

Latex de NR hautement ammoniacué

Le latex utilisé industriellement n'est pas le latex de NR brut extrait de l'hévéa. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il est ammoniacué afin de le conserver, puis il est concentré afin d'extraire le maximum de particules de NR et d'éliminer les éléments non caoutchouc. Le latex utilisé dans cette étude provient de Thaïlande. Il s'agit d'un latex de NR hautement ammoniacué (HA) et concentré à une fraction massique en caoutchouc d'environ 60%. Le tableau 2-1 regroupe les spécificités du latex de NR HA selon la norme ISO 2004 (Bhowmick, et al., 2001).

Lors de sa réception, le latex est réparti dans des flacons en PEHD ou en PET de 500mL et stocké au frigo (4-5°C) et à l'abri de la lumière. La densité du latex concentré est mesurée en pesant 10mL de latex dans une fiole jaugée. Cette pesée est réalisée deux fois, sauf pour le quatrième lot, pour lequel cinq mesures ont été faites. La masse moyenne obtenue est divisée par le volume de la fiole et la densité de l'eau ($d_{\text{eau}}=1$ à la température ambiante, $d_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}}=0,99821$ (Lide, 2001)) Le tableau 2-2 récapitule les caractéristiques des différents lots utilisés.

Tableau 2-1 Spécificités du latex de NR HA selon la norme ISO 2004

Paramètres	Latex NR HA
Taux de solide total min. (%)	61,5
Taux de caoutchouc sec min. (%)	60,0
Taux de non-caoutchouc max. (%)	2,0
Alcalinité (ammoniac) en %masse de latex	0,6 (min)
Temps de stabilité mécanique min. (MST) (s)	650,0
Teneur en coagulum max. (%)	0,05
Nombre d'acide gras volatile max.	0,20
Nombre KOH max.	1,0
Teneur en cuivre max. (mg/kg solide)	8,0
Teneur en manganèse max. (mg/kg solide)	8,0
Teneur en 'boue' max. %	0,1
Couleur	Ni bleu, ni gris
Odeur	Pas d'odeur de putréfaction ou neutralisation avec de l'acide borique

Tableau 2-2 Caractéristiques des lots de latex de NR utilisés durant cette étude

N° lot	ϕ_{NR} (% en masse.)	Densité
1	61,37	0,93
2	61,9	0,94
3	60,05	0,94
4	61,54	0,94

A partir de la densité du latex de NR, il est possible de calculer la densité de la phase continue (voir annexe C). Pour le latex HA cette densité est d'environ 0,96-0,95 selon le lot. Pour les latex dilué dans l'eau, nous prenons la densité de la phase continue diluée égale à 1.

Le latex HA concentré se présente sous la forme d'un liquide blanc peu visqueux. La taille des particules est comprise entre 60nm et 1 μ m (figure 2-1) d'après les mesures réalisées par diffusion dynamique de la lumière (Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments). Nous pouvons voir sur la figure 2-1 que les particules de NR sont réparties selon deux populations, la première centrée autour de 200nm et la seconde autour de 600nm, avec une population minoritaire entre ces deux pics. La population de petites particules est majoritaire en nombre.

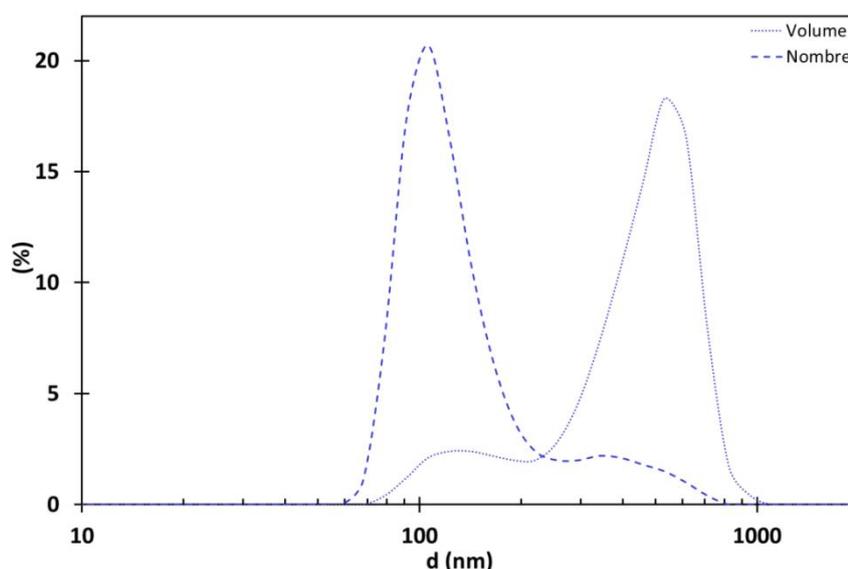


Figure 2-1 Distributions de taille en volume et en nombre obtenues par DLS d'un latex de NR HA

Lors de son utilisation, le latex de NR a été dilué dans l'eau ultra-pure ou dans des tampons alcalins selon les besoins de l'expérience.

Deux tampons ont été utilisés pour les dilutions du latex de NR. Le premier est un tampon ammoniacal/chlorure d'ammonium, utilisé pour limiter la perturbation du latex de NR par l'introduction d'autres espèces chimiques dans le milieu. Ce tampon est préparé concentré par dissolution de chlorure d'ammonium et de solution d'ammoniacal à 25% dans l'eau ultra-pure selon la norme AFNOR NFT 90-003 mais sans sel dissodique d'EDTA (tableau 2-3).

Tableau 2-3 Composition du tampon ammoniacal concentré

Composé	Quantité
NH ₄ Cl	67,5g
Solution NH ₃ 25%	570mL
Eau ultra-pure	q.s.p 1000mL

Le second tampon est un tampon métaborate obtenu par dissolution de métaborate de sodium tétrahydraté (NaBO₂·4H₂O) dans l'eau ultra-pure. Le tampon métaborate est utilisé lorsque le tampon ammoniacal est trop agressif. C'est notamment le cas pour les expériences de dialyse.

Cependant, nous avons remarqué que la dilution du latex de NR dans l'eau avait peu d'influence sur le pH, c'est pourquoi dans la plupart des expériences présentées, nous avons utilisé du latex dilué dans l'eau ultra-pure.

Dans cette étude, nous avons travaillé avec quatre lots de latex de NR, il a fallu donc faire un compromis entre le fait d'utiliser le même lot et le temps d'utilisation de ce lot. Dans ce contexte, le latex est conservé au frigo pour ralentir un éventuel processus de dégradation. Ensuite, dans la mesure du possible, les expériences qui ont besoin d'être comparées entre elles ont été réalisées avec le même lot de latex. Il peut arriver que ce ne soit pas le cas pour toutes, mais pour la majorité afin d'éviter d'avoir un impact du lot sur l'effet étudié.

2 Diagramme de stabilité : protocole

Afin de déterminer les conditions de stabilité du latex de NR en fonction des conditions de salinité (concentration et valence du cation utilisé), nous avons réalisé des diagrammes de stabilité dans le plan ($\phi_{\text{particules}}$, $C(\text{cation})_{\text{mélange}}$). La majorité de ces diagrammes ont été réalisés à partir du même protocole présenté ci-dessous.

- Le latex étudié est dilué dans l'eau ultra-pure ou dans un tampon afin d'obtenir des latex de fractions massiques intermédiaires.

- Une solution mère de sel est préparée par dissolution du sel d'intérêt dans l'eau ultra-pure dans une fiole jaugée.

- Des solutions filles de sel sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure dans une fiole jaugée.

- Chaque mélange de latex avec une solution de sel représente un point du diagramme et est préparé de la façon suivante :

Dans un vial :

- Une masse définie de latex est pesée
- Une masse définie de solution de cation est ajoutée sur le latex
- Le mélange est légèrement agité manuellement pour être homogénéisé puis est placé sur un agitateur rotatif pendant au moins une nuit à une vitesse de 5rpm
- Les observations sont réalisées le lendemain

3 Taux de solide du latex de NR : extrait sec

Le taux de NR indiqué lors de la réception des lots est celui utilisé pour les calculs. Cependant, certaines expériences nécessitent de connaître le taux de solide contenu dans le latex utilisé. Il faut préciser que, dans ce cas, le taux de caoutchouc sec a été assimilé au taux de solide car les spécifications présentées dans le tableau 2-1 pour le latex de NR HA indique une différence d'au maximum 2% (valeur max de la teneur en éléments non caoutchouc). Le protocole de détermination de la teneur en solide est établi à partir de la norme ISO 124 version décembre 2011 (ISO, 2011).

Une masse m_1 de latex est pesée dans une coupelle en aluminium C_1 de masse m_{C1} et une masse m_2 dans une coupelle C_2 de masse m_{C2} . Les deux coupelles sont placées 16h environ dans une étuve à $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Les coupelles sont stockées dans un dessiccateur pendant 15min minimum pour les laisser refroidir. Puis elles sont pesées et remises à l'étuve pendant 30min afin de vérifier que la masse est constante. De la même façon que la première fois les coupelles sont repesées. Les masses totales m_{T1} et m_{T2} sont notées. Le taux de solide est obtenu par le calcul suivant :

$$\phi_{solide} = \frac{m_{Ti} - m_{Ci}}{m_i} \times 100 \quad (2-1)$$

4 Mesure de tailles : diffusion dynamique de la lumière

Il existe différentes techniques de détermination de la taille de particules colloïdales. Les méthodes dites directes telle que la microscopie électronique. Mais aussi des techniques indirectes, c'est-à-dire que la taille n'est pas déterminée par une mesure directe. Parmi ces méthodes, il y a des méthodes séparatives comme la Flow Field-Flow Fractionation ou la centrifugation, mais aussi des méthodes de diffusion de la lumière, comme la diffusion dynamique de la lumière.

Les techniques de diffusion de la lumière sont très répandues dans le domaine de la physico-chimie car elles permettent d'extraire une grande variété de données caractéristiques du système étudié comme le coefficient de diffusion, la masse molaire d'un polymère ou encore la distribution de taille d'une dispersion colloïdale.

4.1 Le phénomène de diffusion de la lumière

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une particule qui entraîne l'émission de faisceaux d'ondes lumineuses dans toute les directions depuis la particule est appelée diffusion de la lumière. Le champ électrique de l'onde incidente interagit avec le nuage électronique des molécules en provoquant la polarisation oscillante des électrons qui se comportent alors comme des sources secondaires qui émettent une radiation lumineuse

diffusée (Berne, et al., 2013). La diffusion de la lumière est l'une des nombreuses interactions entre la lumière et la matière. C'est ce phénomène qui est notamment à l'origine de la couleur blanche du latex ou du lait par exemple. Les particules de NR, ou les globules de graisse, diffusent la lumière. Ces rayons diffusés sont eux-mêmes diffusés à leur tour et ainsi de suite dans tout l'échantillon qui apparaît blanc à l'œil.

Une théorie sur la diffusion de la lumière est proposée pour la première fois à la fin du XIX^{ème} siècle par Rayleigh avec ses travaux sur la diffusion de la lumière par des particules de taille très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident et qui n'interagissent pas entre elles. Dans ce cas, l'intensité de l'onde diffusée est proportionnelle au rapport a^6/λ^4 , avec a le rayon de la particule et λ la longueur d'onde de l'onde incidente. Les différents travaux menés par la suite ont conduit à la formulation par Mie d'une théorie générale et complexe de la diffusion de la lumière. La seule solution proposée par cette théorie est valable pour les particules sphériques (Berne, et al., 2013).

La diffusion de la lumière est dite élastique ou quasi-élastique lorsque l'onde diffusée a la même longueur d'onde que l'onde incidente.

4.2 Principe de mesure

La diffusion dynamique de la lumière étudie l'évolution de l'intensité du signal diffusé au cours du temps par un échantillon afin d'en extraire des données comme le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique. Cette variation de l'intensité diffusée est due au mouvement Brownien des particules qui modifie les interférences entre les ondes diffusées par chaque particule. Cette variation sera différente selon la taille des particules puisqu'une petite particule bouge plus vite qu'une grosse particule (Morrison, et al., 2002). Une fonction d'autocorrélation est définie afin d'étudier l'évolution de la corrélation de l'intensité diffusée à l'instant $t+\delta t$ par rapport à un instant t . La fonction d'autocorrélation est définie par $G(\tau) = \langle I(t)I(t + \delta t) \rangle$. δt est appelé temps d'échantillonnage et varie entre quelques nanosecondes et quelques microsecondes. $G=1$ lorsque les deux valeurs sont totalement corrélées et $G=0$ lorsque les deux valeurs sont indépendantes. Ainsi en étudiant la décroissance progressive de l'intensité diffusée, c'est-à-dire la décroissance de G en fonction du temps il est possible de remonter au coefficient de diffusion. Pour cela, un temps caractéristique de décroissance de l'intensité diffusée est extrait de l'évolution de la fonction d'autocorrélation. Ce temps est d'autant plus faible que la particule est petite. Le temps de décroissance est relié au coefficient de diffusion de la particule. Pour un système monodisperse, la fonction G décroît exponentiellement (figure 2-2), et le coefficient de décroissance de l'exponentielle ($1/\tau$) est fonction du coefficient de diffusion, D des particules, de l'inverse de la longueur d'onde, λ , de l'indice de réfraction n , et de l'angle de diffusion θ , équation 2-2 (Morrison, et al., 2002).

$$\tau^{-1} = D * \left(\frac{4n\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^2 \quad (2-2)$$

D'après la relation de Stokes-Einstein donnée par l'équation 2-3, il est alors possible de déterminer le rayon hydrodynamique a_h le de la particule :

$$a_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (2-3)$$

Dans l'équation 2-3, k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, η la viscosité de la phase continue et D le coefficient de diffusion de la particule. La plupart des dispersions réelles sont polydisperses. Cette polydispersité implique de séparer les contributions de chaque population à la variation de la fonction d'autocorrélation ce qui est mathématiquement complexe (Morrison, et al., 2002).

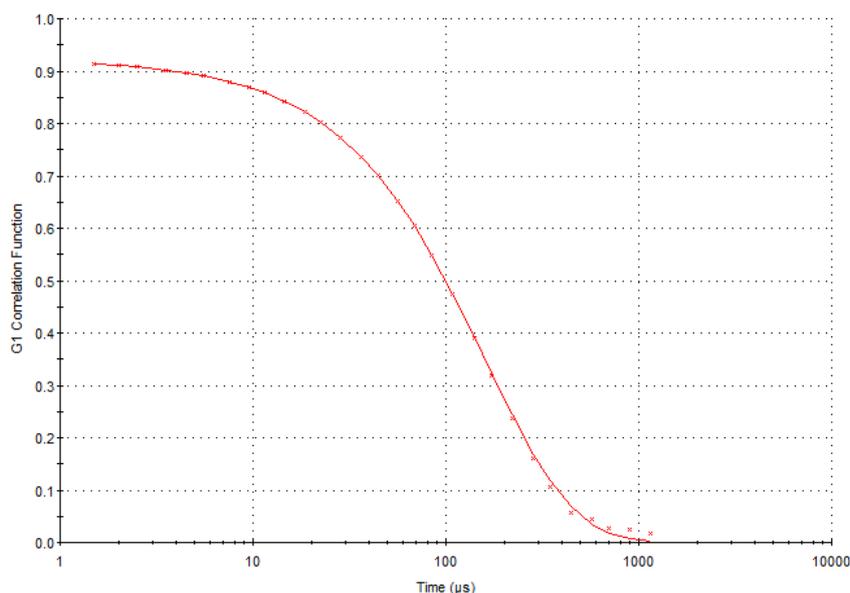


Figure 2-2 Exemple de fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée par un latex synthétique (courbe continue)

La technique de calcul qui permet de remonter à la distribution de taille implique d'ajuster les données de la fonction d'autocorrélation avec une formule mathématique. Les paramètres d'ajustage sont ensuite utilisés pour calculer la distribution de taille. Cependant, sauf dans le cas d'un système purement monodisperse, il existe plusieurs ajustements possibles d'une même courbe expérimentale de la fonction d'autocorrélation. Cela implique qu'il est possible d'obtenir plusieurs distributions de tailles à partir des mêmes données expérimentales.

Le rayon mesuré par cette technique est le rayon hydrodynamique, qui peut être différent du rayon mesuré par exemple en microscopie électronique. En effet, si nous prenons le cas d'une particule couverte d'un polymère. Si localement une chaîne de polymère très longue s'étend dans la solution, le rayon hydrodynamique mesuré en diffusion de la lumière sera plus grand que celui mesuré en microscopie.

Cette technique de mesure de taille donne accès à une distribution moyenne car elle ne permet pas de résoudre deux pics dont les tailles sont très proches.

Généralement, les résultats peuvent être présentés sous trois formes. Le résultat brut donne une distribution dite en intensité. Pour chaque classe de particules la distribution fait correspondre l'intensité relative. Ensuite, en appliquant les théories de la diffusion de la lumière, il est possible de convertir cette distribution en distribution en volume, la fraction relative de chaque classe dans la distribution totale est proportionnelle au volume des particules de la classe considérée (a_h^3). Enfin, cette distribution peut être convertie en distribution en nombre. Dans ce dernier cas, la fraction relative de chaque classe est proportionnelle au nombre de particules dans cette classe. Cependant, cette distribution est peu employée car elle peut contenir des erreurs parfois importantes. Nous pouvons déduire que la différence majeure entre ces différentes distributions réside dans la valeur de la fraction relative de chaque classe. Ainsi, prenons le cas d'une dispersion bimodale constituée pour moitié de particules de 2nm et pour moitié de particules de 20nm. En nombre, l'aire des deux pics centrés autour de 2nm et 20nm sera la même. En volume, il y aura un rapport 1000 puisque le volume est fonction de a_h^3 . Enfin, en intensité, le rapport entre les deux aires sera encore plus grand, 10^6 dans le cadre de l'approximation de Rayleigh, En effet, dans ce cas l'intensité diffusée est proportionnelle à a^6 , avec a le rayon de la particule. La plupart des distributions présentées dans cette étude seront en intensité ou en volume, sauf indications contraires.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux appareils de diffusion de la lumière. Un Zetasizer Nano ZS de Malvern équipé d'un laser de longueur d'onde 532nm. Le faisceau laser passe dans l'échantillon contenu dans une micro-cuve en plastique. Le signal mesuré est ensuite traité par le corrélateur qui compare l'intensité mesurée à deux instants différents. Le logiciel (Dispersion Technology Software) de l'appareil permet ensuite d'obtenir la distribution de taille de l'échantillon. Le deuxième appareil est un Vasco particle sizer analyzer de Cordouan Technologie équipé du logiciel NanoQ et d'un laser de longueur d'onde 658nm. Pour les mesures de tailles, les dispersions étudiées sont diluées d'un facteur compris entre 10^3 et 10^5 en volume. La dilution est réalisée généralement dans l'eau ultra-pure et parfois dans un tampon selon l'expérience.

5 Méthode de fractionnement des systèmes colloïdaux : sélection de la taille des particules

Afin de pouvoir étudier l'influence de la taille sur la nature de la surface des particules de NR, nous avons développé un protocole permettant de sélectionner les particules du latex de NR par taille. Nous allons présenter ici quelques techniques de tri en taille de systèmes colloïdaux, laquelle nous avons choisi et pourquoi. Les expériences d'étude de l'impact de la taille sur la surface des particules de NR sont présentées dans le chapitre 4.

5.1 Méthodes de tri en taille des systèmes colloïdaux

Nous allons présenter brièvement trois techniques utilisées pour séparer les colloïdes selon leur taille : la filtration sous pression, le fractionnement par déplétion entropique et le fractionnement par centrifugation.

- Filtration sous pression

La technique de filtration sous pression consiste à filtrer sur une membrane, le latex de NR polydispersé sous pression d'azote (figure 2-3). Initialement utilisée pour la purification et la concentration de solutions contenant initialement plus de 10% de protéines (Merck Millipor, 2001), ce montage a été adapté dans notre étude pour la filtration de latex de NR. Le principe consiste à filtrer la dispersion sur un premier filtre et de refiltrer le filtrat sur un filtre plus fin pour essayer d'obtenir au minimum 2 latex contenant deux populations de taille différente. Un latex de NR de fraction massique max 10% est introduit dans la cellule équipée d'un filtre et placé sous agitation magnétique. Un flux d'azote est introduit dans la cellule pour la mettre sous pression et permettre le passage des particules à travers la membrane filtrante. L'agitation permet d'éviter une accumulation trop importante des particules au niveau du filtre.

Cependant, les essais préliminaires réalisés donnent des résultats peu concluants en termes de distribution de taille. De plus, la filtration prend une journée en moyenne, pour un rendement trop faible pour certaines expériences. Nous n'avons donc pas retenu cette technique pourtant assez simple au niveau de la mise en œuvre.

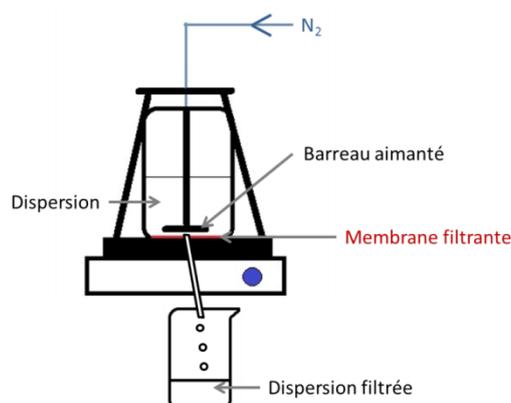


Figure 2-3 Schéma de principe d'un système de filtration sous pression

- Fractionnement par déplétion entropique à l'aide d'un tensioactif

La technique de fractionnement par déplétion a été proposée par Bibette pour le tri d'une émulsion huile dans eau polydispersée (Bibette, 1991). Nous avons vu que les interactions de déplétion apparaissent dans les systèmes colloïdaux en présence de micelles de tensioactifs

ou de polymères non-adsorbants. Cette technique de fractionnement repose sur le fait que le potentiel d'interaction de déplétion est proportionnel à la taille des colloïdes et à la quantité d'espèce non-adsorbante ajoutée. Plus la quantité de micelles de tensioactif est importante plus les particules flocculées seront de petite taille. En retirant à chaque fois la fraction qui à crémé en présence d'une certaine quantité de micelles et en augmentant progressivement cette quantité à chaque fraction extraite, il devient possible de séparer les particules selon leur taille (Bibette, 1991). Nos essais sur le latex de NR ont permis de séparer les particules selon leur taille à l'aide d'un tensioactif non-ionique polymérique. Ces essais sont abordés de façon plus détaillée dans l'annexe D. Nous avons observé cependant que le tensioactif s'adsorbe à la surface des particules ce qui modifie leur composition. Ce dernier point est abordé spécifiquement dans le chapitre 4. L'adsorption du tensioactif est la raison pour laquelle nous n'avons pas utilisé cette technique de fractionnement.

- Fractionnement par centrifugation

Cette technique est basée sur la différence de densité entre les particules de NR et la phase continue du latex. Il est possible de montrer que la vitesse de crémage des particules sous accélération centrifuge est proportionnelle à la taille des particules (Morrison, et al., 2002). Il est donc possible en faisant varier la vitesse et la durée de centrifugation de faire crémé différentes fractions d'un système colloïdal polydisperse. Nous parlons dans ce cas de crémage car les particules de NR sont moins denses que la phase aqueuse. Nous avons développé un protocole pour trier le latex de NR. Il est présenté ainsi que les résultats dans le paragraphe suivant.

5.2 Fractionnement par centrifugation

La sensibilité des colloïdes à la gravité est généralement assez faible. Les plus gros colloïdes ont tendance à crémé ou sédimenter par différence de densité avec la phase continue mais ce processus est relativement lent car les particules colloïdales sont soumises à l'agitation thermique qui s'oppose aux effets de la gravité. Cependant, ce phénomène peut être accéléré par l'application d'une force centrifuge afin d'extraire des populations de colloïdes de différentes tailles. Nous avons développé un protocole de fractionnement par centrifugation en deux étapes. Une première séparation à 1500g permet d'extraire les particules les plus grosses (environ 800nm). Une seconde étape à 3300g permet la séparation des particules de taille intermédiaire (environ 500nm) des particules les plus petites (environ 200nm).

5.2.1. Vitesse de crémage d'une dispersion sous l'effet d'une force centrifuge

La vitesse de crémage ou de sédimentation d'une dispersion colloïdale soumise à une force centrifuge est donnée par la loi de Stokes (Morrison, et al., 2002) :

$$v_c = \frac{d^2}{18\eta} \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot R \quad (2-4)$$

Dans cette formule d correspond au diamètre des particules, $\Delta\rho$ donne la différence de masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ entre le matériau constituant les particules et la phase continue, ω est la vitesse de rotation en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, R représente la distance au centre du rotor en m et η la viscosité de la phase continue. L'équation 2-4 est obtenue en faisant le bilan des forces qui s'appliquent à une particule à l'équilibre, la poussée d'Archimède et la force visqueuse.

Le tableau 2-4 donne quelques valeurs de vitesse de crémage selon la taille des particules et la vitesse de centrifugation.

Tableau 2-4 Exemple de vitesse de crémage d'une dispersion colloïdale, $\rho_{\text{particule}}=920\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $\rho_{\text{phase continue}}=1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $R=17\text{cm}$, $\eta=0,89\text{mPa}\cdot\text{s}$, en fonction de la taille des particules ou de la vitesse de centrifugation.

Vitesse de rotation (rpm)	Force centrifuge relative (g)	$d_{\text{particule}}$ (μm)	$V_{\text{crémage}}$ (m/s)	Durée centrifugation (min)	Distance parcourue (cm)
2793	1500	1	$7,3\cdot 10^{-5}$	30	13,2
	1500	0,5	$1,8\cdot 10^{-5}$		3,3
	1500	0,2	$2,9\cdot 10^{-6}$		0,53
4143	3300	1	$1,6\cdot 10^{-4}$	60	58,2
	3300	0,5	$4,0\cdot 10^{-5}$		14,5
	3300	0,2	$6,5\cdot 10^{-6}$		2,3

D'après les valeurs présentées dans le tableau 2-4, les conditions de séparation utilisées permettent de séparer les plus grosses particules durant la première séparation à 1500g, car dans ce cas, ces dernières crèment environ sept fois plus rapidement que les particules intermédiaires (500nm) et vingt-cinq fois plus vite que les plus petites (200nm). Ensuite, lors de la deuxième séparation à 3300g, en considérant que les particules les plus grosses ont été retirées, la séparation entre les particules intermédiaires et les plus petites est efficace car les premières crèment environ six fois plus vite.

La formule présentée ci-dessus décrit le mouvement d'une particule isolée sous l'effet d'une force centrifuge. Or ce n'est pas le cas dans la réalité. Le fait d'avoir plusieurs particules implique l'existence de mouvements d'ensemble. La vitesse de crémage est alors fonction de la fraction volumique en particules (Richardson, et al., 1954). Des petites particules peuvent ainsi être entraînées par des particules plus grosses sensibles à la force centrifuge. Cela peut

expliquer pourquoi, expérimentalement, des particules insensibles à la force centrifuge appliquée crèment malgré tout.

5.2.2. Protocole expérimental

Dans une fiole jaugée de 20mL, 1,6mL de tampon ammoniacal concentré sont dilués dans de l'eau ultra-pure pour avoir un tampon partiellement dilué ($[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$).

Dans une fiole jaugée de 500mL, 5mL de tampon précédent sont dilués dans l'eau ultra-pure afin d'avoir un tampon dilué ($[\text{NH}_4^+]=0,001\text{M}$).

Du latex de NR concentré est dilué en masse dans le tampon ammoniacal dilué (1mM) de façon à avoir du latex de NR à environ 6% en masse.

Quatre tubes de 50mL (type Falcon) sont remplis avec ce latex de NR (environ 35mL par tube).

Ces tubes sont centrifugés 30min à 1500g dans une centrifugeuse Sigma 3-16P, équipée d'un rotor à godets libres.

La crème constituant la phase supérieure de chaque tube est prélevée délicatement avec une spatule en métal. Toutes ces crèmes sont redispersées dans du tampon ammoniacal dilué dans le même tube. L'ensemble est homogénéisé au vortex. Ce latex est appelé C1.

Les filtrats restants sont réunis deux à deux (2 par tube) dans 2 nouveaux tubes 50mL et centrifugés 1h à 3300g. La crème constituant la phase supérieure de chaque tube est prélevée délicatement. Toutes les crèmes sont redispersées dans du tampon ammoniacal dilué dans le même tube. Ce latex trié est homogénéisé au vortex et appelé C2.

Le filtrat au fond de chaque tube est aspiré doucement avec une pipette à bulbe (jusqu'à avoir aspiré environ la moitié du volume). Ces filtrats sont réunis dans le même tube pour obtenir le latex trié L2.

5.2.3. Résultats

Les différentes fractions obtenues à l'aide du protocole précédent sont caractérisées par diffusion dynamique de la lumière afin de déterminer la distribution en taille des particules. Elles sont aussi caractérisées par mesure du taux de solide selon le protocole décrit plus haut. La figure 2-4 présente les distributions de tailles en intensité de chaque fraction par rapport à celle du latex d'origine pour une expérience de tri. Ces mesures ont été effectuées avec le granulomètre Vasco particle sizer analyzer de Cordouan Technologie équipé du logiciel NanoQ, les paramètres de mesures sont présentés dans le tableau 2-5. Le signal est analysé à l'aide d'un algorithme de Pade-Laplace adapté aux échantillons polydisperses.

Tableau 2-5 Paramètres de mesure de taille avec le granulomètre Vasco

Paramètre	Valeur
T	22°C
	25°C
Viscosité phase continue (eau)	0,954cP 0,887cP
n phase continue (eau)	1,33
Phase dispersée	n=1,52
	Abs=0,01

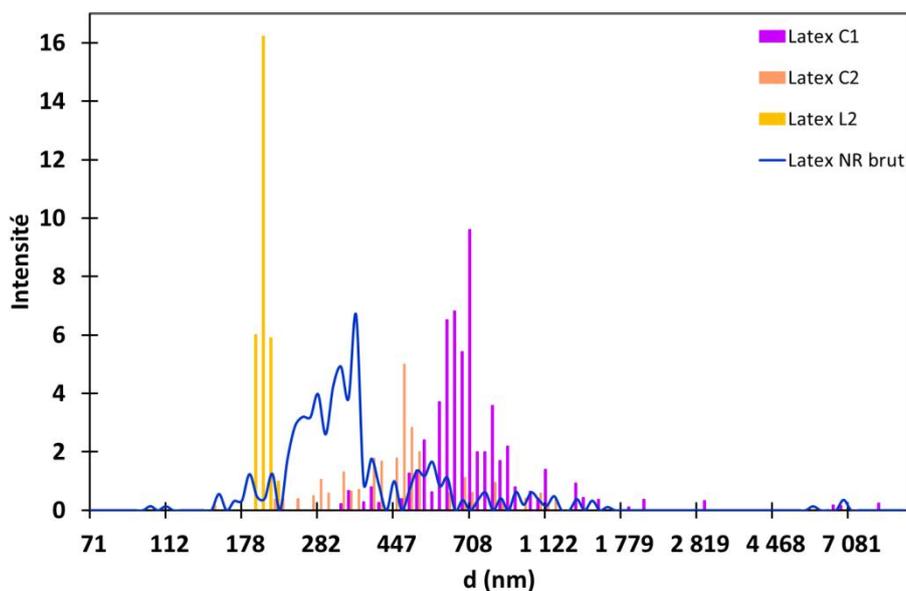


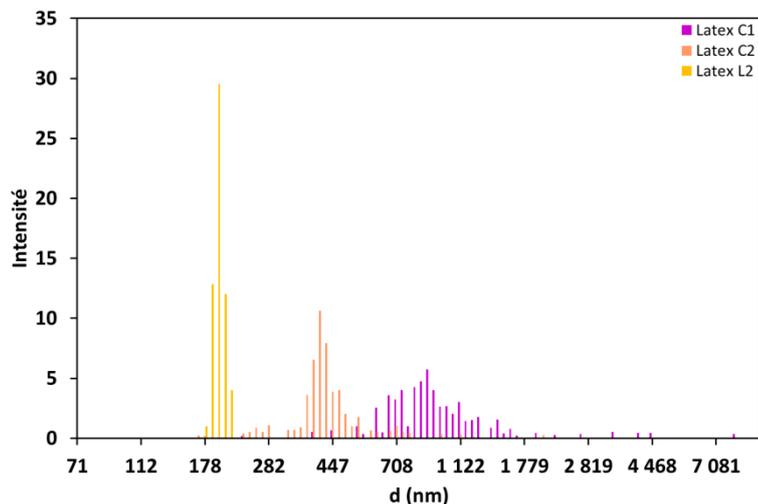
Figure 2-4 Distributions de tailles en intensité des différentes fractions de particules de NR séparées par centrifugation. Appareil de mesure : granulomètre Vasco, Cordouan Technologies

Nous avons obtenu trois populations de taille moyenne différentes à partir du latex de NR initial. Les deux fractions extrêmes (C1 et L2) sont bien séparées. La fraction C2 contient les particules de tailles intermédiaires. Les diamètres moyens de ces populations sont indiquées dans le tableau 2-6.

Tableau 2-6 Diamètre moyen des différentes fractions, obtenus par DLS, valeur en intensité.

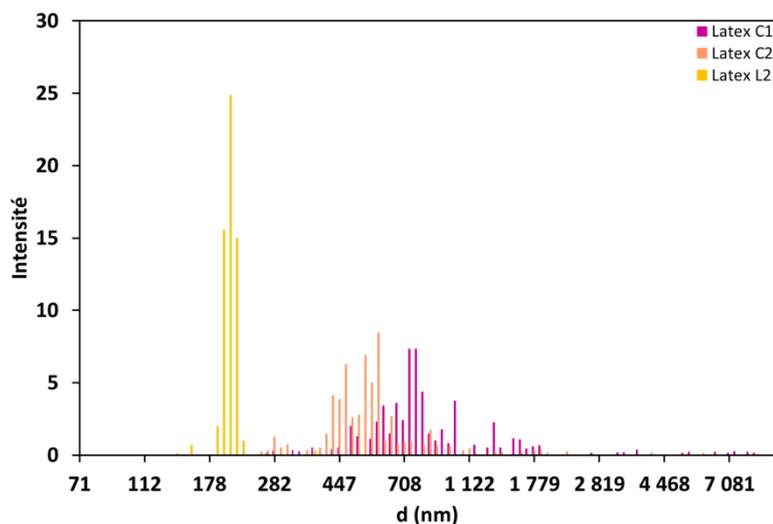
Fraction	Diamètre moyen (nm)
C1	796
C2	493
L2	196

Deux autres séparations par centrifugation ont été réalisées suivant le même protocole, leurs caractéristiques sont présentées dans les figures 2-5 et 2-6.



Fraction	Diamètre moyen (nm)
C1	1048
C2	478
L2	196

Figure 2-5 Distributions de taille en intensité des différentes fractions obtenues par centrifugation d'un latex de NR à environ 6 % en masse. Le tableau donne le diamètre moyen de chaque fraction



Fraction	Diamètre moyen (nm)
C1	1012
C2	605
L2	204

Figure 2-6 Distributions de taille en intensité des différentes fractions obtenues par centrifugation d'un latex de NR à 11 % en masse. Le tableau donne le diamètre moyen de chaque fraction

Les figures 2-5 et 2-6 montrent que le diamètre moyen de chaque fraction varie peu lorsque nous comparons les séparations, particulièrement pour les deux fractions extrêmes. La largeur de la distribution des fractions C1 est importante car il peut y avoir quelques gros agrégats qui décalent la distribution vers les grandes tailles d'une part et des petites particules peuvent être entraînées par les plus grosses lors de la centrifugation d'autre part. En s'appuyant sur les distributions de tailles, nous pouvons voir que la majorité des particules se situent dans une gamme de tailles plus étroite que celle de la distribution du latex de NR initial. Les fractions C2 sont celles dont les caractéristiques varient le plus entre les trois expériences. Cela s'explique par le fait qu'elles contiennent les particules intermédiaires mais qu'il peut rester parfois des grosses particules qui n'ont pas pu être séparées lors de la première centrifugation mais aussi que des plus petites ont pu être entraînées. Enfin, nous pouvons préciser que les fractions L2 sont les plus étroites car elles sont obtenues par récupération du latex au fond du tube débarrassé des particules moyennes et grosses par deux centrifugations successives.

Les observations des différentes fractions au microscope mettent en évidence la différence de taille entre chaque fraction (figure 2-7). Il y a parfois des petits agrégats observés, notamment dans la première fraction. Ils sont peu nombreux et probablement dus à la centrifugation qui a comprimé les particules entre elles.

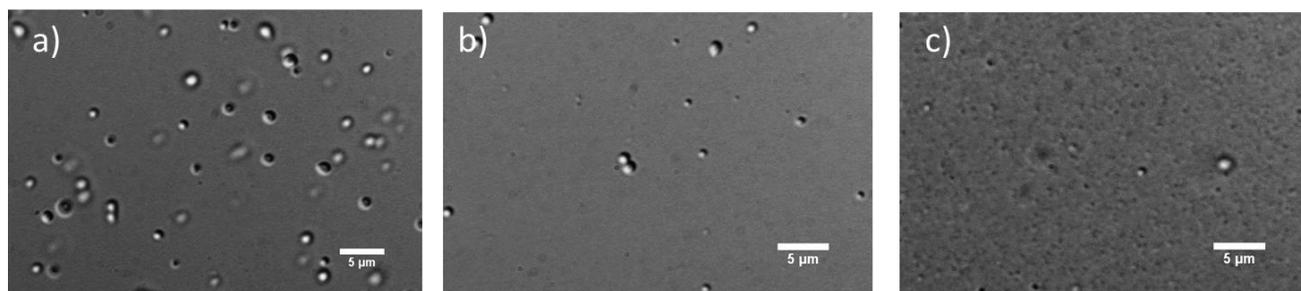


Figure 2-7 Particules de NR a) du latex C1, b) du latex C2, c) du latex L2 de la figure 2-4. Les deux premières fractions ont été diluées dans le tampon ammoniacal avant observation. Observations faites au microscope optique Olympus IX71, équipée d'un montage de Nomarski

Les particules de la fraction C1 sont bien visibles au microscope (figure 2-7 a) alors que les particules de la fraction L2 sont difficilement visibles (figure 2-7 c). Quelques rares particules un peu plus grosses sont présentes dans l'échantillon L2, mais elles restent très rares.

La séparation par centrifugation permet d'obtenir deux populations dont les distributions sont bien séparées les unes des autres. Cette séparation est faite sur un temps court et sans ajout de composé supplémentaire. Cependant, il faut préciser que la phase continue de la fraction restante L2 est légèrement différente des deux autres fractions (C1 et C2) car elle contient la phase continue du latex initial qui a été dilué dans le tampon pour la séparation. Il serait probablement possible d'obtenir des populations plus monodisperses en centrifugeant

une seconde fois les fractions C1 et C2, mais en faisant attention à ne pas provoquer la déstabilisation du latex.

6 Caractérisation électrocinétique de la surface des particules par électrophorèse

Les systèmes colloïdaux tels que les dispersions ou les émulsions sont souvent constitués de particules chargées dispersées dans un liquide polaire. Nous avons vu que ce sont les interactions entre les surfaces qui régissent la stabilité d'un système colloïdal. La caractérisation des surfaces permet donc de comprendre le comportement du système étudié. Nous allons nous intéresser dans cette partie à une technique qui étudie spécifiquement le mouvement des particules chargées soumises à un champ électrique : l'électrophorèse.

6.1 Electrophorèse

6.1.1. Définition de la mobilité électrophorétique

L'idée fondamentale de l'électrophorèse réside dans l'étude du mouvement relatif de la phase continue liquide par rapport à la surface de la particule sous l'effet du champ électrique. En effet, de par la structure de la double couche, que nous avons abordée dans le chapitre 1, l'environnement immédiat de la surface est constitué des ions de l'électrolyte. Une partie de ces ions est fixée à la surface de la particule sous l'effet des interactions attractives. Le reste de ces ions est libre et va bouger sous l'action de la force électrique due au champ et entrainer un mouvement du liquide relativement à la surface de la particule. Il y a donc une partie du liquide proche de la surface qui va rester immobile et une autre qui va être entraînée par le mouvement des ions mobiles. La vitesse relative du liquide est appelé mobilité électroosmotique, le flux de liquide provoqué par le mouvement de charges est appelé flux électroosmotique. Il existe donc une limite, généralement mal définie, entre une couche de liquide immobile et le liquide en mouvement. Cette frontière où la vitesse du liquide devient nulle est appelée plan de glissement (figure 2-8) et le potentiel électrique y régnant est appelé potentiel zêta, ζ (Delgado, 2001).

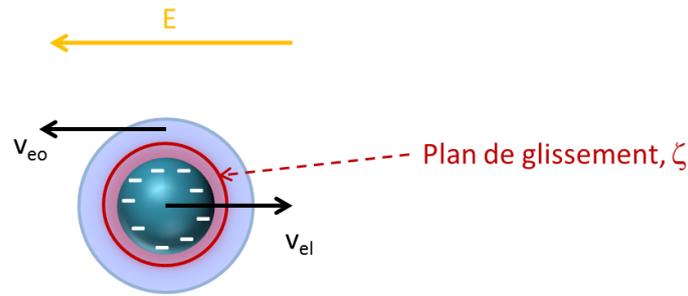


Figure 2-8 Schéma permettant de définir le plan de glissement, la vitesse électrophorétique v_{el} et la vitesse électroosmotique v_{eo} d'une particule chargée négativement soumise à un champ électrique E , d'après (Duval, 2013)

L'électrophorèse permet de mesurer la vitesse, v_{el} , d'une particule chargée soumise à un champ électrique. Cette mesure renseigne notamment sur les caractéristiques de surface des particules étudiées. La mobilité électrophorétique, μ , d'une particule chargée est définie par le rapport de la vitesse, v_{el} , de cette particule avec le champ électrique appliqué, E (Ohshima, et al., 1998).

$$\mu = \frac{v_{el}}{E} \quad (2-5)$$

6.1.2. Mesure de la mobilité électrophorétique par diffusion dynamique de la lumière

La mesure de la mobilité électrophorétique peut être réalisée à l'aide d'un appareil de diffusion de la lumière. L'effet Doppler dû au mouvement brownien des particules est à l'origine d'une différence de phase entre le rayon diffusé et le rayon incident. L'appareil mesure la différence de phase entre le rayon diffusé et le rayon incident, qui sert de référence. L'évolution de cette différence de phase au cours de la mesure permet de remonter à la vitesse des particules et donc à leur mobilité électrophorétique. Le rayonnement diffusé est détecté à un angle de 17° par rapport à la direction du rayon incident. La diffusion est donc détectée sur l'avant.

La mobilité électrophorétique des particules de NR s'étend sur une large gamme comme le montre la courbe de la figure 2-9. Cela s'explique notamment par le fait qu'il s'agit d'un système naturel complexe et hétérogène. La valeur retenue pour une mesure dans nos expériences est la valeur moyenne donnée, après traitement du signal de diffusion de la lumière, par le logiciel.

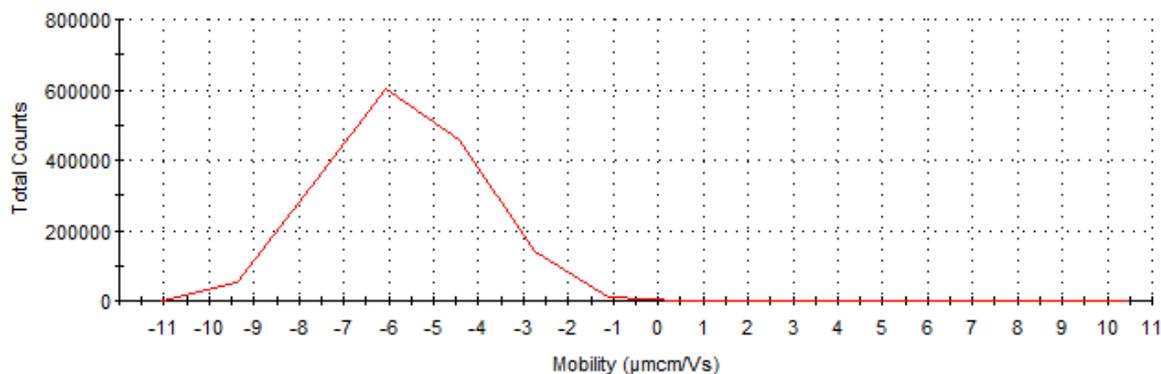


Figure 2-9 Courbe brute de la mobilité électrophorétique de particules de NR à pH=9,13

6.2 Protocole expérimental

La mobilité électrophorétique des différentes particules (latex de NR ou synthétique) a été mesurée dans différentes conditions de force ionique ou de pH, à 22°C avec une tension appliquée aux bornes de la cellule de mesure de 20V.

L'électrolyte utilisé pour toutes les expériences est une solution de nitrate de potassium (KNO_3) à une concentration donnée. C'est cette concentration qui varie lorsque l'évolution de la mobilité électrophorétique est étudiée en fonction de la force ionique. En revanche, lorsque c'est l'impact du pH qui est étudié, nous utilisons des solutions d'hydroxyde de potassium (KOH) et d'acide nitrique (HNO_3) pour faire varier le pH de la dispersion. La solution d'hydroxyde de potassium est obtenue par dissolution de KOH (solide, pureté 86,3%) dans l'eau ultra-pure. La solution d'acide nitrique est obtenue par dilution d'une solution concentrée (HNO_3 69%) dans l'eau ultra-pure.

Les mesures de mobilité en fonction du pH sont réalisées selon le protocole suivant :

- La dispersion de particules est diluée en deux fois dans l'électrolyte de mesure (KNO_3). Le facteur final de dilution volumique est de 10^3 , 10^4 ou 10^5 selon les expériences.
- Un petit volume de dispersion initiale est introduit dans un flacon et le pH est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un pH-mètre.
- La mobilité des particules est ensuite mesurée à l'aide du Zetasizer NanoZS.
- Ce processus est répété pour différentes valeurs de pH. La gamme acide est d'abord explorée avec différentes valeurs de pH inférieures au pH initial de la dispersion, puis la dispersion utilisée est renouvelée dans le flacon de mesure avec de la dispersion initiale et la gamme basique est explorée avec des valeurs de pH supérieures au pH initial.

Les mesures de mobilité en fonction de la force ionique sont réalisées d'après le protocole ci-dessous :

- Une solution mère concentrée de KNO_3 est préparée par dissolution de KNO_3 dans de l'eau ultra-pure à dans une fiole jaugée.

- Des solutions de KNO_3 sont préparées à différentes concentrations par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure.
- La dispersion de particules à étudier est diluée d'un facteur 10^3 , 10^4 ou 10^5 en volume dans les différentes solutions de KNO_3 afin d'obtenir une gamme de dispersions colloïdales de force ionique différente mais de concentration en particules identique. Le facteur de dilution est identique pour toutes les dilutions au cours d'une même expérience.
- Le pH de chaque dispersion est ajusté autour d'une valeur commune comprise entre 9 et 10 selon les expériences.
- La mobilité de chaque dispersion est mesurée juste après sa préparation à l'aide du Zetasizer Nano ZS.

La fraction massique finale en NR est comprise entre 1.10^{-3} % et 6.10^{-3} % selon l'expérience. Les mesures sont réalisées avec un Zetasizer Nano ZS réglé avec les paramètres présentés dans le tableau 2-7. Le choix de la durée d'équilibrage de la température est abordé dans l'annexe B.

Tableau 2-7 Paramètres de mesure de la mobilité électrophorétique à l'aide du logiciel du Zetasizer Nano ZS

Paramètre	Valeur
Température	22 °C
Durée d'équilibrage de la température	60 s.
Phase continue : viscosité	0,9540 cP
Indice de réfraction	1,33
Nombre de mesure/cuve	3
Nombre de runs/mesure	Entre 10 et 250 (automatique)
Tension appliquée	20 V
Indice de réfraction NR Polymère synthétique (GO2500/GO2508)	n=1,52 abs=0,01 n= 1,54 abs=0,01

La valeur finale de la mobilité correspond à la moyenne des trois valeurs mesurées.

6.3 Théories sur le comportement électrocinétique des particules colloïdales

Afin d'expliquer le comportement des particules colloïdales chargées sous l'effet d'un champ électrique, de nombreuses théories ont été développées. Elles peuvent être regroupées en deux catégories. Celles qui traitent du comportement des particules dites « dures » et celle qui étudient le comportement des particules dites « molles ».

6.3.1. Bilan des forces qui s'appliquent sur une particule sous l'effet d'un champ électrique

Considérons une particule chargée de rayon a , non conductrice, au sein d'un électrolyte et soumis à un champ électrique E . Le bilan des forces qui s'appliquent à la particule se résume à quatre forces :

- La force électrostatique due au champ électrique
- La force de frottement visqueux due au liquide autour de la particule.
- La force de retard électrophorétique due au mouvement des contre-ions qui bougent en sens inverse de la particule. Les contre-ions entraînent des molécules de solvant. Ce phénomène freine le déplacement de la particule.
- La force de relaxation électrophorétique due au décalage du nuage ionique par rapport à la particule. Cette polarisation du nuage de contre-ions entraîne l'apparition d'un champ électrique de polarisation inverse à celle du champ E .

A partir de ce bilan, plusieurs expressions de la mobilité électrophorétique ont été développées pour des cas particuliers.

6.3.2. Particules « dures »

Les premières expressions analytiques de la mobilité électrophorétique de colloïdes ont été développées pour des particules dites dures. Ces particules sont caractérisées par le fait qu'elles sont indéformables et qu'elles ne peuvent s'interpénétrer. Selon la valeur du produit κa , κ^{-1} étant la longueur de Debye caractéristique de l'épaisseur de la double couche électrique, il existe différentes formules de la mobilité électrophorétique.

- Formule de Debye

Plaçons nous d'abord dans le cas $\kappa a \ll 1$, c'est-à-dire dans le cas de l'approximation de Hückel, la double couche électrique est épaisse par rapport à la taille de la particule, la concentration en électrolyte est donc faible et la taille de la particule est petite aussi. Dans ces conditions la densité volumique de charges au sein de la double couche est faible. L'application du champ électrique ne met en mouvement que peu d'ions. Dans ce cas, seule la force électrostatique, et la force de frottement visqueux, s'appliquent à la particule.

Dans ces conditions, il est possible de montrer que (Evans, et al., 1999) :

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta \quad (2-6)$$

Avec η la viscosité de la phase liquide et ζ le potentiel au plan de glissement qui est assimilé au potentiel de surface. ε_0 représente la permittivité diélectrique du vide et ε_r la permittivité relative du liquide. Cette formule valable pour $\kappa a \ll 1$ est appelée formule de Debye.

- Formule de Smoluchowski

Nous allons maintenant nous placer dans le cas des grosses particules. Nous supposons donc que $\kappa a \gg 1$, c'est-à-dire que l'épaisseur de la double couche est faible par rapport à la taille des particules. Dans ces conditions, la surface d'une particule peut être assimilée à un plan. Dans ce cas, la mobilité s'exprime sous la forme (Evans, et al., 1999) :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta \quad (2-7)$$

Le plan de glissement est encore une fois assimilé à la surface de la particule.

Cette expression de la mobilité électrophorétique pour $\kappa a \gg 1$ est connue sous le nom de formule de Smoluchowski. Nous pouvons remarquer que les équations 2-6 et 2-7 diffèrent d'un facteur $2/3$. Ce facteur vient de l'influence de la présence d'une particule sur le champ électrique. Ainsi une petite particule ($\kappa a \ll 1$) ne modifiera peu ou pas les lignes de champ alors qu'une grosse particule provoque la distorsion du champ qui devient localement presque parallèle à la surface de la particule (Ohshima, 1995).

- Formule de Henry

Nous avons abordé précédemment deux situations extrêmes pour la valeur que peut prendre κa , à savoir κa très faible et κa très élevé. La situation intermédiaire est plus complexe, mais une formule générale a été proposée par Henry :

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta f(\kappa a) \quad (2-8)$$

$f(\kappa a)$ est une fonction variant entre les valeurs limites de $3/2$ et 1 , appelée fonction de Henry. Plusieurs développements de cette fonction ont été proposés afin de modéliser la mobilité électrophorétique d'une particule quelle que soit la valeur de κa .

Les formules que nous venons de présenter dans ce paragraphe sur les particules dures sont les premières formules analytiques à avoir été proposées. Actuellement, des formules plus complexes permettant de calculer la mobilité électrophorétique pour divers systèmes sont disponibles (Ohshima, et al., 1998).

6.3.3. Particules « molles »

L'expression « particules molles » fait référence à la classe de particules de structure cœur-écorce dont le cœur est dur et l'écorce est une couche de molécules perméables à la phase continue. Il s'agit de la classe de colloïdes située entre les particules dures évoquées précédemment et les polyélectrolytes purs qui sont perméables à la phase continue du fait de leur structure (Ohshima, 1995).

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les paramètres influents ainsi que les différences avec des particules dures afin de pouvoir interpréter le comportement électrocinétique des particules étudiées.

L'une des premières théories, proposée par Ohshima, a pour but d'unir les théories concernant la mobilité des particules dures et celle sur la mobilité des polyélectrolytes afin de pouvoir étudier par exemple le comportement de biocolloïdes. L'idée principale de cette théorie et des suivantes, repose sur le concept de perméabilité. Les particules étudiées ont un cœur dur imperméable et sont entourées d'une couche, constituée de chaînes polymères, perméable à la phase continue (ions et molécules de solvant), comme l'illustre la figure 2-10. Nous allons raisonner sur un système constitué d'une particule non chargée couverte d'une couche de polyélectrolyte chargée car il s'agit de la situation qui nous concerne dans le cas des particules de NR. Cependant il est possible de rencontrer d'autres situations (Ohshima, et al., 1992).

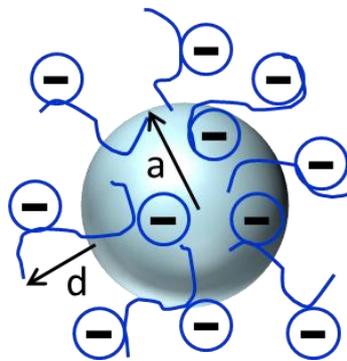


Figure 2-10 Schéma d'une particule molle de rayon a , et dont la couche de polymère à une épaisseur d .
D'après (Ohshima, 1995)

La perméabilité de la couche de polyélectrolyte est à l'origine de l'existence d'un flux de liquide dans la couche entourant la particule lorsqu'elle est en mouvement. Cela implique de tenir compte de l'impact de ce flux sur la couche. Ainsi, la vitesse du flux au voisinage de la particule, la variation du potentiel électrique et par conséquent, la mobilité électrophorétique seront affectés par la présence de cette couche perméable. Le cœur de la théorie se situe autour de ce concept de perméabilité. Pour une particule dure, le flux électroosmotique ne pénètre pas la particule. Alors que pour une particule molle, le flux électroosmotique peut pénétrer dans la couche de surface qui est une partie de la particule. Cette différence va influencer le comportement électrocinétique de la particule considérée.

Nous considérons donc une particule semblable à celle représentée par la figure 2-10, constituée d'un cœur dur, de rayon a , entouré d'une couche de polyélectrolyte uniformément chargée, d'épaisseur d . Cette particule est soumise à un champ électrique E et en mouvement dans un électrolyte symétrique de valence z et de concentration n_{∞} .

Tout d'abord, il faut prendre en compte la friction que vont exercer les chaînes de polyélectrolyte sur le liquide. Pour cela, Ohshima utilise un paramètre issu de la théorie de

l'électrophorèse des polyélectrolytes sphériques, λ_0 , qui définit le degré de perméabilité hydrodynamique de la couche (Ohshima, 1995).

Ce paramètre est défini de la façon suivante :

$$\lambda_0 = \left(\frac{\gamma_0}{\eta}\right)^{1/2} \quad (2-9)$$

γ_0 représente le coefficient de frottement du polyélectrolyte. Ce coefficient est défini d'après le modèle de Debye et Buech qui considère les segments polymères comme des centres de résistance distribués uniformément dans la couche. Ces segments exercent un frottement sur le liquide qui passe à travers la couche. $1/\lambda_0$ a la dimension d'une longueur et donne typiquement la valeur de la profondeur de pénétration du flux liquide dans la couche de polyélectrolyte. η est la viscosité du liquide.

Ensuite, la couche est considérée comme uniformément chargée, nous pouvons donc définir une densité volumique de charges fixes, ρ_0 . A partir de là, Ohshima a développé une formule de la mobilité électrophorétique pour les particules molles. Il s'agit d'une formule complexe nécessitant un long développement mathématique destinée à l'analyse numérique (Ohshima, 1994). Cependant, il existe une forme simplifiée de cette expression si nous faisons les approximations suivantes (Ohshima, 1995) :

Si $\lambda a \gg 1$, $\kappa a \gg 1$, $\lambda d \gg 1$ et $\kappa d \gg 1$, alors la mobilité s'exprime sous la forme :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{Don} / \lambda_0}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda_0} \times f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{\rho_0}{\eta \lambda_0^2} \quad (2-10)$$

avec $f\left(\frac{d}{a}\right) = \frac{2}{3} \left[1 + \frac{1}{2(1+d/a)^3} \right]$

Dans l'équation 2-10, ε_0 représente la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité relative du liquide, η sa viscosité. ψ_0 est la valeur du potentiel électrique au niveau de la frontière entre le polyélectrolyte et la solution. ψ_{Don} est le potentiel Donan dans la couche de polyélectrolyte, cette valeur est approximativement la valeur du potentiel électrique dans toute la couche (Ohshima, et al., 1998). κ_m représente la distance caractéristique de décroissance du potentiel électrique depuis la limite de la couche de polyélectrolyte vers la solution, $\kappa_m = \kappa \left[1 + \left(\frac{\rho_0}{2ze n_\infty} \right)^2 \right]^{1/4}$. Dans cette dernière expression, κ représente l'inverse de la longueur de Debye.

Il y a plusieurs remarques à faire concernant cette expression :

- Les approximations faites pour simplifier l'expression de la mobilité indiquent que la formule s'applique à des grosses particules entourées d'une couche épaisse dans laquelle le flux liquide pénètre peu.
- La formule présentée ne fait pas intervenir le potentiel ζ , ce qui indique que la mobilité électrophorétique des particules molles ne dépend pas de la valeur du potentiel au plan de glissement (là où $v_{eo}=0$).
- La fonction $f(d/a)$ traduit l'effet de la présence de la particule sur le champ électrique. De la même façon que pour les particules dures, la présence d'une

particule avec un gros cœur et une couche fine aura un impact très important par rapport à une petite particule entourée d'une couche très épaisse (Ohshima, 1994). Nous pouvons voir que lorsque le rapport d/a tend vers 0, $f(d/a)$ tend vers 1. Autrement dit lorsque $a \gg d$, le champ électrique appliqué est parallèle à la surface (Ohshima, et al., 1989).

- La formule 2-10 est composée de deux termes. Le premier dépend du potentiel électrique. Le second en revanche ne dépend pas du potentiel ou de la force ionique. Cela implique qu'à haute force ionique la valeur de la mobilité n'est pas nulle contrairement à une particule dure pour laquelle le potentiel devient nul par effet d'écrantage. Cette valeur limite non nulle de la mobilité électrophorétique peut être vue comme la conséquence de l'action du champ électrique sur les charges fixes contenues dans la couche sur le flux électroosmotique.

- Lorsque $1/\lambda_0$ tend vers 0 dans le cas d'une grosse particule ($\kappa a \gg 1$), nous retrouvons la formule de Smoluchowski pour les particules dures. En effet, faire tendre $1/\lambda_0$ vers 0, revient à empêcher le flux de pénétrer dans la couche. La particule peut alors être considérée comme rigide de rayon $a+d$ et dont le plan de glissement est situé au bord de la couche de polyélectrolyte.

La théorie d'Ohshima et l'expression simplifiée qui en découle, permettent de mettre en évidence les paramètres influents ainsi que les grandeurs caractéristiques du phénomène d'électrophorèse des particules molles.

Ces dernières années, une théorie plus complexe a été développée pour l'analyse de la mobilité électrophorétique des particules molles sans condition de taille, de charge ou d'épaisseur de couche. Ces travaux (Duval, et al., 2006) ont notamment mis en avant l'importance de l'inhomogénéité de la distribution des chaînes de polymères autour de la particule. Pour cela, un nouveau paramètre a été ajouté afin de rendre compte de l'inhomogénéité de la distribution des chaînes autour du cœur. Il a ainsi été montré que le degré d'inhomogénéité influence fortement les propriétés électrocinétiques du système. Cette théorie élargie permet l'étude de biocolloïdes complexes tels que des bactéries ou des virus (Duval, et al., 2010; Langlet, et al., 2008) mais aussi le latex de NR (Rochette, et al., 2013) afin d'en déduire des renseignements sur leur structure notamment.

6.4 Mobilité électrophorétique des particules de NR

Afin d'illustrer notre propos, nous allons étudier le cas du latex de NR en s'appuyant sur les courbes que nous avons réalisées ainsi que sur les travaux concernant la mobilité électrophorétique des particules de NR.

6.4.1. Mobilité électrophorétique vs. pH

La courbe de mobilité de la figure 2-11, réalisée selon le protocole décrit au paragraphe 6.2 avec comme électrolyte de fond une solution de KNO_3 à 10mM, montre l'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH. Le latex de NR HA concentré est dilué une première fois à raison d'environ 0,1mL dans une éprouvette graduée de 10mL complétée avec la solution de KNO_3 . Puis cette dilution est elle-même diluée à raison de 1mL dans une éprouvette graduée de 100mL complétée avec la solution de KNO_3 . C'est cette deuxième dilution qui est utilisée pour l'expérience.

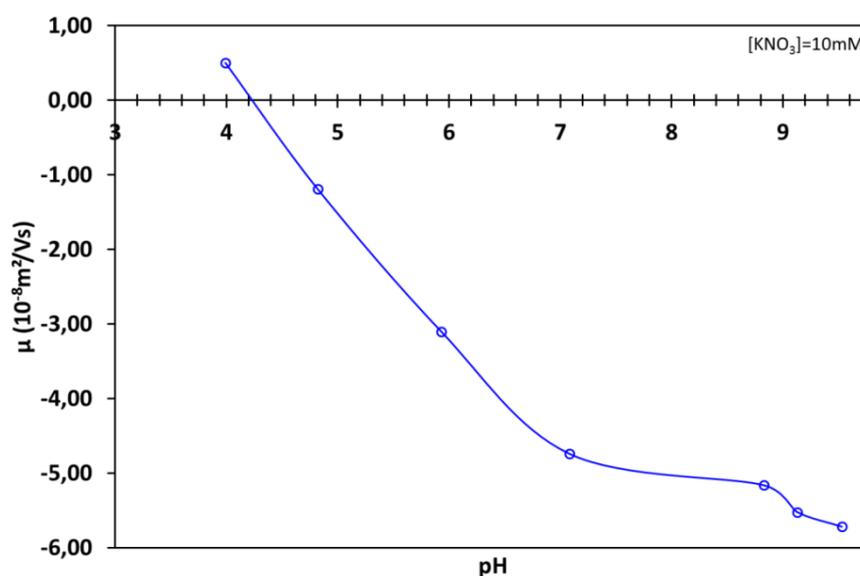


Figure 2-11 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH dans une solution de KNO_3 10mM. La ligne continue sert de guide visuel.

L'analyse de cette courbe nous apprend plusieurs choses. Tout d'abord, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, les particules de NR sont chargées négativement sur une large gamme de pH. Cette charge est due aux groupements phosphates des phospholipides, aux savons d'acides gras issus de l'hydrolyse alcaline de ces phospholipides ainsi qu'aux groupements acides des protéines. Les cations hydroniums sont donc déterminants pour la charge de surface. La contribution des savons d'acides gras a d'ailleurs été mise en évidence par Ho et al. en comparant la mobilité de deux latex de NR d'âge différents. Le plus vieux a

une mobilité électrophorétique plus négative. Cela indique une charge de surface négative plus importante (Ho, et al., 1996). Au-delà de $\text{pH}=7$, la mobilité atteint un plateau ce qui indique que l'ionisation des groupes de surface a atteint son maximum. Pour $4,2 \leq \text{pH} \leq 7$, la mobilité diminue jusqu'au point de mobilité nulle à 4,2. Cette diminution est due à la protonation des groupes négatifs. En dessous de $\text{pH}=4,2$, la mobilité devient positive. Ce changement de signe de la charge de surface est dû à la présence des groupements amines protonés des protéines et des phospholipides. Cette évolution de la mobilité électrophorétique souligne le caractère amphotère de la surface des particules de NR comme l'ont montré Ho et Ng dans leur étude de la mobilité des particules de NR issues d'un latex HA (Ho, et al., 1979). L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR est d'ailleurs qualitativement la même que celle décrite par Ho et Ng.

6.4.2. Mobilité vs. force ionique

D'après le protocole indiqué au paragraphe 6.2, nous étudions l'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique de la phase liquide. Pour cela, une gamme de solution de KNO_3 est préparée par dilution d'une solution mère. Puis le latex de NR HA concentré est dilué deux fois de la même façon que pour l'expérience précédente. Les dilutions pour chaque solution de KNO_3 sont préparées juste avant la mesure de la mobilité. Le pH des dilutions est ajusté avec une solution de KOH entre 9,36 et 9,53.

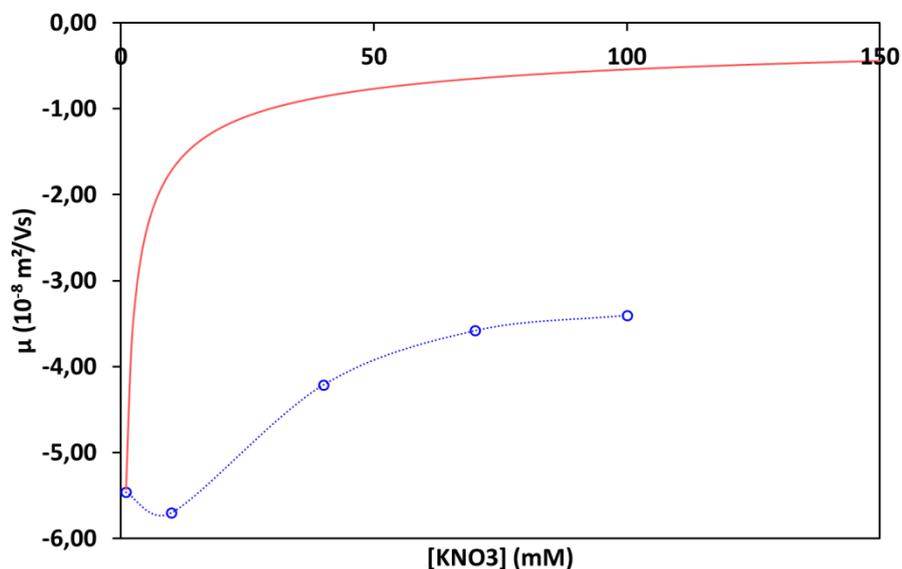


Figure 2-12 Evolution de la mobilité électrophorétique de particules de NR en fonction de la force ionique à pH basique (cercles bleus), la ligne pointillée sert de guide. La force ionique est réglée avec KNO_3 . Courbe d'évolution de la mobilité électrophorétique selon le modèle de Smoluchowski pour une particule dure (ligne continue rouge)

Selon le modèle de Smoluchowski, la mobilité des particules dures est fonction de la concentration en électrolyte, c , et varie comme $c^{-1/2}$ (Ohshima, et al., 1998). Ce modèle a été vérifié expérimentalement pour certains systèmes (Bhosale, et al., 2011). Cependant, l'analyse de la figure 2-12 nous montre que les particules de NR ont un comportement électrocinétique différent de celui de particules dures. En effet, nous pouvons voir que la mobilité à haute force ionique des particules de NR tend vers une valeur non nulle. En s'appuyant sur la théorie proposée par Ohshima, nous pouvons suggérer que ces particules ont une structure de type « particule molle ».

6.4.3. Discussion

Nous avons vu que l'étude de la mobilité électrophorétique de colloïdes biologiques dont la structure est stratifiée est complexe. Cependant, en tenant compte des particularités de ces colloïdes, il est possible d'extraire de ces mesures électrocinétiques des informations sur la structure et l'organisation de la couche perméable autour de la particule. Dans notre cas, nous avons pu confirmer la structure cœur-écorce de la particule de NR en s'appuyant sur le modèle d'Ohshima. Une étude récente a d'ailleurs suggéré une structure pour les particules de NR en se basant notamment sur une version plus large de la théorie d'Ohshima développée par Duval (Duval, et al., 2006). L'argument principal de ces travaux repose sur l'étude de la variation du point de mobilité nulle avec la force ionique. En effet, il a été montré (Langlet, et al., 2008) que pour des particules composées d'un cœur dur entouré de plusieurs couches perméables et selon les caractéristiques propres de ces différentes couches, il est possible de relier la variation du point de mobilité nulle en fonction de la force ionique avec la structure de la particule. Ainsi des données telles que l'épaisseur ou la nature des différentes couches peuvent être extraites. A partir de ces résultats, Rochette et al. ont suggéré que les particules de NR sont constituées d'un cœur dur entouré d'une couche de protéines surmontée d'une petite couche constituée des tête polaires des molécules lipidiques. Les chaînes hydrophobes de ces lipides pourraient être soit fixées au niveau du cœur polymère soit adsorbées sur les domaines hydrophobes des protéines (Rochette, et al., 2013). Nous allons donc, à partir des mesures de mobilité électrophorétique et des résultats obtenus dans la littérature, pouvoir étudier l'impact de la modification de la couche perméable des particules de NR (voir chapitre 4).