



HAL
open science

Propriétés tensioactives et rhéologiques du caprate de tréhalose : influence des interactions en solutions avec l'alginate associatif

Dorra Sfayhi

► **To cite this version:**

Dorra Sfayhi. Propriétés tensioactives et rhéologiques du caprate de tréhalose : influence des interactions en solutions avec l'alginate associatif. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004. Français. NNT : 2004INPL083N . tel-01749966

HAL Id: tel-01749966

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749966>

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 Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Laboratoire Bioprocédés Agroalimentaires

THESE

(M) 2004 SFAYHI, D.

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Discipline : Procédés Biotechnologiques et Alimentaires

Par

Dorra SFAYHI

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**Propriétés tensioactives et rhéologiques du caprate de
tréhalose. Influence des interactions en solutions avec
l'alginate associatif**

Soutenue publiquement le 26 Octobre 2004 devant la commission d'examen

<u>Présidente</u>	Mme E. Dellacherie	Professeur à l'ENSIC, Nancy
<u>Rapporteurs</u>	Mr. M. Moan Mme J. François	Professeur à l'université de Brest Directeur de recherche CNRS de l'université de Pau et des pays de l'Adour
<u>Examineurs</u>	Mr. J. M. Engasser Mr. L. Choplin Mr. M. Ghoul	Professeur à l'ENSAIA, Nancy Professeur à l'ENSIC, Nancy Professeur à l'ENSAIA, Nancy
<u>Invitée</u>	Mme V. Sadler	Maître de conférence à l'ENSIC, Nancy

« Accomplir sa Légende Personnelle est la seule et unique obligation des hommes. Tout n'est qu'une seule chose. Et quand tu veux quelque chose, tout l'Univers conspire à te permettre de réaliser ton désir »

Paulo Coelho, l'Achimiste

A tous ceux que j'aime....

Les recherches concernant le présent travail ont été effectuées en collaboration avec trois laboratoires :

- Le Laboratoire des Bioprocédés agroalimentaires (LABIAL) de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA) de Nancy.
- Le Laboratoire de Centre de Génie des Milieux Rhéologiquement Complexe (GEMICO) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy.
- Le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy.

Cette thèse a été menée sous la direction du Professeur Jean-Marc Engasser. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour avoir encadré ce travail et mon admiration pour son sens d'organisation et de précision. Je tiens à remercier également Monsieur Choplin et Madame Dellacherie pour avoir co-encadré ce travail et pour leurs fructueux suggestions.

Mes sincères remerciements sont pour Madame Véronique Sadlter, maître de conférence à l'ENSIC et pour Monsieur Philippe Marchal, assistant ingénieur, pour les nombreuses discussions autour de mes résultats et leur encouragement et soutien surtout lors de la période de rédaction de la thèse. Je remercie également Monsieur Mohamed Ghoul, professeur à l'ENSAIA, pour son aide et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime mes remerciements aux rapporteurs : Monsieur Michèle Moan, professeur à l'université de Brest et Madame Jeanne François, directeur de recherches CNRS de l'université de Pau et des pays d'Adour, d'examiner et de juger mon travail.

Je remercie Melle Nadia Smirani de m'avoir aidé à réaliser une partie de ce travail dans le cadre de son projet de fin d'étude. Je la remercie également pour son sérieux et son amitié.

Je remercie Mme Marie José Stébé pour son aide lors des expériences menées au LURE, Orsay, Paris ainsi que tous les thésards, étudiants et personnel du laboratoire LABIAL, GEMICO ou LCPM que j'ai côtoyé durant ma thèse pour leur gentillesse et disponibilité.

Je ne peux oublier de remercier mes amis avec qui j'ai partagé durant ces années mes rires et mes angoisses : Khaoula pour son amitié, Asma pour son enthousiasme, Mélika pour sa bonne

humeur, Réda pour ces blagues et son humour qui ont donné du soleil à nos jours sur Nancy, Farouk pour ces poèmes légendaires, Akrama pour sa sagesse et gentillesse et Souhir à qui je lui adresse un remerciement particulier, de m'avoir accueilli chez elle et donné sa confiance.

Christelle, Oscar, Mariana, Fernando et Delphine pour la bonne ambiance à la mezzanine du Gemico.

Un grand MERCI à ma mère, mon père et mon frère pour tous les sacrifices et aides. Je tiens à leur exprimer mon amour et ma gratitude pour m'avoir permis de réaliser mon rêve. Je ne peux oublier de remercier l'amour de ma vie pour sa patience et son encouragement durant toutes ces années.

Liste des symboles grecs

γ_{\min}	Tension de surface au plateau (mN/m)
γ	Tension de surface (mN/m)
γ_0	Tension de surface de l'eau (mN/m)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (s)
$\dot{\gamma}_c$	Vitesse de cisaillement critique (s)
Γ	Concentration en tensioactifs à la surface (mol/m ²)
δ	Angle de perte (degré)
ΔH	Enthalpie (J)
v	Volume moyen occupé par un groupement hydrophobe (m ³)
N_{Avog}	Nombre d'Avogadro
η	Viscosité (Pa.s)
η^*	Viscosité complexe (Pa.s)
η_c	Viscosité critique (Pa.s)
η_s	Viscosité du solvant (Pa.s)
η_0	Viscosité de plateau newtonien (Pa.s)
η_∞	Viscosité à très hautes vitesses de cisaillement (Pa.s)
$\eta_{\text{réd}}$	Viscosité réduite (l/g)
η_{sp}	Viscosité spécifique
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque (ml/g)
λ	Temps de retard caractéristique de l'échantillon (s)
σ_c	Contrainte critique (Pa)
l_c	Longueur moyenne de la chaîne hydrophobe (m)
τ	Temps de relaxation (s)
Φ	Fraction volumique effective de la micelle du tensioactif
ω	Fréquence (rad/s)

Liste des abréviations

AAC12	Alginate hydrophobiquement modifié en C12 avec un taux de substitution de 7.7 %.
AAC18	Alginate hydrophobiquement modifié en C18 avec un taux de substitution de 0.4 %.
AANa	Alginate de sodium
APG	Alkylpolyglucosides
Brij 30	Polyoxyethylene 4 lauryl ether
C*	Concentration critique d'enchevêtrement
C**	Concentration de transition entre régime semi dilué/ concentré
C _{crit}	Concentration critique déterminée à partir de la variation de la tension de surface en fonction de la concentration en polymère.
CLHP	chromatographie liquide à haute performance
CMC	Concentration micellaire critique
C _p	Concentration en polymère
CPP	critical packing parameter
CryoTEM	Microscopie électronique à transmission après cryogénéisation de l'échantillon
C12EO4	Polyoxyethylene 4 lauryl ether
DDL	Détecteur de la diffusion de la lumière
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DTAB	Bromure de dodécyltriméthylammonium
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
G	Résidu guluronate
G*	module complexe (Pa)
G ₀	module élastique à hautes fréquences (Pa)
G _N ⁰	plateau caoutchoutique (Pa)
G'	Module élastique (Pa)
G''	Module visqueux (Pa)
HASE	Hydrophobically modified alkali soluble Emulsions
HEUR	Hydrophobically ethoxylated Urethanes
J(t)	complaisance (Pa ⁻¹)
K _H	Coefficient de Huggins
M ₂ B ₂	Méthyl-2 butanol-2
LogP	Coefficient de partition entre l'eau et l'octanol
L ₃	Phase éponge
M	résidu mannuronate

\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse (g/mol)
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)
PEO	Polyoxyethylene
PGSE NMR	Résonance magnétique nucléaire en champs pulsés
pluronic-PAA	poly(ethyleneoxide)- <i>b</i> -poly(propyleneoxide)- <i>b</i> - (propyleneoxide) - <i>g</i> -poly(acrylicacid)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SEC-MALLS	Chromatographie d'exclusion stérique couplée à un diffusiomètre de lumière laser multiangle
TBA	Hydroxyde de tétrabutylammonium
TrC10	mélange équimolaire de monocrate de tréhalose et dicaprate de tréhalose
Tc	température de transition

CHAPITRE I. Etude bibliographique

I.1. Les sucroesters.....	7
I.1.1. Structure moléculaire.....	7
I.1.2. Synthèse de sucroesters.....	8
I.1.3. Purification de sucroesters.....	8
I.1.4. Propriétés fonctionnelles et applications	9
I.1.5. Organisations moléculaires de tensioactifs en milieux aqueux	10
I.1.5.1. Propriétés de solutions de tensioactifs pour des concentrations inférieures à C_c	12
I.1.5.1.1. Propriétés interfaciales de solutions de tensioactifs.....	12
I.1.5.1.2. Propriétés rhéologiques de solutions de tensioactifs.....	17
I.1.5.2. Propriétés de solutions de tensioactifs à des concentrations supérieures à C_c	18
I.1.5.2.1. Formation et caractérisation de mésophases.....	18
I.1.5.2.2. Formation et caractérisation de micelles enchevêtrées.....	20
I.2. Polymères associatifs.....	27
I.2.1. Molécules et synthèse.....	27
I.2.2. Propriétés interfaciales des polymères associatifs.....	29
I.2.3. Propriétés rhéologiques des polymères associatifs.....	31
I.2.3.1. Transition régime dilué/semi dilué.....	31
I.2.3.2. Propriétés rhéologiques en régime dilué.....	33
I.2.3.3. Propriétés rhéologiques en régime semi dilué.....	35
I.3. Interactions polymères associatifs- tensioactifs.....	40
I.3.1. Mécanismes d'interactions.....	41
I.3.2. Propriétés interfaciales des complexes polymères associatifs/tensioactifs.....	42
I.3.3. Propriétés rhéologiques des complexes polymères associatifs/tensioactifs.....	43
I.3.3.1. Propriétés rhéologiques en régime dilué	43
I.3.3.2. Propriétés rhéologiques en régime semi dilué.....	45

CHAPITRE II. Caractérisation interfaciale et rhéologique du caprate de tréhalose

II.1. Caractérisation interfaciale et rhéologique de solutions de mélange équimolaire de mono et dicaprate de tréhalose (TrC10)	51
II.2. Caractérisation interfaciale du mélange enrichi en monocaprate de tréhalose.....	67
II.2.1. Fractionnement du mono et dicaprate de tréhalose.....	67
II.2.1.1. Matériels et méthodes.....	67
II.2.1.2. Résultats.....	69

II.2.2. Caractérisation interfaciale du mélange enrichi en monocaprato de tréhalose.....	69
II.2.3. Conclusions.....	70

CHAPITRE III. Interactions caprate de tréhalose – alginate hydrophobiquement modifié en régime dilué.

III.1. Matériels et Méthodes.....	71
III.1.1. Synthèse d'alginate hydrophobiquement modifié.....	71
III.1.2. Détermination des propriétés rhéologiques.....	75
III.1.2.1. Techniques de mesure de la viscosité.....	75
III.1.2.2. Evaluation de la viscosité intrinsèque et du coefficient de Huggins.....	77
III.1.2.3. Evaluation de la concentration critique d'enchevêtrement C^*	79
III.1.3. Mesure des propriétés interfaciales.....	79
III.2. Synthèse et comportement rhéologique des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié.....	80
III.2.1. Synthèse et taux de fixation de l'alginate hydrophobiquement modifié.....	80
III.2.2. Influence de la concentration sur la viscosité des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié.....	82
III.2.3. Viscosité intrinsèque et coefficient de Huggins des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié.....	85
III.3. Influence du caprate de tréhalose sur le comportement hydrodynamique de l'alginate hydrophobiquement modifié en régime dilué.....	87
III.3.1. Viscosité intrinsèque et coefficient de Huggins de AAC12 - TrC10 en solution aqueuse.....	87
III.3.2. Viscosité intrinsèque et coefficient de Huggins de AAC18 - TrC10 en solution aqueuse.....	90
III.4. Propriétés interfaciales de l'alginate hydrophobiquement modifié seul ou en présence du caprate de tréhalose en régime dilué.....	93
III.4.1. Propriétés interfaciales de l'alginate hydrophobiquement modifié en solution aqueuse.....	93
III.4.2. Propriétés interfaciales de l'alginate hydrophobiquement modifié en présence du caprate de tréhalose.....	95
Conclusions du chapitre III.....	98

CHAPITRE IV. Interactions tensioactifs non ioniques – alginate hydrophobiquement modifié en régime concentré

Introduction.....	101
IV.1. Matériels et méthodes.....	102
IV.1.1. Etude rhéologique en régime permanent.....	102
IV. 1. 2. Etude rhéologique en régime oscillatoire.....	104
IV.1.3. Test de fluage.....	106

IV.2. Etude rhéologique à 13 g/l des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié	107
IV.2.1. comportement rhéologique en régime permanent.....	107
IV.2.2. comportement rhéologique en régime oscillatoire.....	109
IV.3. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié C12 – tensioactifs non ioniques en régime concentré.....	112
IV. 3. 1. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en C12- caprate de tréhalose à 13 g/l.....	113
IV.3.2. Effet du tensioactif sur la dynamique du réseau hydrophobe de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 (test de fluage)	125
IV.3.3. Effet du tensioactif sur la cinétique de reformation du réseau hydrophobe de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 après sa destruction.....	128
IV.3.4. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en C12- Brij 30 à 13 g/l.....	132
Conclusions du chapitre IV.....	141

CHAPITRE V. Interactions tensioactifs non ioniques – alginate hydrophobiquement modifié en régime semi dilué

V.1. Matériels et méthodes.....	143
V.2. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en C18- caprate de tréhalose en régime semi dilué.....	143
V.2.1. Comparaison des propriétés d'interactions du caprate de tréhalose avec l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18	149
V.3. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en C18- Brij 30 en régime semi dilué.....	143
V.3.1. Comparaison des propriétés d'interactions du Brij 30 avec l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18.....	155
Conclusions du chapitre V	157

Conclusions et perspectives 159

Références bibliographiques 167

ANNEXES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les tensioactifs sont des molécules essentiellement produites à partir de matières premières pétrochimiques ou oléochimiques (des acides gras, des alcools gras d'huiles, de graisses végétales et animales). Ce sont des composés indispensables dans la formulation des produits cosmétiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires où ils sont utilisés en tant qu'agent moussant, mouillant, émulsifiant, détergent ou solubilisant.

Ces dernières années, le Laboratoire Bioprocédés Agro-alimentaires (LABIAL, Nancy) s'est intéressé à la production de tensioactifs d'origine naturelle à base de sucre par voie enzymatique. Cette synthèse se fait dans des conditions plus douces et plus sélectives par rapport à la synthèse chimique donnant uniquement des mono et diesters. La structure de ces tensioactifs est composée d'un groupement hydrophile : le sucre (fructose, tréhalose, glucose), soluble dans l'eau, et d'un groupement hydrophobe constitué d'une chaîne d'acide gras soluble dans l'huile. En variant la nature du sucre et la longueur de la chaîne grasse, il est possible d'obtenir une large gamme de ces molécules, non ioniques et biodégradables. Ces tensioactifs possèdent des propriétés tensioactives et fonctionnelles très intéressantes et présentent par la suite, des applications potentielles intéressantes dans les secteurs agroalimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [Piccicuto, 01].

Le cadre général de cette thèse s'inscrit dans la définition de nouveaux domaines d'applications de ces sucroesters synthétisés par voie enzymatique. Pour cela, il est nécessaire de caractériser leurs propriétés physico-chimiques et plus précisément d'étudier leurs propriétés tensioactives et rhéologiques en solution. Ces sucroesters mélangés avec d'autres composés tels que les polymères peuvent être utilisés dans les formulations alimentaires et cosmétiques. L'association entre ces deux molécules peut conduire à des phénomènes de séparation de phase ou à un fort épaissement de la solution, permettant ainsi de moduler les propriétés rhéologiques du composé final. Cependant, ce comportement est très sensible à la nature de ces constituants, à la composition du mélange et à la présence d'additifs en solution. La compréhension de leur interaction est par conséquent fondamentale tant d'un point de vue industriel qu'académique.

L'objectif de ce travail est dans un premier temps, d'évaluer les propriétés tensioactives et rhéologiques d'un sucroester synthétisé par voie enzymatique : le caprate de tréhalose, composé d'un mélange équimolaire de mono et de diester. Le groupement hydrophile de cette molécule est un tréhalose lié à une chaîne grasse en C10.

Le tréhalose est un disaccharide composé de deux molécules de glucose liées par une liaison α (1-1) ; c'est un sucre non réducteur qui ne présente aucune dégradation à 100°C [Hugashiyama, 02] d'où son utilisation dans la formulation de produits cosmétiques [Walter, 89] ou biomédicaux [Hugashiyama, 02]. En outre, des esters de tréhalose ont aussi été proposés pour l'encapsulation de l'insuline [Davidson, 03], la préparation des liposomes [Kato, 89] et la formulation de shampoing [Toru, 98].

Dans un second temps, l'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés d'interactions du caprate de tréhalose avec un polymère associatif d'origine naturelle. Le polymère choisi pour cette étude est l'alginate hydrophobiquement modifié par des chaînes alkyles en C12 ou en C18. Le segment hydrophile de cette molécule amphiphile est l'alginate de sodium, un polysaccharide, biodégradable, extrait d'algues et qui présente des applications dans divers domaines. Depuis quelques années, une partie des activités du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM, Nancy) s'est orientée vers la technique de préparation de dérivés amphiphiles de l'alginate de sodium [Pelletier, 99., Rastello, 02]. En milieu aqueux et en régime dilué, la formation des liaisons intramoléculaires entre les groupements hydrophobes a été caractérisée. En régime semi dilué et concentré, l'alginate associatif forme un réseau structuré constitué d'interactions intermoléculaires entre les groupements hydrophobes. Cette molécule présente des applications potentielles dans le domaine biomédical, comme par exemple dans la formulation d'un biomatériau de comblement dans le cartilage [Pelleteir, 99] ou dans le domaine cosmétique pour la formulation de microcapsules [Rastello, 02].

Dans ce manuscrit, nous présentons, dans le premier chapitre, une revue bibliographique qui résume les propriétés tensioactives et rhéologiques de tensioactifs à base de sucre, de polymères associatifs ainsi que celles de complexes polymère associatif/ tensioactif en régimes dilué et semi dilué.

Les caractérisations des propriétés tensioactives, du comportement de phase et des propriétés rhéologiques en solution aqueuse du caprate de tréhalose sont présentées dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du comportement rhéologique et interfacial de dérivées d'alginate hydrophobiquement modifiés en C12 et en C18 en régime dilué. L'effet du caprate de tréhalose sur la mise en place des interactions intramoléculaires hydrophobes ainsi que sur l'adsorption de l'alginate associatif vers l'interface a été étudié.

Dans le chapitre IV et V, l'influence de l'ajout de différentes concentrations en tensioactifs non ioniques sur les propriétés rhéologiques d'une solution d'alginate hydrophobiquement modifié à 13 g/l a été caractérisée.

L'effet du caprate de tréhalose sur la mise en place des interactions intermoléculaires, sur leur dynamique ainsi que sur leur cinétique de reformation après que celles-ci ont été détruites a été effectuée. Les propriétés d'interactions entre l'alginate hydrophobiquement modifié et un tensioactif de type polyoxyéthylène (Brij 30) ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes d'interactions qui existent entre le polymère associatif et le tensioactif.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale de l'ensemble de nos contributions dans ce domaine.

CHAPITRE I.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- Les Sucroesters

I.1.1- Structure moléculaire

Les sucroesters sont des tensioactifs non ioniques, dont le groupement hydrophile est un sucre (saccharose, glucose, fructose ...) lié par une liaison ester à une ou plusieurs chaînes grasses hydrophobes de longueur pouvant varier de 8 à 18 carbones. Par ailleurs, une liaison éther peut également s'établir entre un glucose et un alcool aliphatique. Dans ce cas, on parle de tensioactifs non ioniques à base de glucose nommés alkylpolyglucosides (APG). La **figure I.1** montre des exemples de tensioactifs à base de sucre liés par une liaison éther ou une liaison ester.

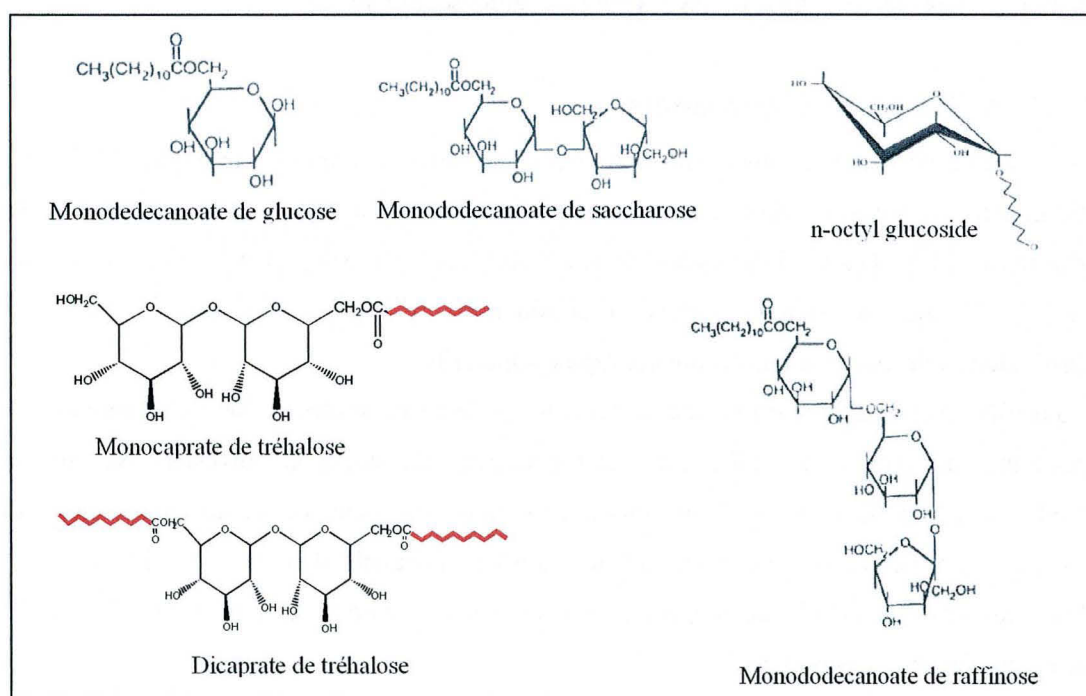


Figure I.1. Structures moléculaires de différents tensioactifs à base de sucres

I.1.2. Synthèse de sucroesters

□ Synthèse par voie chimique

Les esters de saccharose sont produits par une réaction d'estérification directe ou indirecte [Bourhim, 93., Chortyk, 96], ou bien par une réaction de transestérification de triglycérides ou d'esters méthyliques [Galleymore, 81., Farone, 96]. Par contre, les APG sont synthétisés par une réaction d'éthérisation entre les oligoglucosides et un alcool [Karlheinz, 97].

Généralement, la synthèse par voie chimique est effectuée en milieu organique entre 100 et 150°C et en présence d'un catalyseur alcalin. Le produit de synthèse est alors un mélange d'esters de sucre dans le cas d'une estérification ou un mélange d'éthers de sucre lors d'une éthérisation [Hugon, 00., Soultani, 01].

□ Synthèse par voie enzymatique

La synthèse enzymatique des sucroesters consiste à mettre un sucre et un acide gras en présence d'une lipase dans un milieu organique. La régiosélectivité du catalyseur enzymatique permet de conduire à des produits mieux définis en terme de composition en mono-diester [Coulon, 97., Soultani, 01]. Une telle synthèse permet également d'élargir la gamme de tensioactifs à base de sucre (fructose, glucose, tréhalose).

I.1.3. Purification de sucroesters

Les divers procédés de synthèse de sucroesters sont suivis d'étapes de purification. Il s'agit d'éliminer les substrats résiduels ainsi que les traces de solvants et de fractionner les différents esters obtenus. Les résidus de sucre sont éliminés par précipitation ou extraction liquide - liquide ou osmose inverse. L'élimination du donneur d'acyle fait appel à la distillation moléculaire et à la chromatographie supercritique.

La difficulté essentielle dans le fractionnement des esters de sucres synthétisés réside dans la très faible différence de solubilité entre les monoesters, diesters et les polyesters. Néanmoins, Coulon *et al.* et Soultani *et al.* ont montré, un fractionnement partiel de monoester et de polyester lors des étapes d'élimination des substrats résiduels [Coulon, 97., Soultani, 01]. Ainsi, les diverses techniques de purification sont souvent employées pour le fractionnement de mono diester et des polyesters.

Spiliotis *et al.* ont utilisé l'extraction liquide - liquide pour fractionner un mélange de mono-diester de fructose à 20°C. Cette technique se base sur la différence des coefficients de partage des différents composés d'une solution entre deux liquides non ou partiellement

miscibles. A l'aide d'un mélange de solvant (méthanol ou éthanol/hexane/ eau), ces auteurs ont obtenu un fractionnement de monoester de fructose avec une pureté de 99% [Spiliotis, 00]. Il est à noter que la quantité de solvants apolaires mise en jeu dépend de la longueur de la chaîne hydrophobe de l'ester. Ainsi, plus celle-ci est importante, plus on augmente la quantité de solvant apolaire [Soultani, 01].

I.1.4. Propriétés fonctionnelles et applications

Les esters de saccharose et les APG sont produits industriellement à l'échelle de 10.000 T/an et 100.000 T/an respectivement. Comme pour tout tensioactif, ils présentent différentes propriétés fonctionnelles à savoir : propriétés émulsifiantes, moussantes et antimicrobiennes.

□ Pouvoir émulsifiant

Les tensioactifs à base de sucre sont utilisés comme agents émulsifiants et ce, grâce à leur aptitude à réduire la tension interfaciale entre deux phases liquides non miscibles. Balzer *et al.* ont montré l'aptitude stabilisatrice des APG dans la formulation d'émulsions de type huile/eau ou eau/huile [Balzer, 00]. En outre, les esters de saccharose peuvent jouer un rôle de co-surfactant afin de stabiliser des microémulsions [Garti, 00]. Quant aux sucroesters synthétisés par voie enzymatique, les travaux de Soultani ont indiqué que les émulsions huile/eau dès 0.5 (p/v) sont plus stables avec du monocaprâte de fructose qu'avec un mélange mono-dicaprate de fructose. Un pareil résultat est essentiellement dû à la meilleure solubilité du monoester dans l'eau [Soultani, 01].

□ Pouvoir moussant

Deux critères définissent le pouvoir moussant, à savoir la quantité de mousse formée et sa stabilité au cours du temps. Matsumara *et al.* ont mis en évidence le pouvoir moussant des APG dont la longueur de la chaîne hydrophobe de longueur variant entre 10 et 12 carbones [Matsumara, 90]. Par ailleurs, les études sur le monoester de fructose, synthétisé par voie enzymatique, révèlent que ce dernier forme des mousses plus importantes et plus stables au cours du temps en comparaison avec celles obtenues avec le mélange mono et diesters de fructose. Ainsi, la solubilité en solution de ces composés apparaît de nouveau comme une des clés de la stabilisation de la dispersion [Soultani, 01].

□ Propriétés antimicrobiennes

Les esters de saccharose et les APG inhibent la croissance d'*Escherichia coli* ainsi que les bactéries Gram⁻ et Gram⁺. Par contre, ils restent inefficaces contre les bactéries lactiques. [Marshall, 86.; Matsumura, 90].

Ainsi, grâce à leurs diverses propriétés fonctionnelles, leurs innocuités et leurs hautes biodégradabilités, tant en aérobiose qu'en anaérobiose, les sucroesters sont largement utilisés dans plusieurs industries telles que les industries pharmaceutiques, cosmétiques et agroalimentaires (Tableau I.1). Dans le cas de l'industrie agroalimentaire, les esters de saccharose sont particulièrement utilisés en tant qu'additifs codifiés sous E473 et E474.

Tableau I.1. Propriétés fonctionnelles de sucroesters

Domaine	Fonctions	Références
Agroalimentaire	- Panification : assure la résistance et un volume accru de la pâte.	Piccicuto, 01
	- Crème glacée : permet de prévenir la coalescence des globules gras	Buck, 86
Pharmaceutique	- Formulation de comprimés d'antibiotiques	Gibson, 98
Cosmétique	- Formulations de shampooings, de laits démaquillants, de mousses à raser.	Nobile, 64. . Young, 98
	- Formulation de mascaras	Collin, 99
	- Formulation de teintures pour les cheveux	Cotteret, 00

I.1.5. Organisations moléculaires de tensioactifs en milieu aqueux

Dans ce paragraphe, un rappel sur les organisations moléculaires du tensioactif en solution aqueuse est détaillé avec une illustration sur des solutions de tensioactifs à base de sucre (sucroesters, APG).

Les tensioactifs présentent généralement des organisations moléculaires qui dépendent de la concentration et des conditions physico-chimiques de la solution. En solution aqueuse, la présence d'un groupement hydrophobe empêche les liaisons hydrogènes de se former librement. La molécule du tensioactif, comportant un ou plusieurs segments hydrophobes s'organise en solution pour maximiser les interactions favorables. Les structures formées et

les propriétés d'interactions dépendent de la forme du tensioactif et surtout de sa concentration (**Figure I.2**).

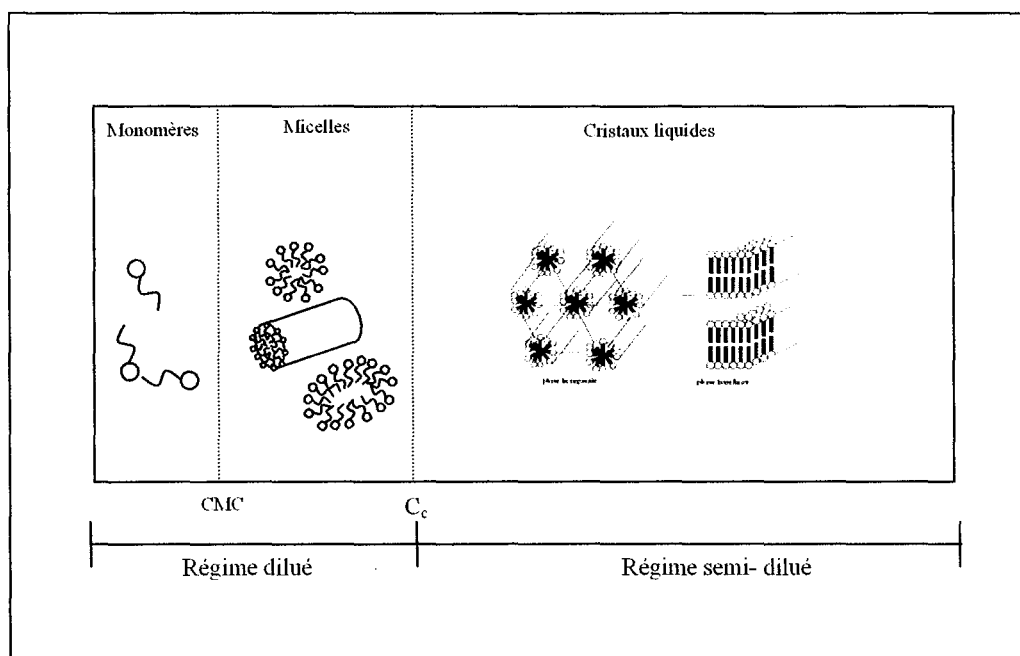


Figure I.2. Organisations moléculaires la plus souvent rencontrées de tensioactif en solution en fonction de sa concentration

Dans le domaine des faibles concentrations, les molécules du tensioactif vont se positionner à l'interface avec la tête polaire du tensioactif dirigée vers la phase aqueuse alors que la chaîne hydrophobe se dirige vers la phase gazeuse diminuant ainsi la tension de surface de l'eau. Une fois que l'interface eau/air et le volume de la solution sont saturés en monomères, ceux-ci s'organisent sous forme d'agréats appelés micelles à partir d'une concentration critique nommée concentration micellaire critique (CMC).

Au-dessus de la CMC, les solutions de tensioactifs présentent des degrés d'organisations supérieurs aux micelles. Cela peut se manifester à partir d'une concentration notée C_c au-delà de laquelle on observe des changements brutaux de la viscosité, de la conductivité, de la biréfringence... L'existence de ces organisations appelées phases de cristaux liquides ou mésophases résulte directement des interactions solvant-tensioactif. Comme la quantité de solvant disponible entre les micelles de type sphérique diminue lorsqu'on accroît la concentration en tensioactif, les interactions entre les structures augmentent jusqu'à la formation, par exemple, de micelles allongées. En augmentant encore la concentration en

tensioactif, des structures de micelles cylindriques peuvent s'organiser en un empilement hexagonal compact et forment une phase appelée hexagonale. L'étape suivante conduit à la formation d'une phase lamellaire caractérisée par des bicouches de tensioactif séparées par le solvant. Les phases lamellaires peuvent être anisotropes (L_{α} , L_{β}) ou isotropes (phase éponge).

I.1.5.1. Propriétés de solutions de tensioactifs pour des concentrations inférieures à C_c

I.1.5.1.1. Propriétés interfaciales de solutions de tensioactifs

Les mesures des propriétés interfaciales permettent la détermination de deux grandeurs essentielles à savoir la concentration micellaire critique (CMC) et la tension de surface au plateau.

□ La concentration micellaire critique

La valeur de la CMC est un paramètre important dans les applications industrielles mettant en oeuvre des mousses, des émulsions et des suspensions [Piccicuto, 01., Patist, 02]. puisque à cette concentration on peut obtenir par exemple, le maximum de formation de mousse [Beneventi, 03]. La CMC peut être déterminée par différentes techniques et en particulier par des mesures de tension de surface. En effet, la tension de surface diminue au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente jusqu'à atteindre un plateau à partir d'une concentration en tensioactif nommée CMC. La valeur de cette concentration dépend de plusieurs facteurs :

① Influence de la chaîne hydrophobe du tensioactif

Plus le tensioactif est hydrophobe, plus l'agrégation du tensioactif est favorisée et plus la CMC est basse [Macrou, 89]. Un tel comportement est observé dans le **tableau I.2** où la CMC d'ester de tréhalose diminue d'un facteur 10 quand la longueur de la chaîne hydrophobe augmente de 12 à 14 carbones. De plus, la **figure I.3** montre une diminution linéaire du logarithme de la CMC du tensioactif en fonction du logarithme du nombre de carbones de la chaîne alkyle.

Tableau I.2. Valeurs de la CMC et γ_{\min} pour différents sucroesters et APG

Tensioactif	CMC (mmol/l)	γ_{\min} (mN/m)
C12-tréhalose ^(a)	0.2 à 20°C	45
C14-tréhalose ^(a)	0.01 à 20°C	43
C12-saccharose ^(b)	0.21	35.9
C16-saccharose ^(b)	0.0041	35.3
C12-Xylose ^(b)	0.041	28.9
Monooleate- β -Fructose ^(c)	0.076	31.6
C12-stachyose ^(d)	2.26	43
C12-raffinose ^(d)	0.948	44.1

(a): Ruku, 02 (b): Garofalakis, 00 (c): Ducret, 96 (d): Söderberg, 95

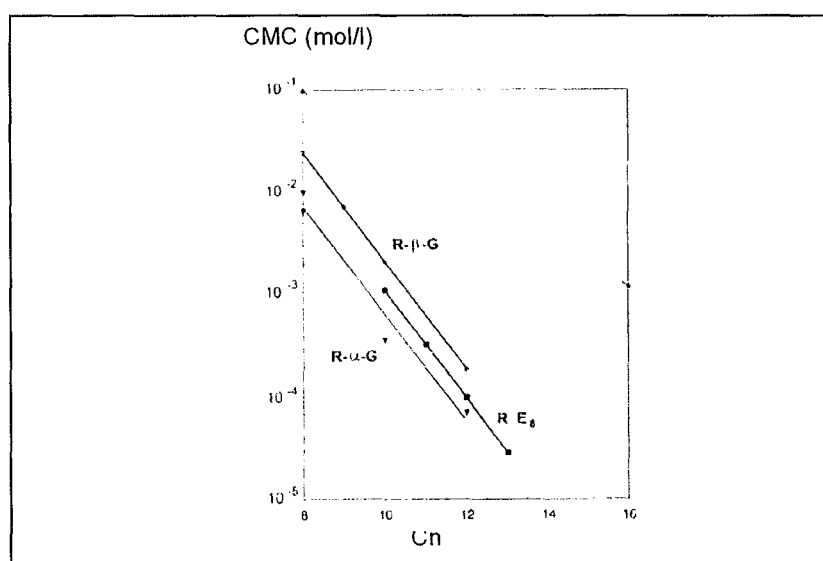


Figure I.3. Variation linéaire du logarithme de la CMC avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle de n-alkyl α et β -D-glucosides (R- α -G et R- β -G) et de polyoxyéthylène (RE8) (d'après Balzer, 00).

② Influence de la partie hydrophile du tensioactif

Pour des molécules ayant des parties hydrophobes comparables, une augmentation de la tête hydrophile entraîne un accroissement de la CMC du tensioactif (Figure I.4). Ainsi par exemple, le C12-stachyose présente une CMC plus élevée que le C12-tréhalose.

puisque ce dernier est un disaccharide alors que le stachyose est un trisaccharide (Tableau I.2).

③ Influence de la température

L'augmentation de la température favorise la micellisation des tensioactifs en diminuant le taux d'hydratation de leur tête hydrophile. Ceci conduit à une diminution de la CMC (**Figure I.5**) [Garofalakis, 00., Patist, 02]. Toutefois, certains auteurs ont noté que la CMC d'esters de saccharose ne varie pas avec la température. Ce comportement pourrait être dû à la structure rigide du sucre [Herrington, 86., Kutschamm, 95].

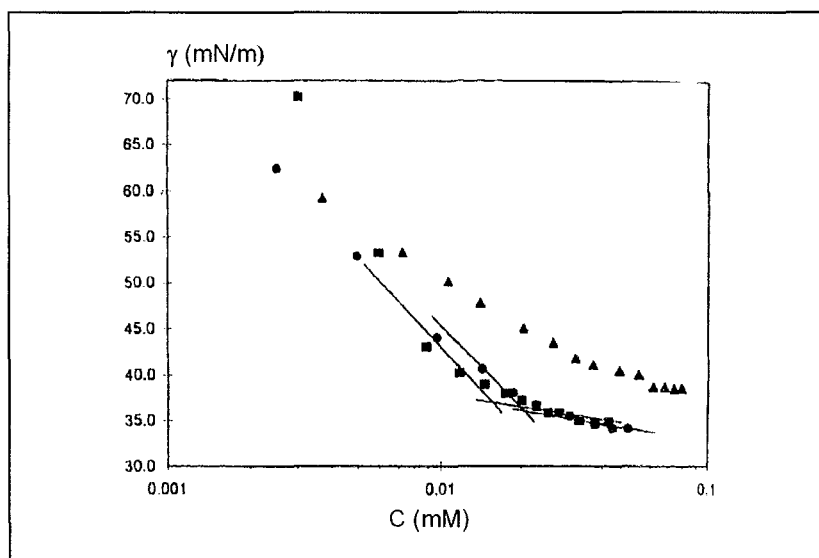


Figure I. 4. Variation de la tension de surface en fonction de la concentration de sucroester : C14 xylose myristate (■), C14 lactose myristate (▲), C14 galactose myristate (●) (d'après Garofalakis, 00).

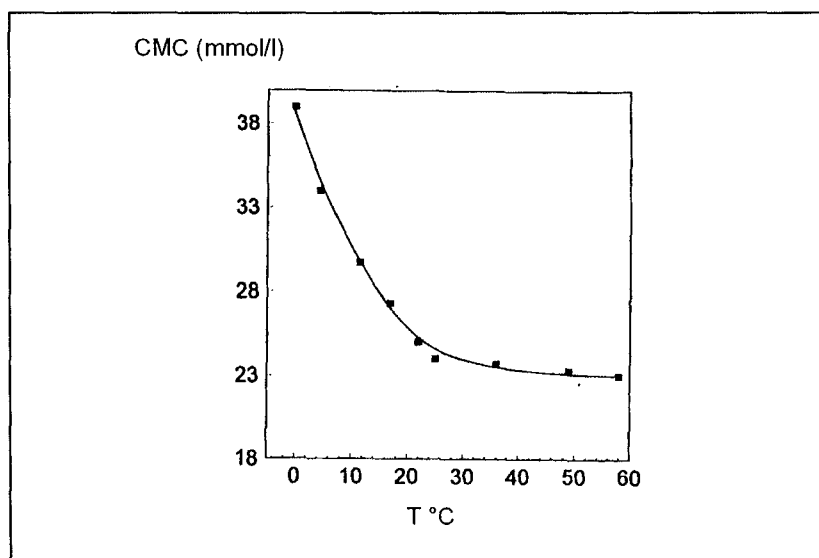


Figure I. 5. Variation de la CMC de n-octyl-β-D-glucoside en fonction de la température (d'après Balzer, 00).

□ La tension de surface au plateau

Elle est définie comme le maximum de réduction de tension de surface (γ_{\min}) et elle est directement liée à la taille des parties hydrophiles et hydrophobes du tensioactif [Rosen, 88].

A partir du tableau I.2, on constate que γ_{\min} du tensioactif à base de sucre passe de 28.9 à 44 mN/m en augmentant le volume de la tête hydrophile du tensioactif en passant d'un monosaccharide à un trisaccharide.

□ Caractérisation de la forme des micelles

En fonction de la nature des parties hydrophobes et hydrophiles du tensioactif, les micelles présentent des formes différentes : sphérique, cylindrique, globulaire... Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser ces formes. La RMN à gradient de champ pulsé (PGSE NMR) permet de calculer le rayon hydrodynamique de la micelle à partir de son coefficient de diffusion dans le solvant [Nydén, 02]. La Spectroscopie de Fluorescence Résolue dans le Temps (Time Resolved Fluorescence Quenching (TRFQ)) détermine la forme et la taille de la micelle à partir de son nombre d'agrégation [Jeong, 02]. Les mesures de tension de surface permettent d'accéder au volume de la tête polaire du tensioactif ce qui permet de connaître la forme de la micelle.

Afin de prédire la forme des micelles, un paramètre appelé critère d'empilement (ou Critical Packing Parameter CPP) est défini. Il tient compte de la surface du groupement hydrophile et de la longueur ainsi que du volume de la chaîne hydrophobe du tensioactif. Le CPP est déterminé par la relation suivante [Meyers, 92] :

$$\text{CPP} = \frac{v}{a l_c} \quad (\text{I.1})$$

Où a : Aire du groupement hydrophile en m^2

v : Volume moyen occupé par groupement hydrophobe, $v = 27.4 + 26.9 n$ en m^3

l_c : Longueur moyenne de la chaîne hydrophobe, $l_c = 1.5 + 1.265 n$ en m; où n est le nombre de carbone de la chaîne hydrophobe.

L'aire du groupement hydrophile est calculée à partir de la relation I.2 [Meyers, 92] :

$$a = \frac{1}{N_{\text{Avog}} \Gamma} \quad (\text{I.2})$$

Où Γ : La concentration en tensioactif à l'interface en mol/m^2

N_{Avog} : Nombre d'Avogadro en mol^{-1}

A partir de la variation de la tension de surface en fonction du logarithme de concentration en tensioactif, la concentration en tensioactif à l'interface est déterminée par à partir l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right)_T \quad (\text{I.3})$$

Où R : Constante des gaz parfaits en $\text{J}/\text{mol.K}$

T : Température absolue en $^\circ\text{K}$

C : Concentration en tensioactif en mol/l

γ : Tension de surface en mN/m

$\left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right)$: Pente de la courbe de la tension de surface en fonction du

logarithme de la concentration en tensioactif

Pour des valeurs de CPP inférieures à 0.5, les micelles peuvent être de forme sphériques ou cylindriques. Par contre, pour des valeurs de CPP supérieures à 0.5, la micellisation est impossible, dans ce cas, des structures en bicouches sont formées (**Tableau I.3**).

Tableau I. 3. Relation entre le CPP et la forme des micelles

Critère d'empilement (CPP)	Structure du tensioactif	Forme des micelles
< 0.33	- Une chaîne hydrophobe - Large tête hydrophile	Micelles sphériques
0.33-0.5	- Une chaîne hydrophobe - Petite tête hydrophile	Micelles cylindriques larges
0.5-1	- Doubles chaînes flexibles - Large tête hydrophile	Vésicules et bicouches flexibles
1	- Doubles chaînes - Large tête hydrophile ou des chaînes immobiles rigides	Bicouches planes
> 1	- Doubles chaînes larges - Petite tête hydrophile	Micelles inversées

(d'après Meyers, 92)

Dans le cas de sucroesters et pour un même groupement hydrophobe (chaîne alkyle en C12), l'ester de glucose présente une aire de tête polaire de l'ordre de 37 \AA^2 et au-delà de la CMC, le CPP est de 0.56 ce qui laisse suggérer la formation de bicouches, alors que l'ester de raffinose ayant une aire de tête polaire plus grande (67 \AA^2), présente un CPP de 0.31 et par la suite forme des micelles sphériques au-delà de la CMC [Söderberg, 95].

I.1.5.1.2. Propriétés rhéologiques de solutions de tensioactifs

Pour des concentrations en tensioactifs inférieures à la CMC, les solutions sont newtoniennes avec une viscosité proche de celle du solvant. Au-dessus de la CMC et pour des concentrations inférieures à C_c (Figure I.2), les micelles sphériques ou ellipsoïdales forment

également des solutions ayant un comportement de type newtonien avec une viscosité égale ou supérieure à celle du solvant. Pour des micelles sphériques rigides en solutions diluées l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique des micelles est décrite par l'équation d'Einstein :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5 \Phi \quad (I.4)$$

où η , η_s sont définies respectivement comme étant la viscosité de la solution et celle du solvant, et Φ est définie comme étant la fraction volumique effective de la micelle du tensioactif. Aux faibles concentrations, les interactions entre les micelles sont très faibles et le système conserve alors son caractère newtonien [Hoffman, 86].

I.1.5.2. Propriétés de solutions de tensioactifs pour des concentrations supérieures à C_c

Pour des concentrations supérieures à C_c , les micelles de tensioactifs s'organisent sous forme de mésophases (cristaux liquides) et dans certains cas, on observe la formation de micelles enchevêtrées.

I.1.5.2.1. Formation et caractérisation de mésophases

Tous les cristaux liquides formés se caractérisent par leur viscosité ainsi que leur biréfringence, ce qui facilite leur détection moyennant plusieurs techniques à savoir :

① Microscopie à lumière polarisante

Cette technique permet de déterminer la nature des phases. Éclairées en lumière polarisée, les structures polycristallines présentent différentes formes de motifs lumineux. Par exemple, une solution d'APG à 80 % (p/v) présente une phase lamellaire qui se distingue par la présence de croix de Malte sur les clichés microscopiques [Nickel, 97., Roekeghem, 97].

② Diffraction des rayons X

Chaque structure de cristal liquide est caractérisée par un ordre constitué de distances de répétition supérieures à l'échelle moléculaire notée d . La diffraction des rayons X aux petits angles permet de déterminer cette distance et par la suite identifier le cristal liquide formé [Alibrahim, 97].

③ Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour un cristal liquide donné, une variation de la température entraîne un changement de sa structure et par conséquent, une formation d'une nouvelle phase de cristal liquide. La calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui permet la détection de la température de transition entre ces deux phases (T_c) ainsi que l'enthalpie absorbée (ΔH). En utilisant cette technique pour des solutions d'APG à 48 % (p/v), Coppola *et al.* ont montré une transition de phase lamellaire gel (L_β) à une phase lamellaire de cristal liquide (L_α) pour une température T_c autour de 47°C [Coppola, 02]. De même, Kahl *et al.* ont noté la transition d'une phase hexagonale à une phase isotrope à 40°C, pour des solutions concentrées d'APG [Kahl, 01].

Dans le cas de sucroesters, Söderberg *et al.* ont indiqué qu'une solution de C12-saccharose à 60 % (p/v) présente à 20°C un mélange de phase hexagonale et micellaire (**Figure I.6.a**). Une augmentation du volume de la tête polaire pour une même chaîne carbonée entraîne un élargissement de la zone micellaire au-delà de 60 % (p/v) (**Figure I.6.b**) [Söderberg, 95].

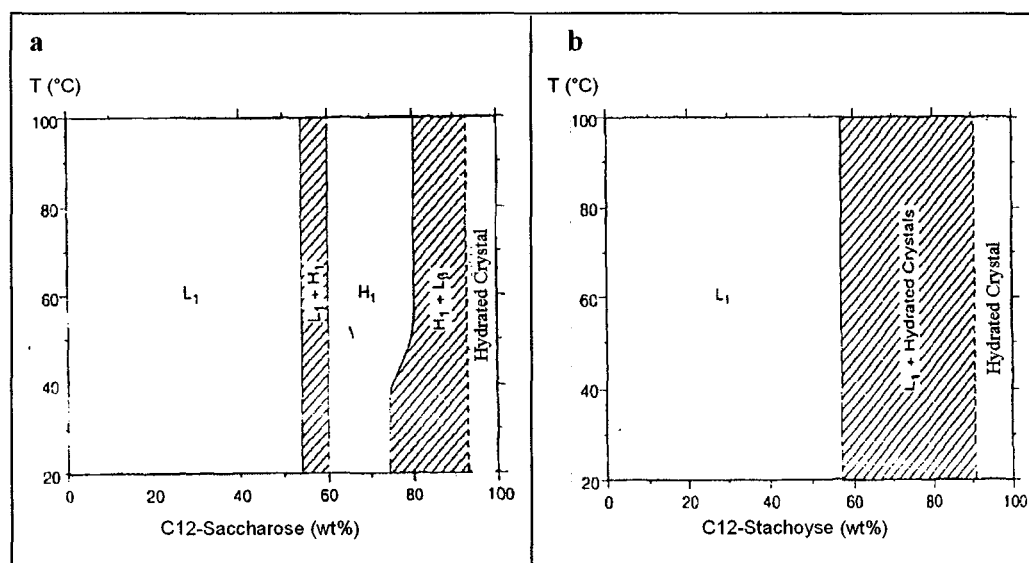


Figure I. 6. Diagrammes de phases partiels de C12 stachyose et C12 saccharose en solution aqueuse (d'après Söderberg, 95).

Par ailleurs, pour un mélange de C_{8-10} alkylpolyglucoside, les solutions présentent une phase micellaire isotrope L_1 à 20°C jusqu'à très hautes concentrations (**Figure I.7. a**). Par contre, le

C_8 alkylpolyglucoside en solution à 60 % (p/v) forme une phase hexagonale à 20°C (**Figure I.7. b**) [Nickel, 97].

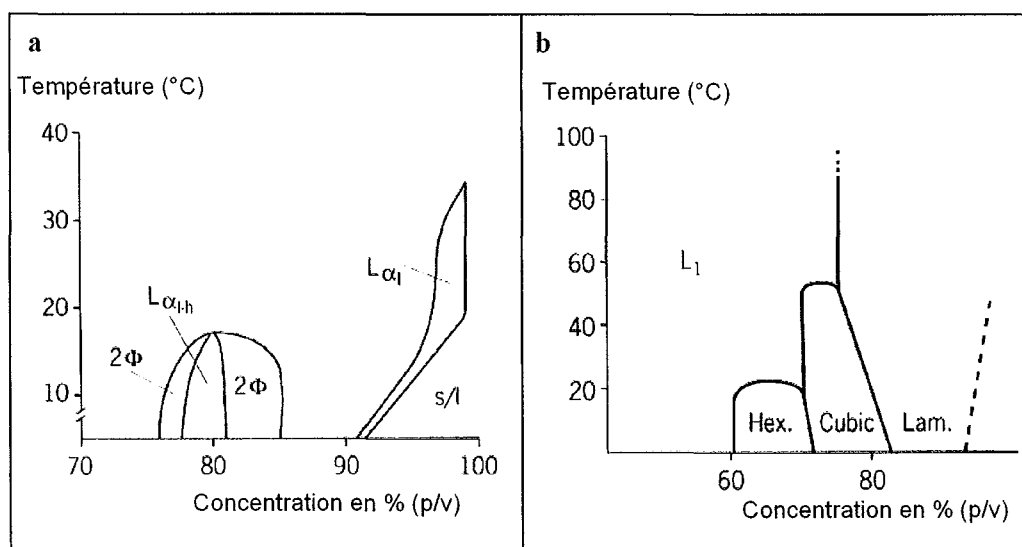


Figure I. 7. Diagrammes de phases partiels de $C_{8,10}$ alkylpolyglucoside et de C_8 alkylpolyglucoside (d'après Nickel, 97).

☐ Comportement rhéologique des mésophases

Le comportement rhéologique des mésophases dépend des types de cristaux liquides formés. Ainsi, les solutions de phases lamellaires d'un tensioactif non ionique à différentes températures présentent un comportement viscoélastique [Németh, 98] alors que des solutions de phases éponges sont newtoniennes [Gomati, 02]. Par ailleurs, les solutions de phases cubiques ont une viscosité élevée et un comportement rhéologique de type gel [Hoffmann, 02].

I.1.5.2.2. Formation et caractérisation de micelles enchevêtrées

Dans certains cas, l'allongement des micelles cylindriques ne conduit pas à la formation d'une mésophase de type hexagonal. La solution de tensioactif reste isotrope mais l'organisation moléculaire est modifiée. Les micelles changent de forme, s'allongent, se ramifient et s'enchevêtrent à partir d'une concentration d'enchevêtrement C_c sous l'effet de l'augmentation de la concentration ou de l'ajout d'alcool, de sel... (**Figure I.8**). Comme pour les solutions de polymères, le système passe d'un régime dilué où les micelles sont éloignées les unes des autres à un régime semi-dilué marqué par un enchevêtrement de micelles. Ces

dernières forment un système viscoélastique avec une viscosité cinq ou 10 fois supérieure à celle du solvant. Le diamètre de ces micelles cylindriques est de l'ordre 5-20 nm et la longueur totale varie aux alentours de 10 nm.

Grâce à leur caractère épaississant et leurs propriétés d'écoulement, ces systèmes sont intéressants dans plusieurs domaines d'applications. En cosmétique par exemple, ils sont utilisés dans la formulation de shampoings et de gels douches. La connaissance des propriétés rhéologiques des micelles enchevêtrées permet de définir, contrôler et maîtriser les applications qui en découlent [Yang, 02].

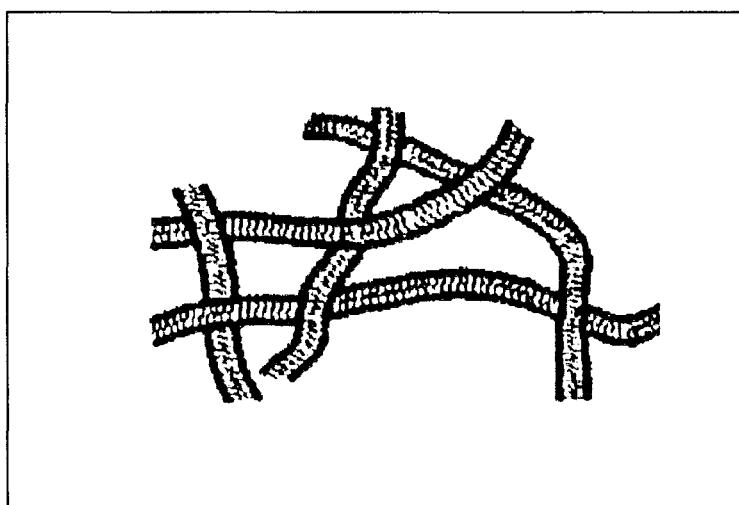


Figure I. 8. Schéma de « worm-like » micelles enchevêtrées (d'après Candau, 01)

I.1.5.2.2.1. Comportement rhéologique de solutions micellaires en régime semi- dilué

Les propriétés rhéologiques et la dynamique d'écoulement de tels systèmes ont été largement décrites avec différents types de tensioactifs [Imai, 89., Clausen, 92., Khatory^{a,b}, 93., Cates, 94., Hoffman, 94., Imai, 01]. Par exemple, les tensioactifs ioniques de type gemini avec différents groupements hydrophobes forment des systèmes de micelles enchevêtrées [Kern 94., Zana, 02., In, 04]. De tels systèmes ont été également mis en évidence pour des tensioactifs cationiques en présence de sel [Clausen, 92., khatory^{a et b}, 93., Bernheim^a, 00., Imai, 01., Raghavan, 02] ainsi que pour des tensioactifs non ioniques à différentes températures [Gallegos, 94., Bernheim^b, 00., Kato, 01]. Le comportement rhéologique des micelles « worm-like » enchevêtrées est complexe puisque leurs longueurs (les micelles se dissocient et se reforment) ainsi que leurs masses molaires changent sous l'effet de la concentration [Hoffman, 94].

□ Comportement rhéologique en régime permanent

La variation de la viscosité des solutions de micelles « worm-like » enchevêtrées en fonction de la vitesse de cisaillement montre un comportement rhéofluidifiant à partir d'une vitesse critique de cisaillement (**Figure I.9**). Ce comportement est dû à la destruction du réseau formé ou à l'orientation de larges micelles sous l'effet du cisaillement [Jönsson, 98].

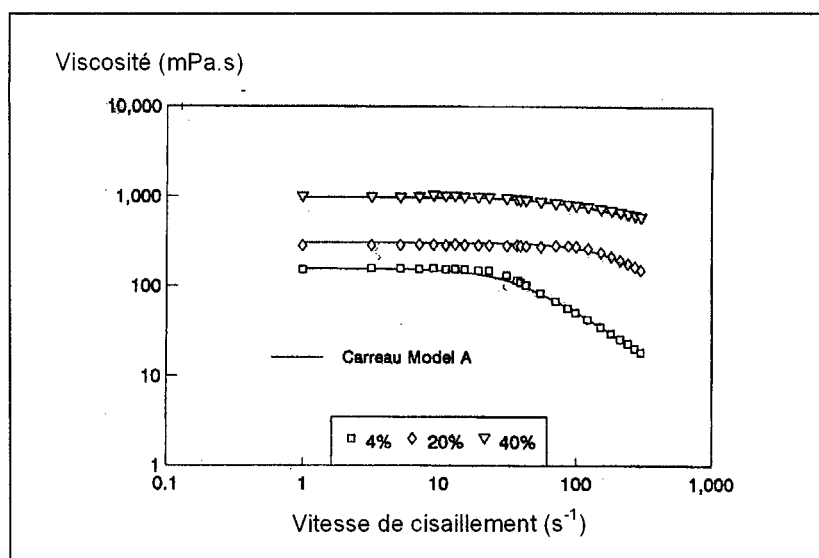


Figure I. 9. Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de stéarate de saccharose (d'après Gallegos, 94).

En régime semi dilué la viscosité de plateau de ces systèmes varie en fonction de la concentration en tensioactif. Cette variation s'exprime par la relation (I.6) :

$$\eta_0 \propto \left(\frac{C}{C_c} \right)^x \quad (\text{I.6})$$

Pour plusieurs systèmes de tensioactifs, l'exposant x est compris entre 0.4 et 4 et dépend de la charge des molécules ainsi que de l'environnement (sel, température, etc.) (**Figure I. 10**).

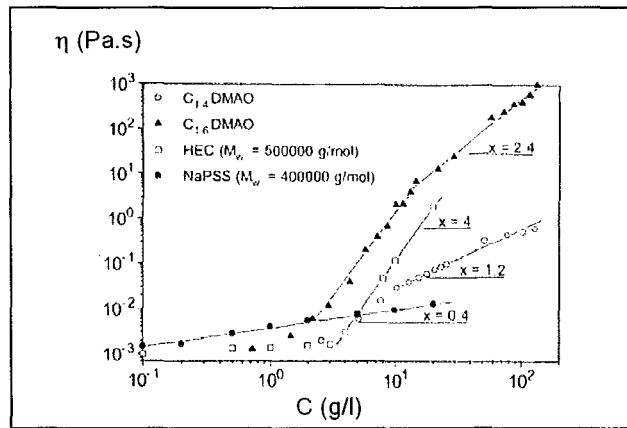


Figure I. 10. Variation de la viscosité de plateau pour des solutions de tensioactifs ainsi que des polymères en fonction de la concentration : Tretradecyl-dimethyl-aminoxide (C₁₄DMAO), Hydroxyethylcellulose (HEC), Sodium – poly- styrene sulfonate (NAPSS) (d’après Hoffiman, 94).

□ Comportement rhéologique en régime oscillatoire

Dans le domaine de viscoélasticité linéaire, le comportement rhéologique d’un tel système est de type Maxwell avec un seul temps de relaxation. Les modules G’ et G’’ varient dans ce cas en fonction de la fréquence suivant l’équation I.7 (**Figure I. 11**) [Cates, 94].

$$G'' = \frac{\eta_0 \omega}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{et} \quad G' = \frac{G_0 (\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{I.7}$$

Où τ est le temps de relaxation, G₀ est le module élastique et η₀ est la viscosité de plateau définie par : η₀ = G₀τ.

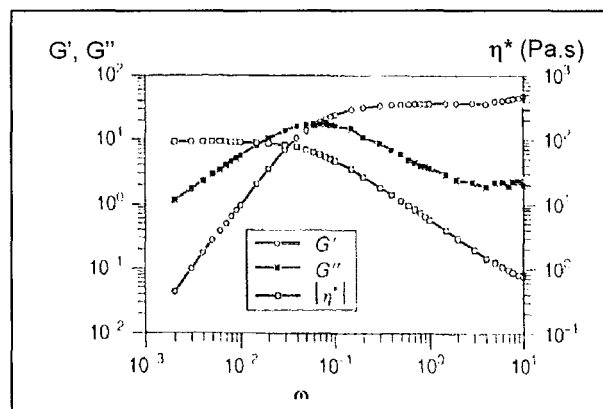


Figure I. 11. Modules G’, G’’ et viscosité complexe (η*) en fonction de la fréquence pour une solution de 100 mM Cetylpyridiniumchloride (CpyCl) à 60 mM de sodi-umsalicylate (NaSal) à 25°C (d’après Hoffiman, 02).

Le comportement viscoélastique d'un tel système est caractérisé par deux paramètres : le module de plateau G_0 et le temps de relaxation τ .

Le module de plateau G_0 .

Pour les diverses solutions de tensioactifs étudiées, G_0 varie en fonction de la concentration du tensioactif avec un exposant compris entre 1.9 et 2.7 (**Figure I.12**) [Candau, 01]. Ce paramètre dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration en tensioactif, la température, la force ionique ... [In, 04].

Le temps de relaxation τ .

Ce temps de relaxation correspond à la superposition de deux phénomènes à savoir, la scission ainsi que la recombinaison des micelles qui ont lieu en un temps court noté (τ_b) et la reptation des micelles dans le réseau caractérisée par un temps long noté (τ_{rep}).

Le temps de relaxation τ varie en fonction de la concentration en tensioactif (**Figure I.13**). Pour des faibles concentrations, l'ajout du tensioactif entraîne une augmentation du nombre de micelles et de leur longueur [Maeda, 01], ce qui entraîne l'accroissement du temps de relaxation τ [Hoffman, 02]. Puis, au fur et à mesure qu'on ajoute du tensioactif, les micelles « worm-like » vont se ramifier et former des connections intermicellaires (**Figure I.14**) entraînant une dynamique plus rapide et en conséquence une diminution du temps τ . L'existence de micelles « worm-like » branchées a été proposée par Appel *et al.* [Appel, 92], et observée par Cryo-Tem [Claussen, 92., Bernheim, 00^{a,b}., Zana, 02]. Il est à noter que la valeur du temps de relaxation varie également en fonction de la nature du tensioactif ainsi que des conditions physico-chimiques (sel [Imai, 01], température [Raghavan, 01]...).

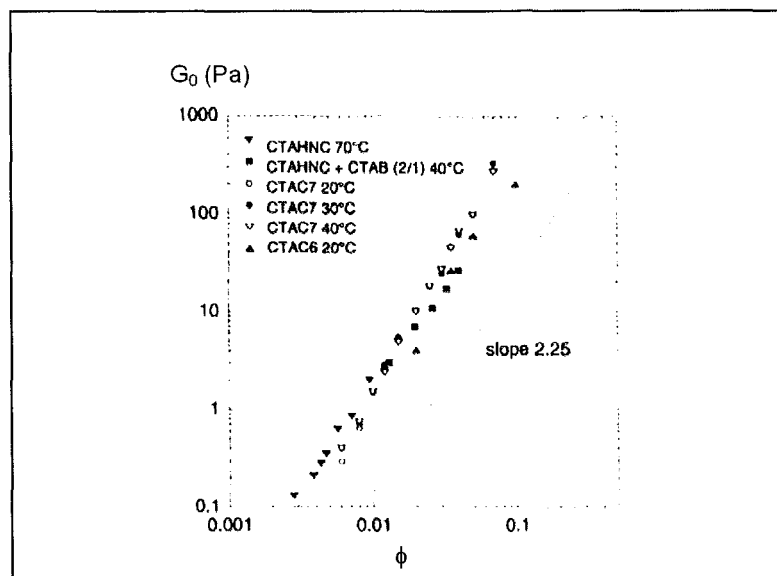


Figure I. 12. Variation du module G_0 en fonction de la concentration en tensioactifs à différentes températures Cetyltriméthylammonium – hydroxynaphthalene carboxylate (CTAHNC), Cetyltriméthylammonium bromide (CTAB), Cetyltriméthylammonium - heptane sulfonate CTAC7, Cetyltriméthylammonium - hexane sulfonate CTAC6 (d'après Oda, 98).

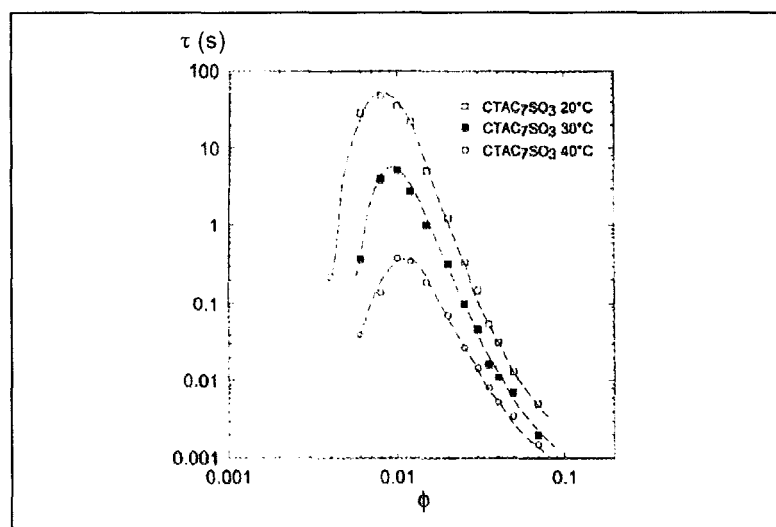


Figure I. 13. Variation du temps de relaxation (τ) en fonction de la concentration pour une solution de tensioactif Cetyltriméthylammonium – heptane sulfonate (CTAC-SO₃) à différentes températures (d'après Candau, 01).

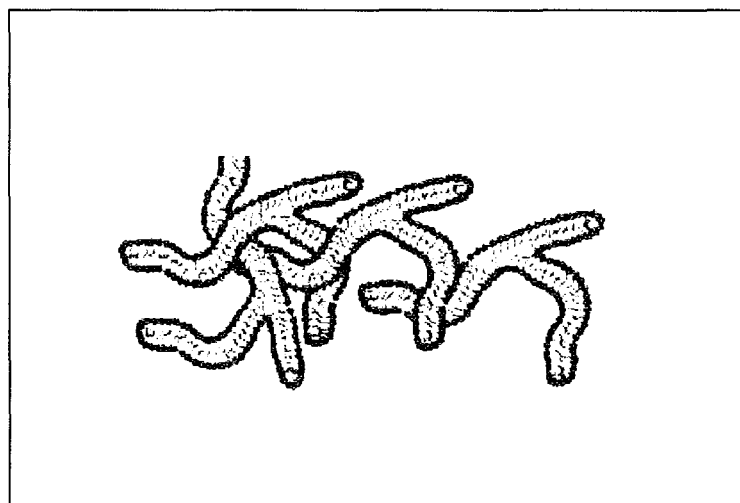


Figure I.14. Schéma de « worm-like » micelles enchevêtrées branchées (d'après Candau, 01).

Peu de travaux existent sur le comportement rhéologique des solutions micellaires de tensioactifs à base de sucre. Dans le cas de solutions d'esters de saccharose, Gallegos *et al.* ont montré que pour des concentrations allant jusqu'à 45 % (p/v), les solutions sont viscoélastiques et rhéofluidifiantes. Dans le domaine linéaire, ces solutions présentent un comportement de type Maxwell avec un seul temps de relaxation [Gallegos, 94].

Nickel *et al.* ont mis en évidence un tel comportement pour des concentrations d'APG allant à 60 % (p/v) et ayant des temps de relaxation variables en fonction de celles-ci (**Figure I. 15**) [Nickel, 97].

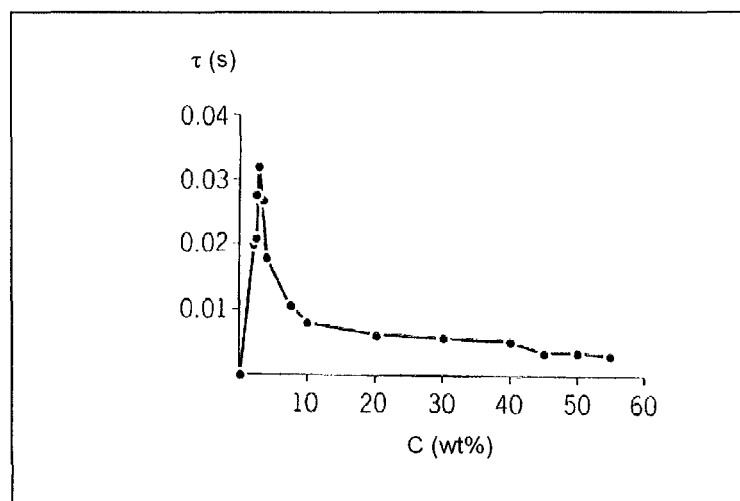


Figure I. 15. Variation du temps de relaxation en fonction de la concentration pour une solution d'APG C₁₂/C₁₄ à 25°C (d'après Nickel, 97).

I.2. Polymères associatifs

I.2.1. Molécules et synthèse

Les polymères associatifs hydrosolubles sont des macromolécules amphiphiles, polyélectrolytes ou neutres, constituées d'une majorité de segments hydrophiles contenant une faible proportion de segments hydrophobes. En milieu aqueux, de telles macromolécules sont capables de s'agencer grâce à l'établissement d'interactions hydrophobes entre les différentes chaînes alkyles. Selon la localisation des groupements hydrophobes, il existe deux types de polymères associatifs : les polymères associatifs téléchéliques ayant une unité hydrophobe située aux extrémités de la chaîne et les polymères à multi attaches (« multistickers ») renfermant plusieurs unités hydrophobes qui sont réparties tout au long du squelette (Figure I.16).

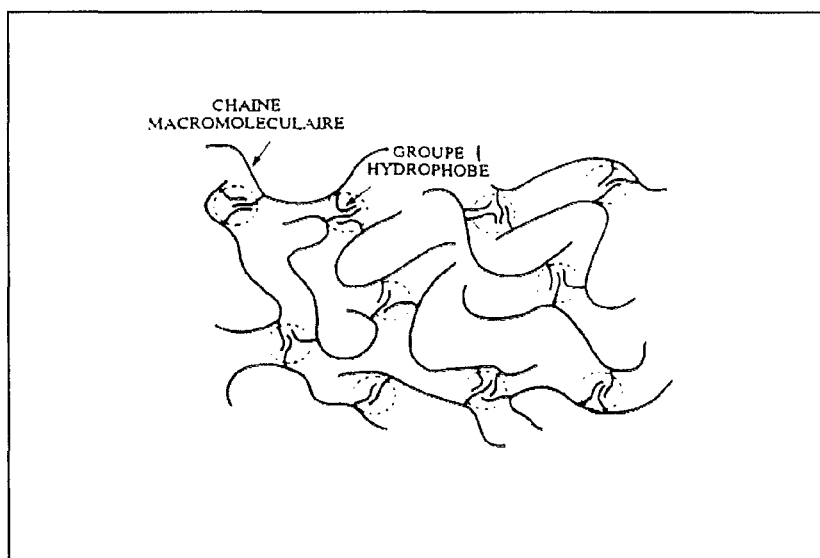


Figure I. 16. Interactions hydrophobes mises en jeu dans les solutions de polymères associatifs (d'après Magny, 92).

Grâce à leur caractère épaississant, trois principaux types de polymères associatifs sont commercialisés. Les polyacrylates associatifs et plus précisément ceux de type HASE (Hydrophobically modified Alkali Soluble Emulsions), les polymères associatifs de type HEUR (Hydrophobically Ethoxylated Urethanes) qui sont utilisés dans la formulation des peintures [Jenkins, 90., Huldén, 94]. En outre, la cellulose hydrophobiquement modifiée entre dans la formulation de papeterie [Schroder, 00], la peinture [Jenkins 85., Karlson, 00] et même dans la formulation des anti-transpirants [Modi, 00].

Par ailleurs, certaines études se sont orientées vers la synthèse d'autres types de polyacrylates associatifs [Jenkins, 90., Tirtaatmadja^{a et b}, 97] ou de polysaccharides associatifs [Pelletier, 99., Rouzes, 01., Rastello, 02]. La caractérisation physico chimique ainsi que rhéologique de ces molécules ont été étudiées en tenant compte de la nature des groupements hydrophobes, de leur longueur, ainsi que de leur taux de fixation. La synthèse de ces polymères associatifs peut être effectuée par deux procédés :

- La copolymérisation : il s'agit d'une polymérisation d'une majorité de monomères hydrophiles et d'une faible proportion de monomères hydrophobes. Elle peut être effectuée en solution, en émulsion ou en système micellaire [Caputo, 03].
- La modification chimique des polymères hydrosolubles : cette technique consiste à greffer des chaînes hydrophobes sur des macromolécules par des liaisons éthers, esters ou uréthanes au niveau des fonctions hydroxyles, carboxylates ou esters du polymère [Caputo, 03].

□ Les alginates associatifs

Les alginates associatifs sont synthétisés par modification chimique. Cette méthode consiste à une fixation covalente de chaînes alkyles longues sur le polysaccharide par formation de liaisons esters dans un solvant polaire aprotique [Della Valle, 90., Pelletier, 99., Rastello, 02]. Il est à noter que l'alginate est défini comme étant un polymère linéaire non ramifié constitué de deux types de monomères, l'acide β -(1→4)-D-mannuronique (M) et l'acide α -(1→4)-L-guluronique (G) répartis en proportion variable et selon un enchaînement irrégulier de blocs de trois types : MMM, GGG ou encore MGM (**Figure I.17**)

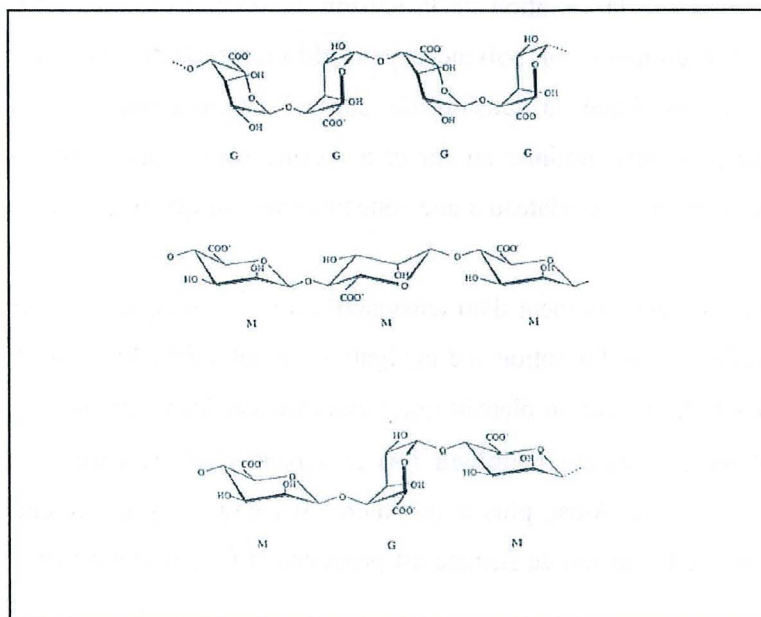


Figure I.17. Structure de l'alginate (d'après Pelletier, 99)

I.2.2. Propriétés interfaciales des polymères associatifs

Grâce à leur caractère amphiphile, les polymères associatifs présentent des propriétés interfaciales. Les groupements hydrophobes se dirigent ainsi vers la phase gazeuse et le squelette hydrophile reste dans la phase aqueuse (Figure I.18).

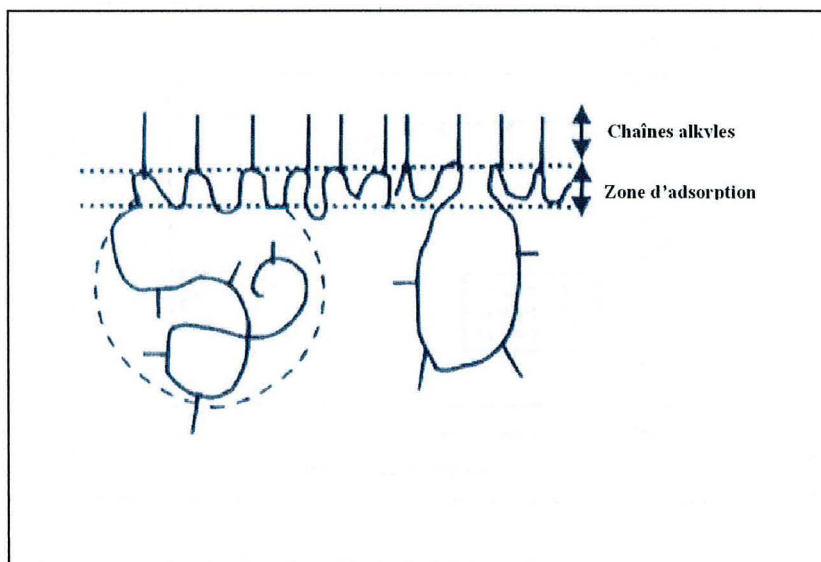


Figure I. 18. Schéma d'adsorption de polymères associatifs à l'interface air/eau (d'après Millet, 99).

La **figure I. 19** présente la variation de la tension de surface de polymères associatifs en fonction de la concentration en polymère pour différents dextrans hydrophobiquement modifiés. On remarque que la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration du polymère diminue au fur et à mesure que la concentration en polymère augmente, jusqu'à atteindre un plateau à une concentration critique (C_{crit}) en polymère.

Par analogie avec le comportement d'un tensioactif en solution aqueuse, cette concentration pourrait être attribuée à la formation « d'agrégats » de polymère. La concentration critique ainsi que la tension de surface au plateau (γ_{min}) caractérisent les propriétés interfaciales de la solution du polymère associatif (**Tableau I.4**) et dépendent de la nature des groupements hydrophobes du polymère. Ainsi, plus le polymère est chargé en groupements hydrophobes, plus l'abaissement de la tension de surface est prononcé et C_{crit} diminue [Millet, 99., Rouzes, 01].

Tableau I. 4. C_{crit} et γ_m pour différents polysaccharides hydrophobiquement modifiés

Polymères associatifs	C_{crit} (g/l)	γ_m (mN/m)	Références
Dextrans P11	1	48	Rouzes, 02
Carboxyméthylcellulose-C16 à 0.5 M NaCl	0.3	42	Rosilio, 00
Ethyl(hydroxyethyl) cellulose hydrophobiquement modifié	1	53	Um, 97

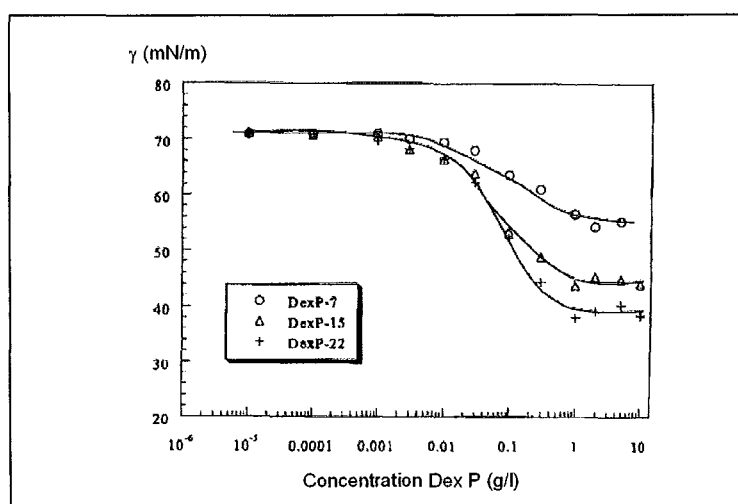


Figure I. 19. Variation de la tension de surface pour différents dextrans modifiés en fonction de la concentration en polymère DexP-X (dextrane modifié comportant X groupements phénoxy pour 100 motifs glucose, X = 7, 15 et 22) (d'après Rouzes, 01).

La dynamique d'adsorption des polymères amphiphiles à l'interface eau/air est contrôlée par la diffusion en solution qui peut être très lente, variant ainsi de quelques minutes à plusieurs jours. En effet, dans un premier temps, seule une partie des groupements hydrophobes s'adsorbent à l'interface. Dans la phase suivante, le reste des groupements n'ayant pas eu le temps de s'adsorber continuent leur diffusion pour atteindre l'interface. Un tel comportement induit donc une évolution de la structure de la couche adsorbée au cours du temps [Demé, 97]. De plus, ce temps dépend de la concentration du polymère, de la nature des chaînons hydrophobes [Millet, 99., Rosilio, 00], de la présence de sel [Um, 97], et de la température [Richardson, 00].

A l'équilibre, l'épaisseur de la couche est le résultat d'une combinaison de deux phénomènes :

- L'augmentation du nombre de chaînes alkyles à l'interface entraîne une diminution de la distance entre les groupements hydrophobes et par la suite un rétrécissement de la boucle de la chaîne hydrophile. Ceci a pour conséquence une diminution de l'épaisseur de la couche.
- La formation des liaisons inter- et intramoléculaires hydrophobes induit une augmentation de l'épaisseur de la couche [Millet, 99].

I.2.3. Propriétés rhéologiques des polymères associatifs

En solution aqueuse, les propriétés rhéologiques du polymère associatif dépendent de l'aptitude des segments hydrophobes à former des associations inter ou intramoléculaires, ainsi que de plusieurs facteurs notamment la concentration.

I.2.3.1. Transition régime dilué/semi-dilué

Aux faibles concentrations en polymère, les macromolécules sont éloignées les unes des autres et seules des interactions intramoléculaires existent. Ces dernières tendent à ce que la macromolécule adopte une conformation plus compacte réduisant ainsi son volume hydrodynamique. Dans ce domaine nommé régime dilué, la viscosité varie linéairement avec la concentration du polymère (Figure I. 20).

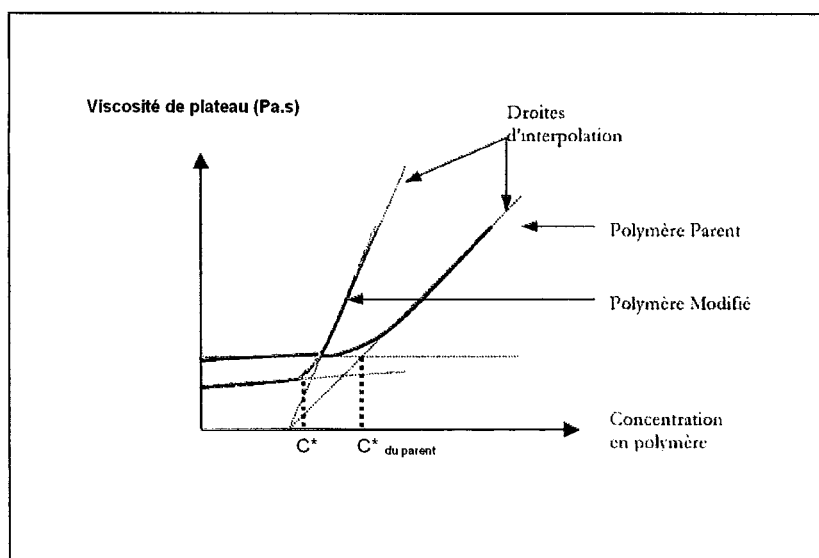


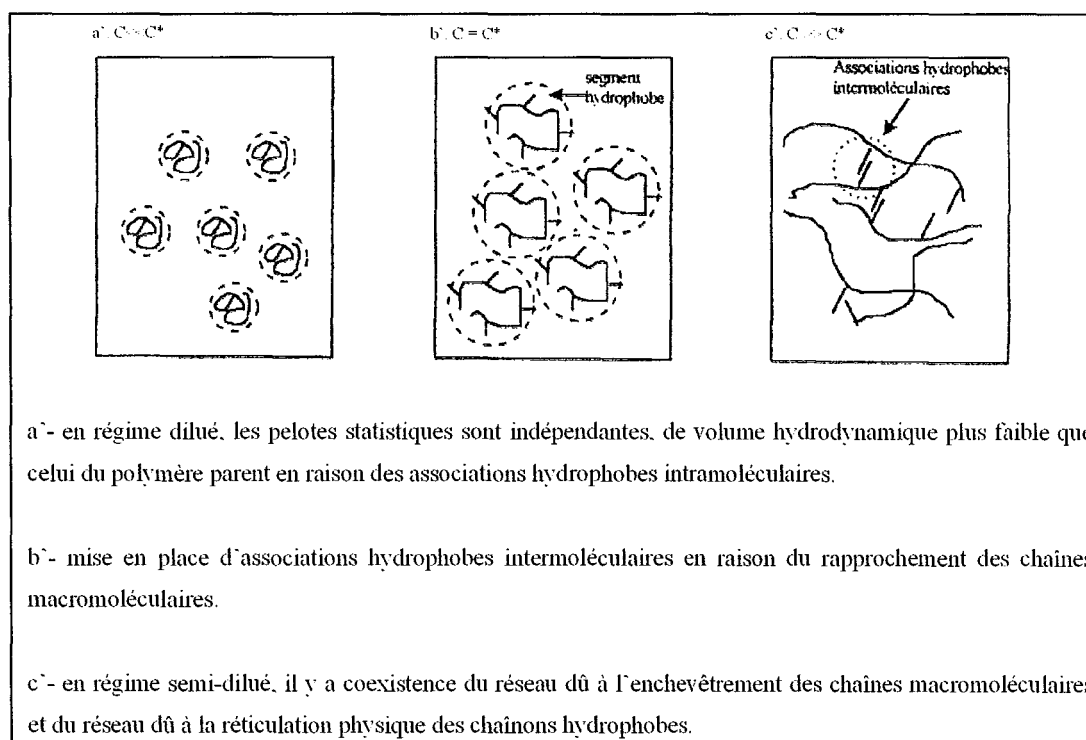
Figure I. 20. Evolution de la viscosité d'un polymère parent et modifié en fonction de la concentration en polymère (d'après Magny, 92)

Lorsque la concentration augmente, les macromolécules se rapprochent les unes des autres et interagissent formant des associations intermoléculaires hydrophobes qui provoquent une augmentation brusque de la viscosité. Il s'agit du régime semi dilué (**Figure I. 21**).

Le passage du régime dilué au régime semi-dilué s'effectue dans une zone de concentration étroite caractérisée par la concentration critique d'enchevêtrement C^* définie comme étant la concentration à partir de laquelle le rapprochement des chaînes devient suffisant pour que des jonctions hydrophobes intermoléculaires se mettent en place (**Figure I. 21**). Le **tableau I.5** présente quelques valeurs de C^* pour différents polysaccharides hydrophobiquement modifiés. A l'examen du **tableau I.5**, on remarque que la concentration en polymère associatif pour laquelle la viscosité augmente brutalement, est toujours inférieure à celle de son homologue non modifié. En effet, la présence des chaînes hydrophobes pour le polymère associatif tend à rapprocher les chaînes macromoléculaires, alors que les polymères non associatifs ne pourraient atteindre ce même état qu'à des concentrations plus élevées [Magny, 92] (**Figure I.21**).

Tableau I. 5. Valeurs de C^* pour différents polysaccharides modifiés et pour leurs polymères parents respectifs.

Polymère associatif	C^* (g/l)	C^* du parent (g/l)	Références
Pectine modifiée $C_{12}F^{11}$	4.9	6.4	Houzelle, 98
Hyaluronate modifié C18-2	0.01	0.5	Pelletier, 99
Alginate modifié C18-1.3	0.05	0.9	Pelletier, 99
Cellulose modifiée	2	4	Kästner, 96

**Figure I. 21.** Représentation schématique de la transition régime dilué/semi-dilué pour une solution de polymère associatif (d'après Pelletier, 99).

1.2.3.2. Propriétés rhéologiques en régime dilué

En régime dilué, la solution de polymère associatif présente un comportement newtonien qui est gouverné par le volume hydrodynamique de la macromolécule. Ce dernier est lié à la masse, la conformation et aux caractéristiques géométriques (taille, forme...) de la pelote macromoléculaire en solution. La variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère permet de déterminer deux paramètres caractéristiques de la macromolécule en solution à savoir la viscosité intrinsèque et le coefficient de Huggins.

□ Viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ est un paramètre rhéologique caractéristique d'une macromolécule dans un solvant donné et à une température bien définie. C'est une mesure indirecte du volume hydrodynamique qui est lié à la conformation de la macromolécule.

Classiquement, $[\eta]$ est déterminée par extrapolation à dilution infinie de l'équation de Flory-Huggins (Equation I.8)

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_p} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C_p + \dots \quad (I.8)$$

Où η_{red} : Viscosité réduite telle que $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_p}$.

η_{sp} : Viscosité spécifique telle que $\eta_{sp} = \frac{\eta_p}{\eta_s} - 1$ où η_p est la viscosité de la solution en polymère à la concentration C_p et η_s est la viscosité du solvant pur.

C_p : Concentration en polymère

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque telle que $[\eta] = \lim_{C_p \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C_p} \right)$

K_H : Coefficient de Huggins.

□ Coefficient de Huggins

Il s'agit d'un deuxième paramètre rhéologique déterminé à partir de l'équation de Flory-Huggins. Il nous renseigne sur l'effet et la nature des interactions de paires (polymère/solvant ou polymère/polymère). En effet, si K_H est compris entre 0.3 et 0.8, les interactions polymère/solvant sont alors favorisées. Le milieu est ainsi caractérisé comme étant bon solvant. A l'inverse, si les interactions polymère/polymère sont favorisées, K_H augmente jusqu'à devenir supérieur à un [Lapasin, 95].

Les valeurs de la viscosité intrinsèque, ainsi que de K_H dépendent de la nature du polymère associatif, de son taux de fixation et des conditions du milieu (sel, température...) (Tableau I.6).

Tableau I. 6. Valeurs de la viscosité intrinsèque et du coefficient de Huggins pour différents polysaccharides modifiés

Polymère	Conditions de mesures	Viscosité intrinsèque (ml/g)	Coefficient d'Huggins	Références
Hyaluronate C18-1	0.15 M NaCl, 37°C	170	4.5	Pelletier, 99
Alginate C18-1.3	0.15 M NaCl, 37°C	520	3.7	Pelletier, 99
Guar C22-C28-1.2	25°C	1050	-	Aubry, 98
Pectine C18 S ^{0.3}	0.025 M NaCl, 25°C	300	2.0	Houzelle, 98
Pectine C16 S ^{0.6}	0.025 M NaCl, 25°C	246	0.8	Houzelle, 98
Chitosane C12-2.5	25°C	4000	0.35	Kjønksen, 97
Chitosane C12-2.5	10 mM NaCl, 25°C	2000	0.7	Kjønksen, 97

La présence de sel est un facteur important dans la détermination des paramètres hydrodynamiques d'un polyélectrolyte en solution. En effet, à très faibles concentrations et en absence de sel, les groupements ioniques se repoussent et les macromolécules ont donc tendance à s'étirer. Ceci augmente leur volume hydrodynamique et donc leur viscosité. Par contre, la présence de sel en solution écranter partiellement les charges, ce qui limite l'expansion de la pelote macromoléculaire entraînant une structure macromoléculaire plus compacte [Lapasin, 95].

Dans le cas d'un polymère associatif, les effets hydrophobes et polyélectrolytes jouent un rôle antagoniste. En effet, les répulsions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles provoquent une expansion des chaînes macromoléculaires, alors que les interactions hydrophobes entre segments alkyles génèrent des associations entraînant une conformation plus compacte de la macromolécule.

I. 2. 3. 3. Propriétés rhéologiques en régime semi-dilué.

En régime semi-dilué, les solutions de polymères associatifs forment un réseau structuré caractérisé par la formation des associations hydrophobes majoritairement de types intermoléculaires. Ce type de réseau a été mis en évidence par exemple, pour une solution d'alginate hydrophobiquement modifié [Pelletier, 99., Rastello, 02] ainsi que pour des solutions de polymères de type HASE (Hydrophobically modified Alkali Soluble Emulsion)

[Jenkins, 90., Tirtaatmadja ^a et ^b, 97] ou de type HEUR (Hydrophobically modified Ethoxylated Urethanes) [Tam, 98]. Le comportement rhéologique de ces solutions est influencé par les conditions physico-chimiques (présence de sel, température, pH) [Tam, 99] ainsi que par la présence ou l'absence de tensioactif [Aubry, 96., Tirtaatmadja, 98., Tam, 00].

□ Comportement rhéologique en régime permanent

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié à différentes concentrations est illustrée sur la **figure I.22**. Ces solutions présentent un comportement newtonien à faibles vitesses de cisaillement avec une viscosité de plateau qui augmente avec la concentration en polymère. Ce comportement est essentiellement dû à la mise en place des liaisons intermoléculaires entre les groupements hydrophobes qui entraînent par conséquent un accroissement du nombre de jonctions entre les groupements hydrophobes ou de leur durée de vie. Toutefois, la chaîne hydrophobe doit avoir une longueur minimale pour provoquer un tel effet [Karlson, 00].

Les solutions d'alginate hydrophobiquement modifié présentent notamment un comportement rhéofluidifiant comme le montre la chute de la viscosité à hautes vitesses de cisaillement (Figure I. 22). Au niveau macromoléculaire, ce phénomène est expliqué par la destruction du réseau ou par l'orientation des chaînes sous l'effet du cisaillement. On remarque également que certaines solutions d'alginate hydrophobiquement modifié sont rhéoépaississantes c'est-à-dire qu'elles présentent une augmentation de viscosité pour des vitesses de cisaillement intermédiaires. Ce comportement est attribuée à une réorganisation des associations hydrophobes sous l'effet de cisaillement par laquelle les associations intramoléculaires se rompent, ce qui permet un réarrangement pouvant conduire à la formation d'associations intermoléculaires hydrophobes [Pelletier, 01].

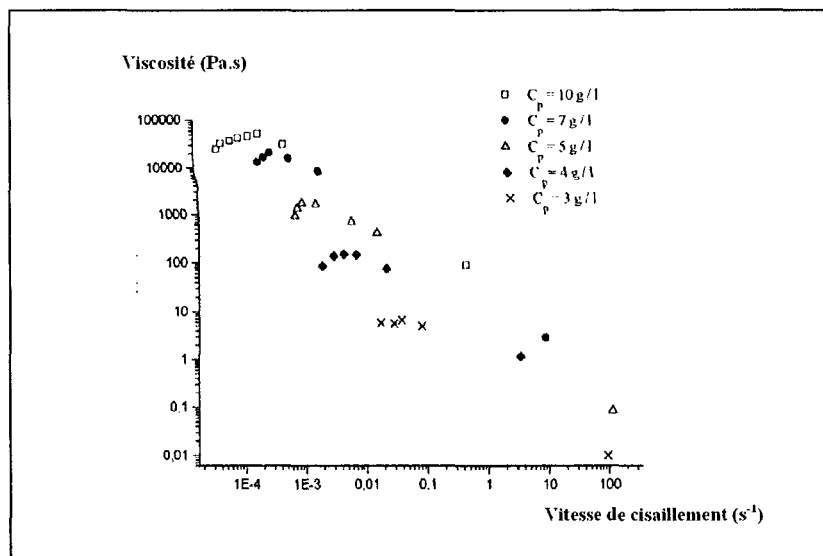


Figure I. 22. Evolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié à $C_p = 3$ à 10 g/l dans NaCl 0.15N à 37°C (d'après Pelletier, 99).

□ Comportement rhéologique en régime oscillatoire

Les expériences en régime oscillatoire permettent de décrire le comportement viscoélastique des solutions de polymères associatifs. A cet effet, deux types de tests sont effectués afin de caractériser ce comportement rhéologique :

Ⓞ Balayage en contrainte

La variation des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la contrainte à une fréquence donnée, permet de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire de la solution du polymère associatif. Ce domaine est défini par l'indépendance des modules G' et G'' en fonction de la contrainte. G' reflète la densité des points de jonctions formés par les liaisons hydrophobes intermoléculaires entre les chaînes alkyles du polymère. Quant à G'' , il indique le volume effectif du réseau du polymère formé par l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires et les jonctions intermoléculaires hydrophobes [Pelletier, 99].

Ce test permet également de déterminer la contrainte critique (σ_{c1}) à partir de laquelle G' diminue (Figure I. 23). Ce paramètre traduit la cohésion du réseau. Ainsi, pour des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié plus la chaîne hydrophobe est longue, plus les liaisons intermoléculaires hydrophobes sont fortes et par la suite plus la contrainte critique

est élevée [Pelletier, 99., Rastello, 02]. La même tendance est également observée avec la concentration en polymère [Rastello, 02] (Tableau I. 7).

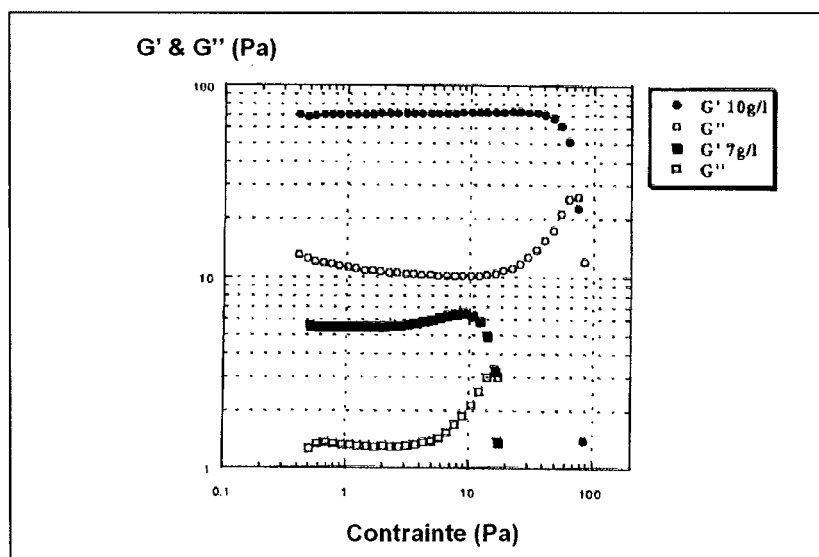


Figure I. 23. Variation de G' , G'' en fonction de la contrainte pour des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié à $\omega = 1$ rad/s (d'après Rastello, 02).

A la limite du domaine de viscoélasticité linéaire, les molécules sont soumises à des contraintes suffisamment importantes pour libérer les groupements hydrophobes. Ceux-ci peuvent alors former des liaisons intermoléculaires qui ont pour conséquence une augmentation de la densité des points de jonctions et par la suite du module G' . Parallèlement, l'étirement des chaînes macromoléculaires entraîne une augmentation de leur volume effectif, et par la suite du module G'' . Quand la contrainte devient trop importante, les associations intermoléculaires sont rompues et le réseau se déstructure : G' puis G'' diminuent [Tirtaatmadja^{a et b}, 97].

Tableau I.7. Valeurs de (σ_{c1}) pour différents alginates hydrophobiquement modifiés

Polymères associatifs	Conditions de mesure	Contrainte critique (σ_{c1}) (Pa)	Références
Alginate -C12	0.15 NaCl, T=37°C, Cp = 10 g/l	4	Pelletier, 99
Alginate - C18	0.15 NaCl, T=37°C, Cp = 10 g/l	37	Pelletier, 99
Alginate -C12	T = 20°C, Cp= 7 g/l	10	Rastello, 02
Alginate - C12	T= 20°C, Cp = 10 g/l	50	Rastello, 02

② *Balayage en fréquence.*

Dans le domaine de viscoélasticité linéaire, la variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour une contrainte constante permet de déterminer le type de comportement rhéologique du système ainsi que sa dynamique. Le comportement viscoélastique des solutions de polymère associatif en régime semi-dilué est généralement caractérisé par un module G' inférieur à G'' pour des basses fréquences et supérieur à G'' pour des fréquences plus élevées (**Figure I.24**).

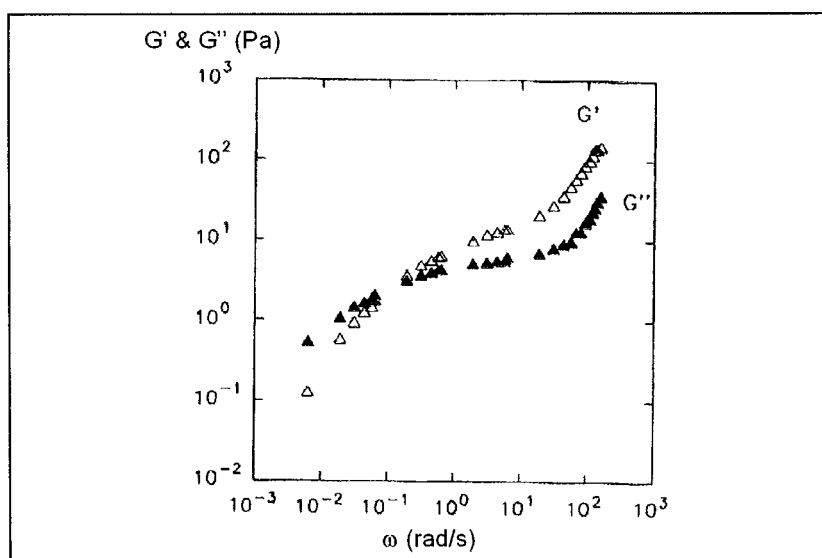


Figure I. 24. Variation de G' , G'' en fonction de la fréquence pour une solution d'hydroxypropylguar hydrophobiquement modifiée à 15 g/l (d'après Aubry, 94).

Afin de prédire le comportement rhéologique d'une solution de polymère associatif et le spectre mécanique qui en découle, Leibler *et al.* ont établi un modèle moléculaire (modèle de "reptation collante") à partir de la conformation de la macromolécule d'un polymère associatif dans un solvant. Ce modèle visualise les chaînes de polymères à l'intérieur d'un tube fictif dans lequel les chaînes de polymères diffusent par un mouvement de «reptation» et se relaxent essentiellement en deux temps caractéristiques [Leibler, 91] :

- Un temps long qui correspond au désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires suite au mouvement de reptation. Ce temps est évalué à partir du point d'intersection des modules G' et G'' aux basses fréquences (**Tableau I.8**).

- Un temps court qui correspond à la destruction - association des groupements hydrophobes. Il est déterminé à partir du point d'intersection des modules G' et G'' aux hautes fréquences. Généralement, ce temps est difficilement observé en raison de limites instrumentales.

La longueur de la chaîne hydrophobe ainsi que la masse molaire du polymère influencent sur la densité et le nombre des jonctions hydrophobes et par la suite sur le temps de relaxation du système [Jenkins, 90., Tirtaatmadja^{a,b}, 97]. Il peut varier de 8 s pour une solution de polymère de type HASE à $7.5 \cdot 10^3$ s pour une solution d'alginate hydrophobiquement modifié.

Tableau I8. Exemples de temps de relaxation de solutions de polymères associatifs

Polymères associatifs	Conditions de mesures	Temps long (s)	Temps court (s)	Références
Guar modifié	Eau pure C = 15 g/l, T= 25°C	20	-	Aubry, 94
Polymère de type HASE	Eau pure C = 10 g/l, T= 25°C	8		Tirtaatmadja ^a , 97
Alginate C12 -15.5%	Eau pure C = 7 g/l, T = 20°C	$7.5 \cdot 10^3$		Rastello, 02

I.3. Interactions polymères associatifs – tensioactifs.

En solution aqueuse, les systèmes polymères - tensioactifs ont fait l'objet de nombreuses recherches puisqu'ils modifient et contrôlent le comportement rhéologique de ces solutions [Jönsson, 98]. Ces systèmes sont utilisés dans diverses applications telles que la détergence, les produits cosmétiques et les peintures, pour lesquels la stabilité des systèmes colloïdaux est liée aux propriétés d'interactions entre le polymère et le tensioactif [Reeve, 98]. Dans les produits de nettoyage, ces systèmes présentent de bonnes propriétés de moussage et de rinçage assurant une sensation d'humidité sur la peau sans pour autant donner l'impression de produit collant [Du Reau, 01., Oshimura, 03]. On retrouve également ces systèmes dans la formulation de shampoings [Finel, 98., Asante, 03] et de produits de soin pour les cheveux [Rigal, 01., Maubru, 03]. Dans la formulation de produits pharmaceutiques, le complexe polymère - tensioactif assure une meilleure solubilité de l'ingrédient actif [Galli, 04]. Ce type de système est également employé pour le traitement de surface du papier pour impression à jet d'encre avec un meilleur séchage d'encre et une meilleure qualité des images [Macmillan, 03].

I. 3. 1. Mécanismes d'interactions.

Les interactions entre polymères et tensioactifs sont de deux types :

- Interactions électrostatiques entre les charges positives et négatives du polymère ou bien du tensioactif.
- Interactions hydrophobes : dans ce cas, l'interaction se fait entre les chaînes hydrophobes greffées sur le squelette du polymère et le groupement hydrophobe du tensioactif.

Ce deuxième mécanisme d'interaction est illustré sur la **figure I. 25**. Aux faibles concentrations, les molécules du tensioactif interagissent avec les groupements hydrophobes du polymère jusqu'à la formation des micelles mixtes augmentant par la suite le nombre ou l'intensité de jonctions hydrophobes intermoléculaires préexistantes [Aubry, 96., Jönsson, 98]. Pour des concentrations en tensioactifs élevées, le nombre de micelles mixtes augmentent et les groupements alkyles se trouvent tous masqués par ces micelles. Les liaisons intermoléculaires hydrophobes ne peuvent plus se former ce qui se traduit par l'affaiblissement et même la rupture totale du réseau [Magny, 92., Aubry, 96].

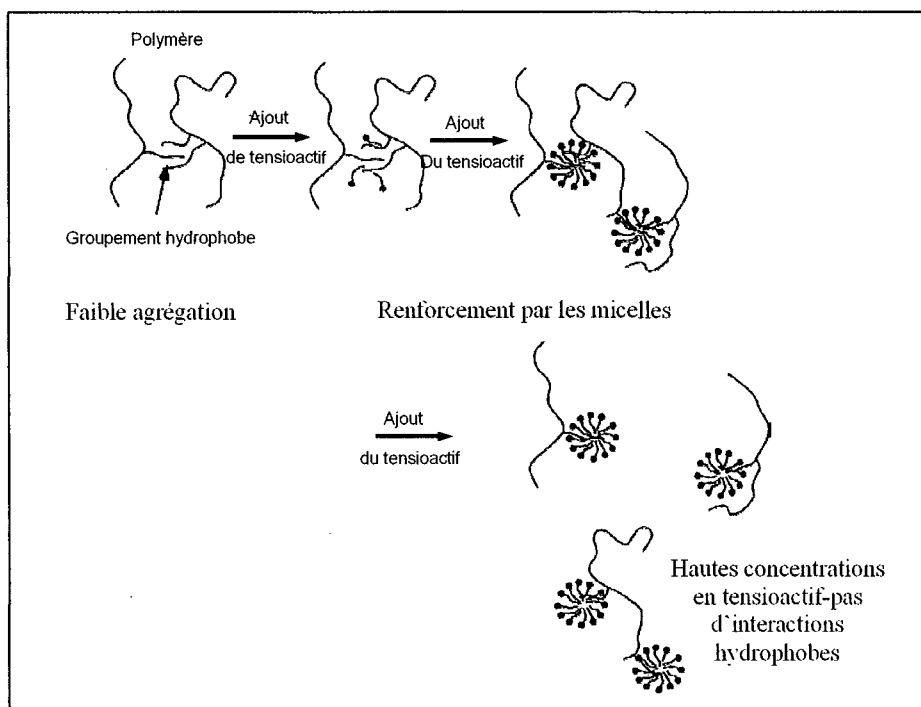


Figure I. 25. Interaction entre un polymère hydrophobiquement modifié et un tensioactif (d'après Jönsson, 98).

Les propriétés d'interactions entre le polymère associatif et le tensioactif ont été étudiées par spectroscopie de fluorescence [Magny, 92., Evertsson, 98] ou par mesures calorimétriques

[Wang, 97., Seng, 00., Winnik, 00]. Ces interactions peuvent également être caractérisées par RMN en mesurant le coefficient de diffusion du polymère et du tensioactif, puis du complexe [Nydén, 98., Winnik, 00].

I. 3. 2. Propriétés interfaciales des complexes polymères associatifs - tensioactifs.

Les propriétés interfaciales de ce système sont déterminées soit par réflexion de neutrons [Jean, 99., Taylor, 02., Jain ^{a et b}, 03], soit par des mesures de la tension de surface [Goddard, 02]. La variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif pour un mélange de polymère tensioactif est représentée à la **figure I.26**. A très faibles concentrations en tensioactif, la tension de surface du mélange est inférieure à celle du tensioactif seul et diminue au fur et à mesure qu'on ajoute du tensioactif jusqu'à la formation d'un premier plateau. Au premier plateau, la tension de surface du mélange est plus élevée que celle du tensioactif seul (**Tableau I.9**). Pour des concentrations en tensioactif supérieures à la CMC, la tension de surface du mélange atteint un deuxième plateau avec des valeurs de tension de surface identiques à celles du tensioactif seul.

Deo *et al.* ont montré cette variation de la tension de surface pour un système composé de 0.1% (p/v) d'un polyélectrolyte hydrophobiquement modifié et de dodecyl sulfate de sodium (SDS) [Deo, 03]. Babak *et al.* ont observé la même tendance de variation pour un système composé d'alginate hydrophobiquement modifié et de bromure de dodecyl triméthylammonium (DTAB) [Babak, 00].

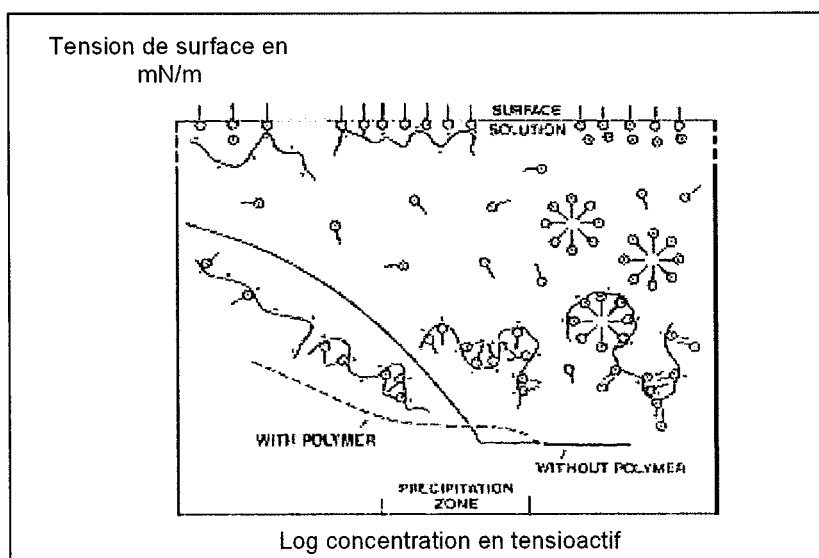


Figure I. 26. Variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration du tensioactif (d'après Goddard, 02).

Tableau I. 9. Valeurs de la tension de surface au plateau pour différents tensioactifs et complexes polymères - tensioactifs.

γ_{mm} du tensioactif (mN/m)	γ_{mm} polymères - tensioactifs (mN/m)	Références
40	43	Ritacco, 03
36	45,5	Penfold, 03
35	50	Jain ^b , 03
38	46	Stubenrauch, 00
35	43	Deo, 03
36	52	Babak, 00

La formation du complexe polymère - tensioactif s'effectue à l'interface et dans le volume de la solution. A l'interface, la quantité de complexe polymère - tensioactif formée résulte de la compétition entre sa formation en solution et son adsorption à l'interface [Staples, 02]. A l'équilibre, les mesures de réflexions de neutrons ainsi que les rayons X montrent que la couche adsorbée est composée de molécules de tensioactifs, de polymères ainsi que d'agrégats de polymères - tensioactifs [Jean, 99., Taylor, 02., Jain^{a et b}, 03].

I.3. 3. Propriétés rhéologiques des complexes polymères associatifs - tensioactifs

I. 3. 3. 1. Propriétés rhéologiques en régime dilué

En régime dilué, l'ajout de tensioactif influence les deux paramètres caractérisant la pelote macromoléculaire à savoir la viscosité intrinsèque et le coefficient de Huggins.

□ Viscosité intrinsèque

Aubry *et al.* ont étudié l'influence de l'ajout d'un tensioactif non ionique sur l'hydroxypropyl guar hydrophobiquement modifié en régime dilué (**Figure I. 27**). Aux faibles concentrations, les molécules du tensioactif interagissent avec le polymère associatif et renforcent les interactions intramoléculaires hydrophobes de la macromolécule. Cette dernière, se contracte sur elle-même, et présente par la suite une viscosité intrinsèque plus petite. Pour des concentrations élevées en tensioactif, tous les groupements hydrophobes seront saturés en micelles mixtes et les liaisons intramoléculaires ne peuvent plus avoir lieu entraînant l'accroissement du volume hydrodynamique de la macromolécule et par conséquent de sa viscosité intrinsèque. Le maximum de diminution de la viscosité intrinsèque se fait au voisinage de la CMC du tensioactif [Aubry, 98., Bromberg, 00]. Pour un polyélectrolyte et en présence de tensioactif, l'ajout du sel à un tel système entraîne un abaissement de la viscosité

intrinsèque car les répulsions électrostatiques sont réduites au sein de la macromolécule [Kjoniksen, 97]. De même, une augmentation de la température entraîne le rétrécissement de la pelote macromoléculaire pour de faibles concentrations en tensioactif. Ce comportement est probablement dû à la destruction de la structure du polymère sous l'effet de la température [Hoff, 01].

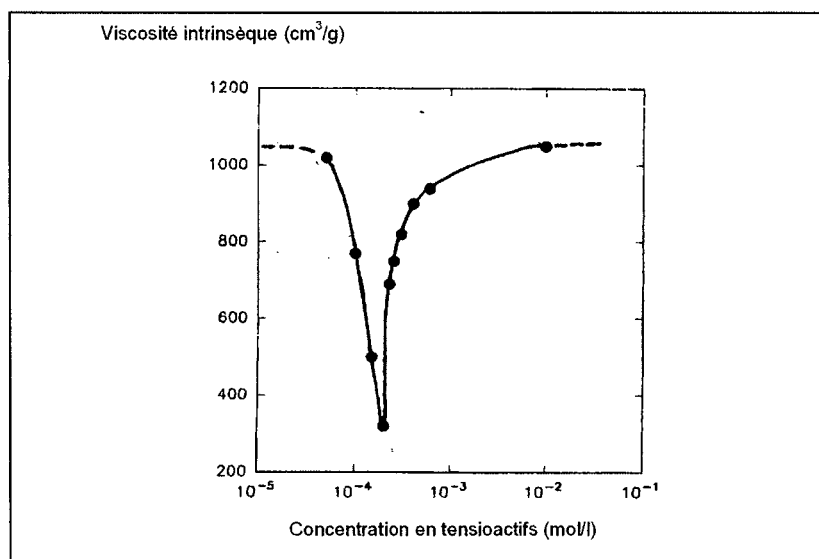


Figure I.27. Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration en tensioactif pour une solution d'hydroxypropyl guar hydrophobiquement modifié en régime dilué à 25 °C (d'après Aubry, 98).

□ Coefficient de Huggins

La variation de ce paramètre pour une solution de polymère associatif en fonction de la concentration en tensioactif ajoutée est illustrée sur la **figure I.28**. Le maximum de valeurs de K_H est observé aux alentours de la CMC et correspond au maximum d'interactions entre les groupements hydrophobes intermoléculaires en présence de molécules de tensioactif [Aubry, 98].

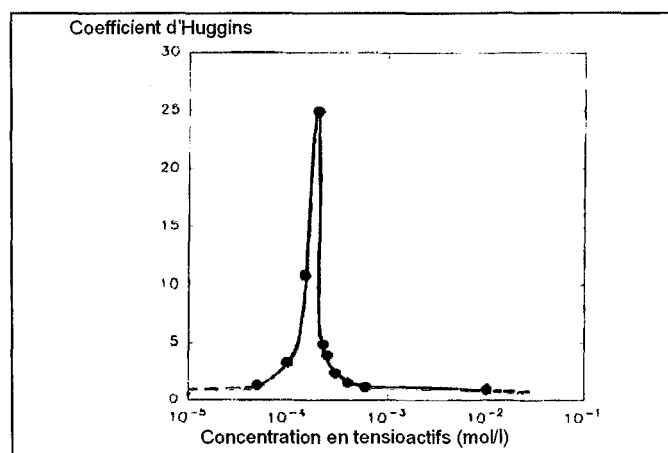


Figure I. 28. Variation du coefficient de Huggins en fonction de la concentration en tensioactif pour une solution d'hydroxypropyl guar hydrophobiquement modifié à 25 °C (d'après Aubry, 98).

I. 3. 3.2. Propriétés rhéologiques en régime semi - dilué

□ Comportement rhéologique en régime permanent

La variation de la viscosité en fonction de la contrainte pour une solution de polymère associatif en présence de différentes concentrations en tensioactif dépend de la nature du polymère ainsi que du tensioactif choisis [Tirtaatmadja, 98., Regalado, 00., Tam, 00]. En présence de tensioactif, la viscosité de plateau de solutions de polymère associatif augmente. Ces dernières sont rhéofluidifiantes à partir d'une contrainte critique qui s'accroît avec la concentration en tensioactif (Figure I. 29) et présentent un comportement rhéoépaississant pour des contraintes intermédiaires [Tirtaatmadja, 98].

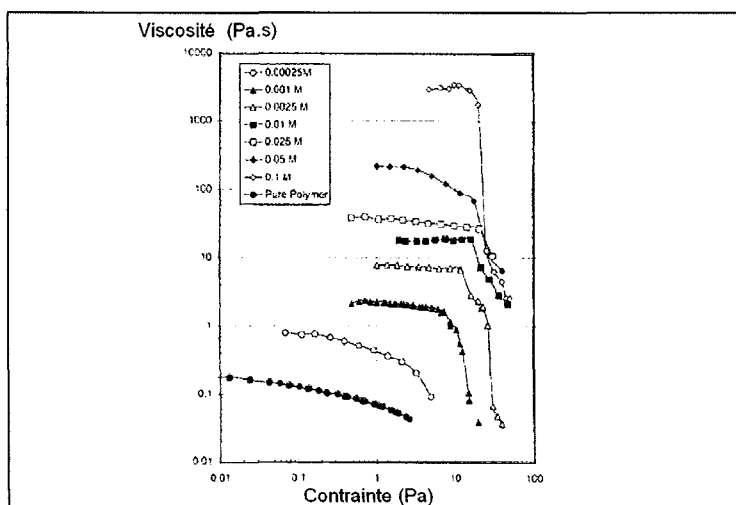


Figure I. 29. Variation de la viscosité en fonction de la contrainte pour des solutions de polymère de type HASE à 5 g/l en présence de différentes concentrations en tensioactifs ($C_{12}EO_4$) (d'après Tirtaatmadja, 98)

L'augmentation de la viscosité de plateau pour des solutions de polysaccharide associatif en fonction de la concentration en tensioactif est illustrée sur la **figure I.30**. Le maximum de viscosité est observé à une concentration en tensioactif au voisinage de la CMC et correspond au maximum d'interaction entre les groupements hydrophobes du polymère en présence de molécules de tensioactif. Généralement, ce maximum de viscosité est noté pour une concentration en tensioactif inférieure à la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif seul. Cependant certains auteurs ont observé que ce maximum de viscosité s'effectue pour une concentration en tensioactif égale ou même supérieure à la CMC du tensioactif seul [Panamai, 99., Tam, 00]. Pour un tensioactif donné, la concentration en tensioactif pour laquelle on observe le maximum de viscosité de plateau dépend de la nature de la chaîne hydrophobe [Chronakis, 01] ainsi que de la tête hydrophile du tensioactif (charge [Thuresson, 97., Panamai, 99], et volume [Piculell, 03]). Pour une même solution de tensioactif, une augmentation de la masse molaire du polymère entraîne une diminution de cette concentration [Jiménez-Regalado, 00., Chronakis, 01]. De plus, ni le taux d'hydrophobicité, ni la concentration en polymère n'influence cette dernière [Panamai, 99., Jiménez-Regalado, 00].

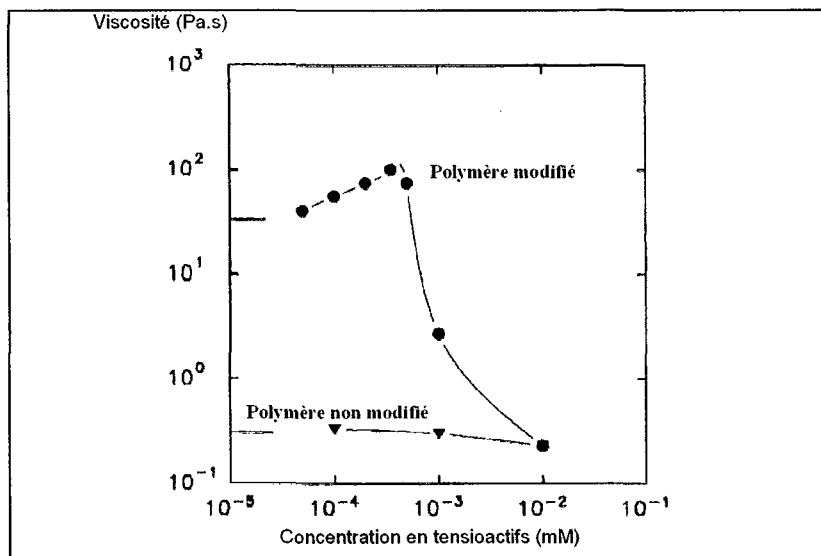
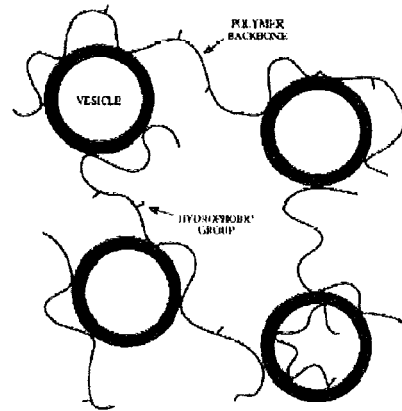
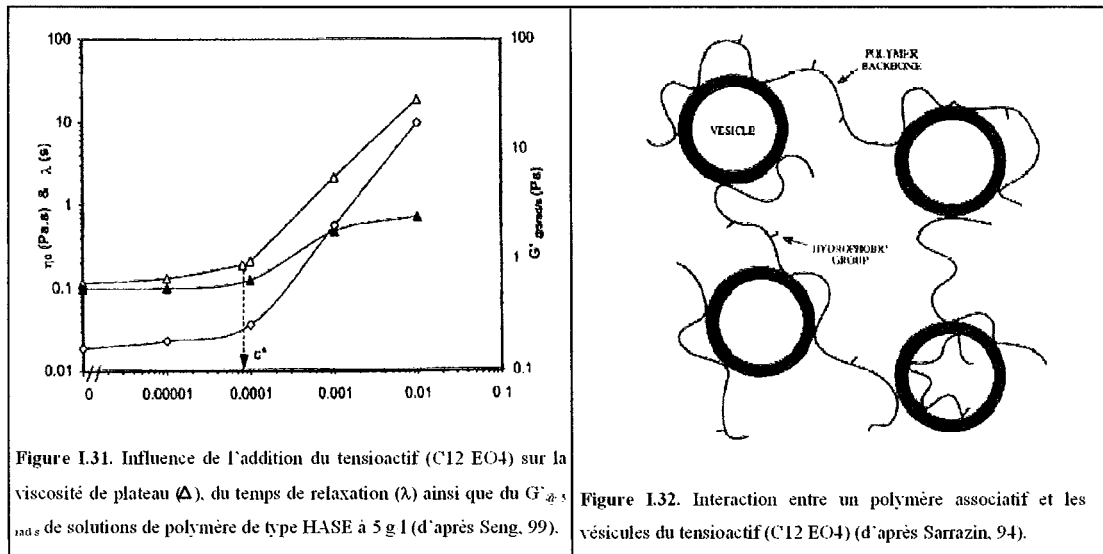


Figure I.30. Influence de l'addition de tensioactif sur la viscosité de plateau de solutions de l'hydroxypropyl guar à 10 g/l (d'après Aubry, 96)

L'augmentation de la viscosité suite à l'ajout de molécule de tensioactif peut être due à l'augmentation du nombre de micelles mixtes ou de leur durée de vie. La durée de vie des jonctions hydrophobes est estimée par le rapport (η/σ_c) , où σ_c est définie comme étant la contrainte critique à partir de laquelle on observe une chute de la viscosité, et η_c est la viscosité qui correspond à σ_c [Seng, 99., Aubry, 96].

Au delà de la CMC, les micelles du tensioactif se forment autour de tous les groupements hydrophobes du polymère empêchant les jonctions intermoléculaires hydrophobes de s'établir. Un tel comportement a pour conséquence une diminution de la viscosité de plateau du système qui pourrait atteindre la valeur du polymère non modifié [Aubry, 96., Tirtaatmadja, 98., Panamai, 99., Nilsson, 00., Regalado, 00., Tam, 00].

L'ajout de tensioactif non ionique de type polyoxyéthylène nommé Brij 30 à une solution de polymère de type HASE montre une variation de viscosité différente (**Figure I.31**). En effet, pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC, la viscosité de plateau reste constante. Par contre, au-delà de 10⁻⁴ mol/l, on observe une nette augmentation de cette viscosité [Seng, 99]. Ce résultat a été également noté dans les travaux de Sarrazin *et al.* lors de l'étude de l'ajout de ce même tensioactif à une solution de polyélectrolyte hydrophobiquement modifié [Sarrazin, 94].



Mitchelle *et al.* ont montré que ce tensioactif forme des vésicules au delà de la CMC [Mitchelle, 86]. Ainsi en présence de polymère associatif, les groupements hydrophobes interagissent avec les vésicules du tensioactif (Figure I.32) entraînant une augmentation de la viscosité, ainsi que du nombre de jonctions hydrophobes et de leur durée de vie [Sarrazin, 94., Seng, 99].

□ Comportement rhéologique en régime oscillatoire

L'ajout de tensioactif influence également la dynamique du système et plus précisément son élasticité [Annable, 94]. Dans le domaine de viscoélasticité linéaire, une solution de polymère de type HASE présente un comportement viscoélastique à dominante visqueuse. En augmentant la concentration en tensioactif, les modules des solutions polymère associatif - tensioactif augmentent et les spectres mécaniques de ces solutions sont caractéristiques d'un gel, où le module G' tend vers un plateau G_N^0 à hautes fréquences. Le nombre de jonctions intermoléculaires hydrophobes peut être représenté par G_N^0 . A l'ajout de tensioactif, G_N^0 varie et présente une valeur maximale pour une concentration en tensioactif égale à celle où on observe un maximum de viscosité de plateau (Figure I.33) [Tirtaatmadja, 98].

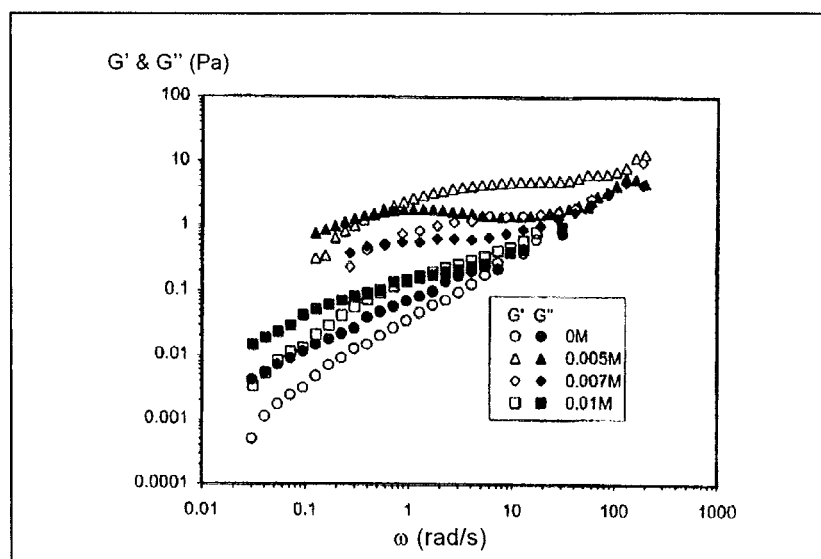


Figure I. 33. Variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour différentes solutions de polymères de type HASE à 5 g/l en présence de différentes concentrations en tensioactif (d'après Seng, 99).

Pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC, l'addition du tensioactif stabilise les micelles mixtes et entraîne une augmentation du temps de relaxation τ . Aubry *et al.* ont montré une augmentation de 3.5 fois pour une solution d'hydroxypropyl guar en présence de tensioactif [Aubry, 96]. Au-delà de la CMC, une addition de tensioactif cause une diminution du module ainsi que du temps de relaxation.

CHAPITRE II.**CARACTÉRISATION INTERFACIALE ET RHEOLOGIQUE DU
CAPRATE DE TRÉHALOSE**

Dans ce chapitre, une caractérisation de l'activité de surface et du comportement rhéologique du mélange équimolaire de mono et dicaprate de tréhalose en solution aqueuse a été effectuée en premier lieu. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de proposition de publication intitulé : « Phase behavior and rheological properties of enzymatically synthesized caprate trehalose aqueous solution ».

En second lieu, un fractionnement du mono et du dicaprate de tréhalose par extraction liquide - liquide a été réalisé, suivi d'une étude interfaciale de la fraction enrichie en monocaprate de tréhalose.

II.1. Caractérisation interfaciale et rhéologique de solutions de mélange équimolaire de mono et dicaprate de tréhalose (TrC10).**Phase behaviour and rheological properties of enzymatically synthesized trehalose caprate aqueous solutions****D. Sfayhi^{1,2}, V. Sadtler², P. Marchal², L. Choplin^{2*}, M. Ghoul¹ and J.-M. Engasser¹**

1. Laboratoire Bioprocédés Agro-Alimentaires, INPL-ENSAIA, 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandoeuvre-les-Nancy, France
2. Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes, INPL-ENSIC, 1 rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy, France

* *corresponding author* : lionel.choplin@ensic.inpl-nancy.fr

ABSTRACT

Surface tension properties of an enzymatically synthesized equimolar mixture of trehalose mono- and di-caprate in aqueous solutions have been determined. At 20°C, a critical micellar concentration (CMC) of 50 micromoles/l and a minimal surface tension of 28 mN/m have been obtained. Above the CMC, it has been shown that, up to a concentration of 42 wt%, and in a 20 – 60°C temperature range, the sugar ester aqueous solutions do not form any crystalline structure, nor present any phase transition, and the trehalose caprate molecules form an isotropic worm-like micellar phase. The rheological properties indicate however a more complicated picture in the same concentration and temperature ranges. In steady shear, the viscosity of the trehalose caprate solutions do not exhibit any shear rate dependence from 1 to 100 s⁻¹ for concentrations up to 42 wt%. Below 0.8 wt%, the viscosity remains constant and close to that of water; then, between 0.8 and 23 wt%, the viscosity shows a quadratic increase with surfactant concentration. For higher concentrations, up to 42 wt%, no further significant increase in viscosity is observed. In oscillatory shear experiments, the solutions exhibit viscoelastic properties. The observed rheological behaviour as a function of concentration and temperature may be due to a progressive evolution of the trehalose caprate molecular associations: as the concentration increases, the system evolves towards an entangled and/or partially branched or cross-linked micellar network, and eventually a multiconnected network of cross-linked micelles.

INTRODUCTION

Sugar esters are relatively new non-ionic surfactants that consist of a mono- or a di-saccharide as the hydrophilic group and a fatty acid as the lipophilic group. The sucrose esters are the most investigated ones; they are marketed as emulsifying [1,2] and foaming ingredients for food-related applications [3]. The synthesis of other sugar esters, such as the esters of glucose [4-6], fructose [4, 7-9], maltose [10] and trehalose [11], were also reported. As compared to other non-ionic surfactants, the sugar esters present several significant advantages: they are biodegradable, have low toxicity and present a high biocompatibility and mildness to skin. As a consequence, they are of great interest for food [12], cosmetic [13] and pharmaceutical applications [14].

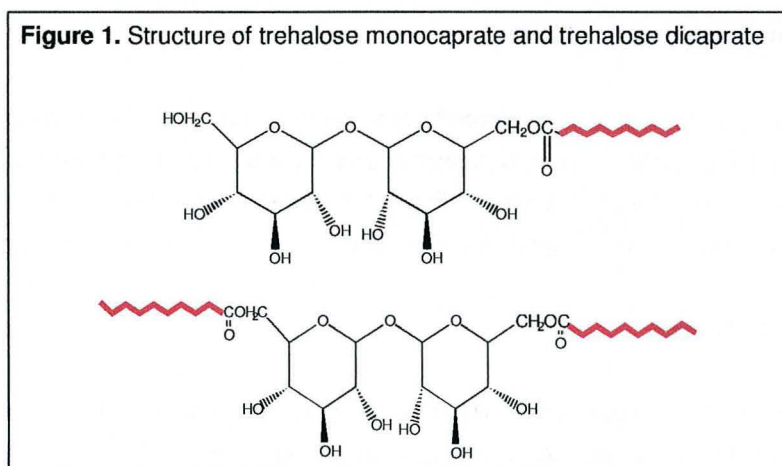
Most of the sugar ester studies deal with their surfactives properties, that depend on the nature of the fatty acid and of the sugar, as well as on the degree of esterification [15-19], and with their phase behaviour. Very few works concern the relationships between phase behaviour and rheological properties, despite their importance in terms of applications. Gallegos *et al.* [20] studied the influence of sucrose stearate concentration on the flow properties of the sugar ester aqueous solutions. They have shown that sucrose stearate forms, in a specific concentration range (2 to 10 wt%), an entangled globular micellar system exhibiting a non-Newtonian behaviour. Above a 15 wt% concentration, a lamellar liquid crystalline phase is formed. Nikel *et al.* [21] studied alkyl polyglucoside (APG) solutions and found that, at relatively high concentrations (60 wt%), the surfactant molecules form worm-like micelles (long and flexible cylindrical micelles), that overlap and entangle in solution, resulting in a

viscoelastic behaviour characteristic of a non-permanent structured network. The rheological behaviour of worm-like micelle surfactant solutions presents several analogies with classical polymer solutions [22-29], but is quite more complex. This comes from the peculiar dynamics of the micelles: their size and concentration are steadily fluctuating due to a constant exchange of molecules between the micelles and the solution. The micelles can break and recombine constantly on a time scale that depend on the physico-chemical environment and on the system itself. The Cates model [30] has been proposed for describing the dynamic properties of such worm-like micelle surfactant solutions, based on their reptation and their breaking and recombination. Thanks to the knowledge of their structure and dynamics in solution, worm-like micelles have found interesting applications as viscosity enhancers in personal care products and recently as a novel sieving matrix for the separation of DNA fragments [31].

The present paper concerns a novel sugar ester, the trehalose caprate, based on a biologically important disaccharide, the trehalose (α -D-glucopyranosyl α -D-glucopyranoside). It presents unique properties, both in terms of humidity and osmotic pressure retention and of freezing resistance. Moreover, as a non-reducing sugar, it is not affected by Maillard-type reactions [8, 32]. Consequently, its use has been rapidly expanding in food, cosmetic [33, 34] and medical [32] applications. The functional properties of trehalose can be further improved by the production of derivatives. The symmetry of the trehalose molecule makes it an appropriate disaccharide for the building of Gemini-type surfactants with varying alkyl chain linkages. Chemically synthesized trehalose esters, with enhanced lipophilicity, were found to exhibit interesting antimicrobial and antitumor properties [35], and were tested as efficient microparticulate drug delivery systems [36].

This work aims at evaluating the surface tension, the phase behaviour and the rheological properties in aqueous solution of an enzymatically synthesized trehalose caprate preparation, consisting of a purified mixture of trehalose mono-caprate and di-caprate (Figure 1).

Figure 1. Structure of trehalose monocaprate and trehalose dicaprate



MATERIALS and METHODS

Chemicals

Trehalose, capric acid, 2-methyl 2-butanol and molecular sieves were purchased from Sigma (St. Louis). The immobilized lipase biocatalyst, Novozyme 435, was obtained from Novozymes (Novozyme 435, Novo Nordisk A/S).

Enzymatic synthesis of trehalose caprate

The enzymatic synthesis of 6-0-caproyltrehalose and 6-6'-dicaproyltrehalose was carried out according to a method previously developed in our laboratory [7-9]. It was performed by esterification of trehalose with capric acid in a 2-methyl 2-butanol medium at 60°C in the presence of the immobilized lipase biocatalyst and molecular sieves. After 72 hours of reaction time, biocatalyst particles and molecular sieves were removed by filtration. Residual trehalose was extracted by water from the methyl-butanol medium, and residual fatty acid was removed by a supercritical CO₂ treatment. The purified caprate trehalose was dried under vacuum. It was found to contain 48 mol% of monocaprate and 52 mol% of dicaprate.

Surface tension properties

The air/water surface tension of trehalose caprate solutions was measured at 20°C with a Krüss Tensiometer K9 (Hamburg, Germany) equipped with a Du Noüy platinum ring. Surfactant solutions were prepared in double distilled deionized water (Milli-Q system, Millipore, NL) and equilibrated at room temperature during 24 hours. The surface tension of purified water was 72 mN/m at 20°C. Experimental errors were estimated to be of the order of 1mN/m. The critical micellar concentration (CMC) was determined graphically from the slope change in the surface tension versus logarithm of surfactant concentration plot.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry was employed to characterize the phase transition temperature of the trehalose caprate/water system. The DSC measurements have been performed with a Micro-DSC III (Setaram, Scientific and Industrial Equipment, France) in closed batch vessels. We used a scanning rate of 1°C min⁻¹ in a temperature range from 5°C to 95°C.

Micro-optical observations

The phase behaviour of trehalose caprate/water systems was investigated using a DMR polarization microscope (Leica Microsystems SA, France), whose stage was connected to a thermostatic circulator. The samples prepared by weighting the proper amount of trehalose caprate and water

(from 0.01 wt% to 42 wt% of surfactant). The systems were previously equilibrated at room temperature for 24 hours.

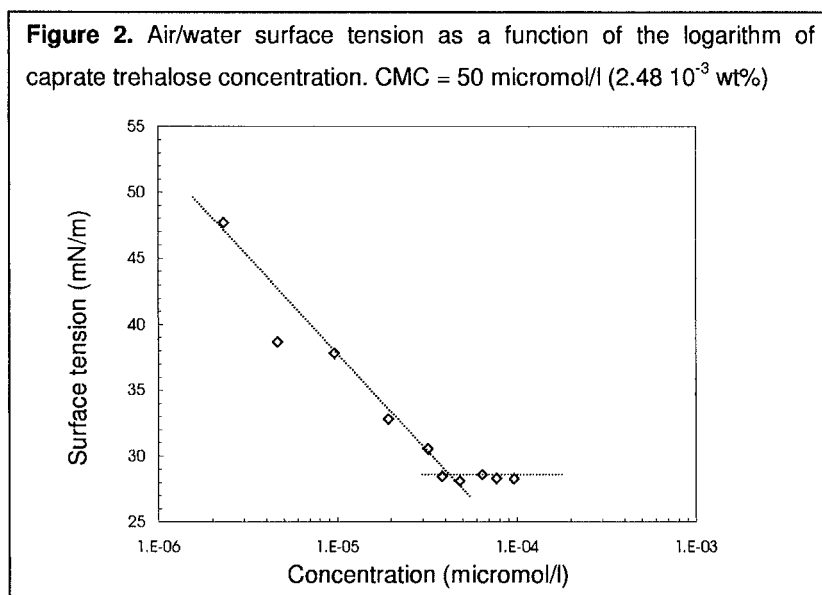
Rheological measurements

The rheological experiments were carried out with a RFS II strain-imposed rheometer (Rheometric Scientific, now TA Instruments, USA), equipped with a double-Couette measuring tool. The temperature was controlled by means of a circulating fluid bath within less than 1°C. The surfactant solutions (from 0.01 wt% to 42 wt% of surfactant) were prepared as already mentioned in the surface tension paragraph. The tests were performed in steady shear (from 0.01 s⁻¹ to 100 s⁻¹) at three temperatures (20°C, 40°C and 60°C) and oscillatory shear (from 0.01 rad.s⁻¹ to 100 rad.s⁻¹) in the linear viscoelasticity domain, previously determined by a strain sweep at the highest frequency, at 20°C.

RESULTS and DISCUSSIONS

Figure 2 shows the evolution of the surface tension, γ , measured at 20°C, of the trehalose caprate aqueous solution with increasing surfactant concentration. The critical micellar concentration (CMC) is around 50 micromole/l (2.48 10⁻³ wt%). As compared with other sugar ester surfactants (see **Table 1**), the trehalose caprate system studied in this work presents a low CMC, despite the high hydration of trehalose [37]. This could be attributed to the presence of a diester, which confers an hydrophobic character to the system, and therefore induces a decrease of the CMC value. Similar interpretation was also found in the works of Soutani *et al.*[38] and Ferrer *et al.* [39], who studied the effect of the presence of diester on the interfacial properties of sugar ester surfactant systems in aqueous solutions.

At high surfactant concentrations, the surface tension of the mixture of trehalose mono- and di-caprate reaches a value of 28 mN/m. In Table 1, we compare this value to those of other sugar ester surfactants. It appears that the trehalose caprate mixture is quite effective in terms of surface tension reducing capacity. The presence of a di-ester in the surfactant mixture could also be responsible of an increase in the packing density of hydrophobic groups at the interface, inducing therefore a lower surface tension than in the case of a single sugar ester surfactant molecule [40].

**Table 1.** Sugar esters surface tension properties

Sugar ester	CMC (micromol/l)	Surface tension at CMC (mN/m)	References
Trehalose mono and dicaprate (C10)	50	28	This work
Trehalose monocaprate (C10)	130 at 20°C	45	[11]
Trehalose monolaurate (C12)	10 at 20°C	43	[11]
Sucrose monocaprate (C10)	250 at 25°C	31.5	[39]
Sucrose monopalmitate (C16)	40 at 35°C	35	[15]
Maltose monocaprate (C10)	240 at 25°C	35	[39]
Maltose monopalmitate (C16)	32 at 25°C	32.5	[39]

Above the CMC, the sugar ester surfactant molecules form micelles or aggregates, whose shape can be predicted on the basis of simple geometric packing arguments using the so-called "critical packing parameter (CPP)" approach [41]. The CPP is defined by the following equation :

$$CPP = v / a_0 l_c \quad (1)$$

where v is the average volume occupied by a surfactant molecule expressed in m^3 , a_0 is the optimal head group area (\AA^2), and l_c the average length of a surfactant chain expressed in m . The v and l_c terms can be evaluated using expressions that depend on n , the number of carbons in the hydrophobic group :

$$v = 27.4 + 26.9 n \quad (2)$$

$$l_c = 1.5 + 1.26 n \quad (3)$$

The optimal head group area, a_0 , represents the area occupied by a surfactant molecule adsorbed at the air-water interface and is given by :

$$a_0 = 10^{20} / N_A \Gamma_{\max} \quad (4)$$

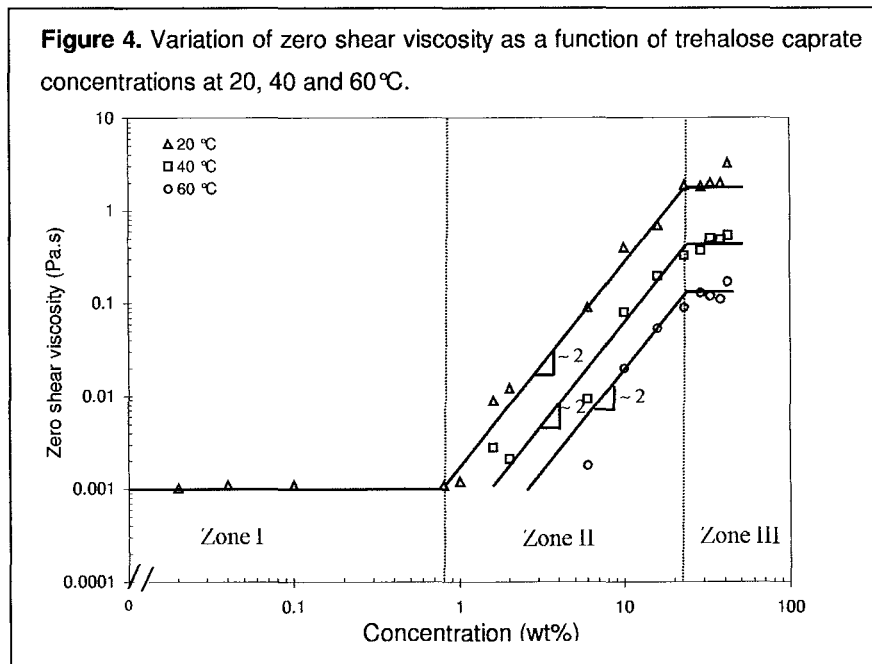
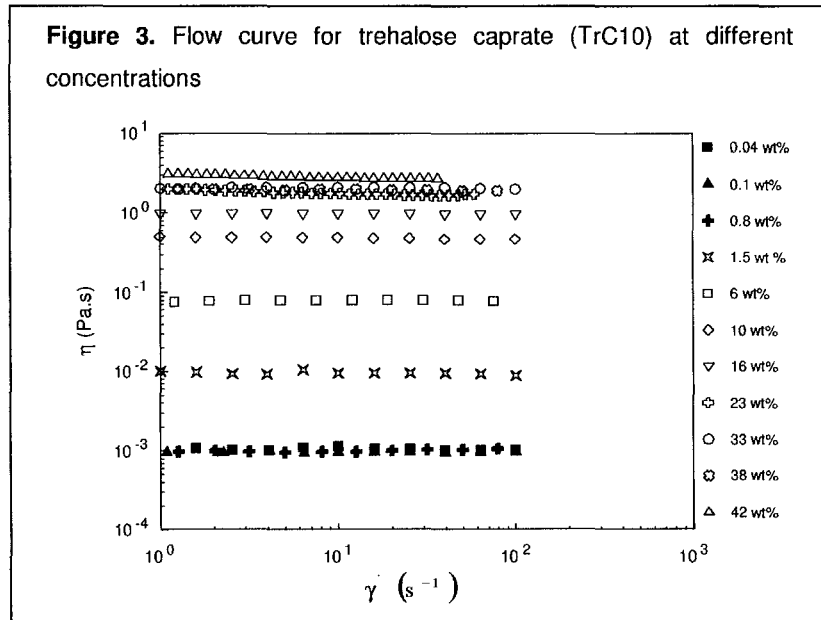
where N_A is the Avogadro's number, and Γ_{\max} is the maximum concentration of surfactant molecules adsorbed at the interface expressed in mol/m². This maximum concentration is calculated using the Gibbs equation :

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \log C} \right)_{C \rightarrow CMC} \quad (5)$$

From Figure 2, a_0 is evaluated as 70 Å² and therefore the CPP value is 0.46. The corresponding expected aggregate or micellar structure above the CMC is then that of relatively long rod-like or worm-like micelles [41]. According to additional light polarization microscopy and DSC experiments, indicating the absence of any liquid crystalline structure and of any phase transition, the trehalose caprate aqueous mixtures appear to be an isotropic worm-like micellar phase in all the investigated concentration (up to 42 wt%) and temperature (20 – 60°C) ranges. Above this concentrations, a dispersion of lamellar phase dispersed in water was detected by microscopic observations.

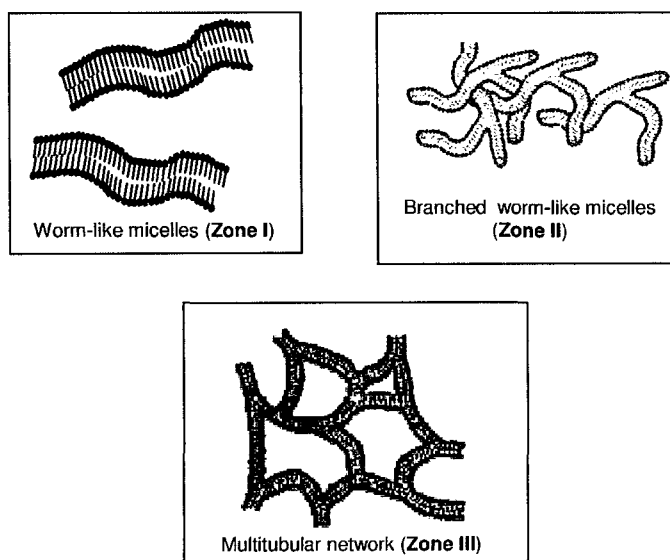
Figure 3 shows the trehalose caprate aqueous solution viscosity as a function of shear rate, at 20°C, for different surfactant concentrations between 0.01 and 42 wt%. For all surfactant concentrations, the viscosity is constant in the shear rate range examined. We reported, in **Figure 4**, the viscosity as a function of surfactant concentration, at 20°C, 40°C and 60°C, well above the CMC. Three zones can be clearly distinguished :

- zone I : for surfactant concentrations up to 0.8 wt%, the viscosity is constant and equals that of the solvent;
- zone II : for surfactant concentrations between 0.8 wt% and 23 wt%, there is a quadratic increase of viscosity with increasing surfactant concentration;
- zone III : above a surfactant concentration of 23 wt%, the viscosity remains essentially constant in the concentration range examined.

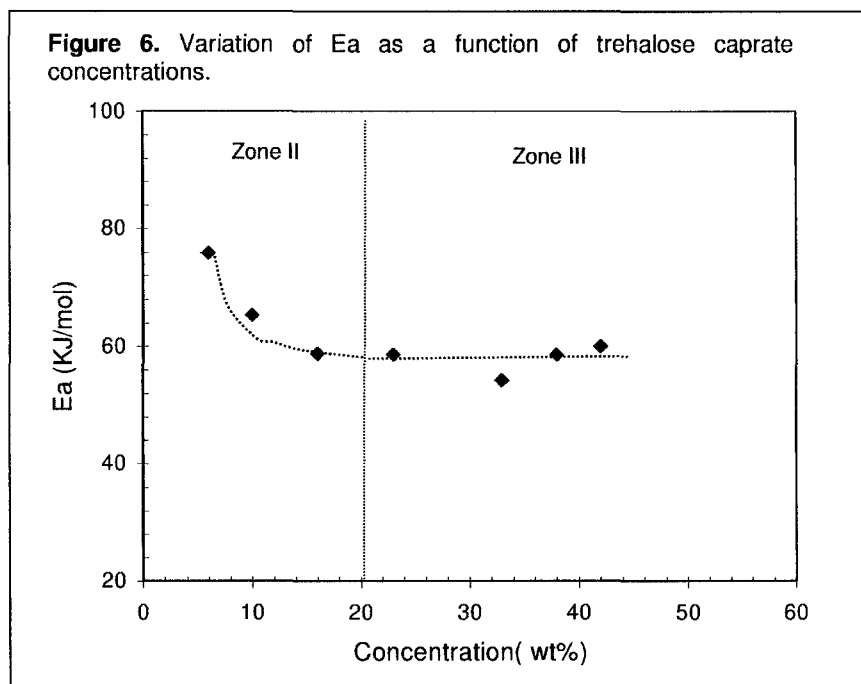


The critical concentration, $c^* = 0.8$ wt%, can be seen as a cross-over concentration from a dilute to a semi-dilute regime. Above this concentration, c^* , the worm-like micelles begin to overlap, entangle and/or crosslink, leading to the formation of a non-permanent network [42-44]. This results in a rapid (quadratic for instance) increase of viscosity with increasing surfactant concentration. The power-law exponent is however significantly smaller than the exponent predicted by the model of reptation plus breaking and recombination developed by Cates [30], for entangled long and flexible worm-like micellar solutions. Khatory *et al.* [25] found similar dependence for solutions of cetylpyridinium chlorate micelles with 1M NaClO_3 brine. They explained the difference by the presence of a certain proportion of connections between the worm-like micelles, in other words, in this semi-dilute regime, the network progressively evolves, as the surfactant concentration increases, towards a more and more cross-linked or branched network of worm-like micelles (**Figure 5**).

Figure 5. Microstructure progression in caprate trehalose isotropic solution with surfactant concentrations



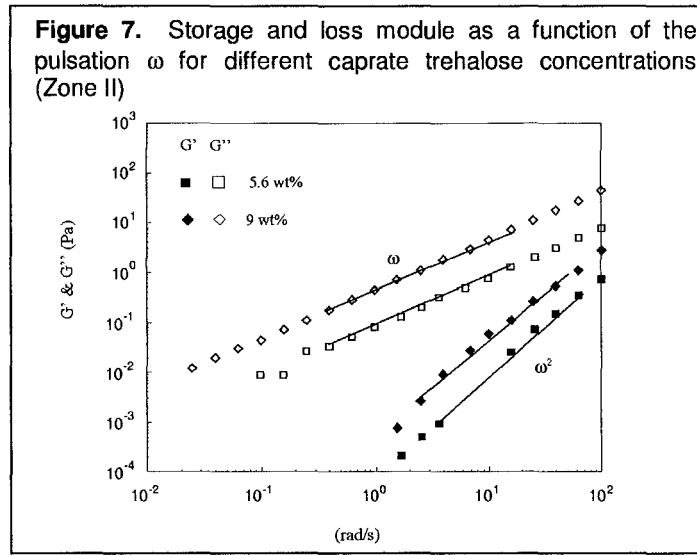
This argument is supported by the analysis of the viscosity versus temperature data shown in Figure 4. The viscosity decreases as the temperature increases according to an Arrhenius-type relationship. From the slope of the logarithm of viscosity versus the reciprocal of the absolute temperature, the activation energy has been evaluated as a function of the surfactant concentration, and is shown on **Figure 6**. In zone II (semi-dilute regime), the activation energy decreases as the surfactant concentration increases, down to a constant value of 60 kJ/mol (18 kT). This decrease and the relatively low value of the activation energy can be interpreted as a consequence of a size reduction of the average length of the micelles [45], which is compatible with an increase in the branching of the micelles, hence in the rigidity of the system [46].



The viscoelastic behaviour of the micellar system in zone II is illustrated in **Figure 7**. The storage modulus, G' , shows a quadratic increase with frequency, whereas the loss modulus, G'' , is proportional to the frequency, in the range examined. Such a dependence is described by a Maxwell model with a single relaxation time, and is typical of many worm-like micelle surfactant systems [20-29]. The moduli are varying with the frequency, ω , according to the following equations:

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (6)$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2}$$



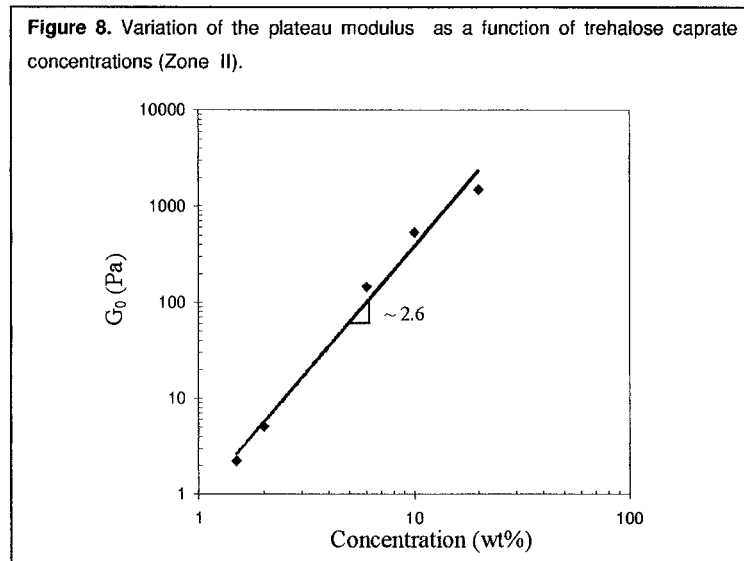
In these expressions, τ_R , is the relaxation time and G_0 , the plateau modulus. The value of the plateau modulus can be estimated from the low frequency data by considering that :

$$G_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''^2}{G'} \quad (7)$$

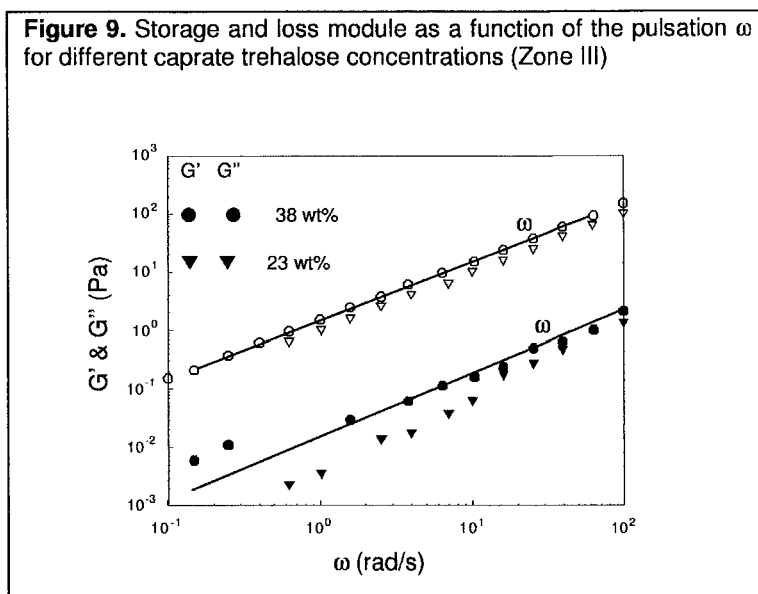
Figure 8 shows that the plateau modulus increases with the surfactant concentration according to a power-law with an exponent equal to 2.6, in agreement with the literature for similar systems [45, 47]. As far as the relaxation time is concerned, it can be deduced with the help of the viscosity data and the following relationship:

$$\tau_R = \frac{\eta}{G_0} \quad (8)$$

The values of the relaxation time are of the order of 10^{-3} s, which are quite low values. Because the viscosity scales as c^2 , in zone II, the relaxation time scales as $c^{-0.6}$. This is consistent with a progressive increase in branching or intermicellar connections as the surfactant concentration increases, which speeds up the reptation processes and hence increasingly reduces the relaxation time [45].



In zone III, the mechanical spectrum changes drastically, as shown in **Figure 9**. Both the elastic and loss moduli are proportional to frequency, in the experimental window examined, with a loss modulus higher than the elastic one. The values of the moduli are significantly higher than those exhibited by the systems in zone II. This indicates a structured or gel-like system. Furthermore, the mechanical spectrum remains unchanged upon an increase in surfactant concentration up to 42 wt%. In the same surfactant concentration range, the viscosity and the activation energy remain essentially unchanged, as already presented in Figure 4 and Figure 6 respectively. Similar results have been found by He *et al.* [48], for a non-ionic trisiloxane surfactant system in an equivalent concentration range. They attributed these results, with the help of small amplitude neutron scattering (SANS) experiments, to the presence of a multi-connected tubular network. It is therefore possible to consider that, in our case, at a surfactant concentration of around 23 wt%, we observe a structural transition from an entangled and partially cross-linked or branched worm-like micellar network to a multiconnected network of cross-linked micelles (Figure 5).



CONCLUSIONS

In conclusion, the novel enzymatically synthesized trehalose caprate, composed of an near equimolar mixture of mono- and dicaprate, has interesting physico-chemical properties resulting from its composition and structural organization. Compared to other sugar esters, it brings a superior surface tension properties in water. From a rheological point of view, the existence of three zones is observed:

- **Zone I.** For surfactant concentrations below 0.8 wt% the long rod-like or worm-like micelles behave as independent entities and then there is no significant change in the viscosity as surfactant concentrations increase.

- **Zone II.** With surfactant concentrations, the micelles grow and envelop inducing an increase in the zero shear viscosity with the power two of surfactant concentrations. In linear viscoelasticity the solutions exhibit a Maxwellian viscoelastic behavior in the terminal zone. The decrease of single relaxation time and the activation energy as a surfactant concentrations suggest the presence of branched micelles (**Figure 5**).

- **Zone III.** For surfactant concentrations above 23 wt%, G' and G'' are proportional to the frequency indicating that the system becomes more elastic. The slight variation on the zero shear viscosity and activation energy with surfactant concentrations indicate a change of the microstructure of trehalose caprate in solution. Moreover, optical observations and microcalorimetry measurements indicate the absence of the liquid crystal structure over all the surfactant concentrations range. Formation of multiconnected tubular network could occur in this concentrations range, however SANS measurements should be carried out in order to confirm this microstructure in zone III (**Figure 5**).

The phase behavior of this surfactant combined to additional favorable properties of the trehalose sugar and to the rapidly expanding market of trehalose, such alkylated trehalose derivatives with improved lipophilicity are expected to find increasing applications in food, cosmetic and pharmaceutical formulations.

REFERENCES

- [1]. Garti, N.; Aserin, A.; Tiunova, I.; Fanum, M. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2000, 170, 1.
- [2]. Partal, P.; Guerrero, A.; Berjano, M.; Gallegos, C. *J. Food. Eng.* 1999, 41, 33.
- [3]. Balzer, D. In *Non ionic Surfactants Alkylpolyglucosides*; Surfactant series vol 91; Balzer, D.; Lüders, H., Eds.; Mark Dekker, NY, 2000; Chapter 5.
- [4]. Oguntimein, G.B.; Schmid, R.D. *Biotechnol. Lett.* 1993, 30, 175.
- [5]. Ducret, A.; Giroux, A.; Trani, M.; Lortie, R. *Biotechnol. Bioeng.* 1995, 48, 214.
- [6]. Otto, R.T.; Bornscheuer, U.T.; Syldatk, C.; Schmid, R.D. *J. Biotechnol.* 1998, 64, 231.
- [7]. Coulon, D.; Girardin, M.; Ghoul, M. *Process Biochem.* 1999, 34, 913.
- [8]. Chamouleau, F.; Coulon, D.; Girardin, M.; Ghoul, M. *J. Mol. Catal B., Enzym.* 2001, 11, 949.
- [9]. Sultani, S.; Engasser, J.M.; Ghoul, M.; *J. Mol. Catal B., Enzym.* 2001, 11, 725.
- [10]. Degn, P.; Larsen, K.L.; Duusn J.Ø.; Petersen, B.O.; Zimmermann, W. *Carbohydr. Res.* 2000, 329, 57.
- [11]. Raku, T.; Kitagawa, M.; Shimakawa, H.; Tokiwa, T. *J. Biotechnol.* 2003, 100, 203.
- [12]. Piccicuto, S.; Blecker, C.; Brohée, J.C.; Mbampara, A.; Lognay, G.; Deroanne, C.; Paquot, M.; Marlier, M. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2001, 5, 209.
- [13]. Collin, N. US patent 5866111 1999.
- [14]. Gibson, L.; Hartauer, K.; Stowers, J.; Sweetana, S.; Thakkar, A. US patent 5811120 1998.
- [15]. Garofalakis, G.; Murray, B.S.; Sarney, D.B. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 229, 391.
- [16]. Söderberg, I.; Drummond, C. J.; Furlong, D. N.; Godkin, S.; Matthews, B. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1995, 102, 91.
- [17]. Matsumura, S.; Imai, K.; Yoshikawa, S.; Kawada, K.; Uchibori, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1990, 67, 996.
- [18]. Ducret, A.; Giroux, A.; Trani, M.; Lortie, R. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999, 73, 109.
- [19]. Van Roekeghem, P.; Savelli, M. P. ; Douillet, O.; Cavé, G. ; Godé, P. ; Ronco, G. ; Villa, P. *S.T.P. Pharma. Sci.* 1997, 7, 354.
- [20]. Gallegos, C.; Muñoz, J.; Guerrero, A.; Berjano, M. In *Structure and Flow in Surfactant Solutions*; Herb, C.A.; Prud'homme, R.K., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; p 217.
- [21]. Nickel, D.; Förster, T.; Von Rybinski, W. In *Alkylpolyglycosides Technology, Properties and Applications*; Hill, G.; Von Rybinski, F.; Stoll, W., Eds.; VCH: New York, 1997; p 39.
- [22]. Mu, J.; Li, G. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 345, 100.
- [23]. Appell, J.; Porte, G.; Khatory, A.; Kern, F.; Candau, S.J. *J. Phys., II.* 1992, 2, 1045.
- [24]. Clausen, T.M.; Vinson, P.K.; Minter, J.R.; Davis, H.T.; Talmon, Y.; Miller, W.G. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 474.
- [25]. Khatory, A.; Kern, F.; Lequeux, F.; Appell, J.; Porte, G.; Morie, N.; Ott, A.; Urbach, W. *Langmuir.* 1993, 9, 933.
- [26]. Khatory, A.; Lequeux, F.; Kern, F.; Candau, S. *Langmuir.* 1993, 9, 1456.
- [27]. Imae, T.; Sasaki, M.; Ikeda, S. *J. Colloid Interface Sci.* 1989, 127(2), 511.
- [28]. Hashimoto, K.; Imae, T.; Nakazawa, K. *Colloid Polym. Sci.* 1992, 270, 249.

- [29]. Lequeux, F.; Candau, S. In *Structure and Flow in Surfactant Solutions*; Herb, C.A.; Prud'homme, R.K., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; p 5.
- [30]. Cates, M.E. In *Structure and Flow in Surfactant Solutions*; Herb, C.A.; Prud'homme, R.K., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; p 32.
- [31]. Yang, J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002, 7, 276.
- [32]. Higashiyama, T. *Pure Appl. Chem.* 2002, 74, 1263.
- [33]. Walter, S. US patent 4839164 1989.
- [34]. Toru, N.; Hajime, F.; Yoshihiro, W.; Naomi, O.; Naruaki, H.; Hiroshi, T. JP patent 10279449 1998
- [35]. Nishikawa. *Chem.Soc. Jpn.* 1982, 666, 1.
- [36] Davidson, I.G.; Langner, E.J.; Plowman, S.V.; Blai, J.A. *Int. J. Pharm.* 2003, 254, 211.
- [37]. Banipal, P.; Banipal, T.; Lark, B.; Ahluwalia, J.C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997, 93, 81.
- [38]. Soultani, S. Thèse, Institute de polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2002.
- [39]. Ferrer M.; Comelles, F.; Plou, F.; Cruces, M.; Fuentes, G.; Parra, J.; Ballesteros, A. *Langmuir.* 2002, 18, 667.
- [40]. Meyers, D. *Surfactant Science and Technology*, 2ed ed.; VCH Press: New York, 1992 .
- [41]. Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces.*, Academic Press: New York, 1985.
- [42]. Hoffmann, H. In *Structure and Flow in Surfactant Solutions*; Herb, C.A.; Prud'homme, R.K., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; p 2.
- [43]. Hoffman, H.; Rehage, H. In *Surfactant Solutions*; Zana, R., Eds.; Surfactant Science Series 22., Marcel Dekker, Inc: New York, NY, 1987.
- [44]. IN, M. In *Gemini Surfactants Synthesis, Interfacial and Solution Phase behavior and Application*; Zana, R.; Eds.; Marcel Dekker, Inc. New York, 2004, Chapter 8.
- [45]. Candau, S.; Oda, R. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2001, 183, 5.
- [46]. Hassan, P.A.; Candau, S.; Kern, F.; Manohar, C. *Langmuir.* 1998, 14, 6025.
- [47]. Maeda, H.; Yamamoto, A.; Souda, M.; Kawasaki, H.; Hossain, K.; Nemoto, N.; Almgren, M. *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 5411.
- [48]. He, M.; Hill, R.; Doumaux, H.; Bates, F.; Davis, H.T.; Evans, D.; Scriven, L. In *Structure and Flow in Surfactant Solutions*; Herb, C.A.; Prud'homme, R.K., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; p192.

Résumé - Conclusions

Dans le présent article, les mesures de la tension interfaciale à 20°C ont montré que le mélange mono-dicaprate de tréhalose (TrC10) a une faible CMC (50 micromol/l) et une grande activité de surface (28 mN/m). Au-delà de la CMC, le calcul de critère d'empilement du tensioactif (CPP) suggère que TrC10 forme des micelles cylindriques.

En solution aqueuse, les mesures rhéologiques présentent une diminution de la viscosité de plateau, quand la température augmente de 20 à 60°C. La variation de la viscosité en fonction de la température est décrite par une relation de type Arrhenius, avec une énergie d'activation de 75 KJ/mole (22.5 kT) qui diminue avec la concentration en tensioactif.

A 20°C et pour des concentrations en TrC10 inférieures à 0.8 % en poids, les solutions sont newtoniennes et la viscosité varie légèrement en fonction de la concentration. Dans cette gamme de concentrations, les micelles cylindriques s'allongeraient et changeraient de forme pour devenir de type « worm-like », sans pour autant s'interconnecter. Pour des concentrations comprises entre 0.8 et 23 % en poids, la viscosité de plateau augmente nettement en fonction de la concentration du tensioactif et le système présente un comportement viscoélastique de type Maxwell simple. Le module élastique ainsi que le temps de relaxation varient en fonction de la concentration. A ces concentrations, l'ensemble des résultats laisse suggérer la présence d'un réseau structuré de micelles « worm-like » branchées.

Pour des concentrations supérieures à 23 % en poids, le comportement rhéologique change. La viscosité de plateau varie légèrement en fonction de la concentration en tensioactif et les modules deviennent proportionnels à la fréquence avec un exposant 1. Ce comportement suggère un changement de structure. En effet, à ces concentrations en TrC10, les micelles « worm-like » branchées formeraient un réseau multitubulaire.

Il est à noter que pour des concentrations allant jusqu'à 42 % en poids, aucune phase de cristaux liquides n'a été observée par microscope, ni détectée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La formation de phase micellaire est un comportement typique de notre composé, puisque d'autres tensioactifs à base de sucre forment souvent des phases de cristaux liquides dans cette gamme de concentrations.

II. 2. Caractérisation interfaciale du mélange enrichi en monocaprate de tréhalose

II.2.1. Fractionnement du mono et dicaprate de tréhalose

II.2.1.1. Matériels et méthodes

II.2.1.1.1. Production du caprate de tréhalose

Le mélange équimolaire en mono et dicaprate de tréhalose (TrC10) a été synthétisé par voie enzymatique, *via* une lipase *Candida antarctica* (Novozym 435) dans un solvant organique, le méthyl-2 butanol-2 (M2B2). La synthèse se fait par une réaction d'estérification entre une chaîne d'acide gras (C10) et un sucre qui est le tréhalose [Coulon, 97., Soutani, 01]. Le produit final a été purifié par CO₂ supercritique, afin d'éliminer les résidus d'acide gras et par extraction à l'eau pour enlever le sucre résiduel ainsi que l'enzyme.

II.2.1.1.2. Fractionnement du caprate de tréhalose par extraction liquide - liquide

L'objectif du fractionnement par extraction liquide-liquide est de séparer le mono du dicaprate de tréhalose par deux phases de polarité différente et non miscibles. Le monocaprate est solubilisé par le solvant le plus polaire et le diester se retrouve au sein du solvant le plus apolaire. Le mélange mono dicaprate de tréhalose est préalablement dissous dans le M2B2, solvant de synthèse de la molécule.

Le choix du mélange de solvant est basé essentiellement sur son log P qui doit être proche de celui de la molécule à extraire. Le log P est défini comme étant le coefficient de partition entre l'eau et l'octanol. C'est un paramètre qui nous renseigne sur l'hydrophobicité de la molécule et il est déterminé par le logiciel Pallas 30[®] en utilisant la méthode de Nys et Reckker (1973). Cette méthode est basée sur le calcul des constantes d'hydrophobicité de chaque groupement constituant la molécule et du facteur de correction qui tient compte des interactions attractives et répulsives. La phase apolaire est constituée de mélange d'hexane, du toluène et d'hexadécane. L'eau et le M2B2 forment la phase polaire. Les valeurs respectives des log P de ces composés sont représentées dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1. Valeurs de log P pour les molécules utilisées lors de l'extraction

	Monocaprate de tréhalose	Dicaprate de tréhalose	M2B2	Eau	Hexane	Toluène	Hexadécane
log P	0.05	5.28	0.89	-1.4	3.5	2.5	8.57

II.2.1.1.3. Conditions expérimentales d'extraction liquide-liquide

□ Matériels

- Le méthyl-2 butanol-2 de pureté > 99%. (Merk)
- Hexadécane, toluène de pureté > 99% (Merk)
- Eau ultra pure déionisée par le système MilliQ (Millipore).

□ Préparation et mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide.

5.73 g de mono-dicaprate de tréhalose (TrC10) sont dissous dans 61 ml de M2B2 pendant une heure à 60°C. 90 ml de H₂O, 64 ml de toluène et 104 ml d'hexadécane sont ajoutés et l'ensemble est mélangé à 60°C pendant 30 min. Une décantation à température ambiante pendant 30 min avec une ampoule à décanter est effectuée, suivie de la récupération de la phase lourde (monocaprate de tréhalose). Une évaporation à 60°C a permis l'extraction du produit final.

□ Analyses des échantillons.

Pour pouvoir analyser le produit extrait de la phase polaire, on utilise la chromatographie liquide haute performance (CLHP). La colonne dans cette étude est remplie de gel de silice greffé par des chaînes C18 (phase stationnaire apolaire) et l'éluant est un mélange polaire (méthanol/eau).

- Le détecteur utilisé est un Détecteur à Diffusion de Lumière (DDL). Son principe est fondé sur l'évaporation partielle de l'effluent de la colonne chromatographique, de façon à obtenir le soluté sous forme de fines particules solides ou liquides (brouillard) traversant un faisceau lumineux. La lumière diffusée sous un angle déterminé est détectée par un photomultiplicateur et constitue le signal de la détection.

- Solvant d'adsorption et d'éluion

- Une solution du produit de départ (TrC10) est préparée à raison de 5 g/l dans le M2B2.
- Une solution du produit de la phase lourde (monocaprate de tréhalose) est préparée dans le M2B2 à raison de 5 g/l.
- L'échantillon à analyser renferme des molécules de polarité différentes. Pour pouvoir les séparer, un gradient d'éluant composé de mélange d'eau et méthanol a été utilisé. Le débit d'élution est de 1ml/mn. La température de la colonne est de 55°C, et du DDL est de 30°C.

II.2.1.2. Résultats

La composition de la solution du caprate de tréhalose dans le M2B2 est présentée dans le tableau II.2. Ne disposant pas de courbe étalon pour quantifier le mono et le dicaprate de tréhalose, nous nous sommes basés sur la surface des aires des pics. Ainsi, la solution présente 48 % de monocaprate de tréhalose et 52 % de dicaprate de tréhalose. Après extraction liquide - liquide, l'analyse par CLHP de la solution de la phase lourde montre une composition de 80 % de monocaprate de tréhalose et de 20 % de dicaprate de tréhalose.

Tableau II.2. Compositions des solutions TrC10 avant et après extraction liquide - liquide

	Mélange enrichi en monocaprate de tréhalose (%)	Mélange enrichi en dicaprate de tréhalose (%)
Solution de TrC10	48	52
Solution de la phase lourde	80	20

II.2.2. Caractérisation interfaciale du mélange enrichi en monocaprate de tréhalose

La variation de la tension de surface en fonction de la concentration du monocaprate de tréhalose est illustrée sur la **figure II.1**. On remarque que la tension de surface diminue au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente, jusqu'à atteindre un plateau aux alentours de 28 mN/m pour une concentration autour de 1 mM (CMC).

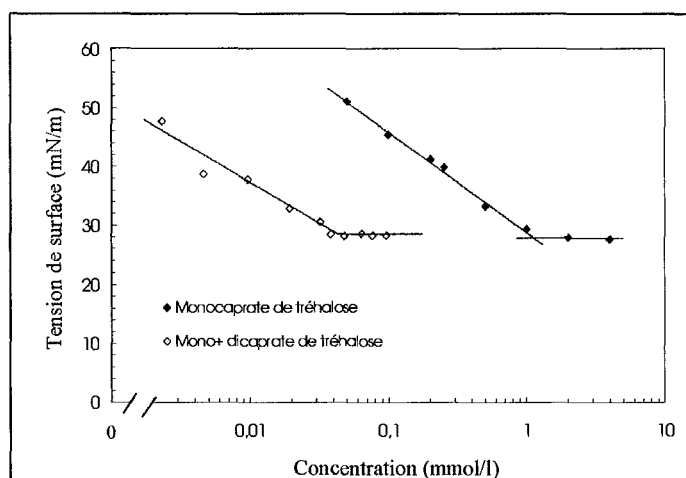


Figure II.1. Variation de la tension de surface en fonction de la concentration du monocaprate de tréhalose et du caprate de tréhalose à 20°C.

Le mélange enrichi en monocaprate de tréhalose présente un caractère plus hydrophile (20 % de diester) et par la suite sa CMC est supérieure à celle du mélange. Un tel comportement a été également observé lors de l'étude sur les propriétés interfaciales de mono diesters et triesters de sucres [Ferrer, 02]. Par contre, le mélange enrichi en monocaprate de tréhalose présente une même effectivité que celle du mélange (TrC10). La présence du diester ne suffit donc pas à elle seule à expliquer un tel comportement. La nature de la tête polaire (tréhalose) est donc à prendre en compte dans l'effectivité du tensioactif.

II.2.3. Conclusions

Dans cette partie du travail, une extraction liquide-liquide a été effectuée afin de fractionner le mélange équimolaire de TrC10. Après une seule étape d'extraction, une fraction riche en monocaprate de tréhalose à 80 % a été obtenue.

La caractérisation interfaciale du mélange enrichi en monocaprate de tréhalose a montré que celui-ci présente une CMC plus élevée (10^{-3} mol/l) que celle du mélange équimolaire en mono et diester de tréhalose. Par contre, aucune différence n'est observée en terme de tension de surface au plateau pour ces deux molécules.

CHAPITRE III.

INTERACTIONS CAPRATE DE TRÉHALOSE- ALGINATE HYDROPHOBIQUEMENT MODIFIÉ EN RÉGIME DILUÉ

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les interactions entre l'alginate hydrophobiquement modifié et le caprate de tréhalose à faibles concentrations en polymère (régime dilué). A cet effet, une synthèse d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18 a été d'abord effectuée. En solution aqueuse et à faibles concentrations, les groupements hydrophobes de ces macromolécules vont former des liaisons majoritairement de type intramoléculaires.

Ces associations sont ensuite caractérisées au moyen d'une étude viscosimétrique de solutions aqueuses d'alginate hydrophobiquement modifié seule et en présence de différentes concentrations en caprate de tréhalose (TrC10). Une étude interfaciale de ces solutions a été enfin réalisée afin de définir leurs propriétés tensioactives en présence ou non du tensioactif

III.1. Matériels et méthodes

III.1.1. Synthèses de l'alginate hydrophobiquement modifié

Pour ce travail, 40 g d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18 avec un taux de fixation respectif aux alentours de 10 % et de 1 % (moles de chaînes alkyles/ 100 moles d'unité monosaccharidique) ont été synthétisés. Le protocole de synthèse, mis au point suivant une procédure précédemment développée au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) [Rastello, 02., Pelletier, 99] permet la modification de 10 g d'alginate parent. Pour cela, cinq synthèses ont été effectuées pour chaque polymère hydrophobiquement modifié en C12 et en C18.

□ Le polymère parent.

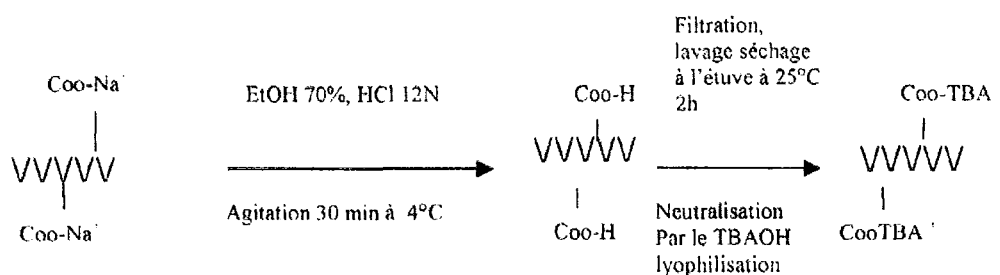
L'alginate de sodium a été fourni par la société SIGMA (Alginic Acid, Sodium Salt, Medium Viscosity). Il est extrait des algues *Macrocystis Pyrifera*. Sa masse molaire moyenne \bar{M}_w et son indice de polymolécularité ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique couplée à un photodiffusiomètre laser multiangle (SEC-MALLS) : ils sont respectivement de 250.000 g/mol et de 2.2 ($\bar{M}_n = 109.000$ g/mol). Le rapport G/M de l'alginate de sodium est de 1.5 [Pelletier, 01].

□ Le protocole de synthèse.

La synthèse de l'alginate hydrophobiquement modifié se fait en trois étapes :

1^{ère} étape : Synthèse de l'alginate tétrabutylammonium.

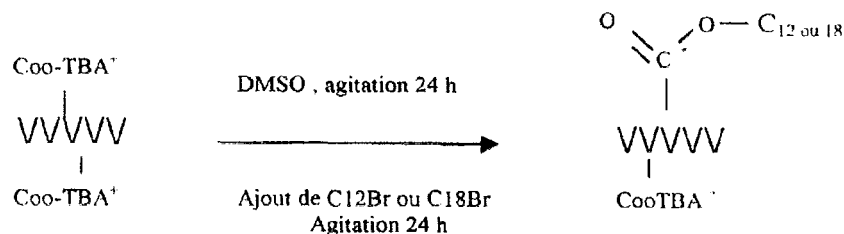
10 g d'alginate de sodium sont mis en suspension dans une solution de 190 ml d'éthanol à 70 % et 10 ml d'acide chlorhydrique commercial à 37 % (12N) pendant une demi-heure à 4°C. La suspension est ensuite filtrée (filtre borosilicate n°4) et lavée avec l'éthanol à 70% jusqu'à l'élimination totale du résidu de chlorure. Un test au nitrate d'argent (AgNO₃, 0.1 N) vérifie cette opération. Le produit est lavé avec l'acétone, puis mis dans une étuve sous vide à 25°C pendant deux heures afin d'enlever l'acétone résiduel. L'alginate est ensuite mis en suspension dans 500 ml d'eau, puis neutralisé avec une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium 0.15 M jusqu'à l'obtention d'un pH 7. Le produit est enfin lyophilisé.



2^{ème} étape : Estérification de l'alginate tétrabutylammonium.

20 g d'alginate tétrabutylammonium lyophilisés sont dissous dans un litre de DMSO pendant 24 heures sous une agitation de 370 tr/min dans un réacteur de 2 l sous courant

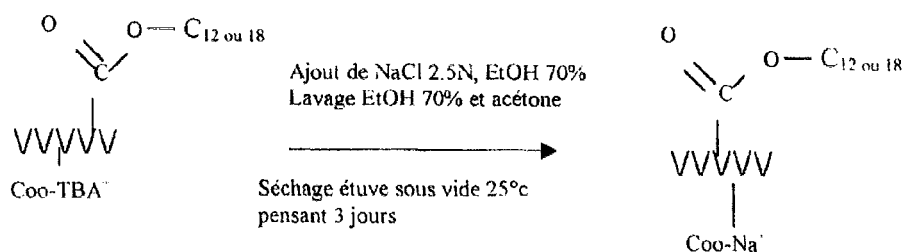
d'azote pour contrôler le taux d'humidité. Le dérivé bromé est ajouté puis mélangé pendant 24 heures à la même vitesse d'agitation.



(D'après Rastello, 02)

3^{ème} étape : Elimination de l'alginate tétrabutylammonium résiduel

128 ml d'une solution de NaCl 2.5 N sont ajoutés au mélange. Celui-ci est soumis à l'action d'un Ultra-Turrax (5000 tr/min, 5min) puis laissé sous agitation pendant une heure pour réaliser l'échange entre les ions TBA^+ avec les ions Na^+ . Le mélange est versé dans 900 ml d'éthanol à 70 % puis l'ensemble est soumis à l'action d'un Ultra-Turrax (5000 tr/min, 15 min) afin de précipiter l'alginate hydrophobiquement modifié. La solution est filtrée (filtre borosilicate n°4), puis lavée avec l'éthanol à 70% jusqu'à l'élimination des résidus de chlorure (test au nitrate d'argent). Le produit est enfin lavé avec l'acétone et placé dans une étuve sous vide à 25°C pendant trois jours afin d'éliminer l'acétone résiduel.



(D'après Rastello, 02)

□ Analyse de la pureté du polymère

Pour confirmer la présence des chaînes alkyles sur le polymère, ainsi que l'absence des solvants résiduels (acétone, DMSO), on utilise la résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H , 200 MHz).

Préparation des solutions

15 mg du polymère sont dissous dans 1.5 ml de D₂O et la solution est agitée pendant 24 h. Une application d'ultrason pendant 15 min est effectuée afin d'éliminer les bulles d'air. Le spectre RMN ¹H d'une solution d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 ou en C18 se caractérise par la présence de deux groupes de pics :

- Vers 4 ppm, représentant le squelette alginique
- Entre 0.8 et 1.8 ppm, caractéristiques des protons appartenant aux chaînes alkyles.

La pureté du polymère modifié est vérifiée par l'absence des pics caractéristiques des protons de l'acétone, du DMSO et du sel de TBA situés respectivement vers 2.2, 2.7 et 3.2 ppm.

 Mesure du taux de fixation

Il s'agit de mesurer le taux de fixation des chaînes alkyles sur le squelette du polysaccharide. Ce taux est estimé par le nombre de moles de chaînes alkyles pour 100 moles d'unité monosaccharidique.

Préparation des solutions étalons.

Une solution de tétradécanol à raison de 5 mg/ml est préparée dans le toluène. Une fiole de 50 ml et cinq fioles de 10 ml contenant respectivement 20, 40, 60, 80, 100 mg de dodécanol (ou octadécanol) sont complétées jusqu'au trait de jauge avec la solution de tétradécanol. Les solutions sont agitées pendant 24 heures.

Préparation des solutions à analyser

100 mg de polymère modifié sont dissous dans 1 ml de NaOH à 0.4 N et 4 ml d'eau afin d'hydrolyser les liaisons esters. La réaction se fait à température ambiante pendant quatre heures. 3 ml de la solution étalon contenant 1mg/ml de dodécanol (ou d'octadécanol) sont d'abord ajoutés. Le mélange est vigoureusement agité à l'aide d'un agitateur de type vortex pendant deux minutes. Ensuite, il est centrifugé pendant 20 min à 5000 tr/min afin de séparer les deux phases. Les deux phases sont laissées à l'équilibre pendant la nuit, puis la phase organique est enfin prélevée afin d'effectuer une analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Conduite de l'analyse chromatographique

Pour doser le dodécanol, on prélève 0.2 µl de la solution de la phase organique alors que pour le dosage d'octadécanol 0.3 µl sont prélevés. L'appareil utilisé est un chromatographe

à phase gazeuse (Shimadzu GC 17 AAF) avec une colonne SE 30 de 2 m de longueur et un détecteur à ionisation de flammes. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont fixées à 280°C. La température de la colonne est réglée à 233°C pour doser le dodécanol et à 260°C pour doser le octadécanol. Le débit de l'azote est de 25 ml/min.

III.1.2. Détermination des propriétés rhéologiques

III.1.2.1. Techniques de mesure de la viscosité

Selon la concentration du polymère, trois types d'instruments différents ont été utilisés pour déterminer les propriétés rhéologiques.

□ **Concentrations en polymères inférieures à 1 g/l** : un viscosimètre capillaire (Viscologic TI.1. Sematech) équipé d'un tube capillaire de type Ostwald de diamètre 0.46 mm est utilisé pour de faibles concentrations. Cet appareil permet de mesurer le temps d'écoulement de la solution et, par la suite, de déterminer sa viscosité (**Annexe 1**).

Préparation des solutions

Les concentrations étudiées en polymères sont comprises entre 0.2 et 1 g/l. Dans cette étude, un ajout de NaCl est nécessaire afin d'éliminer l'effet des charges du polyélectrolyte. Avant la préparation des solutions, le polymère est mis dans une étuve sous vide à 60 °C pendant 24 h pour sécher le produit. Le taux d'humidité est en moyenne de 10 %. A la sortie de l'étuve, une solution mère de 2 g/l à 0.1 N en NaCl est préparée et agitée pendant 24 h à température ambiante. Les solutions filles sont préparées à partir de cette solution mère et maintenues 24 h sous agitation à température ambiante.

Pour le mélange alginate hydrophobiquement modifié - caprate de tréhalose, les concentrations du tensioactif varient de 5 à 60 mg/l, et pour chaque concentration en TrC10, la concentration du polymère varie de 0.2 à 1 g/l. A partir d'une solution de polymère de 2 g/l, on procède à des dilutions successives utilisant des solutions aqueuses de TrC10. Le mélange alginate hydrophobiquement modifié - caprate de tréhalose est fortement agité pendant une heure, puis mis au repos pendant 12 h à température ambiante.

Conduite des mesures

Un volume de 3 ml de solution est introduit dans le viscosimètre avec soin, afin d'éviter la formation de bulles d'air dans le capillaire. Les mesures sont réalisées au bout de 120 secondes. Ce temps est nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique obtenu par un dispositif de pompage de l'eau qui se trouve tout autour du capillaire maintenant la température de l'échantillon à $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Le système d'acquisition mesure le temps mis par le liquide pour s'écouler entre deux points fixes. Le temps d'écoulement de chaque concentration est mesuré cinq fois successivement et les résultats correspondent donc à une moyenne sur les cinq mesures. L'erreur sur les mesures est estimée à 0.2 s pour un intervalle de confiance de 90 %.

Pour un mélange alginate hydrophobiquement modifié - caprate de tréhalose, deux solutions de AAC12 à 25 mg/l de TrC10 ont été préparées séparément afin de mesurer la répétitivité de la préparation. Les mesures respectives de la viscosité donnent une erreur de 0.5 %.

□ **Concentrations en polymères comprises entre 1 et 5 g/l** : un rhéomètre à vitesses de cisaillement contrôlées RFSII (Rheometric Scientific, USA) avec une géométrie double couette a été utilisé. La température de mesure est de $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1$.

□ **Concentrations en polymères supérieures à 5g/l** : un rhéomètre à contraintes imposées SR 200 (Rheometric Scientific, USA), muni d'une géométrie plan/plan de 40 mm, a été employé pour des concentrations supérieures à 5 g/l. L'entrefer est compris entre 0.5 et 2 mm. Un système anti-évaporation est utilisé afin d'éviter le dessèchement des échantillons. La température de mesure est réglée par un système à effet peletier et elle est fixée à $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1$.

Préparation des solutions

A la sortie de l'étuve, les solutions sont préparées dans de l'eau doublement distillée (MilliQ, système de filtration Millipore) à une concentration supérieure à la concentration voulue. Le mélange se fait dans un rhéoréacteur à une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} pendant 24 h. Une agitation à forte vitesse de cisaillement (100 s^{-1}) est ensuite effectuée pendant 1 h, puis une quantité d'eau est ajoutée afin de ramener la concentration finale de la solution à la valeur désirée. Tout le système est agité à 100 s^{-1} pendant une heure, puis laissé au repos pendant 16 h. Une centrifugation à

3000 tr/min est effectuée afin d'éliminer les bulles d'air. La mesure rhéologique se fait après un repos de 16 h à 4 °C de la solution.

Conduite des mesures

Un précisaillement est effectué pour effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon, due soit à sa préparation, soit à sa mise en place dans le rhéomètre. Ce test est effectué en appliquant une contrainte de 1 Pa (dans le domaine linéaire) pendant 1000 s. Sur l'ensemble des tests rhéologiques, l'erreur de mesure est de l'ordre de 3 %.

III.1.2.2. Evaluation de la viscosité intrinsèque et du coefficient de Huggins

Pour les différentes concentrations en polymères, une fois que la viscosité est déterminée et à partir de la viscosité du solvant, on peut calculer :

- La viscosité relative (η_{rel}) telle que : $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s}$ (III.1)

- La viscosité spécifique (η_{sp}) telle que : $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ (III.2)

Où η est la viscosité de plateau du polymère et η_s la viscosité du solvant.

Pour des concentrations inférieures à 1 g/l, la variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère permet de déterminer la viscosité intrinsèque et le coefficient de Huggins (Equation III.3a).

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_s} - 1 = [\eta]C + K_H [\eta]^2 C^2 \quad (III.3a)$$

Où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque et K_H est le coefficient de Huggins

Généralement, la représentation linéaire de cette équation est la plus utilisée (équation de Huggins, Equation III. 3b).

$$\eta_{red} = \frac{1}{C} \left(\frac{\eta}{\eta_s} - 1 \right) = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (III.3b)$$

Où η_{red} est la viscosité réduite, η est la viscosité de la solution à la concentration C en polymère et η_s est la viscosité du solvant.

La variation de la viscosité réduite (η_{red}) en fonction de la concentration est une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à la viscosité intrinsèque ($[\eta]$) et la pente permet de déterminer le coefficient de Huggins (K_H).

Lors de nos expériences, la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère n'a pas toujours donné une très bonne linéarité entre les différents points. Un tel résultat est expliqué par la délicatesse et la difficulté des mesures, en raison des faibles concentrations mises en jeu et de la complexité du système étudié (polyélectrolyte en présence de tensioactif). La formation d'amas supra-moléculaires peut aussi induire cette dispersion des points, même en régime dilué.

Par conséquent, afin d'avoir accès à $[\eta]$ et K_H nous proposons de les déterminer à partir de la variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère (Equation III.3a). A cet effet, à partir des mesures expérimentales, le logiciel Sigma Plot 8.0 a été utilisé pour effectuer la régression linéaire suivant l'équation III.4 et déterminer les paramètres $[\eta]$ et $[\eta]^2 K_H$.

$$\eta_{sp} = a C + b C^2 \quad (III.4)$$

A partir des mesures expérimentales, l'application du modèle permet d'avoir accès aux paramètres a et b , ainsi que leur incertitude standard (écart type) respectives notée U_a et U_b . L'incertitude sur la viscosité intrinsèque et le coefficient de Huggins est ensuite déterminée :

Incertitude sur $[\eta]$

$a = [\eta]$ et par la suite l'incertitude sur $[\eta]$ est égale à U_a .

Incertitude sur K_H

$K_H = \frac{b}{[\eta]^2}$ et par la suite l'incertitude sur K_H est égale à

$$U_{K_H} = K_H \sqrt{\left(\frac{\Delta(K_H [\eta]^2)}{K_H [\eta]^2}\right)^2 + 2 \left(\frac{\Delta([\eta])}{[\eta]}\right)^2}$$

III.1.2.3. Evaluation de la concentration critique d'enchevêtrement C^*

La variation du $\log(\eta_{sp}) = f(\log C_p)$ permet de délimiter les zones de régime dilué et semi-dilué à partir d'une concentration critique d'enchevêtrement C^* . Cette concentration est déterminée par la méthode des tangentes. En effet, pour un polymère donné sur sa courbe $\log\eta_{sp} = f(\log C_p)$, les deux droites représentant les régimes dilué et semi-dilué sont tracées, et C^* correspond donc, à l'intersection de ces deux droites.

III.1.3. Mesures des propriétés interfaciales.

Cette méthode consiste à mesurer la tension interfaciale entre l'air et la solution aqueuse du polymère *via* un tensiomètre Krüss K9 constitué d'un anneau en platine plongé dans l'échantillon (Annexe 2). La méthode de mesure de la tension de surface se base sur la technique sans arrachage. Il est à noter qu'un soin particulier est accordé à l'anneau compte tenu de sa fragilité et de ce fait son nettoyage s'effectue par un flambage avant chaque concentration.

Préparation des solutions

- Pour déterminer les propriétés interfaciales de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 ou en C18, les solutions filles sont d'abord préparées à partir d'une dilution de la solution mère à 7 g/l. Les concentrations préparées varient de 1 à 7g/l. Elles sont ensuite laissées sous agitation pendant 24 h pour une homogénéisation parfaite.
- Les propriétés interfaciales du mélange alginate hydrophobiquement modifié en C12 ou en C18 à différentes concentrations en caprate de tréhalose sont déterminées. A cet effet, la teneur en polymère est fixée à 1 g/l et la concentration en caprate de tréhalose varie de 5 à 75 mg/l. Le mélange est effectué à partir d'une solution mère en polymère de 1.2 g/l. Pour ramener cette concentration à 1g/l, une dilution s'effectue à l'aide d'une solution aqueuse de caprate de tréhalose. Le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante.

Les solutions sont versées respectivement dans des cristallisoirs en verre préalablement rincés avec la solution et sont ensuite laissées au repos pendant 12 h à température ambiante, temps jugé optimum pour que ces dernières atteignent l'équilibre interfacial.

Conduite des mesures

Pour chaque concentration, cinq mesures ont été effectuées avec un intervalle de cinq minutes entre chaque mesure. L'erreur sur les différentes mesures est estimée aux alentours de 1 mN/m pour un intervalle de confiance de 90 %.

Une solution du mélange à 5 mg/l en TrC10 a été préparée trois fois afin de mesurer la répétitivité de la préparation. L'erreur de mesure entre les différentes solutions est estimée à 1 mN/m. Faute de produit, il nous a été impossible de reproduire trois fois la mesure d'un même échantillon, on suppose alors que l'erreur précédemment calculée est la même pour toutes les autres concentrations en tensioactifs.

Les mesures sont effectuées à $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, la température étant réglée par un bain thermostaté. La moyenne de ces résultats est retenue et les corrections liées à la géométrie de l'anneau sont effectuées (**Annexe 2**). A partir de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration, on détermine la concentration en polymère ou en tensioactif à partir de laquelle la tension de surface ne varie plus. Cette concentration est déterminée par la méthode des tangentes.

III.2. Synthèse et comportement rhéologique des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié

III.2.1. Synthèse et taux de fixation de l'alginate hydrophobiquement modifié

Les résultats des différentes synthèses effectuées en C12 et en C18 avec leur taux de fixation respectifs sont rassemblés dans le **tableau III.1**. Si on compare la différence entre les taux de fixation de chaque synthèse et en tenant compte des incertitudes sur les analyses, on remarque que les écarts sont peu significatifs.

Tableau III. 1. Taux de fixation pour les différentes synthèses d'alginate hydrophobiquement modifié

		Alginate amphiphile C12	Alginate amphiphile C18
Taux de fixation (moles de chaînes alkyles/ 100 moles d'unité monosaccharidiques)	Synthèse n° 1	8 ± 0.82	0.51 ± 0.02
	Synthèse n°2	7.17 ± 0.35	0.42 ± 0.07
	Synthèse n°3	7.60 ± 0.15	0.52 ± 0.03
	Synthèse n°4	7.77 ± 0.25	0.45 ± 0.04
	Synthèse n°5	6.82 ± 0.87	0.5 ± 0.05

Pour l'alginate hydrophobiquement modifié en C12, le taux de fixation des différentes synthèses est de l'ordre de 8% (moles de chaînes alkyles/ 100 moles d'unité monosaccharidiques) et pour l'alginate hydrophobiquement modifié en C18, il est de l'ordre de 0.5 %. La réactivité des chaînes alkyles bromées vis-à-vis des fonctions carboxylates de l'alginate dépend de leur longueur. En effet, pour les chaînes dodécyle, 80 % des chaînes bromées en moyenne réagissent sur les fonctions carboxylates alors que 50 % des chaînes octadécyle en moyenne réagissent sur les mêmes fonctions. Un tel résultat a été également observé dans les travaux de Rastello M [Rastello, 02].

- Viscosité de plateau.

Une caractérisation rhéologique rapide a été effectuée afin de comparer les différents polymères. A cet effet, la mesure de la viscosité de plateau (η_0) à 10 g/l en solution aqueuse pour l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et à 13 g/l pour l'alginate hydrophobiquement modifié en C18 a été retenue comme un indicateur de la reproductibilité des propriétés rhéologiques (**Tableau III.2**).

Pour l'alginate hydrophobiquement modifié en C12, la viscosité de plateau est comprise entre 0.1 et 0.5 Pa.s. En revanche, pour l'alginate hydrophobiquement modifié en C18, on remarque que la viscosité de plateau varie entre 0.4 et 80 Pa.s. En effet, malgré des taux de fixations très voisins (**Tableau III.1**), la synthèse est difficilement reproductible en terme de propriétés rhéologiques des polymères modifiés. Ceci peut être dû à la répartition non homogène des chaînes alkyles sur le squelette polysaccharidique [Rastello, 02].

Tableau III 2. Viscosité de plateau des différentes solutions d'alginate hydrophobiquement modifié.

	Alginates hydrophobiquement modifiés		
	modifié en C12 à 10 g/l	modifié en C18 à 13 g/l	
Viscosité de plateau (Pa.s)	Synthèse n° 1	0.5	47
	Synthèse n°2	0.1	5
	Synthèse n°3	0.2	26
	Synthèse n°4	0.4	82
	Synthèse n°5	0.1	4.6

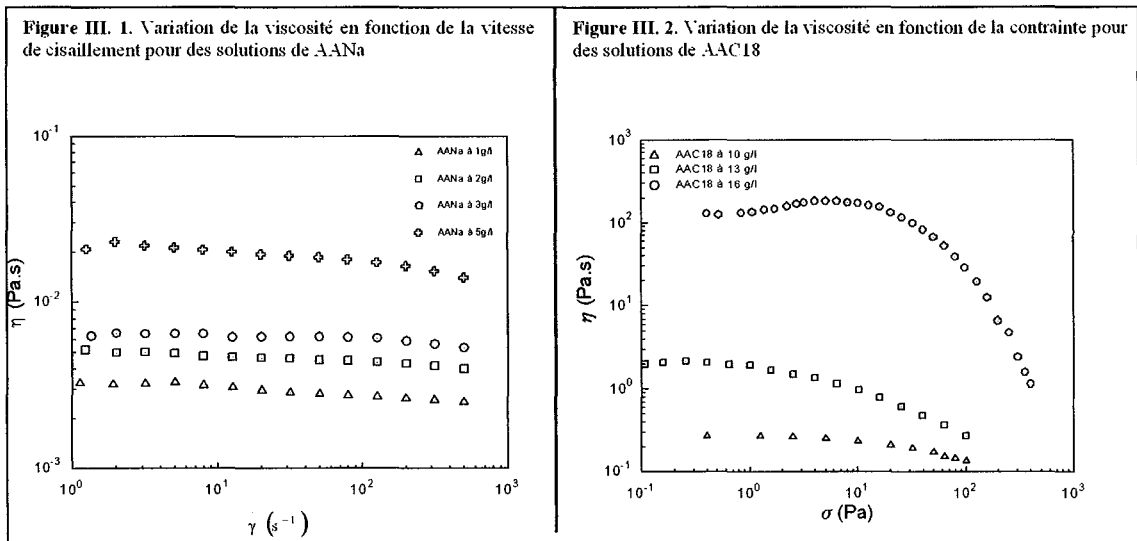
- Echantillon choisi.

Pour l'alginate hydrophobiquement modifié en C12, un mélange des polymères issu de 5 synthèses a été effectué. L'échantillon résultant présente un taux de fixation moyen de l'ordre de 7.7 ± 1.7 %.

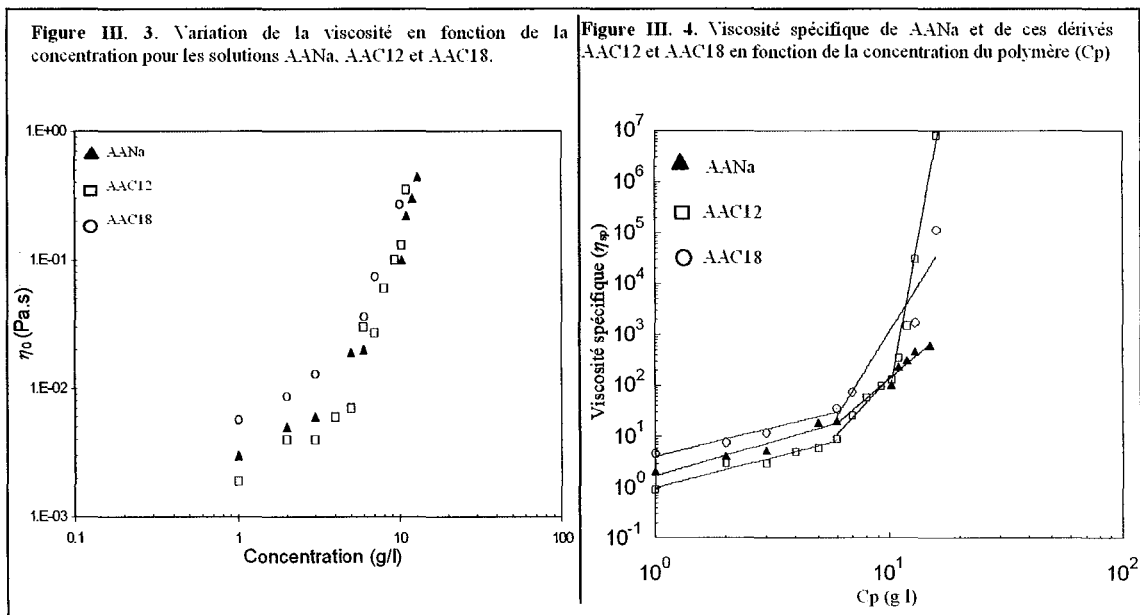
Pour les synthèses hydrophobiquement modifiés en C18, nous avons seulement mélangé les polymères des synthèses 1 et 3 qui présentent des propriétés rhéologiques assez voisines. L'échantillon résultant a un taux de fixation moyen de 0.40 ± 0.14 %.

III.2.2. Influence de la concentration sur la viscosité des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié.

La variation de la viscosité a été déterminée pour les solutions de polymères présentant des concentrations comprises entre 1 et 5 g/l en utilisant un rhéomètre à vitesses de cisaillement contrôlées (**Figure III. 1**). Dans un second temps, pour des concentrations supérieures à 5 g/l, la viscosité pour les différents polymères a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre à contraintes imposées, muni d'une géométrie plan-plan (**Figure III. 2**).



La viscosité de plateau (η_0) est ensuite reportée en fonction de la concentration (Figure III. 3). La viscosité spécifique (η_{sp}) est calculée, puis traduite en fonction de la concentration en polymère (C_p) pour des solutions de AAC12, AAC18 et l'alginate natif (AANa) (Figure III.4). A faibles concentrations, la viscosité spécifique varie peu en fonction de la concentration en polymère caractérisant ainsi le régime dilué, puis elle augmente considérablement à partir d'une concentration critique d'enchevêtrement C^* . La concentration critique d'enchevêtrement permet ainsi de distinguer le régime dilué et le semi dilué (voir Chapitre I, page 28).



Le **tableau III. 3** résume les différents C^* obtenues pour le polysaccharide natif et l'hydrophobiquement modifié. On remarque que les polymères hydrophobiquement modifiés présentent des valeurs de C^* inférieures à celle du polymère parent. Néanmoins, aucune différence significative sur les valeurs de C^* entre les solutions de AAC12 et C18 n'est observée.

Tableau III. 3 : Valeurs de C^* pour les solutions d'alginate hydrophobiquement modifié à 20°C.

Echantillon		C^* (g/l)
AANa	(a)	6.5 ± 0.9
AAC12-7.7%	(b)	5.5 ± 0.2
AAC18-0.4%	(c)	5.7 ± 0.8

Domaine de concentration étudié :
 (a) de 1 à 15 g/l
 (b) de 1 à 14 g/l
 (c) de 1 à 16 g/l

L'augmentation de la viscosité spécifique au-delà de C^* pour les polymères hydrophobiquement modifiés est due d'une part, à la mise en place des interactions intermoléculaires hydrophobes entre les groupements de chaînes alkyles de l'alginate et, d'autre part, à l'enchevêtrement des macromolécules. Pour les polymères non associatifs, c'est uniquement l'enchevêtrement des macromolécules qui entraîne ce phénomène. Ce comportement est généralement rencontré avec les différents types de polymères associatifs en solution aqueuse, à savoir les polymères de type HEUR [Tam, 98], les polymères de type HASE [Tirtaatmadja^a et ^b, 97., Tam, 99] et les polysaccharides hydrophobiquement modifiés [Aubry, 94., Sinquin, 96., Bataille, 97., Pelletier, 99., Aubry, 02., Iagher, 02].

La mise en place des interactions intermoléculaires hydrophobes entraîne également la diminution de C^* , car les polymères non associatifs qui en sont dépourvus ne peuvent atteindre ce même degré d'interactions qu'à des concentrations plus élevées.

Par ailleurs, les solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en C18 montrent une plus faible augmentation de la viscosité spécifique comparée à celle obtenue pour les solutions de AAC12. Malgré la longueur de la chaîne alkyle fixée, les interactions intermoléculaires hydrophobes sont moins prononcées. Ceci pourrait être dû à la faible quantité de chaînes alkyles greffées sur le squelette du polysaccharide. En effet, Sinquin a montré que plus le taux

de substitution est important. plus les interactions hydrophobes intermoléculaires apparaissent et deviennent prépondérantes pour de faibles concentrations en polymère. ce qui entraîne une augmentation rapide de la viscosité en fonction de la concentration du polymère [Sinquin, 96].

A l'examen de la figure III.5, on remarque que la viscosité spécifique de AAC12 présente une nette augmentation à partir d'une deuxième concentration critique C^{**} , qui se situe autour de 11 g/l. Par exemple, à 13 g/l, la viscosité spécifique de AAC12 croît de 66 fois par rapport à celle du polymère parent. Cette concentration correspond à la transition de régime semi dilué à un régime concentré. Ce dernier régime est caractérisé par la formation d'un grand nombre de liaisons intermoléculaires hydrophobes induisant une nette augmentation de la viscosité spécifique [Lapasin, 95., Sinquin, 95]

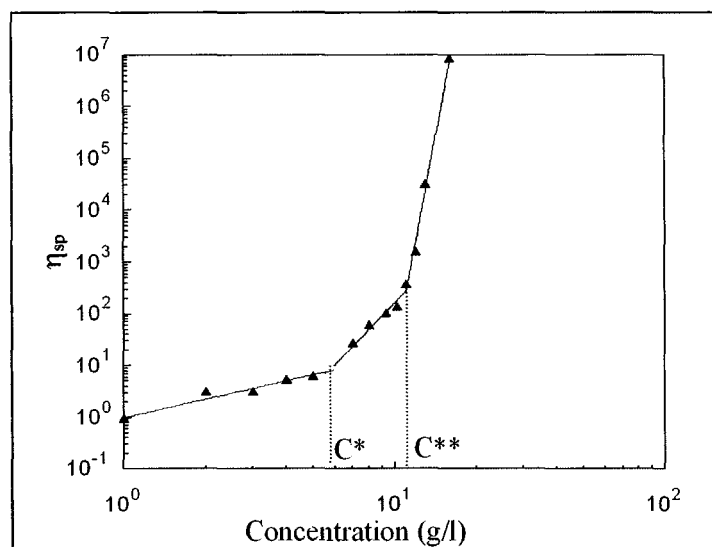


Figure III.5. Variation de la viscosité spécifique de AAC12 en fonction de sa concentration à 20°C.

III.2.3. Viscosité intrinsèque et coefficient de Huggins des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié

La variation de la viscosité spécifique en régime dilué en fonction de la concentration du polymère est illustrée sur la figure III. 6 et les valeurs de la viscosité intrinsèque et du coefficient de Huggins sont indiquées dans le tableau III. 4.

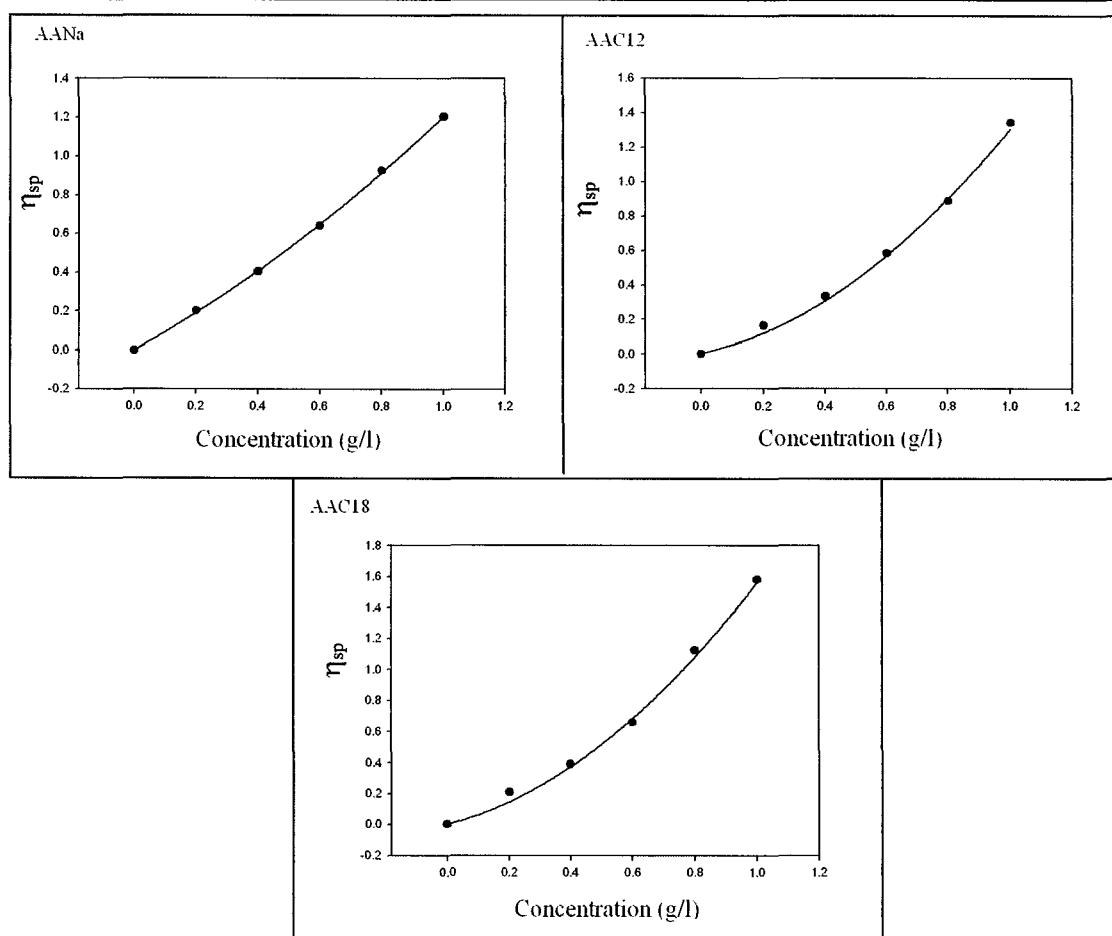


Figure III. 6. Variation de la viscosité spécifique des solutions de AAC12, AAC18 et AANa en fonction de la concentration dans 0.1M NaCl, à 20°C.

Tableau III. 4. Les valeurs de la $[\eta]$ et K_H pour de AANa, AAC12 et AAC18 à 20°C, 0.1N NaCl.

	AANa	AAC12	AAC18
Viscosité intrinsèque $[\eta]$ (ml/g)	889 ± 45	437 ± 170	502 ± 220
Coefficient de Huggins K_H	0.4 ± 0.06	4.5 ± 2.61	4.2 ± 2.7

En régime dilué, le polymère parent en solution aqueuse de NaCl à 0.1N présente un comportement rhéologique d'un polyélectrolyte se trouvant dans un bon solvant avec une valeur du coefficient de Huggins est comprise entre 0.3 et 0.8 [Lapasin, 95].

La modification du polymère entraîne une diminution de la viscosité intrinsèque et une augmentation de la valeur de K_H . Un tel comportement traduit bien l'effet de la présence des

groupements hydrophobes qui forment des associations intramoléculaires, de sorte que la macromolécule se contracte sur elle-même et présente par la suite une structure plus compacte et une viscosité intrinsèque plus petite. Dans ce cas de figure, les interactions de type polymère/ polymère sont alors favorisées, induisant par conséquent une valeur de K_H supérieure à un [Lapasin, 95].

Lors de ses travaux en régime dilué, Pelletier a comparé les paramètres rhéologiques découlant de l'équation de Flory-Huggins pour le hyaluronate substitué. Cet auteur a montré que, plus le polysaccharide est modifié avec une chaîne longue, plus il présente une viscosité intrinsèque petite [Pelletier, 99]. Or, dans notre étude, aucune différence significative n'a été observée entre la viscosité intrinsèque de AAC18 et celle de AAC12. Le faible taux de substitution du polymère AAC18, induit des interactions intramoléculaires entre les groupements hydrophobes moins prononcées et par la suite, le rétrécissement de la pelote macromoléculaire est du même ordre de grandeur que celui observé pour le polymère AAC12 (~ 45 %).

III. 3. Influence du caprate de tréhalose sur le comportement hydrodynamique de l'alginate hydrophobiquement modifié en régime dilué.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet du caprate de tréhalose sur la viscosité intrinsèque et sur le coefficient de Huggins de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18 en solutions aqueuses.

III.3.1. Viscosité intrinsèque et coefficient de Huggins de AAC12 - TrC10 en solution aqueuse.

La variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère AAC12 en présence de différentes concentrations de tensioactif est présentée à la **figure III. 7**.

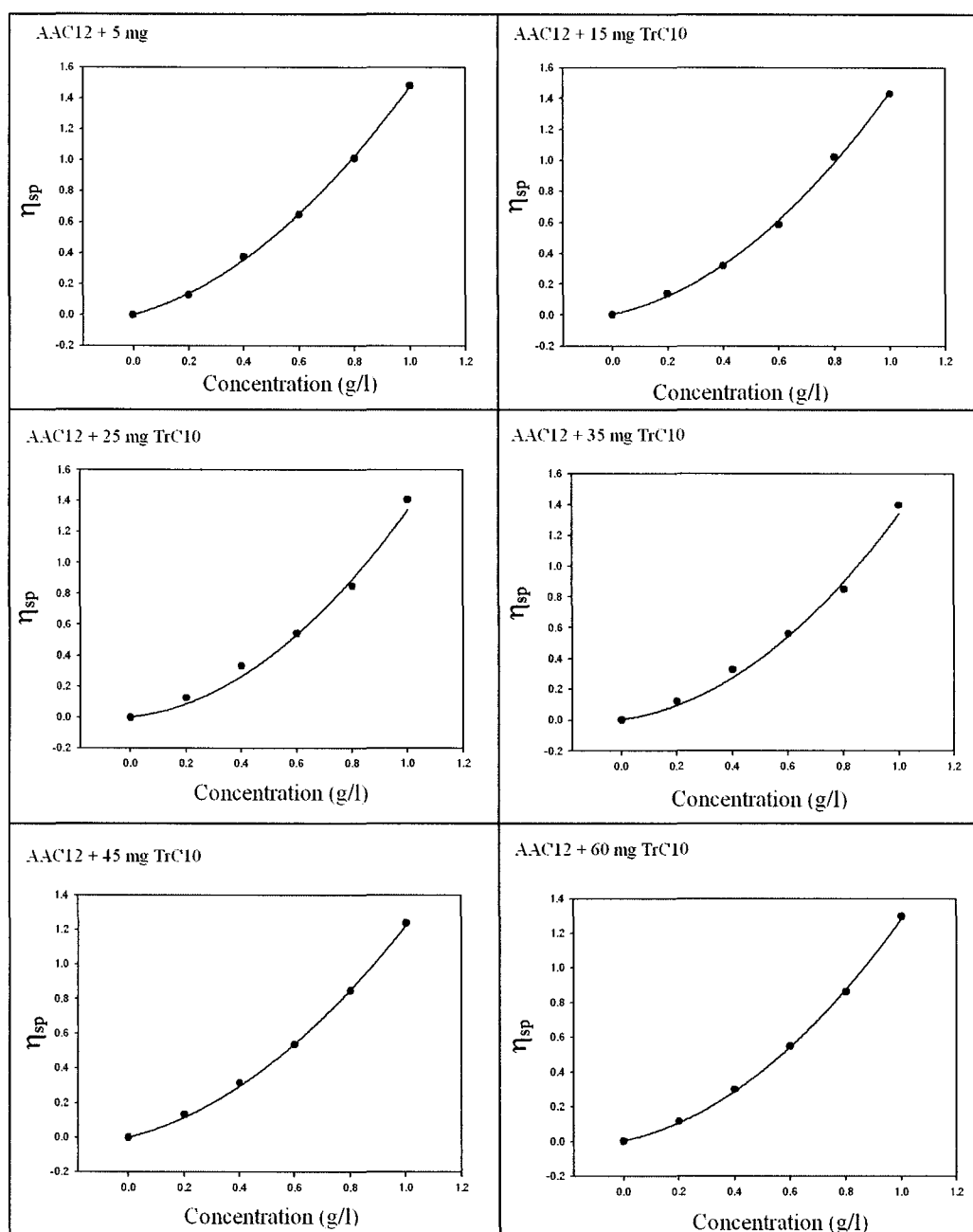
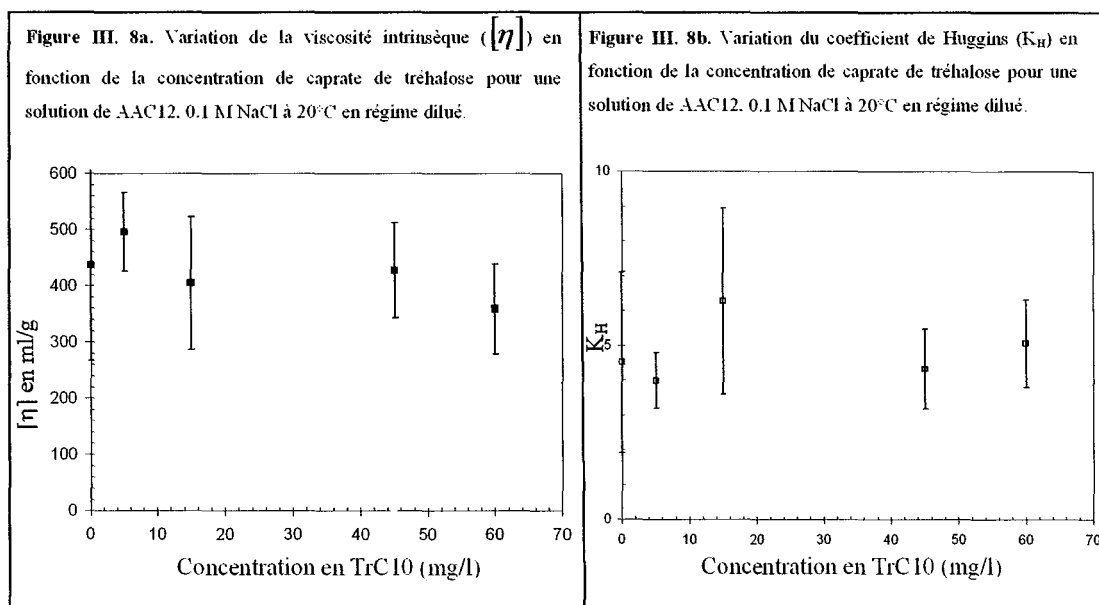


Figure III. 7. Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 en présence de différentes concentrations en caprate de tréhalose, 0.1 M NaCl à 20°C.

• Variation de la viscosité intrinsèque

La figure III.8a montre une très légère diminution de la viscosité intrinsèque suite à l'ajout du caprate de tréhalose, qui passe de 437 à 360 ml/g pour une concentration en TrC10 égale à 60 mg/l, soit une réduction de 17 % du volume hydrodynamique de la macromolécule. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que plus la concentration en molécules de TrC10 augmente, plus ces dernières se rassemblent autour des chaînons hydrophobes du polymère et forment des micelles mixtes. Les interactions hydrophobes entre le polymère et le tensioactif renforcent les associations intramoléculaires, réduisant ainsi le volume hydrodynamique de la macromolécule, ce qui se traduit par une diminution de sa viscosité intrinsèque [Aubry, 98.. Bromberg, 00].

Les travaux de Aubry *et al.* montrent une réduction de 70 % de la pelote d'un guar hydrophobiquement modifié en présence du tensioactif non ionique [Aubry, 98]. Une telle différence avec nos résultats est expliquée par le taux de fixation des groupements hydrophobes. En effet, un taux de substitution élevé entraîne un rétrécissement plus important de la pelote macromoléculaire : par la suite, l'ajout des molécules de tensioactif a un effet moins prononcé sur la viscosité intrinsèque comparé à celui observé pour une solution de polymère ayant un faible taux de substitution. [Kjoniksen, 97]. Dans les travaux de Aubry *et al.* la viscosité intrinsèque de l'hydroxypropyl guar hydrophobiquement modifié est très voisine de celle du polymère parent, contrairement à notre étude où l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 en absence de tensioactif montre un rétrécissement de la pelote de l'ordre de 40 % par rapport à l'alginate natif.



Pour des concentrations en TrC10 égales à 25 et à 35 mg/l. on remarque que le modèle proposé par l'équation III.3a. ne passe pas par l'ensemble des points expérimentaux (Figure III.7). Ceci induit une très grande erreur sur la détermination des paramètres, à savoir $[\eta]$ et $K_H [\eta]^2$ (~100 %). Par conséquent, il nous est difficile de tirer des conclusions en termes d'interactions à ces concentrations.

• *Variation du coefficient de Huggins*

Ce coefficient est une indication sur les interactions de type paires à savoir les interactions polymère/polymère ou polymère/solvant. Suite à l'ajout de caprate de tréhalose, K_H montre une légère augmentation (Figure III.8b). La variation non monotone de K_H traduit l'évolution associations intermoléculaires hydrophobes sur l'ensemble de la gamme de concentrations en tensioactif [Aubry, 98].

III.3.2. Viscosité intrinsèque et coefficient de Huggins de AAC18 - TrC10 en solution aqueuse.

La variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration du polymère AAC18 en présence de différentes concentrations en tensioactif est représentée à la Figure III. 9.

• *Variation de la viscosité intrinsèque*

En tenant compte de la barre d'erreur, la viscosité intrinsèque du polymère AAC18 déterminée à partir de l'équation (III.3a) montre une tendance à la diminution en présence du caprate de tréhalose, qui passe de 486 ml/g sans tensioactif à 256 ml/g avec 60 mg/l de TrC10 (Figure III.10a). Le rétrécissement de la pelote macromoléculaire de AAC18 en présence de caprate de tréhalose est plus prononcé (47 %) que celui observé pour AAC12 (17%). En effet, les molécules du tensioactif vont interagir avec les groupements hydrophobes du polymère, renforçant les associations intramoléculaires et réduisant ainsi le volume hydrodynamique de la macromolécule, ce qui se traduit par une diminution de sa viscosité intrinsèque [Aubry, 98., Bromberg, 00].

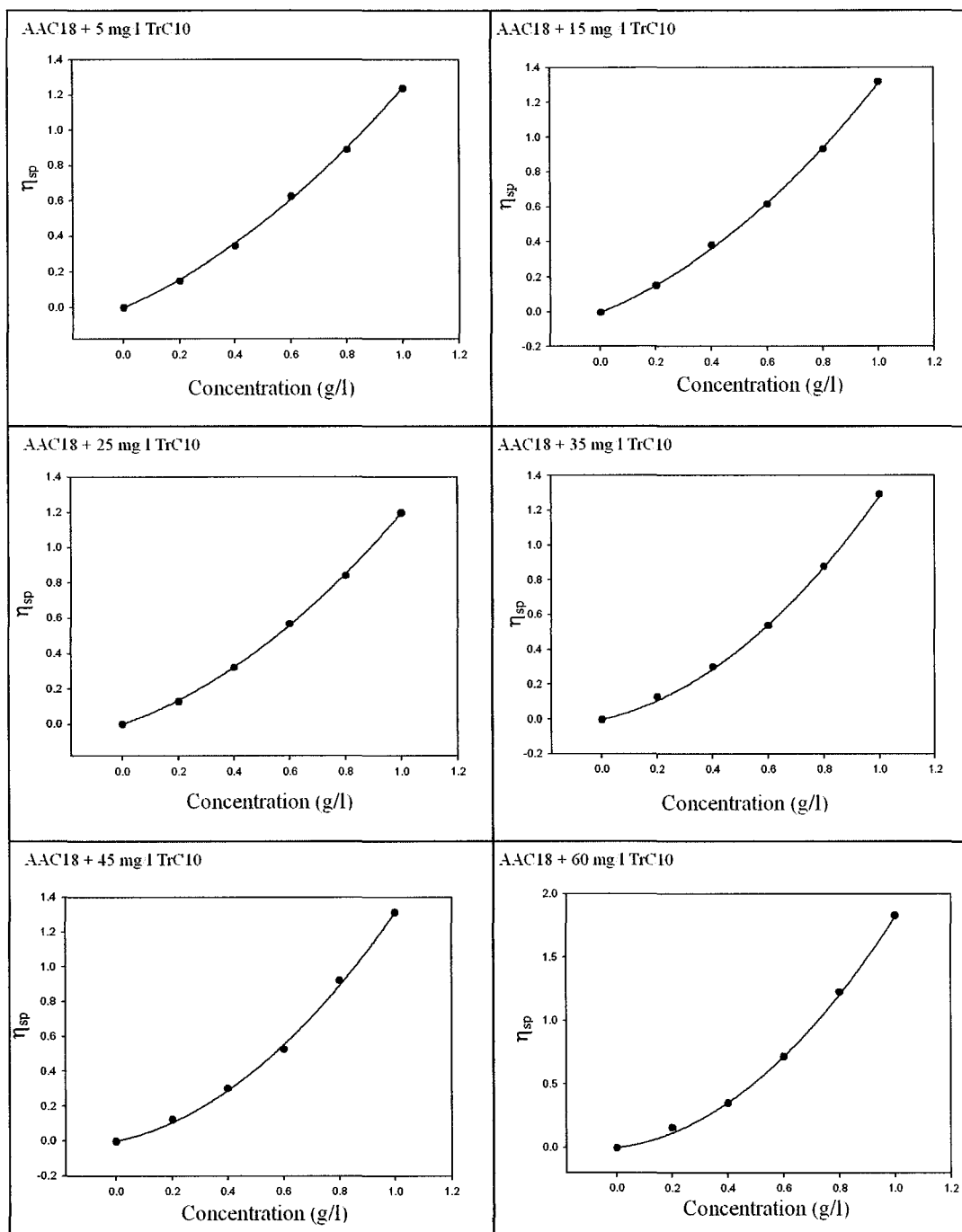
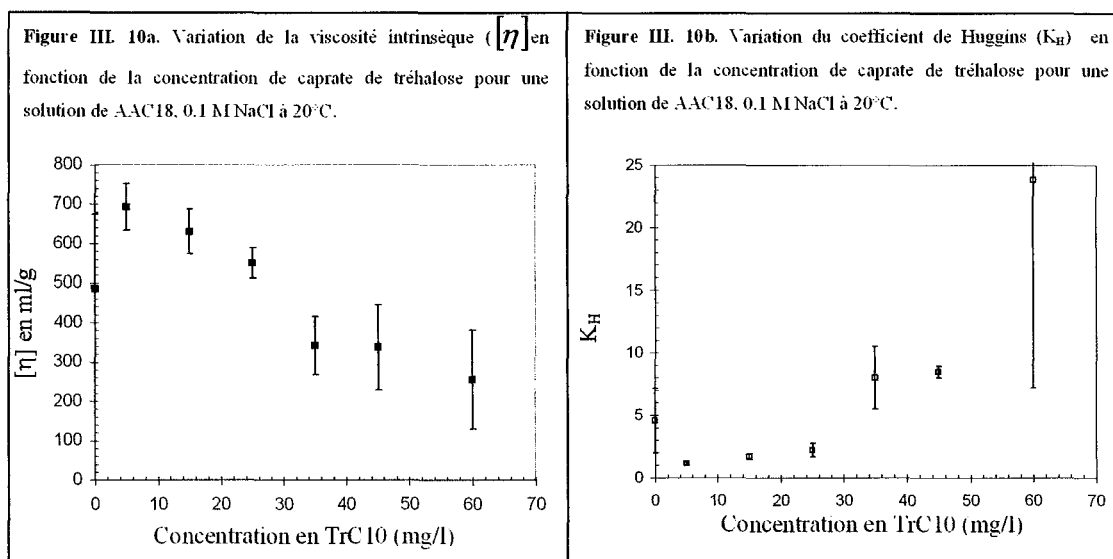


Figure III. 9. Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration de AAC18 pour différentes solutions d'alginate hydrophobiquement modifié AAC18 en présence de caprate de tréhalose, 0.1 M NaCl à 20°C.



La différence entre le rétrécissement de la pelote macromoléculaire de AAC12 et de AAC18 suite à l'ajout de TrC10, est due aux groupements hydrophobes qui sont moins substitués pour AAC18 que pour AAC12. Un tel résultat a été également observé dans les travaux de Kjoniken *et al.* qui ont montré que plus le polymère est substitué, plus le rétrécissement est moins prononcé en présence de tensioactif [Kjoniken, 97].

Lors de notre étude, on remarque une diminution de la viscosité intrinsèque de AAC18 pour des concentrations en TrC10 supérieures à la CMC (25 mg/l). Par contre, les travaux de Aubry *et al.* ainsi que ceux de Bromberg *et al.* ont montré une augmentation de la viscosité intrinsèque du polymère hydrophobiquement modifié au delà de la CMC. Pour ces concentrations en tensioactif, les molécules du tensioactif interagissent avec les groupements hydrophobes jusqu'à les saturer, entraînant par conséquent l'écrantage et la rupture des associations intramoléculaires. Ceci favorise l'augmentation du volume hydrodynamique de la macromolécule et donc de sa viscosité intrinsèque [Aubry, 98., Bromberg, 00].

La différence de comportement entre nos résultats et ceux observés dans la littérature peut être expliquée par le changement de formes des micelles. Comme on l'a montré dans le chapitre II, le TrC10 présente des micelles cylindriques qui, sous l'effet de la concentration, s'allongent et se transforment en micelles worm-like et ensuite branchées et enchevêtrées à très hautes concentrations. Au delà de 25 mg/l, on pourra supposer que les micelles cylindriques, en présence des groupements hydrophobes du polymère, vont interagir en

formant des « ponts intramoléculaires » entraînant une diminution de la viscosité intrinsèque (Figure III.11).

• *Variation du coefficient de Huggins*

A l'examen de la figure Figure III.10b, on remarque une augmentation du coefficient de Huggins au fur et à mesure de l'ajout du tensioactif. Ceci indique que les interactions polymère/polymère sont favorisées. On peut donc supposer que, pour des concentrations élevées en tensioactifs, les micelles cylindriques renforcent les liaisons entre les pelotes macromoléculaires, entraînant par la suite une augmentation de K_H .

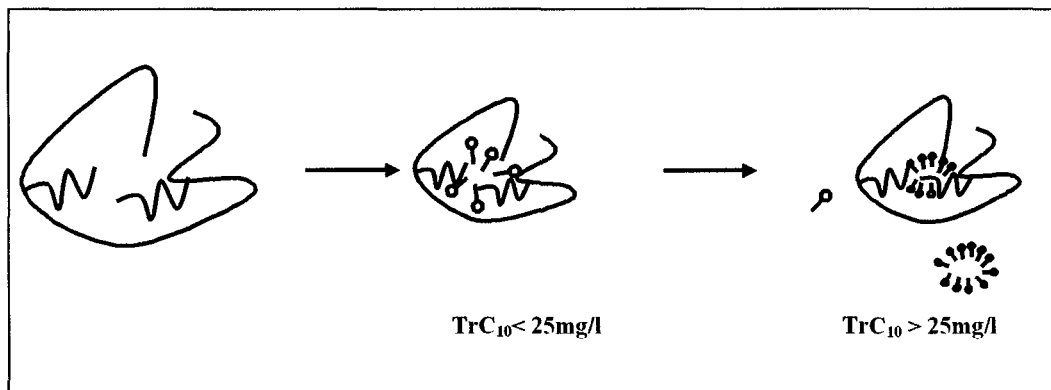


Figure III. 11. Schéma descriptif simplifié des interactions entre AAC18 et TrC10 en régime dilué

III.4. Propriétés interfaciales de l'alginate hydrophobiquement modifié seul ou en présence de caprate de tréhalose en régime dilué.

III.4.1. Propriétés interfaciale de l'alginate hydrophobiquement modifié en solution aqueuse

Les mesures de tension de surface des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié ont été effectuées pour des concentrations allant de 1 à 7 g/l. La figure III.12 montre la variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en polymère AAC12 et AAC18 en solution aqueuse. Il est à noter que l'alginate natif ne présente aucune propriété tensioactive [Babak, 00].

□ Propriétés interfaciales de AAC12 en solution aqueuse

On remarque que la tension de surface de AAC12 diminue au fur et à mesure que la concentration en polymère augmente. Pour des concentrations élevées en polymère, la tension de surface ne varie plus, marquant la formation d'un plateau à partir d'une concentration critique C_{crit} de l'ordre de 4 ± 0.1 g/l.

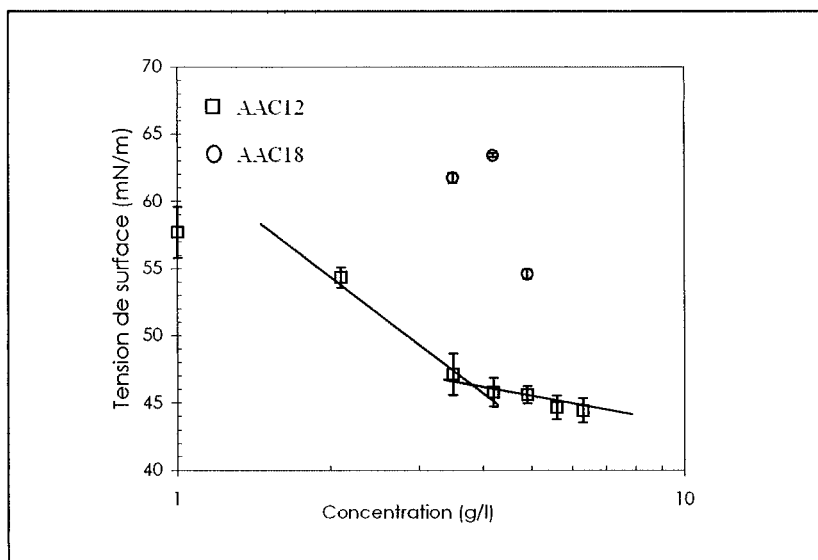


Figure III. 12. Variation de la tension de surface de AAC12 en fonction du logarithme de sa concentration

A l'examen de la figure III.12, la diminution de la tension de surface est due à l'adsorption progressive des chaînes alkyles à l'interface eau/air, alors que la C_{crit} correspond à « l'auto-agrégation » du polymère en solution aqueuse. Un tel comportement a été observé avec plusieurs polymères associatifs pour lesquels il a été noté que plus le polymère est hydrophobe, plus il abaisse la tension de surface et présente une C_{crit} faible [Rouzes, 01., Duval, 03., Rosilio, 00., Um, 97].

L'étude viscosimétrique montre que la concentration critique d'enchevêtrement C^* se situe aux alentours de 5 g/l pour AAC12 (voir tableau III. 4). La faible différence entre C^* et C_{crit} laisse supposer que l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 commence à former des associations intermoléculaires hydrophobes dans cette zone de concentration. En utilisant la technique de tensiométrie et viscosimétrie, Millet et *al.* ont montré que la formation des « agrégats » se fait dans la même zone de concentrations [Millet, 99]. De même, Bromberg *et*

al. ont eu recours à la technique de fluorescence et à la tensiométrie pour aboutir aux mêmes conclusions [Bromberg, 99].

En comparant le comportement interfacial de AAC12 par rapport à d'autres polysaccharides hydrophobiquement modifiés, on remarque que la valeur de C_{crit} de AAC12 est supérieure à celles des autres polysaccharides hydrophobiquement modifiés, alors qu'il n'y a pas de différence significative en terme d'abaissement de tension de surface (γ_m) (Tableau III. 5). Cependant, la différence observée au niveau de C_{crit} pourrait être due à la forte solubilité dans l'eau de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 par rapport aux autres polysaccharides hydrophobiquement modifiés. En effet, le caractère ionique de l'alginate lui assure une plus grande solubilité par rapport à la cellulose qui est un polymère non ionique.

Tableau III. 5. C_{crit} et γ_m pour différents polysaccharides hydrophobiquement modifiés

Polymères associatifs	C_{crit} (g/l)	γ_m (mN/m)	Références
AAC12	4 ± 0.1	45 ± 1	
Dextrane P11	1	48	Rouzes, 02
Carboxyméthylcellulose-C16 à 0.5 M NaCl	0.3	42	Rosilio, 00
Ethyl(hydroxyethyl) cellulose hydrophobiquement modifié	1	53	Um, 97

□ Propriétés interfaciales de AAC18 en solution aqueuse

Les solutions de AAC18 à partir de 4 g/l forment de la mousse sous agitation qui reste stable après 24 h de repos, rendant la mesure de la tension de surface difficile. C'est pourquoi, aucunes des valeurs de la concentration critique et de la tension de surface n'a été reportée.

III.4.2. Propriétés interfaciales de l'alginate hydrophobiquement modifié en présence de caprate de tréhalose

□ Propriétés interfaciales du mélange AAC12 - TrC10 en solution aqueuse

Les propriétés interfaciales du mélange AAC12 - TrC10 en fonction de la concentration en tensioactif, pour une concentration en polymère fixée à 1g/l, sont présentées à la **figure**

III.13. La variation de la tension de surface pour des solutions de tensioactif seul est également reportée à la même figure à titre comparatif.

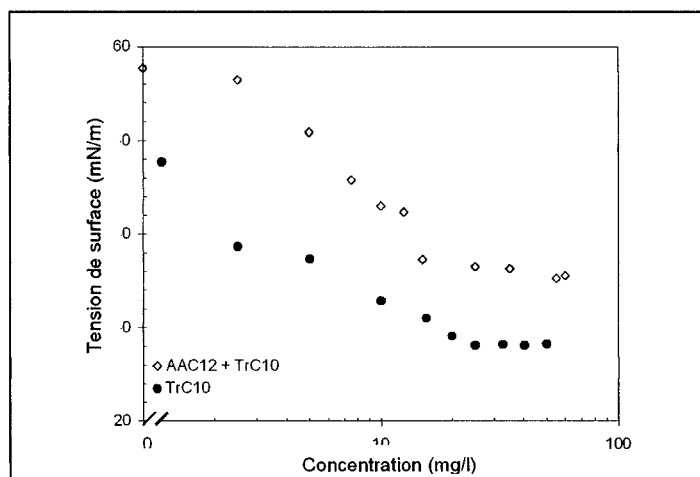
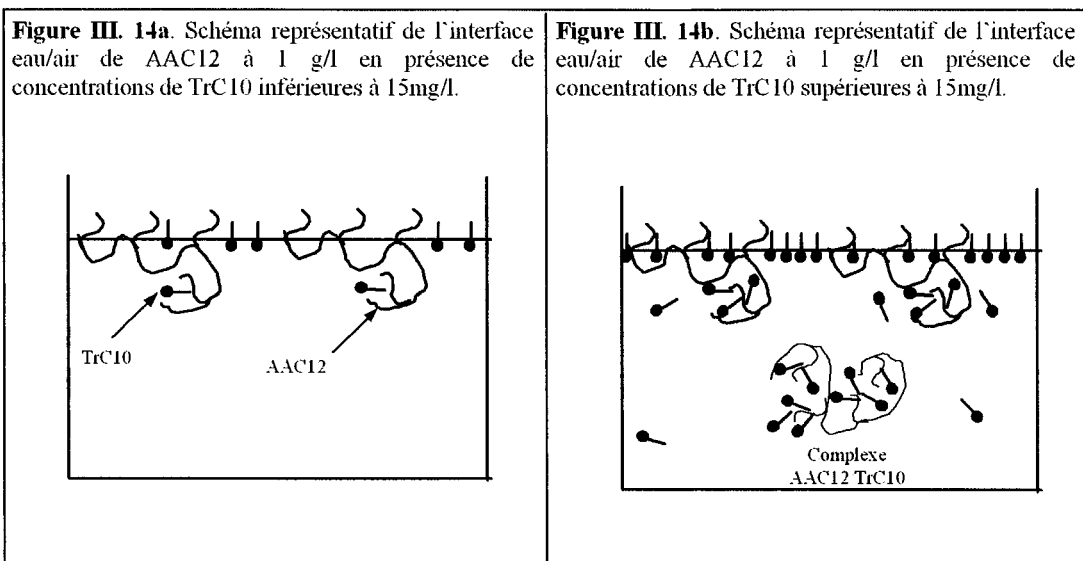


Figure III. 13. Variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration de TrC10 pour des solutions de AAC12 + TrC10 ($C_p = 1\text{g/l}$), et TrC10 à 20°C

A l'équilibre, en l'absence de tensioactif, le polymère AAC12 est adsorbé à l'interface eau/air et abaisse par la suite la tension de surface à 60 mN/m. Lorsqu'on ajoute du caprate de tréhalose, la tension de surface diminue jusqu'à atteindre un plateau aux alentours de 35 mN/m, pour une concentration en TrC10 autour de 15 mg/l, mais reste toujours supérieure à celle du tensioactif seul. Ce comportement laisse suggérer la formation des deux composantes (AAC12 et TrC10) à l'interface (**Figure III. 14a**). Au-delà de 15 mg/l, l'ajout du tensioactif n'influe pas la tension de surface qui reste supérieure à celle du tensioactif seul. A cette concentration, l'interface est saturée et par la suite on pourra supposer « l'agrégation » du complexe AAC12 - TrC10 (**Figure III. 14b**).



Le complexe AAC12 - TrC10 formé peut s'adsorber à l'interface ou rester dans le volume de la solution. Dans notre étude, la tension de surface ne permet pas de préciser si le complexe formé se situe à l'interface ou dans le volume de la solution. En effet, des techniques comme la diffusion de neutrons [Richardson, 00] ou la diffraction en rayons X [Jain^b, 03] permettraient de donner ces informations complémentaires.

□ Propriétés interfaciales du mélange AAC18 - TrC10 en solution aqueuse.

La figure III. 15 montre la variation de la tension de surface du mélange AAC18 - TrC10 en fonction du logarithme de la concentration en TrC10. Le polymère AAC18 présente une faible activité de surface ($\gamma_{\min} = 60$ mN/m) à 1 g/l et l'ajout de TrC10 permet d'obtenir un net abaissement de la tension de surface ($\gamma_{\min} = 33$ mN/m). La détection d'un plateau de tension de surface à faibles concentrations en tensioactif s'avère très délicate, compte tenu des erreurs de mesure de la tension de surface. Cependant, un plateau à 33 mN/m est clairement observé à fortes concentrations en tensioactif (autour de 55 mg/l).

La tension de surface au plateau du mélange (γ_{\min}) est du même ordre de grandeur que celle observée pour le système AAC12 - TrC10 : mais elle est nettement plus basse que celle obtenue pour le polymère seul (60 mN/m). Un tel comportement peut être dû à la présence à l'interface du tensioactif ou à la présence du complexe AAC18 - TrC10.

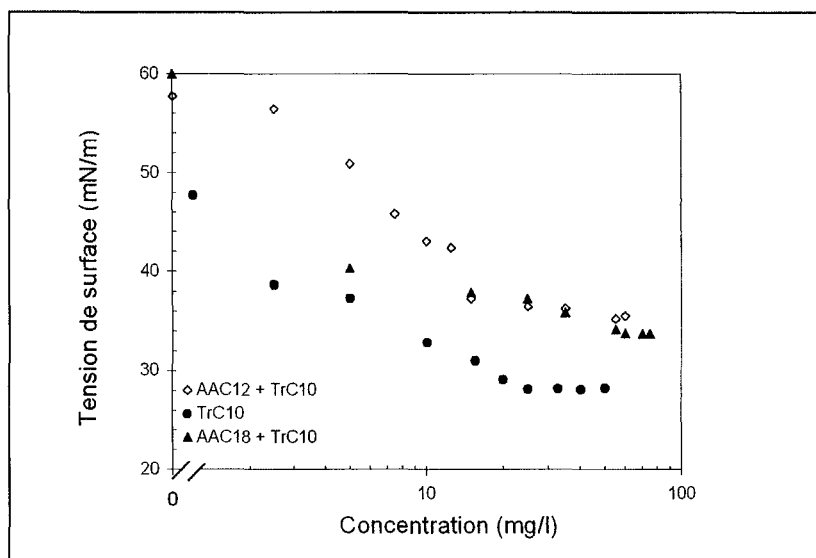


Figure III. 15. Variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration de TrC₁₀ pour des solutions de AAC₁₈-TrC₁₀, AAC₁₂-TrC₁₀ et TrC₁₀ à 20°C.

Conclusions du chapitre III

Dans la première partie de ce travail, des synthèses de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18 avec des taux de fixation respectifs moyens de 7.7 et 0.4% (moles de chaînes alkyles/ 100 moles d'unité monosaccharidiques) ont été effectuées.

Dans le volume de la solution, et en régime dilué, la viscosité intrinsèque de AAC12 et de AAC18 est plus faible que celle du polymère parent. Ce comportement met en évidence la formation des associations intramoléculaires entre les chaînes alkyles du polymère qui vont rétrécir la pelote macromoléculaire et, par la suite, diminuer la viscosité intrinsèque. A l'interface, pour la solution AAC12, les groupements hydrophobes s'adsorbent et diminuent la tension de surface à 45 mN/m.

L'effet de l'ajout du tensioactif sur les interactions intramoléculaires hydrophobes a été caractérisé par mesures viscosimétriques. Pour une solution AAC12, l'addition de concentrations de TrC10 entraîne une légère diminution de la viscosité intrinsèque (17 % de rétrécissement de la pelote macromoléculaire). Etant donné la délicatesse, la difficulté de la mesure et vu les faibles concentrations étudiées, l'erreur sur ces paramètres est très élevée, ce qui ne nous permet pas de conclure en terme d'interactions intramoléculaires hydrophobes. A

l'interface, en présence de tensioactif l'agrégation de AAC12 s'effectue autour de 15 mg/l, et le complexe AAC12 – TrC10 présente un abaissement de tension de surface de 35 mN/m, plus prononcé que celui observé avec le polymère seul.

Pour la solution AAC18, l'étude viscosimétrique montre une diminution de la viscosité intrinsèque suite à l'ajout du tensioactif (réduction de 47 %). En effet, les molécules du caprate de tréhalose interagissent avec les groupements hydrophobes du polymère et renforcent les interactions intramoléculaires. Ceci aura pour conséquence un rétrécissement de la pelote macromoléculaire et, par conséquent, une diminution de la viscosité intrinsèque de AAC18. Le faible taux de substitution de AAC18 entraîne un rétrécissement de la pelote macromoléculaire plus prononcé que celui observé pour AAC12, suite à l'ajout de fortes concentrations en tensioactif.

La décroissance de la viscosité intrinsèque de AAC18 au-delà de la CMC du TrC10 pourrait être expliquée par les micelles cylindriques du tensioactif, qui en présence des groupements hydrophobes du polymère, vont interagir et former des « ponts intramoléculaires » entraînant une diminution de la viscosité intrinsèque. Par ailleurs, l'étude tensiométrique montre un abaissement autour de 33 mN/m de la tension de surface pour des solutions de AAC18 - TrC10, suite à l'ajout de tensioactif.

*CHAPITRE IV.**INTERACTIONS TENSIOACTIFS NON IONIQUES – ALGINATE
HYDROPHOBIQUEMENT MODIFIÉ EN RÉGIME CONCENTRÉ*

Dans le chapitre III une caractérisation rhéologique des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en régime dilué a été effectuée. L'objectif du chapitre IV est d'une part caractériser ces molécules à une concentration à laquelle les associations intra et intermoléculaires hydrophobes sont établies. D'autre part, étudier les propriétés d'interactions de ces solutions en présence de molécules de tensioactifs non ioniques. Le choix de la concentration en polymère dépend donc des propriétés rhéologiques des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié et de l'effet de l'ajout du tensioactif sur ces propriétés.

Des essais préliminaires pour une solution de AAC12 à 12 g/l ont montré une faible augmentation de la viscosité de plateau par rapport à celle du polymère parent (5 fois). En présence de tensioactif, la viscosité augmente très faiblement (7 fois). La concentration de 13 g/l a été donc retenue pour le reste du travail afin d'assurer de voir un effet notable du tensioactif sur les propriétés rhéologiques du polymère. A cette concentration, le début du régime concentré pour la solution AAC12 est observé. Dans ce chapitre, afin de caractériser les propriétés d'interactions entre l'alginate hydrophobiquement modifié et un tensioactif non ionique, nous allons montrer :

- L'effet du caprate de tréhalose à différentes concentrations sur les propriétés rhéologiques de solutions de AAC12 à 13g/l. L'étude rhéologique été effectuée en régime permanent ou oscillatoire. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'une proposition d'article intitulé : « Influence of trehalose caprate on the rheology of a hydrophobically associating alginate solutions ».
- L'effet de l'ajout du caprate de tréhalose dans le domaine de viscoélasticité linéaire sur la dynamique du réseau hydrophobe de AAC12 et plus précisément l'effet de ce tensioactif sur le temps de retard λ dû au désenchevêtrement et à la rupture des

associations intermoléculaires sous l'effet du mouvement brownien. Ce paramètre est déterminé à partir d'un test de fluage.

- L'influence du caprate de tréhalose sur la cinétique de reformation des liaisons intermoléculaires hydrophobes de AAC12 une fois que celles-ci sont détruites.
- Une comparaison des résultats rhéologiques obtenus avec AAC12 - caprate de tréhalose avec un autre tensioactif non ionique (Brij 30), afin de mieux comprendre les mécanismes d'interactions entre les groupements hydrophobes du polymère et le tensioactif. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'une proposition d'article intitulé : « Influence of the concentration of ethoxylated laurate on the rheological behavior of an hydrophobically modified alginate solution ».

IV. 1. Matériels et méthodes

IV.1.1. Etude rhéologique en régime permanent.

Préparation des solutions

Le polymère est mis dans une étuve sous vide à 60°C pendant 24 h afin d'éliminer l'humidité résiduelle. A la sortie de l'étuve, les solutions de polymères sont d'abord préparées dans de l'eau doublement distillée (MilliQ, système de filtration Millipore) à une concentration de 14 g/l. Le mélange se fait dans un rhéoréacteur à une vitesse de cisaillement de 10 s⁻¹ pendant 24 h afin d'assurer une bonne homogénéisation. Une agitation à forte vitesse de cisaillement (100 s⁻¹) est ensuite effectuée pendant 1 h, enfin une quantité de solution d'eau ou de tensioactif (TrC10 ou Brij 30) est ajoutée, afin de ramener la concentration finale de la solution à 13 g/l. Le système est d'abord agité à 100 s⁻¹ pendant une heure, puis laissé au repos pendant 16 h. Une centrifugation à 3000 tr/min est ensuite effectuée afin d'éliminer les bulles d'air. La mesure rhéologique se fait enfin après un repos de la solution à 4 °C pendant 16 h.

Conduite de mesures

Les mesures rhéologiques ont été effectuées dans un rhéomètre à contraintes imposées SR 200 (Rheometric Scientific, USA) muni d'une géométrie plan/plan de 40 mm. L'entrefer est compris entre 0.5 et 2 mm. La température de mesure est de 20°C ± 0.1 et elle est réglée par un système à effet peletier. Un système anti-évaporation est utilisé afin d'éviter le

dessèchement des échantillons. Un précisaillement est effectué pour effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon due soit à sa préparation, soit à sa mise en place dans le rhéomètre. A cet effet, on applique une contrainte de 1 Pa pendant 1000 s. Sur l'ensemble des tests rhéologiques, l'erreur de mesure est de l'ordre de 3 %.

L'étude en régime permanent consiste à appliquer une contrainte permanente (σ) et mesurer la déformation qui en résulte. La viscosité du système (η) est définie comme le rapport de la contrainte sur la vitesse de cisaillement ($\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$). Pour un système donné, l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte est déterminée. A partir de la courbe d'écoulement plusieurs paramètres sont déterminés à savoir :

□ Détermination de la viscosité de plateau

La viscosité de plateau newtonien (η_0) est définie comme étant la viscosité aux faibles contraintes ou vitesses de cisaillement.

□ Détermination de σ_c et de la durée de vie des jonctions τ

A partir de la courbe variation de la viscosité en fonction de la contrainte, la contrainte critique σ_c est déterminée et elle correspond au début de la chute de la viscosité (η_c). La durée de vie des jonctions hydrophobes τ est estimée par le rapport η_c/σ_c (**Figure IV.1**).

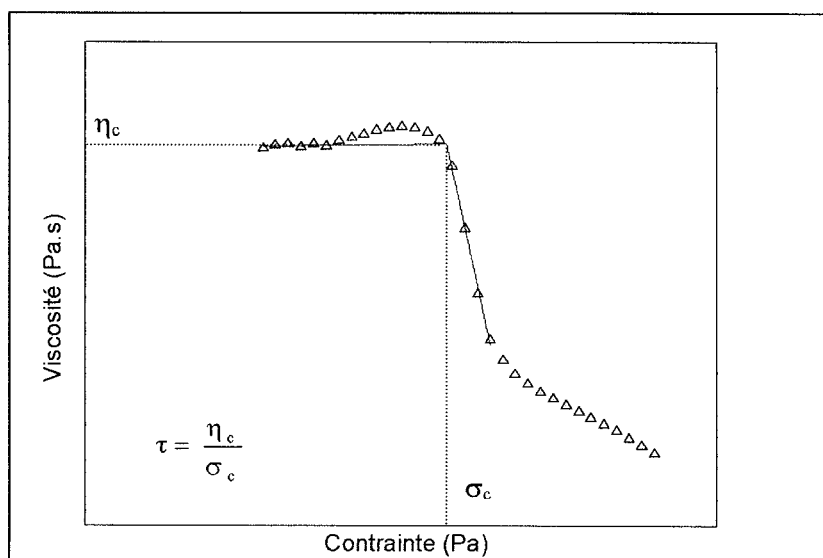


Figure IV. 1. Schéma représentatif de la détermination de σ_c , η_c et τ

IV.1.2. Etude rhéologique en régime oscillatoire.

Dans cette étude, les préparations des solutions ainsi que l'appareil utilisé sont les mêmes que ceux utilisés lors de l'étude rhéologique en régime permanent. Pour l'étude en régime oscillatoire, on applique une contrainte $\sigma(t)$ en mode sinusoïdal, la déformation $\gamma(t)$ résultante est elle-même sinusoïdale avec un déphasage de δ . A partir de ces deux grandeurs, le module élastique G' et visqueux G'' sont définis dont la variation en fonction de la contrainte, ou de la fréquence caractérise le système (**Annexe 3**). Au cours de cette étude, deux types de tests sont effectués :

□ Balayage en contrainte.

Pour une fréquence constante, la variation des modules G' et G'' en fonction de la contrainte permet de délimiter le domaine de viscoélasticité linéaire. Il correspond au domaine où G' et G'' sont indépendants de la contrainte et il est délimité par la contrainte critique σ_{cl} qui est déterminée à partir de la chute de G' par l'intersection des deux tangentes (**Figure IV.2**). G' reflète le nombre de jonctions hydrophobes et par la suite donne des informations d'ordre structural et σ_{cl} traduit la destruction et le désengagement des groupements hydrophobes.

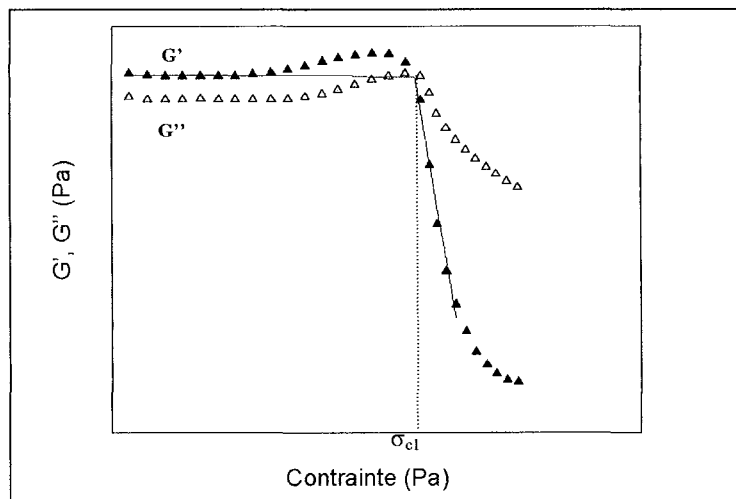


Figure IV.2. Variation de G' , G'' en fonction de la contrainte pour une fréquence constante

□ Balayage en fréquence.

Cette étude permet d'étudier le système dans le domaine de viscoélasticité linéaire c'est-à-dire où le cisaillement est très faible par rapport au mouvement brownien des molécules. Ce test apporte des informations sur la dynamique et la structure du système. Pour une contrainte constante inférieure à σ_{el} , la fréquence varie de 0.01 à 100 rad/s. L'évolution de G' et G'' en fonction de la fréquence est illustrée sur la **Figure IV. 3**. Le spectre mécanique renseigne sur le caractère visqueux, viscoélastique ou élastique de l'échantillon.

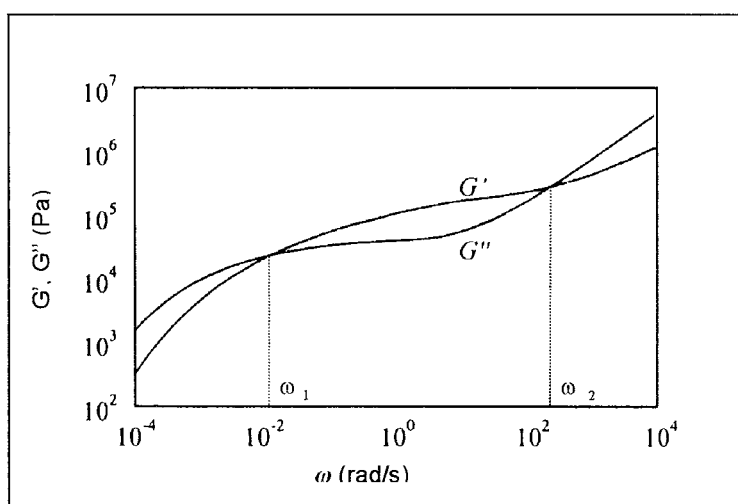


Figure IV. 3. Variation de modules G' , G'' en fonction de la fréquence à une contrainte constante

IV.1.3. Test de fluage.

Les solutions sont préparées comme précédemment (paragraphe IV.1.1). On applique à l'échantillon, initialement au repos, une contrainte de 0.5 Pa (test de fluage dans le domaine linéaire) pendant 2000 s et on mesure la déformation en fonction du temps. Le rapport entre la déformation et la contrainte définit une grandeur rhéologique nommée la complaisance $J(t)$.

Pour un système viscoélastique, la réponse à la contrainte se décompose en une complaisance élastique instantanée (J_0) représentée par le segment AB (**Figure IV.4**), suivie d'une complaisance élastique retardée (J_r) (segment BC) qui augmente pour atteindre un état stationnaire défini par une complaisance visqueuse (J_v) (segment CD).

En raison de la fréquence d'acquisition des données, la première valeur de la complaisance est obtenue après 10 s, et par la suite la complaisance instantanée est mal définie. De ce fait, les

valeurs qui apparaissent dans le tableau IV.4 sont des valeurs d'ajustement du modèle qui ne représente pas forcément la vraie valeur de J_0 .

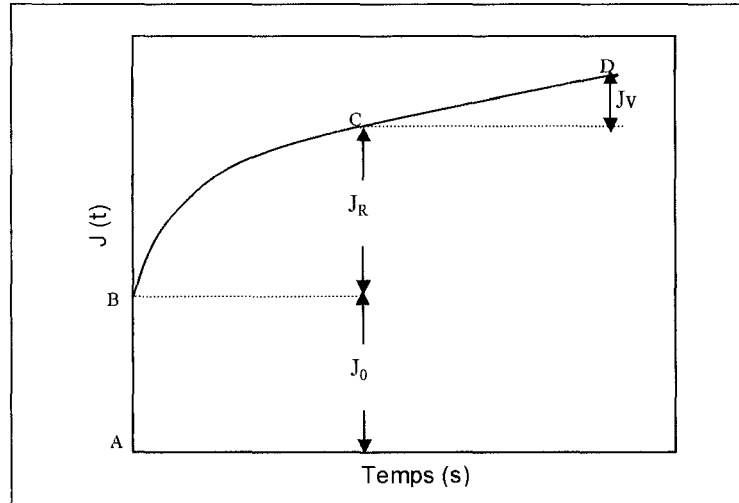


Figure IV.4. Variation de la complaisance en fonction du temps sous une contrainte constante (test de fluage). (D'après Sherman, 82).

Dans le domaine linéaire, et dans le cas où le système viscoélastique obéit au modèle de Burger (voir Annexe 3) [Barnes, 00], $J(t)$ est défini par :

$$J(t) = J_0 + J_R + J_v$$

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_1} \left(1 - e^{-t/\lambda}\right) + \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{IV.1})$$

Où $1/G_0$: représente la complaisance élastique liée à la déformation instantanée (comportement élastique).

$\frac{1}{G_1} (1 - e^{-t/\lambda})$: représente la complaisance retardée où λ est le temps de retard caractéristique de l'échantillon (comportement viscoélastique).

$\frac{t}{\eta_0}$: correspond à la réponse visqueuse de l'échantillon où η_0 est la viscosité de la solution à temps infini (viscosité de plateau obtenue en régime permanent).

La détermination des paramètres, G_1 , G_2 , λ et η_0 a été effectuée par une régression non linéaire à l'aide du logiciel WinRhios. Pour chaque échantillon, le test de fluage a été effectué deux fois afin de vérifier la reproductibilité et déterminer l'incertitude sur les paramètres.

IV.2. Etude rhéologique à 13 g/l des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié.

L'objectif de cette partie est d'étudier les propriétés rhéologiques d'une solution de AAC12 et de AAC18 à 13 g/l. Cette étude aura pour finalité de caractériser la formation des associations intermoléculaires entre les groupements hydrophobes du polymère.

IV.2.1. Comportement rhéologique en régime permanent

La **figure IV. 5** présente la variation de la viscosité en fonction de la contrainte pour des solutions aqueuses de polymère parent AANa, AAC12 et AAC18 à une concentration de 13 g/l.

Aux faibles contraintes, on remarque que la viscosité de plateau (η_0) des polymères modifiés est supérieure à celle du polymère parent et que le polymère AAC12 présente une η_0 cinq fois supérieure à celle du polymère AAC18 (**Tableau IV.1**). A partir d'une contrainte critique (σ_c), on observe une diminution de la viscosité jusqu'à une valeur voisine de celle du polymère parent. On remarque également que pour des contraintes intermédiaires (1 Pa), la viscosité du polymère AAC12 augmente légèrement sous l'effet du cisaillement.

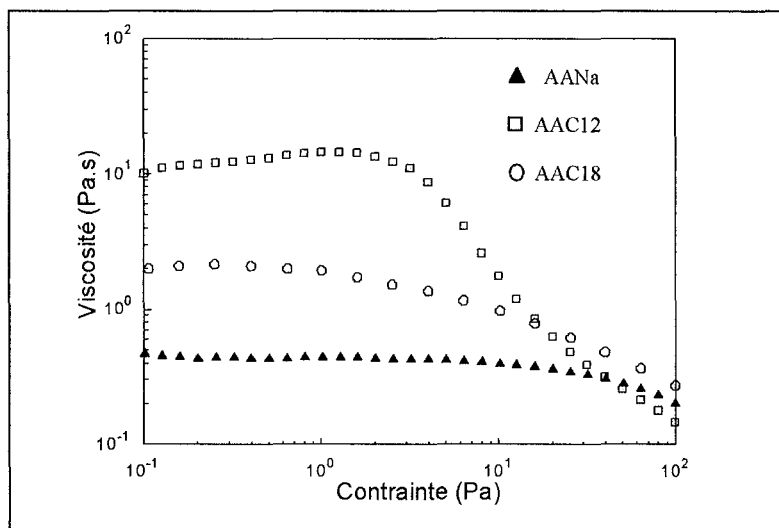


Figure IV.5. Variation de la viscosité en fonction de la contrainte pour les solutions de polymères AANa, AAC12 et AAC18 à 13 g/l à 20°C.

Tableau IV. 1. Valeur de (η_0) pour AANa, AAC12 et AAC18 à 20°C.

	AANa	AAC12	AAC18
η_0 (Pa.s)	0.4	10	2
σ_c	10.7 ± 0.5	2.6 ± 0.5	1.5 ± 0.5

L'augmentation observée des valeurs de la viscosité de plateau des polymères modifiés par rapport au polymère parent est essentiellement due à la formation d'un réseau tridimensionnel constitué par des liaisons intermoléculaires hydrophobes. Ce type de réseau a été mis en évidence par exemple, pour une solution d'alginate hydrophobiquement modifié [Pelletier, 99., Rastello, 02] ainsi que pour des solutions de polymères de type HASE (Hydrophobically modified Alkali Soluble Emulsion) [Jenkins, 90., Tirtaatmadja ^{a et b}, 97] ou de type HEUR (Hydrophobically modified Ethoxylated Urethanes) [Tam, 98].

Sinquin et Pelletier ont montré que plus la chaîne hydrophobe est longue, plus le réseau est structuré et par la suite plus la viscosité de plateau est importante [Sinquin, 96., Pelletier, 99]. Dans le cas de notre étude, un tel comportement n'est pas observé où la viscosité de plateau de AAC18 est inférieure à celle de AAC12. Le faible taux de fixation de AAC18 pourrait en être la cause : les chaînes alkyles fixées sur le polymère AAC18 ne sont pas assez nombreuses pour entraîner une plus forte augmentation de la viscosité de plateau que celle observée pour AAC12. A l'examen du tableau IV.1, on remarque que la contrainte critique (σ_c) de AAC12 est supérieure à celle de AAC18. En effet, plus le réseau est structuré, plus cette dernière est élevée [Pelletier, 99., Rastello, 02]. Au-delà de σ_c , la viscosité chute (rhéofluidification) ; ceci est dû à la destruction des jonctions intermoléculaires hydrophobes sous l'effet de la contrainte. Il est à noter que la rhéofluidification pour le polymère parent est due au désenchevêtrement et à l'orientation de la macromolécule sous l'effet du cisaillement.

La faible augmentation de la viscosité pour des contraintes intermédiaires observée pour la solution AAC12 (rhéoépaississement) est attribuée au renforcement du réseau hydrophobe dû au réarrangement des associations hydrophobes de types intramoléculaires à un type intermoléculaires sous l'effet de cisaillement. Ce type de comportement a été mis en évidence pour différentes solutions de polymères associatifs [Tirtaamadja ^a, 97., Pelletier, 99].

IV.2.2. Comportement rhéologique en régime oscillatoire

□ Balayage en contraintes.

La variation des modules G' et G'' en fonction de la contrainte sous une fréquence constante de 1 rad/s, permet de déterminer d'une part, le domaine de viscoélasticité linéaire et d'autre part, la contrainte σ_{c1} au-delà de laquelle le système est détruit. La **figure IV.6** montre cette variation pour la solution d'alginate AAC12 et AAC18.

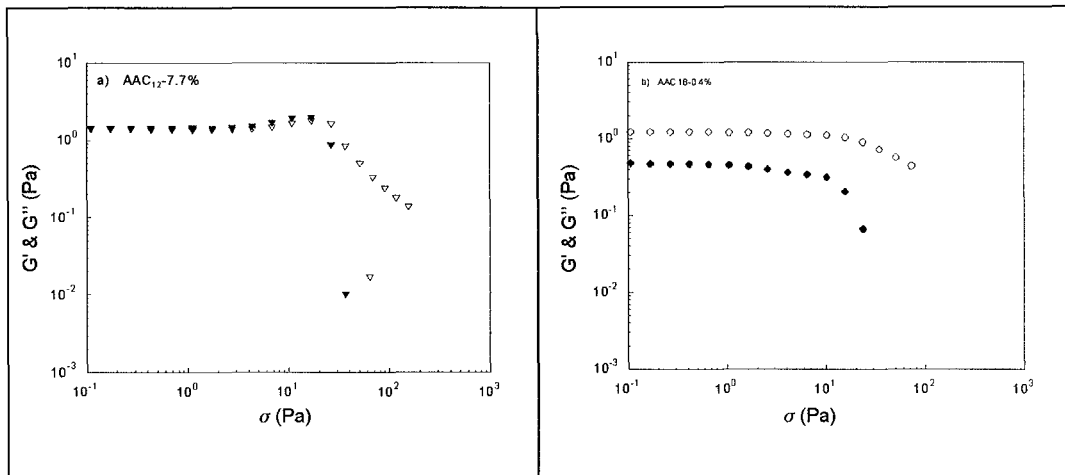


Figure IV. 6. Variation des modules G' (plein), G'' (vide) en fonction de la contrainte à 1rad/s pour les solutions aqueuses de AAC12 et AAC18 à 13g/l.

On remarque qu'aux faibles contraintes, G' et G'' sont indépendants de la contrainte ; puis à partir de σ_{c1} , G' diminue brutalement suivi de G'' . Les valeurs des modules ainsi que celles des contraintes critiques obtenues pour les différents polymères sont rassemblées dans le **tableau IV. 2**.

Tableau IV. 2. Variation de la contrainte critique et des modules G' , G'' au plateau pour les différentes solutions d'alginate hydrophobiquement modifié.

	AAC12	AAC18
Contrainte critique σ_{c1} (Pa)	25.3 ± 0.4	10.3 ± 0.3
G' (Pa)	1.43	0.47
G'' (Pa)	1.43	1.22

A l'examen du tableau IV.2, la solution AAC12 présente un module G' et une contrainte critique supérieurs à ceux de la solution AAC18. Cette différence entre le comportement rhéologique des deux solutions d'alginate hydrophobiquement modifié est expliquée par la formation d'un réseau plus structuré pour le polymère AAC12 que celui formé pour AAC18. Pour des fortes contraintes, les jonctions intermoléculaires hydrophobes sont rompues (G' diminue), le réseau se déstructure ce qui entraîne une diminution de G'' .

Pour la solution AAC12, le module G' présente une augmentation plus nette pour des contraintes aux alentours de 10 Pa (Figure IV.5). Ce comportement est cohérent avec la présence d'une zone de rhéoépaississement sur la courbe η vs σ obtenue en régime permanent (Figure IV.4). En effet, sous l'effet du cisaillement, les chaînes macromoléculaires s'allongent et les associations intramoléculaires hydrophobes sont étirées et puis rompues. Les chaînes alkyles deviennent ainsi libres et forment des liaisons intermoléculaires hydrophobes entraînant par la suite l'augmentation du module G' . Parallèlement, l'étirement des chaînes macromoléculaires induit une augmentation du volume effectif du réseau et par la suite du module G'' .

□ Balayage en fréquence.

La variation des modules en fonction de la fréquence dans le domaine de viscoélasticité linéaire ($\sigma = 1$ Pa) pour la solution polymère parent et celle d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18 est représentée à la **figure IV.7**.

La solution du polymère parent présente un comportement d'un fluide viscoélastique de type Maxwell simple en zone terminale avec une variation des modules $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$ où $G'' > G'$. Ce comportement rhéologique est caractéristique de solutions de chaînes macromoléculaires enchevêtrées (**Figure IV.7-a**).

Par ailleurs, la solution AAC12 présente un comportement typiquement viscoélastique où les modules G' et G'' augmentent en fonction de la fréquence (**Figure IV.7-b**). Aux faibles ω la solution est viscoélastique à dominante visqueuse caractérisée par G'' supérieur à G' ; puis à partir d'un ω_1 (~ 0.025 rad/s), les deux modules se croisent et G' devient supérieur à G'' . La solution présente un comportement viscoélastique à dominante élastique jusqu'à ce qu'ils se croisent à nouveau à ω_2 (~ 2 rad/s).

A l'échelle moléculaire et dans le domaine de viscoélasticité linéaire, le modèle de Leibler permet de distinguer deux temps caractéristiques du réseau : un temps long correspondant aux désenchevêtrement des chaînes, dont la valeur correspond à l'inverse de point d'intersection entre G' et G'' observé à faibles fréquences ($1/\omega_1$) (~ 40 s). Le deuxième temps correspond au temps de dissociation - association des interactions hydrophobes. La valeur de ce temps correspond à l'inverse du second point d'intersection entre G' et G'' ($1/\omega_2$) (~ 0.5 s) observé à hautes fréquences [Leibler, 91]. Ces temps varient en fonction du système, du taux de substitution ainsi que de la concentration en polymère [Jenkins, 90., Rastello, 02].

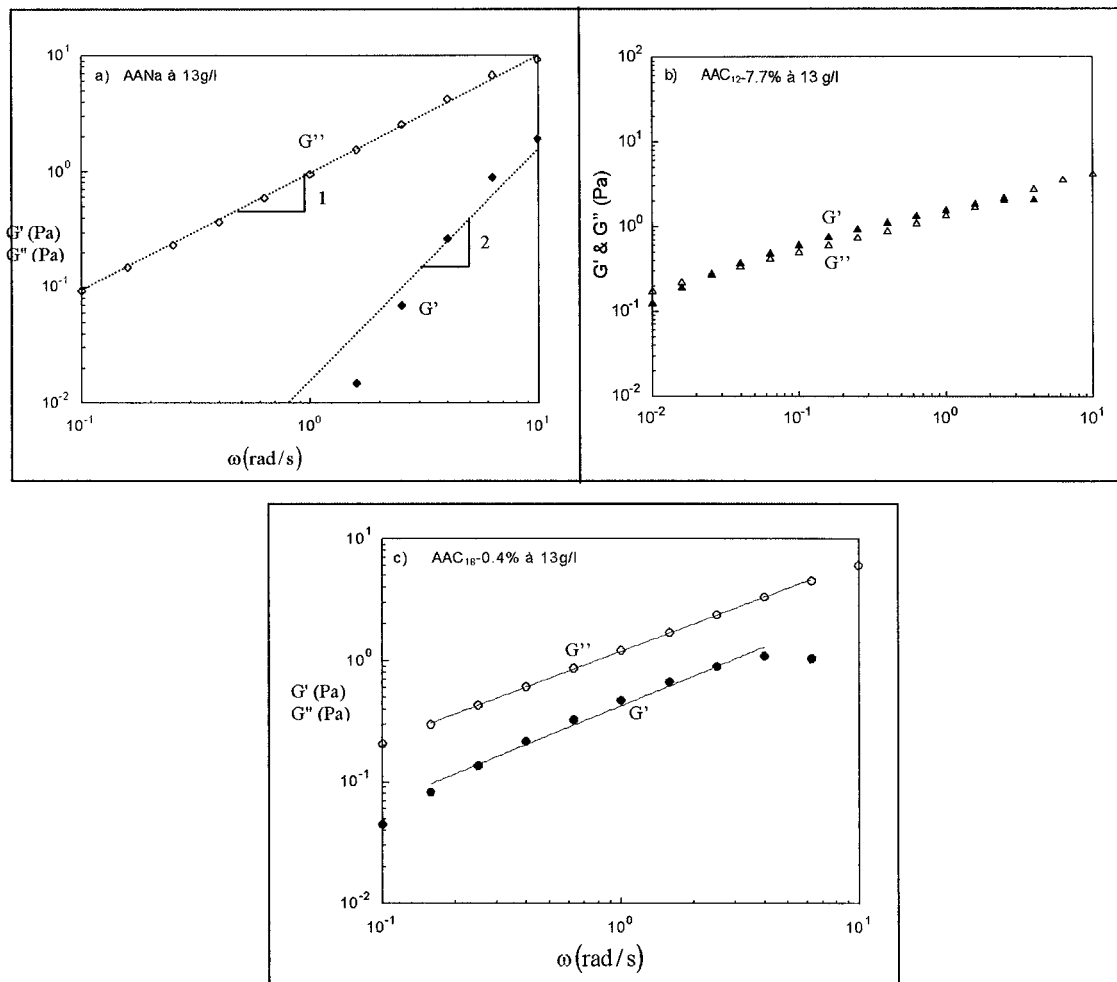


Figure IV. 7. Variation des modules G' , G'' en fonction de la fréquence à une contrainte de 1Pa à 20°C pour les solutions aqueuses de AAC₁₂-7.7%, AAC₁₈-0.4% et AANa à 13g/l

D'autre part, la solution AAC18 présente un comportement viscoélastique à dominante visqueuse caractérisé par un module visqueux G'' supérieur à G' variant en fonction de la fréquence, respectivement, avec un exposant de 0.6 et de 0.8. Ce phénomène a été déjà observé pour des solutions de polymères de type HASE [Tirtaatmadja^b, 97] et même pour des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié [Pelletier, 99]. Ce comportement est interprété comme étant le reflet des effets combinés de l'enchevêtrement des macromolécules et des associations hydrophobes (Figure IV.7-c) [English, 97].

IV.3. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié C12 –tensioactifs non ioniques en régime concentré

IV. 3. 1. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en C12- caprate de tréhalose à 13 g/l

Dans le présent article, les propriétés rhéologiques d'une solution d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 à 13 g/l sont étudiées en présence de différentes concentrations du caprate de tréhalose (TrC10).

Influence of trehalose caprate on the rheology of a hydrophobically associating alginate solutions

Dorra Sfayhi^{1,2}, Philippe Marchal², Véronique Sadtler², Lionel Choplin², P. Hubert³, E. Dellacherie³
Mohamed Ghoul¹, Jean-Marc Engasser¹

Institut National Polytechnique de Lorraine

1- Laboratoire Bioprocédés Agroalimentaires, INPL-ENSAIA, 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 172, F-54505 Vandoeuvre-les-Nancy, France

2- Centre de Génie Chimique des Milieux Formulés Complexes, INPL-ENSIC, BP 451, F-54001 Nancy, France

3- Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, UMR CNRS-INPL 7568, BP 451, F-54001, Nancy, France

Key words: sugar ester surfactant, hydrophobically associating alginate, rheology

ABSTRACT

Rheological interactions between an hydrophobically modified alginate (HMA) polymer at 13 g/l and a trehalose caprate surfactant were investigated. Under steady shear conditions, solutions containing 13 g/l HMA and increasing concentrations of trehalose alginate exhibited a strong shear thinning behavior. The zero shear viscosity was considerably influenced by the addition of trehalose caprate. With increasing surfactant concentrations up to 25 mg/l, the viscosity first sharply increased from 10 to 450 Pa.s. Then, in a very narrow concentration range between 25 and 35 mg/l, the viscosity dropped down to 60 Pa.s. At higher trehalose caprate concentrations, one again observed an increase in viscosity that reached 500 Pa.s at 60 mg/l surfactant. A similar three-domain variation with surfactant concentration was also obtained the critical shear stress for shear thinning, and under oscillatory stress, for the measured storage and loss moduli of the mixed polymer-surfactant solution. This rheological behavior of HMA at increasing trehalose caprate concentrations demonstrates strong interactions between the alkyl groups of the polymer and surfactant. Below the cmc, the addition of trehalose caprate induced the formation of mixed surfactant-polymer micelles that reinforce the associative hydrophobic network. Slightly above the cmc, an excess of surfactant micelles leads to an envelopment of the polymer hydrophobic groups, which progressively breaks intermolecular junctions. Finally at higher concentrations trehalose caprate form cylindrical micelles that form cross-linking bridges between the polymer hydrophobic side chains.

1. INTRODUCTION

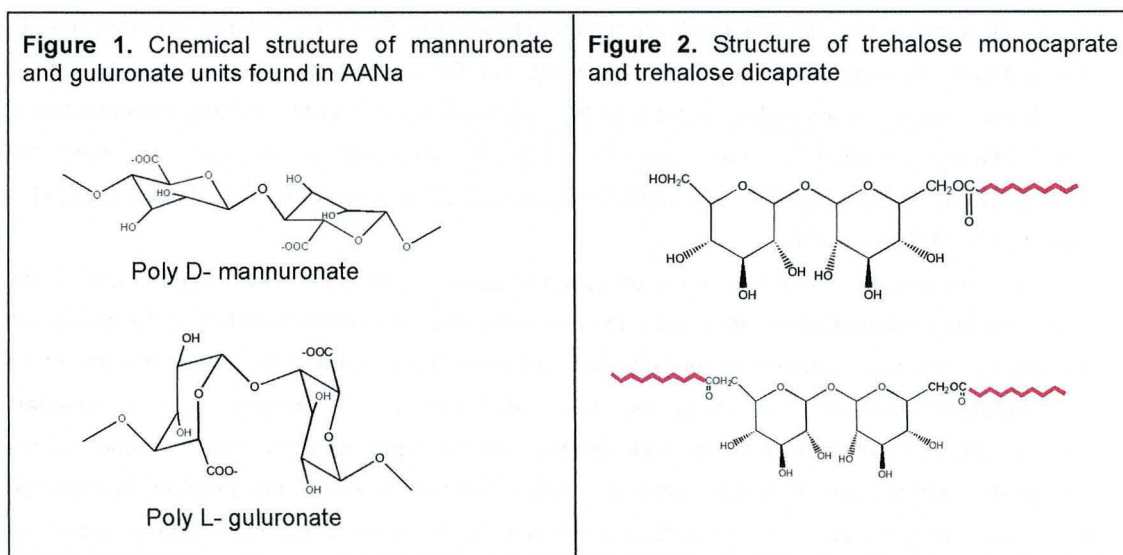
Hydrophobically associating polymers, have been extensively studied thanks to their rheological properties. The most commonly used hydrophobically associating water soluble polymers are based on poly(ethylene oxide) (HEUR-type) [1-3], hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE) [4-7] and hydrophobically modified polysaccharides [8-12]. The addition of surfactants to such systems have been a subject of interest in recent time [6, 13-20] since it affects the rheological properties of hydrophobically modified polymer solutions. This is important in applications where the hydrophobically modified polymer and surfactant generally occur together such in detergency [21] or cosmetic [22-23] formulations.

When investigating the interactions between hydrophobically modified polymers with surfactants, the most commonly reported observation is the presence of a maximum in the variation of the zero-shear viscosity as a function of surfactant concentration, occurring at a concentration close to the cmc of the pure surfactant solution. This effect has been attributed to the bridging, at low surfactant concentrations, of the polymer hydrophobic groups with surfactant micelles, which strengthen the hydrophobic interactions. At higher surfactant concentrations, however, the polymer hydrophobic groups are masked by an excess of surfactant micelles, which causes a disruption of the hydrophobic interactions and then a decrease in the viscosity. These interactions are greatly enhanced if the surfactant and the polymer are oppositely charged [16-17, 24]. However, the main driving force for the interaction between a charged associative polymers and non ionic surfactant are hydrophobic junctions that occur between hydrophobic groups of polymer and surfactants [6, 13-15, 18].

Generally most of these studies deal with a class of HASE polymer [1, 4, 6] or HEUR polymer [25-26] in the presence of different type of surfactants. However, less attention is dedicated to the hydrophobically modified polysaccharides, where the hydrophobically modified cellulose (HMHEC) is the most polysaccharide studied in the presence of surfactant [16, 27-29].

In this work we investigated the rheological interactions of a newly synthesized sugar-based surfactant, trehalose caprate, with a hydrophobically modified alginate (HMA). This blend is described to be as biodegradable and synthesised from renewable resource which could be interesting for food, cosmetic, pharmaceutical and medical applications.

In fact on the first hand, alginate is extracted from brown seaweed and is a copolymer of mannuronic acid and guluronic acid. It is regarded as biodegradable, nontoxic and biocompatible (**Figure 1**) and is used as a thickener, stabilizer and gelling agent [30- 31]. In previous studies, hydrophobically modified alginate derivatives were synthesized by covalent fixation of dodecyl hydrocarbon side chains. In semi-dilute aqueous solutions, intermolecular hydrophobic interactions between these side chains were shown to result in strongly enhanced viscosities at low shear stress and in the formation of cross-linked gel-like structures [32-35]. On the other hand, Trehalose caprate, (**Figure 2**), belongs to a new class of sugar esters surfactants particularly attractive for the unique properties of the non reducing trehalose sugar in terms of humidity and osmotic pressure retention and freezing resistance [36-37]. The phase behavior of an enzymatically synthesized trehalose ester, that consist of an equimolar mixture of mono- and dicaprate [38]. It has been shown that trehalose mono – dicaprate trehalose have a critical micelle concentration of 25 mg/l in water and to form cylindrical micelles [38].



2. MATERIALS AND METHODS

2. 1. Chemicals

Trehalose, capric acid, 2-methyl 2-butanol, and molecular sieves were purchased from Sigma (St.

Louis).

Ethanol, Acetone, Tetrabutylammonium hydroxide, Dimethyl sulfoxide, Dodecyl bromide were purchased from Sigma (France).

The immobilized lipase biocatalyst, Novozyme 435, was obtained from Novozymes (Novozym 435, Novo nordisk A/S).

Sodium Alginate (NA-AA) from *Macrocystis Pyrifera* (medium viscosity) was purchased from sigma (France).

2. 2. Enzymatic synthesis of trehalose caprate

The enzymatic synthesis of 6-0-caproyltrehalose and 6,6'-dicaproyltrehalose was carried out according to a method previously developed in our laboratory [39-40]. It was performed by esterification of trehalose with capric acid in a 2-methyl 2-butanol medium, at 60 °C in the presence of molecular sieves. After 72 hours of reaction, biocatalyst particles and molecular sieves were removed by filtration. Residual trehalose was extracted by water from the methyl-butanol medium, and residual fatty acid was removed by supercritical CO₂ treatment. The purified caprate trehalose was dried under vacuum. It contains 48 mol% monocaprate and 52 mol% dicaprate.

2. 3. Synthesis of hydrophobically modified alginate

The synthesis of HMA is derived from the procedure previously described by Della Valle *et al.* [41]. Sodium alginate is first transformed into its acidic form, by treatment with ethanolic HCl. Sodium alginate is dispersed in an ethanol/12 N HCl solution, under stirring during 30 min at 4±C. After filtration, the resulting acidic polysaccharide is washed with ethanol (70%) until any remnant of chloride ion is removed, then with acetone. After drying at room temperature and pressure the compound is dispersed in water and neutralized (pH 7.0) by tetrabutylammonium hydroxide under controlled-delivery conditions. The resulting solution is subsequently freeze-dried. The TBA salt of alginic acid is dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO). Then dodecyl bromide is introduced at adequate stoichiometry and left to react for 24 h under stirring at room temperature. The solution is mixed in 2.5 N NaCl solution for 1 hour to ensure the exchange of TBAC by NaCl ions. The alginate is then precipitate by addition of ethanol solution (70%). the resulting polysaccharide is washed with ethanol (70%) until any remnant of chloride ion is removed, then with acetone. The substitution ratio of the resulting amphiphilic derivative, determined by gas chromatography measurement after alkali hydrolysis, is around 7.7% (mol/monosaccharide unit).

2. 4. Preparation of solutions

Polymer solutions at a concentration of 14 g/l were prepared by dissolving the hydrophobically modified alginate in purified water. Solutions were initially stirred at 10⁻¹ s during 24 h at ambient temperature. Appropriate amount of trehalose caprate (TrC10) were added (from 2.5 mg/l to 60 mg/l) and polymer solutions adjusted to a 13 g/l concentration. Solutions were homogenized at high shear rate (100 s⁻¹) during one hour, then left to equilibrate for 16 h at room temperature. Centrifugation (GR

2022 Centrifuge, JOUAN, Saint-Herblain, France) was subsequently performed (20 min, 3000 g) to remove entrapped air bubbles formed during stirring. The solutions were stored at 4°C overnight.

2. 5. Rheological measurements

Rheological measurements were carried out with a SR200 Rheometric Scientific rheometer equipped with a parallel plate fixture (diameter 40 mm) The temperature was controlled by means of circulating fluid bath. For steady-shear measurements, the solution was initially sheared at 0.5 Pa during 30 mn to allow steady-state establishment. Viscosity was then measured at shear stress from 0.1 to 200 Pa and at fixed temperature of 20°C. Upon an incremental increase in shear stress, viscosity was measured after 100 s. Oscillatory flow measurements were performed at 20°C, for frequencies between 0.01 s⁻¹ and 10 s⁻¹.

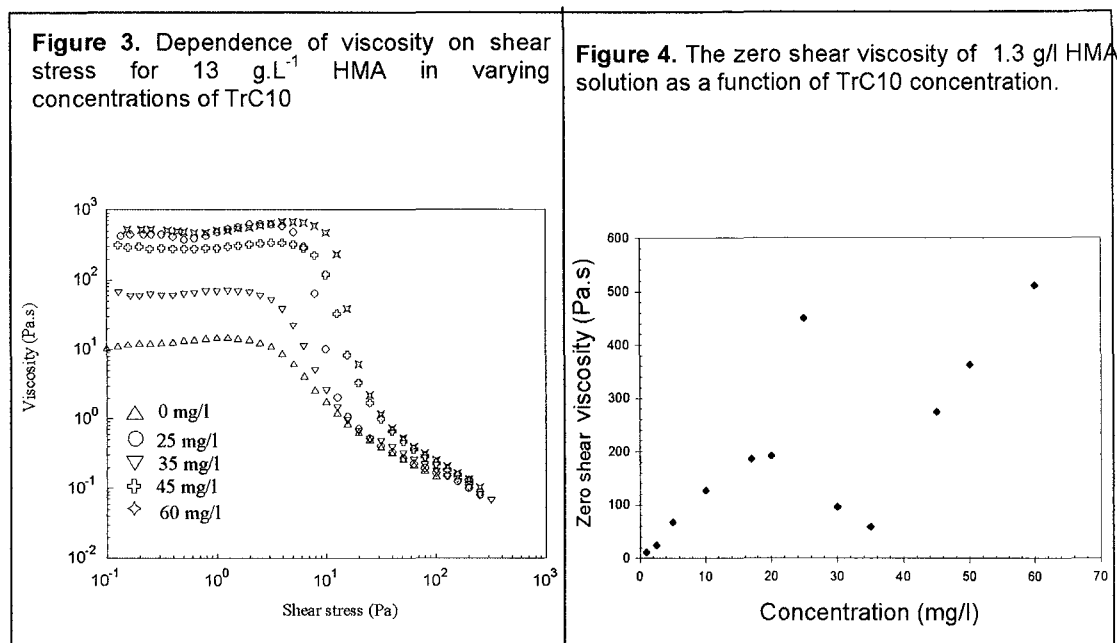
3. RESULTS & DISCUSSIONS

3.1. Steady states experiments

The present study is aimed at studying the rheological interactions between an hydrophobically modified alginate polymer and a trehalose caprate surfactant. The steady-shear viscosity of a 13 g/l HMA solution is determined with the polymer alone, and with increasing added trehalose caprate up to 60 mg/l.

Figure 3 shows the measured viscosity for shear stress incrementally increasing from 0.1 to 200 Pa. The HMA solution, is viscoelastic exhibiting a shear thickening behavior at moderate shear stress essentially due to the transformation of intra into intermolecular hydrophobic junctions under shear and a shear thinning behavior at a critical shear stress (σ_c) around 4 Pa. In the presence of trehalose caprate, the measured variations of the alginate solution viscosity are similar, showing a slight shear thickening effect followed by a strong shear thinning effect above a critical shear stress. However, the measured zero-shear viscosity and critical shear stress are significantly modified.

Figure 4 reports the measured zero-shear viscosity as a function of added surfactant concentration and shows a three-domain variation curve. At trehalose caprate concentrations up to 25 mg/l, the viscosity first sharply increases from 10 to 450 Pa.s. Then, in a very narrow concentration range between 25 and 35 mg/l, the viscosity drops down to 60 Pa.s. At higher trehalose caprate concentrations, one again observe an increase in viscosity that reached 500 Pa.s at 60 mg/l surfactant.



Such a three-domain variation curve has not been observed in previously published studies examining the rheological properties of hydrophobically modified polymers with increasing surfactant concentrations. This behavior can be readily interpreted in terms of interactions between the alkyl groups present on the polymer and the surfactant. At low concentrations to 25 mg/l, the molecules of surfactant interact with polymer hydrophobic groups strengthening and stabilizing the reversible intermolecular hydrophobic associations network. [4, 8, 15]. The concentration corresponding to the maximum (25 mg/l) is called CAC and corresponds to the formation of mixed micelles between surfactant and polymer hydrophobic groups (**Figure 5a**) [42].

At a critical shear stress (σ_c) these junctions disrupt and have no time to reform. Examining **Table 1**, the critical shear stress first increases from 4 to 8 Pa at 25 mg/l, then decreases to 4 Pa at 35 mg/l and increases again to 12 Pa at 60 mg/l. The estimated lifetime of intermolecular junctions calculated as the ratio of the solution viscosity at the onset of shear thinning to the critical shear stress [10] increases from 2 s for HMA alone to a maximal value to 50 s in the presence of 25 mg/l trehalose caprate, then decreases to 10 s at 35 mg/l and finally increases again up to 18 s.

For TrC10 concentrations between 25 mg/l – 35 mg/l, the decrease in viscosity is due to the to an envelopment of hydrophobic groups by surfactant aggregates (**Figure 5b**). This tends to isolate polymer chains and progressively break the intermolecular hydrophobic junctions. The average lifetime of hydrophobic junctions (τ) at these concentrations and critical shear stress decrease (**Table 1**) indicating the existence of a very weak temporary network structure [27].

In the third trehalose caprate concentration domain above 35 mg/l, the viscosity shows a second increase. This behavior is explained by the change of the micellar shape of the surfactant. In recently report, we have showed that trehalose caprate form cylindrical micelles, which grow to worm-like micelles with surfactant concentrations [38]. The mechanism of association of TrC10 in this concentrations range with HMA should be viewed as a network of polymer bridged by cylindrical micellar surfactant (**Figure 5c**). Such behavior has been observed in Panmai *et al.* [43] and Peiffer, [44-45] works with hydrophobically modified cellulose. They showed that, in the presence of spherical micelles of CTAB, the viscosity of the polymer decreases. However, in the presence of salt, the CATB micelles grow and present rod like shape which in the presence of the hydrophobically modified cellulose induce an increase of the viscosity. Thus the spherical micelles isolate the polymer chains and break progressively the intermolecular hydrophobic junctions. Whereas, in the case of rod-like micelles they maintain the hydrophobic interaction by forming a bridge between hydrophobic chains.

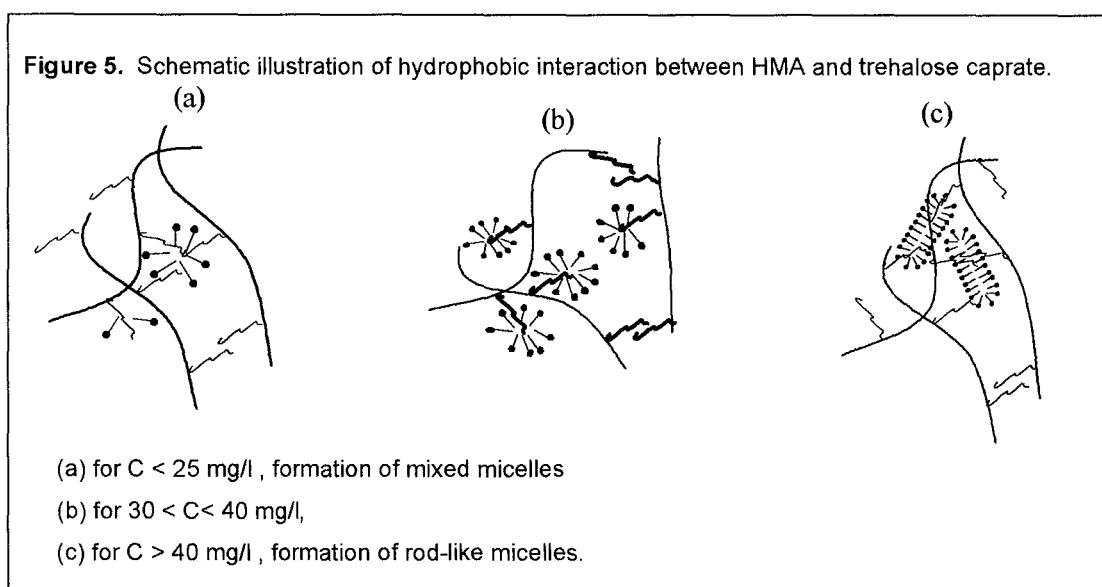


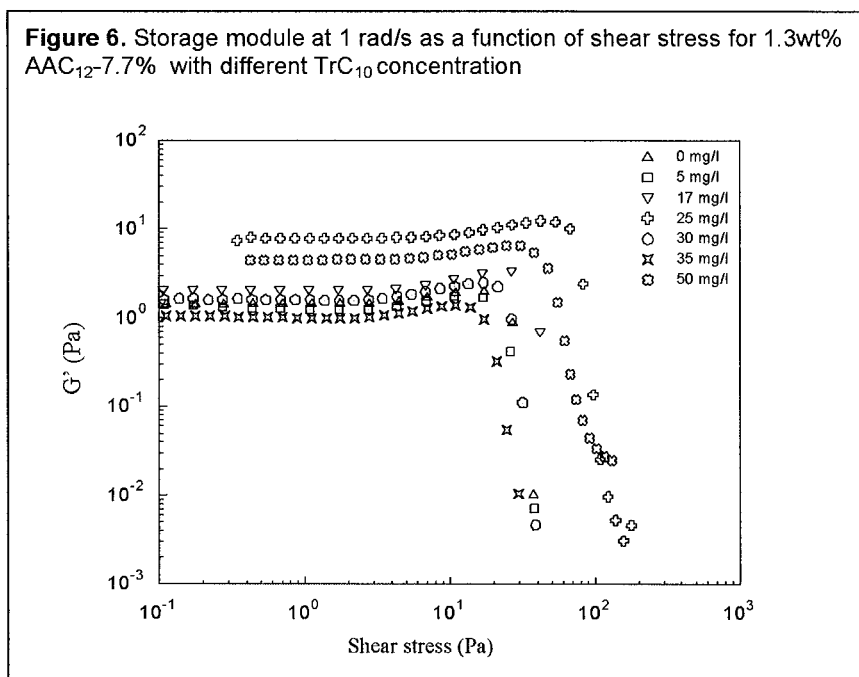
Table 1. Variation of junctions life time as a function of surfactant concentrations

Concentration of TrC ₁₀ (mg/l)	η_c	σ_c	Life time (s)
0	8	4	2
10	139	8	17
25	300	6	50
35	40	4	10
45	117	10	11.7
60	230	12	20

3.2. Oscillatory experiments

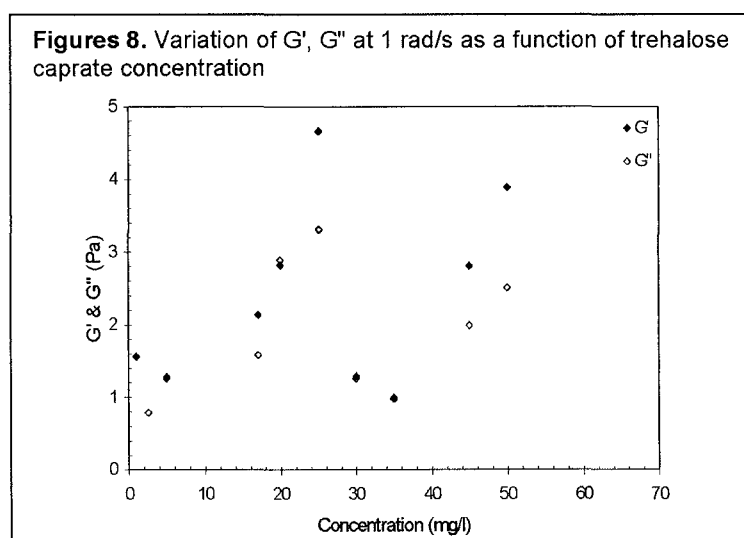
The rheological properties of the mixed HMA and trehalose caprate solutions were also investigated under oscillatory shear. In order to check the domain of linear viscoelasticity, the storage modulus G' was first measured as a function of applied shear stress at 1 rad/s oscillation frequency. **Figure 6** shows that at all surfactant concentrations G' remains constant below a critical shear stress of 10 Pa. In the linear domain the variation of the storage and loss moduli versus pulsation of HMA polymer for various TrC10 concentrations, is showed in **Figure 7**. For HMA alone, very similar values of G' and G'' , increasing with frequency from 0.2 to 3 Pa are found. In the presence of trehalose caprate, G' and G'' increase as the surfactant concentrations until a maximum value, which correspond to the critical concentration, CAC, observed in the steady state experiments. No cross over G'/G'' was detected in the frequency range examined, indicating that the system became more structured. At 35 mg/l, the storage and loss moduli values decrease and a cross over G'/G'' is observed, this behavior indicates an increase of the system dynamics. At concentration above 35 mg/l, a second increase in both moduli values indicate the reorganization of the system. This observation is in agreement with the viscosity results.

From figure 7, the storage modulus (G') at 1 rad/s values were extracted and plotted against surfactant concentrations in **Figures 8**. At moderate to high frequency G' is related to the plateau G_N^0 , which represent the number of mechanically active intermolecular junctions. The shape of $G'_{@1\text{ rad/s}}$ is similar to that of the viscosity. G' and G'' , that were measured near 1 Pa for HMA alone, first increased to reach, at 25 mg/l surfactant, maximal values around 5 and 3 Pa, respectively. They decreased between 25 and 35 mg/l, and increased again at higher surfactant levels. In the investigated range of conditions the storage module was larger than the loss modulus, which is indicative of a strong elastic behavior.



It is to be noted that the resulting increased viscoelastic properties can be due to an increase either in the number of intermolecular hydrophobic associations and/or in the average life time of the hydrophobic junctions [15-16, 20, 46-47]. The observed increases both in the critical stress (σ_c) and in the hydrophobic junction lifetime (τ) are a clear indication of strengthened hydrophobic junctions (Table 1). Moreover the measured increase, at high oscillation frequencies, of the storage modulus can be interpreted as an increase in the number of intermolecular junctions. Thus, in our case, both effects are likely to be present. Our results are in agreements with those of Seng's *et al.* [15], who worked with hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE) polymer and sodium dodecyl sulfate (SDS). In contrast, Aubry *et al.* [13] showed that the addition of a non ionic surfactant, at low concentration to hydrophobically modified (hydroxypropyl) guar water solution (10 g/l) induces no variation of the life time upon the addition of surfactant but only an increase in the number of hydrophobic junction is observed. It's important to note that the values of these lifetimes are higher than those found in Aubry [13] or Seng [15] works. This could be due to the higher value of the viscosity of our system comparing with other works.

The variation in the dynamics should reflect variations in the lifetime of the hydrophobic groups in the mixed micellar junctions. An increased lifetime should lead to an increase in relaxation time, although the two quantity are not simply related [27]. The spectra from figure 7, do not allow the determination of the relaxation time of our system, but we suppose that it increase upon the addition of TrC10.



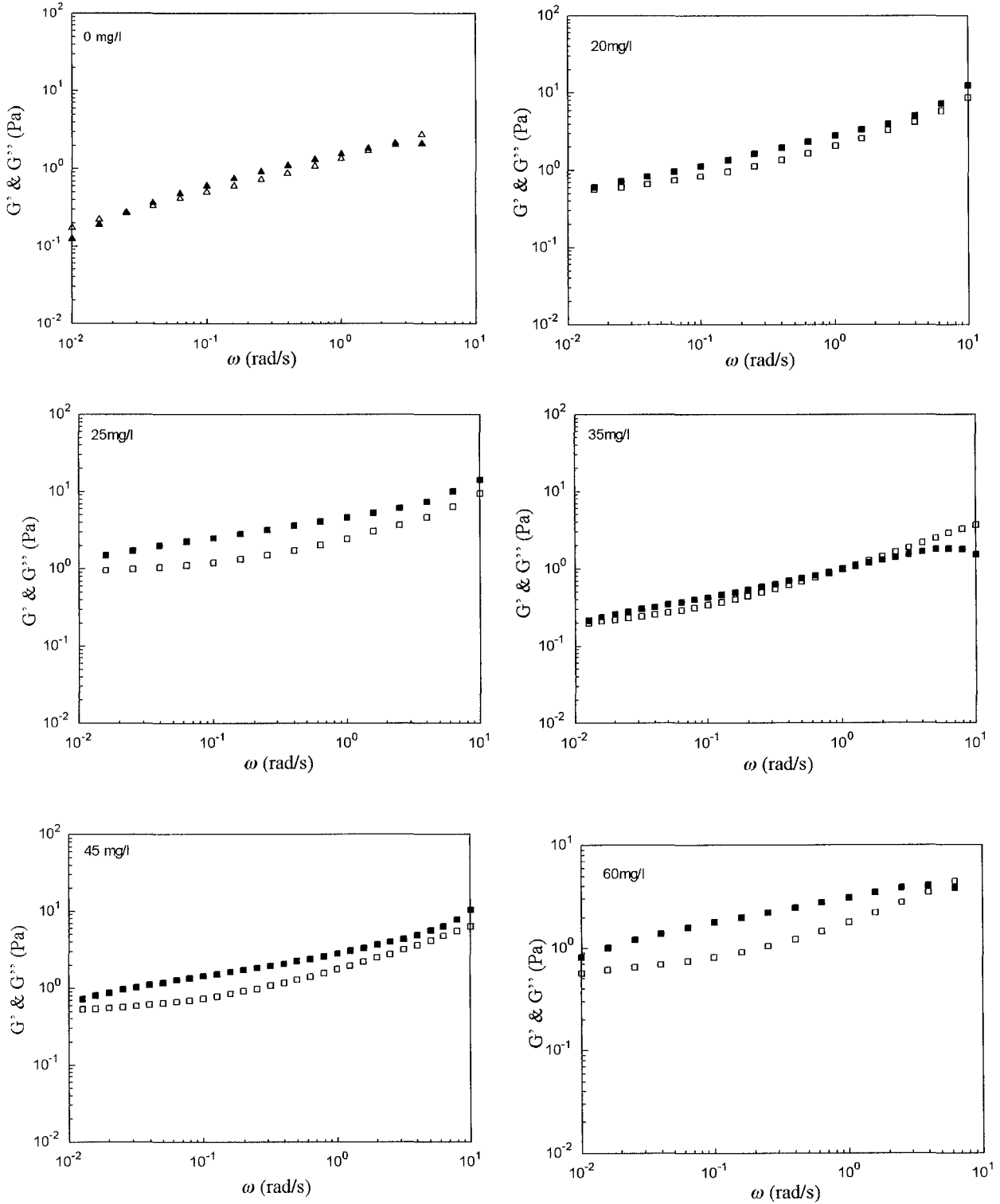
4. CONCLUSIONS

The enzymatically synthesized trehalose caprate surfactant strongly interacts with a hydrophobically modified polysaccharide such as alginate and gives rise to important rheological effects. A major finding is the complex three-domain variation with the surfactant concentrations of several of the measured rheological parameters, namely the zero-shear viscosity, the critical shear stress, the storage and loss moduli.

With increasing trehalose caprate addition, in a first domain up to a critical concentration of 25 mg/l, which is close to the cmc of trehalose caprate alone in water, all four rheological parameters are found

to first sharply increase. With further increasing surfactant level, in a relatively narrow concentration range between 25 and 35 mg/l, these parameters decrease, before increasing again at higher surfactant concentrations. At concentrations below or above its cmc in water, trehalose caprate forms either mixed micelles with the hydrophobic groups of the polymer, or cylindrical micellar bridges that cross link the hydrophobic moities of the polysaccharide. Both these interactions result in strong increases in the viscoelastic properties of the hydrophobically modified alginate in the semi-dilute concentration regime. Such favorable rheological interactions between sugar based surfactants and modified polysaccharides are expected to find increasing application in food, cosmetic, pharmaceutical or biomedical formulations.

Figure 7. Storage and loss module as a function of the pulsation ω for 13 g/l HMA solution with different TrC₁₀ concentrations, 20 °C. G' (■) and G'' (□).



REFERENCES

- [1]. K.C. Tam, R.D. Jenkins, M.A. Winnik and D. R. Bassett, *Macromolecules*, 31 (1998) 4149.
- [2]. T. Annable, R. Buscall. and D. Whittlestone, *J. Rheol*, 37 (1993) 695.
- [3]. F. Tanaka, S.F. Edwards, *J. Non-Newtonien Fluid Mech*, 43 (1992) 247.
- [4]. R.D. Jenkins. The fundamental thickening mechanism of associative polymers in latex systems: A rheological study, PhD Thesis, Lehigh University, 1990.
- [5]. E. Kumacheva, Y. Rharbi, M.A. Winnik, L. Guo, C.K. Tam and R.D. Jenkins, *Langmuir*, 13 (1997) 182.
- [6]. V. Tirtaatmadja, K.C. Tam and R.D. Jenkins, *Macromolecules*, 30 (1997) 3271.
- [7]. K.C. Tam, L. Guo, R.D. Jenkins and D. Bassett, *Polymer*, 40 (1999) 6369.
- [8]. A. Siquin, P. Hubert, Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 112 (1996) 193.
- [9]. R. Lapasin and S. Pricl, *Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications*, Chapman & Hall, United Kingdom, 1995.
- [10]. T. Aubry and M. Moan, *J. Rheol*, 38 (1994) 1681.
- [11]. I. Bataille, J. Huguet, G. Muller, G. Macanu and A. Carpov, *Int. j. biol. macromol.*, 20 (1997) 179.
- [12]. O. Philippova, E. Volkov, N. Sitnikova and A. Khokhlov, *Biomacromolecules*, 2 (2001) 483.
- [13]. T. Aubry and M. Moan, *J. Rheol*, 40 (1996) 441.
- [14]. A. Sarrazin-Cartalas, I. Iliopoulos, R. Audebert and U. Olsson, *Langmuir*, 10 (1994) 1421.
- [15]. W.P. Seng, K.C. Tam and R.D. Jenkins, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 154 (1999) 365.
- [16]. S. Panmai, R. Prud'homme and D. Peiffer, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 147 (1999) 3.
- [17]. J. Kaczmariski, M. Tarng and J.E. Glass, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 147 (1999) 39.
- [18]. K. Løyen, I. Iliopoulos, U. Olsson and R. Audebert, *Prog. colloid & polym. sci*, 98 (1995) 42.
- [19]. L. Bromberg, M. Temchenko and R.H. Colby, *Langmuir*, 16 (2000) 2609.
- [20]. K.C. Tam, W.P. Seng, R.D. Jenkins and D. R. Basset, *J. polym. sci. B*, 38 (2000) 38.
- [21]. C. Du Reau and A. Brooks, U.S. patent 6,191,083, 2001.
- [22]. M. Maubru, U.S. patent 2,003,223,948, 2003.
- [23]. K. Rigal and G. Mckelvey, W.O. patent 0,122,928, 2001.
- [24]. R.J. English, J.H. Laurer, J.R. Spontak and S. Khan, *Ind. eng. chem. res*, 41 (2002) 6425.
- [25]. M. Huldén, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 82 (1994) 263.
- [26]. K. Zhang, B. Xu, M.A. Winnik, P. Macdonald, *J. phys. chem*, 100 (1996) 9834.
- [27]. L. Piculell, M. Ergermayer and J. Sjöström, *Langmuir*, 19 (2003) 3643.
- [28]. K. Thuresson, B. Lindamn and B. Nyström, *J. phys. chem. B*, 101 (1997) 6450.

- [29]. E. Amis, N. Hu, T. Seery, T. Holgen-Esch, M. Yassini and F. Hwang, In J.E. Glass (Eds.) Hydrophobic polymers: performance with environmental acceptability. Advances in Chemistry series, no. 248, American Chemical society, Washington, 1996, Chapter 16.
- [30]. F. Mancini, L. Montanari, D. Peressini and P. Fantozzi, *Lebensl.-Wiss.u.-Technol*, 35 (2002) 517.
- [31]. D. gomez_Diaz and J.M. Navaza, *J. Food Eng*, 64 (2004) 143.
- [32]. S. Pelletier, P. Hubert, Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie, *J. biomed. materi. res*, 54 (2001) 102.
- [33]. M. Kierstan, C. Bucke, *Biotechnol. bioeng*, 19 (1977) 387.
- [34]. Bang Kae Riong, K.R. patent 2,002,070,226, 2002.
- [35]. S. Pelletier, P. Hubert, F. Lapique and E. Dellacherie, *Carbohydr. polym.*, 43 (2000) 343.
- [36]. T. Higashiyama, *Pure. Appl. Chem*, 74 (2002) 1263.
- [37]. S. Walter, U.S. patent 4,839,164, 1989.
- [38]. D. Sfayhi, Ph.Marchal, V. Sadtler, L. Choplin, M. Ghoul and J.M. Engasser, Submitted article in *Langmuir*.
- [39]. D. Coulon, M. Girardin and M. Ghoul, *Process biochem*, 34 (1999) 913.
- [40]. F. Chamouleau, D. Coulon, M. Girardin and M. Ghoul, *J. mol. catal., B Enzym.*, 11 (2001) 949.
- [41]. F. Della Valle, U.S. patent, 4,965,353, 1990.
- [42]. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmerg and B. Kronberg, *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley & sons, New York, 1998.
- [43]. S. Panamai, R. Prud'homme, D.G. Peiffer, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 147 (1999) 3.
- [44]. D. G. Peiffer, U.S. Patent 5,036,136, 1991.
- [45]. D. G. Peiffer, *Polymer*, 31 (1990) 2553.
- [46]. S. Nilsson, K. Thuresson, B. Lindman and B. Nyström, *Macromolecules*, 33 (2000) 9641.
- [47]. E.D. Goddard and P. Anathapadmanabhan, *Interactions of surfactants with polymers and proteins*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.

Résultats à retenir de cet article

Dans le présent article, nous avons montré que :

- L'ajout de différentes concentrations en caprate de tréhalose entraîne une variation des propriétés rhéologiques de la solution AAC12 à 13 g/l. En effet, suite à l'ajout du tensioactif, la viscosité de plateau montre une variation de trois phases à savoir : une augmentation suivie d'une chute, puis d'une nouvelle augmentation. Un tel résultat est expliqué par :

- A faibles concentrations en TrC10, les molécules vont interagir avec les groupements hydrophobes et stabiliser par la suite les interactions intermoléculaires hydrophobes

préexistantes. Ceci aura par conséquent un accroissement de la durée de vie de ces jonctions ainsi que leur nombre ce qui entraînent une augmentation de la viscosité.

- Pour des concentrations en TrC10 comprises entre 25 et 35 mg/l, la viscosité du système diminue. Les micelles du tensioactif vont masquer les groupements hydrophobes et une partie des associations intermoléculaires hydrophobes ne peuvent plus se former. La durée de vie des jonctions hydrophobes ainsi que leur nombre diminuent en conséquence.

- Pour des concentrations supérieures à 35 mg/l, la viscosité de plateau augmente. Ce comportement est dû à l'interaction entre les micelles cylindriques du tensioactif et les groupements hydrophobes du polymère. Ces interactions renforcent par conséquent les groupements hydrophobes du polymère et par la suite augmentent leur durée de vie et leur nombre de jonctions.

IV.3.2. Effet du tensioactif sur la dynamique du réseau hydrophobe de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 (test de fluage).

Dans la précédente partie, les études rhéologiques en régime permanent et oscillatoire ont mis en évidence la formation d'un réseau hydrophobe entre les molécules de l'alginate hydrophobiquement modifié et le caprate de tréhalose. Selon la concentration du tensioactif, la formation du réseau peut résulter de l'établissement de liaisons intermoléculaires hydrophobes entre les groupements hydrophobes de l'alginate, de la formation de micelles mixtes incluant les molécules du tensioactif et les groupements hydrophobes du polymère ou bien de pontage hydrophobes entre les micelles cylindriques du tensioactif et les groupements hydrophobes du polymère.

Dans le domaine linéaire, le balayage en fréquence compris entre 10^{-2} et 10^2 rad/s appliquées aux différentes solutions en présence de tensioactif, n'a pas permis de déterminer leurs temps de relaxation. L'objectif de cette partie est donc d'évaluer l'effet du tensioactif sur la dynamique des associations intermoléculaires hydrophobes dans le domaine de viscoélasticité linéaire et plus précisément, sur le temps de retard λ caractéristique de l'échantillon déterminé par le test de fluage. La valeur de ce paramètre dépend du rythme du désenchevêtrement et de

la rupture des jonctions intermoléculaires sous l'effet du mouvement brownien indépendamment de la contrainte appliquée, dans la mesure où elle est inférieure à la limite de linéarité de l'échantillon.

La solution est initialement à l'équilibre caractérisée par un certain nombre de connexions intermoléculaires. L'application d'une faible contrainte induit une déformation et par la suite une complaisance $J(t)$ qui augmente avec le temps jusqu'à l'établissement d'un régime d'écoulement stationnaire. La **figure IV.7** montre la variation de $J(t)$ en fonction du temps de cisaillement pour une solution de AAC12 à 13 g/l en présence ou non de tensioactif. Pour un temps t compris entre 10 et 200 s, on remarque que la complaisance augmente progressivement (comportement viscoélastique linéaire) et tend vers une droite de pente constante (comportement visqueux linéaire). Un tel comportement a été également observé pour d'autres solutions de l'alginate hydrophobiquement modifié [Pelletier, 98., Rastello, 02]. A l'examen de la figure IV.7, on remarque également une forte influence de la concentration du caprate de tréhalose sur l'évolution de la complaisance.

Afin d'accéder au temps de retard λ , on ajuste l'équation IV.1 (paragraphe IV.1.3, page 107) à l'ensemble des points expérimentaux pour les différentes solutions étudiées (Figure IV.7). Les différents paramètres de cette équation sont présentés dans le **tableau IV.4** pour la solution AAC12 seule et en présence de différentes concentrations en tensioactif.

Tableau IV.4. Paramètres de l'équation (IV.1) pour les différentes solutions étudiées

Concentrations (mg/l)	$1/G_0$	$1/G_1$	λ (s)	η_0 (Pa.s)
0	2.25 ± 1	12 ± 7	278 ± 25	12 ± 2
17	2 ± 0.5	4 ± 1	530 ± 50	220 ± 20
25	2.5 ± 0.3	4.2 ± 0.6	863 ± 20	452 ± 80
30	5.2 ± 0.5	14.3 ± 0.6	880 ± 100	93 ± 10
35	9 ± 3	43 ± 11	995 ± 110	48 ± 5
50	1.7 ± 0.2	1.8 ± 0.8	420 ± 60	440 ± 44
60	1.2 ± 0.4	2.7 ± 1	668 ± 50	552 ± 12

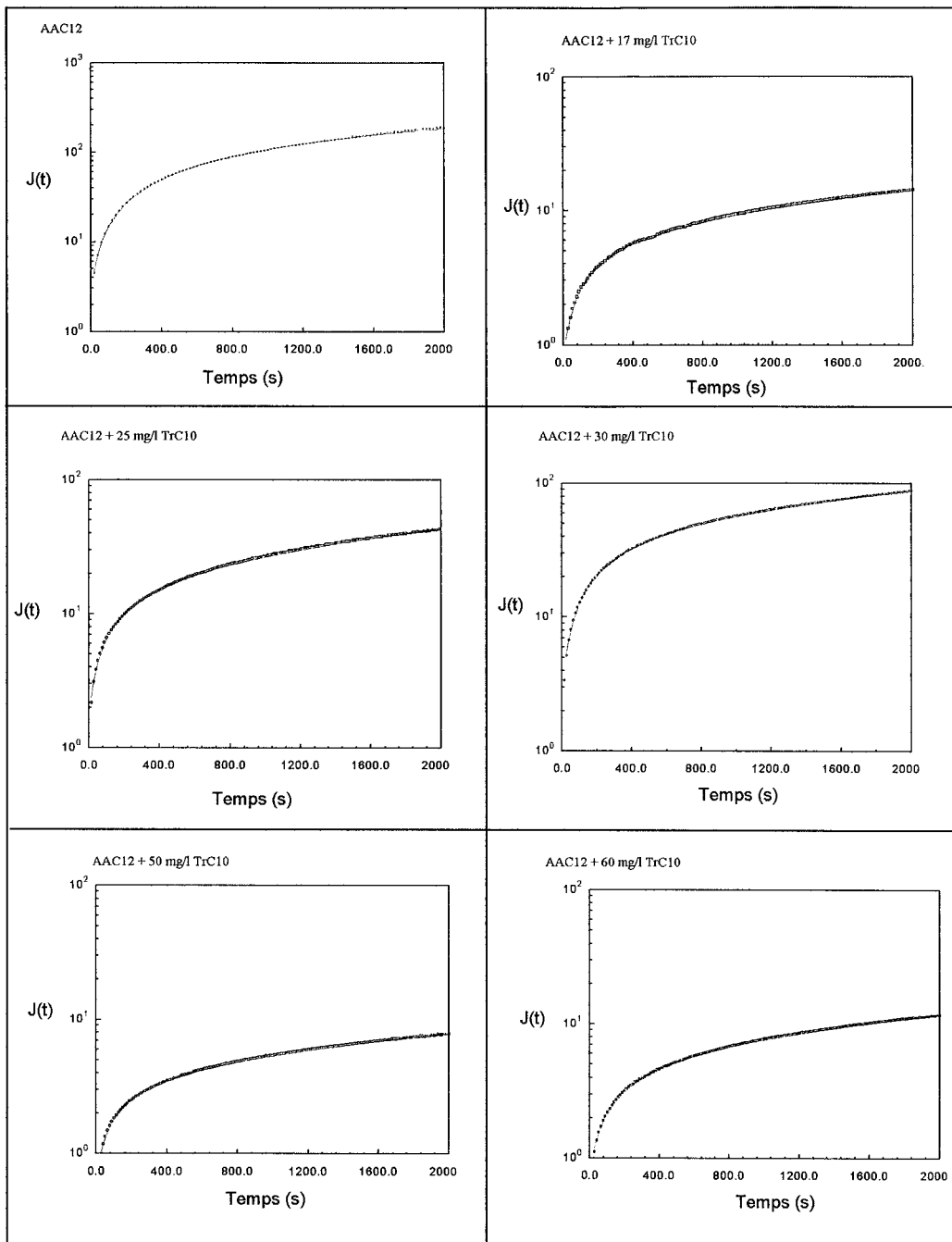


Figure IV.7. Variation de la complaisance $J(t)$ en fonction du temps pour une solution de AAC12 en présence de TrC10 ; la ligne continue correspond à l'ajustement de l'équation IV.1 aux points expérimentaux.

A l'examen du tableau IV.4 et de la figure IV.8, on remarque que la viscosité augmente pour des concentrations en tensioactifs comprises entre 0 et 25 mg/l, suivie d'une chute pour des concentrations comprises entre 30 et 35 mg/l. Pour des concentrations en caprate de tréhalose supérieures à 35 mg/l, la viscosité augmente de nouveau. Les valeurs de la viscosité de plateau ainsi que sa variation en fonction de la concentration en tensioactif rejoint les résultats observés dans l'étude précédente (paragraphe IV.3.1, page 113).

Il est à souligner l'évolution parallèle entre le temps de retard et la viscosité de plateau en dépit du décalage observé pour des concentrations comprises entre 25 et 35 mg/l. A faibles concentrations, le temps de retard λ augmente et passe de 278 s sans tensioactif à 863 s en présence de 25 mg/l de caprate de tréhalose. A ces concentrations, le tensioactif interagit avec les groupements hydrophobes du polymère et par la suite ralentit le désenchevêtrement et la rupture des associations intermoléculaires sous l'effet du mouvement brownien.

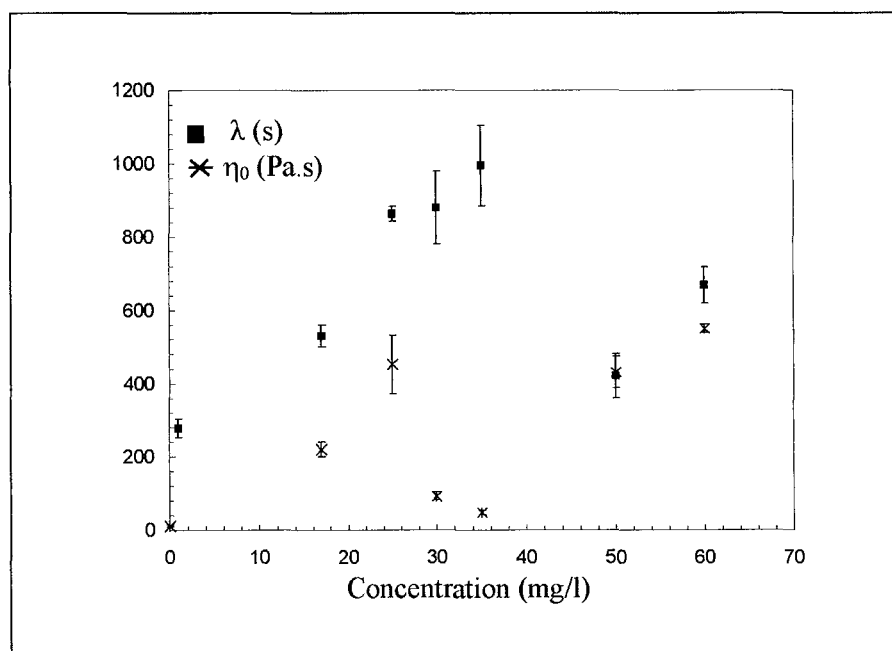


Figure IV.8. Variation de la viscosité de plateau et le temps de retard λ en fonction de la concentration en caprate de tréhalose.

IV.3.3. Effet du tensioactif sur la cinétique de reformation du réseau hydrophobe de l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 après sa destruction.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'effet du tensioactif sur la cinétique de reformation du réseau hydrophobe à différentes concentrations en tensioactif après que celui-

ci a été détruit. A cet effet, on applique une contrainte élevée (100 Pa), en dehors du domaine linéaire des échantillons pendant 1000 s puis on ramène la contrainte à sa valeur initiale (0.5 Pa) pendant 2000 s.

La variation de la viscosité en fonction du temps du cisaillement montre une première augmentation très rapide au cours de la première minute, suivie d'une augmentation plus lente qui tend vers un plateau (**Figure IV.9**). Cette variation est liée à la superposition de deux phénomènes à savoir la viscoélasticité et la thixotropie liée à la restructuration de l'échantillon.

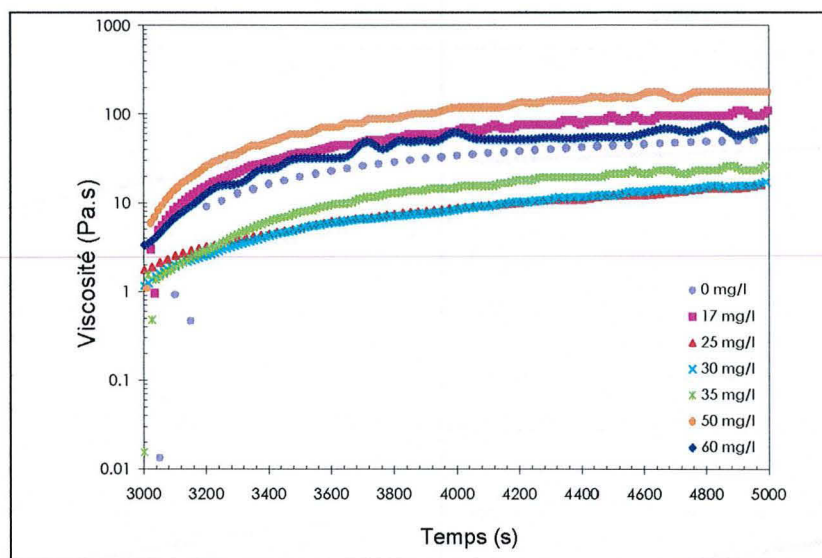


Figure IV.9. Variation de la viscosité en fonction du temps pour une solution de AAC12 en présence de TrC10

La variation de la viscosité en fonction du temps peut être décrite par une équation cinétique du type :

$$\eta = C_1 (1 - \exp(-t K_1)) \quad (\text{IV.2})$$

Où C_1 correspond à la viscosité de la solution à temps infini (viscosité de plateau) et K_1 est une constante cinétique caractéristique de l'évolution du système. L'ajustement de cette équation aux points expérimentaux est représenté à la **figure IV.10** sous forme linéaire et il montre clairement l'étroitesse de l'accord entre l'équation IV.2 et les mesures expérimentales. Les valeurs des paramètres de l'équation IV.2 pour différentes solutions de AAC12 en présence de tensioactif sont rassemblées dans le **tableau IV.5**.

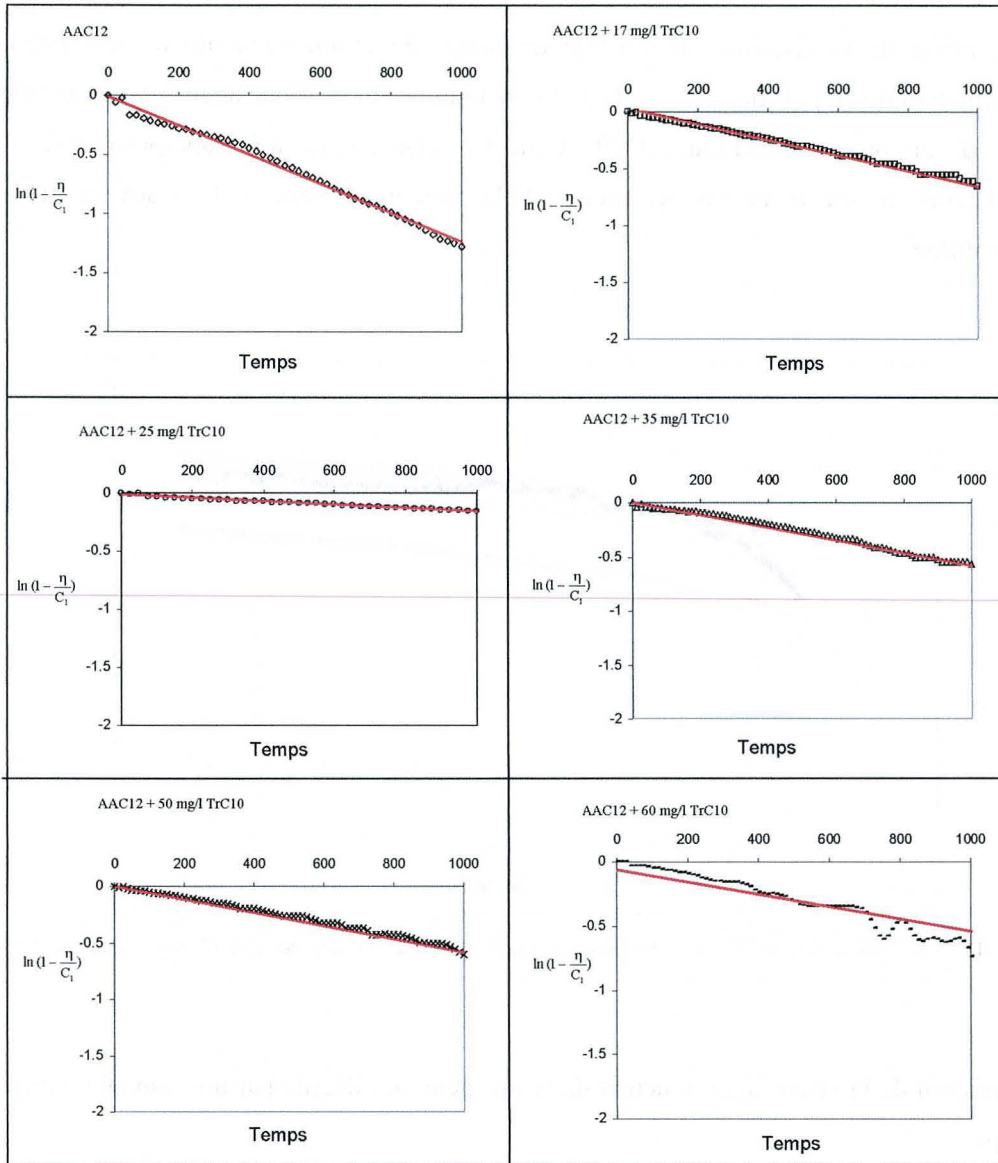


Figure IV.10. Variation de $\ln(1 - \eta/C_1)$ en fonction du temps pour une solution de AAC12 en présence de TrC10 ; la ligne continue correspond à l'ajustement de l'équation IV.2 aux points expérimentaux.

Tableau IV. 5. Paramètres de l'équation (IV.2) pour les différentes solutions étudiées

Concentrations (mg/l)	η_0 (Pa.s)	K_1 (s^{-1})
0	12	10^{-3}
17	156	$0.6 \cdot 10^{-3}$
25	69	$0.1 \cdot 10^{-3}$
30	37	$0.3 \cdot 10^{-3}$
35	34	$0.6 \cdot 10^{-3}$
50	368	$0.4 \cdot 10^{-3}$
60	97	$0.7 \cdot 10^{-3}$

A l'examen du tableau IV.5, on remarque que K_1 diminue de 10^{-3} (s^{-1}) à 10^{-4} (s^{-1}) en présence de 25 mg/l en tensioactif. Ainsi, le tensioactif ralentit la cinétique de reformation des jonctions intermoléculaires hydrophobes. De plus, K_1 montre un minimum à 25 mg/l en TrC10 c'est-à-dire au voisinage de la CMC (Tableau IV.5). Ce comportement est à mettre en relation avec le résultat sur la viscosité du plateau de AAC12, où le maximum de viscosité est observé à 25 mg/l.

Lorsque la contrainte est ramenée à 0.5 Pa, on remarque que la solution AAC12 sans tensioactif retourne à la valeur initiale de sa viscosité après 30 min, alors que celles en présence de tensioactif ne retournent pas à leur valeurs de viscosité initiale. De plus, on remarque que la variation de la viscosité de plateau en fonction de la concentration en tensioactif ne suit plus la même tendance précédemment observée.

En effet, en présence de tensioactif, la viscosité du réseau structuré augmente plus lentement et la viscosité du plateau du système ne revient pas à sa valeur initiale sur une durée équivalente. Ce comportement montre que la solution ne se restructure pas complètement et qu'une partie des connexions intermoléculaires initialement présentes dans l'échantillon ne sont pas encore reformées. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- Le tensioactif influence la durée de rétablissement de la viscosité initiale et par la suite, la durée d'observation (2000 s) pour l'échantillon après cisaillement n'est pas suffisante.

• Suite à l'application d'une contrainte élevée, le tensioactif va interagir avec les groupements hydrophobes empêchant la reformation des associations intermoléculaires hydrophobes.

IV. 3. 4. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifié en C12- Brij 30 à 13 g/l

Dans le présent article, les propriétés d'interactions entre l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et un tensioactif non ionique C12EO4 (Brij 30) ont été étudiées. Ce tensioactif présente une chaîne alkyle en C12 avec groupement hydrophile de type polyoxyéthylène, dont la formule chimique est $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$.

Influence of the concentration of ethoxylated laurate on the rheological behavior of an hydrophobically modified alginate solution

Dorra Sfayhi^{1,2}, Philippe Marchal², Véronique Sadler², Lionel Choplin², P. Hubert³, E. Dellacherie³
Mohamed Ghoul¹, Jean-Marc Engasser¹

Institut National Polytechnique de Lorraine

1- Laboratoire Bioprocédés Agroalimentaires, INPL-ENSAIA, 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 172, F-54505 Vandoeuvre-les-Nancy, France

2- Centre de Génie Chimique des Milieux Formulés Complexes, INPL-ENSIC, BP 451, F-54001 Nancy, France

3- Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, UMR CNRS-INPL 7568, BP 451, F-54001, Nancy, France

ABSTRACT

Rheological interactions between an hydrophobically modified alginate (HMA) polymer, at 13 g/l and a nonionic ethoxylated laurate surfactant were investigated. Under steady shear conditions, solutions containing 13 g/l HMA exhibit a three-domains variation curve of the zero-shear viscosity as a function of surfactant concentration. The viscosity first increases from 10 Pa.s to 800 Pa.s, then drops down to 80 Pa.s in a very narrow concentration range, and finally increases again at surfactant concentration above its CMC in water. Similar three-domain variation curves with surfactant concentrations, have been obtained for the calculated junctions life time and the measured storage and loss moduli under oscillatory stress. This strong rheological influence of surfactant suggests that

the non ionic surfactant may form different polymer-interacting structures, depending on its concentration. Below the CMC, the surfactant assembles in mixed surfactant-polymer micelles that reinforce the associative hydrophobic network. Slightly above the CMC, an excess of surfactant micelles leads to an envelopment of the polymer hydrophobic groups, which progressively breaks intermolecular junctions. Finally at higher concentrations the ethoxylated laurate surfactant forms large vesicles that efficiently crosslink the polymer hydrophobic side chains.

INTRODUCTION

Interactions between hydrophobically modified soluble polymers and nonionic surfactants result in the formation of intermolecular networks and therefore the possibility to control the rheological properties of formulated products as cosmetic compounds [1-2] or detergency formulations [3]. The strength of the hydrophobic interactions strongly depends on the structure and the concentrations of both the polymer and the surfactant.

When measuring the viscosity of the polymer solution at increasing non ionic surfactant concentrations, the most commonly reported observation is the presence of a maximum in viscosity, occurring at a concentration close to the CMC of the pure surfactant solution. This effect was attributed to the bridging, below the CMC, of the polymer hydrophobic groups with surfactant micelles, resulting in a strengthening of the hydrophobic interactions. Above the surfactant CMC concentration, on the contrary, the polymer hydrophobic groups may be masked by an excess of surfactant micelles, which causes a disruption of the hydrophobic interactions [4-7].

A quite different viscosity variation was reported with an alkali-soluble associative (HASE) polymer solution, in the presence of ethoxylated laurate surfactant [8] and with a hydrophobically modified poly(sodium acrylate) solution, in the presence of the same surfactants [9]. These works have shown a relatively constant viscosity up to the surfactant CMC, followed by a sharp viscosity increase at higher surfactant concentrations. This behavior has been attributed to the assembly, at high concentrations, of surfactants molecules in large vesicles that are able to strongly bridge the hydrophobic groups of the polymers.

Recently, when assessing the rheological properties of a hydrophobically modified alginate (HMA), in the presence of a newly synthesized trehalose caprate non ionic surfactant, we have observed a third type of behavior, showing a three-domains viscosity variation curve with increasing surfactant concentrations. It displays a first domain of increasing viscosity below the surfactant CMC a second domain of decreasing viscosity around the CMC and a third domain of, once again, increasing viscosity at trehalose caprate concentrations above the CMC. This variation has been explained as follows: below the CMC, the addition of trehalose caprate induced the formation of mixed surfactant-polymer micelles that reinforce the associative hydrophobic network; slightly above the CMC, an excess of surfactant micelles leads to an envelopment of the polymer hydrophobic groups, which

progressively breaks intermolecular junctions; at higher concentrations, the surfactant forms large cylindrical micelles that crosslink polymers hydrophobic group [10].

In order to further assess the interactions between HMA and non ionic surfactants, we have investigated the rheological properties, under steady and oscillatory shear, of the polymer solution in the presence of ethoxylated laurate as a nonionic surfactant.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals

HMA was synthesized following the procedure of Della Valle *et al.* [11]. The substitution ratio of the resulting amphiphilic derivative was around 7.7% (mol/mosaccharide unit). The nonionic ethoxylated laurate, C₁₂H₂₅(CH₂CH₂O)₄ (tradename Brij 30), was obtained from Sigma (France). Its CMC in water at 20°C was determined as 18.5 mg/l

Rheological measurements

Polymer solutions at a concentration of 14 g/l, were prepared by dissolving the hydrophobically modified alginate in water. Solutions were initially stirred at 10⁻¹ s⁻¹ during 24 h at ambient temperature. Appropriate amount of nonionic surfactant were added (from 0.36 mg/l to 3620 mg/l) and polymer solutions adjusted to a 13 g/l concentration. Solutions were homogenized at high shear rate (100 s⁻¹) during one hour, then left to equilibrate for 16 h at room temperature. Centrifugation (GR 2022 Centrifuge, JOUAN, Saint-Herblain, France) was subsequently performed (20 min, 3000 g) to remove entrapped air bubbles formed during stirring. The solutions were stored at 4°C overnight.

Rheological measurements were carried out with a SR 200 Rheometric Scientific rheometer equipped with parallel plate fixture (diameter 40 mm) The temperature was regulated by means of a Peltier temperature controller. For steady-shear measurements, the solution was initially sheared at 0.5 Pa during 30 mn. Viscosity was then measured at shear stress ranging from 0.1 to 200 Pa and at a fixed temperature of 20°C. The viscosity was measured after 100 s as a function of the shear stress to allow steady-state establishment. Oscillatory measurements were performed at 20°C, for frequencies between 0.01 rad/s and 10 rad/s.

RESULTS

Steady-state regime

The steady-shear viscosity of a 13 g/l HMA solution has been determined with the polymer alone, and with increasing added ethoxylated laurate surfactant up to 3620 mg/l. **Figure 1** shows the steady state viscosities as a function of shear stress, incrementally increasing from 0.1 to 300 Pa. The HMA solution alone exhibits a slight shear thickening behavior at low shear stress. Above a critical shear

stress of 3 Pa, on the contrary, a sharp viscosity decrease down to 0.1 Pa.s occurs, which is indicative of an important shear-thinning effect. Such a behavior is indicative of the formation and disruption of intermolecular hydrophobic network under shear [12].

In the presence of surfactant, the variation of the HMA viscosity are similar, showing a constant or slightly increasing viscosity, at low shear stress, followed by a strong shear-thinning effect above a critical shear stress. However, the zero-shear viscosities and critical shear stress, are significantly modified.

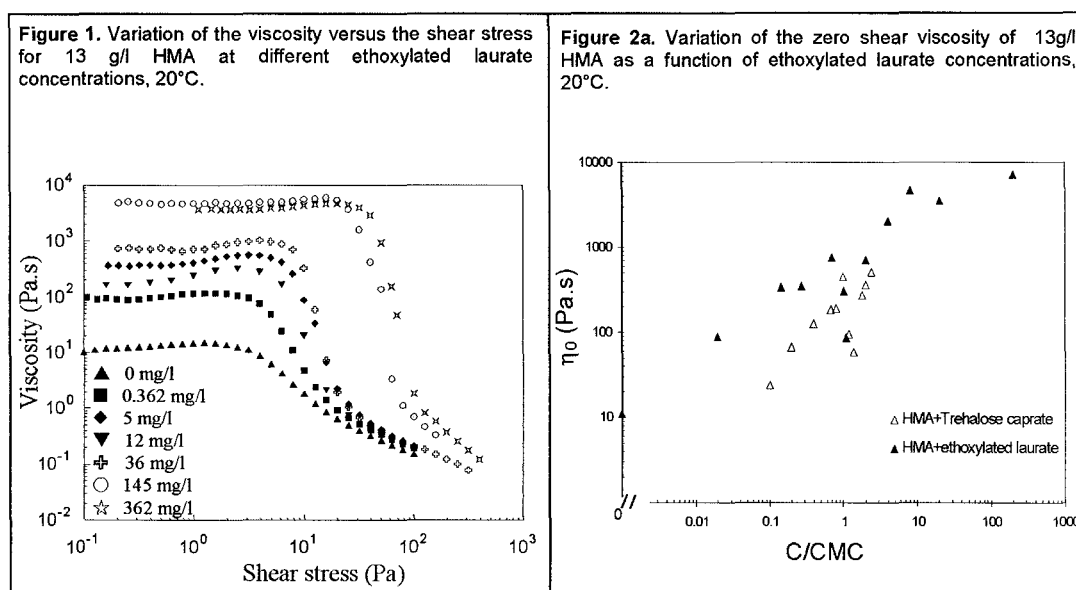


Figure 2 a, reports the zero-shear viscosity as a function of added surfactant concentration and shows a three-domains variation curve. At surfactant concentrations C/CMC up to 0.7 ($C_{Brij} = 12$ mg/l) the viscosity first sharply increases from 10 to 800 Pa.s. Then, in a very narrow concentration C/CMC range from 1 to 2, the viscosity drops down to 80 Pa.s. At high surfactant concentrations, an increase in viscosity is observed once again up to 8000 Pa.s at 3620 mg/l surfactant ($C/CMC = 200$).

The life time of the intermolecular hydrophobic junctions (τ), could be estimated from the variation of the viscosity as a function of the shear stress. In fact at critical shear rate (σ_c) the viscosity decrease (η_c) and the intermolecular junctions are disrupted. The ratio of η_c/σ_c is a good approximation of the life time (τ) [4, 13]. From figure 1, the critical shear stress and later on the life time of hydrophobic junctions can be obtained. The junction lifetime is around 2 s for HMA alone, it first increases to a maximal value to 39 s in the presence of 12 mg/l surfactant ($C/CMC = 0.7$), then decreases to 9 s at 36 mg/l ($C/CMC = 2$) and finally increases again up to 80 s. Hence, the variation of τ as a function of surfactant concentrations presents a similar curve shape to that of the viscosity (**Figure 2 b**).

Oscillatory regime

The rheological properties of the mixed solutions of HMA and non ionic surfactant have been also investigated under oscillatory shear. In linear regime, the evolutions of the dynamic (storage and loss) moduli of HMA at 1 Pa as a function of the frequency are reported in **Figures 3** for increasing surfactant concentrations. From 0 to 18 mg/l, G' and G'' are relatively independent of surfactant concentration. G' is close to G'' on the whole frequency range and both increase with frequency. This frequency dependency means that the formation and breakdown of intermolecular interactions occurs in time scales shorter than the oscillations period. From 36 to 3620 mg/l, G' and G'' increase with surfactant concentrations. G' is higher than G'' on the whole frequency range and show a lower dependency towards the frequency. This last point is characteristic of a gel- like behavior and is indicative of a slowdown of the dynamic of the system, in agreement with its life time increase (figure 2b).

Figures 4 reports the evolution of G' and G'' as a function of surfactant concentration At a fixed frequency of 1 rad/s. G' and G'' , that are near 1 Pa for HMA alone, first increase to reach a maximal values around 3.5 and 2 Pa respectively, at 12 mg/l surfactant. They decrease between 12 and 36 mg/l and increase again at higher surfactant levels.

Figure 2b. Variation of the life time for 13 g/l of HMA in the presence of different concentrations of ethoxylated laurate, 20°C.

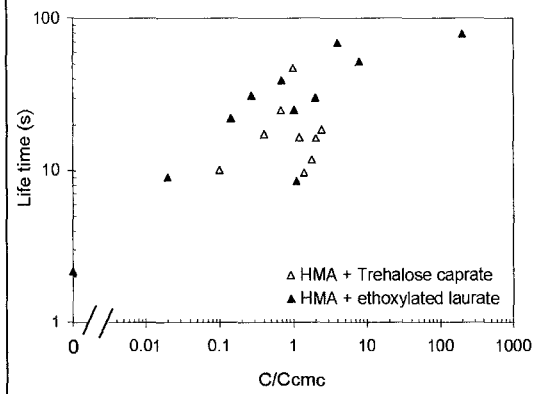


Figure 4. Variation of the G' , G'' at 1 rad/s of HMA solutions as function of ethoxylated laurate concentrations solutions 13a/l, 20°C.

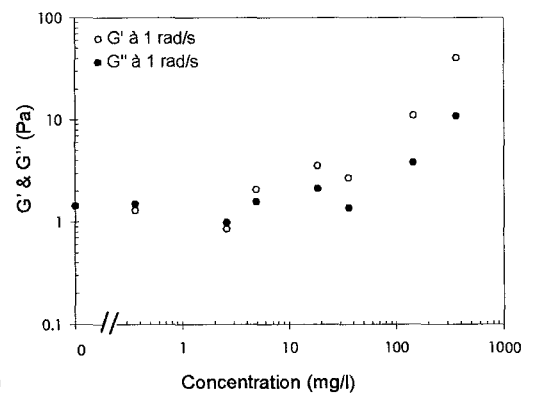
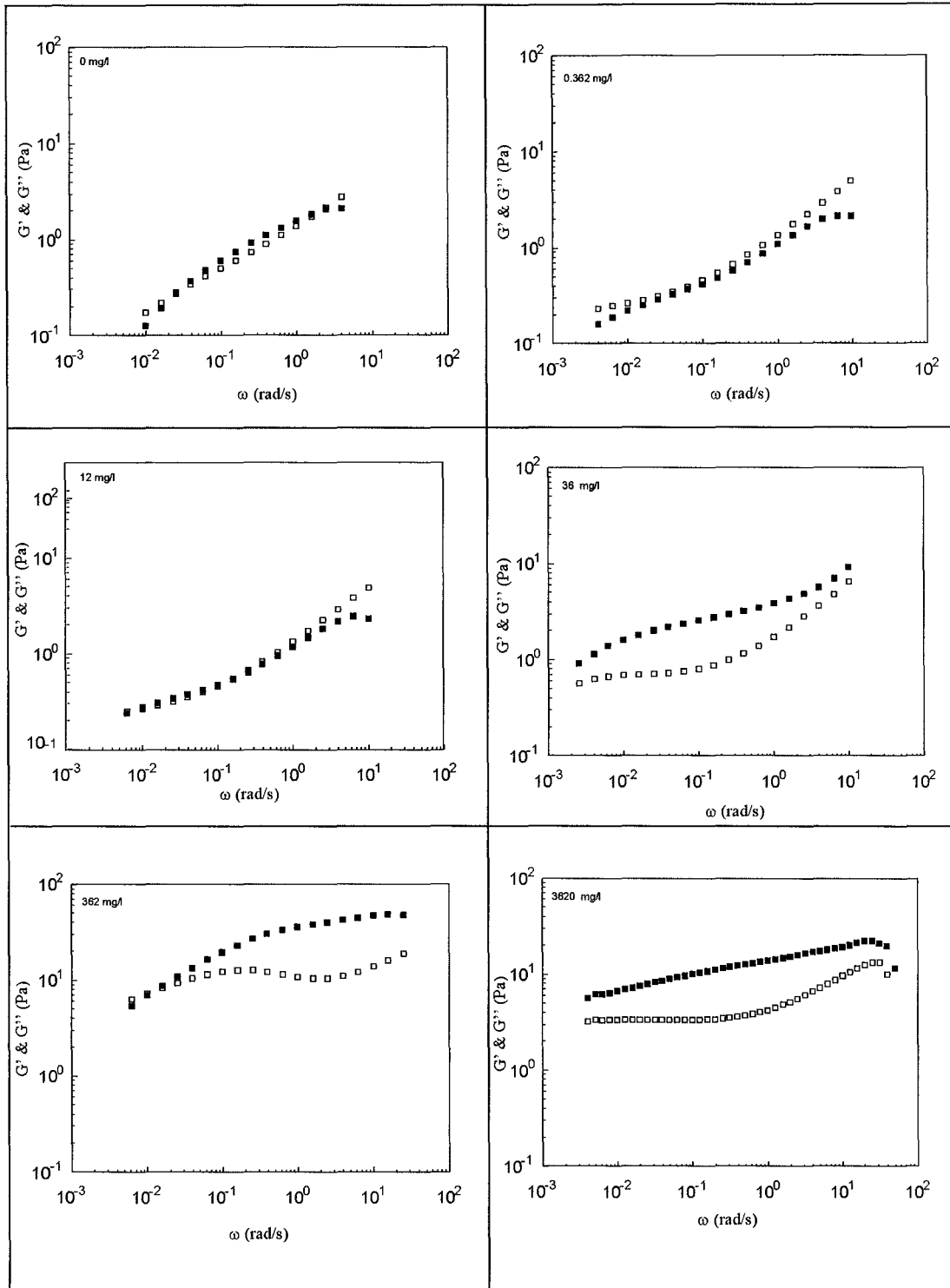


Figure 3. Storage and loss module as a function of the pulsation ω for 13 g/l HMA solution with different concentration. G' (■) and G'' (□)



DISCUSSION AND CONCLUSION

The major finding of this experimental investigation of the influence of ethoxylated laurate addition on the rheological properties of HMA solution at 13 g/l is the three-domains variation curve of rheological characteristics with increasing surfactant concentration. The zero-shear viscosity, the junction life time, the storage and loss moduli were all observed to sequentially increase, decrease and increase again, when the surfactant concentration was progressively increased below and above its CMC in water. These results are similar to those previously found with trehalose caprate, on HMA flow characteristics [10].

The variation of the viscosity can be due to the increase in the number of the hydrophobic junctions and/or an increase in their life time [14-15]. Thus, the surfactant molecules interact with hydrophobic groups, strengthen these junctions and therefore increase their lifetime which increase the viscosity of the system. At moderate frequency, G' represents the number of the intermolecular junctions where at concentrations below 36 mg/l, it varies slightly (**Figure 4**). At these concentrations, the life time of the hydrophobic junctions increase (Figure 2b) but their number is relatively constant. Hence, the first increase in the viscosity is mainly due to the increase of τ upon the addition of surfactant rather than an increase in their number. Whereas, for concentrations above 36 mg/l, both the number of hydrophobic junctions and also their lifetime increase, and the second increase in the viscosity is mainly due to the two phenomena.

This three-domains variation curve can be considered as the superposition of the two types of variation curves more classically reported for hydrophobically modified polymer flow properties at increasing surfactant concentrations: namely, first the curve with a maximum in viscosity occurring at a concentration close to the surfactant CMC [4-7], second the curve displaying a relatively constant viscosity up to the surfactant CMC and a sharp viscosity increase at higher surfactant concentrations [8-9].

The present study also demonstrate a very strong influence of the nature of the nonionic surfactant on the magnitude of the surfactant effects. When comparing the scales of viscosity variations of the same HMA solution in the presence of the two nonionic surfactants, much stronger effects were obtained with ethoxylated laurate, that yielded an 80 fold viscosity increase below the CMC and a 800 fold increase above the CMC, than with trehalose caprate that yielded a maximal 45 fold viscosity increase below and above its CMC (**Figure 2a**). The difference in the intensity is due to the difference in the lifetime of the hydrophobic junctions stabilised by the surfactant. This time is dependant on the micellar size at each junctions, which grows as more surfactant monomers are added on to the junctions (**Figure 2b**) [14-15].

The observed influence of non ionic surfactant on the rheology of HMA solutions can be interpreted in terms of hydrophobic intermolecular interactions. The first maximum in viscosity, below the CMC is likely the result of the formation of mixed micelles, containing both the hydrophobic moieties of the

polymer and the nonionic surfactant. These mixed micelles tend to reinforce the hydrophobic polymer network and therefore increase the lifetime (τ). Clearly, the magnitude of this bridging effect is dependent on the nature of the surfactant. In the case of HMA solutions, it is more pronounced with ethoxylated laurate than with trehalose caprate.

When surfactant concentration is increased around the CMC, an excess of surfactant micelles relatively to hydrophobic groups of the polymer, leads to an envelopment of the polymer hydrophobic groups by surfactant aggregates. This tends to isolate polymer chains and progressively breaks the intermolecular hydrophobic junctions, and consequently causes the observed decrease in polymer solution viscosity.

In the third surfactant concentration domain of ethoxylated laurate above the CMC, the observed strengthened viscoelastic behavior can again be attributed to a reinforcement of the associative junctions between the polymer molecules. According to Mitchell *et al.* the ethoxylated laurate / water system forms a three phase system ($W+L_1+L_\alpha$) at a temperature above 20°C [16]. Furthermore, Henriksson *et al.* show that, at temperature below 20 °C, a formation of giant micelles of ethoxylated laurate is detected [17], while above 20°C a lamellar phase coexists in dilute regime with excess water, and vesicle formation is likely to occur. Thus, the increase in the viscosity in this concentration range is due to the interaction between the hydrophobic polymer and surfactant's vesicles. The typical picture of this interaction consist of large surfactant vesicles cross-linked by the polymer chain adsorbed on their surface [18, 8-9]. In the case of trehalose caprate, the formation of large rod-like micelles cross linking the associative polymers was also suggested to explain the sharp increase in viscosity. But its binding effect remains weaker than that caused by ethoxylated laurate.

The comparison with results showing a single maximum of viscosity close to the CMC suggests that it is the nature of the surfactant assemblies that mainly determines the rheological characteristics at high surfactant concentrations. On the one hand, with surfactants that only form small micelles, their screening of the hydrophobic polymer moieties are responsible of the low solution viscosities, on the other hand, with surfactants that can form large vesicles or rod-like micelles, intermolecular bridging can be established leading to considerable improvement viscoelastic properties.

REFERENCES

- [1]. Maubru, M. US patent, 2003, application n° 2-003-223-948.
- [2]. Reeve, P. and Jones, C. CA patent, 1998, application n° 2-235-888.
- [3]. Du Reau, C. and Brooks, A. US patent, 2001, application n° 6-191-083.
- [4]. Aubry, T., Moan, M. Journal of Rheology. 1996, 40 (3), 441.
- [5]. Tam, K.C., Seng, W.P., Jenkins, R.D. and Bassett, R. Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2000, 38, 2019.
- [6]. Panamai, S., Prud'homme, R. and Peiffer, D.G. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 1999, 147, 3.

- [7]. Kaczmarek, J.P., Tarng, M., Ma, Z. and Glass, E. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999, 147, 39.
- [8]. Seng, W., Tam, K. and Jenkins, R.D. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999, 154, 365-382.
- [9]. Cartalas, A., Iliopoulos, I., Audebert, R. and Olsson, U. Langmuir, 1994, 10, 1421-1426.
- [10]. Sfayhi, D., Marchal, Ph., Sadtler, V., Choplin, L., Ghoul, M., Engasser, J.M. Submitted article in Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.
- [11]. F. Della Valle. U.S. patent, 4,965,353, 1990.
- [12]. Tam, K.C., Guo, L., Jenkins, R.D., Bassett, D.R, Polymer. 1999, 40, 6369.
- [13]. Aubry, T., Moan, M, Journal of Rheology. 1994, 38 (6), 1681.
- [14]. Piculell, L., Ergermayer, M. and Sjöström, J, Langmuir. 2003, 19, 3643.
- [15]. Regalado, E.J., Selb, J., Candau, F, Langmuir, 2000, 16, 8611.
- [16]. Mitchelle, D.J., Tiddy, G.J.T., Waring, L., Bostock, T., McDonald, M. J. Chem. Soc., Faraday Trans 1. 1981, 79, 975.
- [17]. Henriksson, U., Jonströmer, M., Olsson, U., Söderman, O. J. Phys. Chem. 1991, 95, 3815.
- [18]. Løyen, K., Iliopoulos, I., Olsson, U. and Audebert, R. Progress in Colloid Polymer Science. 1995, 98, 42-46.

Résultats à retenir de cet article

Dans le présent article, on a montré que :

- Comme pour le caprate de tréhalose, l'ajout de différentes concentrations de Brij 30 entraîne la même tendance de variation de viscosité de plateau observé pour la solution AAC12 à 13 g/l, à savoir une augmentation de viscosité de plateau suivie d'une chute, puis d'une nouvelle augmentation pour des concentrations supérieures en tensioactif. Un tel résultat est expliqué par :

- Aux faibles concentrations en Brij 30, les molécules vont interagir avec les groupements hydrophobes et stabiliser par la suite les interactions intermoléculaires hydrophobes préexistantes. Ceci aura par conséquence une augmentation de la durée de vie de ces jonctions ainsi que leur nombre, ce qui entraîne un accroissement de la viscosité de 10 à 800 Pa.s.

- Pour des concentrations comprises entre 12 et 36 mg/l, la viscosité du système diminue de 800 à 80 Pa.s. Les micelles du Brij 30 vont masquer les groupements hydrophobes en les empêchant de former des connexions intermoléculaires hydrophobes. La durée de vie de ces jonctions ainsi que leur nombre diminuent en conséquence.

- Pour des concentrations supérieures à 36 mg/l, la viscosité de plateau augmente pour des valeurs autour de 8000 Pa.s. Ce comportement est dû à l'interaction entre les vésicules du Brij 30 et les groupements hydrophobes du polymère, qui par la suite induit une augmentation de la durée de vie des jonctions et de leur nombre.

- L'intensité d'interaction entre AAC12 avec le Brij 30 est plus prononcée que celle observée avec TrC10. Ceci est probablement dû à la différence en terme de durée de vie des jonctions hydrophobes qui est plus importante avec le Brij 30 qu'avec TrC10.

Conclusions du chapitre IV.

A 13g/l, l'établissement de liaisons intra et intermoléculaires pour une solution d'alginate hydrophobiquement modifié a été caractérisé. L'étude rhéologique en régime permanent montre une augmentation par un facteur cinq de la viscosité de plateau des polymères amphiphiles (pour AAC12) par rapport à celle du polymère parent. Cette augmentation est la conséquence de la formation d'un réseau tridimensionnel stabilisé par les groupements hydrophobes du polymère. La solution AAC12 présente un comportement rhéoépaississant qui est dû au renforcement de ce réseau en raison de la formation des associations intermoléculaires supplémentaires sous l'effet de cisaillement. En mode oscillatoire, des solutions d'alginate hydrophobiquement modifié présentent un comportement viscoélastique. Dans le domaine linéaire, la solution AAC12 est caractérisée par un comportement typiquement viscoélastique, où les modules G' , G'' augmentent en fonction de la fréquence. Par ailleurs, la solution de AAC18 présente un comportement viscoélastique à dominante visqueuse avec G'' supérieur à G' variant en fonction de la fréquence, respectivement, avec un exposant de 0.6 et 0.8.

En comparant le comportement rhéologique des solutions de AAC12 par rapport à celui de AAC18, on remarque que la solution AAC12 présente un caractère plus élastique avec un réseau plus structuré et dense. En effet, malgré la longueur de la chaîne alkyle, les interactions intermoléculaires ne sont pas aussi fortes que celles observées dans la solution AAC12 vu que AAC18 présente un faible taux de substitution.

L'ajout de concentrations croissantes en tensioactif (TrC10 ou Brij 30) montre une variation de la viscosité de plateau de AAC12 en trois phases à savoir, une première augmentation, suivie d'une chute, puis une nouvelle augmentation :

La première augmentation est due à l'interaction entre les groupements hydrophobes du polymère et les molécules du tensioactif. Un maximum de viscosité est observé à une concentration en tensioactif (25 mg/l pour le TrC10 et 12 mg/l pour le Brij 30) correspondant à la formation de micelles mixtes entre les groupements hydrophobes du polymère et le tensioactif. Au delà de cette concentration, la viscosité diminue. Les micelles du tensioactif saturant les groupements hydrophobes et par conséquent empêchent partiellement la formation des liaisons intermoléculaires hydrophobes.

La deuxième augmentation de viscosité est due à un mécanisme différent tant soit pour le Brij 30 que pour le caprate de tréhalose. En effet, le TrC10 forme des micelles cylindriques qui croissent en fonction de la concentration en tensioactif. En présence de polymère hydrophobiquement modifié, ces micelles vont interagir avec les groupements hydrophobes et former des « ponts intramoléculaires », entraînant une augmentation de la viscosité. Par contre, le Brij 30 forment des vésicules qui interagissent avec les groupements du polymère et induisent une augmentation de la viscosité de plateau.

Le caprate de tréhalose et le Brij 30, en présence de AAC12, stabilisent les jonctions hydrophobes et par la suite entraînent une augmentation de leur durée de vie, ainsi que de leur nombre.

CHAPITRE V.

INTERACTIONS TENSIOACTIFS NON IONIQUES – ALGINATE HYDROPHIBIQUEMENT MODIFIE EN REGIME SEMI DILUE

Dans le chapitre précédent, et à 13 g/l, nous avons montré que le polymère AAC18 est en régime semi dilué. L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés rhéologiques en régime permanent et oscillatoire de solutions de AAC18 à 13 g/l en présence de concentrations croissantes en caprate de tréhalose et en Brij 30. Une comparaison entre les résultats obtenus avec AAC12 en présence de ces deux tensioactifs et ceux avec AAC18 a été réalisée.

V.1. Matériels et méthodes

Voir chapitre IV, paragraphe IV.1

V.2. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifiés en C18- Caprate de tréhalose en régime semi dilué.

L'ajout de TrC10 à une solution de AAC18 à 13 g/l entraîne une variation des propriétés rhéologiques. Cette variation est observée sur les courbes d'écoulement ainsi que sur la dynamique du système.

□ Comportement rhéologique en régime permanent

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de AAC18 en présence de différentes concentrations de TrC10 est représentée à la figure V.1 (a et b).

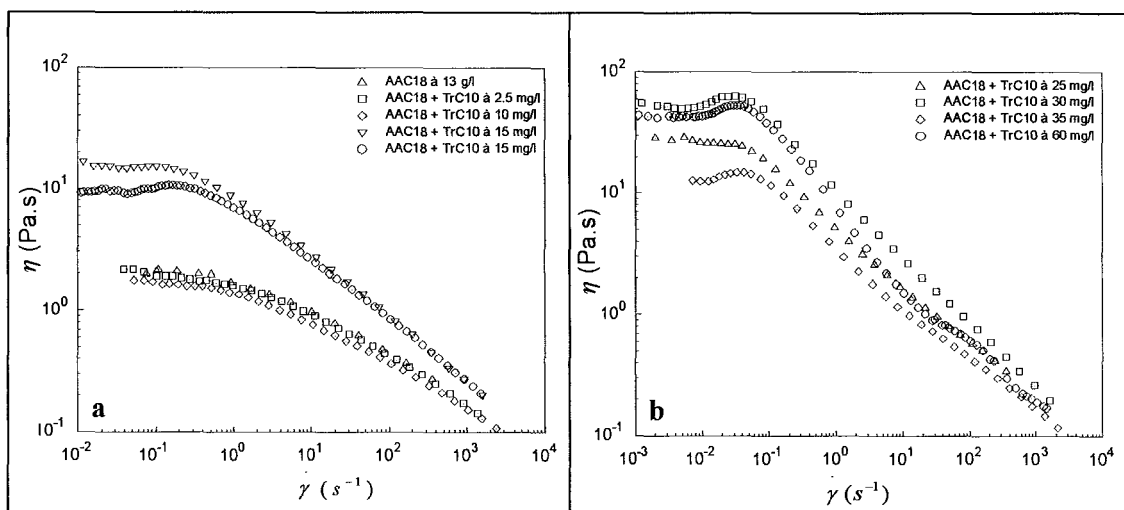


Figure V. 1. Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de AAC18 à différentes concentrations en TrC10 à 13 g/l.

La solution AAC18 présente un comportement rhéofluidifiant avec une viscosité de plateau de 2 Pa.s. A l'ajout de tensioactif, les solutions présentent également une rhéofluidification à partir d'une vitesse de cisaillement critique (Figure IV.10). Les valeurs de ce paramètre sont présentées dans le **tableau V.1**, où on y remarque qu'en présence de TrC10 la vitesse de cisaillement critique diminue. Ce comportement laisse suggérer une restructuration du système polymère- tensioactif suite à l'ajout du caprate de tréhalose.

Tableau V. 1. Valeurs de η_0 et γ_c pour des solutions de AAC18 en fonction de la concentration en tensioactif

Concentration (mg/l)	0	2.5	10	15	25	30	35	50	60
η_0 (Pa.s)	2	2	1,5	15	26	50	12	30	42
γ_c (s ⁻¹)	1.2 ± 0.5	2.3 ± 1.3	1.8 ± 0.9	0.4 ± 0.06	0.05 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.03	0.06 ± 0.01

Par ailleurs, la solution de AAC18, en présence de TrC10 à 60 mg/l montre un rhéoépaississement pour des vitesses de cisaillement intermédiaires. Ce comportement est dû aux réarrangement des associations intramoléculaires en des interactions intermoléculaires ou à la destruction des micelles mixtes sous l'effet du cisaillement [Kaczmariski, 99., Seng, 99].

La variation de la viscosité de plateau de la solution AAC18 en fonction de la concentration en tensioactif est illustrée sur la **figure V.2**. On note d'abord que la viscosité de plateau de la

solution AAC18 en présence de tensioactif augmente d'un facteur 25 par rapport à celle du polymère parent pour atteindre un maximum autour de 30 mg/l en TrC10. Une légère diminution est ensuite observée aux alentours de 35 mg/l en TrC10, suivie d'une nouvelle augmentation pour des concentrations supérieures en tensioactif.

Pour des concentrations comprises entre 0 et 30 mg/l, les molécules du TrC10 vont interagir avec les groupements hydrophobes et par la suite renforcer les jonctions intermoléculaires hydrophobes entraînant un accroissement de la viscosité de plateau. A 35 mg/l, les micelles du tensioactif vont saturer partiellement les groupements hydrophobes les empêchant de former des liaisons intermoléculaires hydrophobes ce qui se traduit par une diminution de la viscosité. Au-delà de 35 mg/l, une nouvelle augmentation de la viscosité de plateau est observée. Comme on l'a montré dans le chapitre II, le caprate de tréhalose forme des micelles cylindriques qui en présence d'alginate hydrophobiquement modifié vont interagir et forment des « ponts » entre les groupements hydrophobes induisant une élévation de la viscosité [Panamai, 99., Peiffer, 90].

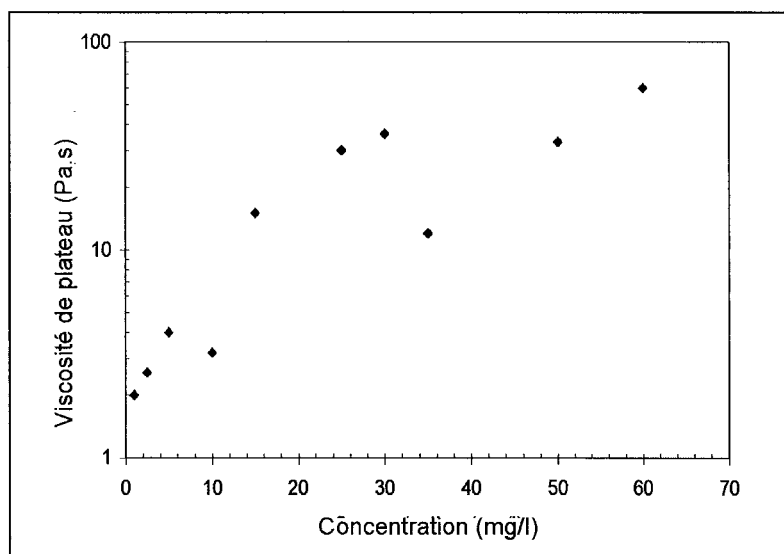


Figure V. 2. Variation de la viscosité de plateau pour une solution de AAC18 en fonction de la concentration de TrC10.

□ Comportement rhéologique en régime oscillatoire.

A 1 rad/s, les valeurs de G' , G'' et σ_{c1} pour différentes solutions de AAC18 en présence de tensioactif varient en fonction de la concentration en TrC10 (**Figure V. 3**) et suivent la même tendance de variation que celle observée en viscosité de plateau. Aux faibles concentrations

en tensioactif, les molécules de TrC10 vont réagir avec les groupements hydrophobes et stabiliser les jonctions renforçant ainsi le réseau ; G' augmente, et par conséquent σ_{c1} . Pour des concentrations comprises entre 30 et 35 mg/l, les modules G' , G'' et σ_{c1} diminuent ; par contre, pour des concentrations en TrC10 supérieures à 35 mg/l, une deuxième augmentation des valeurs de ces paramètres est observée.

Dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, l'effet du tensioactif sur la dynamique de la solution AAC18 à 13 g/l a été également étudié. La variation des modules G' et G'' , en fonction de la fréquence pour les différentes solutions, montre que le système présente un caractère viscoélastique à dominante visqueuse avec $G' \sim \omega^{0.9-0.5}$ et $G'' \sim \omega^{0.7-0.6}$ (Figure V. 4). Un tel comportement définit un système de type point de gel [In, 93].

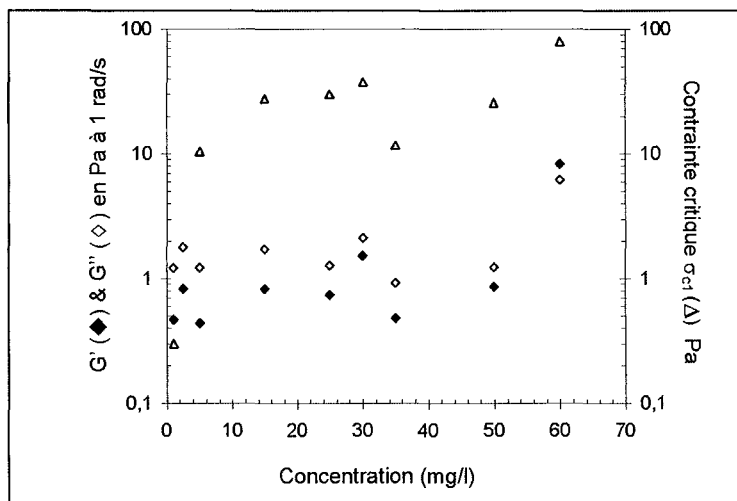


Figure V. 3. Variation des modules G' , G'' et σ_{c1} de la solution AAC18 à 13 g/l en fonction de la concentration de TrC10.

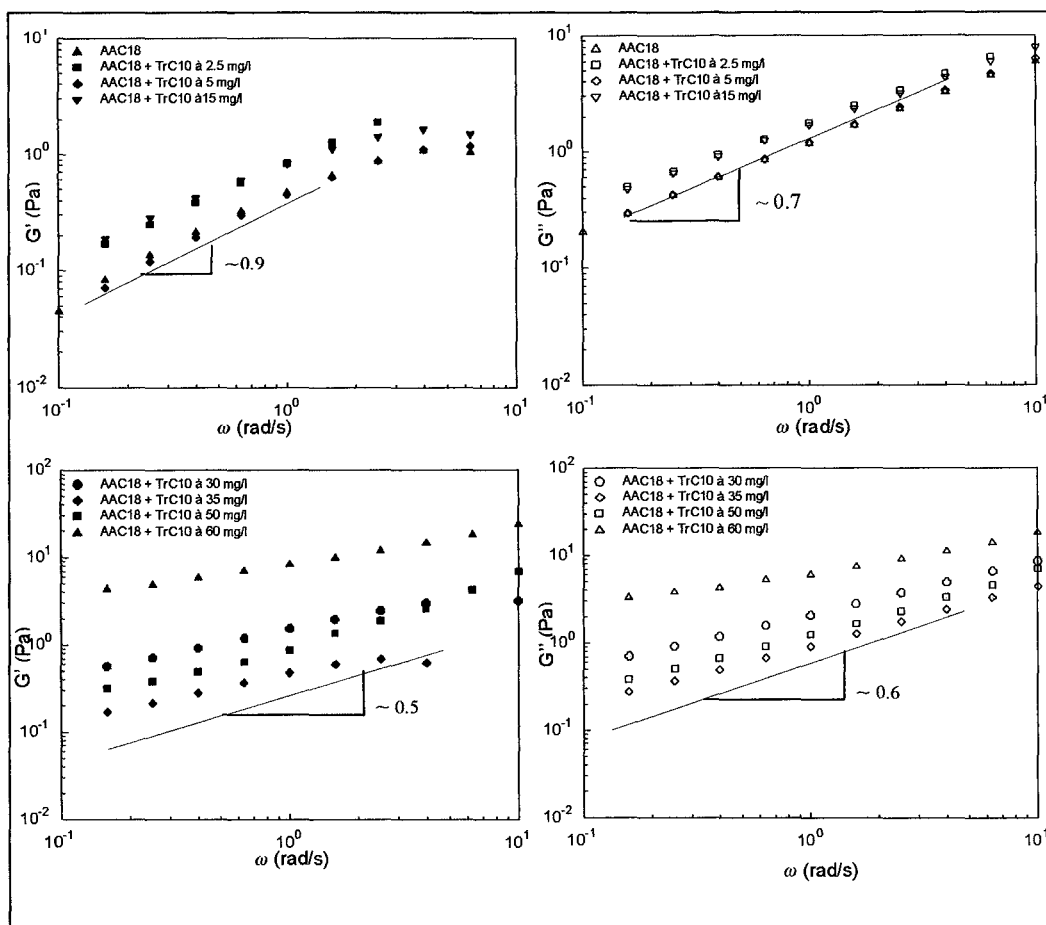


Figure V. 4. G' , G'' en fonction de la fréquence pour des solution de AAC18 à différentes concentrations en TrC10 à 13 g/l.

Afin de mieux visualiser l'effet du tensioactif sur la dynamique du système, on traduit l'exposant du module G' en fonction de la concentration en tensioactif (Figure V. 5). La diminution de cet exposant indique que globalement le système se restructure suite à l'ajout de molécules de tensioactif. Ce résultat rejoint celui observé lors de la variation de la vitesse de cisaillement critique en présence du tensioactif.

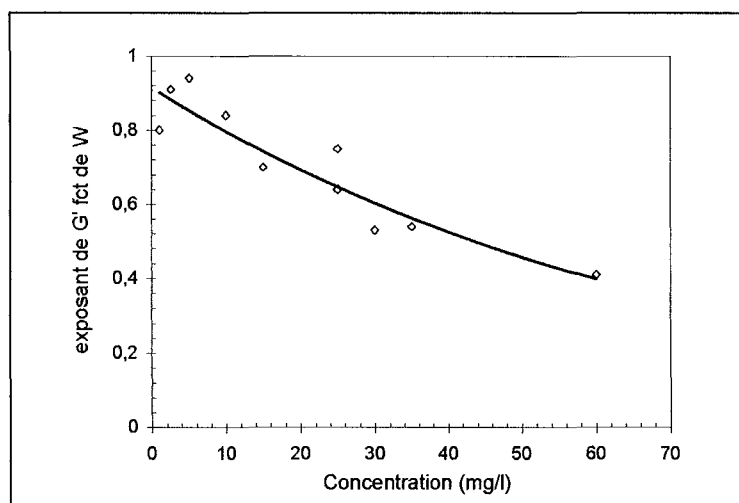


Figure V. 5. Variation de l'exposant de module G' en fonction de la concentration en tensioactif.

La variation de la viscosité de plateau de AAC18 (Figure V.2) est attribuée aux associations intermoléculaires entre les groupements hydrophobes du polymère et le tensioactif. Ceci aura pour conséquence une variation de la durée de vie de ces associations ou de leur nombre [Tirtaatmadja, 98., Nilsson, 00., Tam, 00].

Durée de vie des jonctions

La durée de vie τ des jonctions intermoléculaires peut être estimée par l'inverse de la vitesse de cisaillement critique au-delà de laquelle le réseau est détruit (Tableau V. 2). A l'examen du tableau, τ fluctue en fonction de la concentration en tensioactif et donc, τ ne peut pas être le seul facteur responsable de l'augmentation de la viscosité de plateau.

Nombres de jonctions

G' reflète la densité des jonctions hydrophobes dont les valeurs sont reportées dans le tableau V.2 et dont la variation est illustrée sur la figure V. 3. Il apparaît que G' présente la même tendance de variation que celle observée en viscosité. Ainsi, l'évolution de la viscosité est due probablement plus à la variation du nombre des jonctions hydrophobes qu'à leur durée de vie.

Tableau V. 2. Valeurs de τ et G' à 1 rad/s, 1 Pa pour des solutions de AAC18 en fonction de la concentration en tensioactif

Concentration (mg/l)	0	2.5	10	15	25	30	35	50	60
τ (s)	0,83	0,43	0,55	2,5	20	20	20	33	16
G' à 1 rad/s	0,47	0,84	0,27	1,61	0,74	1,53	0,48	0,86	8,3

V.2.1. Comparaison des propriétés d'interactions du caprate de tréhalose avec l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18.

La figure V. 6 permet de comparer l'effet de l'ajout de TrC10 sur la viscosité de plateau des solutions de AAC12 et de AAC18 à 13 g/l. Pour les deux solutions de polymère, la même tendance de variation est observée avec une première augmentation de η_0 suivie d'une chute, puis d'une deuxième augmentation.

Il est à noter que le premier maximum de viscosité se fait à une concentration en caprate de tréhalose de 25 mg/l pour le AAC12 alors que ce maximum est observé autour de 30 mg/l pour le AAC18. De Oliveira *et al.* ont montré que plus le polymère est hydrophobe, plus il favorise l'agrégation du tensioactif et par conséquent diminue la concentration en tensioactif à laquelle on observe un maximum de viscosité. Nous avons montré dans le chapitre IV que le polymère AAC12 à 13 g/l présente un réseau plus structuré que celui de AAC18. Ainsi, le taux de fixation élevé de AAC12 favorise l'agrégation de TrC10 et par la suite le maximum de viscosité est noté pour des concentrations en tensioactif inférieures à celles observé pour la solution AAC18 [De Oliveira, 96].

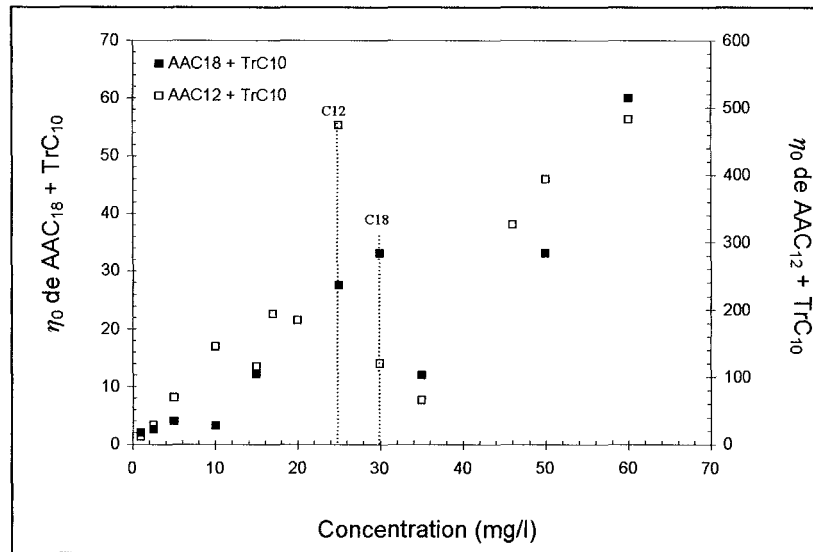


Figure V. 6. Variation de la viscosité de plateau pour des solutions AAC12 et AAC18 à 13 g/l en fonction de la concentration en caprate de tréhalose à 20°C.

On remarque également qu'à faibles concentrations et pour un même tensioactif, l'intensité d'interaction est plus prononcée pour AAC12 que celle pour AAC18 (Tableau V.3). Piculell *et al.* suggèrent que la différence d'intensité d'interaction est liée à la dynamique du système et plus précisément à son temps de relaxation [Piculell, 03]. Aux faibles concentrations en tensioactifs, le taux de greffage élevé des chaînes alkyles du polymère AAC12 induit la formation d'un réseau plus structuré et par la suite un temps de relaxation plus lent comparé celui de la solution AAC18 (Tableau IV.8) [Regalado, 00].

Tableau V. 3. η_0 de AAC12 et de AAC18 à différentes concentrations en TrC10

TrC ₁₀ (mg/l)	AAC12			η_0 AAC ₁₈		
	η_0 (Pa.s)	G' (Pa)	τ (s)	η_0 (Pa.s)	G' (Pa)	τ (s)
0	10	1.5	2	2	0.47	0.83
25	450 (fois 45)	4.6	50	50 (fois 25)	0.74	20
35	60 (fois 6)	1	10	13 (fois 6)	0.48	20
60	500 (fois 50)	3.2	20	43 (fois 22)	8.3	16

V.3. Propriétés rhéologiques de solutions d'alginate hydrophobiquement modifiés en C18- Brij 30 en régime semi dilué.

□ Comportement rhéologique en régime permanent

En régime permanent, la variation de la viscosité en fonction de la contrainte pour différentes solutions de AAC18 à 13 g/l en présence de Brij 30 est présentée à la **figure V. 7**. Pour des concentrations inférieures à 36 mg/l, une légère variation de la viscosité de plateau (η_0) est observée avec un maximum autour de 12 mg/l (CMC de Brij 30 étant de 12 mg/l). Dans cette gamme de concentrations, les solutions sont rhéofluidifiantes à partir d'une contrainte critique aux alentours de 4 Pa. Par contre, pour des concentrations supérieures à 36 mg/l, la viscosité de plateau ainsi que la contrainte critique augmentent nettement pour atteindre des valeurs respectifs de 12000 Pa.s et 100 Pa .

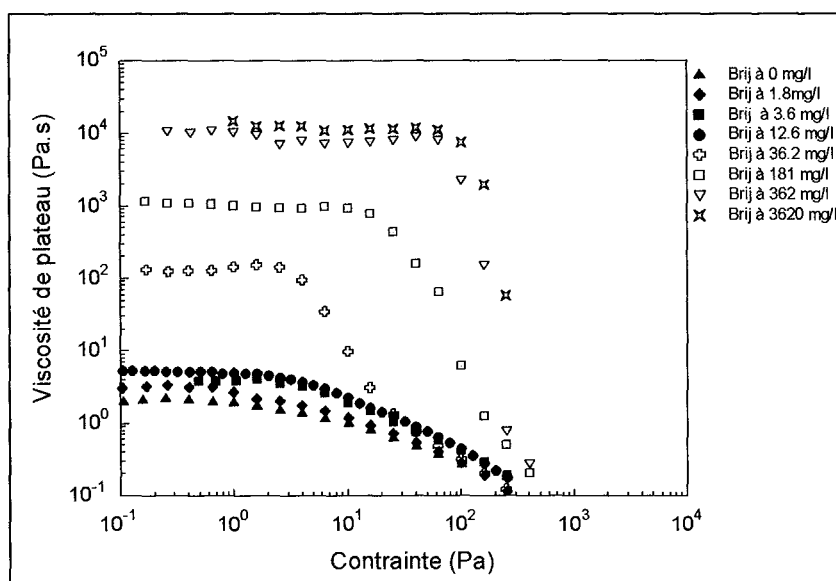


Figure V. 7. Variation de la viscosité en fonction de la contrainte pour des solutions de 13 g/l de AAC18 à différentes concentrations en Brij 30 à 20°C.

Pour des concentrations en Brij 30 inférieures à 36 mg/l, la légère augmentation de la viscosité de plateau est due à l'interaction entre les molécules du tensioactif et les groupements hydrophobes du polymère [Aubry, 96., Guillemet, 96., Kaczamarski, 99., English, 02]. Au-delà de 36 mg/l la nette augmentation de la viscosité de plateau a été également remarquée dans les travaux de Seng *et al.* en étudiant les propriétés d'interactions entre un polymère de type HASE et le Brij 30 [Seng, 99]. De même, Tirtaatamdja *et al.* et

Loyen *et al.* ont observé cette augmentation de la viscosité suite à l'ajout du même tensioactif à une solution de polymère associatif [Loyen, 95., Tirtaatmadja, 98]. Ce comportement est une conséquence de l'interaction entre les groupements hydrophobes du polymère et les vésicules du Brij 30. En effet, à faibles concentrations, les molécules du Brij 30 forment des vésicules composées de bicouches de tensioactif [Mitchelle, 86]. En présence de polymère associatif, ces structures vont interagir avec les groupements hydrophobes du polymère entraînant l'élévation de la viscosité (Figure V.8).

En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec le caprate de tréhalose (paragraphe V.2.1), la même tendance de variation de viscosité est observée (Figure V.8). En effet, pour des faibles concentrations en tensioactif, les molécules renfoncent les jonctions hydrophobes intermoléculaires entraînant une augmentation de la viscosité de plateau. Par ailleurs, pour des concentrations en tensioactif autour de la CMC, la viscosité chute légèrement parce que les micelles de tensioactifs écrantent partiellement les associations intermoléculaires hydrophobes et les empêchent de se former. Pour des concentrations élevées en tensioactifs, la viscosité augmente et ceci est dû à deux mécanismes différents selon le type de tensioactif :

- Dans le cas de TrC10, ce sont les micelles cylindriques qui renforcent les interactions intermoléculaires hydrophobes.
- Dans le cas de Brij 30, ce sont les vésicules qui interagissent avec les groupements hydrophobes entraînant un accroissement de la viscosité.

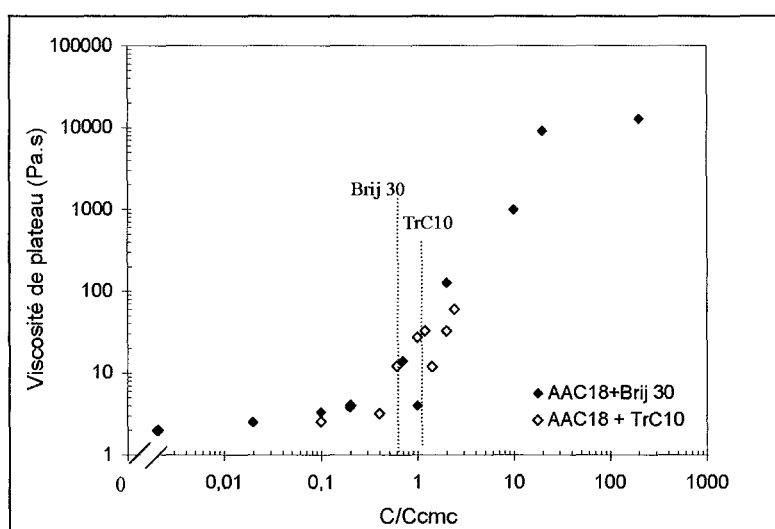


Figure V. 8. Variation de viscosité de plateau pour des solutions AAC18 en fonction de concentrations de Brij 30 et de TrC10.

Cependant, les deux solutions ne présentent pas la même concentration en tensioactif à partir de laquelle on observe un premier maximum de viscosité. En effet, le maximum de viscosité de plateau est observé autour de 12 mg/l pour Brij 30 alors qu'il est de 25 mg/l pour le TrC10. Comme pour la solution AAC12 (paragraphe IV.3.4), c'est la nature du tensioactif qui est le facteur important dans le mécanisme d'interaction [Thuresson, 97., Regalado, 00].

□ Comportement rhéologique en régime oscillatoire

En mode oscillatoire, la variation des modules G' et G'' à 1 rad/s en fonction de la concentration de Brij 30 (**Figure V. 9**) montre que pour des concentrations inférieures à 36 mg/l, le système est viscoélastique à dominante visqueuse. Par contre, pour des concentrations supérieures à 36 mg/l, on remarque une augmentation des modules où G' devient supérieure à G'' et indépendante de la fréquence (**Figure V. 10**). Un tel comportement traduit bien la formation d'un réseau plus structuré constitué de groupements hydrophobes stabilisés par les vésicules du Brij 30.

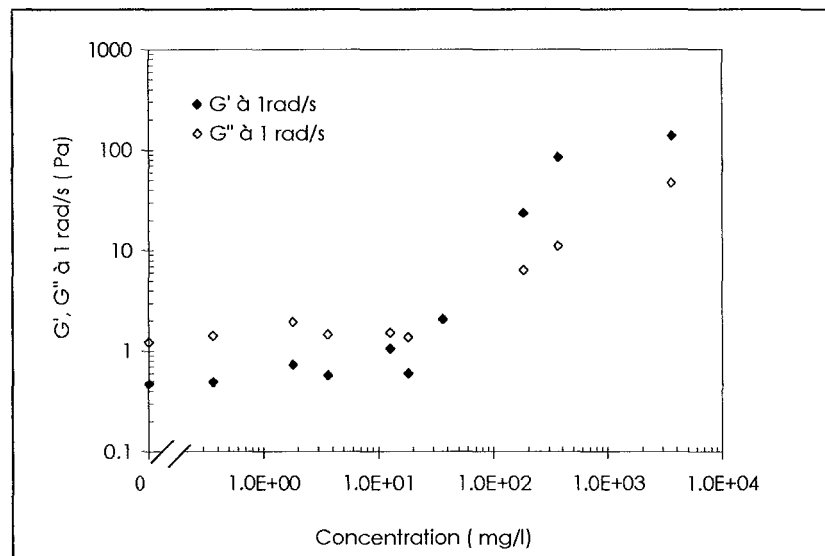


Figure V. 9. Variation des modules G' , G'' à 1 rad/s en fonction de la concentration de Brij 30.

En comparant les valeurs de la viscosité de AAC18 obtenues suite à l'ajout de TrC10 ou de Brij 30, on remarque qu'il n'y a pas de différence significative en terme d'intensité d'interaction. Ceci peut être expliqué en terme de variation de durée de vie des jonctions hydrophobes ainsi que de leur nombre en présence du tensioactif.

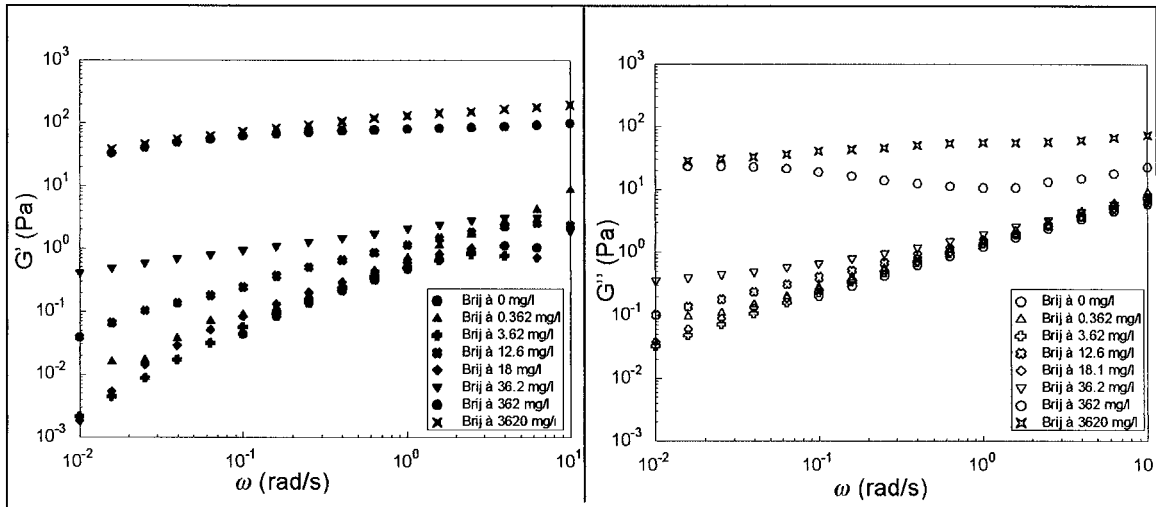


Figure V. 10. Variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour différentes concentrations de Brij 30.

Durée de vie des jonctions hydrophobes

En comparant la valeur de durée de vie des jonctions hydrophobes obtenues avec les deux tensioactifs à la même concentration, on peut dire qu'il n'y a pas de différence significative entre le Brij 30 et le TrC10 (Figure V. 11).

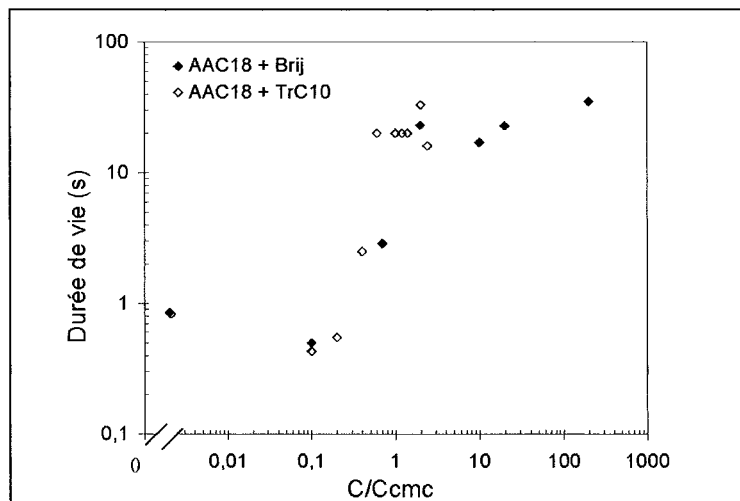


Figure V. 11. Comparaison des temps de durée de vie des interactions intermoléculaires hydrophobes obtenues avec TrC10 et le Brij 30 à hautes concentrations.

Nombres de jonctions hydrophobes

En comparant la variation des valeurs de G' à 1 rad/s entre le caprate de tréhalose et le Brij 30 (Figure V. 12), on remarque qu'il n'y a pas de différences significatives et par la suite on pourra supposer que le nombre de jonctions est le même quelque ce soit le type du tensioactif.

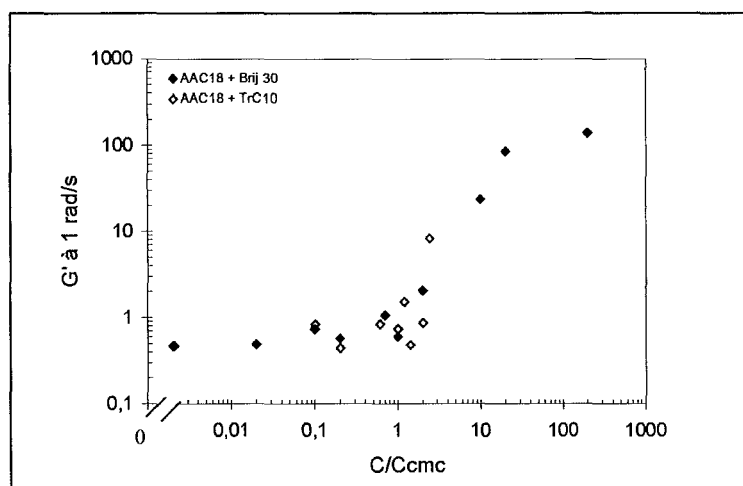


Figure V. 12. Variation de G' à 1 rad/s pour une solution de AAC18 à 13 g/l, en fonction de la concentration en tensioactif : caprate de tréhalose et Brij 30.

Lors de l'étude comparative entre le Brij 30 et le caprate de tréhalose pour une solution d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 (paragraphe IV.3.4, page 132), on a montré que le Brij 30 entraîne une augmentation de la viscosité plus importante que celle observée avec le caprate de tréhalose. Cette différence est due principalement à une différence de durée de vie des jonctions. Par contre, pour la solution AAC18, pas de différence significative n'est observée en terme d'intensité de viscosité. Ceci est confirmé en comparant la durée de vie, et le nombre de jonctions induites lors d'ajout de tensioactifs.

V.3.1. Comparaison des propriétés d'interactions du Brij 30 avec l'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18

La figure V. 13 montre la variation de la viscosité de plateau en fonction de la concentration de Brij 30 pour une solution d'alginate hydrophobiquement modifié en C12 et en C18 et le polymère parent à 13 g/l. On remarque qu'il n'y a pas d'effet du Brij 30 sur la viscosité de plateau du polymère parent. Ceci est en accord avec les résultats de Jönsson *et al.* qui ont montré la faible interaction entre un tensioactif non ionique et un polyelectrolyte [Jönsson, 98].

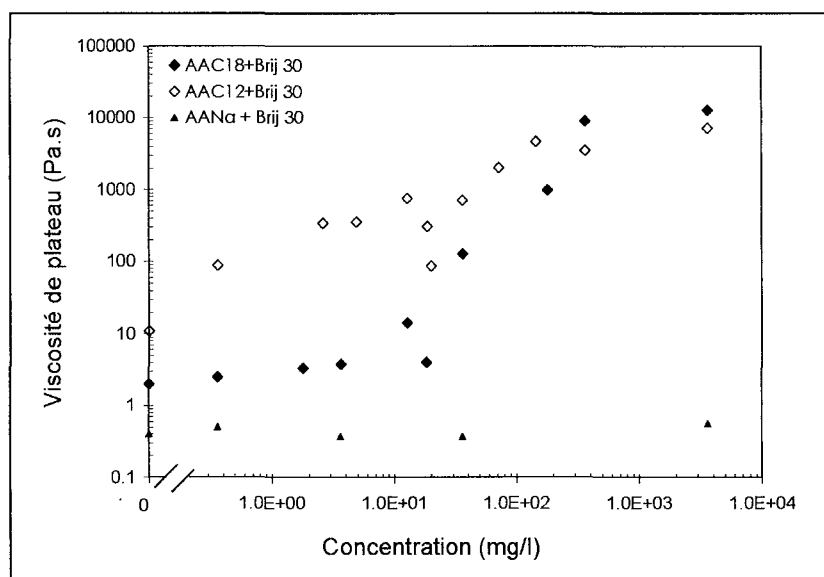


Figure V. 13. Variation de la viscosité de plateau en fonction de la concentration en Brij 30 pour des solutions à 13 g/l de AAC12, AAC18 et AANa.

Pour la solution AAC12 ou AAC18, on remarque que l'ajout du Brij 30 à faibles concentrations induit une augmentation de la viscosité avec un maximum autour de 12 mg/l suivie d'une chute plus prononcée pour la solution AAC12. Pour des concentrations supérieures à 36 mg/l, les deux solutions montrent une nette augmentation de la viscosité.

De Oliveira *et al.* ont montré que plus le polymère est hydrophobe, plus il favorise l'agrégation du tensioactif ce qui diminue la concentration du tensioactif à partir de laquelle on observe un premier maximum de viscosité pour le système polymère/ tensioactif. Ce résultat a été noté avec l'alginate hydrophobiquement en C12 et en C18 en présence du caprate de tréhalose. Par contre, ceci n'est pas observé avec le Brij 30 où les deux solutions AAC12 et C18 présentent la même concentration en tensioactif à partir de laquelle on observe un premier maximum de viscosité (12 mg/l). Un tel comportement peut être expliqué par la nature différente entre le caprate de tréhalose et le Brij 30 [Thurssen, 97., Seng, 99., Panamai, 99., Regalado, 00].

Au-delà de 36 mg/l, la solution AAC12 et AAC18 présente une augmentation de viscosité de plateau. En effet, les vésicules de Brij 30 interagissent avec les groupements hydrophobes du polymère et renforcent les interactions intermoléculaires hydrophobes [Sarrazin, 94., Seng,

99]. Toutefois, l'intensité d'interaction est plus prononcée avec AAC12 qu'avec AAC18. Comme pour le TrC10 ceci est expliqué en terme de différence au niveau du réseau initial qui est plus structuré pour la solution AAC12, vu que le nombre des groupements hydrophobes est plus important.

Conclusions du Chapitre V

Comme pour la solution AAC12, l'ajout de concentrations croissantes en tensioactif (TrC10 ou Brij 30) montre une variation de la viscosité de plateau en trois phases à savoir, une première augmentation, suivie d'une chute, puis une nouvelle augmentation. Pour le Brij 30 cette variation est due à la variation de nombre et de la durée de vie des jonctions hydrophobes. En revanche, en présence de TrC10, seul le nombre de jonctions hydrophobes est responsable de la variation de la viscosité.

En présence de tensioactifs non ioniques, l'intensité d'interaction est plus prononcée pour le polymère AAC12 qu'avec le polymère AAC18. En effet, le polymère AAC12 présente un taux de fixation des groupements hydrophobes plus important que celui du polymère AAC18 et par la suite, à 13 g/l, la solution AAC12 est caractérisée par un réseau plus structuré que celui de AAC18.

Pour le caprate de tréhalose, la concentration en tensioactif à laquelle on observe un premier maximum de viscosité est plus faible pour la solution AAC12 qu'avec la solution AAC18. Les groupements hydrophobes de la solution AAC12 favorisent l'agrégation du tensioactif et par la suite induisent une concentration en caprate de tréhalose, à laquelle le maximum de viscosité de plateau, plus petite. Par contre, cette concentration est la même pour le Brij 30 aussi bien en présence de AAC12 que de AAC18

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

& PERSPECTIVES

Ce travail a pour objectif d'évaluer en premier lieu les propriétés tensioactives et rhéologiques d'un sucroester enzymatique : le caprate de tréhalose, composé d'un mélange équimolaire de mono et de diester (TrC10). Une étude sur les propriétés d'interactions avec un alginat hydrophobiquement modifié en C12 et en C18 à 13 g/l a été effectuée en second lieu. Les principales contributions sont les suivantes :

• Propriétés tensioactives du caprate de tréhalose

La mesure interfaciale air/eau d'une solution équimolaire de mono et diester de caprate de tréhalose (TrC10) indique une valeur de CMC de l'ordre de 50 mM, avec un abaissement de la tension de surface de 28 mN/m. Le calcul de critère d'empilement montre qu'au-delà de la CMC, TrC10 forme des micelles cylindriques.

Comparé aux tensioactifs à base de sucre, le caprate de tréhalose présente une faible valeur de CMC. Ce comportement est dû à la présence de diester qui augmente l'hydrophobicité de la solution. De plus, l'abaissement de la tension de surface est relativement faible par rapport à d'autres tensioactifs à base de sucre (30 à 40 mN/m).

• Propriétés rhéologiques du caprate de tréhalose

En solution aqueuse, les propriétés rhéologiques de solutions de caprate de tréhalose pour des concentrations allant jusqu'à 42 % en poids ont été étudiées. Une augmentation de la température de 20 à 60°C entraîne une diminution de la viscosité de plateau de 2000 mPa.s à 150 mPa.s. La variation de la viscosité avec la température peut être décrite par une relation de type Arrhenius avec une énergie d'activation de 75 kJ/mole (22 kT) qui diminue avec la concentration en tensioactif. A 20°C, la variation de la viscosité en fonction de la concentration en tensioactif met en évidence l'existence de trois zones :

- ① Aux faibles concentrations en caprate de tréhalose ($C < 0.8$ % en poids), les solutions sont newtoniennes jusqu'à une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1} . La

viscosité de plateau est très faible et ne montre aucune variation avec la concentration. Ce comportement suggère l'absence des interactions inter-micellaires.

② Pour des concentrations comprises entre 0.8 et 23 % (en poids), on remarque une augmentation très rapide de la viscosité (jusqu'à 2000 mPa.s). Ce comportement est dû à une croissance micellaire par allongement des micelles cylindriques et à la formation de micelles « worm-like » enchevêtrées responsables de la très forte augmentation de la viscosité. Dans cette gamme de concentrations et dans le domaine linéaire, ces solutions présentent un comportement rhéologique de type Maxwell en zone terminale avec $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$. Le temps de relaxation ainsi que l'énergie d'activation diminuent en fonction de la concentration du tensioactif, suggérant la formation d'un réseau de micelles « worm-like » branchées au lieu de micelles « worm-like » enchevêtrées.

③ Pour des concentrations en TrC10 supérieures à 23 % en poids, la viscosité de plateau est pratiquement constante et les modules G' et G'' deviennent proportionnels à la fréquence. Ce nouveau comportement rhéologique suggère un changement au niveau microstructure, où les micelles « worm-like » branchées formeraient un réseau multitubulaire.

Comparé à d'autres tensioactifs à base de sucre, le comportement rhéologique du caprate de tréhalose laisse suggérer la formation de solutions micellaires (branchées, multitubulaires) jusqu'à des fortes concentrations; alors que les tensioactifs à base de sucre forment souvent des systèmes de cristaux de liquide à ces mêmes concentrations.

• **Interactions caprate de tréhalose- alginate hydrophobiquement modifié en régime dilué**

Nous avons préparé des alginates hydrophobiquement modifiés en C12 (AAC12) et en C18 (AAC18) avec des taux de fixation respectifs de 7.7 et 0.4 % (moles de chaînes alkyles/ 100 moles d'unité monosaccharidiques).

En régime dilué, l'étude viscosimétrique a révélé une diminution de la viscosité intrinsèque de AAC12 (520 ml/g) par rapport à celle de l'alginate natif (889 ml/g). Cette réduction du volume hydrodynamique de la macromolécule est due à la formation des liaisons

intramoléculaires hydrophobes. A l'interface, AAC12 abaisse la tension de surface à 45 mN/m. Ce comportement met en évidence les propriétés interfaciales de l'alginate amphiphile où les groupements hydrophobes s'adsorbent à l'interface air/eau et entraînent une diminution de la tension de surface.

① Effet de TrC10 sur le volume hydrodynamique de AAC12 et de AAC18.

Pour une solution AAC12, l'addition de concentrations de TrC10 influence la mise en place des interactions intramoléculaires hydrophobes, entraînant un rétrécissement de la pelote macromoléculaire de l'ordre de 17 %. Etant donné la délicatesse, la difficulté de la mesure et vu les faibles concentrations étudiées, l'erreur sur la viscosité intrinsèque et du coefficient de Huggins est très élevée, ce qui ne nous permet pas de conclure en terme d'interactions intramoléculaires hydrophobes.

Pour la solution AAC18, les molécules du caprate de tréhalose interagissent avec les groupements hydrophobes du polymère et renforcent les interactions intramoléculaires. Ceci a pour conséquence un rétrécissement de la pelote macromoléculaire et, par la suite, une diminution de la viscosité intrinsèque de AAC18.

Le résultat de cette étude présente une originalité du comportement du polymère associatif en présence de tensioactif. En effet, les travaux qui ont étudié les propriétés d'interactions de ces systèmes montrent une diminution de la viscosité intrinsèque suite à l'ajout de faibles concentrations de tensioactifs suivie d'une augmentation, pour des concentrations au-delà de la CMC du tensioactif. La différence de nos résultats par rapport à la littérature est due essentiellement au comportement du caprate de tréhalose. Les micelles changent de forme en fonction de la concentration et passent de micelles cylindriques à « worm-like », ce qui implique une interaction avec le polymère associatif et par la suite une diminution de la viscosité intrinsèque.

② Effet de TrC10 sur les propriétés interfaciales de AAC12 et de AAC18

A l'interface de la solution, les résultats ont montré que pour une même concentration de tensioactif, la tension de surface du mélange AAC12-TrC10 et AAC18-TrC10 est supérieure à celle du tensioactif tout seul.

Le complexe formé peut s'adsorber à l'interface ou rester dans le volume de la solution. Cependant, dans notre étude, la tension de surface ne permet pas de préciser si le complexe formé se situe à l'interface ou dans le volume de la solution.

• **Interactions caprate de tréhalose- alginate hydrophobiquement modifié en à 13 g/l**

Dans la dernière partie du travail, les propriétés d'interaction entre le caprate de tréhalose et l'alginate hydrophobiquement modifié à 13 g/l ont été étudiées. A cette concentration, la viscosité de plateau de AAC12 et AAC18 augmentent respectivement d'un facteur 25 et 5 par rapport à celle du polymère natif. Ce comportement est dû à la formation d'un réseau constitué de liaisons intermoléculaires hydrophobes.

Dans le domaine linéaire, la solution de AAC12 présente un comportement typiquement viscoélastique, où les modules G' , G'' augmentent en fonction de la fréquence. Par ailleurs, la solution AAC18 présente un comportement à dominante visqueuse avec G'' supérieur à G' variant en fonction de la fréquence, respectivement, avec un exposant de 0.6 et 0.8.

L'ajout de faibles concentrations de caprate de tréhalose allant jusqu'à 25 mg/l à une solution de AAC12 à 13 g/l entraîne une augmentation de la viscosité de plateau qui passe de 10 Pa.s à 450 Pa.s. Une chute pour des concentrations en caprate de tréhalose comprises entre 25 et 35 mg/l a été observée où la viscosité atteint des valeurs de l'ordre de 60 Pa.s. Au-delà de cette concentration, une nouvelle augmentation de la viscosité est notée qui atteint une valeur voisine de 500 Pa.s. Dans le domaine linéaire, les modules G' et G'' de ces solutions montrent une faible dépendance avec la fréquence et dont les valeurs varient en fonction de la concentration du tensioactif.

Ce comportement rhéologique est dû aux interactions entre le caprate de tréhalose et l'alginate hydrophobiquement modifié. En effet, à faibles concentrations en tensioactif, les groupements hydrophobes sont stabilisés par l'ajout de molécules du tensioactif, ce qui entraîne une augmentation de la durée et du nombre des jonctions hydrophobes intermoléculaires. Au-delà de 25 mg/l, les micelles du tensioactif vont saturer les groupements hydrophobes et empêcher les jonctions hydrophobes de se former. Par conséquent, la viscosité ainsi que la durée et le nombre des jonctions hydrophobes chutent. Pour des concentrations supérieures à 35 mg/l, les micelles du tensioactif s'allongent et jouent dans ce cas une sorte de « ponts » entre les

groupements hydrophobes du polymère, entraînant une augmentation de la viscosité, le nombre et la durée de jonctions hydrophobes.

Les travaux qui ont étudié ces systèmes, indiquent généralement un comportement en deux phases, à savoir une augmentation de la viscosité suivie d'une chute pour des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC. Dans notre travail, un comportement en trois phases a été observé suite à l'ajout de tensioactif. Cette nouvelle variation est due au comportement de tensioactif et plus précisément au changement de forme de la micelle sous l'effet de la concentration. Toutefois, pour confirmer cette hypothèse on a étudié le comportement rhéologique de la solution AAC12 à 13 g/l avec un autre tensioactif non ionique de type polyoxyéthylène (PEO) nommé Brij 30. De nouveau, on a remarqué une augmentation de la viscosité de plateau qui passe de 10 à 800 Pa.s pour des concentrations en Brij 30 comprises entre 0 et 12 mg/l, suivie d'une chute à 80 Pa.s pour des concentrations au-delà de la CMC. A 36 mg/l, une nouvelle augmentation est observée pour atteindre des valeurs de 8000 Pa.s. La première augmentation de la viscosité de plateau est due à l'interaction entre les groupements hydrophobes du polymère et les molécules du tensioactif, par contre la deuxième augmentation est attribuée à l'interaction entre les vésicules du Brij 30 et le polymère hydrophobiquement modifié. Comparée avec le caprate de tréhalose, l'intensité d'interaction entre AAC12 et Brij 30 se révèle plus prononcée. Cette différence est expliquée en terme de durée de vie des jonctions hydrophobes. Pour un même rapport de concentration en tensioactif/CMC, la durée de vie des jonctions hydrophobes est de 40 s en présence de Brij 30 et de 24 s pour la caprate de tréhalose.

Dans le domaine de viscoélasticité linéaire, le caprate de tréhalose à différentes concentrations influencent la dynamique des interactions intermoléculaires et plus précisément le temps de retard λ . Ce temps décrit le désenchevêtrement et la rupture des associations intermoléculaires sous l'effet du mouvement brownien. Ainsi, en présence de caprate de tréhalose, les résultats ont mis en évidence l'augmentation de ce temps qui passe de 278 s sans tensioactif à 863 s en présence de 25 mg/l de caprate de tréhalose. Ce comportement laisse suggérer un ralentissement des phénomènes caractéristiques de ce temps cités ci-dessus. L'effet du tensioactif sur la cinétique de reformation du réseau hydrophobe à différentes concentrations en tensioactif après que celui-ci a été détruit a été également étudié. En présence de tensioactif, la viscosité du réseau structuré augmente plus lentement et la viscosité du plateau du système ne revient pas à sa valeur initiale sur une durée équivalente. Ce comportement

- [Annable 94] **Annable, T.**, Buscall, R., Ettelaie, R., Shepherd, P. and Whittlestone, D. *Influence of surfactants on the rheology of associating polymers in solution*. Langmuir, 1994, 10, 1060.
- [Antoniadis, 92] **Antoniadis, A.**, Berruyer, J., Carmona, R. *Régression non linéaire et applications*, Economica, France, 1992.
- [Alibrahim, 97] **Alibrahim, M.**, Stébé, M.J., Dupont, G. and Ravey, J.C. *Influence d'un tensioactif ionique sur le comportement de phase d'un système à base de tensioactif non ionique*. Journal of Chemistry physics, 1997, 94, 1614.
- [Aubry, 94] **Aubry, T.** and Moan, M. *Rheological behavior of hydrophobically associating water soluble polymer*, Journal of Rheology. 1994, 38 (6), 1681.
- [Aubry, 96] **Aubry, T.** and Moan, M. *Influence of a nonionic surfactant on the rheology of a hydrophobically associating water soluble polymer*, Journal of Rheology. 1996, 40 (3), 441.
- [Aubry, 98] **Aubry, T.** and Moan, M. *Influence of a non ionic surfactant on the Dilute Hydrodynamical Properties of a Hydrophobically Associating Water Soluble Polymer*. Macromolecules, 1998, 31, 9072.
- [Aubry, 02] **Aubry, T.**, Bossard, F. and Moan, M. *Rheological study of compositional heterogeneity in an associative commercial polymer solution*. Polymer, 2002, 43, 3375.
- [Appel, 92] **Appel, J.**, Porte, G., Khatory, A., Kern, F. and Candau, S. J. *Static and dynamic properties of a network of wormlike surfactant micelles (cetylpyridinium chlorate in sodium chlorate brine)*. Journal of Physic. II France, 1992, 2, 1045.
- [Asante, 03] **Asante, A.**, Brown, M., Coffindaffer, T., Geary, N. and Wells R. WO patent, *Conditioning shampoo composition containing select cationic conditioning polymers*, 2003, application n° 0,310,1410.
- [Babak, 00] **Babak, V.G.**, Skotnikova, E.A., Lukina, I.G., Pelletier, S., Hubert, P. and Dellacherie, E. *Hydrophobically associating Alginate Derivatives: Surface Tension Properties of their Mixed Aqueous Solutions with*

oppositely Charged Surfactants. Journal of Colloid and interface Science, 2000, 225, 505.

- [Balzer, 00] **Balzer, D.** and Lüder, H. *Non ionic surfactant: Alkylpolyglucosides*, Eds. Surfacant series Vol. 91., Mark Dekker, NY. 2000.
- [Barnes, 00] Barnes, H.A. *A handbook elementary rheology*, Institute of non-newtonian fluid mechanics, University of Wales, 2000.
- [Bataille, 97] **Bataille, I.**, Huguet, J., Muller, G., Mocanu, G. and Carpov, A. *associative behavior of hydrophobically modified carboxymethylpullulan derivatives*. International Journal of Biological Macromolecules, 1997, 20, 179.
- [Beneventi, 03] **Beneventi, D.**, Pugh, R., Carré, B. and Gandini, A. *Surface rheology and foaming properties of sodium oleate and C12(EO)₆ aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 268, 221.
- [Bernheim^a, 00] **Bernheim-Grosswasser, A.**, wachtel, E. and Talmon, Y. *Micellar growth, network formation, and criticality in aqueous solutions of the non ionic surfactant C₁₂E₅*. Langmuir, 2000, 16, 4131.
- [Bernheim^b, 00] **Bernheim-Grosswasser, A.**, Zana, R. and Talmon, Y. *Sphere-to-Cylinder Transition in Aqueous Micellar Solution of a Dimeric (Gemini) Surfactant*. J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 4005.
- [Berni, 02] **Berni, M.G.**, Lawrence, C.J. and Machin, D. *A review of the rheology of the lamellar phase in surfactant systems*. Advances in Colloid and interface science, 2002, 98, 217.
- [Bhattacharyya, 00] **Bhattacharyya, A.**, Monroy, F., Langevin, D. and Argillier, J. *Surface rheology and foam stability of mixed surfactant-polyelectrolyte solutions*. Langmuir, 2000, 16, 8727.
- [Bourhim, 93] **Bourhim, A.**, Czernecki, S. and Krausz, P. *Selective monoesterification of unprotected mono and disaccharides*. Journal of Carbohydrate Chemistry, 1993, 12 (7), 853.

-
- [Bromberg, 99] **Bromberg, L.** and Barr, D.P. *Aggregation phenomena in aqueous solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes. A probe Solubilization study.* *Macromolecules*, 1999, 32, 3649.
- [Bromberg, 00] **Bromberg, L.**, Temchenko, M. and Colby, R. *Interactions among Hydrophobically modified polyelectrolyte and surfactant of the same charge.* *Langmuir*, 2000, 16, 2609.
- [Buck, 86] **Buck, J. S.**, Walker, C. E. and Pierce, M. M. *Evaluation of sucrose esters in ice cream.* *Journal Food Science*, 1986, 51, 489.
- [Candau, 01] **Candau, S.J.** and Oda, R. *Linear viscoelasticity of salt-free wormlike micellar solutions.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 183, 5.
- [Caputo, 03] **Caputo, M.** Thèse de doctorat, *Etude de la structure et des propriétés de polymères hydrosolubles associatifs synthétisés par copolymérisation micellaire*, 2003. Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, France.
- [Cates, 94] **Cates, M.E.** In: *Structure and Flow in surfactant solutions.* Eds Herb, C.A and Prud' homme, R.K., American Chemical Society, Washington, DC. 1994. ppn 32-50.
- [Chortyk, 96] **Chortyk, O.** WO patent, *Chemically synthesized sugar esters for the control of soft-bodies arthropods*, 1996, application n° 9,601,832.
- [Chronakis, 01] **Chronakis, I.S.** and Alexendridis, P. *Rheological properties of oppositely Charged polyelectrolyte-Surfactant Mixture: Effect of polymer molecular weight and surfactant architecture.* *Macromolecules*, 2001, 34, 5005.
- [Collin, 99] **Collin, N.**, US patent, *Cosmetic composition including a film-forming polymer and sugar esters*, 1999, application n°5,866,111.
- [Coppola, 02] **Coppola, L.**, Gordano, A., Procopio, A. and Sindona, G. *Phase equilibria and physical-chemical properties of sugar based surfactants in aqueous solutions.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 196, 175.

- [Cotteret, 00] **Cotteret, J.** and Lang G. FR patent, *Hair dye, comprises direct cationic dye and sugar based nonionic surfactant*, 2000, application n° 2,782,452.
- [Coulon, 97] **Coulon, D.** Thèse de doctorat, *Etude d'un procédé de synthèse enzymatique d'esters de sucre et d'acide gras*, 1997, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France
- [Claussen, 92] **Claussen, T.M.**, Vinson,, P.K., Minter, J.R., Davis, H.T., Talmon, Y. and Miller, W.G. J. *Viscoelastic micellar solutions: Microscopy and Rheology*. Phys. Chem, 1992, 96, 474.
- [Davidson, 03] Davidson, I.G., Langner, E.J., Plowman, S.V. and Blai, J.A. *Release mechanism of insulin encapsulated in trehalose ester derivative microparticules delivered via inhalation*. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 254, 211.
- [DellaValle, 90] **Della Valle, F.** US patent, *Polysaccharide esters and their salts*, 1990, application n° 4,965,353
- [De Oliveira, 96] **De Oliveira, 96, V.**, Tiera, M. and Neumann, M.G. *Interaction of Cationic surfactants with acrylic acid-ethyl methacrylate copolymers*. Langmuir, 1996, 12, 607.
- [Demé, 97] **Demé, B.** and Lee, L.T. *Adsorption of a hydrophobically modified polysaccharide at the air-water interface : Kinetics and Structure*, J. Phys. Chem. 1997, 101, 8250.
- [Deo, 03] **Deo, P.**, Jockusch., Ottaviani, M.F., Moscatelli, A., Turro, N.J. and Somasundaran, P. *Interactions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes with Surfactants of the same charge*. Langmuir, 2003, 19, 10747.
- [Devore, 92] **Devore, D.**, Fillipo, B. and Walko, J. US patent, *Stable blends of cationic water-in-oil emulsion polymers and cationic aqueous solution polymers*, 1992, application n° 5, 100, 951.

- [Ducret, 96] **Ducret, A.**, Giroux, A., Trani, M. and Lorti, R. *Characterization of enzymatically prepared biosurfactant*. Journal of American Oil Chemistry Society, 1996, 76, 1.
- [Du Reau, 01] **Du Reau, C.** and Brooks, A. US patent, *Cleansing composition*, 2001, application n° 6,191,083.
- [Duval, 03] **Duval-Terrié, C.**, Huget, J. and Muller, G. *Self-assembly and hydrophobic clusters of amphiphilic polysaccharides*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 220, 105.
- [English, 97] **English, R.J.**, Gulati, H., Jenkins, R.D. and Khan, S. A. *Solutions rheology of a hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer*. Journal of rheology. 1997, 41, 427.
- [English, 02] **English, R.J.**, Jonathan, H.L., Spontak, R.J. and Khan, S. *Hydrophobically Modified associative polymer solutions: Rheology and microstructure in the presence of Non ionic surfactants*. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 6425.
- [Evertsson, 98] **Evertsson, H.** and Nilsson, S. *Microviscosity in dilute aqueous solutions of SDS and non-ionic cellulose derivatives of different hydrophobicity: fluorescence probe investigations*. Carbohydrate Polymers, 1998, 35, 135.
- [Farone, 96] **Farone W.** and Serfass R. WO patent, *sugar ester manufacturing process*, 1996, application n° 9,640,699.
- [Finel, 98] **Finel, C.**, Gibson, W. and Hague, J. CA patent, *Shampoo composition*, 1998, application n° 2,265,652.
- [François, 96]. **François, J.**, Maitre, S., Rawiso, M., Sarazin, D., Beinert G. and Isel, F. *Neutron and X-ray scattering studies of model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) Aqueous solutions at rest and under shear*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 112, (2-3), 215.
- [Gallegos, 94] **Gallegos, C.**, Munoz, J., Guerrero, A. and Berjano, M. In: *Structure and Flow in surfactant solutions*. Eds Herb, C.A and Prud' homme,

- R.K., American Chemical Society, Washington, DC. 1994. ppn 217-228.
- [Galleymore, 81] **Galleymore, H.R.**, James, K., Jones H.F., Bhardwaj C.L. and Plant, J.S. US patent, *Process for the production of surfactant containing sucrose ester*, 1981, application n° 4, 298, 730.
- [Galli, 04] **Galli, B.** and Abner, A. EP patent, *Pharmaceutical composition comprising a poorly water-soluble water soluble active ingredient, a surfacant and a water soluble polymer*, 2004, application n°1,372,611.
- [Garti, 00] **Garti, N.**, Aserin, A., Tiunova, I. and Fanum, M. *A DSC study of water behavior in water-in-oil microemulsions stabilized by sucrose esters and butanol*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 170, 1.
- [Garofalakis, 00] **Garofalakis, G.**, Murray, B.S. and Sarney, D.B., *Surface activity and critical aggregation concentration of pure sugar esters with different sugar headgroups*. Journal of Colloids and Interface Science, 2000, 229, 391.
- [Gibson, 98] **Gibson, L.**, Hartauer, K., Stowers, J., Sweetana, S. and Thakkar, A. US patent, *Solid orally administerable raloxifene hydrochloride pharmaceutical formulation*, 1998, application n° 5,811,120.
- [Goddard, 02] **Goddard, E.D.** *Polymer/ surfactant Interaction: Interfacial Aspects*. Journal of Colloid and interface Science, 2002, 256, 228.
- [Gomati, 02] **Gomati, R.**, Bouguerra, N. and Gharbi. *Correlation between the fluidity and topology of a sponge phase*. A Physica B: Condensed Matter, 2002, 332 (3-4), 262.
- [Guillemet, 96] **Guillemet, F.** thèse de doctorat, *Polyélectrolytes associatifs en présence de tensioactifs : phénomènes d'épaississement et de séparation de phase*, 1995, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, France.

- [Herrington, 86] **Herrington, H.**, and Sahi, S. S. *Temperature dependence of the micellar aggregation number of aqueous solutions of sucrose monolaurate and sucrose monooleate*. *Colloids surf*, 1986, 17, 103.
- [Higashiyama , 02]. **Higashiyama, T.** *Novel functions and applications of tréhalose*. *Pure. Appl. Chem*, 2002, 74, 1263.
- [Hoff, 01] **Hoff, E.**, Nyström, B. and Lindman, B. *Polymer-surfactant Interactions in Dilute Mixtures of a non ionic Cellulose Derivatives and an anionic surfactant*. *Langmuir*, 2001, 17, 28.
- [Hoffmann, 86] **Hoffmann, H.** and Rehage, H. In: *surfactant solutions New methods of investigations*. *Surfactant Sciences Series*. Vol 22. Eds. Zana, R., Marcel Dekker, INC., NY. 1986. ppn 209-237.
- [Hoffmann, 94] **Hoffmann, H.** In: *Structure and Flow in surfactant solutions*. Eds Herb, C.A and Prud' homme, R.K., American chemical society, Washington, DC. 1994.ppn 2-31.
- [Hoffmann, 02] **Hoffmann, H.** and Ulbricht, W. In: *Handbook Of Applied Surface And Colloid Chemistry Volume 2* , Eds krister, H., Dinesh, O.S and Milan, J.S, UK, 2002, 189.
- [Houzelle, 98] **Houzelle, M.C.** Thèse de doctorat, *Dérivés amphiphiles associatifs de la pectine : diverses vies de synthèse. Etude comparative des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses en régimes dilué et semi-dilué*, 1998, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [Hugon, 00] **Hugon, D.** Thèse de doctorat, *Production biotechnologique d'une nouvelle gamme de tensioactifs : des esters de tréhalose et d'acide gras*, 2000, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [Huldén, 94] **Huldén, M.** *Hydrophobically modifed urethane-ethoxylate (HEUR) associative thickeners 1. Rheology of aqueous solutions and interactions with surfactants*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 82, 263.

- [Iagher, 02] Iagher, F., Reicher, F. and Ganter, J.L.M.S. *Structural and rheological properties of polysaccharides from mango (Mangifera indica L.) pulp*. International Journal of Biological Macromolecules, 2002, 00, 1.
- [Iliopoulos, 98] Iliopoulos, I. *Association between hydrophobic polyelectrolytes and surfactants*. Current Opinion in colloid and interface science, 1998, 3, 493-498.
- [Imai, 89] Imai, T., Sasaki, M. and Ikeda, S. *Temperature Dependence of Viscosity for Aqueous NaCl Solutions of Nonionic Rod-like Micelles in Dilute and Semidilute Regimes*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, 127, 511.
- [Imai, 01] Imai, S.I. and Shikata, T. *Viscoelastic Behavior of Surfactant Threadlike micellar Solutions: Effect of Additives 3*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 244, 399.
- [In, 93] In, M. and Prud'homme, R.K. *Fourier Transform mechanical spectroscopy of the sol-gel transition in zirconium alkoxide ceramic gels*. Rheologica Acta, 1993, 32, 556.
- [In, 04] In, M. In "Gemini Surfactants Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Application". Eds R. Zana J. Xia, Marcel Dekker, Inc. New York 2004, chapter 8.
- [Jain^a, 03] Jain, N.J., Albouy, P.A. and Langevin, D. *Study of adsorbed Monolayers of a cationic surfactant and an Anionic Polyelectrolyte at the air-water Interface*. Langmuir, 2003, 19, 5680.
- [Jain^b, 03] Jain, N.J., Albouy, P.A. and Langevin, D. *Study of Adsorbed Monolayers of a Cationic Surfactant and an Anionic Polyelectrolyte at the Air-Water Interface. Role of the polymer charge density*. Langmuir, 2003, 19, 8371.
- [Jean, 99] Jean, B., Lee, L. and Cabane, B. *Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on the Adsorption of Poly(N-isopropylacrylamide) at the air-water Interface*, Langmuir. 1999, 15, 7585.

- [Jenkins, 90] **Jenkins, R.D.** Thèse de doctorat, *The fundamentals thickening mechanism of associative polymers in latex systems: a rheological study*, 1990, Lehigh University.
- [Jenkins, 95] **Jenkins, R.D.**, Bassett, D. and Gregory, S. US Patent, *Polysaccharides containing complex hydrophobic groups*, 1995, application n° 5,426,182.
- [Jeong, 02] **Jeong, J.**, Yang, S. and Kim, J. *Micellar aggregation and structure of dodecyl heptaethoxylates (C₁₂E₇) with different oxyethylene distributions in aqueous media*. Langmuir, 2002, 18, 8749.
- [Jiménez-Regalado, 00]. **Jiménez-Regalado, E.**, Selb, J. and Candau, F. *Effect of surfactant on the viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker associating polyacrylamides*. Langmuir, 2000, 16, 8611.
- [Jones, 67] **Jones, M.N.** *The interaction of sodium dodecyl sulfate with poly(ethylene oxide)*. Journal of Colloid Interface Science. 1967, 23, 36.
- [Jönsson, 98]. **Jönsson, B.**, Lindman, B. and Holmber, K. *Surfactant and polymers in aqueous solution*. Eds, Wiley and sons, 1998.
- [Kaczmariski, 99] **Kaczmariski, J.P.**, Targ, M., Ma, Z. and Glass, E. *Surfactant and salinity influences on associative thickener aqueous solution Rheology*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 147, 39.
- [Kahl, 01] **Kahl, H.**, Enders, S. and Quitzsch, K. *Experimental and theoretical studies of the system n-decyl-β-D-maltopyranoside + water*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 183-185, 661.
- [Karlhein, 97] **Karlhein, H.** In: *AlkylPlyglycosides: Technology, Properties and Applications*. Karlhein, H., Rybinski, W., Stoll, G (Eds), VCH. Allemagne. 1997, ppn: 1-2.

- [Karlson, 00] **Karlson, L.** thèse de doctorat, *Hydrophobically modified polymers- Rheology and molecular association*, 2000, Université de Lund, Lund Suède.
- [Kästner, 96] **Kästner, U.**, Hoffmann, H., Dönges, R. and Ehrler, R. *Interactions between modified hydroxyethyl cellulose (HEC) and surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 112, 209.
- [Kato, 89] **Kato, T.** JP patent, *Freeze-dried preparation of liposome containing alpha, alpha – trehalose trimycolic acid ester*, 1989, application n° 1,075,421.
- [Kato, 01] **Kato, T.** and Nozu, D. *Structure and dynamics of concentrated micellar phase in nonionic surfactant-water systems*. Journal of Molecular Liquids, 2001, 90, 167.
- [Kern, 94] **Kern, F.**, Lequeux, F., Zana, R. and Candau, S.J. *Dynamical Properties of Salt-Free Viscoelastic Micellar solutions*. Langmuir, 1994, 10, 1714.
- [Kjønksen, 97] **Kjønksen, A.L.**, Nyström, B., Iversen, C., Nakken, T., Palmgren O. and Tande, T. *Viscosity of dilute aqueous solutions of hydrophobically modified chitosan and its unmodified analogue at different conditions of salt and surfactant concentrations*. Langmuir, 1997, 13, 4948.
- [Khatory ^a, 93] **Khatory A.**, Kern, F., Lequeux, F., Appell, J., Porte, G., Morie, N., Ott, A. and Urbach, W. *Entangled versus multiconnected network of wormlike micelles*. Langmuir, 1993, 9, 933.
- [Khatory ^b, 93] **Khatory A.**, Lequeux, F., Kern. and Candau, S. J. *Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content*. Langmuir, 1993, 9, 1456.
- [Kutschamnn, 95] **Kutschamnn, E. M.**, Findenegg, G. H., Nickel, D. and Van Rybinski, W. *Interfacial tension of alkylglucosides in different APG/oil/water systems*. Colloid Polymer. Science, 1995, 273, 565.

- [Langevin, 01] **Langevin, D.** *Polyelectrolyte and surfactant mixed solutions. Behavior at surfaces and in thin films.* Advances in Colloid and interface Science, 2001, 89-90, 467.
- [Lapasin, 95] **Lapasin, R.** and Pricl, S. *Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications*, Eds Chapman & Hall, UK, 1995.
- [Leibler, 91] **Leibler, L.,** Rusinstein, M. and Colby, R.H. *Dynamics of Reversible Networks.* Macromolecules, 1991, 24, 4701.
- [Loyen, 95]. **Loyen, K.,** Iliopoulos, I., Olsson, U. and Audebert, R. *Association between hydrophobic polyelectrolytes and nonionic surfactants. Phase behavior and rheology.* Progr Colloid poly science, 1995, 98, 42.
- [Macmillan, 03] **Macmillan, D.** US patent, *Paper coating for ink jet printing*, 2003, application n° 6,660,369.
- [Macrou, 89] **Macrou, L.** *In Phénomènes d'interface. Agents de surface principe et mode d'action*, Eds Technip, Paris, 1989.
- [Maeda, 01] **Maeda, H.,** Yamamoto, A., Souda, M., Kawasaki, H., Hossain, K.S., Nemoto, N. and Almgren, M. J. *Effects of protonation on the viscoelastic properties of Tetradecyldimethylamine Oxide Micelles.* Phys.Chem. B, 2001, 105, 5411.
- [Magny, 92] **Magny, B.** Thèse de doctorat, *Polyélectrolytes associatifs : méthodes de synthèse, comportement en milieu dilué et semi dilué*, 1992, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- [Matsumara, 90] **Matsumara, S.,** Imai, K., Yoshikawa, S., Kawada, K. and Uchibori, T. *Surface activities, biodegradability, antimicrobial properties of n-alkylglucosides, mannosides and galactosides.* J. Am. Oil. Chem. Soc, 1990, 67, 996.
- [Marshall, 86] **Marshall, D. L.** and Bullerman, L.B. *Antimicrobial activity of sucrose fatty acid esters emulsifiers.* Journal Food Science, 1986, 51, 468.
- [Maubru, 03] **Maubru, M.** US patent, *Cosmetic compositions comprising at least one anionic surfactant, at least one cationic polymer and at least one*

- amphiphilic, branched block acrylic copolymer and method for treating hair using such a composition*, 2003, application n° 2, 003, 223, 948
- [Meyer, 92] **Meyers, D.** *Surfactant science and technology*, 2ed ed.; VCH Press: NewYork, 1992.
- [Mitchelle, 86] **Mitchelle, D.J.**, Tiddy, G.J.T., Waring, L., Bostock, T. and McDonald, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*. 1981, 79, 975.
- [Modi, 00] **Modi, J. J.** US Patent, *Hydrophobically modified polysaccharide in anhydrous antiperspirant products*, 2000, application n° 6,083,492.
- [Monteux, 04] **Monteux, C.**, Williams E., Meunier, J., Anthony, O. and Bergeron, V. *Adsorption of Oppositely Charged Polyelectrolyte/surfactant Complexes at the Air/Water Interface: Formation of Interfacial Gels*. *Langmuir*, 2004, 20, 57.
- [Millet, 99] **Millet, F.**, Nedyalkov, M., Renard, B., Perrin, P., Lafuma, F. and Benattar, 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*, 1999, 15, 2112.
- [Netz, 03] **Netz, R.R** and Andelman, D. *Neutral and charged polymers at interfaces*. *Physics Reports*, 2003, 380, 1.
- [Németh, 98] **Németh, Z.**, Halasz, L., Palinka, J., Bota, A. and Horanyi, T. *Rheological behavior of a lamellar liquid crystalline surfactant-water system*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 145, 107.
- [Nickel, 97] **Nickel, D.**, Förster, T. and Rybinski, W. In: *AlkylPlyglycosides: Technology, Properties and Applications*. Karlhein, H., Rybinski, W., Stoll, G (Eds), VCH. Allemagne. 1997, ppn: 39-70.
- [Nilsson, 00] **Nilsson, S.**, Thuresson, K., Lindman, B. and Nyström, B. *Associations in mixture of hydrophibically modified polymer and surfactant in dilute and semi dilute aqueous solutions. A Rheology and PFG NMR Self diffusion Investigation*. *Macromolecules*, 2000, 33, 9641.

- [Nobile, 64] **Nobile, L.**, Rovesti, P. and Svampa, M.B. *Study of the activity of the skin of sugar ester, sucroglycrides and derivatives when used as detergents and emulsifiers in cosmetics*. Am. Perf. Cosm, 1964, 79, 19.
- [Nydén, 98] **Nydén, M.** and Söderman, O. *An NMR Self diffusion investigation of aggregation phenomena in solutions of ethyl(hydroxyethyl) cellulose*. Macromolecules, 1998, 31, 4990.
- [Nydén, 02] **Nydén, M.** in *In Handbook Of Applied Surface And Colloid Chemistry Volume 2*, Eds krister, H., Dinesh, O.S and Milan, J.S, UK, 2002, 281.
- [Nys, 73] **Nys, G.G.** and Rekker, R.F. *Statistical analysis of a series of partition coefficients with reference to the predictability of folding of drug molecules. The introduction of hydrophobic fragmental constants (f values)*. Chimie thérapeutiques, 1973, 5; 521.
- [Oda, 98] **Oda, R.**, Narayanan, J., Hassan, P.A., Manohar, C., Salker, R.A., Kern, F. and Candau, S.J. *Effect of the lipophilicity of the counterion on the viscoelasticity of Micellar solutions of cationic surfactants*. Langmuir, 1998, 14, 4364.
- [Oshimura, 03] **Oshimura, E.** US patent, *detergent composition*, 2003, application n° 6,656,892.
- [Panamai, 99] **Panamai, S.**, Prud'homme, R. and Peiffer, D.G. *Rheology of hydrophobically modified polymers with spherical and rod-like surfactant micelles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 147, 3.
- [Patist, 02] **Patist, A.** in *Handbook Of Applied Surface And Colloid Chemistry Volume 2*, Eds krister, H., Dinesh, O.S and Milan, J.S, UK, 2002, 239.
- [Peiffer, 90] **Peiffer, D.G.** *Hydrophobically associating polymers and their interactions with rod-like micelles*. Polymer, 1990, 30, 2553.
- [Pelletier, 99] **Pelletier, S.** Thèse de doctorat, *Synthèse et caractérisation physico-chimique de dérivés associatifs d'alginate et de hyaluronate de sodium en vue d'applications biomédicales*, 1999, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

- [Pelletier, 01] **Pelletier, S.**, Hubert, P., Payan, E., Choplin, L. and Dellacherie, E. *Amphiphilic derivatives of sodium alginate and Hyaluronate for cartilage repair: Rheological properties.* Journal of Biomedical Materials Research, 2001, 54, 102.
- [Penfold, 03] **Penfold, J.**, Taylor, D.J.F., Thomas, R.K., Tucker, I. and Thompson, L.J. *Adsorption of Polymer/ Surfactant Mixtures at the Air-Water Interface: Ethoxylated Poly(ethyleneimine) and sodium Dodecyl Sulfate.* Langmuir, 2003, 19, 7740.
- [Piccicuto, 01] **Piccicuto, S.**, Blecker, C., Brohée, J. C., Mbampara, A., Lognay, G., Deroanne, C., Paquot, M. and Marlier, M. *Les esters de sucres: Voies de synthèse et potentialités d'utilisation.* Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 2001, 5 (4), 209.
- [Piculell, 03] **Piculell, L.**, Ergermayer, M. and Sjöström, J. *Rheology of mixed solutions of an associating polymer with a surfactant. Why are different surfactants different?.* Langmuir, 2003, 19, 3643.
- [Rastello, 02] **Rastello, M.** Thèse de doctorat, *Microparticules d'alginate associatifs : élaboration, caractérisation et encapsulation de molécules actives*, 2002, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [Raghavan, 01] **Raghavan, S.R.** and Kaler, E.W. *High viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails.* Langmuir, 2001, 17, 300.
- [Raghavan, 02] **Raghavan, S.R.**, Edlund, H. and Kaler, E.W. *Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt.* Langmuir, 2002, 18, 1056.
- [Reeve, 98] **Reeve, P.** and Jones, C. CA Patent, *mixed surfactant and hydrophobically modified polymer compositions*, 1998, application n° 2,235,888.
- [Regalado, 00] **Regalado, E.J.**, Selb, J. and Candau, F. *Effect of surfactant on the viscoelastic behavior of semi dilute solutions of multisticker associating polyacrylamides.* Langmuir, 2000, 16, 8611.

- [Richardson, 00] **Richardson, R.M.**, Pelton R., Cosgrove, T. and Zhang, J. *A Neutron Reflectivity study of Poly(N-isopropylacrylamide) at the Air/Water Interface with and without Sodium Dodecyl Sulfate*. *Macromolecules*, 2000, 33, 6269.
- [Rigal, 01] **Rigal, K.** and Mckelvey, G. WO patent, *Hair care composition*, 2001, application n° 0,122,928.
- [Ritacco, 03] **Ritacco, H.**, Kurlat, D. and Langevin, D. *Properties of aqueous solutions of polyelectrolytes and surfactants of opposite charge: Surface tension, surface rheology, and Electrical Birefringence Studied*. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 9146.
- [Roekeghem, 97] **Roekeghem, P.V.**, Boukhaled, M.P., Douillet, O., Cavé, G., Godé.P., Ronco, G. and Villa, P. *Physicochemical properties of a novel series of amphiphilic sugar-based molecules: 1-O-n-alkyl,L-Xilitols*. *S.T.P. Pharma Sciences*, 1997, 7, 354.
- [Rosen, 88] **Rosen, M.J.** *Surfactants and interfacial phenomena*, 2ed ed.; Wiley & sons Press: New york, 1988.
- [Rosilio, 00] **Rosilio, V.**, Albrecht, G., Baszkin, A. and Merle, L. *Surface properties of hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives. Effect of salt and proteins*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2000, 19, 163.
- [Rouzes, 01] **Rouzes, C.** Thèse de doctorat, *Nanosphères à cœur de poly(acide lactique) et couronne de dextrane: 2laboration, propriétés et applications biomédicales*, 2001, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [Rouzes, 02] **Rouzes, C.**, Durand, A., Leaonard, M. and Dellacherie E. *Surface activity and Emulsification properties of hydrophobically modified dextrans*. *Journal of colloid and interface Science*, 2002, 253, 217.
- [Roux , 98] **Roux, D.**, Olivier, Diat, O. and Laversanne, R. US Patent, *Process for the preparation of microcapsules or liposomes of controlled size*, 1998, application n° 5,792,472.

- [Sarrazin, 94] **Sarrazin-Cartalas, A.**, Iliopoulos, I., Audebert, R. and Olsson U. *Association and thermal Gelation in Mixture of Hydrophobically modified polyelectrolytes and Nonionic Surfactants*. Langmuir, 1994, 10, 1421.
- [Seng, 99] **Seng, W.P.**, Tam, K.C. and Jenkins, R.D. *Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) Polymer in ionic and non ionic surfactant solutions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 154, 365.
- [Seng, 00] **Seng, W.P.**, Tam, K.C., Jenkins, R.D. and Bassett, D.R. *Calorimetric Studies of Model Hydrophobically modified Alkali-Soluble emulsion Polymers with Varying Spacer chain Length in ionic surfactant solutions*. Macromolecules, 2000, 33, 1727.
- [Schroder, 00] **Schroeder, W.Z.**, Shanon, T. G., Clarahan, D. A., Goulet, M.T. WO patent, *Modified polysaccharides containing amphiphilic moities*, 2000, application n° 0,043,423.
- [Sherman, 82] **Sherman, P.** *Rheology of emulsions*, in *Encyclopedia of Emulsion Technology, Basic Theory*, Vol. 1, Becher, P., Ed., Marcel Dekker, New york, 1982, Chapitre 7.
- [Sivadasan, 90] **Sivadasan, K.** and Somasundaran. *Polymer-Surfactant Interactions and the Association Behavior of Hydrophobically Modified Hydroxyethylcellulose*. Colloids and surfaces, 1990, 49, 229.
- [Sinquin, 96] **Sinquin, A.** Thèse de doctorat, Alginate associatifs : *Synthèse et étude physico-chimique en milieu aqueux*, 1995, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [Söderberg, 95] **Söderberg, I.**, Drummond, C.J., Furlong, D.N. and Godkin, S. *Non ionic sugar based surfactants: self assembly and air/water interfacial activity*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, 102, 91.
- [Söderman, 03] **Söderman, O.**, Reimer, J., Whiddon, C. and Kocherbitov, V. *Phase diagrams, Microstructures and interactions in Alkyl glucosides*, Communication orale. ECIS 2003. Florence.

- [Soultani, 01] **Soultani, S.** Thèse de doctorat, *Synthèse enzymatique d'esters de fructose et d'acide gras*, 2001, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [Spiliotis, 00] **Spiliotis, N.**, Voutsas, E., Magoulas, K. and Tassios, D. *Recovery of fructose laurate produced through enzymatic esterification. Separation and purification Technology*, 2000, 19, 229.
- [Staples, 02] **Staples, E.**, Tucker, I., Penfold, J., Warre, N. and Thomas, R.K. *Organisation of Polymer-Surfactant Mixtures at the air-water Interface: Poly(dimethyldiallylammonium Chloride), Sodium Dodecyl Sulfate and Hexaethylene Glycol Monododecyl Ether*. *Langmuir*, 2002, 18, 5139.
- [Stubenrauch, 00] **Stubenrauch, C.**, Albouy, P.A., Klitzing, R.V. and Langevin, D. *Polymer/surfactant Complexes at the Water/Air Interface: A Surface Tension and X-ray Reflectivity study*. *Langmuir*, 2000, 16, 3206.
- [Swarup, 93] **Swarup, S.**, Kania, C. and Mccollum, G. US Patent, *Aqueous emulsions polymers prepared with crosslinkable non-ionic surfactants*, 1993, application n° 5, 206, 286.
- [Tam, 98] **Tam, K.C.**, Jenkins, R.D., Winnik, M.A. and Bassett, D.R. *A structural Model of hydrophobically Modified-Urethane-Ethoxylate (HEUR) Associative polymers in shear Flows*. *Macromolecules*, 1998, 31, 4149.
- [Tam, 99] **Tam, K.C.**, Guo, L., Jenkins, R.D. and Bassett, D.R. *Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions*. *Polymer*, 1999, 40, 6369.
- [Tam, 00] **Tam, K.C.**, Seng, W.P., Jenkins, R.D. and Bassett, R. *Rheological and microcalorimetric studies of a model alkali-soluble Associative polymer (HASE) in non ionic surfactant solutions*. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, 38, 2019.
- [Taylor, 02] **Taylor, D.J.F.** and Thomas, R.K. *The adsorption of Oppositely charged polyelectrolyte/surfactant mixtures: Neutron Reflection from dodecyl Trimethylammonium Bromide and Sodium Poly(styrene sulfonate) at the air/water Interface*. *Langmuir*, 2002, 18, 4748.

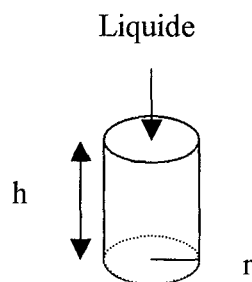
- [Thorel, 98] Thorel, J.N. FR patent, *Cosmetic sun screen preparations*, 1998, application n° 2, 765, 104.
- [Thuresson, 97] Thuresson, K., Lindamn, B. and Nyström, B. *Effect of hydrophobic modification of a nonionic cellulose derivatives on the interaction with surfactant*. J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 6450.
- [Tirtaatmadja^a, 97] Tirtaatmadja, V., Tam, K.C. and Jenkins, R.D. *Superposition of Oscillations on steady shear flow as a technique for investigating the structure of associative polymers*. Macromolecules, 1997, 30, 1426.
- [Tirtaatmadja^b, 97] Tirtaatmadja, V., Tam, K.C. and Jenkins, R.D. *Rheological properties od Model Alkali-soluble Associative (HASE) polymers: effect of varying hydrophobe chain length*. Macromolecules, 1997, 30, 3271.
- [Tirtaatmadja, 98] Tirtaatmadja, V., Tam, K.C. and Jenkins, R.D. *Effect of a nonionic surfactant on the flow dynamics of a model HASE associative polymer*. AIChE Journal, 1998, 44, 2756.
- [Toru, 98] Toru, N., Hajime, F., Yoshihiro, W., Naomi, O., Naruaki, H. and Hiroshi, T. JP patent, *Composition containing alkenysuccinic trehalose ester salt and shampoo composition containing the same*, 1998, application n° 1, 027, 9449.
- [Um, 97] Um, S.U., Poptoshev, E. and Pugh, R.J. *Aqueous solutions of Ethyl(Hydroxyethyl) cellulose and hydrophobic modified ethyl(hydroxyethyl) cellulose polymer: Dynamic surface tension measurements*. Journal of colloid and interface science, 1997, 193, 41.
- [Walker, 01] Walker, L.M. *Rheology and Structure of Worm-like micelles*, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2001, 6, 451.
- [Walter, 89] Walter, S. US patent, *Trehalose containing cosmetic composition and method of using it*, 1989, application n° 4,839,164.
- [Wang, 97] Wang, Y., Han, B., Yan, H. and Kwak, J.C.T. *Microcalorimetry study of Interaction between Ionic surfactants and hydrophobically modified polymers in aqueous solution*. Langmuir, 1997, 13, 3119.

- [Winnik, 00] Winnik, M., Bystryak, S. and Chassenieux, C. *Study of interaction of poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution by light scattering, conductometry, NMR and microcalorimetry.* Langmuir, 2000, 16, 4495.
- [Yang, 02] Yang, J. *Viscoelastic wormlike micelles and their applications.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7, 276.
- [Young, 98] Young, W., McGuiness, B. WO patent, *Shampoo Compositions*, 1998, application n° 9,804,241.
- [Zana, 02] Zana, R. *Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review.* Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 97, 205.
- [Zoeller, 98] Zoeller, N. and Blankschtein, D. *Experimental determination of micelle shape and size in aqueous solutions of dodecyl ethoxy sulfates.* Langmuir, 1998, 14, 7155.

Annexe 1. Viscosimètre capillaire

I. Concept de la viscosimétrie capillaire

L'écoulement dans le capillaire est un écoulement de Poiseuille dont le profil de vitesse est parabolique. On considère un tube dans le quel circule un fluide :



La loi de Poiseuille donne une expression du débit volumique en fonction des paramètres de l'écoulement :

$$D = \frac{V}{t} = \frac{\Pi P r^4}{8 h \eta} \quad (1)$$

- Où :
- V est le volume du liquide s'écoulant pendant le temps t
 - P est la différence de pression appliquée entre les deux extrémités du tube
 - r est le rayon du tube
 - h est la hauteur du tube
 - η est la viscosité du liquide

Il est alors possible de relier la viscosité et le temps :

$$\eta = \frac{\Pi r^4 P}{8 V h} t \quad (2)$$

L'écoulement du fluide dans le viscosimètre capillaire semble très simple, plusieurs hypothèses doivent être prises en considération pour rejoindre l'équation de Poiseuille et obtenir le réel temps d'écoulement :

- les fluides étudiés sont incompressibles,
- l'écoulement du fluide suit une direction unique qui est axiale,
- La vitesse d'écoulement du fluide n'est fonction que du rayon du cylindre du viscosimètre,
- Les effets de bouts sont ignorés,
- Le fluide dans le capillaire devra avoir une température constante,
- Non glissement aux parois.

II. Mesure de la viscosimètre capillaire

Ce type de viscosimètre est utilisé pour la mesure rapide et précise de la viscosité des liquides newtoniens. Le principe de fonctionnement est le suivant : sous l'effet du pesantier, le liquide s'écoule à l'intérieur d'un tube cylindrique en forme de U de faible section capillaire. Pratiquement le principe de la mesure consiste à déterminer le temps d'écoulement d'un volume donné de liquide (contenu initialement dans le réservoir N_1N_2) à travers le tube capillaire

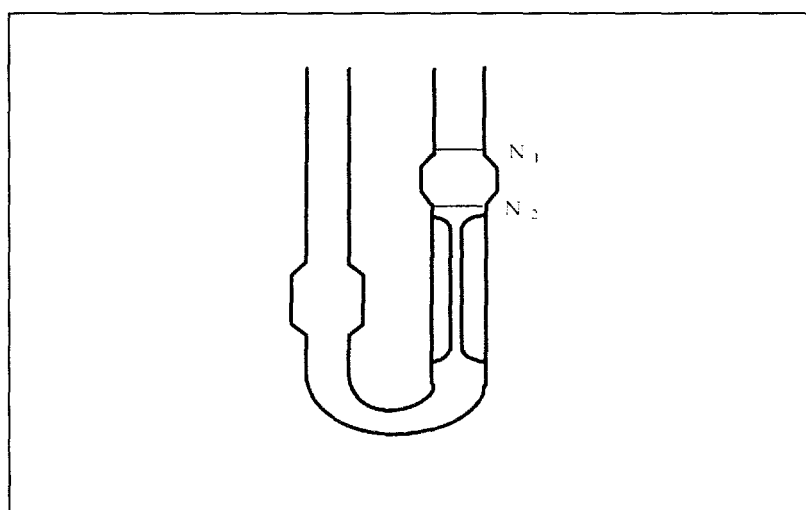


Figure 1. Viscosimètre d'Oswald

Annexe 2. Tensiométrie

I. Concept de la tension de surface

Pour un volume fixe de liquide de dimension L , si on accroît sa surface périphérique par étalement dL , on doit exercer une force F qui se déplace très lentement dans le sens de l'allongement pour que les molécules à l'intérieur du liquide vont s'amener vers la surface. Le travail total fourni δW ainsi que δL crée sont proportionnels aux nombres de molécules ramenées à la surface et on l'exprime par :

$$\delta W = F \delta L = \gamma l \delta L \quad (1)$$

γ est définie comme étant le coefficient de tension interfaciale et exprimée en N/m.

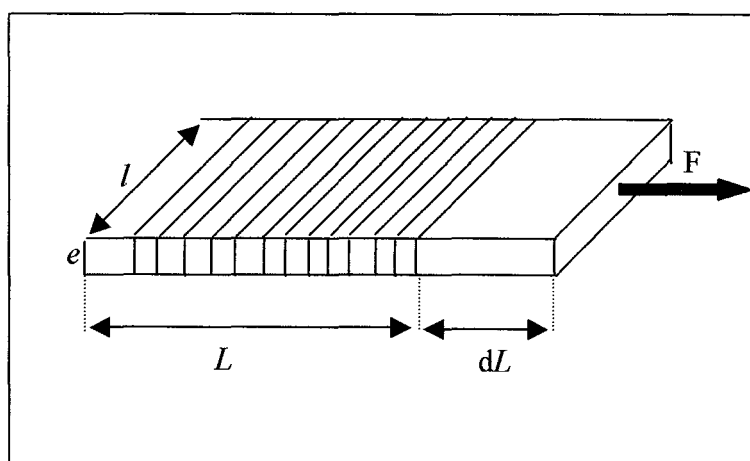


Figure 1. Schéma de la couche superficielle

La tension de surface est donc définie comme étant le travail qu'il faut fournir pour augmenter la surface d'une unité.

II. Mesure de tension de surface

Pour cela on peut utiliser des tensiomètres, qui sont des appareils destinés pour la mesure de la tension de surface. Ils sont basés sur des techniques de mesures variées à savoir anneau de Du Noüy, lame de Wilhelmy, goutte tournante, goutte pendante.

Le tensiomètre avec le quel nous avons effectué notre étude est le tensiomètre KRUSS K9, équipé d'un anneau. Le principe de mesure consiste à étirer le ménisque du liquide étudié au moyen d'un anneau en platine dont le diamètre est généralement de l'ordre de 2 cm.

Dans un premier temps, l'anneau est plongé sous la surface du liquide. L'appareil déplace verticalement l'échantillon vers le bas moyennant un ascenseur automatique et mesure simultanément la résultante verticale des forces s'exerçant sur l'anneau. Quand, l'anneau atteint la surface, il ne la traverse pas l'étire en formant un ménisque sans que celui ci soit arraché de la solution augmentant ainsi l'aire interfaciale (**Figure 2**).

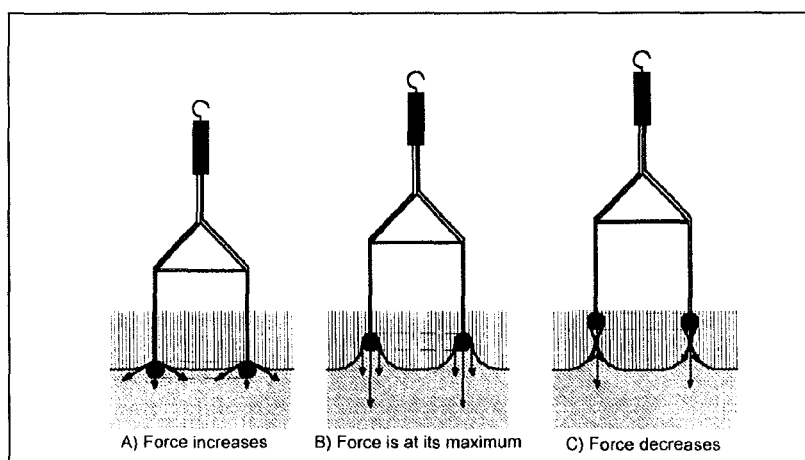


Figure-2-Evolution de la force au cours du déplacement de l'anneau

La tension de surface peut être calculée de l'équation suivante

$$\gamma = \gamma^* J = \frac{F^{\max}}{4\pi R} J \quad (2)$$

Où γ : La tension de surface réelle

γ^* : La tension de surface mesurée

F^{\max} : Force maximale mesurée

R :Rayon de l'anneau

J : facteur de correction de Harkins et Jordan. Ce paramètre est fonction des rapports R/r (rayon de l'anneau/ rayon du ménisque) et la masse volumique de la solution.

Pratiquement, le tensiomètre est équipé d'un bain marie qui fait circuler de l'eau tout autour du dispositif contenant l'échantillon pour qu'il conserve une température constante au cour des mesures. Afin de déterminer la facteur correctif J , on utilise le logiciel « Ring K9 » qui prend en compte les masses volumiques des solutions pour donner la tension de surface réelle.

Annexe 3. RHEOLOGIE

I. Définition et concepts

La rhéologie est définie comme étant la science de l'écoulement et de la déformation de la matière. Plus précisément, cette discipline a pour objectif l'établissement de relations entre les forces qui agissent sur un matériau et la manière dont il se déforme en réponse à ces forces. La relation entre force et déformation peut être décrite par une équation appelée *équation rhéologique d'état*. La déformation la plus fréquemment rencontrée expérimentalement est la déformation dite *cisaillement simple*.

Si on considère un matériau simple à étudier constituée de deux couches planes (**Figure 1**) on applique une contrainte définie telle que :

$$\sigma = \frac{dF}{dS} \quad (1)$$

dF est la force exercée sur la surface de l'échantillon de surface dS et d'épaisseur dy . Suite à cette force, un mouvement lamellaire de cisaillement est engendré, qui peut être représenté schématiquement par un glissement relatif des couches des unes par rapport aux autres. La déformation est alors définie comme étant :

$$\gamma = \frac{dU_x}{dy} \quad (2)$$

dU_x est le déplacement résultant de la déformation, et dy est l'épaisseur de l'échantillon. La vitesse de cisaillement est alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d^2U_x}{dydt} \quad (3)$$

Quelque soit la nature de l'échantillon, la viscosité d'un matériau est caractérisée par le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

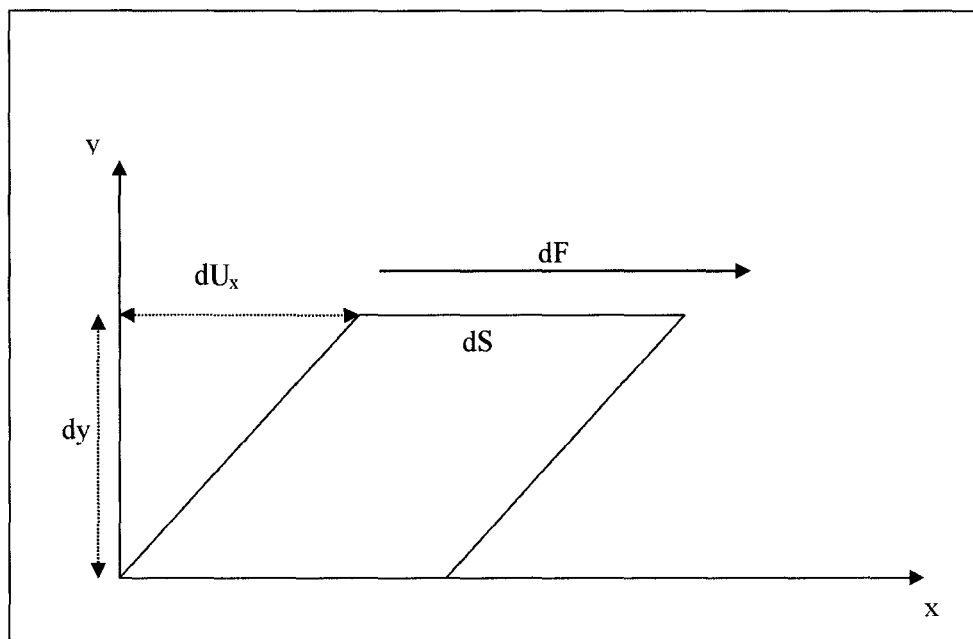


Figure 1. Schéma représentatif d'un cisaillement simple

La relation linéaire entre $\dot{\gamma}$ et σ peut être décrite par deux lois : loi de Hook et de Newton. Ces deux lois assurent une proportionnalité entre la contrainte et la déformation ou vitesse de cisaillement.

- Loi de Hook : Elle décrit le comportement de type « *solide* ». En effet, l'amplitude de la déformation est proportionnelle à l'intensité de la contrainte appliquée. La constante de proportionnalité G est appelé *module élastique* :

$$\sigma = G \gamma \quad (5)$$

- Loi de Newton : elle décrit le comportement de type « *liquide* » et elle montre la proportionnalité entre σ et $\dot{\gamma}$

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

Ces deux lois décrivent deux états extrêmes du comportement rhéologique d'un matériau. Cependant, dans la nature les matériaux se situent entre ces deux extrêmes. La réponse suite à une sollicitation est alors définie comme étant viscoélastique

II. Viscoélasticité linéaire.

Le développement des théories mathématiques pour décrire la viscoélasticité linéaire est basé sur « le principe de superpositions », où les modèles mécaniques sont constitués de ressort et d'amortisseurs assemblés en séries ou en parallèles. Pour décrire cette viscoélasticité linéaire, un solide Hookeéen est symbolisé par un ressort alors qu'un liquide Newtonien est symbolisé par un amortisseur (**Figure 2**).

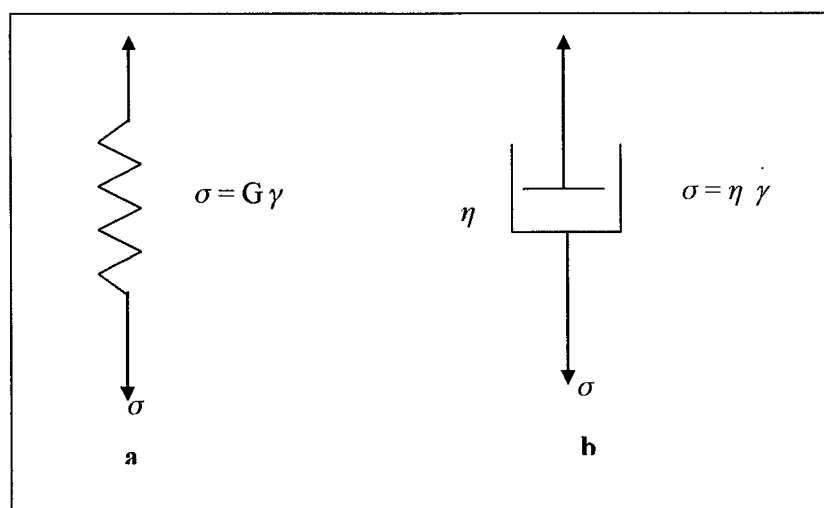


Figure 2. Représentation analogique d'un solide de Hookéen (a) (La force est proportionnelle à l'allongement) et d'un fluide Newtonien (b) (la force est proportionnelle à la vitesse de cisaillement).

Les modèles viscoélastiques les plus simples sont le solide de Kelvin-Voigt et le fluide de Maxwell

- Solide de Kelvin- Voigt. Il est constitué d'un ressort et un amortisseur assemblés en parallèle. La déformation (γ) imposée à cet ensemble est la même pour le ressort (γ_e) et pour l'amortisseur (γ_v). Alors que la contrainte σ imposée est la somme des contraintes imposées (**Figure 3**).

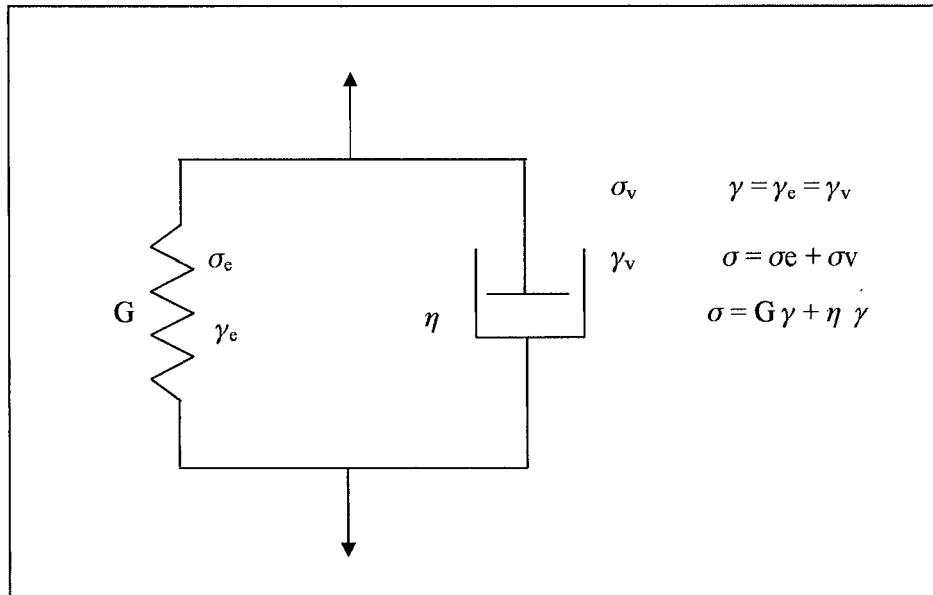


Figure 3. Représentation analogique d'un solide de Kelvin-Voigt.

- Fluide de Maxwell. Il est caractérisé par la superposition d'un ressort et un amortisseur en série. Pour ce fluide la déformation (γ) est la somme des déformations imposées à l'ensemble et la contrainte par contre est la même pour l'ensemble de l'élément (Figure 4).

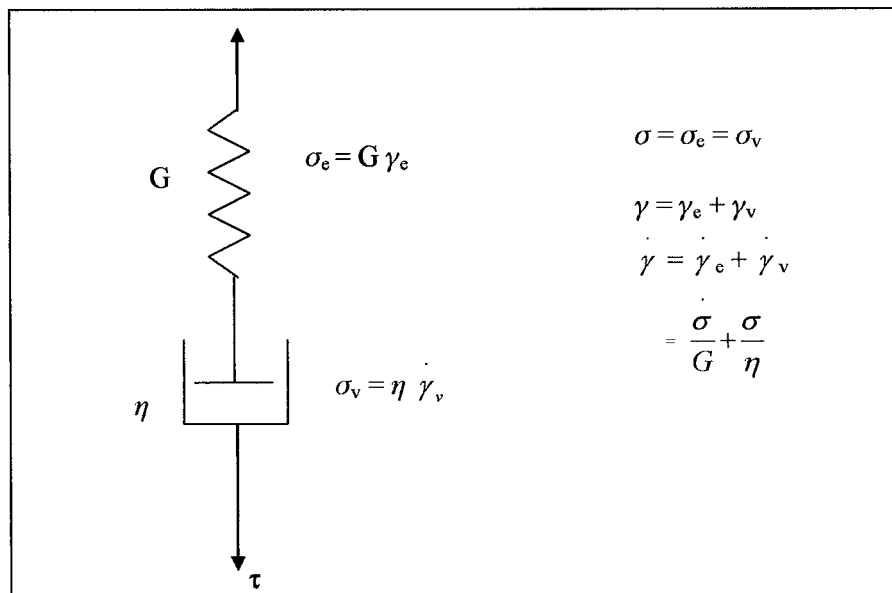


Figure 4. Représentation analogique d'un fluide de Maxwell

Pour des systèmes plus complexes ils peuvent être présentés en modèle de Kelvin-voigt généralisé ou de Maxwell généralisé, avec i éléments.

Dans le domaine de viscoélasticité linéaire plusieurs tests peuvent être effectués afin de caractériser le système. Dans cet exposé on s'est intéressé à deux type de test, un tests en mode oscillatoire et un test en fonction du temps (test de fluage) :

• Etude en mode oscillatoire.

Dans le domaine de viscoélasticité linéaire, pour ce mode de mesure, on soumet l'échantillon à une déformation sinusoïdale de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (7)$$

la contrainte résultant de cette déformation est :

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (8)$$

avec δ angle de perte, le déphasage entre la déformation et la contrainte.

A partir de la contrainte $\sigma(t)$, on peut définir deux grandeurs complexes G^* , le module complexe de cisaillement, et η^* , la viscosité complexe. Le module G^* est tel que :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (9)$$

D'où $G^* = G' + iG''$, avec :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (10)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (11)$$

G' est le module élastique ou module de conservation. Il traduit la réponse élastique et reflète l'énergie stockée et recouvrable de l'échantillon. G'' est le module visqueux ou module de perte. Il traduit la réponse visqueuse et reflète l'énergie dissipée.

De même, on définit la viscosité complexe :

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{G^*}{i\omega} \quad (12)$$

La **figure 5** présente le spectre mécanique type d'un fluide viscoélastique.

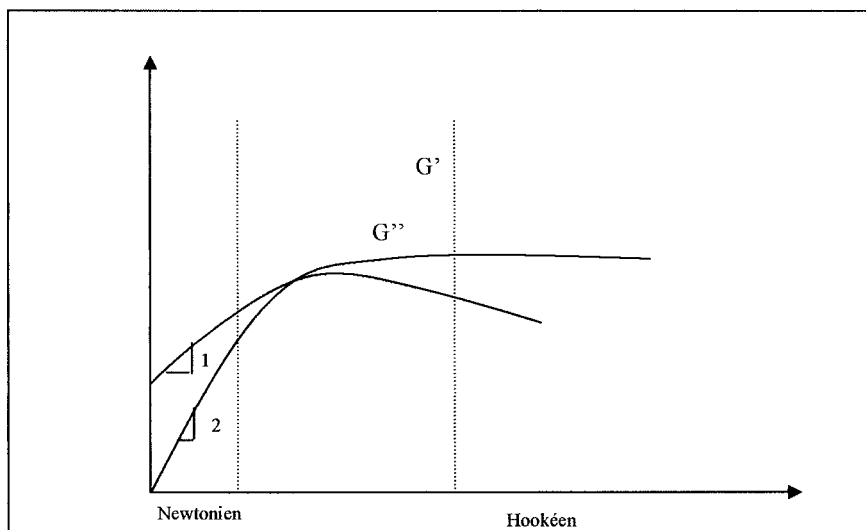


Figure 5. Spectre mécanique d'un système viscoélastique.

• Test de fluage

Dans ce test, une contrainte critique constante est appliquée pour une période de temps t_0 où la déformation est mesurée en fonction du temps. Pour un système viscoélastique, la réponse à la contrainte représente une déformation élastique instantanée (γ_0), suivit d'une déformation élastique retardée (γ_r) jusqu'à elle atteigne un état stationnaire et enfin une déformation visqueuse (γ_v) (**Figure 6**). Pour un fluide viscoélastique la complaisance $J(t)$ varie en fonction du temps sous la forme :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \left(1 - e^{-t/\lambda}\right) + \frac{t}{\eta_1} \quad (13)$$

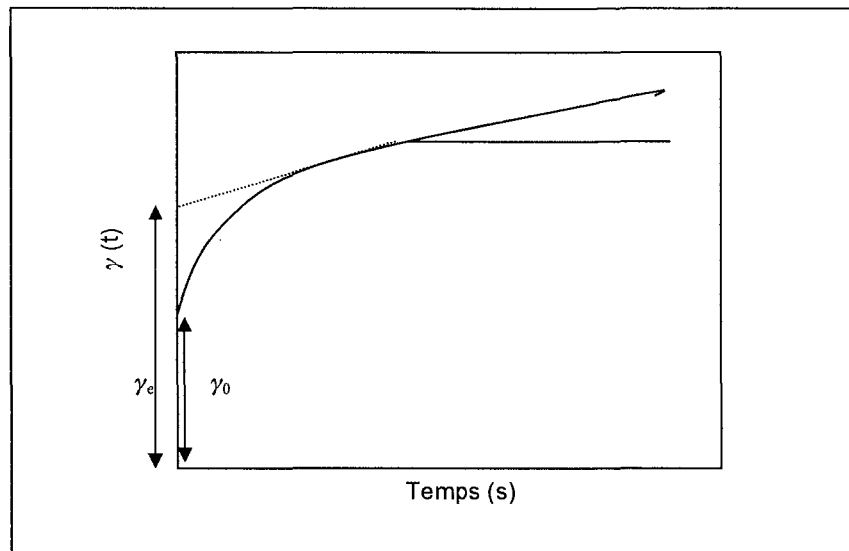
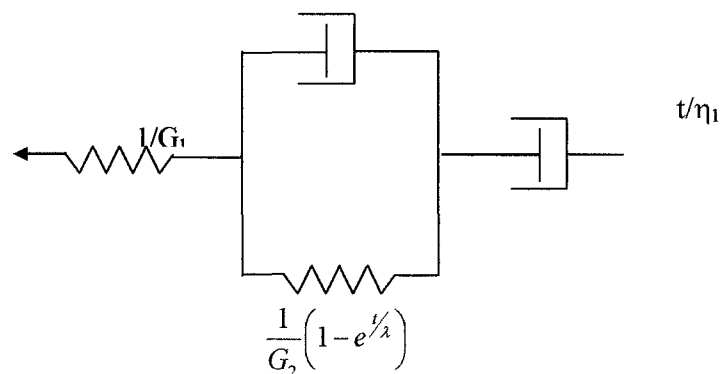


Figure 6. Variation de la déformation en fonction du temps sous une contrainte constante (test de fluage).

Ce comportement est typiquement observé pour les fluides viscoélastiques, représenté simplement par le modèle de Burger :



Modèle de Burger

III. Viscoélasticité non linéaire

Au delà du domaine linéaire, la viscosité varie en fonction de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement appliquée. Ceci se traduit soit par une augmentation ou diminution de la viscosité. Ainsi, les fluides qui présentent une diminution de la viscosité en fonction de la contrainte sont rhéofluidifiant alors que ceux dont la viscosité augmente sont des fluides rhéoépaississant (Figure 7).

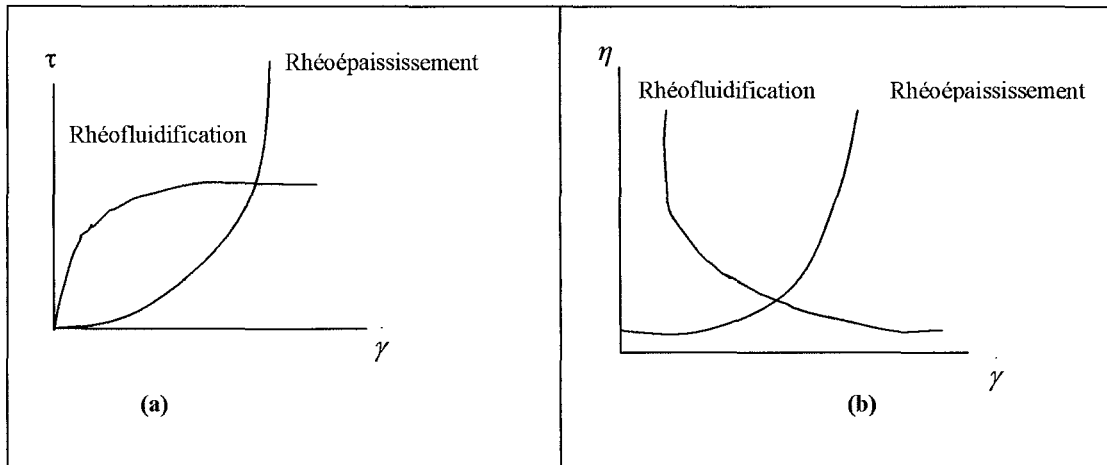


Figure 7. Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement pour des fluides rhéofluidifiant et rhéoépaississant

Ces fluides peuvent être décrit par la loi de puissance décrite par $\tau = k \dot{\gamma}^n$, où K et n sont des paramètres du modèle. Comme l'indique la **figure 8**, d'autres modèles peuvent décrire la rhéofluidification

$$\text{Modèle de Cross : } \frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K \dot{\gamma})^m} \quad (14)$$

$$\text{Modèle de Sisko : } \tau = k \dot{\gamma}^n + \eta_{\infty} \quad (15)$$

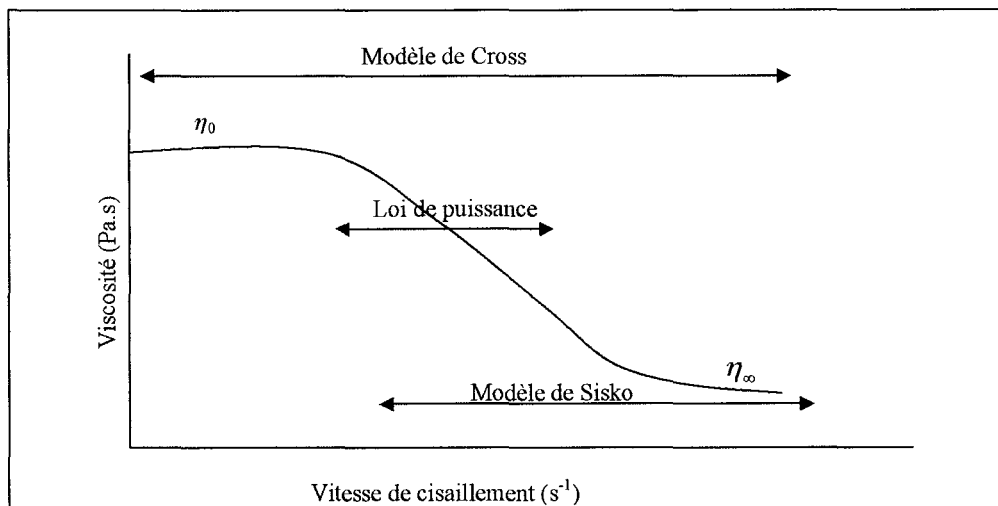


Figure 8. Domaines de validation des modèles

IV. Mesures des paramètres rhéologiques

Les tests rhéologiques sont effectués dans un rhéomètre à contraintes imposées (SR 200) et également à vitesse de cisaillement imposée (RFSII) de la société Rheometric Scientific.

Selon la géométrie utilisée (plan/plan ou double couette) l'échantillon est placé au sein d'un dispositif rotatif axisymétrique.

On applique à l'échantillon une couple de force M (dans le cas d'un rhéomètre à contrainte imposée) où d'un angle de déformation θ (pour le rhéomètre à vitesse de cisaillement) et de mesurer par suite la déformation de cisaillement ou de la contrainte (**Figure 9**).

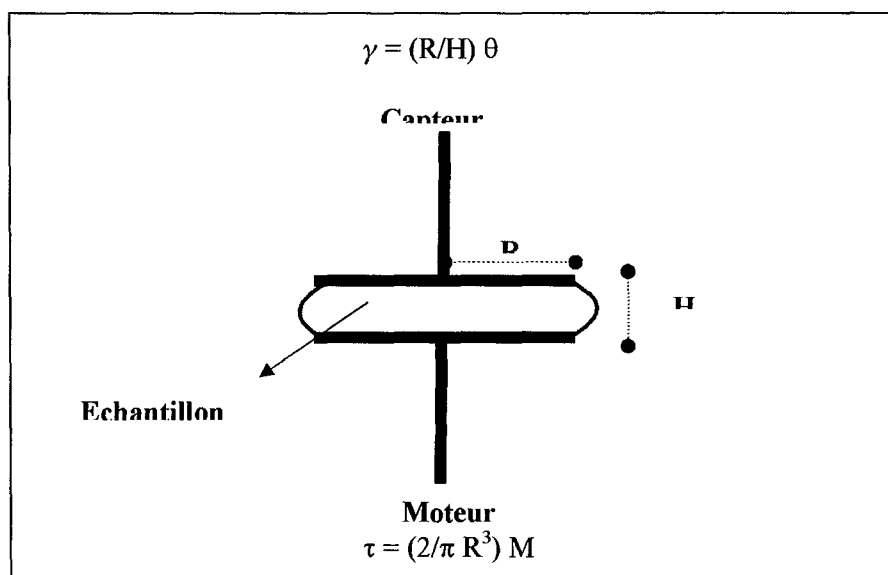


Figure 9. Principe de fonctionnement d'un rhéomètre à contrainte imposée (géométrie plan/plan)

La connaissance de la géométrie permet de calculer la contrainte appliquée à partir du couple de force (M) avec $\sigma = (2/\pi R^3)$ et de la vitesse de cisaillement à partir de l'angle de déformation (θ) suivant la relation : $\gamma = (R/H)\theta$. R est le rayon de la plaque et H la hauteur entre les deux plaques. Les propriétés rhéologiques de la solution sont par suite déterminées.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Jeanne FRANCOIS, Directeur de Recherche, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau

Monsieur Michel MOAN, Professeur, Université de Brest, Brest

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame SFAYHI Dorra

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Propriétés tensioactives et rhéologiques du caprate de tréhalose. Influence des interactions en solutions avec l'alginate associatif"

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Procédés biotechnologiques et alimentaires** »

Fait à Vandoeuvre, le 12 octobre 2004

Le Président de l'I.N.P.L.

L. SCHUFFENECKER



Résumé : Ce travail a pour objectif d'étudier les propriétés tensioactives et rhéologiques d'abord de solutions aqueuses d'un mélange équimolaire de mono- et de dicaprate de tréhalose synthétisé par voie enzymatique, puis de mélanges de ce tensioactif avec des alginates associatifs. A 20 °C, le caprate de tréhalose a une CMC de 50 mM et une viscosité de 1 mPa.s en dessous de 0.8 % qui augmente fortement entre 0.8 et 23 % et se stabilise aux concentrations plus élevées. Ce comportement suggère une organisation des micelles du tensioactif en des micelles type « worm-like » branchées, puis en réseau multitubulaire. En mélange avec l'alginate associatif à 13 g/l, la viscosité de plateau présente une variation en trois domaines qui d'abord augmente fortement, puis diminue autour de la CMC du tensioactif et enfin augmente à nouveau aux concentrations plus élevées. Cette variation peut être interprétée en terme d'interactions entre les groupements hydrophobes du polymère et du tensioactif.

Mots clés : Sueroester, polymère associatif, rhéologie, micelles "worm-like", caprate de tréhalose, alginate associatif, Tension de surface, interaction polymère/tensioactif

Abstract: The present study aims at determining first the surface and rheological properties of a novel sugar ester, the trehalose caprate synthesized by enzymatic catalysis. The interaction with alginate associative polymer solution is then studied. At 20°C, trehalose caprate has a CMC of 50 mM and a viscosity of 1 mPa under 0.8 wt%. For concentrations around 0.8 and 23 wt%, the viscosity increased and stabilized at higher concentrations. This behavior suggests the formation of worm-like micelles and multiconnected tubular network. In addition to the alginate associative polymer and at 13 g/l, the zero-shear viscosity of polymer solution shows a three domain variation: As the trehalose caprate concentration increased, the zero shear viscosity first increased then decreased. At higher trehalose caprate concentrations, the zero-shear viscosity presented a second increase. This variation was attributed to the interaction between the surfactant and the hydrophobic alkyl chains of alginate.

Keywords: Sugar ester, associative polymers, rheology, worm-like micelles, trehalose caprate, associative alginate, surface tension, interactions polymer/surfactant.