plus résistantes aux contraintes et parallèlement d'obtenir des émulsions plus stables.

8. Références bibliographiques

- [1] Lankveld, J. M., Lyklema, J., "Adsorption of polyvinyl alcohol on the paraffin-water interface 3. Emulsification of paraffin in aqueous solutions of polyvinylalcohol and the properties of paraffin-in-water emulsions stabilized by polyvinyl alcohol" Journal of Colloid and Interface Science, **41**, 475-483, **1972**.
- [2] March, G. C., Napper, D. H., "The thermodynamic limit to the flocculation stability of sterically stabilized emulsions" Journal of Colloid and Interface Science, **61**, 383-387, **1977**.
- [3] Fukui, H., Akiyoshi, K., Sunamoto, J., "O/W-Emulsion stabilized by hydrophobized polysaccharide" Bulletin of the chemical society of Japan, **69**, 3659-3665, **1996**.
- [4] Rotureau, E., Leonard, M., Dellacherie, E., Durand, A., "Emulsifying properties of neutral and ionic polymer surfactants based on dextran" Physical Chemistry Chemical Physics, **6**, 1430-1438, **2004**.
- [5] Rouzes, C., Durand, A., Leonard, M., Dellacherie, E., "Surface activity and emulsification properties of hydrophobically modified dextrans" Journal of Colloid and Interface Science, **253**, 217-223, **2002**.
- [6] Wollenweber, C., Makievski, A. V., Miller, R., Daniels, R., "Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability" Colloids and Surfaces A, **172**, 91-101, **2000**.
- [7] Sadler, V., Imbert, P., Dellacherie, E., "Ostwald ripening of oil-in-water emulsions stabilized by phenoxy-substituted dextrans" Journal of Colloid and Interface Science, **254**, 355-361, **2002**.
- [8] Wood R.W., Loomis A.L., "Physical and biological effects of high-frequency sound waves" Philosophical Magazine, **4**, 417-436, **1927**.
- [9] Richards, W. T., Loomis, A. L., "The chemical effect of high frequency sound waves I. A preliminary survey" Journal of American Chemical Society, **49**, 3086-3100, **1929**.
- [10] Becher P. *Emulsions, Theory and practice*, Second ed. Reinhold ed.: New York, 1965.
- [11] Abismaïl B., Canselier J.P., Wilhelm A.M., Deimas H., Gourdon C., "Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability" Ultrasonics sonochemistry, **6**, 75-83, **1999**.
- [12] Behrend O., Ax K., Schubert H., "Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound" Ultrasonics sonochemistry, **7**, 77-85, **2000**.
- [13] Li, M. K., Fogler, H. S., "Acoustic emulsification. Part 2. Breakup of the large primary oil droplets in a water medium" Journal of Fluid Mechanics, **88**, 513-528, **1978**.
- [14] Li, M. K., Fogler, H. S., "Acoustic emulsification. Part 1. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets" Journal of Fluid Mechanics, **88**, 499-511, **1978**.
- [15] Scott, T. A., Melvin, E. H., "Determination of dextran with anthrone" Analytical Chemistry, **25**, 1656-1661, **1953**.

- [16] Deshiikan, S. R., Papadopoulos, K. D., "Modified Booth equation for the calculation of zeta potential" Colloid and Polymer Science, **276**, 117-124, **1998**.
- [17] Eversole, W. G., Boardman, W. W., "The effect of electrostatic forces on electrokinetic potentials." Journal of Chemical Physics, **9**, 798-801, **1941**.
- [18] Goupy, J., "Introduction aux plans d'expériences" Dunod, 2nd édition, **2001**.
- [19] Marinova, K. G., Alargova, N. D., Denkov, N. D., Velev, O. D., Petsev, D. N., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., "Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions" Langmuir, **12**, 2045-2051, **1996**.
- [20] Duro, R., Souto, C., Gomez-Amoza, J. L., Martinez-Pacheto, R., Concheiro, A., "Interfacial adsorption of Polymers and surfactants: implications for the properties of disperse systems of pharmaceutical interest" Drug Development and Industrial Pharmacy, **25**, 817-829, **1999**.
- [21] Rouzes, C., "Nanosphères à coeur de poly(acide lactique) et couronne de dextrane: élaboration, propriétés et applications biomédicales" Thèse de doctorat, INPL, **2001**.
- [22] Millet, F., Nedyalkov, M., Renard, B., Perrin, P., Lafuma, F., Benattar, J.-J., "Adsorption of hydrophobically modified poly(acrylic acid) sodium salt at the air/water interface by combined surface tension and X-ray reflectivity measurements" Langmuir, **15**, 2112-2119, **1999**.
- [23] Demé, B., Lee, L.-T., "Adsorption of hydrophobically modified polysaccharide at the air-water interface: kinetics and structure" Journal of Physical Chemistry, **101**, 8250-8258, **1997**.
- [24] Taylor, A. J., Wood, F. W., "Electrophoresis of hydrocarbon droplets in dilute solutions of electrolytes" Transactions of the Faraday Society, **53**, 523-529, **1957**.
- [25] Dickinson, W., "The effect of pH upon the electrophoretic mobility of emulsions of certain hydrocarbons and aliphatic halides" Transactions of the Faraday Society, **37**, 140 - 148, **1941**.
- [26] Stachurski, J., Michalek, M., "The Effect of the [zeta] Potential on the Stability of a Non-Polar Oil-in-Water Emulsion" Journal of Colloid and Interface Science, **184**, 433-436, **1996**.
- [27] Marszalek, P. E., Oberhauser, A. F., Y.-P., P., Fernandez, J. M., "Polysaccharide elasticity governed by chair-boat transitions of the glucopyranose ring" Nature, **396**, 661-664, **1998**.
- [28] Wagner, C., "Theory of precipitate change by redissolution" Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, **65**, 581-591, **1961**.
- [29] Taylor, P., "Ostwald ripening in emulsions" Advances in Colloid and Interface Science, **75**, 107-163, **1998**.
- [30] Brailsford, A. D., Wynblatt, P., "The dependence of ostwald ripening kinetics on particle volume fraction" Acta Metallurgica, **27**, 489-497, **1979**.
- [31] Enomoto, Y., Tokuyama, M., Kawasaki, K., "Finite volume fraction effects on Ostwald ripening" Acta Metallurgica, **34**, 2119-2128, **1986**.
- [32] Tokuyama, M., Kawasaki, K., Enomoto, Y., "Kinetic equations for Ostwald ripening." Physica A, **134**, 323-338, **1986**.

- [33] Durand, A., Marie, E., Rotureau, E., Leonard, M., Dellacherie, E., "Amphiphilic polysaccharides: useful tools for the preparation of nanoparticles with controlled surface characteristics." Langmuir, **20**, 6956-6963, **2004**.
- [34] Soma, J., Papadopoulos, K. D., "Ostwald Ripening in Sodium Dodecyl Sulfate-Stabilized Decane-in-Water Emulsions" Journal of Colloid and Interface Science, **181**, 225-231, **1996**.
- [35] Hoang, T. K. N., La, V. B., Deriemaeker, L., Finsy, R., "Ostwald ripening of alkane in water emulsions stabilized by sodium dodecyl benzene sulfonate" Langmuir, **18**, 10086-10090, **2002**.
- [36] Hoang, T. K. N., La, V. B., Deriemaeker, L., Finsy, R., "Ostwald ripening of alkane in water emulsions stabilized by polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate" Langmuir, **18**, 1485-1489, **2002**.
- [37] De Smet, Y., Deriemaeker, L., "On the Determination of Ostwald Ripening Rates from Dynamic Light Scattering Measurements." Langmuir, **15**, 2327-2332, **1999**.
- [38] Taylor, P., "Ostwald ripening in emulsions" Colloids and Surfaces A, **99**, 175-185, **1995**.
- [39] Kabal'nov, A., "Can micelles mediate a mass transfer between oil droplets?" Langmuir, **10**, 680-684, **1994**.
- [40] Kabal'nov, A., "Ostwald ripening and related phenomena" Journal of Dispersion Science and Technology, **22**, 1-12, **2001**.
- [41] Binks, B. P., Fletcher, P. D. I., Horsup, D. I., "Effect of microemulsified surfactant in destabilising water-in-oil emulsions containing C12E4" Colloids and Surfaces, **61**, 291-315, **1991**.
- [42] Chanamai, R., Horn, G., McClements, D. J., "Influence of oil polarity on droplet growth in oil-in-water emulsions stabilized by a weakly adsorbing biopolymer or a nonionic surfactant" Journal of Colloid and Interface Science, **247**, 167-176, **2002**.
- [43] Demond, A. H., Lindner, A. S., "Estimation of interfacial tension between organic liquids and water" Environmental Science and Technology, **27**, 2318-2331, **1993**.
- [44] Sutton, C., Calder, J. A., "Solubility of higher-molecular-weight n-paraffins in distilled water and seawater" Environmental Science and Technology, **8**, 654-657, **1974**.
- [45] Sakai, T., Kamogawa, K., Nishiyama, K., Sakai, H., Abe, M., "Molecular diffusion of Oil/Water emulsions in surfactant-free conditions" Langmuir, **18**, 1985-1990, **2002**.
- [46] Kabal'nov, A. S., Pertsov, A. V., Aprosin, Y. D., Shchukin, E. D., "Influence of the nature and the composition of the disperse phase on the stability of direct emulsions to recondensation" Kolloidnyi Zhurnal, **47**, 1048-1053, **1985**.
- [47] Murray, B. S., "Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins" Current opinion in colloid and interface science, **7**, 426-431, **2002**.
- [48] Langevin, D., "Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties" Advances in Colloid and Interface Science, **88**, 209-222, **2000**.
- [49] Lucassen, E. H., Kuipers, K. A., "The role of interfacial properties in emulsification" Colloids and Surfaces, **65**, 175-184, **1992**.

- [50] Meinders, M. B. J., Kloek, W., van Vliet, T., "Effect of surface elasticity on Ostwald Ripening in emulsions" Langmuir, **17**, 3923-3929, **2001**.
- [51] Meinders, M. B. J., van Vliet, T., "The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions" Advances in Colloid and Interface Science, **108-109**, 119-126, **2004**.
- [52] De Smet, Y., Deriemaeker, L., Finsy, R., "A simple computer simulation of Ostwald ripening" Langmuir, **13**, 6884-6888, **1997**.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ces travaux a été d'analyser le comportement en solution aqueuse et les caractéristiques tensioactives d'un polysaccharide hydrophobiquement modifié, pour ensuite préparer et stabiliser des émulsions huile dans eau, avec des gouttelettes de diamètre donné (de l'ordre de 200 nm) recouvertes par ce même polymère.

Ce travail a donc été consacré à l'étude des phénomènes d'adsorption de polymères amphiphiles hydrosolubles, à l'interface liquide/liquide. La compréhension des mécanismes d'adsorption ne pouvait être acquise sans avoir étudié le comportement de ces polymères en solution aqueuse. Ensuite, nous avons étudié l'adsorption des polymères et les particularités qu'ils présentaient aux interfaces liquide/liquide, par une étude cinétique et thermodynamique en tensiométrie. Enfin, nous avons testé ces dérivés en tant qu'émulsifiants pour la préparation et la stabilisation de nanoémulsions. Cette étude devrait offrir de nouvelles opportunités pour la préparation de nanoémulsions stables, avec l'utilisation de polymères naturels et biodégradables, destinés à l'application biomédicale, notamment la vectorisation de médicaments.

Dans un premier temps, notre travail a consisté à préparer différents dérivés amphiphiles du dextrane, avec des taux de substitution variables en groupements alkyles de deux longueurs différentes. Le polymère choisi a été le dextrane, polysaccharide neutre et hydrophile avec plusieurs masses molaires (\overline{M}_w de 10 000, 40 000 et 500 000 g/mol). La fixation de 1,2-époxyoctane et de 1,2-époxydodécane sur le dextrane et en milieu basique permet d'obtenir respectivement les DexC6 $_{\tau}$ et les DexC10 $_{\tau}$ greffés avec différentes proportions chaînes alkyle. Certains des dérivés hydrophobes ont subi une modification supplémentaire par la fixation de groupements ioniques (propylsulfonate de sodium). Ainsi une large gamme de produits a été obtenue avec des caractéristiques structurales évolutives. Ces polymères ont été ensuite caractérisés par RMN ^1H , viscosimétrie et diffusion de lumière statique et dynamique.

Les résultats de la diffusion de lumière et de la viscosimétrie montrent que deux familles de dérivés hydrophobes du dextrane se différencient. Pour les DexCn $_{\tau}$ dont le caractère hydrophobe est faible et modérément fort (DexC6 $_{\tau}$ avec $\tau < 40\%$ et DexC10 $_{\tau}$ avec $\tau < 20\%$), nous avons mis en évidence un comportement classique de polymères associatifs. En effet, en solution aqueuse, une zone en régime dilué se distingue d'une autre en régime semi-dilué avec une transition à une concentration caractéristique d'association. Au-delà de cette concentration ce sont les interactions hydrophobes intermoléculaires qui sont prédominantes

ce qui entraîne un effet viscosifiant. Pour les DexC_n_τ dont le caractère hydrophobe est plus fort (DexC10_τ avec $\tau > 20\%$), ce sont les interactions hydrophobes intramoléculaires qui prédominent ce qui explique l'absence d'effet viscosifiant et l'existence de gros agrégats compacts en solution. Des expériences en fluorimétrie seraient nécessaires pour analyser plus en détail les caractéristiques de ces objets en solution, et plus particulièrement, le nombre de microdomaines contenu dans un agrégat donné.

Nous avons ensuite étudié les propriétés tensioactives des dérivés du dextrane en tensiométrie dynamique à l'interface eau/air et eau/dodécane. La cinétique d'abaissement de la tension interfaciale au cours du temps a été décrite par l'équation de Ward et Tordai aux temps courts ; l'adsorption des macromolécules à l'interface est donc plutôt limitée par la diffusion. Aux temps longs, la cinétique est décrite par l'équation de Hansen : en effet, l'abaissement de la tension est plus lent car une barrière supplémentaire créée par les molécules déjà adsorbées limite l'ancrage d'autres polymères à l'interface. Dans le cas des DexC6_τ, l'augmentation du taux de modification permet d'avoir un polymère plus tensioactif et avec une cinétique plus rapide. Pour les DexC10_τ, la tendance est la même, mais il semble que la formation d'agrégats plus compacts atténue leur caractère tensioactif. La présence de charges sur les dérivés hydrophobes du dextrane ralentit la cinétique d'adsorption et la tension à l'équilibre est plus élevée que leurs homologues sans charges. Enfin, l'augmentation de la force ionique permet d'accentuer les interactions hydrophobes et le cas échéant, d'écranter les charges, ce qui a pour conséquence d'accélérer la cinétique d'abaissement de la tension. Les mêmes tendances se retrouvent quelle que soit la nature de l'interface (eau/air ou eau/dodécane) change. Néanmoins, le taux d'adsorption maximal déduit de l'isotherme de Gibbs est plus important à l'interface eau/air qu'à l'interface eau/dodécane. Finalement, une étude en rhéologie interfaciale a permis de mettre en évidence les qualités viscoélastiques de la couche de polymère adsorbé à l'interface eau/air.

Enfin, les dérivés hydrophobes du dextrane ont été utilisés en tant qu'émulsifiants afin d'examiner leur aptitude à former et à stabiliser des émulsions huile dans eau ; l'huile employée est le dodécane. Les émulsions ont été préparées par sonification, après avoir optimiser le procédé. L'influence de la nature des dérivés amphiphiles du dextrane sur leurs propriétés émulsifiantes a été analysée. Nous avons mis en évidence qu'une quantité minimale de polymère était nécessaire pour obtenir, à la préparation, des gouttes avec un diamètre moyen souhaité. Le rapport de la masse de polymère à la masse d'huile permet avant tout de contrôler la taille des gouttelettes, tandis que la nature des groupements hydrophobes et le

taux de substitution des dérivés neutres du dextrane ne jouent pas un rôle significatif sur la taille des émulsions à la préparation. Il est important de souligner que lorsque les émulsions contiennent du sel dans la phase aqueuse, les dérivés ioniques du dextrane se révèlent plus efficaces par rapport aux polymères neutres.

Une caractérisation des émulsions a ensuite été effectuée en termes de quantité et d'épaisseur de dextrane adsorbé à l'interface liquide/liquide. Les taux de recouvrement déterminés par dosage à l'anthrone, atteignent un plateau à partir d'une certaine concentration en polymère dans la phase aqueuse ; les valeurs à ce plateau sont comprises entre 4 et 5 mg/m². Nous avons souligné également que ces taux d'adsorption sont plus importants que ceux obtenus à partir des isothermes de Gibbs lors des études tensiométriques (environ 4 fois plus grands). De ce fait, nous en avons conclu que tous les groupements hydrophobes ne participaient pas à la diminution de la tension interfaciale. L'adsorption en trains-boucles-queues semble être une conformation probable, et ce sont donc les boucles et les queues qui déterminent l'épaisseur de la couche adsorbée. Les valeurs de ces épaisseurs, déterminées par mesure du potentiel zéta, confirment cette hypothèse car plus le taux de modification est fort, plus les épaisseurs sont faibles (les boucles sont plus petites). De plus, ces épaisseurs ne dépassent pas 10 nm. L'ensemble de ces résultats laisse alors présager une adsorption en monocouche.

Enfin, l'étude du vieillissement des émulsions a démontré que le principal processus de dégradation était le mûrissement d'Ostwald. Le mécanisme de ce phénomène est basé sur la diffusion de la phase dispersée des petites gouttelettes vers les plus grosses. La théorie de Lifshitz, Slyozov et Wagner prévoit que la vitesse de mûrissement est directement proportionnelle à la tension interfaciale. Cependant, à tension interfaciale identique, les polymères qui ont le caractère hydrophobe le plus marqué (les DexC10_τ) sont de meilleurs stabilisants que les autres (les DexC6_τ). L'explication réside probablement dans la différence d'élasticité interfaciale. Lorsque l'émulsion vieillit par mûrissement d'Ostwald, les polymères à l'interface des gouttes subissent des contraintes de dilatation ou de compression. Mais le polymère possède de nombreux points d'ancrage, ce qui lui confère des propriétés élastiques. Au vu des résultats obtenus en rhéologie interfaciale, on peut raisonnablement supposer que la désorption des chaînes en C10 soit moins favorable par rapport à celle des chaînes en C6. Ainsi, l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle et celle du taux de modification permet d'avoir des couches de polymère plus résistantes aux contraintes et parallèlement d'obtenir des émulsions plus stables.

En conclusion, la stabilité des émulsions huile dans eau en présence des dérivés amphiphiles du dextrane, apparaît tout à fait satisfaisante pour des applications futures. Cependant, dans ce travail, nous avons examiné des émulsions contenant au maximum 20% en volume de phase dispersée. Une des perspectives que nous envisageons, serait d'augmenter la fraction volumique en phase dispersée afin d'obtenir des émulsions plus concentrées. Il s'agirait ensuite de vérifier si les dérivés hydrophobes du dextrane seraient toujours adaptés pour ce type d'émulsion présentant de nouvelles caractéristiques.

Les émulsions huile dans eau sont utilisées par exemple dans le domaine biomédical. Elles sont injectables par voie intraveineuse et permettent de véhiculer, dans leur phase huileuse, des principes actifs peu solubles dans l'eau. La protection du principe actif vis-à-vis de nombreux mécanismes de dégradation, ainsi que son éventuelle libération progressive dans le sang, sont autant de facteurs qui conduisent à une amélioration de la biodisponibilité par rapport aux formulations aqueuses classiques. Les effets secondaires (toxicité et douleur) peuvent être amoindris avec des formulations permettant une meilleure tolérance générale et veineuse. Les principaux tensioactifs employés pour les émulsions injectables sont les phospholipides naturels tels que les extraits d'œuf (très coûteux), les pluronics et les esters de polyoxyéthylène (par exemple le monooléate de sorbitane). Ces deux derniers tensioactifs sont biocompatibles mais non biodégradables. De ce fait, l'utilisation de tensioactifs à base de polysaccharides seraient tout à fait en adéquation avec les exigences médicales.

Par ailleurs, ces polymères pourraient trouver une application comme stabilisants de polymérisation en miniémulsion. Pour ce type d'émulsion, le phénomène de mûrissement d'Ostwald est quasiment éliminé par l'ajout en faible quantité, d'un composé plus hydrophobe que l'huile de la phase dispersée.

La fabrication d'émulsions sèches est aussi envisagée car ces dernières offrent des possibilités de stockage ou de vectorisation de principes actifs. Il s'agit de préparer une nanoémulsion et d'évaporer la phase continue pour obtenir la phase huileuse, contenant une substance hydrophobe, sous forme solide. L'intérêt est d'avoir également un processus réversible, c'est-à-dire qu'en réhydratant les nanoparticules, on puisse obtenir à nouveau une émulsion. Cette technique est intéressante pour stocker les émulsions.

Ainsi, si on considère les nombreuses applications concernant les émulsions, l'emploi de polymères tensioactifs et émulsifiants et qui plus est, d'origine naturelle tel que le dextrane hydrophobisé, apparaît être une voie particulièrement intéressante à explorer pour les recherches à venir.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Monique AXELOS, Directeur de Recherche, INRA, Nantes

Monsieur Jacques DESBRIÈRES, Professeur, LPCP, Université de Pau, Pau

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame ROTUREAU Élise

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Dextranes amphiphiles : adsorption aux interfaces liquide/liquide et application à la
stabilisation d'émulsions"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés »

Fait à Vandoeuvre, le 07 mars 2005

Le Président de l'IN.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOI
2, AVENUE DE LA
FORÊT-DE-HAY
BOÎTE POSTALE
F - 5450
VANCEUVRE CEDEX

Résumé

Au cours de ces travaux, nous avons utilisé comme tensioactifs des dérivés amphiphiles d'un polysaccharide neutre, le dextrane. Ces dérivés hydrophobes, biocompatibles et biodégradables, ont été utilisés en tant que tensioactifs et émulsifiants.

Les dextrans amphiphiles sont obtenus par réaction d'un époxyalcane sur les groupements hydroxyles des motifs glucose. La masse molaire, la longueur de chaîne alkyles et le taux de modification sont variables. Certains dérivés ont subi une modification supplémentaire suite au greffage de groupements ioniques propylsulfonates de sodium.

L'abaissement de la tension interfaciale et superficielle en fonction du temps a été déterminé à l'aide d'un tensiomètre dynamique. Aux moyens d'équations adaptées aux processus limités par diffusion, les valeurs de tension à l'équilibre ainsi que différents paramètres décrivant la cinétique d'adsorption ont été déterminés selon la nature du polymère. Des expériences en rhéologie interfaciale qui informent sur l'élasticité des couches de polymère adsorbé ont également été réalisées.

Les émulsions Huile dans Eau ont été préparées par sonification en présence des polymères tensioactifs dans la phase aqueuse. La taille des gouttelettes au temps initial, le taux de recouvrement à l'interface et l'épaisseur de couche en polymère adsorbé ont été déterminés. Enfin, le vieillissement des émulsions est principalement le mûrissement d'Ostwald. Le taux de mûrissement d'Ostwald est directement proportionnel à la valeur de la tension interfaciale à l'équilibre comme cela est prédit par la théorie de Lifshitz, Slyozov et Wagner.

Mots clefs : polysaccharide, dextrane amphiphile, polymères tensioactifs, émulsions.

Abstract

Oil-in-water emulsions are thermodynamically unstable systems that can be kinetically stabilized by the use of water soluble surfactants. In the frame of our studies, we have used amphiphilic derivatives of dextran, a neutral polysaccharide. Hydrophobically modified dextrans are interesting for their biocompatibility and biodegradability and convenient for biomedical applications. Moreover they exhibit good surface active and emulsifying properties.

The polymeric emulsifiers were synthesized by reacting aliphatic epoxides with dextran's hydroxyl groups. A family of water-soluble modified dextran was obtained varying their molecular weight, the length and the amount of grafted alkyl chains. Some of modified dextran were also modified by ionic groups thanks to the attachment of sodium sulfopropyl.

The kinetics of interfacial tension lowering was then determined with a dynamic tensiometer. By means of semi-empirical equation, the equilibrium value of interfacial tension was obtained by extrapolation to infinite time. The influence of different parameters has been investigated. These studies in tensiometry are supplemented by experiments in interfacial rheology which informs about the elasticity of adsorbed polymer layer.

Oil-in-water emulsions were prepared by sonication in the presence of polymeric surfactants in the aqueous phase. Initial droplet size, thickness of the polymer layer and the amount of adsorbed polymer were determined in different emulsification conditions. Finally, the evolution of the average droplet size as a function of time allowed concluding that emulsion ageing occurred by Ostwald ripening. The rate of Ostwald ripening is directly proportional to the interfacial tension value at equilibrium as predicted by the equation of Lifshitz, Slyozov and Wagner.

Keywords : polysaccharide, amphiphilic dextran, polymeric surfactants, emulsions.