Phénoménologie de la coagulation du caoutchouc naturel en présence de cations divalents

L'but de développer un procédé de fabrication de matériaux composites par voie liquide, mais aussi de s'inspirer du latex de NR pour créer des latex synthétiques avec des propriétés similaires. La compréhension et donc le contrôle de la stabilité du latex de NR pourrait permettre d'atteindre ces objectifs. Dans ce contexte, suite aux travaux de Martinez-Pedrero (Martinez-Pedrero, et al., 2012) sur les mélanges de noir de carbone et de latex de caoutchouc naturel, nous avons pu observer dans une étude préliminaire que les ions Mg²⁺ peuvent aussi déstabiliser de manière irréversible le latex de NR. Selon les conditions, il est possible d'obtenir un solide élastique suite à la coagulation du latex par ces cations. Les travaux présentés ci-après se concentrent sur ce phénomène de déstabilisation du latex de NR par des cations divalents afin d'en comprendre le mécanisme.

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser la déstabilisation du latex de NR en présence de cations divalents (Mg²+). Pour cela, nous avons réalisé un diagramme de stabilité du latex de NR. Ce diagramme permet de déterminer les conditions de coagulation et de stabilité du latex de NR en fonction de la concentration en cation. Afin de déterminer si ce phénomène de déstabilisation peut être expliqué par la théorie DLVO, nous avons ensuite comparé l'effet des cations monovalents (Na+) avec celui des cations divalents. Afin de compléter cette première analyse de la coagulation du latex de NR, nous avons étudié le rôle de la composition de la surface en comparant la stabilité du latex de NR en présence de cations divalents à celle de latex synthétiques dont les surfaces sont connues. Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la barrière d'énergie qui contrôle la stabilité du latex de NR en présence de cations divalents, nous avons étudié la cinétique d'agrégation des particules de NR par suivi de l'absorbance. Enfin, pour conclure, nous avons étudié les caractéristiques rhéologiques du solide obtenu après coagulation du latex de NR afin de sonder la force des liens qui maintiennent la cohésion du solide. L'objectif de ce chapitre est de suggérer un mécanisme pour la coagulation du latex de NR en présence de cations Mg²+.

1. Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg²⁺

Nous avons réalisé un diagramme de stabilité du latex de NR en présence de cations Mg²⁺ afin de déterminer dans quelles conditions de concentration en Mg²⁺ le latex de NR est stable. Le terme diagramme de stabilité est préféré au terme diagramme de phase car nous ne cherchons pas à déterminer la composition finale de chaque phase en présence mais nous calculons la composition finale globale du mélange afin de déterminer les conditions de stabilité et de caractériser l'aspect macro et microscopique du phénomène de déstabilisation.

1.1. Protocole expérimental

Ce diagramme est réalisé à température ambiante et sous agitation, suivant un mode opératoire différent de celui décrit dans le chapitre 2.

Des latex de NR HA, dont la fraction massique en NR est comprise entre 5 et 40%, sont préparés par dilution dans de l'eau ultra-pure. Le pH de ces latex est compris entre 10,1 et 10,2.

Une solution mère de sulfate de magnésium est préparée par dissolution, dans une fiole jaugée, de MgSO₄ dans l'eau ultra-pure.

Les solutions filles de ${\rm MgSO_4}$ sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultrapure. Les solutions filles sont elles-mêmes rediluées dans de l'eau ultra-pure pour obtenir des solutions moins concentrées.

Différents mélanges de la tex de NR et de solution de $MgSO_4$ sont préparés de la façon suivante dans un vial de 1,5mL :

- La tare du vial contenant un barreau aimanté est mesurée
- Le latex est pesé dans le vial
- A l'aide d'une micropipette, la solution de MgSO₄ est ajoutée dans le latex qui a été placé sur un agitateur magnétique
- La masse de solution de MgSO₄ ajoutée est pesée
- Le vial est bouché et placé une nuit sous agitation magnétique (130rpm)

Les variables du diagramme sont la fraction massique finale en NR ainsi que la concentration finale en Mg²⁺. Des mesures de pH sur quelques mélanges indiquent que le pH reste largement basique.

Les observations sont réalisées juste après le mélange et après une nuit sous agitation. Les observations réalisées le lendemain sont utilisées pour réaliser le diagramme. Pour les échantillons dont la fraction massique finale en NR est au maximum de 10%, l'état du mélange est évalué à l'œil et au microscope (Olympus IX-71, objectif 100). Au-delà de 10% en masse en NR dans le mélange, les mélanges sont observés seulement macroscopiquement.

Les mélanges ont été agités de deux façons. Ceux dont la concentration finale en ions Mg²⁺ est supérieure ou égale à 15mM sont mélangés à l'aide d'un barreau aimanté sous agitation magnétique. La taille du barreau aimanté est choisie de façon à ce que l'agitation se fasse dans tout le volume du tube. Le barreau est donc disposé en diagonale dans le vial. Ceux dont la concentration finale en Mg²⁺ est inférieure à 15mM sont réalisés en deux exemplaires. Le premier est placé sous agitation magnétique. Le second est placé dans un support monté sur un vortex. Cela a pour but de s'assurer que le cisaillement du barreau sur la paroi du tube n'affecte pas le latex. En comparant les deux modes d'agitation pour des mélanges dont la fraction massique en NR finale est au maximum de 10%, nous constatons que le mode d'agitation ne semble pas influencer de manière significative l'état final.

Pour les mélanges agités au vortex, la solution de Mg^{2+} est ajoutée directement sur le latex et le tube est placé sous agitation.

1.2. Résultats et observations

Le diagramme présenté figure 3-1 a été réalisé suivant le protocole détaillé précédemment. Il décrit l'aspect final d'un latex de NR en fonction de sa fraction massique en NR (ϕ_{NR}) et de la concentration en Mg^{2+} dans le mélange. Les calculs sont détaillés dans l'annexe C.

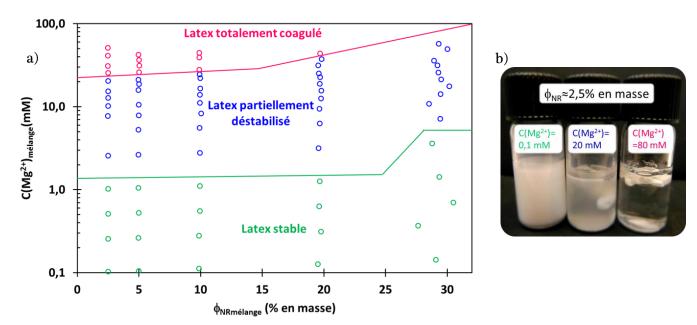


Figure 3-1 a) Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg²⁺, b) photo des différents aspects observés pour le mélange latex de NR/Mg²⁺ selon sa composition

1.2.1. Limites de stabilité

Ce diagramme se décompose en trois zones. La première est caractérisée par le maintien de la stabilité du latex de NR, le mélange est un liquide blanc pour une concentration finale en Mg²⁺ comprise au maximum entre 1mM et 4mM selon la fraction massique en NR dans le mélange (limite verte). Dans les mélanges proches de la limite verte nous avons pu observer quelques agrégats au microscope mais les particules restaient majoritairement dispersées. La seconde zone correspond à la coexistence d'un liquide blanc et d'un solide ou de gros agrégats. Cette coagulation partielle du latex de NR a lieu jusqu'à une concentration en Mg²⁺ comprise entre 20 et 60mM selon la fraction massique finale en NR (limite rouge). L'origine de cette zone intermédiaire n'apparait pas clairement. Il peut peut-être s'agir d'un blocage cinétique du processus de coagulation. Cette coexistence est observée par d'autres auteurs dans le cas d'un latex de NR prévulcanisé (Singh, et al., 2014). La troisième zone correspond à la coagulation totale du latex sous la forme d'un solide blanc cohésif et élastique entouré d'un liquide transparent. Cette zone débute lorsque C(Mg²⁺)_{mélange} devient supérieure à 20mM si la fraction massique en NR est inférieure à 20%. La détermination de la limite entre la stabilité et la déstabilisation partielle du latex (limite verte) est difficile pour deux raisons. Tout d'abord, l'observation microscopique n'est pas facile à réaliser à ces concentrations en particules et ensuite, il faut un nombre significatif d'agrégats pour évaluer si le latex est déstabilisé. Cependant, c'est l'ordre de grandeur qui est important car nous cherchons à évaluer dans quelles conditions le latex de NR est stable ou non. De plus, ce diagramme a été réalisé pour un lot de latex de NR, c'est pourquoi les valeurs exactes sont susceptibles de varier avec le lot de latex car il s'agit d'une substance naturelle.

1.2.2. Aspect du mélange dans les différents domaines du diagramme

Dans la zone rouge le latex de NR est totalement coagulé. Le solide formé par agrégation des particules se présente sous la forme d'un objet cohésif et étirable. Ce solide ne peut être redispersé dans l'eau ou dans une solution d'EDTA concentrée. Dans la zone bleue, il y a coexistence de solide et de latex. Les agrégats présents ne peuvent être redispersés par dilution dans l'eau. Ces observations indiquent que le phénomène de coagulation est irréversible.

Ainsi, le latex de NR coagule de manière irréversible après ajout de Mg^{2+} à une concentration supérieure à 1mM pour ϕ_{NR} inférieure à 20% en masse. La coagulation est instantanée lorsque la concentration en Mg^{2+} est supérieure à la concentration de coagulation totale (20mM pour $\phi_{NR} \le 20\%$ en masse).

Dans la suite du chapitre, nous allons nous intéresser plus spécifiquement à la limite verte qui marque le début de la déstabilisation afin d'essayer de comprendre l'origine de ce phénomène. Nous avons présenté dans le chapitre 1 l'impact de l'augmentation de la force

ionique $(I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i)$ sur la déstabilisation des systèmes colloïdaux. Dans le cas de notre diagramme, lorsque la concentration en Mg^{2+} augmente la force ionique augmente quatre fois plus rapidement. Comme la longueur de Debye diminue lorsque la force ionique augmente, l'augmentation de la concentration en Mg^{2+} va entrainer une diminution de la longueur de Debye et par conséquent de la portée des répulsions électrostatiques. Nous pouvons suggérer que la portée des répulsions électrostatiques va diminuer jusqu'à ce que les interactions attractives deviennent prédominantes et que le système coagule au-delà de la limite verte. Ainsi, la déstabilisation du latex de NR par les cations Mg^{2+} serait due à un écrantage des répulsions électrostatiques. Cependant, nous avons évoqué plus haut que la valeur des concentrations limites varie avec la fraction massique en NR du mélange. Cette observation suggère que les cations sont consommés par le processus de coagulation et donc qu'ils ont une action spécifique sur la stabilité du latex de NR.

Afin de déterminer si la déstabilisation du latex de NR par les cations divalents peut être décrite selon la théorie DLVO, nous allons maintenant regarder l'impact de la valence du cation sur la stabilité du latex de NR et notamment celui d'un cation monovalent. En effet, les cations monovalents permettent d'étudier simplement l'effet de la force ionique.

2. Impact de la valence du cation

Tout d'abord, nous regardons qualitativement l'influence de la valence à force ionique totale constante. Ensuite nous étudions l'influence d'un cation monovalent sur la stabilité du latex de NR. L'objectif est de déterminer si la déstabilisation du latex de NR est due à un écrantage des répulsions électrostatiques tel que le décrit la théorie DLVO.

2.1. Observations préliminaires

Les latex de la figure 3-2 ont été préparés par mélange de solutions de cations avec un latex de NR à 5% en masse de façon à avoir la même force ionique dans tous les mélanges. Le latex a été préparé par dilution du latex de NR HA dans l'eau ultra-pure. Les solutions de cations ont été préparées par dissolution des différents sels, respectivement NaCl, MgSO₄, CaCl₂ et La(NO₃)₃, dans l'eau ultra-pure. Les mélanges ont été réalisés selon le protocole de réalisation du diagramme de stabilité détaillé dans le chapitre 2.

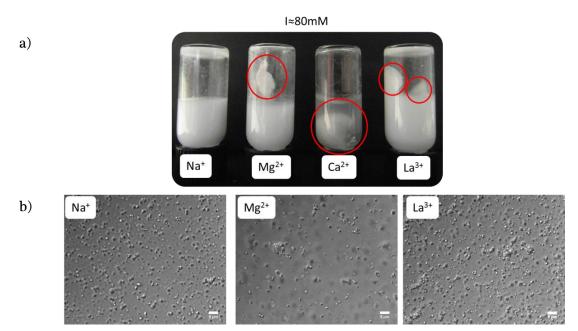


Figure 3-2 a) Photo du latex de NR mélangé avec différents cations métalliques, b) Clichés microscopiques des mélanges a), I=80mM, $\phi_{NR}=2,5\%$ en masse, $8,3\le pH\le 10$. Observations faite avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.

Comme le montre la figure 3-2, la valence du cation a un impact important sur l'aspect final du latex de NR à force ionique constante. Le tube contenant du chlorure de sodium est agrégé microscopiquement mais les agrégats ont du mal à être vus en regardant le tube. Ces agrégats ne sont pas réversibles par dilution dans l'eau. Les tubes contenant les cations divalents contiennent tous les deux un solide dans un liquide. Nous observons une légère différence d'avancement dans la coagulation du latex de NR entre le mélange avec Mg²⁺ et celui avec Ca²⁺. En présence de Ca²⁺, il y a un gros morceau de solide entouré par un liquide trouble, alors que le liquide est encore blanc en présence de Mg²⁺. Cette différence d'avancement dans la coagulation peut être due à la concentration en cations divalents entre le tube contenant du magnésium et celui contenant du calcium. En effet, les ions Mg²⁺ sont issus de la dissolution d'un sel divalent alors que le contre-ion du calcium est un chlorure monovalent, ce qui implique que la concentration en Ca²⁺ est plus élevée que celle de Mg²⁺ à force ionique égale. Il est aussi possible que cette différence soit due à une différence d'interaction avec la surface des particules selon le cation divalent. Cependant, le diagramme de stabilité en présence de Mg2+ indique que l'état final du mélange est fonction de la concentration en Mg²⁺. Cette tendance semble confirmée avec Ca²⁺. Enfin, le tube contenant des La³⁺ présente deux petits morceaux de solide, mais le liquide autour est encore très blanc. Qualitativement, à force ionique égale, l'effet des cations divalents sur la déstabilisation du latex de NR est plus important que celui des cations monovalents et trivalents. Afin de valider ces premières observations nous avons réalisé un diagramme de stabilité du latex de NR en présence de cations Na⁺.

2.2. Diagramme de stabilité du latex de NR avec un cation monovalent

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la déstabilisation du latex de NR est fonction de la valence du cation. Afin de d'éclairer cet aspect de la déstabilisation du latex de NR par des cations, nous allons étudier le cas d'un cation monovalent, Na⁺. Le diagramme de stabilité de la figure 3-3 a été réalisé suivant le protocole décrit au chapitre 2, à partir de solutions de NaCl préparées par dissolution du sel dans l'eau ultra-pure. Du latex de NR HA est dilué dans l'eau ultra-pure afin d'obtenir trois latex de fraction massique 20%, 10% et 5%. Le pH de ces latex est de 10,2.

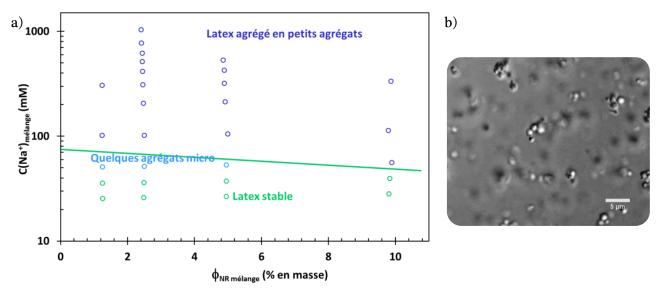


Figure 3-3 a) Diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Na $^+$, b) Cliché microscopique de latex de NR en présence de Na $^+$, ϕ_{NR} =1,2% en masse, [Na $^+$]=0,31M, microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski.

Le diagramme de la figure 3-3 a) présente deux zones majoritaires séparées par une zone de transition. La zone verte qui s'étend jusqu'à C(Na⁺)_{mélange}≈50-70mM correspond à la zone de stabilité du latex de NR an présence de Na⁺. Au-delà de la limite verte, la zone bleue correspond à des latex partiellement déstabilisés. Les particules de NR sont agrégées en petits agrégats qui n'adhèrent pas entre eux. Ensuite, nous pouvons remarquer que la zone de stabilité s'étend jusqu'à une concentration en Na⁺ environ cinquante à soixante-dix fois plus élevée que la concentration de début de coagulation en présence de Mg²⁺. Alors que si nous raisonnons en termes de force ionique, la force ionique générée par les cations Mg²⁺ est seulement quatre fois plus élevée que celle générée par Na⁺. Ensuite, l'état déstabilisé en présence de Na⁺ correspond à un état de faible agrégation des particules, les agrégats macroscopiques sont de petite taille. L'analyse de la figure 3-3 a) indique donc que le

phénomène de déstabilisation du latex de NR par Na⁺ ne présente pas les mêmes caractéristiques qu'avec Mg²⁺.

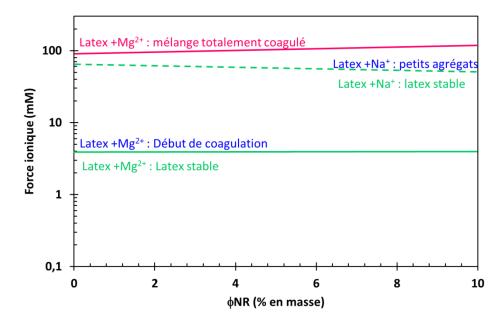


Figure 3-4 Comparaison des limites de stabilité du latex de NR en présence de Mg²⁺ (lignes continues) ou de Na⁺ (ligne pointillée).

Nous avons regroupé dans un même diagramme les limites de stabilité du latex de NR en présence de Mg²+ et de Na+ (figure 3-4). Afin de pouvoir comparer les limites, les concentrations ont été converties en force ionique. Nous pouvons voir que les limites ne se superposent pas. Au contraire, le latex est déstabilisé plus efficacement par Mg²+ que par Na+. Ce constat confirme les observations préliminaires. La force ionique n'est pas le paramètre déterminant la stabilité colloïdale du latex de NR en présence de cations divalents. Les cations Mg²+ ne sont donc pas seulement à l'origine d'un phénomène d'écrantage électrostatique. Ils interagissent aussi de manière particulière avec les particules de NR. La stabilité du latex de NR à force ionique élevée (70mM) peut se comprendre du point de vue de son origine. En effet, il s'agit du cytoplasme des cellules laticifères. Les liquides biologiques contenus dans les cellules ont souvent une force ionique élevée. Nous pouvons donc supposer que les particules sont en contact avec un milieu concentré en ions au sein de l'arbre (cf. chapitre 1, paragraphe 1.4).

3. Etude comparative de la stabilité de latex synthétiques en présence de Mg²⁺

La stabilité colloïdale du latex de NR est assurée par la couche de surface des particules qui est un mélange complexe de phospholipides, protéines et acides gras. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les cations divalents provoquent la coagulation du latex de NR via un mécanisme spécifique. Nous pouvons penser que les interactions entres les cations divalents et les particules sont liées à la composition de la surface. Afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de coagulation du latex de NR, nous avons donc comparé la stabilité du latex de NR avec celle de deux latex synthétiques en présence de Mg²⁺.

3.1. Présentation des latex utilisés

3.1.1. Synthèse et composition

Les latex synthétiques utilisés ont été préparés et fournis par Michelin.

Ces latex ont été synthétisés par polymérisation en émulsion de plusieurs monomères en présence de tensioactifs pour stabiliser l'émulsion et les particules de polymères. Du persulfate de potassium a été utilisé comme initiateur radicalaire. Le résultat est un latex constitué de particules de polymère sur lesquelles sont adsorbées des molécules tensioactives qui assurent la stabilité colloïdale. Les caractéristiques des latex sont présentées dans le tableau 3-1. Ces latex ont une fraction massique environ quinze fois plus faible que celle du latex de NR HA.

Tableau 3-1 Composition des latex synthétiques GO2500 et GO2508

Caractéristique	Latex GO2500	Latex GO2508
Tensioactif	H ₃ C () ₁₅ 0	H ₃ C 0 0 Na
Additifs	$K_{2}^{S}O_{8}$, résorcinol, foamaster	
Polymère	X X Z	
Extrait sec (% en masse)	4,0	4,2
Couleur	Rose	Blanc-crème
Densité du polymère	0,94	

Les terminaisons persulfates des chaines de polymères ainsi que les tensioactifs anioniques confèrent une charge négative aux particules. Des chaines stéarate sont adsorbées à la surfaces de particules de latex GO2500 et des molécules de SDS sont à la surface des particules du latex GO2508. Dans les deux cas, ces molécules sont ionisées et assurent la stabilité des latex par répulsions électrostatiques.

3.1.2. Distribution de taille

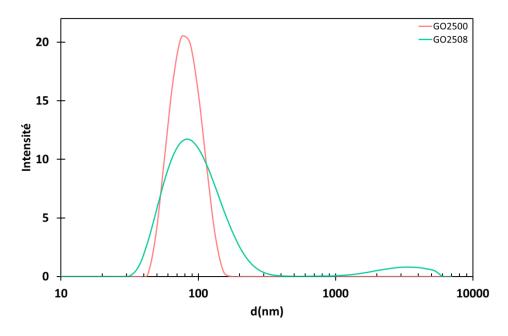


Figure 3-5 Distributions de tailles en intensité des latex GO2500 et GO2508 obtenues par DLS

La distribution de taille des latex synthétiques (figure 3-5) est plus étroite que celle du latex de NR et resserrée autour de 80-90nm pour le diamètre des particules, ce qui est environ 3 fois plus faible que la population la plus importante en nombre du latex de NR autour de 200nm (figure 2-1). Il y a quelques impuretés ou agrégats très minoritaires dans le latex GO2508 stabilisé avec du SDS.

3.2. Diagrammes de stabilité avec Mg²⁺ : résultats et discussion

3.2.1. Latex GO2508

Le diagramme de stabilité du latex GO2508 (figure 3-6) est réalisé en préparant préalablement trois dilutions de latex dans l'eau ultra-pure ($6,4 \le pH \le 6,5$). Dans les conditions de réalisation du diagramme les groupements de surface sont ionisés. Les latex dilués sont ensuite mélangés avec différentes solutions de sulfate de magnésium suivant le protocole décrit au chapitre 2.

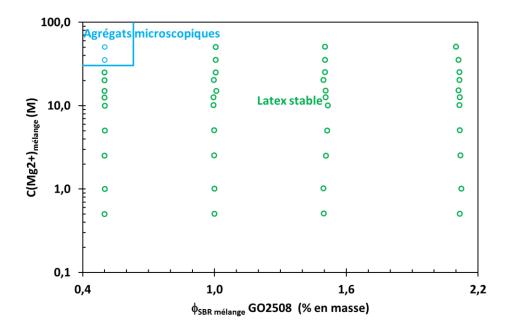


Figure 3-6 Diagramme de stabilité du latex GO2508 en présence de Mg²+, 6,4 ≤pH_{GO2508 initial}≤6,5

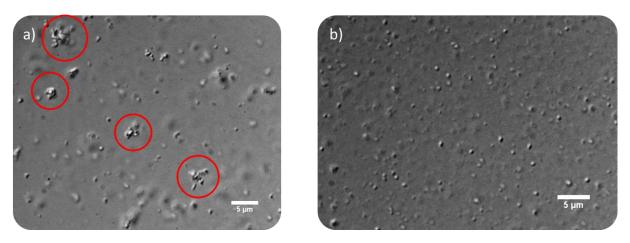


Figure 3-7 Latex GO2508 en présence de Mg^{2+} , a) ϕ_{GO2508} = 0,5% en masse $C(Mg^{2+})$ =35mM, b) ϕ_{GO2508} = 2,1% en masse $C(Mg^{2+})$ =50mM. Observations faite avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski

La photo 3-7 a) correspond à un point de la zone bleue du diagramme. Dans cette zone le latex GO2508 est instable microscopiquement, c'est-à-dire que nous observons des agrégats, mais à l'échelle macroscopique le latex est un liquide blanc. Le cliché 3-7 b) correspond à un point de la zone verte qui constitue la majorité du diagramme. Sur cette photo, les particules sont dispersées et le latex est stable. Le diagramme 3-6 est donc constitué de deux zones. Une large zone de stabilité (zone verte) et une petite zone dans laquelle le latex est agrégé microscopiquement (zone bleue). Ainsi, le latex stabilisé avec du SDS (GO2508) ne coagule pas dans la gamme de concentration en Mg²+ explorée dans le diagramme, contrairement au latex de NR. Il y a donc une différence du mode d'action des cations Mg²+ en fonction de la surface des particules. La légère agrégation observée pour le latex dilué peut être due à une désorption partielle du SDS de la surface des particules lors de la dilution de celui-ci dans l'eau.

Les chaines dodécylsulfates (DS) sont connues pour précipiter en présence de cations divalents (Kallay, et al., 1985). Les observations précédentes ne vont pas dans ce sens, ainsi les chaines DS adsorbées à la surface des particules ne se comportent pas comme en solution. Cela pourrait être dû par exemple à leur orientation lorsqu'elles sont adsorbées mais aussi à leur interaction avec la phase continue.

Dans le cas du latex GO2508 stabilisé avec du SDS aucun phénomène marqué de coagulation n'est observé. Seuls quelques micro-agrégats sont formés pour la fraction massique en polymère la plus faible.

3.2.2. Latex GO2500

Le diagramme de stabilité du latex GO2500 (figure 3-8 a)) a été réalisé sans dilution préalable du latex et en suivant le protocole du chapitre 2.

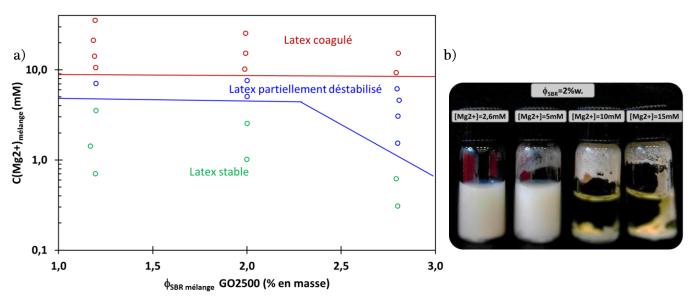


Figure 3-8 a) Diagramme de stabilité du latex GO2500 en présence de Mg^{2+} , 6,4 \leq $pH_{m\'elange} \leq$ 7,3, b) Photos des différents états finaux du mélange latex GO2500/ Mg^{2+}

Le comportement du latex GO2500 stabilisé avec du stéarate de sodium en présence de cation Mg²⁺ est semblable à celui du latex de NR (figure 3-8 a)). Nous retrouvons les trois zones du diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg²⁺. La valeur de la concentration de coagulation totale est du même ordre de grandeur (10mM) que celle du latex de NR (20mM pour ϕ_{NR} <20% en masse). La valeur de la concentration de début de coagulation est plus élevée pour le latex GO2500 (5mM) que pour le latex de NR (1mM). Cette différence est probablement due à la différence de composition de la surface des particules. La surface des particules de NR est en effet beaucoup plus complexe, cela peut induire des différences de comportement par rapport à une dispersion plus contrôlée. Comme dans le cas du latex de NR, le phénomène de coagulation progresse avec la concentration en Mg²⁺: le latex est stable, puis se déstabilise progressivement jusqu'à coagulation complète (figure 3-8 b)). De même, dans la zone de coagulation complète, la transition est rapide et le solide formé est élastique et cohésif. Les particules de GO2500 sont stabilisées avec du stéarate de sodium. Le stéarate de sodium est le savon de l'acide stéarique. Le pK_a de cet acide est de 4,9 (Spink, 1963), le stéarate est donc ionisé au pH de réalisation du diagramme. Or, le latex de NR hautement ammoniaqué est lui aussi stabilisé en partie par des savons d'acides gras ionisés. La similitude entre les deux diagrammes semble donc liée à la réactivité des cations Mg2+ vis-à-vis des groupes acides carboxyliques à la surface des particules.

L'aspect cohésif et élastique du solide obtenu indique la présence de d'interactions attractives fortes entre les particules à la suite de la coagulation. La composition de la surface des particules semblent donc fortement impliquées dans le processus de coagulation du latex de NR.

4. Conclusion sur la coagulation du latex de NR en présence de Mg²⁺

Nous venons d'étudier la déstabilisation du latex de NR par des cations divalents (Mg²+) afin de pouvoir suggérer un mécanisme pour ce phénomène. Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions de stabilité du latex de NR en présence de cations Mg²+. Nous avons vu que le latex naturel se déstabilise progressivement lorsque la concentration en Mg²+ augmente. Le latex initialement stable coagule de plus en plus jusqu'à former un solide élastique et cohésif lorsque la concentration en cations augmente. Nous avons d'abord suggéré un phénomène d'écrantage des répulsions électrostatique par augmentation de la force ionique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence d'un cation monovalent (Na+) sur la déstabilisation du latex de NR. La force ionique étant égale à la concentration en ions monovalents, nous avons pu évaluer l'effet d'une augmentation de la force ionique en réalisant un diagramme de stabilité du latex de NR en fonction de la concentration en cations divalents. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que les limites de stabilité, exprimées en termes de force ionique, du latex de NR en présence de Mg²+ ne se

superposent pas avec celle du latex de NR en présence de cations Na⁺. La coagulation du latex de NR par les cations divalents n'est donc pas seulement due à un écrantage des répulsions électrostatiques entre les particules de NR. En revanche le caractère irréversible du phénomène indique que le système tombe dans un puit de potentiel et donc que les interactions entre les particules au contact deviennent prédominantes. Enfin, la réalisation de diagrammes de stabilité pour deux latex synthétiques ayant des surfaces de particules différentes, nous a permis de montré, dans un premier temps, que le phénomène de coagulation du latex de NR par les cations divalents est lié à la composition de la surface des particules. Nous avons en effet observé que les conditions de stabilité des latex synthétiques en présence de cations varient selon la composition de la surface. Dans un second temps, nous avons montré que les caractéristiques principales de la coagulation du latex de NR pouvaient être retrouvé avec un latex synthétique stabilisé avec du stéarate de sodium. Les résultats que nous avons obtenus suggèrent que les cations divalents interagissent fortement avec les groupements négatifs, et notamment acides carboxyliques, des molécules de la couches de surface des particules de NR.

De nombreux travaux relatent l'interaction particulière des cations divalents avec de nombreux systèmes colloïdaux. Ils semblent s'adsorber fortement sur les surfaces contenant des groupements acides carboxyliques (Ederth, et al., 2000) ou encore sur les couches de phospholipides comme la phosphatidylserine (McLaughlin, et al., 1971). A partir de ces observations, certains auteurs ont développé des théories tenant compte de ces interactions spécifiques afin d'ajuster les données expérimentales. Ehrl et al. ont notamment développé un modèle s'appuyant sur la théorie DLVO à laquelle ils ont ajouté une contribution spécifique due à l'association des cations. Ils ont étudié l'agrégation de particules de polystyrène stabilisées par des groupements acides carboxyliques (Ehrl, et al., 2009). Ils ont pu ajuster leurs données et celles d'autres auteurs avec leur modèle, et ont montré que la contribution supplémentaire due à l'adsorption des cations était nécessaire dans le cas de cations divalents particulièrement lorsque l'ionisation des groupements de surface est maximum. Nous avons évoqué dans le chapitre 1 le fait que les cations multivalents pouvaient être une source d'écart à la théorie DLVO et qu'elle ne pouvait alors plus s'appliquer correctement, comme l'ont observé Ederrh et al. dans leur étude (Ederth, et al., 2000). Bien que les travaux de Ehrl et al. s'appuient sur la théorie DLVO pour ajuster leurs données, ils montrent cependant que l'interaction particulière des cations divalents ne peut pas être expliquée seulement avec la théorie DLVO. Les cations divalents interagissent donc fortement avec les groupements de surfaces de type acides carboxyliques. Or nous avons vu que ce sont notamment ces groupements qui stabilisent le latex de NR concentré ammoniaqué avec la présence des protéines et des acides gras issus de l'hydrolyse des phospholipides. Dans un second temps, l'observation de l'impact de la valence de l'ion sur le processus de déstabilisation du latex de NR peut être rapprochée des conclusions obtenues par Pantina et Fusrt (Pantina, et al., 2006)) qui ont mesuré la rigidité des liens entre des particules de PMMA, chargées négativement et agrégées de façon contrôlée. En effet, selon la valence du cation de l'électrolyte, la force de la liaison entre les particules varie. Ils ont montré que la rigidité de la liaison était faible et indépendante de la concentration en électrolyte pour un cation monovalent (Na^+). Alors que pour un cation divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+}) la rigidité augmente avec la concentration en sel. Ils ont ainsi développé un modèle d'adsorption des cations divalents sur les surfaces chargées négativement. Ce phénomène d'adsorption est pris en compte dans le calcul de l'énergie d'adhésion et montre que la contribution des cations est importante et de l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison ionique. Les cations forment donc des ponts ioniques entre les particules.

A partir des résultats présentés dans cette partie ainsi que des conclusions issues de la littérature, nous pouvons suggérer un mécanisme pour la coagulation du latex de NR. Les interactions répulsives dues aux charges de surfaces négatives des groupements acides et phosphates sont écrantées par l'augmentation de la force ionique lors de l'ajout de cations divalents. Ces cations forment des ponts ioniques entre les surfaces qui permettent de maintenir le contact entre les particules. Les ponts ioniques ne peuvent cependant expliquer l'irréversibilité de l'agrégation car le solide coagulé ne se disperse pas dans une solution d'EDTA. Nous pouvons suggérer que cette cohésion est due à des interactions attractives qui agissent lorsque les particules sont au contact et qui ne dépendent pas des cations divalents. Les travaux sur la modification du NR par copolymérisation radicalaire en phase latex ont montré qu'il est possible de modifier chimiquement les chaines de NR par copolymérisation de la chaine à la surface des particules de NR. La chaine de polymère greffée sur le NR s'étend alors de la surface vers la solution (Lamb, et al., 2001). Ces travaux suggèrent donc que les chaines de caoutchouc sont accessibles au monomère au niveau de la surface des particules. Le caoutchouc naturel étant un polymère hydrophobe, le contact entre les chaines de polyisoprène sera plus favorable que le contact entre le polyisoprène et la phase aqueuse. Ainsi lorsque les particules sont maintenues au contact par les ponts ioniques, les segments de chaines de polyisoprène proches de la surface des particules interagissent et assurent la cohésion finale du coagulum. Ces interactions attractives de courte portée sont à l'origine de l'irréversibilité de la coagulation.

Nous pouvons mettre en parallèle ce mécanisme et celui de l'agrégation des particules de NR sous cisaillement en termes de barrière d'énergie. Les cations divalents peuvent être vus dans ce cas comme le moyen de réduire la barrière d'énergie qui stabilise le latex. De même, pour le latex de NR concentré soumis à un cisaillement, lorsque la contrainte est suffisante, les forces hydrodynamiques permettent de franchir la barrière d'énergie qui assure la stabilité colloïdale du latex de NR. Les particules sont alors en contact et les forces attractives entre les chaines de polymères deviennent importantes. Le latex de NR coagule. Enfin, dans le cas des mélanges de latex de NR avec des particules hydrophobes, les interactions attractives entre les segments de polymères proches de la surface et la surface hydrophobe des particules deviendraient prédominantes et provoqueraient ainsi la coagulation du mélange.