
**Etude du rôle de la surface des particules
de NR dans stabilité colloïdale**

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la surface des particules de NR occupe un rôle important dans le maintien de la stabilité du latex naturel ainsi que dans le mécanisme de coagulation. Les cations divalents, en interagissant fortement avec la surface des particules, provoquent une déstabilisation importante et non contrôlée du latex de NR. Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à la modification de la surface des particules de NR afin de déterminer s'il est possible de modifier ce phénomène de coagulation. Pour cela, nous avons utilisé des tensioactifs afin de sonder la surface complexe des particules et aussi afin d'étudier l'impact de cette modification sur le phénomène de déstabilisation par les cations divalents. Pour compléter cette partie nous avons étudié l'impact d'un excès de tensioactif sur la stabilité du latex de NR. L'objectif sous-jacent de ces expériences est d'envisager un contrôle de la coagulation du latex. Enfin, le latex étant un système naturellement polydisperse, nous nous sommes demandé si la surface des particules de NR est différente selon leur taille. Les résultats que nous allons présenter ont été obtenus pour une fraction massique en NR constante pour chaque expérience.

1. Phénomène d'adsorption d'un tensioactif sur une particule colloïdale

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les tensioactifs sont des espèces chimiques capables de s'adsorber aux interfaces. Cette propriété particulière implique que le tensioactif va jouer un rôle dans les interactions qui mettent en jeu cette interface. En se basant sur ce principe, nous allons étudier l'impact de l'ajout d'un tensioactif sur la stabilité du latex de NR. Nous allons regarder l'influence de la nature du tensioactif (anionique, cationique, non ionique) mais aussi dans certains cas nous allons regarder l'impact de la quantité de tensioactif ajouté.

1.1. Mécanismes d'adsorption d'un tensioactif à une interface solide/liquide

Nous nous intéressons ici à l'adsorption de molécules amphiphiles à la surface des particules de NR en solution, nous présentons donc les principes généraux qui régissent l'adsorption de ces molécules à une interface solide/liquide. Rappelons que la surface des particules de NR est majoritairement hydrophile du fait de la présence de groupements ioniques et possède un caractère amphotère. Il y a cependant des zones probablement plus hydrophobes car les molécules de surfaces sont constituées de longues chaînes carbonées (phospholipides, protéines et acides gras).

L'adsorption d'un tensioactif est gouvernée par de nombreux paramètres : caractéristiques intrinsèques de la molécule, caractéristiques environnementales (température, pH, polarité

du solvant) et caractéristiques de la surface solide (polarité, densité de charge, homogénéité, ...). Le phénomène d'adsorption peut être le résultat de différents mécanismes qui impliquent généralement les molécules de tensioactifs seules plutôt que des micelles (Griffith, et al., 1967). Six grands mécanismes pouvant être à l'origine de l'adsorption de tensioactif sont décrits dans la littérature (Rosen, et al., 2012) :

- L'échange d'ions. Les contre-ions adsorbés à la surface sont remplacés par des molécules amphiphiles de même charge contenues dans la solution.
- L'association d'ions. Adsorption d'amphiphiles sur les sites de surface de charge opposée non occupés par un contre-ion.
- Les interactions acide-base. Adsorption par formation d'une liaison hydrogène entre un groupement de surface et un groupement de l'amphiphile.
- Les interactions attractives de Van der Waals. Adsorption due aux forces de Van der Waals entre la surface et l'amphiphile. Ce type d'adsorption est d'autant plus important que la masse molaire du tensioactif est élevée. Il peut aussi être impliqué de façon complémentaire dans les autres mécanismes présentés dans cette liste.
- Les liaisons hydrophobes. L'adsorption a lieu grâce à l'action combinée des interactions attractives entre les groupements hydrophobes des molécules de tensioactifs et leur aptitude à fuir la solution polaire environnante. Il se forme alors des agrégats de tensioactifs à la surface des particules. Ces agrégats sont appelés hémimicelles.
- L'interaction attractive entre une surface positive et une molécule aromatique riches en électrons π .

En s'appuyant sur ces mécanismes, nous allons étudier comment un tensioactif modifie la surface des particules de NR ainsi que la stabilité colloïdale du latex.

1.2. Action d'un tensioactif sur une membrane naturelle

Dans le cadre de notre étude, la membrane naturelle qui nous intéresse est celle qui assure la dispersion des particules de NR. Cette membrane est constituée essentiellement de protéines, de phospholipides et de savons d'acides gras dans le cas du latex de NR HA.

De nombreux articles et revues abordent l'influence d'un tensioactif sur de telles membranes biologiques (Jones, 1992; Kragh-Hansen, et al., 1998; Le Maire, et al., 2000; Lichtenberg, et al., 2013; Otzen, 2011). Il peut s'agir de membranes cellulaires, de liposomes ou d'autres vésicules, ou encore de systèmes spécifiques constitués de ces molécules. Suite à ces travaux, de nombreux mécanismes concernant l'action des tensioactifs ont été proposés, qu'il s'agisse de l'action d'un tensioactif sur une protéine ou sur un lipide, pour expliquer l'effet de l'augmentation de la concentration en tensioactif (voir par exemple (Kragh-Hansen, et al., 1993) ou (Otzen, et al., 2009)). Cependant, le mécanisme de base est approximativement le même : Dans la première étape, les molécules de tensioactif s'intercalent dans la membrane. Ensuite lorsque la concentration en tensioactif augmente, la membrane devient saturée. Elle finit par se rompre à certains endroits. Et finalement il y a formation de micelles mixtes

contenant des molécules de tensioactifs et des molécules de la membrane. Certains auteurs insistent aussi sur l'importance du rôle des micelles qui peuvent elles aussi jouer un rôle dans le mécanisme de solubilisation des membranes. En conclusion, les tensioactifs ont tendance à simplement s'adsorber au sein des membranes biologiques s'ils sont présents en faible quantité. Mais si leur concentration augmente, ils peuvent solubiliser la membrane.

1.3. Tensioactifs utilisés

Les tensioactifs utilisés dans les expériences présentées dans la suite sont regroupés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 Caractéristiques des tensioactifs utilisés

Nom commercial	Nomenclature	Masse molaire moyenne (g/mol)	HLB	CMC à 25°C
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	288,38	40	8mM dans l'eau (Cifuentes, et al., 1997)
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Br})$	364,45	10	0,93mM dans l'eau (Cifuentes, et al., 1997)
Pluronic F127 (PF127)	$(\text{PEO})_x-(\text{PPO})_y-(\text{PEO})_x$ $97 \leq x \leq 106$ $65 \leq y \leq 70$	12600	18-23	≈0,5mM dans le tampon ammoniacal

Nous avons utilisé un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS), un cationique, le cétyltriméthylammonium (CTAB) et un non ionique, le Pluronic F127 (PF127). Ces trois tensioactifs sont fournis par Sigma-Aldrich.

2. Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la charge des particules de NR

2.1. Effet de la nature du tensioactif

2.1.1. Protocole

La première expérience consiste à ajouter directement le tensioactif (TA) dans le latex de NR afin d'étudier l'impact sur la surface des particules et particulièrement la charge de la couche de surface.

- Latex de NR 10% en masse

Le latex de NR HA est dilué dans de l'eau ultra pure afin d'obtenir un latex de NR à 10% en masse (pH=10,01).

- Ajout de tensioactif

Le tensioactif est ajouté directement au latex sous forme solide. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant une nuit à température ambiante. Les données expérimentales pour chaque mélange sont présentées dans le Tableau 4-2. L'ajout de tensioactif dans les conditions de l'expérience ne modifie pas l'état de dispersion des particules d'après les observations réalisées au microscope après une nuit sous agitation. Il aurait peut-être été plus aisé de travailler avec une fraction en NR plus faible.

Tableau 4-2 Données expérimentales des mélanges de latex de NR 10% en masse avec différents tensioactifs

Tensioactif	ϕ_{NR} (% en masse)	ϕ_{TA} (% en masse)	$C(TA)_{phase\ aqueuse}$ (mol/L)	pH
SDS	9,85	1,51	0,059	10,33
CTAB	9,85	1,52	0,047	10,03
PF127	9,85	1,51	0,0014	10,05

- Electrophorèse

Les mesures de mobilité électrophorétique des particules des différents mélanges sont réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre 2, la durée d'équilibration de la température dans l'appareil est de cinq minutes.

Chaque mélange, ainsi que le latex de NR initial à 10% en masse, est dilué par un facteur 10^4 en volume dans une solution de KNO_3 5mM. L'électrolyte de mesure est obtenu par dissolution de KNO_3 dans l'eau ultra-pure. Le pH des dilutions est ajusté avec une solution de KOH et une solution de HNO_3 . La mobilité des particules est mesurée en fonction du pH pour chaque mélange. Nous signalons ici que la dilution pour les mesures a été faite avec une solution de KNO_3 seule. Ces dilutions auraient pu être faites avec des solutions de KNO_3 contenant les tensioactifs utilisés afin de limiter l'effet de la dilution sur d'éventuels phénomènes de désorption.

2.1.2. Résultats et discussion

L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en présence de différents tensioactifs est présentée figure 4-1.

D'une façon générale, tous les tensioactifs testés ont un impact sur la charge des particules de NR. L'ajout d'un tensioactif anionique (SDS) augmente la mobilité en valeur absolue. L'ajout d'un tensioactif non-ionique diminue la mobilité des particules. L'ajout d'un tensioactif cationique (CTAB) a tendance à changer le signe de la mobilité.

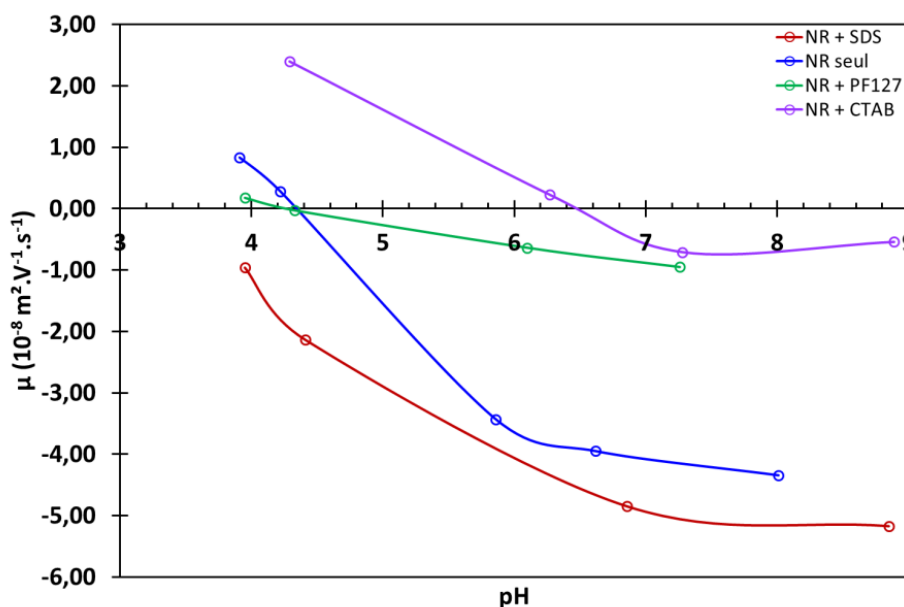


Figure 4-1 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH pour différents tensioactifs. La ligne continue sert de guide visuel. $[\text{KNO}_3]=5\text{mM}$. Appareil de mesure : Zetasizer Nano ZS, Malvern instruments.

Tout d'abord intéressons-nous à l'action du CTAB, tensioactif cationique. La présence de ce tensioactif entraîne quasiment l'annulation de la mobilité électrophorétique des particules de NR lorsque le pH est compris entre 6,4 et 9. Puis la mobilité devient positive en dessous de pH 6,4. Nous observons aussi un décalage de point de mobilité nulle vers un pH plus élevé. La première observation va dans le sens d'une adsorption du CTAB à la surface des particules de NR par un mécanisme d'association ionique. Les molécules de CTAB chargées positivement interagissent avec les groupes négatifs à la surface des particules de NR. Les deux observations suivantes semblent indiquer que les molécules de CTAB interagissent via leur chaîne carbonée apolaire avec la surface des particules. En effet, le décalage du pH de mobilité nulle vers une valeur plus élevée ainsi que l'inversion de charge de la membrane entourant les particules pourrait indiquer une augmentation de la charge positive. Connor et Ottewill ont étudié l'adsorption du CTAB sur des particules de polystyrène chargées négativement et ont montré que le CTAB s'adsorbe via des interactions hydrophobes entre la chaîne carbonée et les domaines hydrophobes de la surface mais aussi par interaction électrostatique entre l'ammonium et les groupes carboxyliques de surface (Connor, et al., 1971). D'un autre côté, il est aussi possible d'envisager que la neutralisation des groupes négatifs par les molécules de CTAB laisse les groupes positifs de la surface comme seuls porteurs de charge. Ces groupements amines des protéines de surface du NR ont un pKa élevé et sont chargés positivement tant que le pH est inférieur à leur pKa. Cela pourrait donc aussi expliquer la modification de la charge.

Considérons ensuite l'action du tensioactif non ionique. Nous pouvons voir que la mobilité électrophorétique des particules diminue. Cependant, cette diminution de mobilité se fait sans variation du point de mobilité nulle. Pour comprendre le phénomène à l'origine de cette diminution, nous devons reprendre les principes de la théorie sur l'électrophorèse des particules molles d'Ohshima. La présence d'un polymère adsorbé sur une surface solide a une influence sur le flux électroosmotique. Ainsi dans le cas d'un polymère neutre adsorbé sur une surface chargée, la mobilité électrophorétique de la particule est fonction de la perméabilité hydrodynamique (λ_0) de la couche de polymère. En effet, c'est la longueur de pénétration du flux électroosmotique dans la couche qui va conditionner la contribution des charges de surface ainsi que l'intensité du frottement visqueux exercé par les chaînes de polymère sur le flux électroosmotique. La présence d'une couche de polymère neutre peu perméable à la surface d'une particule chargée entraîne la diminution de sa mobilité électrophorétique du fait de la diminution de la contribution des charges de la particule et de l'augmentation du frottement visqueux dû aux chaînes de polymère. Autrement dit, l'ajout d'une couche de polymère neutre entraîne un déplacement du plan de glissement (Ohshima, et al., 1992). Dans notre cas, le PF127 semble s'adsorber et former une couche à l'origine d'une forte diminution de la mobilité électrophorétique des particules de NR. L'adsorption des tensioactifs de la famille des tensioactifs triblocs PEO-PPO-PEO est un phénomène largement étudié, notamment l'adsorption sur des particules de latex synthétique. Kayes et Rawlins ont mis en évidence la diminution de la mobilité électrophorétique de particules de polystyrène, chargées négativement, suite à l'adsorption de tensioactifs de la famille des

Plurionics (Kayes, et al., 1979). Enfin, Singh et al. ont étudié l'action d'un tensioactif non ionique polymère, un polyfructose greffé avec des chaînes alkyl, sur la stabilité d'un latex de NR prévulcanisé. Ils ont observé un phénomène similaire : l'ajout de ce tensioactif de masse molaire élevée (5000g/mol) diminue de manière significative la mobilité électrophorétique des particules (Singh, et al., 2014).

Enfin, en ce qui concerne l'influence du SDS chargé négativement, nous pouvons voir que la mobilité des particules augmente en valeur absolue (devient plus négative) et que le point de mobilité nulle sera probablement décalé vers un pH plus acide. Ces observations indiquent que le SDS s'adsorbe à la surface des particules de NR. De même que pour le CTAB, cette adsorption peut être le fruit de deux phénomènes. L'association des groupements sulfates négatifs avec les amines protonées des protéines de surface. Mais aussi les interactions hydrophobes entre la chaîne carbonée du SDS et les zones hydrophobes des protéines ou les chaînes carbonées des savons d'acides gras ou des phospholipides. Brown et Zhao ont notamment suggéré que le SDS s'adsorbe via sa chaîne carbonée sur les domaines hydrophobes des particules de polystyrène chargées négativement (Brown, et al., 1993). Le décalage du point de mobilité nulle peut avoir deux origines. La neutralisation des groupements amines laisse les groupements phosphates et acides comme seule source de charges de surface. Les pKa des groupes phosphates des principaux phospholipides de la surface des particules de NR sont très faibles, 0,5 et 0,8 pour la phosphatidylethanolamine et la phosphatidylcholine (Moncelli, et al., 1994), la neutralisation de la surface se fait donc à un pH plus acide. Ou bien l'adsorption du SDS via des interactions hydrophobes entraîne une augmentation de la charge négative. La terminaison sulfate du tensioactif fait que le pKa de la chaîne dodécylsulfate est faible.

La figure 4-1 confirme la complexité de la membrane entourant les particules de NR puisque tous les tensioactifs utilisés se sont adsorbés à la surface des particules, malgré leur différence de charge et de structure. Ce phénomène d'adsorption a d'ailleurs modifié la charge de surface des particules de NR et par conséquent sa composition. Nous ne pouvons cependant pas déterminer à l'aide de ces expériences, le mode exacte d'adsorption de ces molécules.

2.2. Irréversibilité de l'adsorption du PF127

Nous allons montrer l'irréversibilité de l'adsorption du PF127 par dialyse du latex de NR. L'objectif est ici de mettre en évidence le mode d'adsorption particulier des tensioactifs polymères. En effet, les polymères ont souvent tendance à s'adsorber en formant des boucles et des trains. C'est-à-dire que les chaînes s'ancrent en plusieurs endroits (trains) et ces zones d'ancrage sont séparées par des sections de chaînes non fixées (boucles). Les extrémités de chaînes pendantes sont appelées queues (figure 4-2).

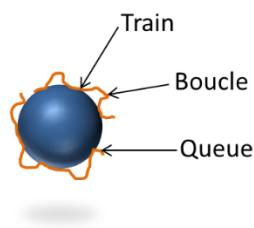


Figure 4-2 Schéma d'adsorption d'un tensioactif polymère sur une particule

2.2.1. Protocole

- Latex de NR 10 % en masse

Du latex de NR à 10% en masse est préparé par dilution de latex de NR HA concentré dans du tampon métaborate 10mM. Le pH du latex est de 10,1. Le tampon métaborate est obtenu par dissolution de métaborate de sodium tétrahydraté ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau ultra-pure.

- Ajout de PF127

Le PF127 est ajouté directement dans le latex de NR 10% en masse Le mélange est laissé une nuit sous agitation magnétique à température ambiante. La fraction massique finale en NR est de 9,9% et celle en PF127 de 1%

- Dialyse du mélange

Un petit volume du mélange précédent est dialysé contre du tampon métaborate 10mM pendant 24h à température ambiante. Le latex traité avec le PF127 est dialysé dans un tube Float-A-Lyzer G2 (Spectrum labs) équipée d'une membrane en ester de cellulose de longueur de coupure 100kDa. Le tampon du bain est changé trois fois.

- Electrophorèse

La mobilité électrophorétique des particules de NR en présence de PF127 en fonction du pH est mesurée avant et après dialyse, selon le protocole détaillé dans le chapitre 2. L'électrolyte de mesure est une solution de KNO_3 10mM obtenue par dissolution de KNO_3 dans l'eau ultra-pure. Le pH est ajusté avant chaque mesure à l'aide de solutions de KOH ou HNO_3 .

2.2.2. Résultats

L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules en fonction du pH avant et après dialyse du latex de NR contenant du PF127 est comparée à celle des particules de NR seules dans la figure 4-3.

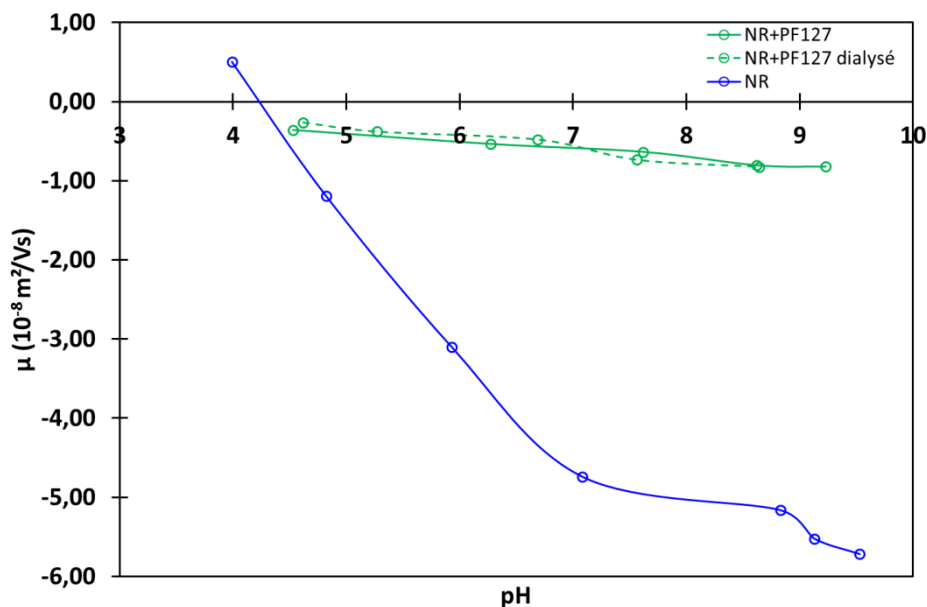


Figure 4-3 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction du pH en présence de PF127 avant et après dialyse et comparé à la mobilité des particules de NR seules. La courbe bleue est celle présentée dans le chapitre 2. Electrolyte : $[KNO_3]=10mM$ Appareil de mesure : Zetasizer Nano ZS, Malvern instruments. Les lignes entre les points servent de guide.

La dialyse n'a pas permis de désorber le PF127 de la surface des particules de NR car les courbes de mobilité en fonction du pH avant et après dialyse se superposent. De plus, la mobilité électrophorétique des particules est très faible par rapport à celle des particules non traitées avec le PF127. Cette tendance est la même que celle observée dans la figure 4-1 et est due à l'adsorption du PF127. Cependant, ces mesures ne nous indiquent pas si des espèces appartenant à la couche de surface des particules de NR se sont désorbées pendant la dialyse. L'irréversibilité de l'adsorption du PF127 s'explique par son mode d'adsorption en plusieurs points. Les travaux sur l'adsorption des tensioactifs de la famille des Pluronic sur des particules de polystyrène suggèrent un mode d'adsorption en train et boucles pour le bloc PPO et en boucle et queues pour les blocs PEO. La fixation se fait via les interactions hydrophobes entre le bloc PPO et la surface des particules de polystyrène. Alors que les chaînes PEO ont tendance à s'étendre dans la solution. L'adsorption de Pluronic sur des particules de silice précipitée hydrophile se fait par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les chaînes PEO et les groupements silanols de la silice (Killmann, et al., 1988). En s'appuyant sur les travaux de Killmann et al. et sur la nature complexe de la surface des particules de NR, nous pouvons supposer que l'adsorption du PF127 se fait via un mécanisme

intermédiaire entre les deux présentés ci-dessus. Ce mécanisme pourrait impliquer des interactions hydrophobes entre la surface et les chaînes PPO et des interactions hydrogènes avec les blocs PEO. Ainsi, les molécules de PF127, fixées en plusieurs points se désorberaient difficilement de la surface. Enfin, nous pouvons préciser que l'irréversibilité de l'adsorption du PF127 n'est pas seulement observée sur des surfaces solides mais aussi à l'interface eau/air. En effet, les travaux de Svitova et al. montrent que les tensioactifs de la famille des Pluronic ne se désorbent pas ou peu de l'interface eau/air, même après plusieurs rinçages qui éliminent les molécules en solution. Ils observent que la désorption est partielle pour des Pluronic de petite masse molaire et qu'elle tend à devenir nulle pour des Pluronic de masse molaire élevée (14kDa). Cette valeur est proche de celle du PF127 (12,6kDa). Ils suggèrent que cette irréversibilité est due aux contacts ou à l'enchevêtrement des blocs PPO adsorbés (Svitova, et al., 2003). Ainsi, l'irréversibilité de l'adsorption du PF127 serait due à la multiplicité des liens entre les molécules et la surface.

Nous n'avons présenté dans ce paragraphe que le cas de la désorption du PF127. L'étude de la désorption des autres tensioactifs (SDS et CTAB) plus petits et ioniques pourraient impliquer des mécanismes de solubilisation de la couche de surface qui mériteraient d'être abordés plus précisément et qui n'ont pas été étudiés de façon approfondie dans ces travaux. Cependant, nous suggérons que le marquage de la surface des particules de NR pourrait être une piste d'étude. En marquant les espèces de surface avec une fluorophore et en suivant l'évolution de l'intensité de fluorescence lors des expériences de désorption des tensioactifs, il deviendrait envisageable de quantifier l'impact des tensioactifs sur la composition de la couche de surface des particules de NR.

2.3. Conclusion sur l'influence d'un tensioactif sur la charge et la composition de la surface des particules de NR

Nous avons vu que les trois catégories de tensioactifs testées modifient la surface des particules de NR et notamment sa charge. Cette adsorption est observée quelle que soit la charge du tensioactif et peut se faire suivant différents mécanismes. Il est aussi possible d'envisager que plusieurs de ces mécanismes ont lieu. Par exemple, afin de déterminer le mode d'adsorption du SDS, il faudrait déterminer exactement la quantité maximum de tensioactif qui peut s'adsorber sur une particule et connaître la quantité de groupements amines présents à la surface afin d'évaluer s'il y a une corrélation entre les deux grandeurs.

Nous avons aussi vu que le PF127 ne se désorbe pas de la surface des particules de NR lorsque le latex est dialysé. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un mode d'adsorption du PF127 qui se fait en plusieurs points. L'énergie nécessaire à la rupture de tous ces liens étant très importante, la désorption est difficile.

Ces mesures illustrent la nature amphotère et complexe de la surface des particules de NR qui est liée à sa composition, car il y a coexistence de charges positives et négatives sur une gamme de pH donnée et aussi probablement de zones hydrophobes.

3. Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la coagulation en présence de Mg^{2+}

Nous venons de voir que l'ajout d'un tensioactif modifie les caractéristiques de surface des particules de NR et notamment la charge. Cela nous amène donc à nous demander si l'ajout d'un tensioactif peut modifier le phénomène de coagulation du latex de NR en présence de cations divalents. Afin de répondre à cette question, nous allons comparer l'action des trois tensioactifs précédents sur la coagulation du latex de NR.

3.1. Effet d'un tensioactif non ionique

Nous nous attachons dans ce paragraphe à décrire l'effet de l'adsorption du PF127, non ionique, sur la coagulation du latex de NR avec des cations divalents au moyen d'un diagramme de stabilité dans le plan $(\phi_{PF127}, C(Mg^{2+})_{mélange})$ à fraction massique en NR constante.

3.1.1. Réalisation d'un diagramme de stabilité : protocole

- Latex de NR 10% à en masse

Du latex de NR à 10% en masse est préparé par dilution de latex de NR concentré dans du tampon ammoniacal ($pH=10,2$, $[NH_4^+]=0,1M$).

- Ajout de PF127

Sept mélanges de latex de NR 10% en masse avec du PF127 sont préparés par dissolution du PF127 dans le latex de NR. Après ajout, les mélanges sont placés une nuit sous agitation magnétique à température ambiante. Laissés au repos le mélange le plus concentré en PF127 a crémé par déplétion. Ce mélange ne sera pas inclus dans les résultats pour éviter toute ambiguïté avec les agrégats observés au microscope.

- Réactivité avec Mg^{2+}

Cinq solutions de sulfate de magnésium ($MgSO_4$) sont préparées par dilution d'une solution mère à 50mM dans l'eau ultra-pure. La solution mère de $MgSO_4$ à 50mM ainsi qu'une solution à 0,1M sont préparées par dissolution du $MgSO_4$ dans l'eau ultra-pure.

Chaque mélange de latex de NR avec du PF127 est mélangé avec une solution de Mg^{2+} . Le mélange est homogénéisé manuellement puis laissé une nuit au repos. Les échantillons sont ensuite observés à l'œil nu et au microscope optique afin de d'évaluer leur état d'agrégation.

3.1.2. Diagramme

Le diagramme de stabilité présenté dans la figure 4-4 montre que la coagulation du latex de NR par les cations Mg^{2+} est fortement influencée par la présence de PF127. L'ajout de ce tensioactif non ionique de masse moléculaire élevée, provoque un décalage de la concentration de coagulation du latex de NR par Mg^{2+} vers des valeurs plus importante de Mg^{2+} . Ce phénomène est observé pour des valeurs faibles de PF127, autour de 0,3% en masse. De plus, dans le cas des échantillons de latex de NR, obtenus par fractionnement en présence de PF127, la coagulation par Mg^{2+} est totalement inhibée. Nous observons le même résultat dans le cas du latex mélangé avec du PF127 pour lequel des agrégats de déplétion sont observés.

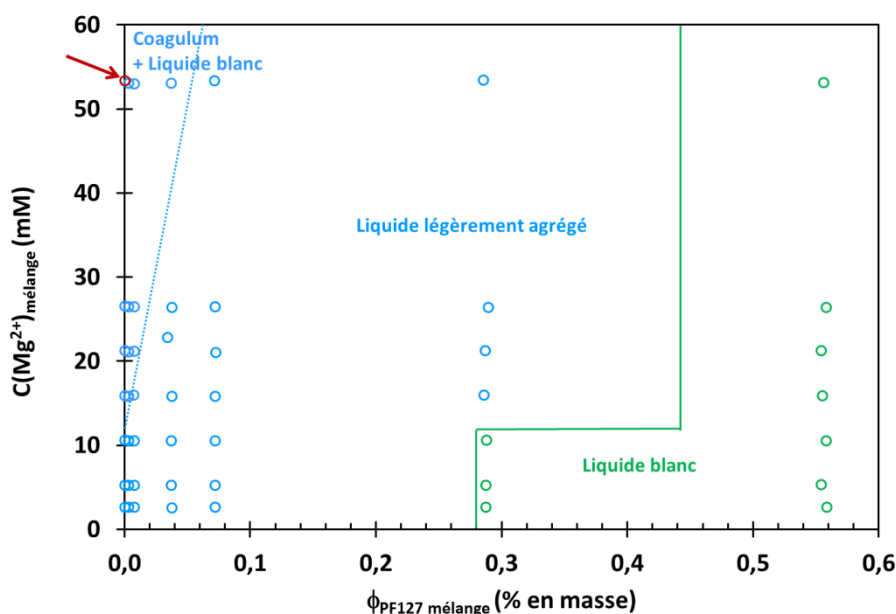


Figure 4-4 Diagramme de stabilité du latex de NR selon la fraction massique en PF127 et la concentration en Mg^{2+} , $\phi_{NR}=5\%$ en masse. La limite pointillée sépare la zone où le latex est déstabilisé sous forme de petits agrégats de la zone où un solide se forme par agrégation des particules. La flèche rouge à $\phi_{PF127}=0\%$ correspond à un mélange totalement coagulé.

Ces observations semblent montrer que l'adsorption du PF127 à la surface des particules de NR empêche la coagulation des particules en présence de Mg^{2+} . Le tensioactif utilisé étant un polymère soluble dans l'eau grâce à ses deux longues chaînes de poly(oxyde d'éthylène), nous pouvons suggérer un mécanisme de stabilisation du latex de NR par répulsion stérique (cf. figure 1-17-b)) comme l'ont suggéré très récemment Singh et al. Dans le cas de leur étude, ils

ont montré que l'ajout d'un tensioactif polymère non ionique empêche la coagulation de latex de NR prévulcanisé par des cations calcium (Singh, et al., 2014). De plus, Mathai et Ottewill ont montré que l'ajout de tensioactifs non ioniques, de la famille des alkyléthers polyéthoxylés, sur des particules d'iodure d'argent négatives diminue l'action de cations lanthane ou baryum et augmente la concentration nécessaire à la floculation des particules. Une diminution de la mobilité des particules d'iodure d'argent est aussi observée en présence de tensioactif (Mathai, et al., 1966). En s'appuyant sur ces études et sur nos observations, nous pouvons suggérer un mécanisme d'action du PF127 sur le phénomène de coagulation du latex de NR par des cations Mg^{2+} . En s'adsorbant à la surface des particules de NR, les chaînes de PF127 empêchent le contact entre les particules de NR via un mécanisme de répulsion stérique. Les chaînes de poly(oxyde d'éthylène) étant en bon solvant dans la phase continue, elles vont avoir tendance à s'étendre dans la solution (Li, et al., 1994). Si deux particules de NR se rapprochent, l'augmentation locale de la concentration en chaînes de polymère sera défavorable d'un point de vue entropique, ce qui entraînera une répulsion.

3.2. Comparaison de l'effet d'un tensioactif non-ionique, anionique et cationique sur la stabilité du latex de NR

Nous avons vu que les tensioactifs testés dans le paragraphe 2 de ce chapitre s'adsorbent tous à la surface des particules de NR quelle que soit leur charge. Nous allons donc présenté dans ce paragraphe l'impact de ce phénomène sur la stabilité du latex en comparaison avec les résultats obtenus précédemment avec le PF127.

3.2.1. Protocole

Nous reprenons les mélanges de latex de NR 10% en masse et de tensioactifs utilisés dans le paragraphe 2.1.

Une solution mère de sulfate de magnésium à 0,1M est préparée par dissolution de $MgSO_4$ dans l'eau ultra-pure. Quatre solutions filles sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure.

Chaque latex mélangé avec un tensioactif ainsi que le latex de NR 10% en masse est mélangé avec les solutions de sulfate de magnésium, selon le protocole de réalisation du diagramme de stabilité décrit dans le chapitre 2.

3.2.2. Résultats et observations

La figure 4-5 illustre l'influence des tensioactifs sur la stabilité du latex de NR en présence de cations Mg^{2+} par rapport au latex initial. La fraction massique en NR dans les mélanges est de 5% et celle en tensioactif de 0,75%

Comme le PF127, le SDS et le CTAB ont une action inhibitrice sur la coagulation du latex de NR par les cations divalents. En effet, dans la gamme de concentration en Mg^{2+} testée, le latex de NR initial est instable, alors qu'en présence de PF127 il est stable. Lorsque du CTAB est présent, la coagulation macroscopique est inhibée, mais nous observons des agrégats microscopiques lorsque la concentration en Mg^{2+} est suffisante. Le SDS inhibe aussi la coagulation mais de façon moins efficace que le PF127 ou que le CTAB. Le latex s'agrège légèrement au-delà de 10mM et forme de petits agrégats mais aucune coagulation totale conduisant à la formation d'un solide n'est observée dans la gamme de concentration en cations étudiée. Ces observations confirment l'adsorption du SDS et du CTAB d'une part et le rôle prépondérant de la surface des particules de NR dans le processus de coagulation d'autre part.

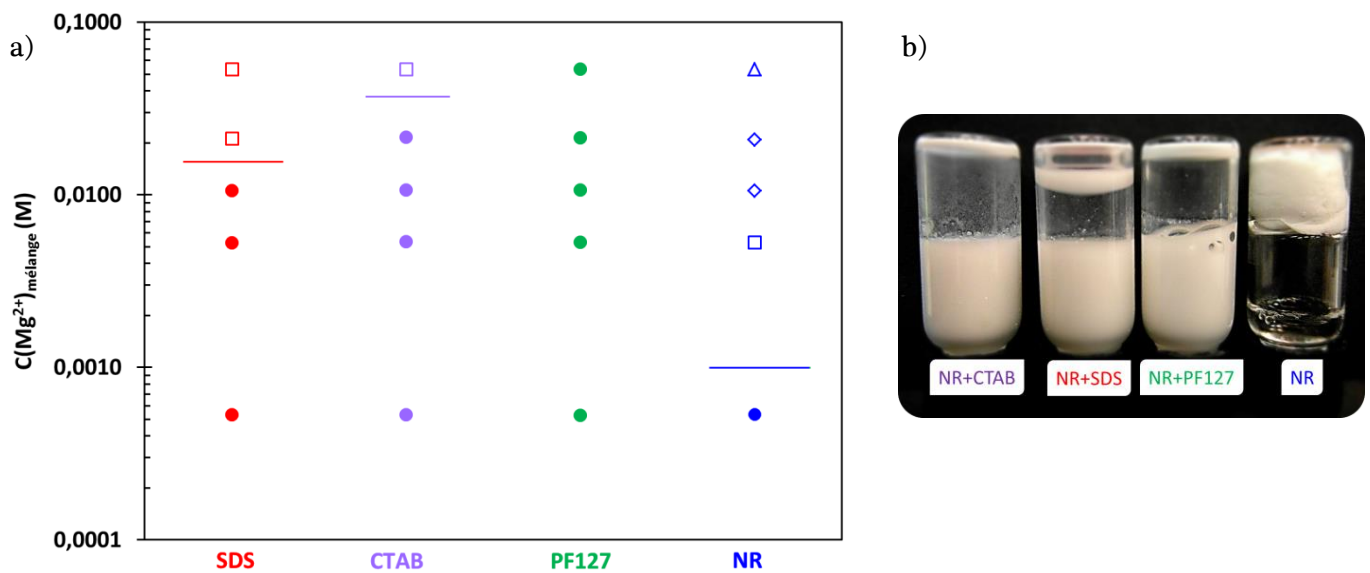


Figure 4-5 a) Comparaison de l'influence du SDS, du CTAB et du PF127 sur la coagulation du latex de NR par Mg^{2+} . $\phi_{NR}=5\%$ et $\phi_{TA}=0,75\%$ en masse dans le mélange. Les cercles pleins représentent les mélanges où le latex est stable. Les symboles creux indiquent différents états d'instabilité, latex agrégé microscopiquement (carré creux), latex agrégé macroscopiquement (losange creux) et latex totalement coagulé (triangle creux). Les lignes continues indiquent la concentration en Mg^{2+} de début de coagulation pour chaque mélange b) Photo de mélanges de latex de NR avec Mg^{2+} en présence d'un tensioactif. $[Mg^{2+}]=54mM$ dans les quatre tubes.

Les chaînes dodécylsulfate sont connues pour précipiter en présence de cation divalents (Kallay, et al., 1985). Ce phénomène devrait conduire à l'agrégation marquée des particules de NR sur lesquelles sont adsorbées des chaînes dodécylsulfate. Cependant, seule une légère agrégation est observée lorsque la concentration en Mg^{2+} devient suffisante. Cela semble indiquer que les chaînes dodécylsulfate sont peu sensibles aux cations divalents lorsqu'elles sont adsorbées. Ces observations ne permettent pas d'établir la configuration dans laquelle s'adsorbent les molécules de tensioactifs, mais seulement que l'adsorption modifie leur

sensibilité aux cations divalents. L'action du SDS sur le latex de NR peut être rapprochée du comportement du latex synthétique GO2508 stabilisé avec du SDS. Nous avons vu dans le paragraphe 3.2 du chapitre 3 que ce latex reste stable même en présence de Mg^{2+} . Cela va dans le sens d'une action protectrice du SDS, mais le mécanisme de cette stabilisation n'est pas clair.

Le SDS et le CTAB ont donc eux aussi une action stabilisante sur le latex de NR en présence de cations divalents.

3.3. Conclusion sur l'influence d'un tensioactif sur le phénomène de coagulation du latex de NR

Le PF127 non ionique, le SDS anionique et le CTAB cationique, s'adsorbent sur les particules de NR. Cette adsorption peut se faire par différents types d'interactions (échange d'ions, interactions hydrophobes). Lorsqu'un tensioactif est adsorbé sur la surface des particules de NR, la stabilité face à l'agrégation en présence de cations divalents est améliorée. La coagulation peut même être totalement inhibée en présence de PF127. Ces résultats mettent donc clairement en évidence le rôle de la surface dans l'agrégation des particules et pas seulement la nécessité d'avoir des cations divalents. Ces résultats rappellent l'effet du SDS sur la coagulation du latex de NR en présence de noir de carbone étudié par Martinez-Pedrero et al. En effet, ils ont montré dans un premier temps que le noir de carbone mélangé au latex de NR provoque la coagulation du mélange. Dans un second temps, ils ont montré que ce phénomène peut être contrôlé par l'ajout d'un tensioactif, le SDS, pour disperser le noir de carbone. Selon la quantité de SDS ajoutée, la coagulation peut être inhibée. Leurs résultats indiquent que le SDS adsorbé sur les particules de noir de carbone empêche le contact direct entre les surfaces des particules de NR et de noir de carbone (Martinez-Pedrero, et al., 2012). De la même façon, les tensioactifs que nous avons utilisés dans nos expériences en s'adsorbant à la surface des particules de NR les empêchent de s'agréger.

Ainsi, ces expériences permettent d'envisager le contrôle de la coagulation du latex de NR par des cations divalents à l'aide d'un tensioactif ajouté dans les bonnes proportions et avec une structure adaptée. Il deviendrait alors envisageable d'incorporer les charges renforçantes dans le latex et de provoquer la coagulation ensuite.

4. Effet de l'ajout d'un tensioactif en excès : déplétion entropique

Nous avons vu précédemment que lorsqu'un tensioactif est ajouté au latex de NR, il peut s'adsorbé à la surface des particules. Si la quantité de tensioactif ajoutée est suffisante pour former des micelles dans la phase continue, il est possible d'observer l'agrégation des

particules due à la déplétion des micelles de tensioactif comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1.

Nous allons étudier l'impact d'un excès de PF127. Le PF127 est un polymère, de ce fait il possède un certain indice de polydispersité qui peut varier selon les lots de tensioactif. La majorité des molécules correspond à la formule, mais il faut préciser qu'il peut y avoir des diblocs ou des chaînes de taille différente. C'est pourquoi nous avons mesuré la CMC de notre lot de PF127 et comparer cette valeur à celles de la littérature (cf. annexe D). La CMC que nous avons mesurée est de 6,8g/L à 25°C dans un tampon ammoniacal ($[\text{NH}_4^+]=0,1\text{M}$).

Afin de visualiser l'influence de la quantité de PF127 sur les interactions de déplétion, nous avons préparé différents mélanges de latex de NR et de PF127 en ajoutant une quantité croissante de PF127 solide (poudre) à du latex de NR 9,6% en masse. Le latex de NR à 9,6% en masse, pH=10,3, est préparé par dilution de latex de NR concentré dans l'eau ultra-pure. Les tubes contenant les mélanges ont été agités pour permettre la solubilisation du PF127 puis laissés au repos afin de permettre le crémage des agrégats dus aux interactions de déplétion. La fraction massique finale en PF127 est comprise entre 0 et 9,4% et la fraction finale en NR est comprise entre 8,7 et 9,6% en masse du fait de l'ajout de PF127.

Nous avons vu précédemment que le potentiel de déplétion est fonction de la taille des particules et de la quantité de micelles de tensioactif en solution. La figure 4-6 illustre l'effet de la quantité de PF127 sur la déstabilisation du latex de NR. La phase inférieure constituée de particules libres devient de plus en plus diluée lorsque la quantité de PF127 ajoutée augmente. Parallèlement, la quantité de phase supérieure, constituée d'agrégats de particules, augmente.

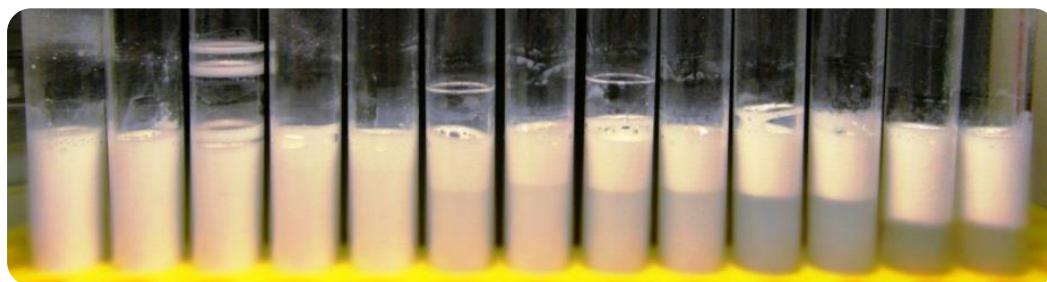


Figure 4-6 Effet de la quantité de PF127 sur la stabilité du latex de NR 9,6% en masse, de gauche à droite la quantité de PF127 augmente de 0 à 9,4% en masse

La figure 4-7, réalisée à partir de l'expérience présentée dans la figure 4-6, donne l'évolution de la fraction de crème récupérée (masse de crème récupérée sur masse totale du mélange) en fonction de la quantité de PF127 introduite initialement. La masse totale du mélange est la somme de la masse de latex de NR et de la masse de PF127.

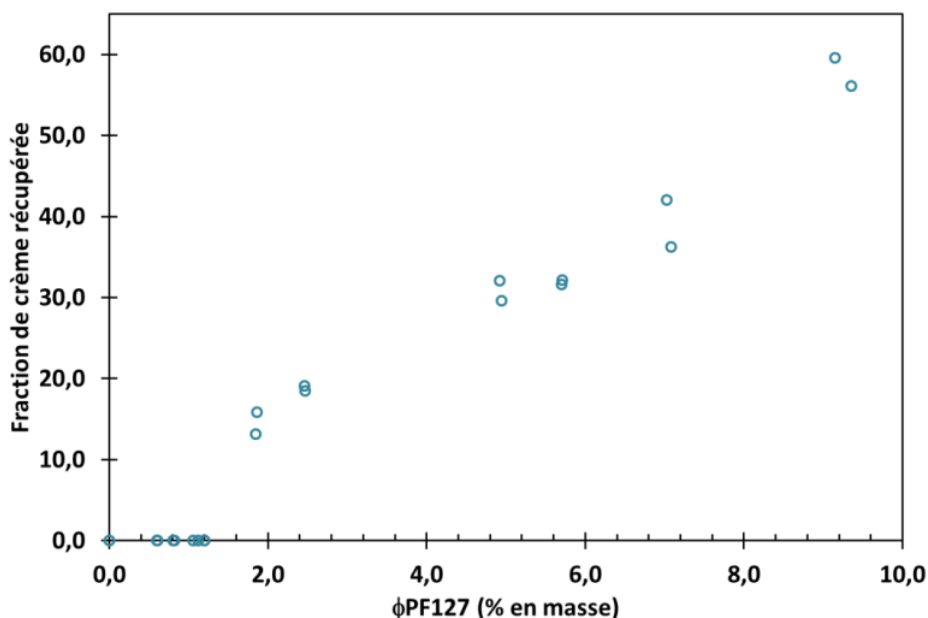


Figure 4-7 Evolution de la fraction de crème en fonction de la fraction en PF127 dans le latex de NR.
La fraction massique initiale du latex de NR est 9,6%.

Cette courbe nous donne deux informations. Tout d'abord, il existe un seuil en quantité de PF127 nécessaire pour observer le crémage des particules de NR. Ce seuil se situe autour d'une fraction massique en PF127 comprise entre 1,2 et 1,8%, ce qui est environ deux fois plus élevé que la fraction massique à la CMC dans le tampon ammoniacal. Ce résultat peut être dû à l'adsorption du PF127 à la surface des particules puis à la nécessité d'atteindre la CMC dans la phase continue pour former des micelles. Le phénomène d'adsorption de tensioactif sur des particules jusqu'à saturation de la surface suivi d'un phénomène de déplétion lorsque la concentration en tensioactif augmente a été étudié et suggéré par Zaccone et al. dans le cas d'un latex styrène-acrylate stabilisé par du stéarate de potassium (Zaccone, et al., 2008). Ils montrent que la stabilité colloïdale du système passe par un maximum lorsque la concentration en tensioactif augmente. Ce maximum correspond à la saturation de la surface des particules par le tensioactif. Puis la stabilité décroît suite aux interactions de déplétion dues à un excès de tensioactif dans la phase continue. Les expériences présentées ont été réalisées à fraction massique en NR constante. Cependant, il faut préciser que le phénomène d'adsorption d'un tensioactif est fonction de la quantité de surface solide disponible.

Ensuite, nous pouvons voir que la fraction de crème augmente avec la quantité de PF127 ajoutée. Cette observation est liée à l'expression du potentiel de déplétion que nous avons présenté dans le chapitre 1. Plus la quantité de micelles est importante, plus les particules

extraites seront de petites taille. Dans la pratique, pour le latex de NR, cela se traduit par une augmentation du nombre de particules agrégées.

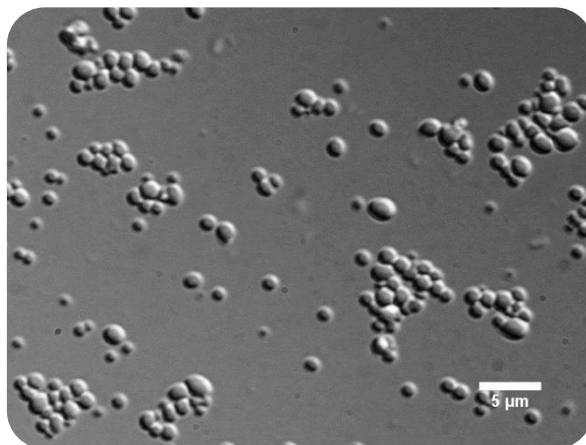


Figure 4-8 Agrégats de particules de NR formés par déplétion en présence de PF127 vu au microscope optique Olympus IX-71 équipé d'un montage de Nomarski

Un exemple d'agrégats obtenus par déplétion est présenté par la figure 4-8. L'échantillon présenté dans la photo est constitué de particules déjà triées afin de ne voir que les particules les plus grosses. Nous pouvons voir que les particules sont agrégées mais gardent leur forme. Cette photo a été prise après agitation de l'échantillon afin de voir que l'agrégation est réversible. En effet, il y a des agrégats, mais aussi des particules de même taille dispersées. Ce phénomène de déstabilisation est aussi observé lorsque le SDS est en quantité suffisante dans la phase aqueuse pour former des micelles. Ces agrégats peuvent être redispersés par dilution car nous ne les observons plus lorsque le mélange est dilué (figure 4-9).

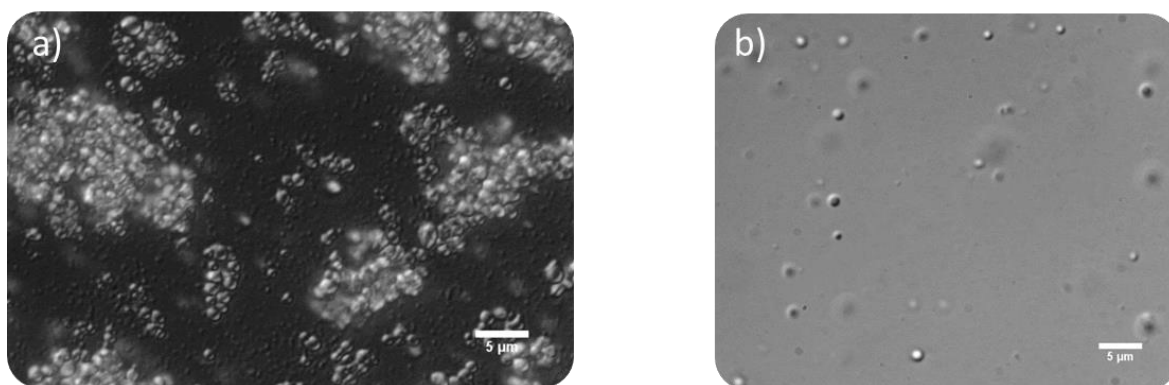


Figure 4-9 a) Floccs de particules de NR formés par déplétion en présence de SDS, b) latex de NR de la photo a) dilué dans KNO_3 10mM. Observations faites avec un microscope optique Olympus IX71 équipé d'un montage de Nomarski

Les expériences que nous venons de présenter montrent que les caractéristiques des interactions de déplétion en présence d'un tensioactif sont retrouvées avec un système naturel

tel que le latex de NR en présence d'un excès de tensioactif non-ionique. Ainsi l'ajout d'un tensioactif en excès provoque la déstabilisation réversible du latex de NR.

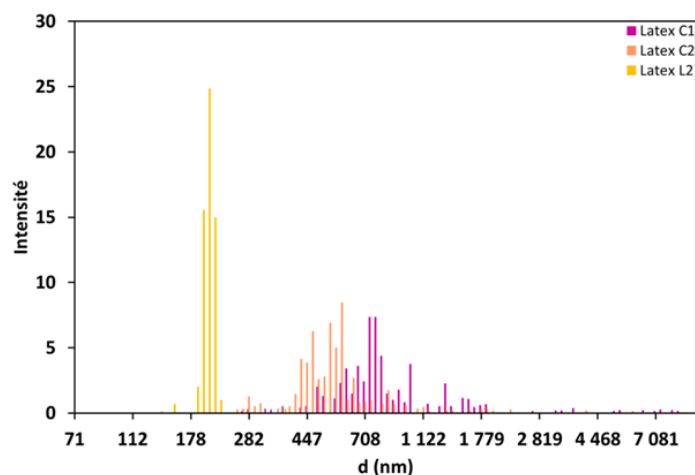
Nous avons évoqué dans le chapitre 2 la possibilité d'utiliser les interactions de déplétion pour fractionner un système colloïdal polydisperse, cependant, les observations des paragraphes précédents indiquent que cette technique n'est pas optimale puisque le tensioactif s'adsorbe et inhibe le phénomène de coagulation étudié. Une expérience de fractionnement du latex de NR par déplétion entropique en présence de PF127 est présentée dans l'annexe E.

5. Influence de la taille des particules de NR sur la nature de leur surface

Nous avons vu dans le chapitre 2 (figure 2-1) que le latex de NR est un système polydisperse bimodale avec une population importante en nombre de petites particules (diamètre~200nm) et une population moins importante de grosses particules (diamètre~800nm). De manière générale les petites particules de NR ont un diamètre inférieur à 400nm et les grosses particules un diamètre supérieur à cette taille (Berthelot, et al., 2014). Il semblerait que cette différence de taille trouve son origine dans la biosynthèse du caoutchouc naturel (Archer, et al., 1963). Des auteurs ont étudié la différence entre les petites et les grosses particules en termes de protéines de surfaces. Ils ont notamment étudié la différence de quantité des protéines selon la taille particules et ont observé des différences de régulations de certaines protéines (Xiang, et al., 2012). Les petites et les grosses particules diffèrent aussi par la masse molaire du polyisoprène qui les constitue (Sakdapipanich, et al., 2002). Nous avons vu jusqu'ici que la nature, la composition et la charge de la surface des particules sont des paramètres importants pour la stabilité colloïdale du latex de NR. Nous nous sommes donc demandé s'il y a une différence entre la surface des petites particules et celle des grosses. Nous avons donc fractionné le latex de NR afin d'extraire deux populations de tailles différentes. Puis nous avons étudié la surface de ces particules par électrophorèse.

5.1. Fractionnement centrifuge

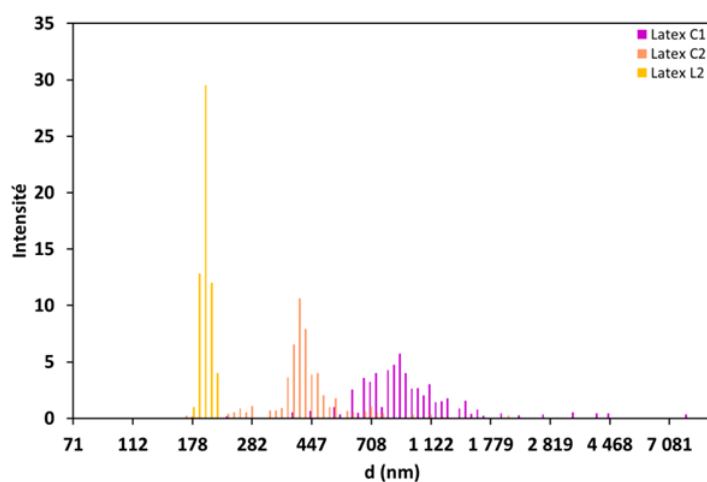
Pour l'étude de la mobilité électrophorétique des particules en fonction de la force ionique pour différentes tailles de particules, du latex de NR HA concentré est dilué dans du tampon ammoniacal dilué ($[\text{NH}_4^+]=1\text{mM}$) afin d'obtenir un latex de NR à 11% en masse Ce latex est fractionné par centrifugation selon le protocole détaillé dans le paragraphe 5.3 du chapitre 2. Nous obtenons trois fractions. Le diamètre moyen des chaque population est donné dans le tableau accompagnant la figure 4-10.



Fraction	Diamètre moyen (nm)	Fraction massique (% en masse)
C1	1012	22
C2	605	25
L2	204	2

Figure 4-10 Distribution de tailles en intensité des fractions obtenues par centrifugation du latex de NR à 11% en masse Le tableau donne le diamètre moyen et la fraction massique de chaque fraction

De la même façon, le suivi de la mobilité électrophorétique des particules de NR de différentes tailles en fonction du pH a été réalisé avec des latex obtenus par fractionnement centrifuge d'un latex de NR à 6% en masse (figure 4-11). Ce latex a été obtenu par dilution du latex concentré dans un tampon ammoniacal dilué ($[\text{NH}_4^+] = 1\text{mM}$).



Fraction	Diamètre moyen (nm)	Fraction massique (% en masse)
C1	1048	14
C2	478	10
L2	196	1

Figure 4-11 Distribution de tailles en intensité des fractions obtenues par centrifugation du latex de NR à 6% Le tableau donne le diamètre moyen et la fraction massique de chaque fraction

Observées au microscope, les particules sont majoritairement dispersées. Il y a parfois de petits agrégats mais qui restent rares. Les dispersions ne sont pas filtrées car la filtration semble déstabiliser le latex.

Pour les expériences, ce sont les populations C1 et L2 qui sont utilisées car elles présentent la plus grande différence de taille.

5.2. Electrophorèse

5.2.1. Protocole

- Mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique

Une solution mère de nitrate de potassium (KNO_3) est préparée par dissolution de KNO_3 solide dans l'eau ultra pure. Cinq solutions filles sont préparées par dilution de la solution mère dans l'eau ultra-pure.

La fraction C1 ($d=1012\text{nm}$) est diluée dans chaque solution de KNO_3 afin d'obtenir six dispersions diluées 10^4 fois en volume par rapport à la fraction C1. Le pH de chaque dispersion est ajusté entre 9,78 et 10,51, c'est-à-dire au niveau du plateau de mobilité électrophorétique.

La fraction L2 ($d=204\text{nm}$) est aussi diluée dans chaque solution de KNO_3 . Le facteur de dilution est plus faible (10^3) car la fraction initiale en NR est environ dix fois plus faible que celle de C1. Le pH des dispersions est ajusté entre 9,79 et 9,89.

La mobilité électrophorétique des particules est mesurée pour chaque dispersion, ce qui permet d'obtenir la variation de la mobilité sur une gamme de force ionique comprise entre 2 et 100mM.

- Mobilité électrophorétique en fonction du pH

Une solution de KNO_3 à 50mM est préparée par dissolution du sel dans l'eau ultra-pure.

La fraction C1 ($d=1048\text{nm}$) est diluée dans cette solution par un facteur 10^4 en volume et la fraction L2 ($d=196\text{nm}$) par un facteur 10^3 .

Le pH de chaque dispersion est ajusté à chaque mesure à l'aide d'une solution de KOH ou de HNO_3 selon les besoins comme indiqué dans le paragraphe 6.2 du chapitre 2.

5.2.2. Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique

La figure 4-12 donne l'évolution de la mobilité électrophorétique pour les populations C1 ($d=1012\text{nm}$) et L2 ($d=204\text{nm}$) en fonction de la force ionique. Nous pouvons voir qu'il y a une légère différence entre les petites particules et les plus grosses. En effet, ces dernières ont une mobilité plus faible que les petites sur la gamme de force ionique explorée.

Cette légère différence n'est cependant pas due à la différence de taille entre les particules car nous sommes dans le cadre de l'approximation d'Ohshima. Soit a le rayon des particules compris entre 100 et 500nm, κ^{-1} la longueur de Debye, d l'épaisseur de la couche

phospholipoprotéique autour des particules de NR et λ_0 sa perméabilité hydrodynamique (selon la définition du chapitre 2). Nous pouvons écrire :

1- $\kappa a \gg 1$, car $1 \leq \kappa^{-1} \leq 10 \text{nm}$.

2- $a\lambda_0 \gg 1$ car différents travaux évalue λ_0 à 1nm environ (Rochette, et al., 2013; Ho, et al., 1996).

3- $d\kappa \gg 1$ car d est évalué à 5nm (Rochette, et al., 2013), cette inégalité n'est cependant pas vraie pour les faibles forces ioniques.

4- $d\lambda_0 \gg 1$ d'après 2 et 3

5- $d/a \ll 1$.

D'après ces cinq conditions et dans le cas d'une distribution homogène des charges fixes dans la couche, la mobilité électrophorétique des particules peut s'écrire selon la formule suivante (Ohshima, et al., 1989) :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \left(\frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{Don} / \lambda_0}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda_0} \right) + \frac{\rho_0}{\eta \lambda_0^2} \quad (4-1)$$

ε_0 représente la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité relative de l'eau, 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. ρ_0 est la densité volumique de charges fixes dans la couche.

L'équation 4-1 est fonction uniquement de λ_0 et de ρ_0 et ne dépend pas du rayon des particules. Dans ces conditions, la taille des particules n'influence donc pas la mobilité électrophorétique.

En observant qualitativement la figure 4-12, nous pouvons voir tout d'abord que la pente initiale de la courbe des petites particules (jusqu'à $I \approx 20-30 \text{mM}$) est plus faible que celle des grosses particules. Et ensuite, la mobilité limite des petites est plus élevée que celle des grosses particules. Les potentiels ψ_0 et ψ_{Don} dans l'équation 4-1 sont fonction de la densité volumique de charge ρ_0 (Ohshima, 1995). Ainsi, plus ρ_0 est élevée et plus la pente de la courbe de mobilité en fonction de la force ionique est importante. De plus, si nous supposons que la perméabilité de la couche, λ_0 , est identique pour les deux particules, alors la densité de charge volumique, ρ_0 , est plus élevée pour les petites que pour les grosses particules. Cette différence impliquerait que les surfaces des petites et des grosses particules soient différentes.

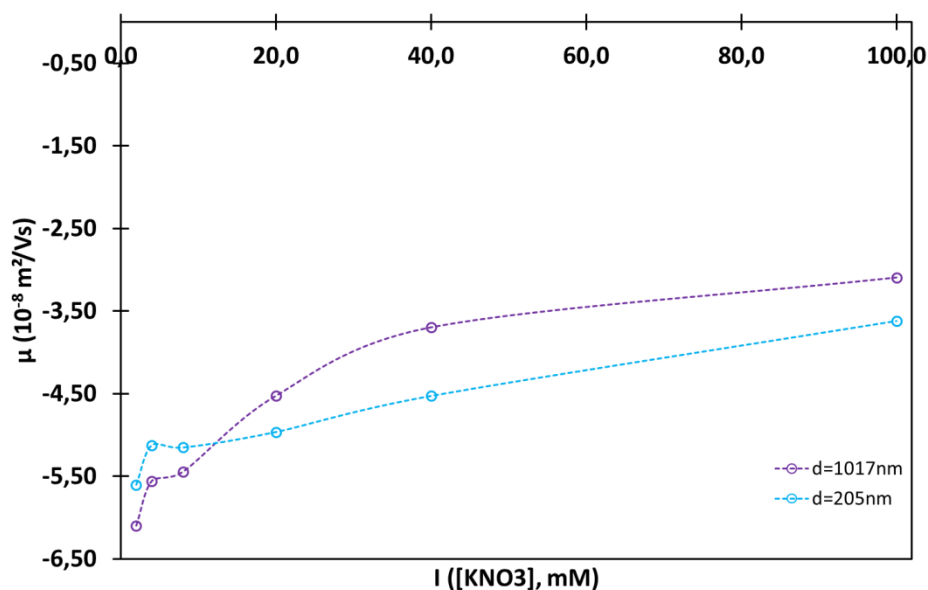


Figure 4-12 Evolution de la mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique pour deux populations de particules de taille différentes. Le pH est compris entre 9,5 et 10,5. Les lignes pointillées servent de guide visuel. Appareil : Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments

Afin de vérifier ces suppositions, les données ont été ajustées à l'aide de la formule d'Ohshima (équation 4-1). Les valeurs utilisées pour cet ajustement sont regroupées dans le tableau 4-3

Tableau 4-3 Valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des données de mobilité électrophorétique des particules de NR en fonction de la force ionique pour deux populations de tailles différentes. Ajustement réalisé par J. Duval avec un algorithme de Levenberg-Marquardt à l'aide du logiciel Mathcad, d'après l'équation 4-1. $F=1$ Faraday=96485C/mol.

Fraction	ρ_0/F (mM)	$1/\lambda_0$ (nm)	d_{moyen} (nm)
C1	-48	2,40	1012
L2	-61	2,28	207

Dans le Tableau 4-3 le rapport ρ_0/F donne la concentration volumique de charges fixes dans la couche, $F=1$ Faraday=96485C/mol.

Les valeurs de ρ_0/F sont environ trois à quatre fois plus faibles que celles obtenues dans littérature et celles de $1/\lambda_0$ environ deux fois plus élevées (Rochette, et al., 2013; Ho, et al., 1996). Cependant, l'objectif est ici d'avoir une analyse pseudo-quantitative afin d'extraire une tendance. En effet, l'approximation d'Ohshima ne tient pas compte du degré d'inhomogénéité de la distribution des charges fixes dans la couche, ni de la structure de la couche. De plus, il faut rappeler que la distribution de mobilité est large pour une mesure.

L'observation de la figure 4-13 montre cependant que l'approximation d'Ohshima ne s'applique pas à faible force ionique puisque l'inégalité 3 n'est plus vérifiée. La mobilité est alors surestimée.

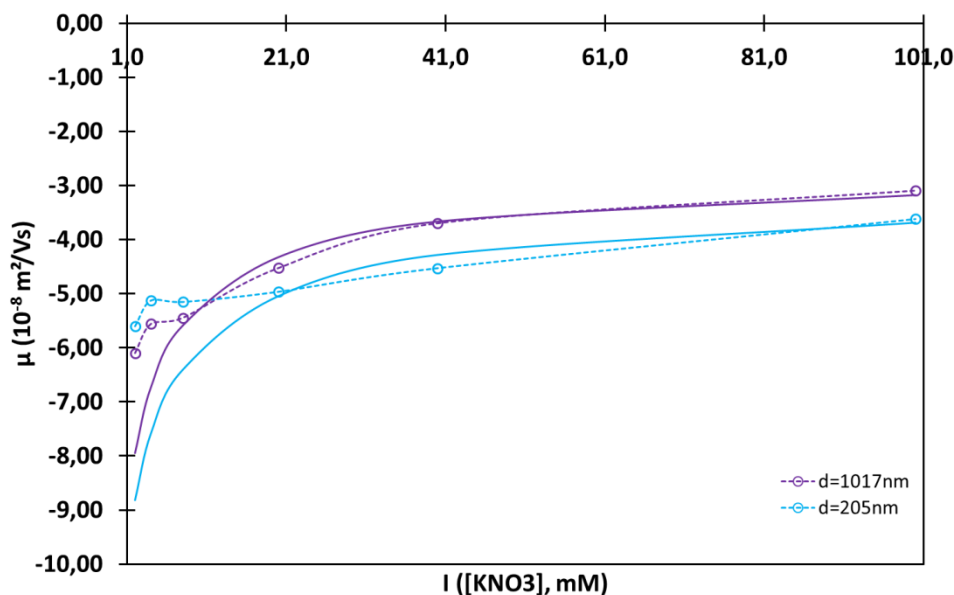


Figure 4-13 Courbes d'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique pour deux populations de particules ajustées d'après la formule d'Ohshima, équation 4-1. Le pH est compris entre 9,5 et 10,5. La courbe continue violette ajuste les données de la population à 1012nm, la courbe continue bleu clair ajuste les données de la population à 204nm avec les paramètres du tableau 4-3.

Les valeurs des paramètres utilisées pour l'ajustement des données expérimentales vont dans le sens de l'hypothèse formulées précédemment. Les petites particules sont plus chargées que les grosses, mais les deux ont des valeurs de perméabilité hydrodynamique proches. Il semble donc qu'elles aient des surfaces légèrement différentes. Il est possible que cette différence vienne de la différence de traitement des deux populations. Les grosses particules ont été extraites de leur phase continue initiale et sont dispersées uniquement dans le tampon ammoniacal. Les petites particules sont dispersées dans le sérum d'origine du latex dilué dans le tampon ammoniacal. De ce fait, il est possible qu'il y ait des molécules du sérum adsorbées à la surface des particules de NR. Il peut s'agir d'une variété de molécule différente (protéines, polypeptides, ...) mais qui sont probablement chargées. A fraction volumique constante en particules, dans le cas d'une espèce ayant une faible affinité avec la surface, l'adsorption de cette espèce se fera préférentiellement sur les petites particules. En effet, la surface développée sera plus importante pour une population de petites particules que de grosses. Cela pourrait expliquer la légère différence observée.

Nous avons mis en évidence une légère différence de surface entre les particules les plus petites et les plus grosses qui se traduit par une différence de densité volumique de charges dans la couche, mais dont l'origine n'est pas claire.

5.2.3. Mobilité électrophorétique en fonction du pH

Afin de compléter l'étude de l'influence de la taille des particules, nous nous intéressons à l'évolution de la mobilité du latex de NR en fonction du pH pour deux populations de particules de tailles différentes, C1 ($d=1048\text{nm}$) et L2 ($d=196\text{nm}$).

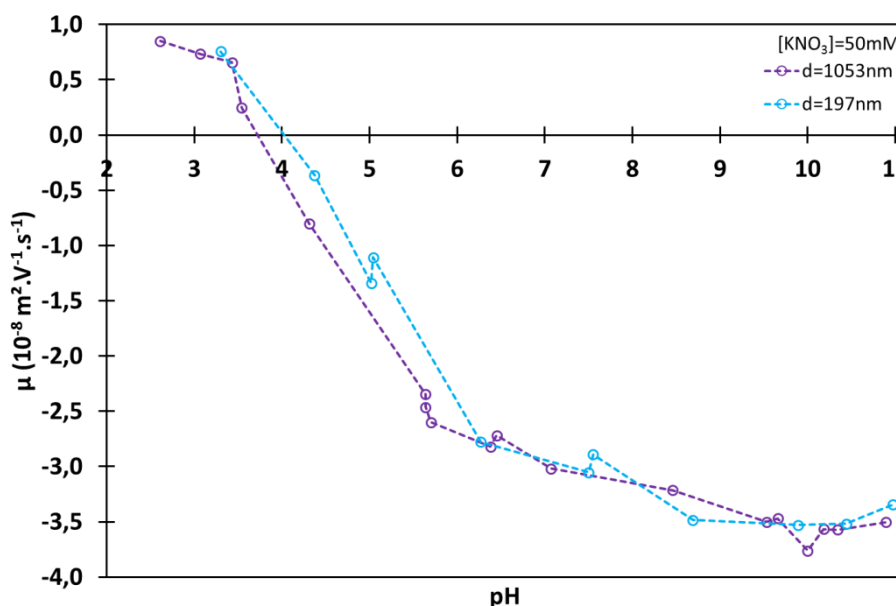


Figure 4-14 Evolution de la mobilité électrophorétique de particules de NR en fonction du pH pour deux populations de taille différentes. $[KNO_3]=50\text{mM}$. Les lignes pointillées servent de guide visuel.

Appareil : Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments.

L'observation de la figure 4-14 confirme que la taille a peu d'influence sur la mobilité électrophorétique des particules de NR. L'évolution de la mobilité est la même pour les deux populations et suit celle du latex de NR polydisperse. Lorsque le pH est supérieur à 7 environ, la mobilité est quasi-constante, l'ionisation des surfaces est maximum. Pour un pH compris entre 4 et 7, la mobilité électrophorétique diminue fortement jusqu'au point de mobilité nulle autour de 4. Cette zone correspond à la protonation des groupements de surface. Enfin pour un pH supérieur au pH de mobilité nulle, la mobilité devient positive car les groupements ionisés majoritaires sont les amines protonées (Ho, et al., 1979).

Il y a cependant une légère différence de valeur du point de mobilité nulle entre les deux courbes. Le pH de mobilité nulle est plus élevé pour les petites particules que pour les grosses. Cela semble aller dans le sens des observations précédentes et pourrait indiquer faible différence de surface entre les particules. Cette différence pourrait être simplement due à une différence de traitement des deux populations mais rien ne permet de valider cette hypothèse.

Cependant, si cette différence est pertinente, elle pourrait peut-être expliquer la coexistence observée dans la zone intermédiaire du diagramme de stabilité du latex de NR en présence de Mg^{2+} (zone bleue figure 3-1). Afin de vérifier si cette différence est pertinente, il serait