
Étude des mécanismes de libération - Suspensions de PECs

4.1 Matériels et méthodes

4.1.1 Caractérisations

4.1.1.1 DLS

La diffusion dynamique de la lumière (ou DLS en anglais) permet de mesurer la taille de particules dispersées dans un liquide. La mesure est fondée sur les fluctuations de l'intensité lumineuse diffusée dues au mouvement Brownien. Il s'agit d'un mouvement aléatoire des particules en suspension dû à l'agitation thermique, constaté par Brown en 1827. Il concerne tous les objets de taille submicroniques, non soumis à la gravité. Le déplacement aléatoire des particules est contrôlé par leur coefficient de diffusion, D_{diff} , en suspension donné par l'équation de Stokes-Einstein (Éq. 5).

$$D_{diff} = \frac{kT}{3\pi\eta D_H} \quad \text{Équation 5}$$

où kT est l'énergie thermique, η la viscosité de la phase dispersante et D_H le diamètre hydrodynamique des objets en suspension. La technique permet de mesurer la fonction d'autocorrélation de la suspension qui caractérise le niveau de "ressemblance" entre l'intensité des signaux diffusés à l'instant initial et à un instant τ voisin. Pour une suspension de particules monodisperses, cette fonction décroît de façon exponentielle en fonction de τ . L'argument de l'exponentielle est proportionnel au coefficient de diffusion. On peut ainsi mesurer D_{diff} et en déduire le diamètre hydrodynamique des particules *via* l'équation 5. Un traitement plus complexe est nécessaire lorsque la suspension est polydisperse, mais le principe de la mesure reste inchangé. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé la méthode des cumulants. Pour réaliser ces mesures, les suspensions doivent être très diluées, afin d'éviter les interactions inter-particules, pouvant modifier leur comportement en solution. En régime plus concentré, les interactions modifient la dynamique des particules et le diamètre mesuré est un diamètre effectif.

L'appareil utilisé est un NanoZS de Malvern Instruments. La mesure est effectuée en rétrodiffusion ($\theta=173^\circ$), pour éliminer toute interférence due à des objets de grande taille (poussières). Le laser est du type He-Ne rouge, de longueur d'onde 633nm. Les mesures sont réalisées à 25°C. L'échantillon à mesurer est introduit sans dilution dans la cuvette de mesure (1cm de trajet optique), et une série de 12 mesures, de 10s chacune, est effectuée. Le résultat donné est la moyenne de ces 12 mesures. Les données obtenues sont : le diamètre moyen des objets (ou z-average), l'indice de polydispersité (PdI) du milieu sondé, ainsi que les tailles exprimées en intensité diffusée. L'appareil déterminant les tailles d'objets d'après les intensités, nous représenterons le diamètre hydrodynamique moyen, D_H , en intensité dans les résultats. L'expression du diamètre en volume, ou en nombre, nécessite une parfaite connaissance du système formé (notamment l'indice de réfraction des particules) que nous n'avons pas.

4.1.1.2 Potentiel Zêta

En solvant polaire, les objets peuvent développer des charges à leur surface. Cette répartition des charges autour de la particule a été modélisée et nommée double couche électrique. La double couche est constituée de la couche de Stern (contre ions adsorbés à la surface de l'objet) et du cortège de co-ions (situés dans le plan de glissement) attirés par la charge de surface. Le potentiel zêta, noté ζ ou z , rend compte de l'état de charge de cette double couche électrique, représenté dans la Figure 18, pour une particule sphérique.

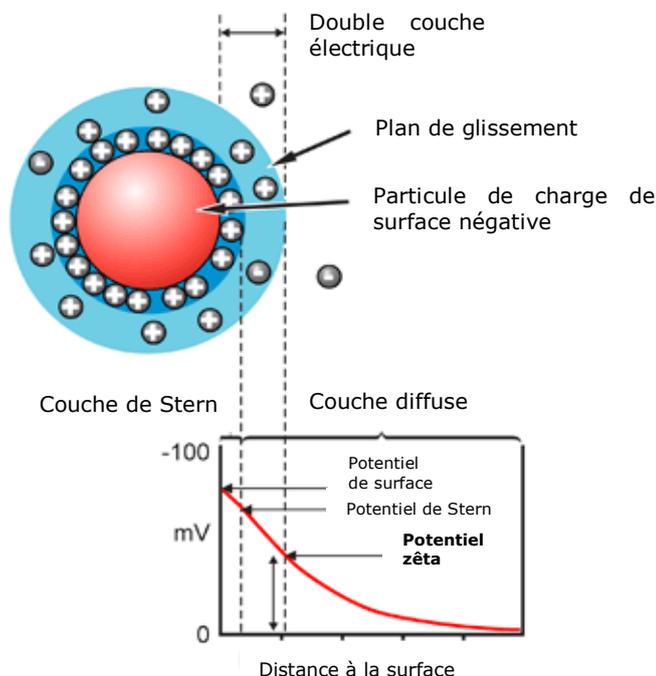


Figure 18 : Schéma de la double couche électrique d'une particule, et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère (*reproduction Malvern Instruments*)

L'appareil que nous avons employé pour mesurer ce potentiel (le Malvern NanoZS) utilise la technique de micro électrophorèse capillaire. Un champ électrique est appliqué à la cellule contenant l'échantillon pour mettre les objets en mouvement. La vitesse de déplacement des particules chargées est mesurée par Laser Doppler Velocimetry (LDV ou effet Doppler). Le signal diffusé est récupéré à 173°. Les fluctuations d'intensité lumineuse sont analysées par les algorithmes de l'appareil pour en extraire les données caractéristiques, utiles au calcul du potentiel. En déterminant la mobilité électrophorétique des particules en suspension, ensemble des mouvements des particules en suspension dans un liquide soumis à l'influence d'un champ électrique, l'équation de Henry (Éq. 6) permet d'obtenir le potentiel zêta :

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{Équation 6}$$

Où U_E est la mobilité électrophorétique, ε la constante diélectrique de la phase continue, z le potentiel zêta, $f(\kappa a)$ est la fonction de Henry et η la viscosité de la phase continue. Selon le milieu dans lequel la mesure du potentiel zêta est réalisée, deux théories peuvent être appliquées. La première est l'approximation de Huckel, dans

laquelle les particules ont une taille de quelques nanomètres, la fonction de Henry vaut alors $f(\kappa a)=1$. La seconde théorie, plus courante, est l'approximation de Smoluchowski. Cette théorie est valable lorsque la mesure du potentiel est réalisée en milieu aqueux, à des concentrations en sel modérées mais supérieures à $10^{-3}M$, et que les objets sont de tailles supérieures à $0,2\mu m$. Dans ce cas ci, la fonction de Henry devient $f(\kappa a)=1,5$. C'est cette approximation que nous utiliserons pour nos mesures.

La technique et les modèles utilisés pour interpréter les résultats sont adaptés à des objets dont les charges se situent exclusivement à l'interface. Or dans le cas des polyélectrolytes, ou des associations de polyélectrolytes, les objets sont gonflés d'eau ou fortement hydratés et peuvent donc contenir une fraction significative de charges dans leur volume. Les charges volumiques peuvent également contribuer à la mobilité électrophorétique des particules. Dans cette limite, le potentiel zêta est une grandeur qui reflète un état de charge global de la particule, et non uniquement sa charge interfaciale.

L'analyse est réalisée à $25^{\circ}C$, une série de 15 mesures de 3 secondes est effectuée, le résultat obtenu est la moyenne de ces 15 mesures.

4.1.1.3 Turbidité

La turbidité des suspensions formées est mesurée à l'aide d'un Turbiscan MA2000 (Formulation). La technique repose sur l'émission d'une onde lumineuse (laser à $880nm$) et la détection de l'intensité lumineuse rétrodiffusée et transmise (respectivement angle de 135° et angle nul par rapport au rayon incident) par l'échantillon. Le tube est balayé sur toute sa hauteur, de manière à détecter des changements dans la taille des objets dispersés (coalescence, floculation) ou une séparation de phase (sédimentation, crémage). Le montage est schématisé dans la Figure 19.

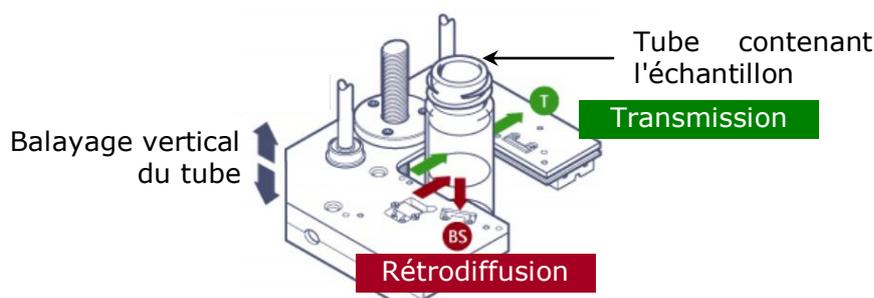


Figure 19 : Schéma du Turbiscan (source Formulation)

L'intensité transmise, ou transmittance, dépend de paramètres tels que la taille des particules, leur concentration ou leur état d'agrégation. L'intérêt de cette technique est donc de pouvoir déceler des variations, locales ou globales, de l'un ou plusieurs de ces paramètres sous l'effet d'un stimulus (variation de pH, salinité) ou sous l'effet de la sédimentation des particules. C'est cette valeur, exprimée en pourcentage, que nous utilisons dans nos résultats.

Deux analyses sont réalisées au minimum sur chaque échantillon, à température ambiante. Les résultats sont la moyenne des valeurs obtenues sur une portion de l'échantillon (à mi-hauteur du tube). Ils sont exprimés en %transmission.

4.1.1.4 Viscosité

Différents appareils ont été mis en œuvre pour mesurer la viscosité des suspensions et des surnageants à température ambiante (22°C). Deux mesures minimum sont réalisées par échantillon.

Low Shear 30[®]

Le Low Shear 30[®] est un rhéomètre rotatif à vitesse imposée permettant la mesure des viscosités aux faibles gradients de vitesse ($0,02-120s^{-1}$). Selon la viscosité de l'échantillon ($5.10^{-4}Pa.s-100Pa.s$) une partie seulement de cette gamme de taux de cisaillement est réellement accessible. Le corps de mesure est de type Couette-Mooney (Figure 20), d'entrefer $500\mu m$, avec un faible volume de remplissage ($<2mL$).



Figure 20 : Cellule de mesure du Low Shear 30

Nous avons utilisé cet appareil pour mesurer la viscosité des suspensions et surnageants de la partie des travaux portant sur l'étude du ratio des concentrations.

Rheosense[®]

L'appareil Rheosense[®] est un viscosimètre/rhéomètre sur puce, issu des avancées de la recherche en microfluidique. La puce est un canal droit présentant une géométrie bien calibrée. Des capteurs de pression sont disposés le long de ce canal. Le schéma de la Figure 21 permet de visualiser ce type de montage.

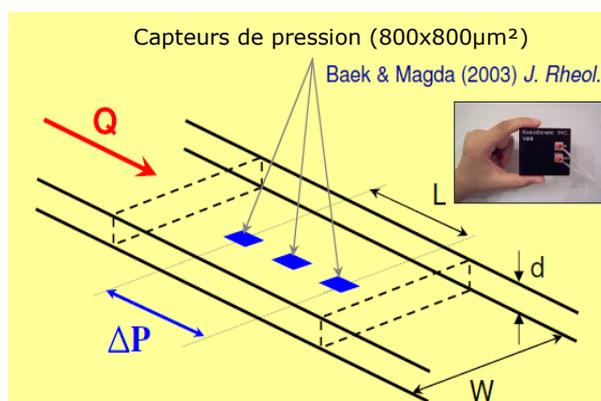


Figure 21 : Schéma du canal et des capteurs d'une puce Rheosense (d'après Rheosense inc.)

Des algorithmes développés par Rheosense® permettent, d'après la différence de pression entre capteurs, de déterminer la viscosité du fluide injecté. Le volume des échantillons injecté va de quelques microlitres à quelques millilitres, selon le type de puce utilisé. Les taux de cisaillement atteints sont très supérieurs à ceux proposés par les appareils de mesures de viscosité traditionnels (viscosimètres rotatifs) : 10^{-2}s^{-1} à plus de $2,5 \cdot 10^5\text{s}^{-1}$, selon la géométrie (épaisseur de canal) et les débits utilisés. Ces cisaillements élevés permettent de se placer exactement dans les conditions précises d'utilisation des fluides, comme dans le cas des buses d'injection d'encre. Nous avons utilisé la puce "C" qui présente les caractéristiques suivantes : canal droit de 12,65mm de long, 3,02mm de large et 100 μm de profondeur. Cette profondeur est adaptée à nos suspensions qui peuvent comporter des particules de taille supérieure au micron selon les conditions. Seule la partie "étude de la viscosité en fonction de la salinité" a été réalisée avec cet appareil.

Pour comparer les résultats obtenus avec le Low Shear 30® et le Rheosense®, nous devons nous assurer que les solutions et suspensions ne présentent pas un caractère rhéofluidifiant. Le graphe de la Figure 22 rassemble les comparaisons Low Shear-Rheosense, pour une solution de PAH à 2%mass. et une suspension de PECs (PSS_{70k} 0,121%mass./PAH_{70k} 1%mass.), toutes deux dans NaCl 0,1M à pH10.

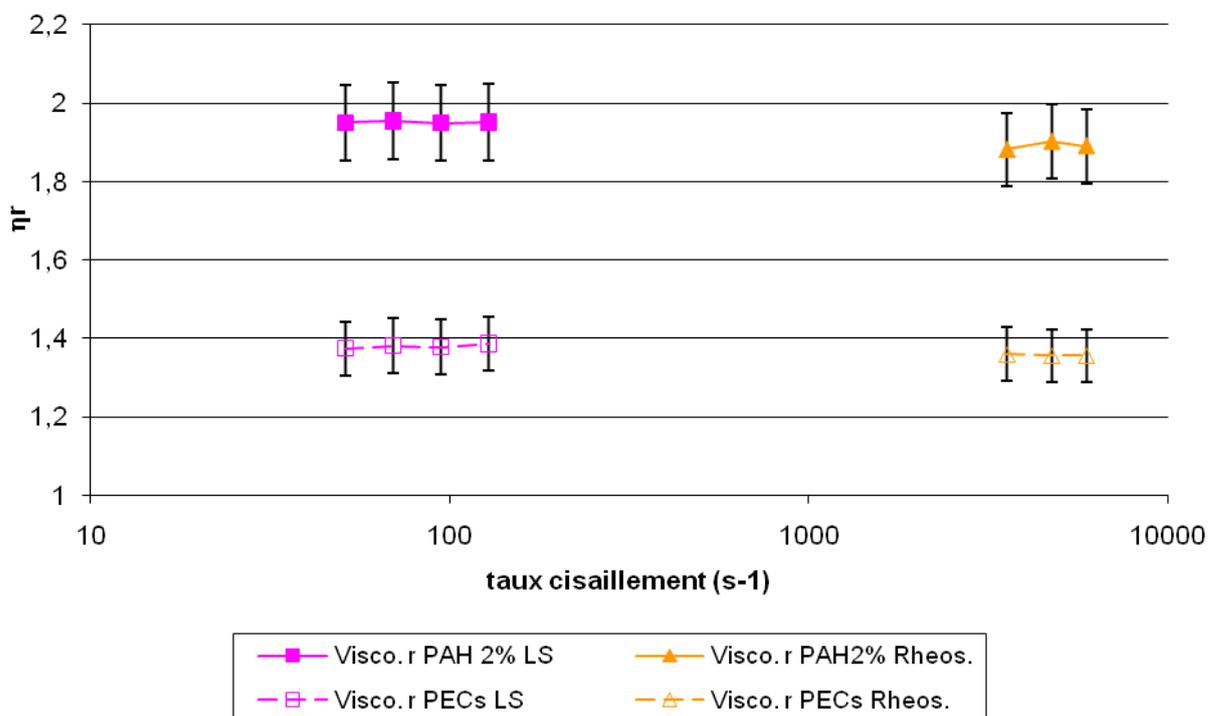


Figure 22 : Comparaison des viscosités relatives obtenues avec des cisaillements faibles et forts, sur une suspension de PAH (traits pleins) et une suspension de PECs 0,12 (pointillés)

Nous constatons qu'il n'y a que très peu de différence dans les valeurs moyennes de viscosité relative des deux milieux, mesurés à faible et fort cisaillement. Aucun comportement rhéofluidifiant n'est mis en évidence. Nous pouvons, par la suite, utiliser l'un et/ou l'autre des appareils.

4.1.1.5 Spectrophotométrie UV/Visible

Cette technique est employée dans la quantification du PSS dans les suspensions après centrifugation. Le principe est le suivant. Un rayonnement électromagnétique émis par les lampes de l'appareil, UV et visible (longueurs d'ondes balayées : 200 à 1000nm), est absorbé par les groupements chromophores des molécules de soluté. Ceci donne lieu à des transitions entre les différents niveaux électroniques des molécules. L'énergie d'absorption est quantifiée : la bande absorbante sert à identifier le groupe chromophore responsable de l'absorption. L'intensité de l'absorption, qui suit la loi de Beer-Lambert (Éq. 7), est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante.

$$A = \varepsilon.L.c \quad \text{Équation 7}$$

où A est l'absorbance, ε le coefficient d'absorption molaire de l'espèce, L l'épaisseur longueur de la cuve et c la concentration de l'échantillon mesuré. L'absorbance est égale à (Éq. 8) :

$$A = \log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad \text{Équation 8}$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I_t l'intensité lumineuse transmise.

Dans le cas du PSS, les groupements chromophores sont les noyaux aromatiques.

4.1.2 Fabrication des suspensions

4.1.2.1 Les composés

Nous travaillons avec le couple de polyélectrolytes PSS et PAH, respectivement polyanion et polycation. Les formules et abréviations de chacun ont été précisées dans la Figure 15 du **Chapitre 3**. La masse molaire (M_n) du PAH donnée par le fournisseur (Sigma) est de 70 000g/mol. Elle a été vérifiée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)². Le résultat est présenté en Annexe 1. Pour nos essais nous avons utilisé deux polyanions de longueur de chaînes différentes : le PSS commercial (Sigma) de $M_n=70\,000\text{g/mol}$ (plus loin noté PSS_{70k}) et un PSS synthétisé à IFP Energies Nouvelles³, de masse plus faible, $M_n=5\,000\text{g/mol}$ (noté PSS_{5k}). Il a été synthétisé à partir du styrène et sulfoné selon la méthode de Makowski (brevet US3870841 de 1975). La vérification de la taille par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est présentée en Annexe 2. Les taux de sulfonation de ces deux polyanions ont été déterminés par RMN du carbone ¹³C (Annexe 3) et ont pour valeur : 0,51 pour le PSS_{70k} et 0,37 pour le PSS_{5k}. Les solutions de PSS et de PAH sont préparées séparément, aux concentrations désirées, dans le milieu de salinité définie (variant selon les essais). L'ajustement de ces solutions aux deux valeurs de pH de travail est réalisé après complète dissolution des polyions dans le milieu aqueux avec des solutions diluées de NaOH ou HCl à la concentration de 0,01M et 0,1M respectivement. L'eau milliQ (de résistivité 18MΩ.cm) est le solvant de toutes ces solutions.

Plusieurs conditions (ratio P⁻/P⁺, I, pH) ayant été expérimentées lors de cette étude, elles seront détaillées dans chaque partie de ce chapitre.

² Nous remercions Luc Picton et Didier Le Cerf du Laboratoire des Systèmes Colloïdaux de l'Université de Rouen pour leur collaboration.

³ Nous remercions Patrick Gateau d'IFP Energies Nouvelles pour sa collaboration.

4.1.2.2 Le procédé

La formation des suspensions de particules de polyélectrolytes complexés (PECs) est simple. Elle consiste en l'addition de la solution de polyanion dans le même volume de solution de polycation, au goutte-à-goutte lent et sous agitation magnétique vive, (avec un barreau aimanté de 3cm de longueur tournant à 1 800rpm dans un bécher cylindrique de 5cm de diamètre). Le schéma de fabrication est détaillé sur la Figure 23. La vitesse d'incorporation de la solution de polyanion est de 1mL par minute. Le volume total préparé est de 50mL.

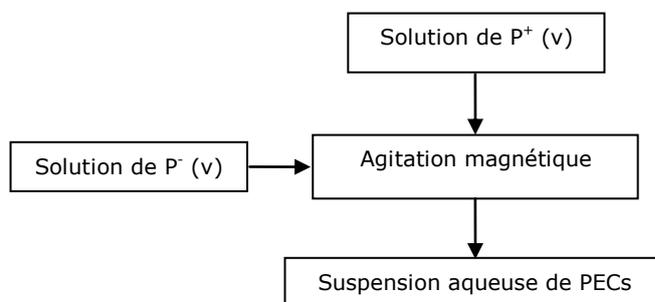


Figure 23 : Schéma du procédé de fabrication des PECs

L'objectif est d'obtenir des nanoparticules comportant le PSS (l'inhibiteur) encapsulé dans un complexe de type hydrogel, formé par l'association électrostatique de deux polyélectrolytes. Le polycation confère une charge cationique au complexe, lui assurant une adsorption maximale sur les parois de la roche. Le polyanion, qui se trouve en défaut, est introduit dans la solution de polycation. L'agitation est maintenue au minimum 15h après addition, afin de s'assurer de l'obtention d'une suspension homogène et stable. Le pH, la taille, le potentiel zêta, la turbidité ainsi que la viscosité des suspensions sont ensuite mesurés immédiatement après fabrication.

Pour un système donné, les suspensions obtenues sont reproductibles : les écarts types des diamètres des objets présents dans la suspension sont de l'ordre de 6% au maximum. Les suspensions sont également stables dans le temps et à la dilution. Sur les Tableau 3 et 4 sont reportées les tailles des particules de PECs en fonction du temps et de la dilution, respectivement.

Tableau 3 : Stabilité de la taille des PECs dans le temps
Système considéré : PECs PSS_{70k}/PAH_{70k}=0,12 pH10, NaCl 0,1M

t (h)	D _H (nm)
0	290
24	300
72	300

Tableau 4 : Stabilité de la taille des PECs à la dilution
 Système considéré : PECs PSS_{70k}/PAH_{70k}=0,12 pH10, NaCl 0,1M

Facteur de dilution	D _H (nm)
2	280
4	265
6	280

4.2 Résultats

Dans cette partie, les différents systèmes de PECs sont le plus souvent dénommés par le ratio C_{PSS}/C_{PAH} . Par exemple le système 0,12 correspond au ratio des concentrations massiques C_{PSS}/C_{PAH} de 0,12. Le type de PSS mis en œuvre dans la suspension (5 000 ou 70 000g/mol) est précisé pour chaque étude.

4.2.1 Étude préliminaire

Nous avons réalisé une étude préalable afin de déterminer la salinité la plus adéquate pour la formation des suspensions de PECs. Nous avons formé deux suspensions de PECs 0,12 (PSS_{5k}/PAH_{70k} et PSS_{70k}/PAH_{70k} : 0,03/0,25 %mass.) dans l'eau milliQ à pH10. Nous avons fait varier la concentration en sel (NaCl) dans ces suspensions, de 0M à 4M. Les résultats des mesures de DLS sont présentés en Figure 24.

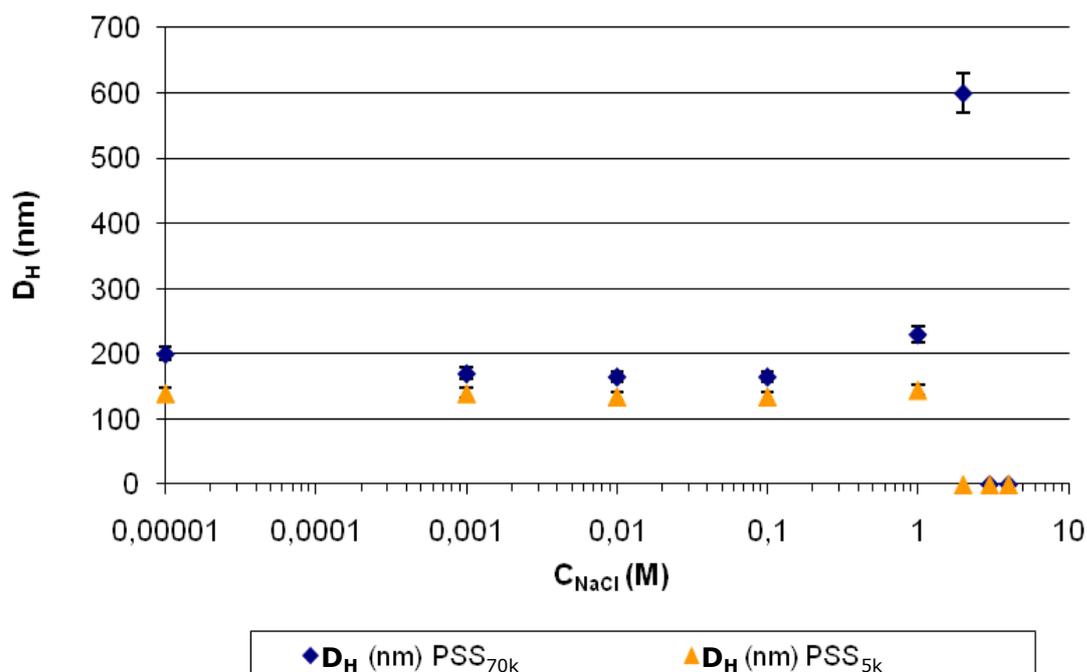


Figure 24 : Évolution de la taille d'un système de PECs 0,12 (PSS_{5k} et PSS_{70k}), formés dans l'eau milliQ à pH10, avec l'addition de NaCl

Aux concentrations en polyions mises en jeu, les PECs formés de PSS_{5k} présentent une taille légèrement plus faible que ceux à base de PSS_{70k}. Ce comportement vis-à-vis de

la différence de longueur de chaîne du polyion a également été mis en évidence par les équipes de Schatz, avec leurs systèmes chitosan/sulfate de dextran (Schatz *et al.*, 2004). Nous remarquons aussi que la taille moyenne des PECs des deux systèmes 0,12 ne varie que très peu entre 0 et 0,1M de sel : (140 ± 4) nm pour les PECs à base de PSS_{5k} et (175 ± 15) nm pour ceux à base de PSS_{70k}. Nous avons comparé le diamètre des particules dont la salinité a été augmentée à 0,1M par ajout de sel après leur formation, à celui de suspensions de PECs formées directement dans NaCl 0,1M. Par exemple, pour le système PSS_{70k}/PAH_{70k} à des concentrations plus élevées en PEI (0,122/1 %mass.) à pH10 (systèmes étudiés plus loin dans ce rapport), les diamètres des objets formés dans l'eau mQ avec ajout de NaCl à 0,1M et ceux des particules formées directement dans NaCl 0,1M sont du même ordre de grandeur : 290nm pour le premier et 280nm pour le second. D'après ces observations, nous pouvons conclure que l'ajout de sel, avant ou après formation des PECs n'a que peu d'influence sur la taille des particules. Ce résultat n'est valable que jusqu'à environ 0,1M de NaCl. Aux concentrations en sel de l'ordre de 1M, le diamètre hydrodynamique obtenu devient très faible et sa mesure est relativement irreproductible car à ce niveau de taille, la présence de poussières peut altérer considérablement la mesure. Après avoir réalisé plusieurs fois la mesure, la moyenne obtenue de 25nm est du même ordre de grandeur que le diamètre des pelotes de PAH ou de PSS, mesurés séparément. Ce résultat suggère que les microgels de PECs se dissocient à des salinités de l'ordre de 1M ou supérieures.

Dans la suite de nos essais, nous avons fait le choix de tamponner la salinité des suspensions à 0,1M de NaCl, car à cette salinité l'ordre d'incorporation du NaCl n'a pas d'importance et les microgels restent associés.

4.2.2 PSS de forte masse (système PSS_{70k}/PAH_{70k})

4.2.2.1 Influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH} – Composition des PECs

Les essais menés ici portent sur l'évolution des suspensions de PECs en fonction du ratio $C_p./C_{p+}$ en termes de taille d'objets, turbidité et viscosité des suspensions et surnageants. Afin d'évaluer l'influence des concentrations en polyions, nous avons fait varier celles-ci de deux manières : soit en augmentant les deux concentrations de polyions tout en gardant le ratio constant ; soit en augmentant le ratio, tout en gardant constante la concentration en PAH_{70k}.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} constant

Dans cette première série d'essais, le ratio est fixé à 0,12, la salinité est de 0,1M et le pH est égal à 10 Les caractéristiques des PECs sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des suspensions de PECs des systèmes 0,12 dans NaCl 0,1M à pH10

PSS _{70k} (%m)	PAH _{70k} (%m)	D _H (nm)	PdI
0,0304	0,250	145	0,11
0,122	1,000	290	0,14
0,216	1,750	420	0,2
0,312	2,500	500	0,2

Nb : Les concentrations notées sont celles des polyions dans les complexes.

Nous pouvons constater que la taille des PECs croît avec l'augmentation des concentrations en polyions. Cette tendance est illustrée sur la Figure 25 : l'évolution de la taille est quasi linéaire sur cette gamme de concentration.

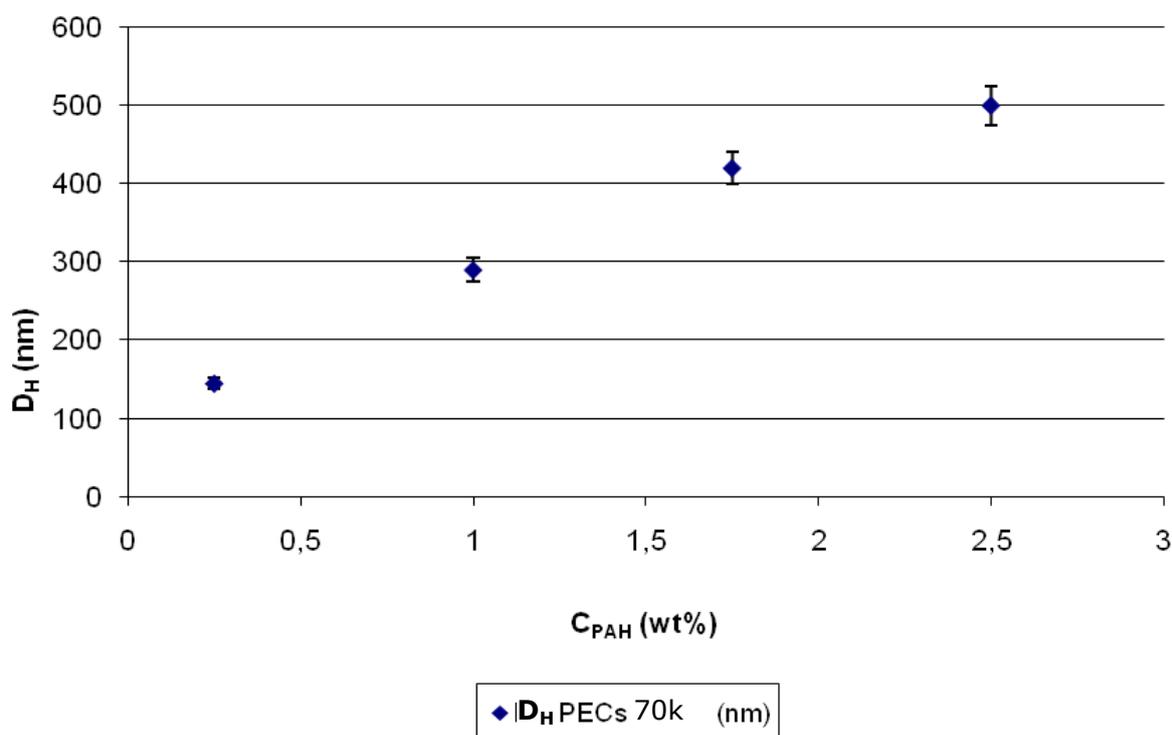


Figure 25 : Évolution de la taille des PECs dans les systèmes 0,12 formés de PSS_{70k}/PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10

En augmentant les concentrations, nous avons donc formé des suspensions contenant des objets de plus grand diamètre moyen et dont la distribution de taille est étroite (PdI < 0,2). Le potentiel zêta des suspensions est relativement constant, autour de +17mV, quelles que soient les concentrations mises en jeu. En faisant l'hypothèse que l'essentiel de la charge globale des PECs se trouve dans la partie périphérique (contribution négligeable du volume), ce résultat suggère que les pelotes de PSS sont encapsulées par le PAH. Autrement dit, la structure des PECs serait de type cœur-couronne, comme cela a été proposé par d'autres auteurs dans le cas où l'un des composants est en excès. Comme ni le pH ni la salinité du milieu n'ont varié, il est alors normal que le potentiel zêta reste constant.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} croissant

DLS et Potentiel zêta

Dans cette série d'expériences, Nous avons fait varier le ratio PSS_{70k}/PAH_{70k} , tout en gardant constante la concentration en PAH_{70k} . Les caractéristiques des suspensions obtenues sont reportées dans le Tableau 6 et dans la Figure 26.

Tableau 6 : Caractéristiques physiques des suspensions de PECs à pH10 NaCl 0,1M

Ratio C_{PSS}/C_{PAH}	rapport n^-/n^+	PSS_{70k} (%mass.)	PAH_{70k} (%mass.)	D_H (nm)	PdI
0,12	0,080	0,122	1	280	0,17
0,17	0,113	0,173	1	295	0,17
0,2	0,134	0,204	1	305	0,24
0,25	0,166	0,254	1	305	0,21
0,3	0,201	0,306	1	300	0,21

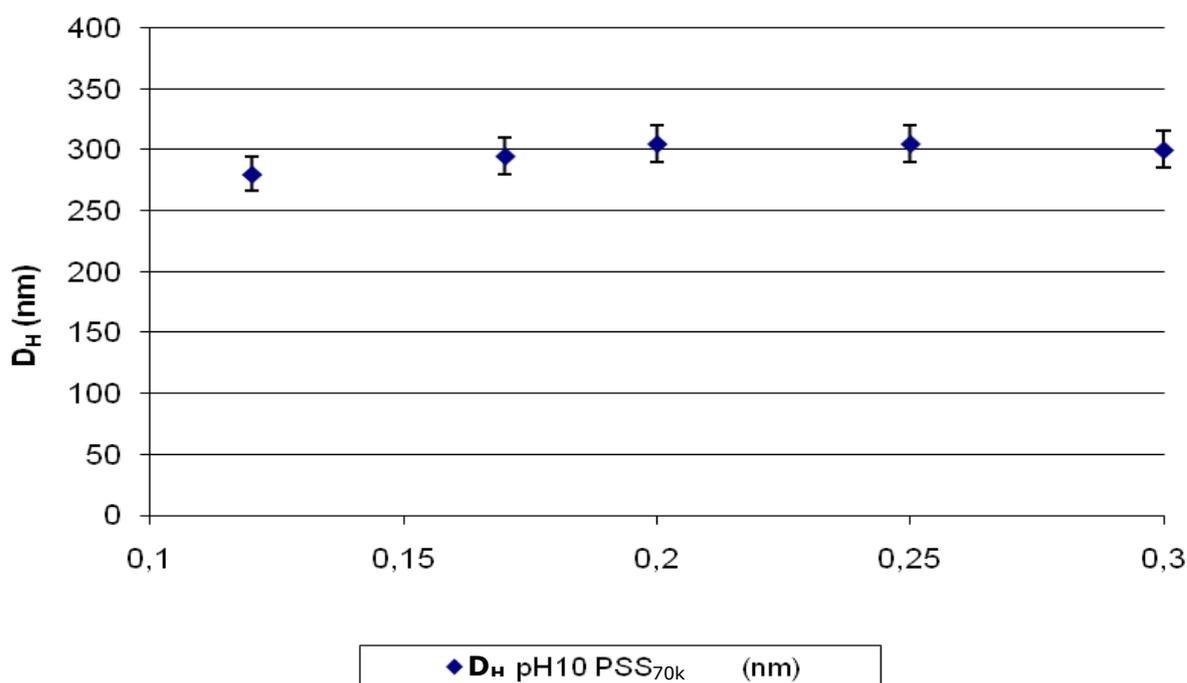


Figure 26 : Évolution de la taille des PECs dans NaCl 0,1M pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}

La taille des PECs dans ces cinq suspensions est constante en première approximation pour les ratios réalisés : la taille moyenne est (297 ± 10) nm et l'indice de polydispersité reste toujours relativement faible. Les mêmes valeurs ont été obtenues à partir de mesures de diffusion dynamique de la lumière couplées à la chromatographie d'exclusion stérique, menées au Laboratoire des Systèmes Colloïdaux de l'Université de Rouen⁴. Ce résultat indique que le nombre de particules de PECs formées croît avec

⁴ Nous remercions Farah de Filippis pour la réalisation de ces analyses.

la concentration de PSS. De plus, le potentiel zêta est constant à $(16,9 \pm 0,6)$ mV. Par ailleurs, nous observons le phénomène de précipitation macroscopique dans les suspensions dont le ratio est supérieur à 0,3. Ce même phénomène a déjà été rapporté par C. Marquez et J.-F. Argillier pour ce même couple de polyions (Marquez Beltran *et al.*, à soumettre). Pour cette raison, dans le Tableau 6 nous avons limité l'étude aux ratios inférieurs ou égaux à 0,3. Cette précipitation est très spectaculaire et se manifeste par une pâte élastique qui sédimente au fond du récipient et immobilise le barreau magnétique. Elle intervient quelques heures après la fin de l'addition du PSS dans la solution de PAH. Ces phénomènes d'agrégation ont également été observés par les équipes de Dautzenberg, pour d'autres systèmes de polyions proches du ratio 1:1 (Zintchenko *et al.*, 2002).

Les évolutions reportées sur les Figures 25 et 26 sont sensiblement différentes. Le diamètre hydrodynamique augmente dans un cas et reste constant dans l'autre. La taille caractéristique des PECs résulte d'un couplage subtil entre le cisaillement appliqué et la cinétique de complexation. Cette dernière est évidemment influencée par la concentration des polyions en solution. Or, il convient de noter que les concentrations des espèces sont en moyenne trois fois supérieures dans les expériences à ratio constant par rapport aux expériences à C_{PAH} constant (Figures 25 et 26 respectivement).

Nous avons réalisé ces mêmes essais à pH5,5 où le taux d'ionisation du PAH est maximal. La Figure 27 permet de comparer les évolutions de la taille et du potentiel zêta des particules dans les suspensions à pH5,5 et à pH10.

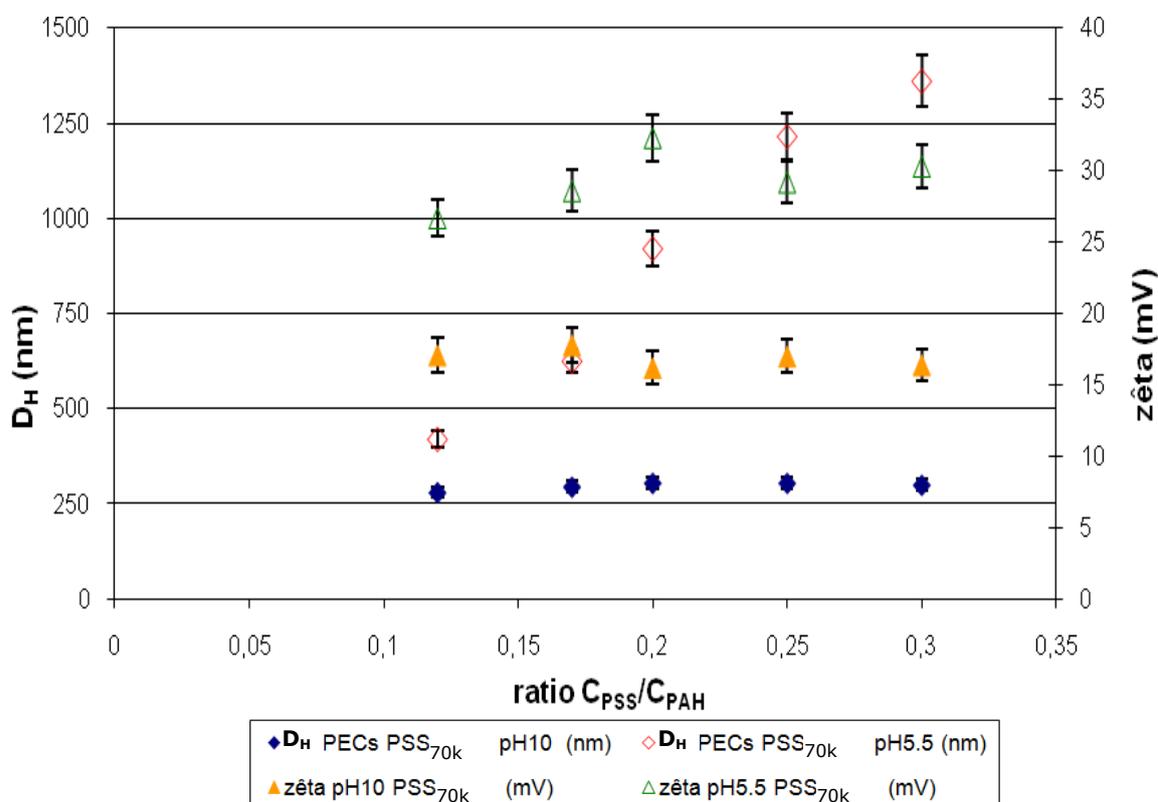


Figure 27 : Comparaison de l'évolution de la taille et du potentiel zêta des PECs dans NaCl 0,1M, à pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}

À pH5,5, dans NaCl 0,1M, le comportement est totalement différent : les objets sont de taille plus élevée quel que soit le ratio PSS/PAH et présentent une évolution

croissante. Le potentiel zêta est lui aussi plus élevé, +30mV à pH5,5 contre +17mV à pH10 (il reste stable sur toute la gamme de ratios testés). Ces différences de comportement dans la taille et le potentiel zêta sont dus à l'état de protonation, α , du PAH : $\alpha=1$ à pH5,5 et $\alpha=0,35$ à pH10. À pH5,5, la répulsion électrostatique entre les segments constitutifs du polycation sont maximales et la chaîne adopte donc une conformation plus étirée. Cette modification de structure se traduit par une augmentation de la taille des PECs, plus ou moins forte selon le ratio. Pour le ratio 0,12, les diamètres hydrodynamiques sont de 420nm à pH5,5 et 300nm à pH10, tandis qu'à 0,3 ils sont respectivement de 1400nm et 310nm.

Turbidité

Les résultats relatifs aux mesures de turbidité sont tracés dans la Figure 28. Ils ont été mesurés aux deux pH et sont exprimés en pourcentage de transmission des suspensions en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} . Quel que soit le pH, le pourcentage de transmission diminue lorsque le ratio des concentrations des polyions augmente. Cette diminution de la transmission peut être attribuée à l'augmentation de la taille des objets et/ou à l'augmentation du nombre de particules dans le milieu.

L'augmentation du ratio C_{PSS}/C_{PAH} , dans les systèmes à pH10, a donné lieu à la formation de suspensions de PECs dont les tailles de particules sont similaires (Figure 26). Comme précédemment indiqué, la concentration des particules a donc nécessairement augmenté dans les suspensions, ce qui est confirmé par les mesures de turbidité. La même phénoménologie a déjà été observée pour d'autres systèmes de polyions (Thünemann *et al*, 2004).

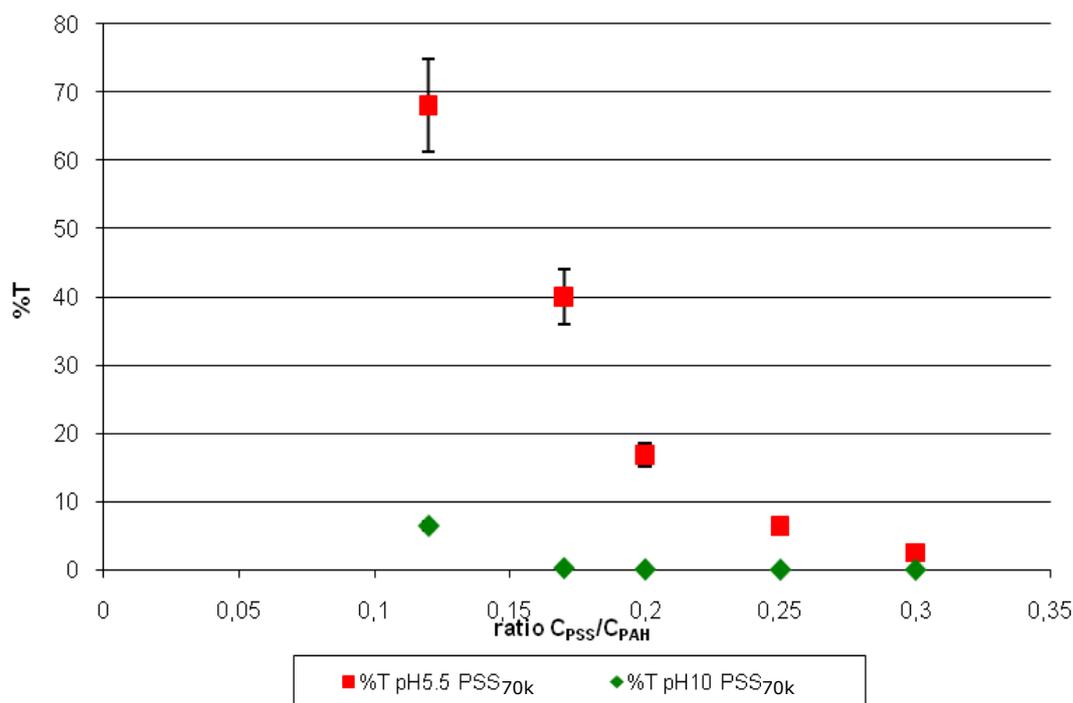


Figure 28 : Turbidité des suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}

En revanche, à pH5,5, il est impossible de tirer des conclusions quant à l'évolution des microgels puisque leur diamètre évolue de façon croissante avec le ratio C_{PSS}/C_{PAH} .

L'évolution du système à pH10, dans la gamme de concentrations en polyions explorée, est relativement simple et a été schématisée sur la Figure 29. Le choix de représenter une chaîne PSS associée à une chaîne PAH est totalement arbitraire car à ce stade nous ne connaissons pas la stœchiométrie de cette association.

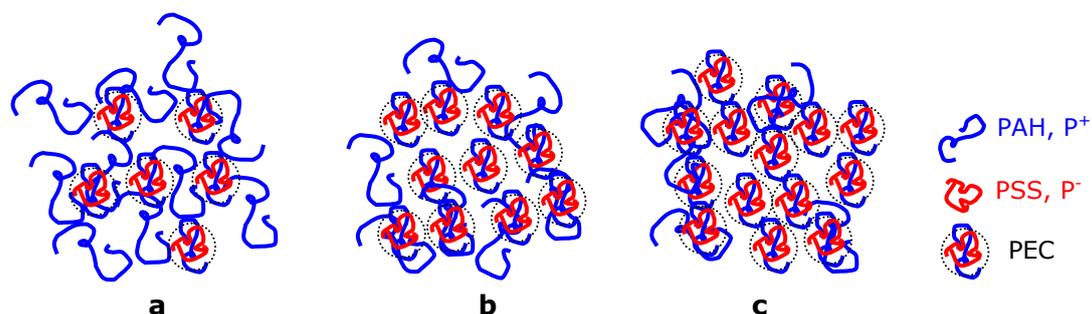


Figure 29 : Schématisation de l'état de la suspension des pelotes de PECs avec l'augmentation de la concentration en PSS (dans NaCl 0,1M pH10)
a- syst. 0.12 ; b- syst. 0.2 ; c- syst. 0.3

Le PAH libre dans la suspension 0,12 est progressivement complexé dans les particules de PECs lorsque la quantité de PSS introduit augmente. Il faut donc s'attendre ce que de la fraction de PAH libre dans la phase aqueuse diminue. Ceci pourra être mis en évidence par l'intermédiaire de l'étude de la viscosité, notamment des surnageants de ces suspensions. Nous apporterons au passage un éclairage supplémentaire sur la stœchiométrie des particules de PECs formées dans ces systèmes.

Étude de viscosité

Les essais décrits dans cette partie ont été réalisés sur les surnageants des suspensions de PECs après une centrifugation (12 000rpm-17 300g, pendant 1h à 17°C, avec une centrifugeuse thermostatée Sorvall). La méthodologie mise en œuvre ici est fondée sur l'hypothèse que seul le PAH a une influence sur la viscosité des suspensions, car il est introduit en fort excès. La viscosité du PSS_{70k} en solution n'intervient pas car ce dernier est supposé totalement consommé dans les complexes qui sédimentent. Préalablement, nous avons vérifié cette hypothèse en comparant les viscosités des solutions de PSS_{70k} et PAH_{70k} à la viscosité d'une suspension de PECs. Pour un pH donné (5,5 ou 10) les expériences sont réalisées à la même salinité et aux mêmes concentrations de polyions. Les courbes de viscosité à pH5,5 sont représentées dans la Figure 30 et les résultats pour les deux pH sont résumés dans le Tableau 7.

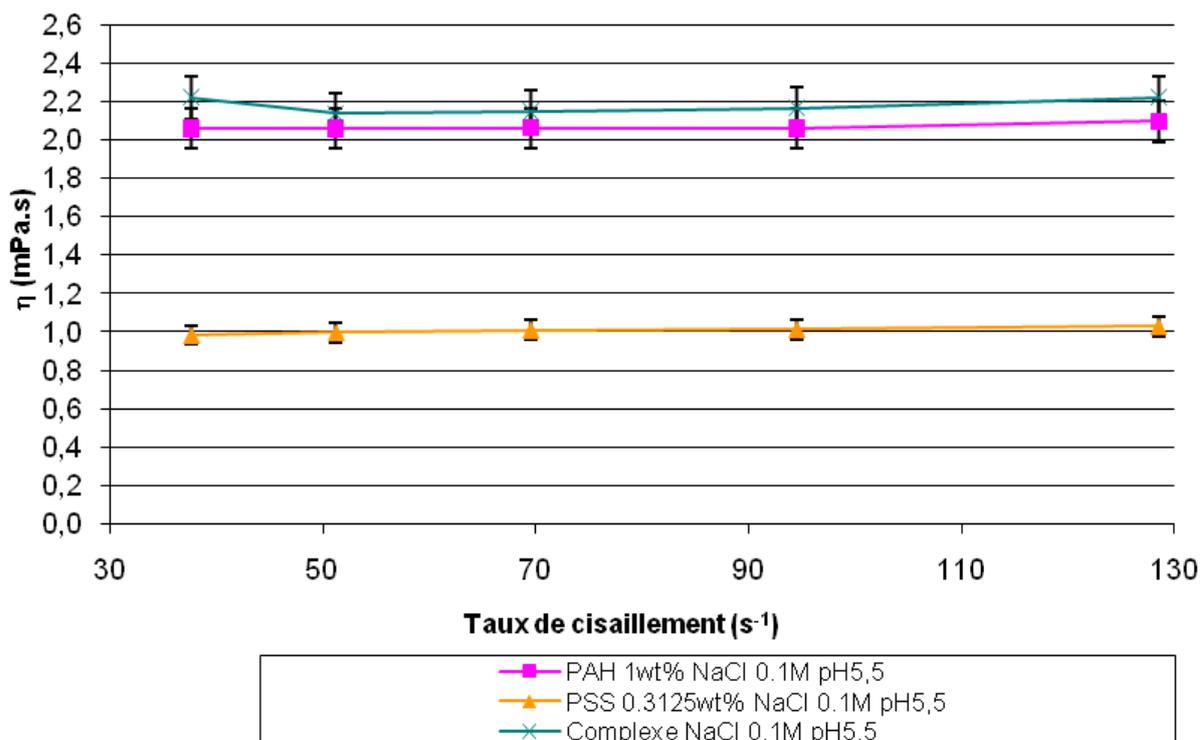


Figure 30 : Viscosité des solutions de polyions et suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5

Tableau 7 : Évolution de la viscosité des solutions de polyions et des suspensions de complexes en fonction du pH de travail (I=0,1M de NaCl)

pH de travail	Solution de PSS _{70k} 0,121%mass.	Solution de PAH _{70k} 1%mass.	suspension de PECs
pH5,5	0,99mPa.s	2,06mPa.s	2,14mPa.s
pH10	0,98mPa.s	1,57mPa.s	1,67mPa.s

D'après ces résultats, nous confirmons le comportement newtonien de nos solutions de polyélectrolytes et de la suspension de PECs (la même tendance est constatée pour le système à pH 10). De même, nous vérifions que la présence de particules influe peu sur la viscosité des suspensions qui est donc essentiellement fixée par le PAH. Nous remarquons également qu'à pH acide, la solution de PAH (à concentration en polycation et salinité identiques) présente une viscosité supérieure à celle mesurée à pH10. Ce phénomène est dû aux répulsions électrostatiques entre les chaînes de PAH du fait de son fort taux de protonation. Nous avons trouvé d'autres exemples dans la littérature décrivant ce même comportement en fonction du pH en présence d'un polyanion faible (Dobrynin *et al.*, 2005).

La méthodologie que nous allons utiliser dans cette étude de viscosité des surnageants est la suivante. À l'issue de la centrifugation, les PECs ont sédimenté. Le PAH est réparti dans les deux fractions : le culot et le surnageant. Le culot est constitué des particules de PECs (fraction de PAH complexé + totalité du PSS introduit, car celui-ci est en défaut dans nos systèmes). Le surnageant ne contient que le PAH libre non complexé. Nous nous assurons, par des mesures de diffusion de lumière (DLS et turbidité) dans le surnageant, que les complexes ont sédimenté. En mesurant la viscosité de ces surnageants, nous pouvons obtenir la concentration en PAH libre. Ceci

est rendu possible par l'utilisation d'une droite étalon reliant la concentration de PAH à sa viscosité, établie pour les conditions de travail bien définies en termes de salinité et de pH. Nous avons donc réalisé les droites étalon du PAH seul dans NaCl 0,1M à pH10 et pH5,5, présentées en Annexe 4. La quantité totale de PAH présente dans un système étant la somme du PAH libre et du PAH complexé, nous pouvons alors établir la courbe (isotherme) de complexation du PAH en fonction de la concentration en PSS.

Les cinq systèmes PSS_{70k}/PAH_{70k} 0,12 ; 0,17 ; 0,2 ; 0,25 et 0,3 à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M ont été soumis à la centrifugation. Nous avons considéré la viscosité relative, η_r , (Éq. 9), pour nous affranchir de la contribution du solvant.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \quad \text{Équation 9}$$

où η est la viscosité de la suspension et η_s la viscosité du solvant. Les pourcentages de PAH complexé en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} , dans chaque système, sont présentés sur la Figure 31.

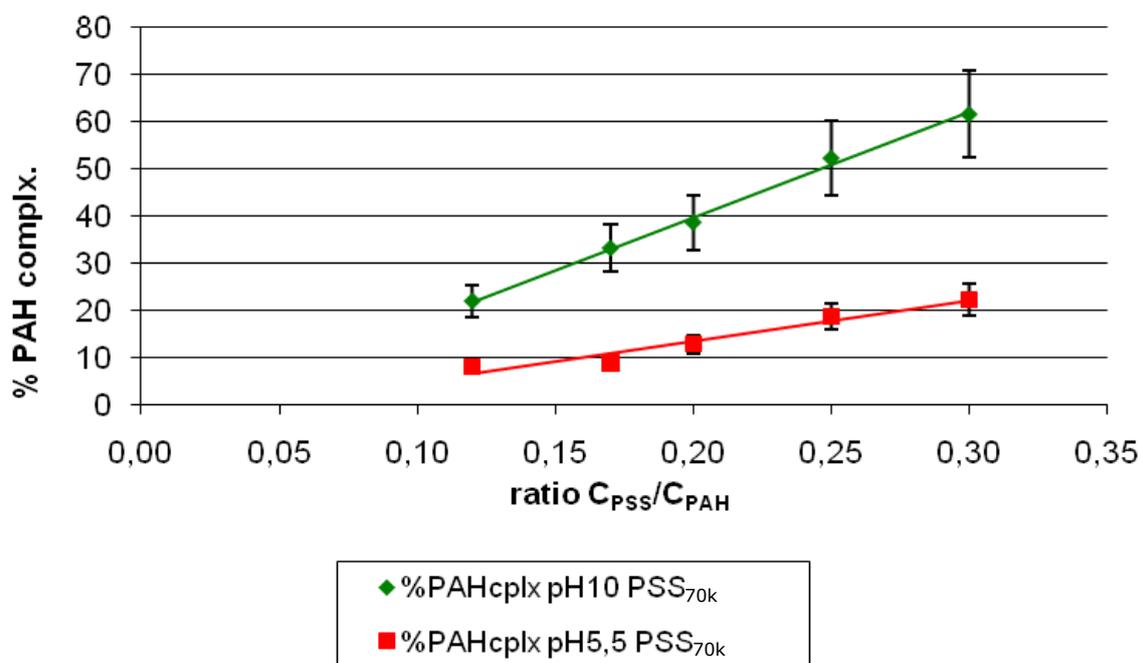


Figure 31 : Pourcentage de PAH complexé dans les particules de PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} dans les cinq systèmes à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M

Pour les deux conditions de pH testées, nous constatons que l'évolution est linéaire. En revanche, selon le pH, le pourcentage de PAH impliqué dans les PECs est bien différent : il est plus important à pH10 qu'à pH5,5. Ce résultat peut être interprété de façon qualitative en considérant la conformation des chaînes de PAH en fonction de leur taux d'ionisation. À pH10, le PAH est partiellement ionisé, la chaîne adopte la conformation de pelote statistique et les charges localisées au cœur de la pelote sont relativement peu accessibles. En, conséquence, une forte proportion de PAH est nécessaire pour neutraliser les charges accessibles du PSS. À l'inverse, à pH5,5, le taux d'ionisation est proche de 1, la chaîne de PAH est étirée et de ce fait les charges

sont relativement accessibles. Par conséquent une plus faible proportion de PAH est nécessaire pour neutraliser les charges accessibles du PSS.

Sur la Figure 32, nous proposons une représentation différente des résultats : le nombre total de charges portées par les chaînes de PAH complexé en fonction du nombre total de charges du PSS, normalisés par le volume d'échantillon. Le nombre de charges a été calculé à partir des taux d'ionisation connus des deux polyions (0,51 pour le PSS_{70k} quelque soit le pH et pour le PAH_{70k} 1 à pH5,5 et 0,35 à pH10).

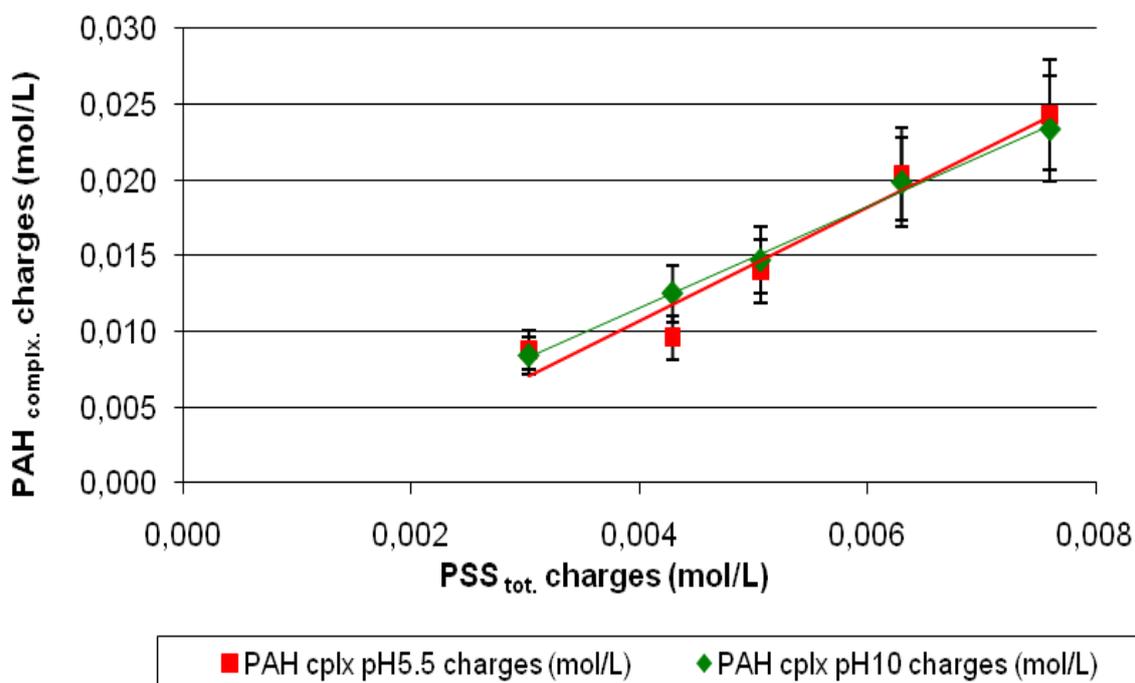


Figure 32 : Charges de PAH complexées en fonction des charges totales de PSS dans les cinq systèmes à pH5,5 et pH10 dans NaCl 0,1M

Les deux droites de la Figure 32 se superposent. Globalement, le nombre de charges des polyions mises en jeu dans le complexes sont du même ordre que la suspension soit réalisée à pH5,5 ou à pH10. Par ailleurs, l'évolution est linéaire et à partir de sa pente nous pouvons déduire que, au sein des PECs, le ratio global "charges +/charges -" est d'environ 3. Il est important de souligner que cette relation est purement macroscopique car nous avons considéré la charge globale des polyions qui est supérieure à la charge engagée pour former des liaisons. Ainsi, malgré les différences de conformation des chaînes de PAH en fonction du pH, la stœchiométrie globale des charges dans les PECs reste inchangée.

Étude de la stœchiométrie des complexes

Nous avons cherché à évaluer aussi la stœchiométrie molaire globale de l'association en représentant l'évolution du nombre de moles de chaînes de PAH complexé en fonction du nombre total de chaînes de PSS introduites dans le mélange. D'après la Figure 31, nous pouvons d'ores et déjà anticiper que cette relation sera linéaire car les valeurs des abscisses et ordonnées sont proportionnelles dans ces deux types de représentations (la concentration totale de PAH est fixe). Moyennant l'hypothèse "raisonnable" que la totalité du PSS est consommé dans les complexes, la pente de la

courbe donne directement la stœchiométrie α de la suspension. Ce paramètre α représente le ratio "nombre de chaînes de PAH/nombre de chaînes de PSS" dans les complexes. Les données sont représentées sur la Figure 33, et les pentes correspondantes sont reportées sur le Tableau 8.

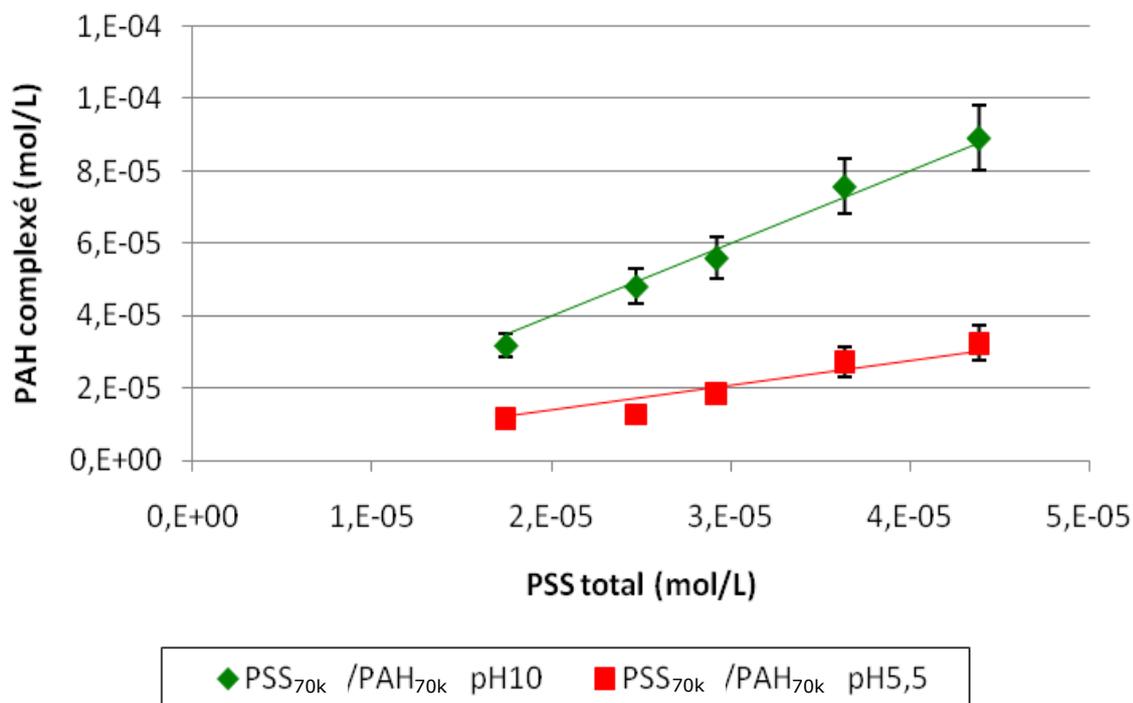


Figure 33 : Évolution de la concentration molaire en chaînes de PAH_{70k} complexé en fonction de la concentration molaire en PSS_{70k} introduit dans la suspension

Tableau 8 : Valeurs des coefficients directeurs en fonction du pH des suspensions

	pH5,5	pH10
Pente des droites	0,69	2

Ainsi, contrairement à la stœchiométrie des charges, la stœchiométrie molaire varie en fonction du pH : 2 chaînes de PAH pour 1 de PSS à pH10 et 0,69 chaîne de PAH pour 1 chaîne de PSS à pH5,5. Ce résultat a été interprété précédemment en considérant les modifications dans la déformabilité des chaînes de PAH induites par les variations de pH. En revanche, l'existence d'une stœchiométrie unique des charges en fonction du pH reste à ce stade incomprise.

Pour la suspension de PECs 0,3 à pH10, nous avons mesuré une masse molaire moyenne M_n de $6 \cdot 10^6$ g/mol (par SEC/MALLS). Nous en déduisons que les particules sont constituées d'une association de 64 chaînes de PAH et 32 chaînes de PSS.

Après avoir étudié les suspensions à des concentrations variées en PSS et PAH nous abordons dans le paragraphe suivant : l'influence de la salinité.

4.2.2.2 Influence de la salinité – Libération de l'actif

Nous avons sélectionné trois systèmes de PECs pour cette étude : les ratios C_{PSS}/C_{PAH} 0,12 ; 0,2 et 0,3, formés dans NaCl 0,1M à pH10, la concentration en PAH étant maintenue constante à 1%mass. La salinité finale est fixée par ajout de NaCl dans la suspension initiale à 0,1M. Les salinités finales sont les suivantes : 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3M. La concentration en sel la plus élevée représente un cas extrême des conditions de réservoir.

DLS et turbidité

Les mesures de taille et de turbidité des suspensions de PECs, consécutives à l'addition de NaCl, sont réalisées après dissolution complète du sel (de l'ordre de 10 min à 30 min pour la plus faible et la plus forte salinité, respectivement).

pH10

Les valeurs des diamètres hydrodynamiques de chaque système en fonction de la concentration en NaCl sont représentées dans la Figure 34.

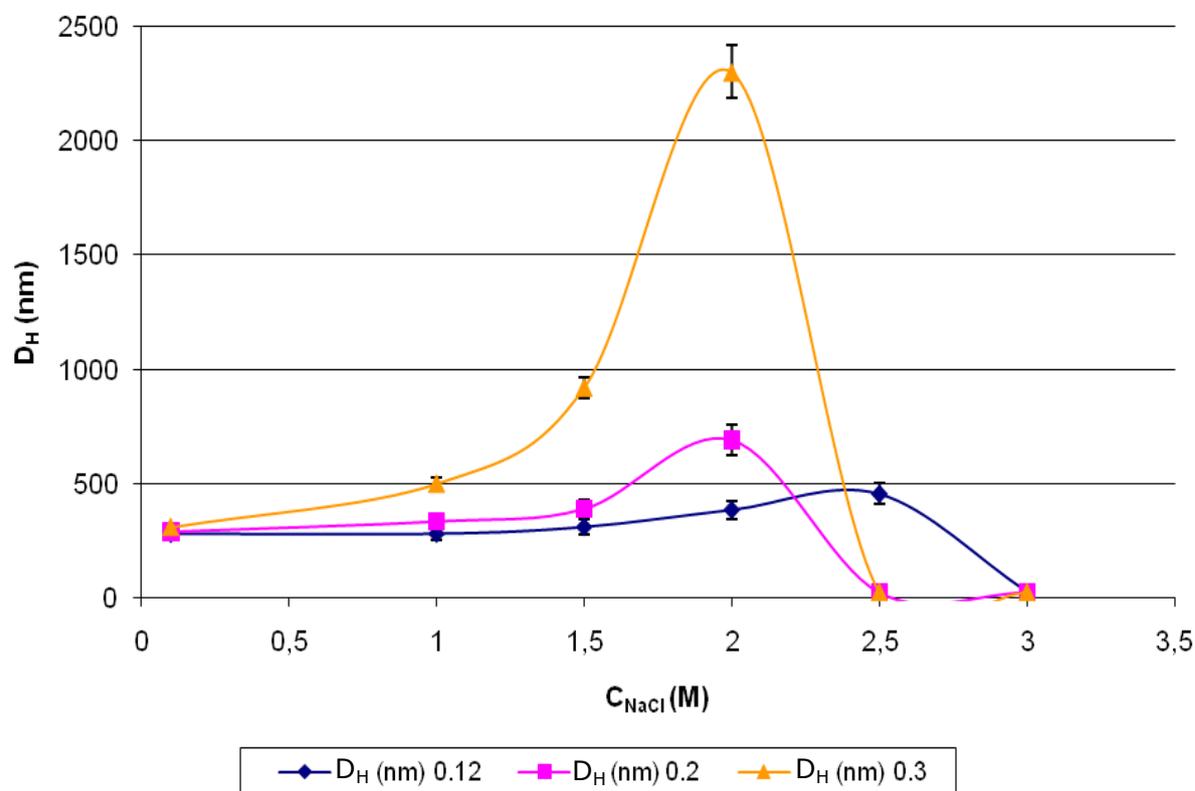


Figure 34 : Évolution du diamètre hydrodynamique pour trois systèmes de PECs (0,12 ; 0,2 et 0,3) formés dans NaCl 0,1M à pH10, en fonction de la salinité du milieu aqueux

Les trois systèmes présentent la même taille de particules à l'état initial. Au ratio C_{PSS}/C_{PAH} le plus faible (0,12), le diamètre hydrodynamique des objets reste stable jusqu'à 1,5M de NaCl, augmente légèrement entre 1,5 et 2,5M puis diminue jusqu'à devenir non mesurable au-delà de 3M. Au ratio 0,2, l'évolution est qualitativement similaire mais l'augmentation du diamètre est plus prononcée, et s'amorce à une

salinité plus faible. Enfin, au ratio 0,3, l'augmentation est encore plus prononcée et débute à une salinité encore plus faible. Parallèlement à ces mesures de taille, nous avons observé l'évolution macroscopique (clichés Figure 35) et microscopique des échantillons (clichés Figure 36) et réalisé des mesures de turbidité (Figure 37).

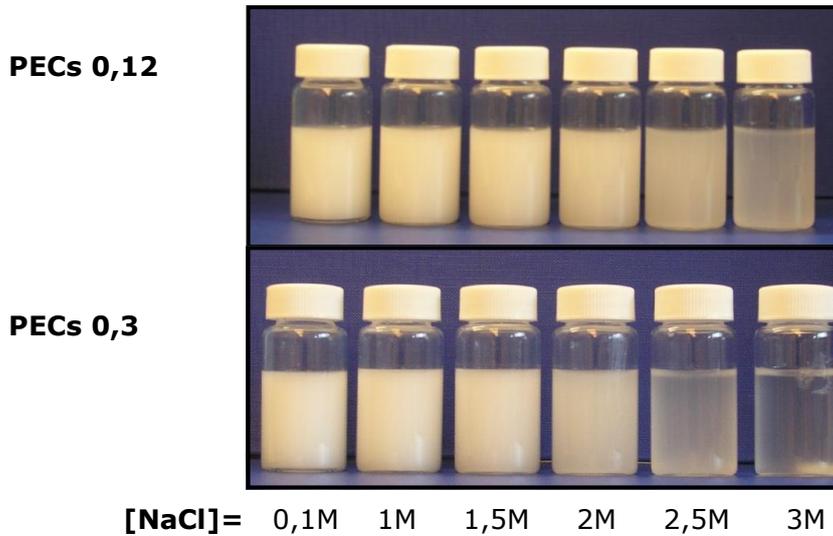


Figure 35 : Exemple d'évolution des suspensions 0,12 et 0,3 pH10 avec l'addition de NaCl (à t_{1h})

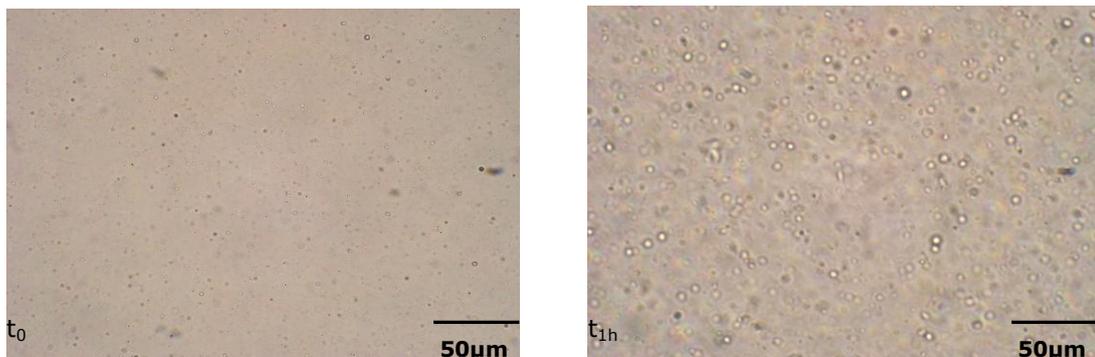


Figure 36 : Observation de la suspension de PECs, système 0,3, pH10 à 2M en NaCl à t_0 (gauche) et t_{1h} (droite)

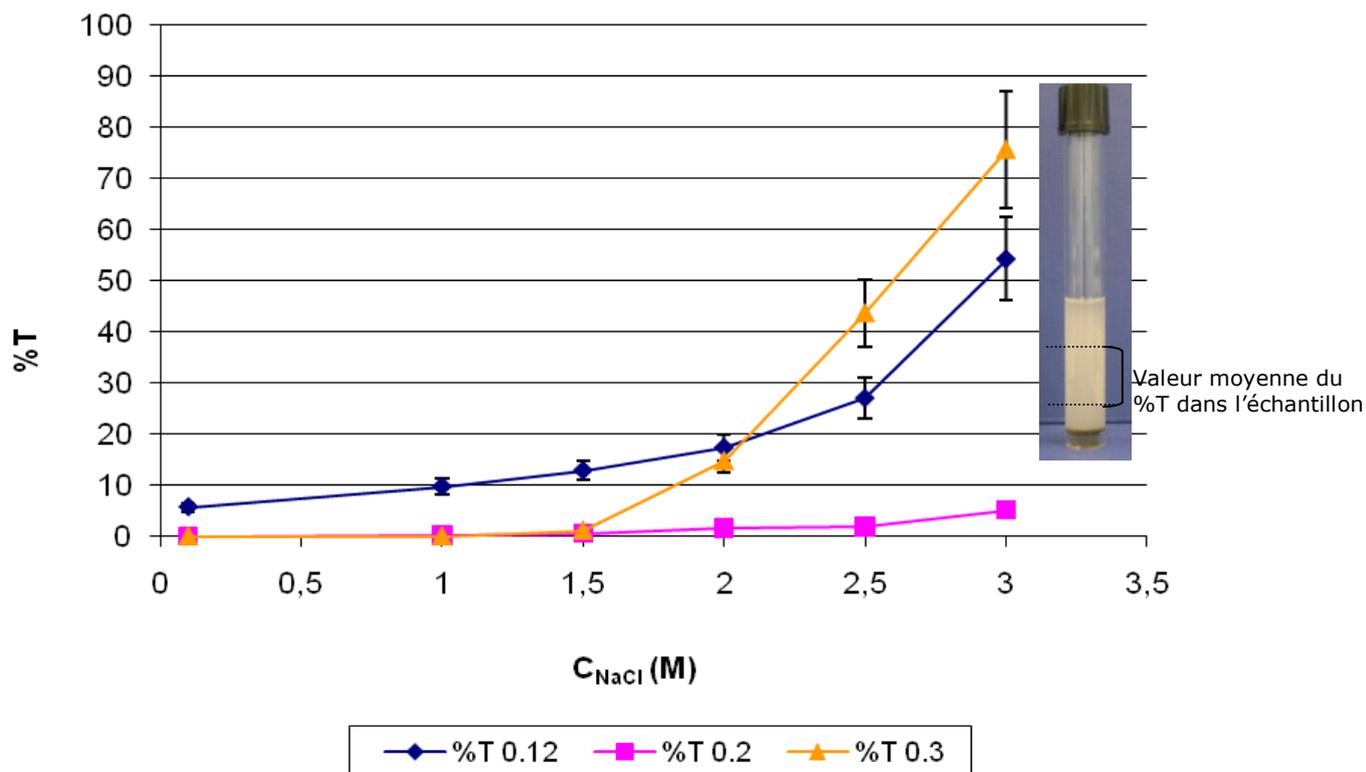


Figure 37 : Pourcentage de transmission dans les suspensions des trois systèmes de PECs (0,12 ; 0,2 et 0,3) formés dans NaCl 0,1M à pH10, en fonction de la salinité appliquée au milieu aqueux (la mesure a été effectuée 30 min après la préparation)

NB : Les valeurs de %T sont la moyenne de la transmission d'une portion centrale du tube de deux mesures réalisées à 30 secondes d'intervalles.

Toutes ces données expérimentales sont concordantes quant à l'évolution en deux étapes des suspensions avec la salinité. La présence d'un extremum dans l'évolution du diamètre hydrodynamique en fonction de la salinité (Figure 34) pourrait s'expliquer soit par un gonflement des PECs par la phase aqueuse menant à la dissociation complète, soit par un phénomène d'agrégation. Dans ce dernier cas, il faudrait s'attendre à une augmentation de la turbidité des échantillons. Or, sur la Figure 37, nous remarquons que le pourcentage de lumière transmise par les échantillons augmente de façon monotone avec la salinité. Cette observation est confirmée par les clichés macroscopiques de la Figure 35 où l'on constate la diminution continue de la turbidité. La seule explication possible est donc que les chaînes constituant la particule de PECs s'écartent rendant le réseau lâche et permettant à la phase continue de pénétrer. Cette expansion du réseau aboutit à la dissociation des complexes dans le cas d'une très grande salinité. L'augmentation du diamètre des objets avant leur dissociation complète a pu être mise en évidence par microscopie optique (Figure 36). Ces constatations sont similaires à celle citées dans la revue bibliographique dédiée du chapitre précédent (Thünemann *et al.*, 2004 ; Schatz *et al.*, 2004).

pH5,5

À pH acide, pH5,5, le PAH se comporte comme un polycation fort car ses fonctions amine sont totalement protonées. Nous avons ajouté du NaCl dans une suspension de PECs au ratio 0,3 et observé l'évolution de son aspect. Le Tableau 9 et la Figure 38

montrent respectivement l'évolution de la taille des objets et de l'aspect de la suspension.

Tableau 9 : Tailles et indices de polydispersité de la suspension de PECs 0,3 pH5,5 à deux salinités

C_{NaCl} (M)	D_H (nm) Syst. 0.3	PdI
0,1	1050	0,85
2	$1,9 \cdot 10^4$	1

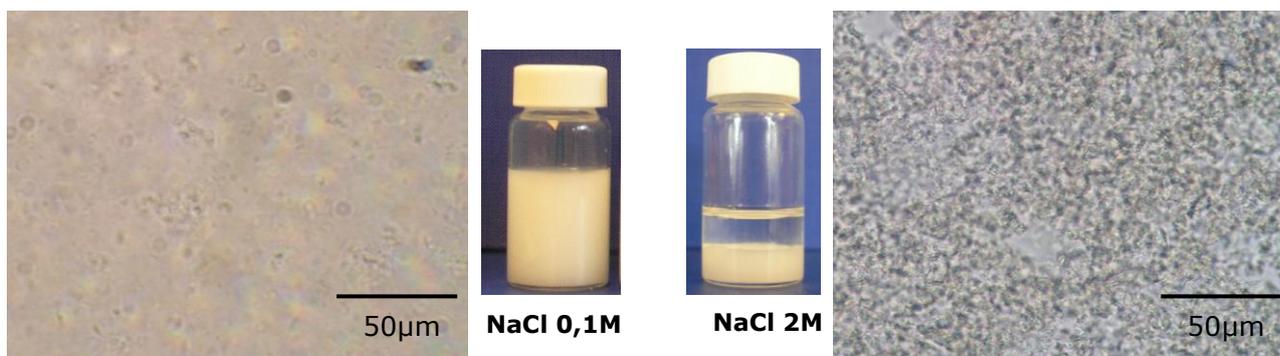


Figure 38: Aspects visuels, macro et microscopiques, des suspensions de PECs 0,3 à pH5,5 à 0,1M (gauche) et 2M en NaCl (droite)

Nous constatons que l'augmentation de la salinité induit l'agrégation puis la sédimentation des particules de PECs. L'évolution du pourcentage de lumière transmise en fonction de la salinité d'une suspension de PECs de ratio 0,12 a été mesurée et les données à t_0 (après homogénéisation de l'échantillon), sont reportées sur le graphe de la Figure 39.

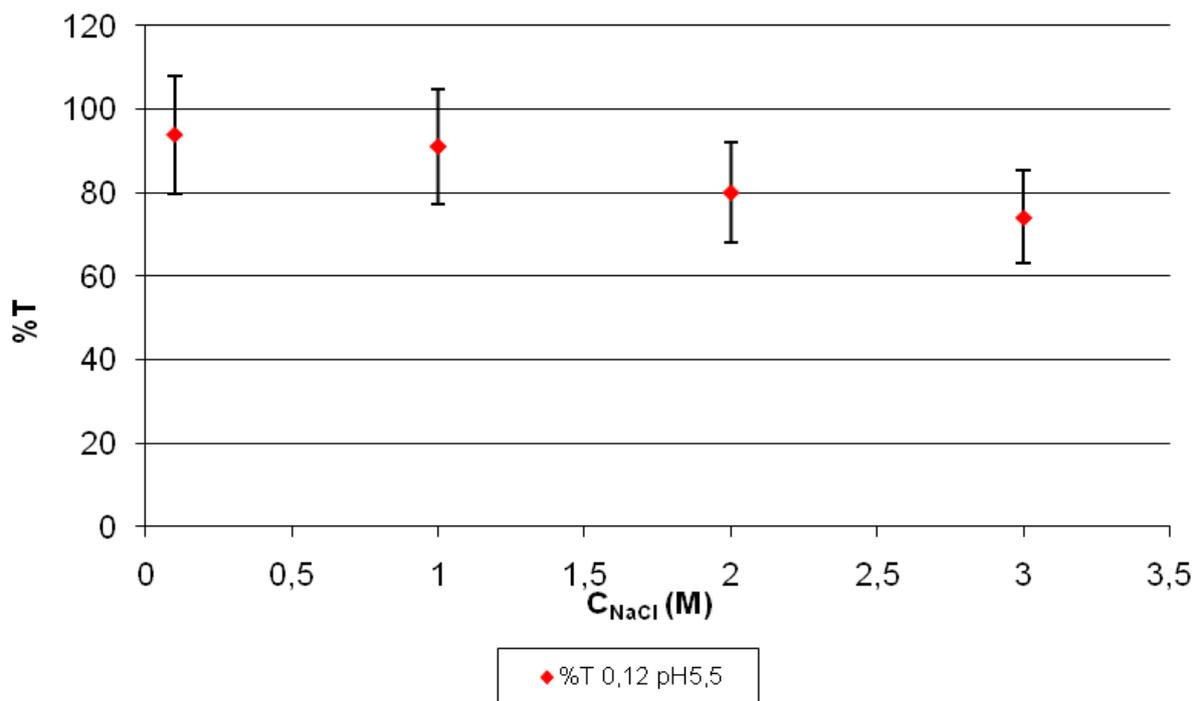


Figure 39 : Évolution du pourcentage de transmission d'une suspension de PECs 0,12 à pH5,5 avec l'addition de NaCl

NB : Les valeurs de %T sont la moyenne de la transmission d'une portion centrale du tube de deux mesures réalisées à 30s d'intervalle.

Ainsi, lorsque la salinité croît le pourcentage de lumière transmise diminue et le diamètre hydrodynamique moyen mesuré par en DLS augmente (Tableau 9). Cette évolution s'explique par une agrégation de plus en plus prononcée des particules. Au-delà d'une taille critique (de l'ordre de quelques micromètres) les floccs sédimentent très rapidement, comme le montrent les différents clichés de la Figure 38. L'évolution du pourcentage de lumière transmise par la suspension à 3M de NaCl a été suivie pendant plus de 6h sur toute la hauteur du tube (Figure 40). Les évolutions sont beaucoup plus marquées au niveau du culot et du haut du tube et sont représentées sur la Figure 41.

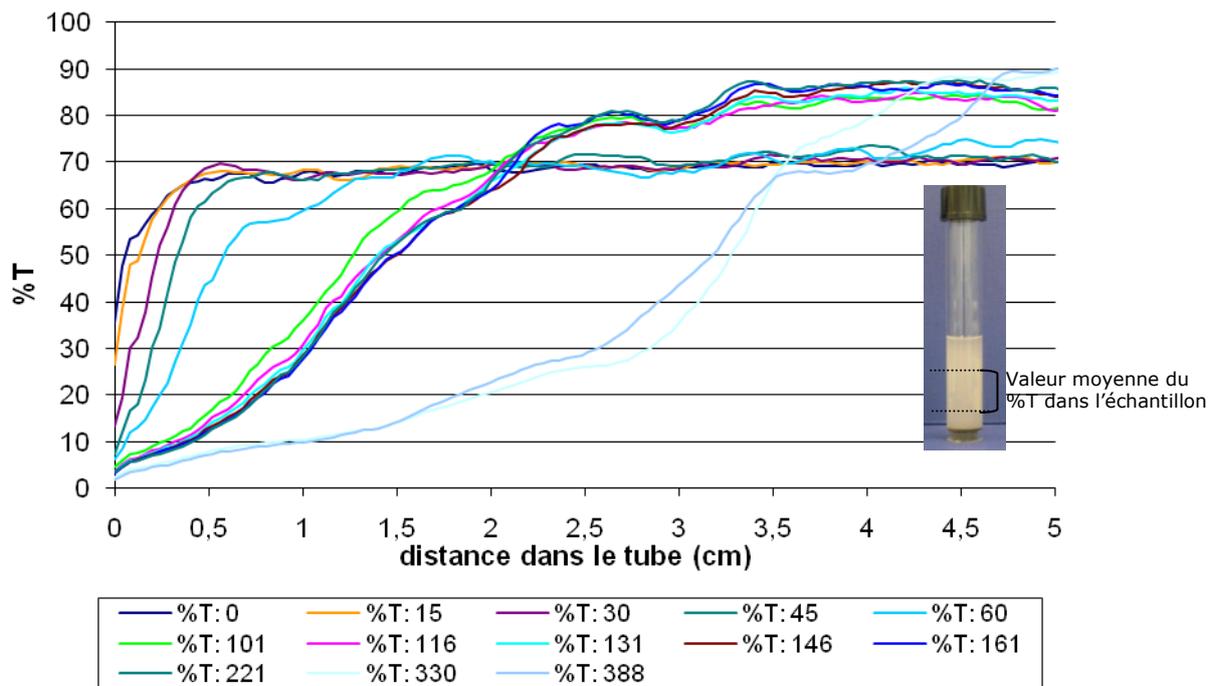


Figure 40 : Cinétique de sédimentation de la suspension de PECs 0,12 pH5,5 à $C_{NaCl}=3M$

NB : Les chiffres de la légende indiquent le temps en minutes

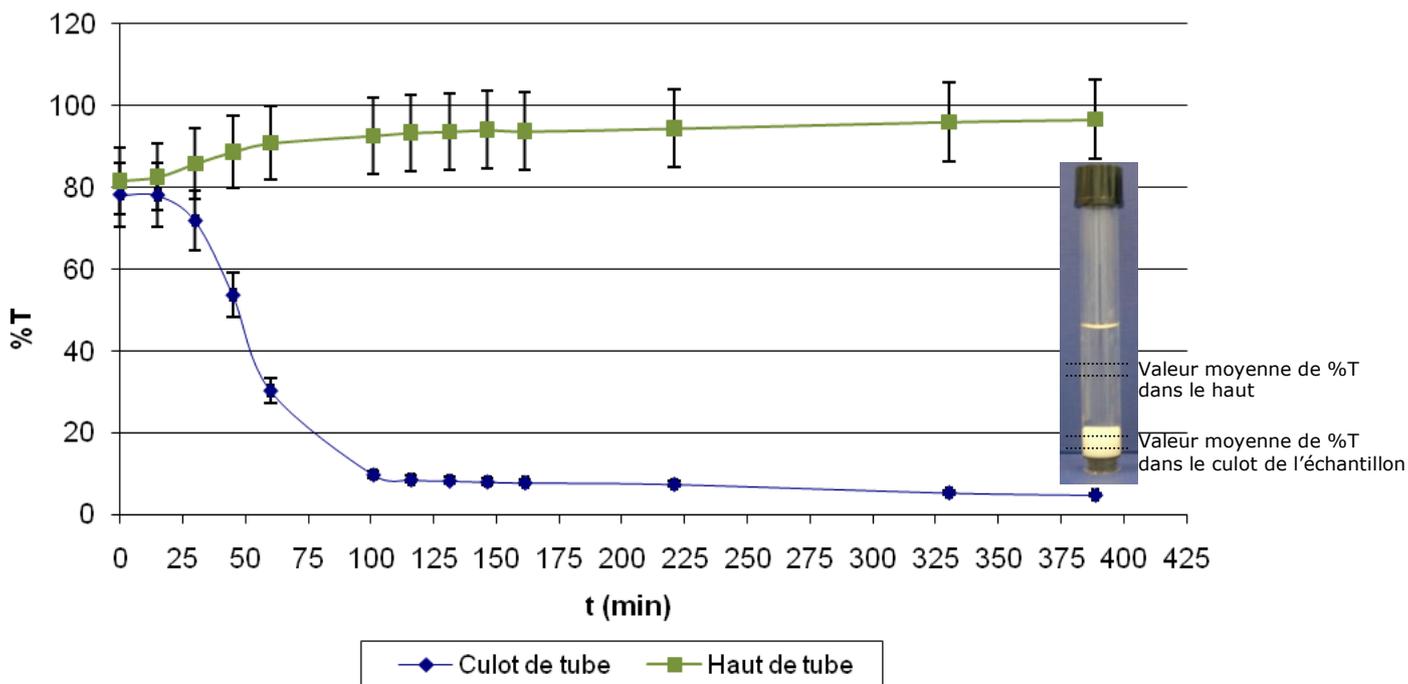


Figure 41 : Évolution temporelle du pourcentage de transmission de la suspension de PECs 0,12 pH5,5 à $C_{NaCl}=3M$ de NaCl

Les agrégats de PECs à pH5,5, exposés à une salinité élevée (ici 3M), atteignent des tailles micrométriques et le processus de sédimentation s’opère à l’échelle d’une centaine de minutes. D’après les données de la littérature, nous savons que l’augmentation de la salinité dans les suspensions de PECs formés de polyions forts ne favorise pas le mécanisme gonflement/dissociation, mais provoque l’agrégation des complexes (Thünemann *et al.*, 2004). À pH5,5, il n’est donc pas surprenant d’observer l’agrégation des PECs puisque le PAH est en configuration "polycation fort" (Petrov *et al.*, 2003) et que les charges anioniques du PSS sont totalement dissociées à ce même pH. Dans cette limite, les interactions coulombiennes entre polyions de charges opposées sont très fortes, ce qui rend la complexation très coopérative. Les ions du NaCl, introduits en très large excès, peuvent difficilement se substituer aux liaisons déjà formées et dissocier les chaînes. La répulsion électrostatique des surfaces qui assure la stabilité est très écrantée à forte salinité et l’agrégation pourrait s’expliquer par l’attraction de Van der Waals entre les pelotes de PECs.

Cette floculation est irréversible, car après ré-agitation le système reste agrégé. Un tel comportement est indésirable vis-à-vis de l’application visée. En effet, si une telle suspension est introduite dans le réservoir, la floculation provoquera le colmatage des pores voire l’endommagement de la formation avec la pression d’injection. Nous n’avons donc pas poursuivi l’étude de ce système à pH5,5.

Viscosité

Pour cette étude de viscosité en fonction de la salinité, nous avons utilisé un outil microfluidique, la puce Rheosense "C". Les droites étalon du PAH sont établies à pH10 et à différentes salinités. Elles sont reportées dans l'Annexe 4. Les gammes étalon pour I=0,1M et 1M de NaCl sont réalisées à partir des solutions mères de PAH ne subissant aucun traitement. En revanche pour les gammes étalon établies à I≥2M, les solutions mères de PAH sont centrifugées et le surnageant est utilisé comme solution mère. En effet, à ces concentrations en sel, le PAH commence à se trouver proche des conditions de mauvais solvant. Nous avons cependant vérifié que la fraction sédimentée est négligeable par rapport à la quantité de PAH initialement introduite. Après centrifugation, les solutions de PAH réalisées à I≥2M sont incolores et transparentes. Dans les suspensions de PECs centrifugées, pour I≥2M de NaCl, le surnageant ne contient que la fraction de PAH libre en solution, le culot étant formé des chaînes de polycation associées au polyanion dans les complexes.

Nous avons d’abord étudié l’influence de la salinité sur la viscosité des suspensions de PECs. Les valeurs de viscosité relative des trois systèmes, pour une salinité (2,5M de NaCl), sont rassemblées dans le Tableau 10. Nous avons travaillé en viscosité relative, pour nous affranchir de la contribution du solvant.

Tableau 10 : Viscosité relative des suspensions de PECs à I=2,5M
(Systèmes 0,12-0,2-0,3 formés à pH10)

Système de PECs	η_r des suspensions à $C_{NaCl}=2,5M$
0,12	1,35
0,2	1,35
0,3	1,37

Le sel n’a pas d’influence significative sur la viscosité globale des suspensions de PECs. Les analyses préalables ont montré que le phénomène de gonflement/dissociation a

lieu. Ceci nous amène à émettre l'hypothèse selon laquelle le PAH se dissocie progressivement des PECs, et donc la quantité de PAH libre croît avec la salinité appliquée à la suspension. Pour évaluer la fraction libre de PAH, nous avons centrifugé les échantillons (1h - 12 000rpm-17 300g) et vérifié que les particules ont bien sédimenté par la mesure en DLS du surnageant. Chaque surnageant a été récupéré pour en mesurer la viscosité. Pour chacun des systèmes (0,1-0,2-0,3), formés à pH10, nous observons une hausse de la viscosité des surnageants avec l'augmentation de la salinité. Ceci signifie que la teneur en PAH libre croît, puisque nous nous sommes affranchis de la contribution du solvant en considérant les viscosités relatives. Nous avons reporté le pourcentage de PAH libre en fonction de la salinité appliquée sur la Figure 42.

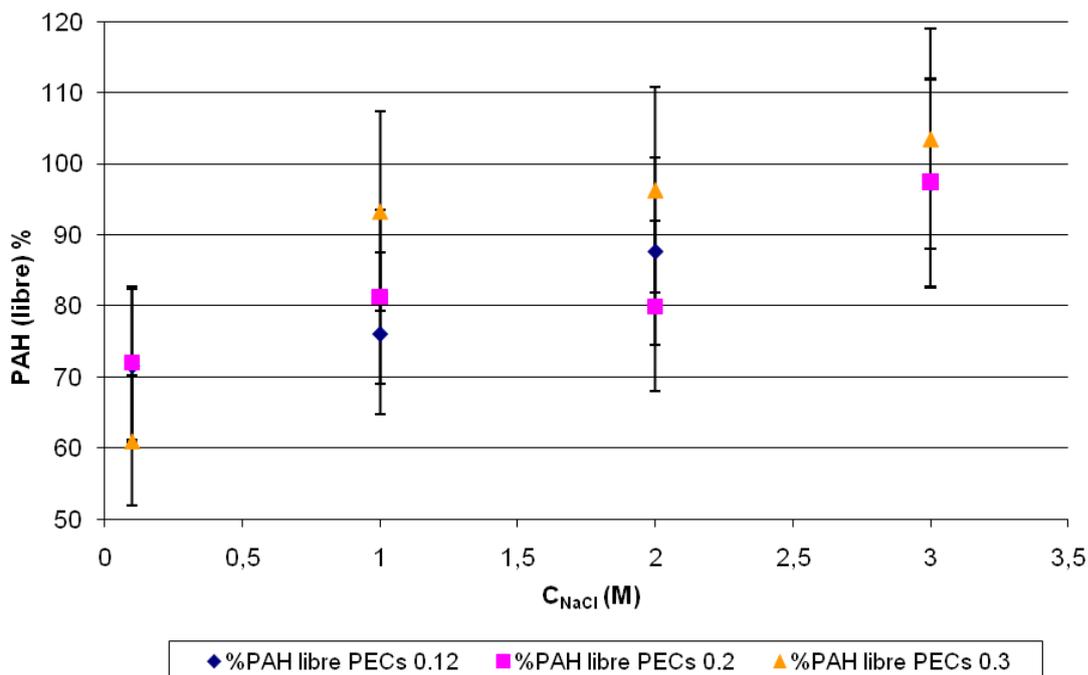


Figure 42 : Taux de PAH libre dans les systèmes de PECs (0,12-0,2-0,3) en fonction de la concentration en NaCl

Aux erreurs de mesure près, le pourcentage de PAH libre croît avec la concentration en sel, quel que soit le ratio PSS/PAH. Ces résultats constituent un argument supplémentaire en faveur de notre hypothèse de dissociation des particules avec l'ajout de NaCl. De ces résultats, il ressort qu'environ 25% du PAH mis en œuvre dans les suspensions des systèmes 0,12 et 0,2 est complexé avec le PSS_{70k}, avant ajout de NaCl, et 40% dans le système 0,3. Comme nous l'avons mis en évidence en DLS et turbidité, la libération de PAH avec l'augmentation de la salinité est accentuée pour les complexes de polyélectrolytes les plus concentrés en PSS (syst. 0,3) : à 1M, 76 %, 85% et 93% du PAH est dans le surnageant pour les systèmes 0,12, 0,2 et 0,3 respectivement. À 3M, la libération est proche des 100% pour les trois systèmes.

Dosage du PSS

La molécule de PSS possède un cycle aromatique, ce qui en fait un excellent traceur UV/Visible. Sa longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 256nm (Lao *et al.*, 2007). Parallèlement aux mesures de viscosité, nous avons entrepris de quantifier la

présence de PSS dans le surnageant par spectrophotométrie UV. Ces mesures constituent un autre moyen de mettre en évidence la dissociation des particules de PECs, et de suivre directement la libération de l'actif anti-dépôt (PSS_{70k}). Nous avons ainsi établi une droite étalon de l'absorbance du PSS en fonction de la concentration en polyanion à une seule salinité (nous n'avons pas constaté d'influence de celle-ci sur l'absorbance des solutions de PSS). Cette droite étalon, présentée en Annexe 4, permet de remonter à un pourcentage de PSS libéré. La libération du polyanion en fonction de la concentration en sel pour le système et 0,3 est présentée en Figure 43.

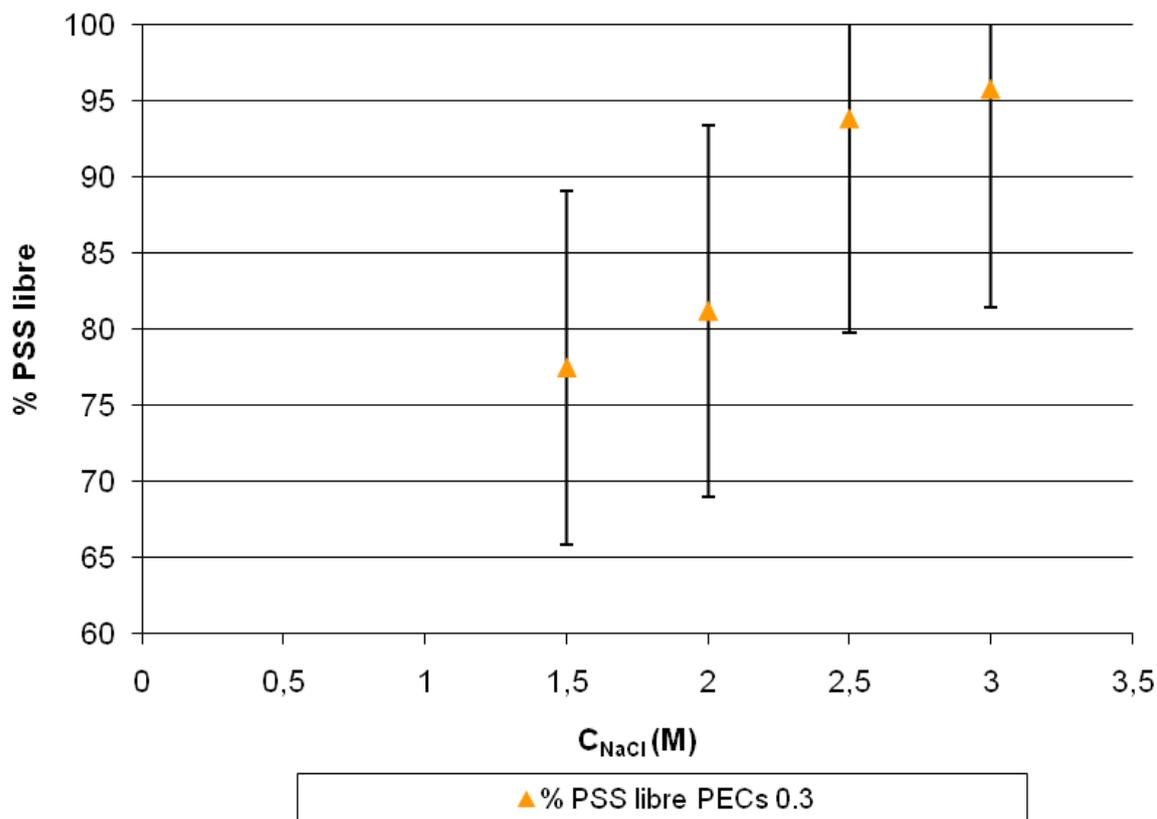


Figure 43 : Évolution du pourcentage de PSS libéré en fonction de l'application d'une salinité pour le système de PECs (0,3)

Pour les deux systèmes étudiés, nous observons que la concentration de polyanion augmente progressivement dans le surnageant. L'erreur de mesure est élevée (20%) et elle est principalement due à la présence du PAH. En effet, en faible concentration (<0,5%mass.), le PAH n'absorbe pas à la même longueur d'onde que le PSS (Annexe 5). En revanche, aux concentrations en PAH mises en œuvre dans ces complexes, (1%mass.), l'absorbance du polycation interfère avec celle du PSS ce qui donne lieu à une surestimation de la fraction en PSS libre. Nous ne pouvons donc pas utiliser les UV comme seule technique de caractérisation de libération de PSS. Malgré ces fortes incertitudes de mesure (20%) ces observations sont en accord qualitatif avec l'étude précédente.

4.2.2.3 Influence du pH

Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographie, il est également possible de dissocier les PECs en faisant varier le pH.

DLS et turbidité

Nous avons réalisé les essais suivants avec la suspension de PECs la plus concentrée en PSS_{70k} : ratio $C_{PSS}/C_{PAH}=0,3$ dans NaCl 0,1M, à pH10. L'augmentation de pH, de 10 à 11,5, est effectuée par l'addition progressive de solution de NaOH dilué (3%mass.). La taille et le potentiel zêta des suspensions sont mesurés après homogénéisation (20min). Les résultats sont représentés sur la Figure 44.

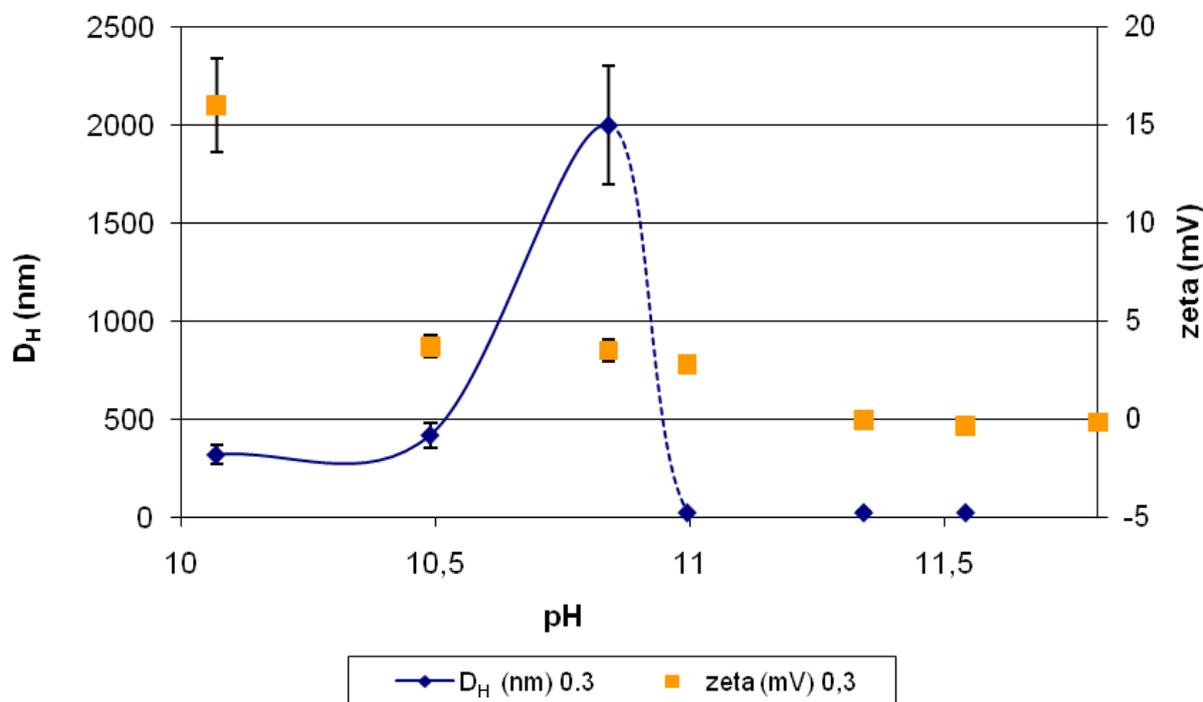


Figure 44 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des particules de PECs 0,3 en fonction du pH de la suspension, NaCl 0,1M

L'évolution de la taille des PECs en fonction du pH présente une allure similaire à celle en fonction de la salinité. Nous observons une forte augmentation de la taille jusqu'à pH10,8, suivie d'une forte chute. Les diamètres mesurés au delà de pH 11 sont représentatifs des chaînes de polyions seules. Parallèlement, le potentiel zêta de la suspension décroît jusqu'à une valeur proche de 0. Cette observation est en accord avec la littérature : le PAH est neutre dans un environnement basique ($pH \geq 11$). Les clichés macroscopiques de la Figure 45, montrent l'évolution physique des suspensions de particules.

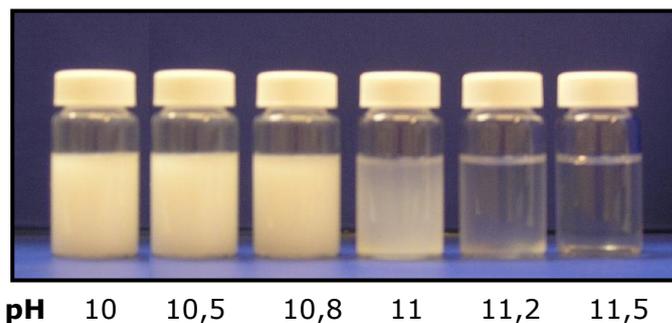


Figure 45 : Évolution de l'aspect des suspensions de PECs 0,3 NaCl 0,1M en fonction de l'augmentation du pH

Nous ne constatons pas de sédimentation dans l'échantillon dont le pH est à 10,8, signe que l'augmentation de la taille des PECs est due à leur gonflement. La clarification des suspensions à partir de pH11 est due à la dissociation des particules, comme nous l'avons observé avec l'augmentation de la salinité. L'évolution de la turbidité des suspensions a été mesurée. L'évolution du pourcentage de transmission en fonction du pH est reportée sur la Figure 46.

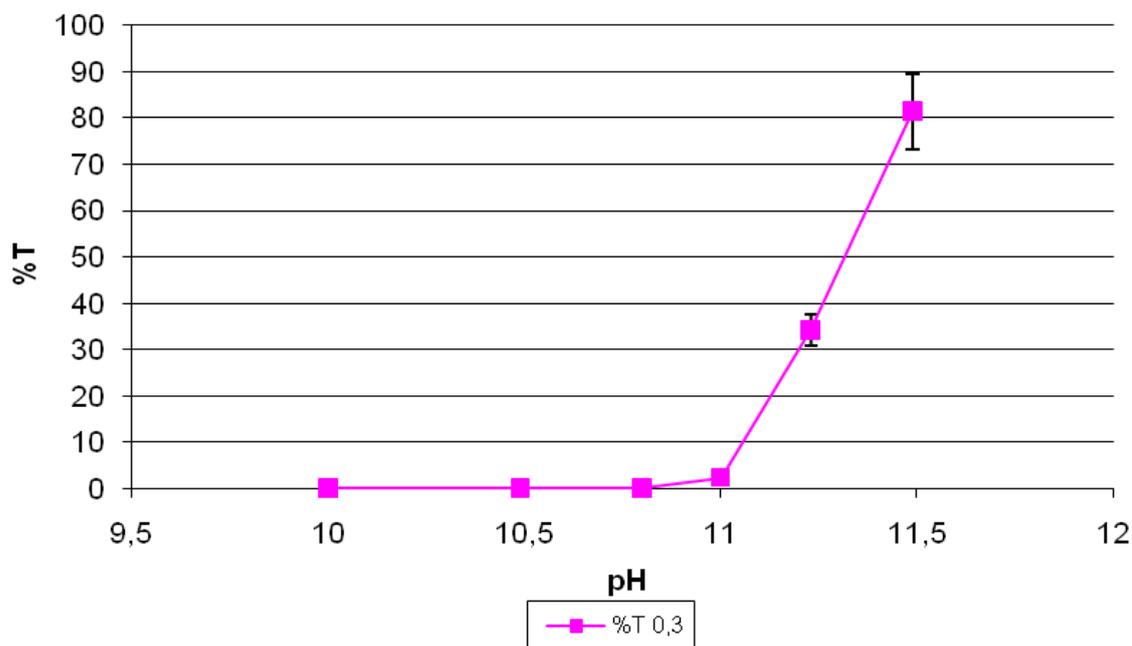


Figure 46 : Evolution du pourcentage de transmission d'une suspension de PECs 0,3 dans NaCl 0,1M avec l'augmentation du pH

Nous observons une forte augmentation du pourcentage de lumière transmise dans les suspensions au-delà de pH11. Cette constatation confirme la dissociation des complexes de polyélectrolytes après leur gonflement. Ce comportement est tout à fait en accord avec l'évolution de la protonation du polyélectrolyte faible, en fonction du pH : entre pH 10 et 11,5, il passe de 35 à 0%. Les liaisons électrostatiques disparaissent ainsi progressivement et les PECs se dissocient.

Comme lors de l'étude en fonction de la salinité, nous avons appliqué la méthodologie fondée sur la mesure de viscosité (avec le Rheosense®, puce "C") pour déterminer la concentration de PAH dans les surnageants des suspensions, après centrifugation.

Viscosité

Les suspensions dont le pH est augmenté de 10 à 11,5 sont centrifugées et leur surnageant est analysé. Aucune variation de la viscosité du PAH avec le pH n'a été observée. Nous avons donc utilisé une seule droite étalon, celle à pH10, établie lors de l'étude précédente en fonction de la salinité (Annexe 4). Les valeurs de viscosité relatives des suspensions en fonction du pH sont reportées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Viscosités relatives de la suspension de PECs 0,3, en fonction du pH au taux de cisaillement $50s^{-1}$

pH de la suspension	η_r des suspensions à $50s^{-1}$
10	1,22
10,5	1,18
10,8	1,24
11	1,18
11,2	1,26
11,5	1,30

Nous n’observons pas de différence significative de viscosité relative entre les six échantillons, à cisaillement constant ($50s^{-1}$). Contrairement à ce que nous avons observé précédemment (point 4.2.2.1, paragraphe étude de viscosité), la réduction du taux d’ionisation de la chaîne de PAH de 0,35 à 0 n’a pas d’effet sur la viscosité des suspensions. Nous avons ensuite analysé les surnageants pour déterminer le pourcentage de PAH complexé dans les PECs. Le même procédé que précédemment est appliqué à ces suspensions (12 000rpm-17 300g pendant 1h). L’étude a été menée sur les surnageants des suspensions de PECs 0,3. Leur viscosité mesurée nous permet de tracer l’évolution du taux de PAH libre en fonction du pH représenté sur la Figure 47).

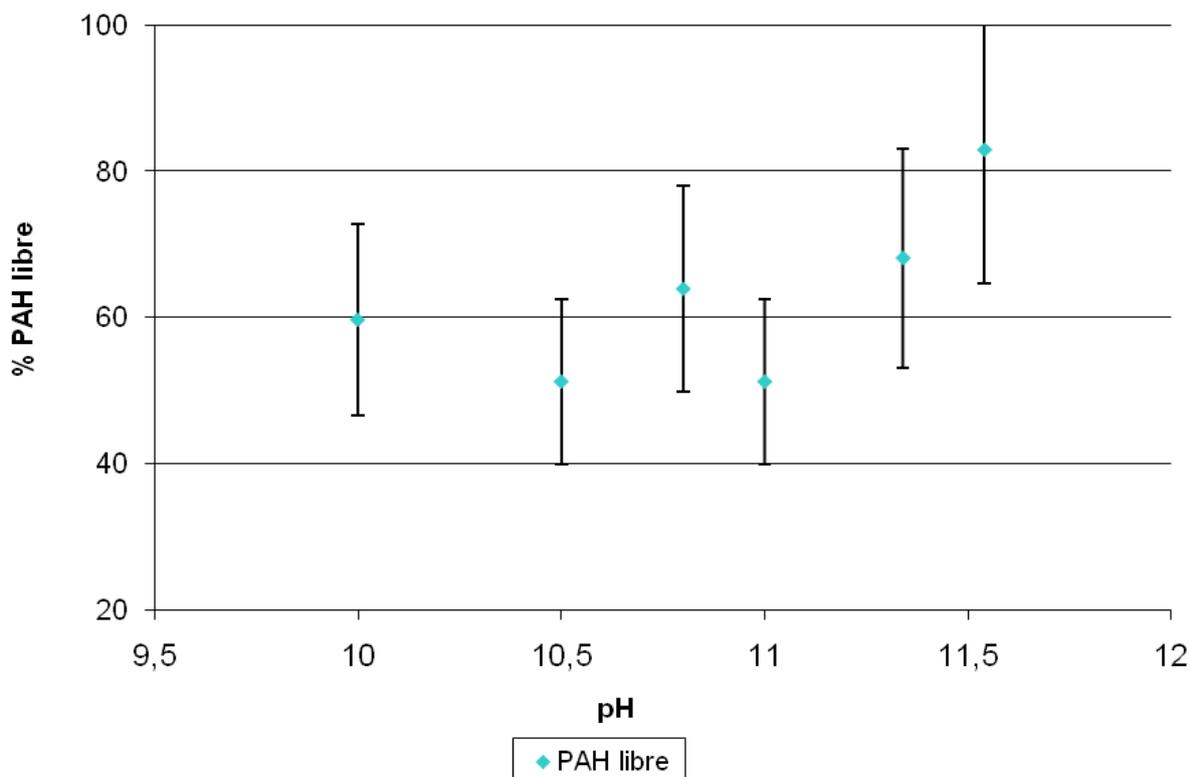


Figure 47 : Pourcentage de PAH libre dans les surnageants en fonction du pH (Système de PECs 0,3, formés dans NaCl 0,1M)

Malgré les barres d'incertitude, nous mettons en évidence la libération du PAH pour ce système (PECs 0,3 dans NaCl 0,1M). À pH10, nous retrouvons un pourcentage de PAH libre de l'ordre de 60%, soit à peu près la même valeur que celle obtenue lors de l'étude en fonction de la salinité. En revanche, dans cette série d'essais en fonction du pH, nous n'observons pas une libération régulière du PAH. Aux erreurs de mesure près, la teneur en PAH libre est relativement constante entre pH10 et 11, puis elle augmente au-delà.

4.2.3 PSS de faible masse (système PSS_{5k}/PAH_{70k})

Nous avons utilisé un PSS de plus faible masse (5 000g/mol), synthétisé à IFP Energies Nouvelles. Tous les paramètres n'ont cependant pas été étudiés de manière aussi approfondie qu'avec le PSS_{70k}, qui constitue la majeure partie de ce travail. Comme précédemment, nous avons défini la condition initiale en salinité pour nos essais à 0,1M. Nous avons étudié l'influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH} , de la salinité et du pH sur la stabilité des suspensions.

4.2.3.1 Influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH}

Les essais menés ici portent sur l'évolution des suspensions de PECs en fonction du ratio P^-/P^+ en termes de taille d'objets, turbidité et viscosité des suspensions et surnageants.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} constant

Afin d'évaluer l'influence des concentrations en polyions, nous avons fait varier celles-ci de deux manières : soit en gardant constant le ratio PSS_{5k}/PAH_{70k}, soit en augmentant ce ratio (en gardant constant la concentration en PAH_{70k} et ne faisant varier que celle de PSS_{5k}).

Le ratio C_{PSS}/C_{PAH} est fixé à 0,12. La phase aqueuse contient du NaCl 0,1M à pH10. Les résultats sont reportés dans le Tableau 12 et tracés en Figure 48.

Tableau 12 : Caractéristiques des suspensions de PECs des systèmes 0,12 dans NaCl 0,1M à pH10

PSS_{5k} (%m)	PAH_{70k} (%m)	D_H (nm)	PdI
0,030	0,250	140	0,18
0,122	1,000	460	0,45
0,216	1,750	710	0,51

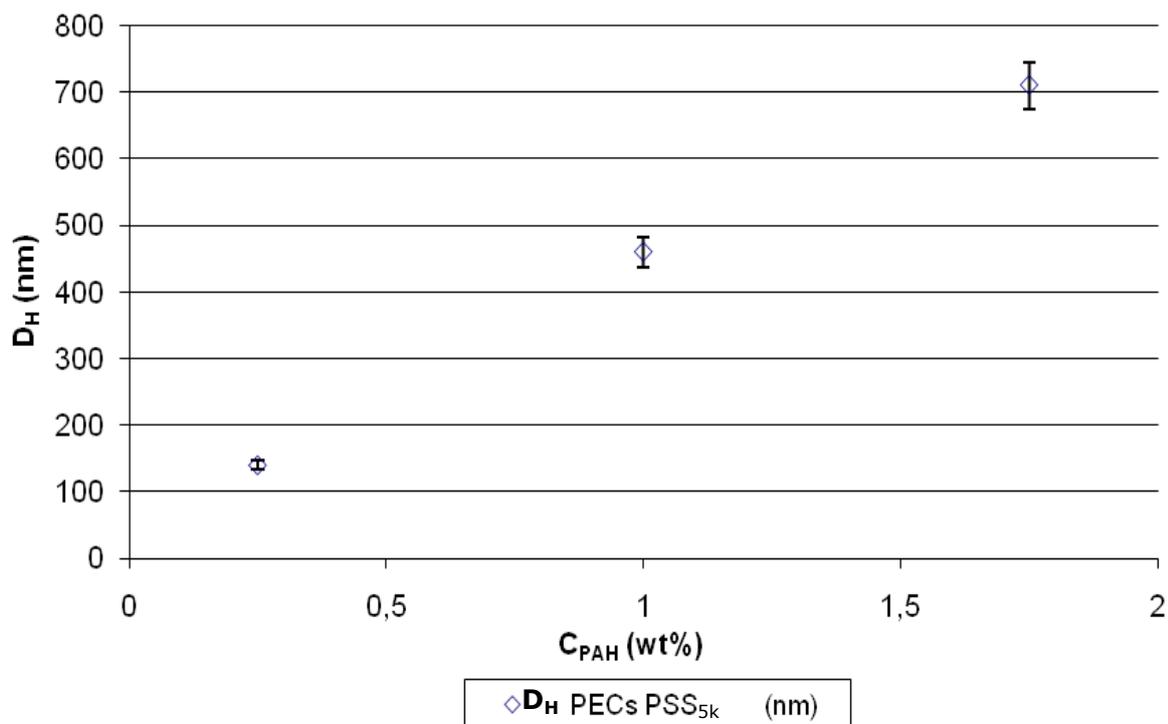


Figure 48 : Évolution de la taille particules de PECs dans les systèmes 0,12 formés de PSS_{5k}/PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10

La taille des PECs croît régulièrement avec l'augmentation des concentrations en polyions. Ce comportement est identique aux PECs formés à partir du PSS_{70k}. En revanche, nous notons une forte augmentation de l'indice de polydispersité (PdI) de la suspension, signe que les distributions de tailles de PECs sont moins homogènes dans les suspensions.

La turbidité de deux systèmes 0,12 à pH10 et 5,5 a été mesurée. Les pourcentages de transmission des suspensions obtenus sont rassemblés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Évolution du pourcentage de transmission des suspensions de PECs en fonction des concentrations en polyions, à ratio constant 0,12 – NaCl 0,1M

PSS _{5k} /PAH _{70k} (%mass.) dans le complexe	%T	
	pH5,5	pH10
0,03/0,25	93,80	89,38
0,12/1	81,46	35,55

Les valeurs de pourcentage de transmission dans les systèmes concentrés (0,12/1%mass.) sont plus faibles que dans la suspension 0,03/0,25%mass. Ce résultat est attendu car la quantité de polyélectrolytes introduite dans les suspensions 0,12/1%mass est bien plus importante.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} croissant

DLS

Dans cette série d'expériences, nous avons gardé constante la concentration en PAH_{70k} et n'avons fait varier que celle du PSS_{5k}. Les suspensions sont préparées dans une solution de NaCl 0,1M à pH10. Nous avons pu travailler à des ratios C_{PSS}/C_{PAH} allant de 0,12 à 0,6 (contre 0,3 maximum avec le PSS_{70k}) sans observer d'agrégation. Le Tableau 14 rassemble les données relatives aux diamètres moyens des PECs et leur polydispersité.

Tableau 14 : Caractéristiques physiques des suspensions de PECs à pH10

ratio C_{PSS}/C_{PAH}	rapport n^-/n^{+*}	PSS _{5k} (%mass.)	PAH _{70k} (%mass.)	D _H (nm)	PdI
0,12	0,058	0,122	1	280	0,11
0,17	0,082	0,173	1	295	0,11
0,2	0,097	0,204	1	310	0,15
0,25	0,121	0,254	1	325	0,15
0,3	0,146	0,306	1	325	0,22
0,4	0,192	0,408	1	335	0,22
0,5	0,239	0,524	1	350	0,27
0,6	0,288	0,623	1	315	0,19

* rapport de charges dans le système

La taille des PECs dans ces cinq suspensions est relativement constante : le diamètre moyen est de (318 ± 23) nm. L'indice de polydispersité n'indique pas de grande disparité dans la taille des objets formés. La Figure 49 représente l'évolution du diamètre hydrodynamique des PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} .

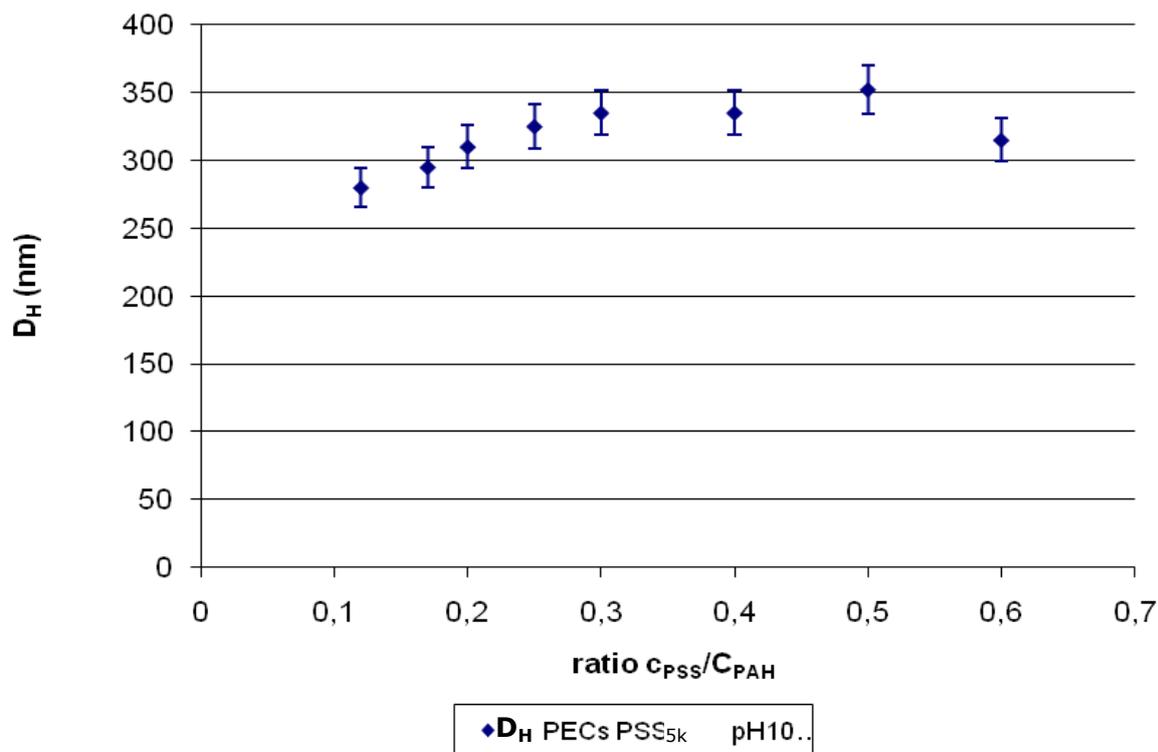


Figure 49 : Évolution de la taille des particules de PECs dans NaCl 0,1M pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k}

Ces systèmes présentent sensiblement la même taille que ceux à base de PSS_{70k}. Le potentiel zêta est positif, conformément à l'état de protonation du PAH : $(15,8 \pm 1,5)$ mV. Les essais ont été réalisés aussi à pH5,5 et l'ensemble des résultats est représenté sur la Figure 50.

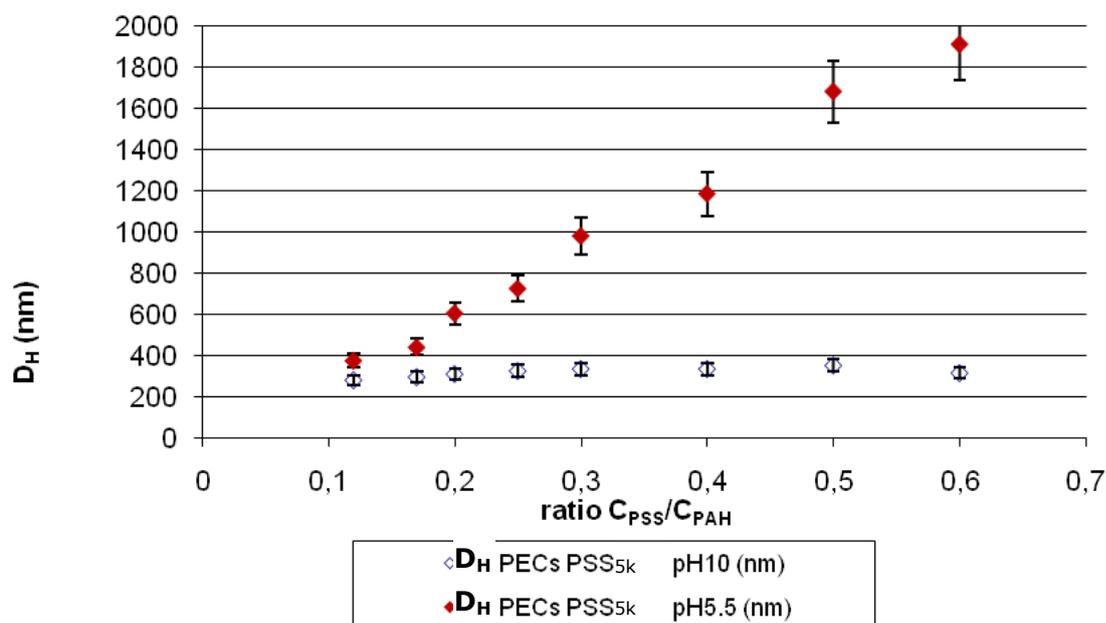


Figure 50 : Comparaison de l'évolution de la taille des particules de PECs dans NaCl 0,1M, à pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k}

Les comportements sont sensiblement différents aux deux pH : alors que le diamètre hydrodynamique augmente à pH5,5, il reste constant à pH10. La même évolution qualitative avait été observée en présence de PSS_{70k}. Les potentiels zêta des PECs à base de PSS_{5k} formés à pH5,5 sont de l'ordre de 25-30mV.

Turbidité

Sur la Figure 51, nous avons tracé les pourcentages de transmission en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} .

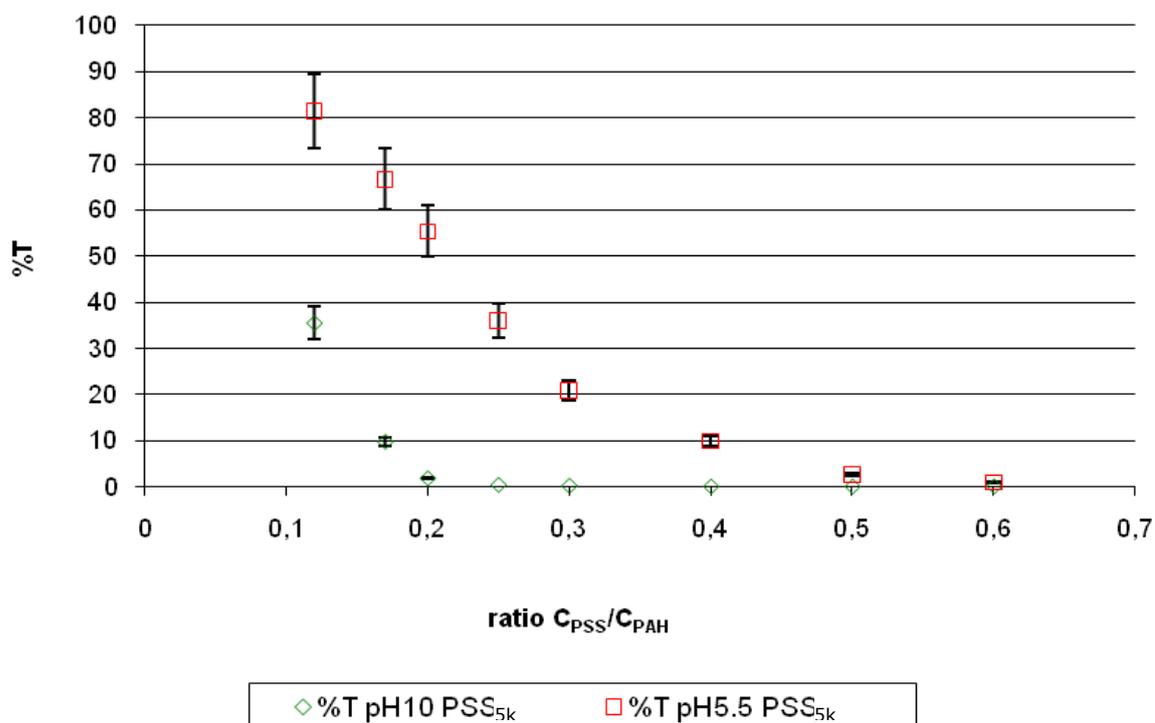


Figure 51 : Turbidité des suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k}

Dans les 2 cas, la turbidité augmente en fonction du ratio PSS/PAH mais les suspensions sont plus troubles à pH10 qu'à pH5,5. Nous avons déjà observé un comportement identique avec le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}. Il semble donc que la structure des pelotes de PECs soit la même quelle que soit la masse du polyanion mis en œuvre dans le système. Comme précédemment indiqué, l'évolution croissante de la turbidité en fonction de la concentration en PSS peut être due à l'augmentation de la taille des PECs et/ou à l'accroissement de leur concentration. À pH10, la même hypothèse d'association qu'avec le PSS_{70k} peut être émise : l'augmentation de la concentration en PSS dans la suspension (à teneur en PAH constante) donne lieu à la formation d'un plus grand nombre de PECs, de diamètre presque identique. Le schéma établi en Figure 28 semble donc rester valide.

La viscosité des surnageants a été mesurée, au Low Shear, afin de déterminer la stœchiométrie de l'association entre PSS_{5k} et PAH_{70k} en faisant l'hypothèse que la viscosité n'est déterminée que par la quantité de PAH non complexée étant donné que ce polycation se trouve en très large excès.

Viscosité

Comme précédemment, les suspensions sont centrifugées à 12 000rpm (17 300g) pendant 1h, et la détermination de la concentration en PAH libre s'effectue par mesure de la viscosité des surnageants en utilisant des droites étalons (Annexe 4). Les pourcentages de PAH complexé en fonction du ratio PSS/PAH sont présentés en Figure 52.

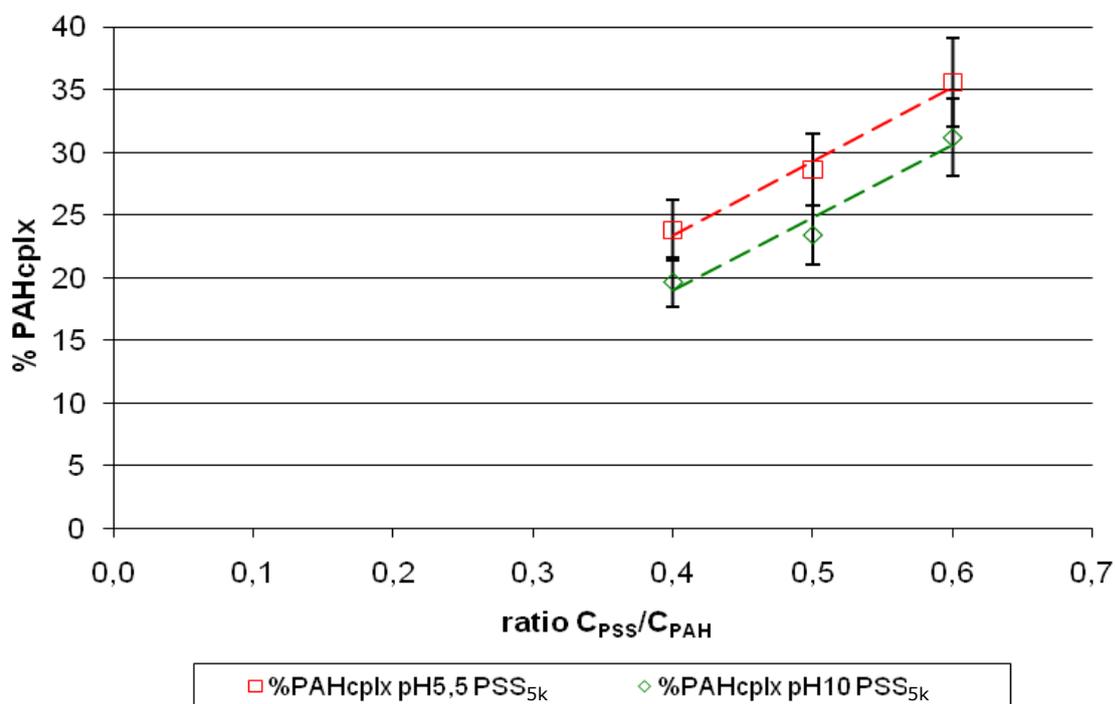


Figure 52 : Pourcentage de PAH complexé dans les particules de PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} dans les huit systèmes à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M

Selon le pH de travail, une fraction de polycation légèrement plus élevée semble engagée dans les PECs à pH5,5 : entre 25 et 35% à pH5,5 et entre 20 et 30% à pH10. En revanche, contrairement au système précédent (avec PSS_{70k}) les pentes des droites $\%PAH_{complexé}=f(ratio)$ sont plus faibles. Cela signifie que la complexation est moins marquée qu'avec le polyanion de grande masse moléculaire. Le PSS_{5k} présente, outre une masse molaire plus faible, un taux de sulfonation plus bas (0,37 contre 0,51 pour le PSS_{70k}). La complexation avec le PAH_{70k} est plus difficile et il est probable que davantage de PSS_{5k} soit nécessaire pour complexer des chaînes de polycation. Sur la Figure 52 nous avons représenté les valeurs de pourcentage de PAH complexé pour les trois ratios les plus élevés. Pour les ratios plus faibles (de 0,12 à 0,3) la précision de la mesure n'est pas suffisante. Cette observation a été faite pour les deux pH de travail. Nous constatons qu'il faut mettre en œuvre des concentrations en PSS_{5k} plus élevées pour obtenir une complexation effective présentant une certaine linéarité entre la fraction de PAH complexé et la concentration en polyanion. Au-delà du ratio 0,6, le phénomène d'agrégation en volume vient perturber les mesures. Il est possible que la structure des objets soit différente. Nous ne pouvons toutefois pas définir de tendance bien nette.

Dans la Figure 53, les charges de PAH complexées (charges globales engagées dans les complexes) sont représentées en fonction des charges totales de PSS.

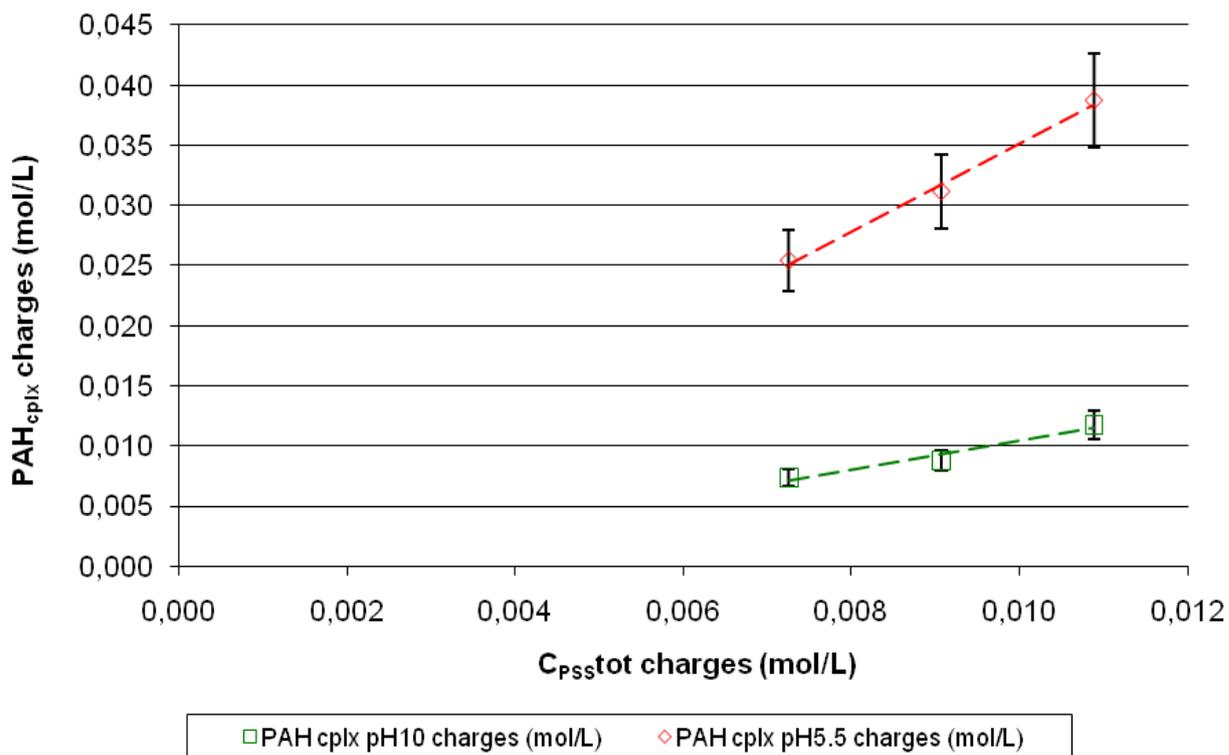


Figure 53 : Charges mises en jeu lors de la complexation du PSS_{5k} avec le PAH_{70k} à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M

Les fractions de PAH complexées sont du même ordre dans les suspensions formées à pH5,5 et 10. En revanche, les ratios globaux "charges +/charges -" sont plus faibles à pH10 qu'à pH5,5 (respectivement 1 et 3,5). Ceci est dû à la faible protonation du PAH à pH basique. Pour ce couple de polyions, cette relation est également purement empirique.

Étude de la stœchiométrie des complexes

Nous avons calculé la stœchiométrie x de l'association définie comme le ratio "PAH complexé/PSS complexé" à partir des pentes expérimentales de la Figure 54. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 15.

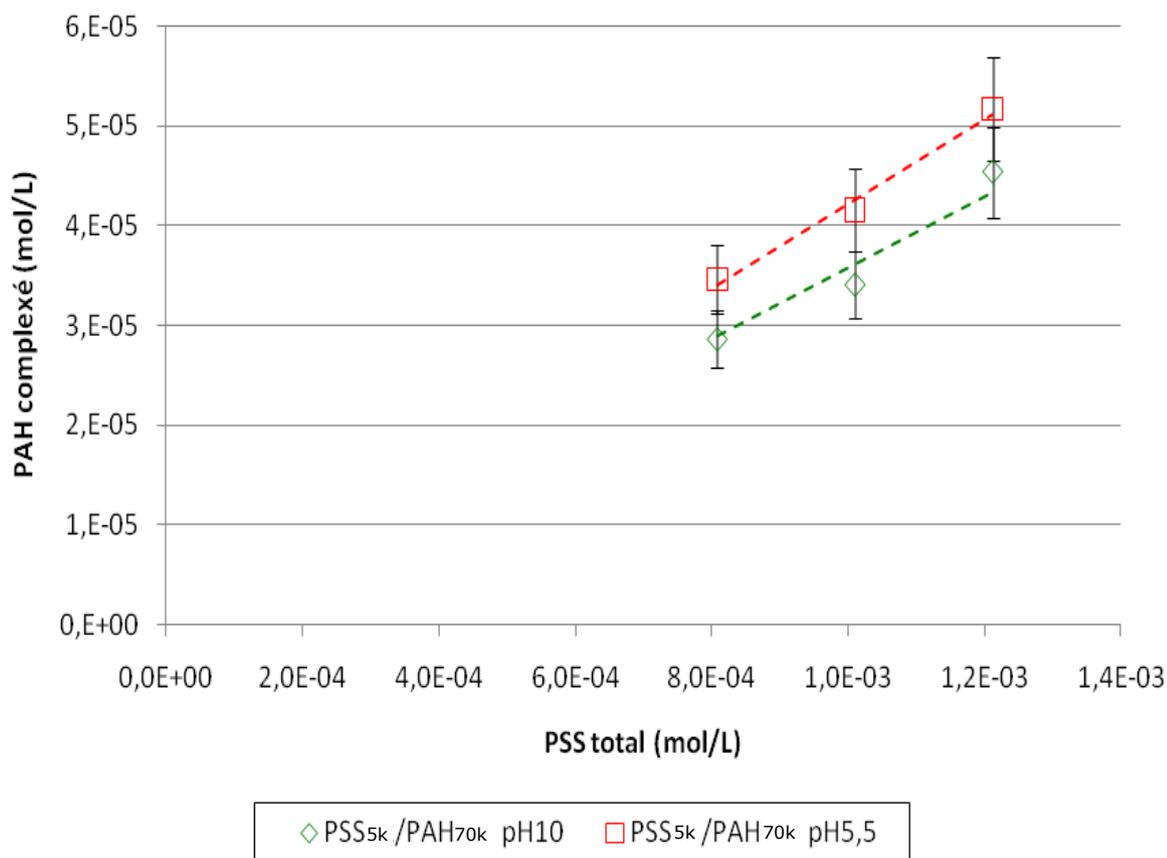


Figure 54 : Évolution de la concentration molaire en chaînes de PAH_{70k} complexé en fonction de la concentration molaire en PSS_{5k} introduit dans la suspension

Tableau 15 : Valeurs des coefficients directeurs en fonction du pH des suspensions

Moyenne du x	pH5,5	pH10
Pente des droites	0,042	0,036

Dans ces systèmes de PECs, nous constatons qu'à pH10 1 chaîne de PSS est associée à 0,036 chaînes de PAH, et à pH5,5 ce sont 0,042 chaînes de PAH qui sont complexées avec 1 chaîne de PSS.

Il est possible que ces briques soient associées par plusieurs dans une particule de PECs. Des analyses de masse moléculaire des suspensions par SEC, nous permettraient également de vérifier cette hypothèse. À l'injection de la suspension 0,3 (après deux filtrations successives, 5 et 0,45 μ m), aucune séparation des PECs et des sels n'a été possible. Les signaux du détecteur RI (indice de réfraction) se superposent, ne permettant pas la détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre ni du diamètre hydrodynamique des PECs.

L'étude de l'influence du sel sur la stabilité des suspensions de PECs composés de PSS_{5k}, ne sera pas réalisée aux mêmes concentrations de polyions que précédemment. Nous avons travaillé au ratio C_{PSS}/C_{PAH} 0,12, avec les concentrations de polyions suivantes : 0,03%mass de PSS_{5k} et 0,25%mass. de PAH_{70k} dans la suspension. Les données obtenues ici ne peuvent donc être comparées à celles des

PECs, au même ratio, en présence de PSS_{70k}, car les concentrations mises en jeu ici sont divisées par quatre.

4.2.3.2 Influence de la salinité – Libération de l'actif

DLS

La salinité des suspensions à pH5,5 et 10 des systèmes 0,12 a été augmentée à 3M. La variation du diamètre en fonction de la concentration en NaCl est tracée en Figure 55.

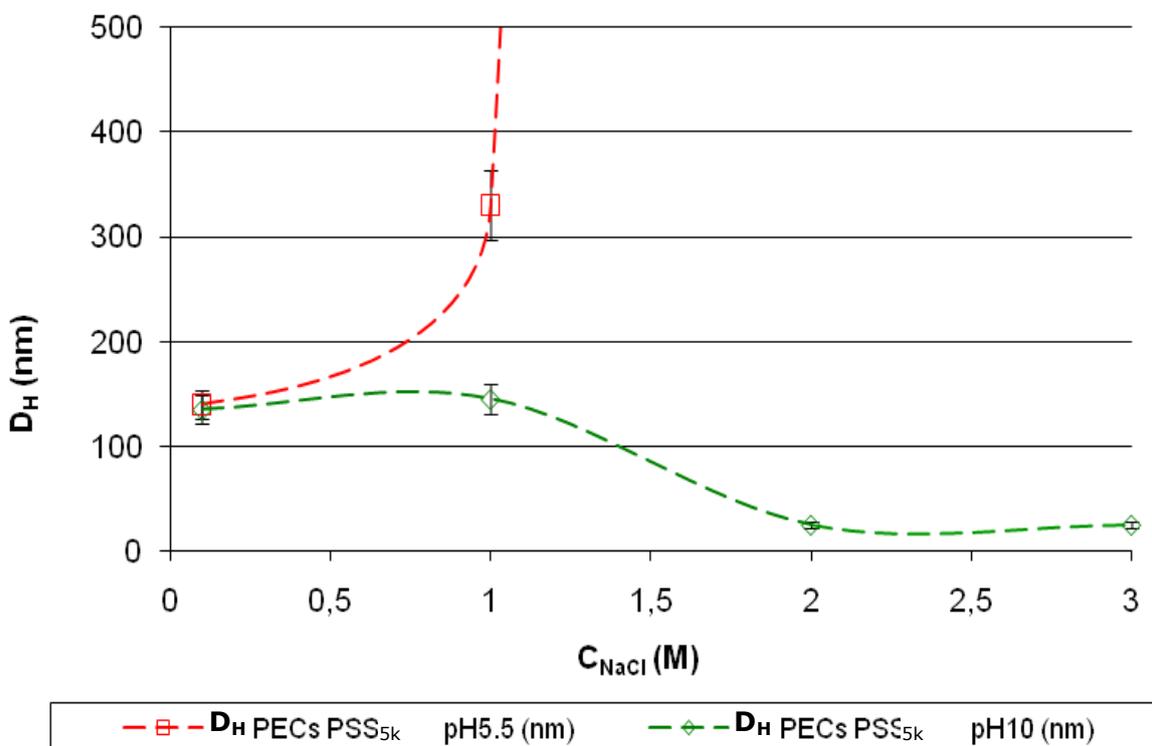


Figure 55 : Évolution de la taille des PECs 0,12 avec l'augmentation de la concentration en sel dans la suspension à pH5,5 et 10

La taille initiale des objets présents dans cette suspension est de (135 ± 10) nm, quel que soit le pH de travail. Pour ce système, nous retrouvons les mêmes tendances de comportement qu'avec le PSS_{70k}, à ce même ratio : gonflement/dissociation à pH10 et agrégation à pH5,5. En revanche, le gonflement n'est que très peu perceptible à pH10, la taille passe de 135nm à 145nm pour $C_{NaCl}=0,1$ M et 1M respectivement. Les PECs de faible taille sont peu liés, car la faible masse du polyanion et son degré de sulfonation bas induisent une coopérativité beaucoup plus faible lorsqu'il est mis en présence d'un polycation. L'effet de l'électrolyte sur le gonflement est moins spectaculaire et la dissociation intervient très rapidement par rapport aux suspensions composées de PSS_{70k}. La Figure suivante (Figure 56) montre bien ces différences de comportement selon le pH de travail et la masse moléculaire du polyanion.

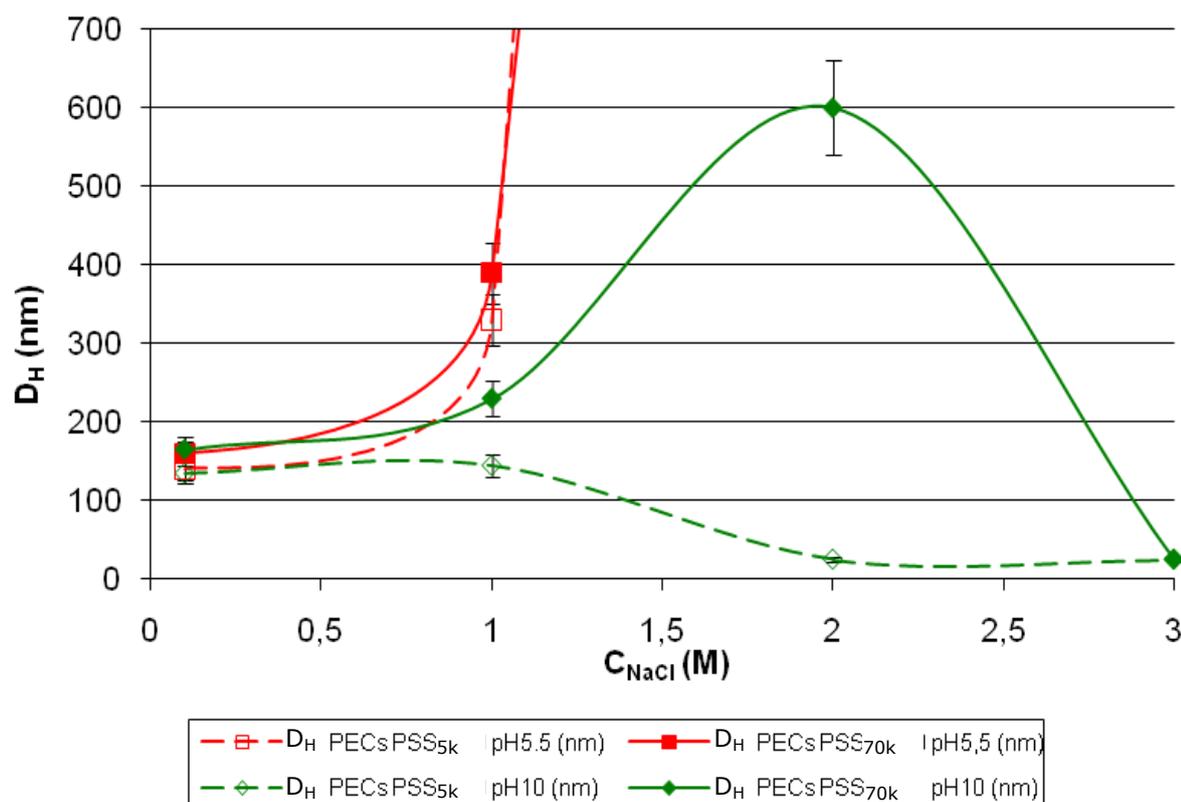


Figure 56 : Comparaison de l'évolution du diamètre hydrodynamique des PECs 0,12 formés dans NaCl 0,1M, avec PSS_{5k} et PSS_{70k} à pH5,5 et pH10

Le comportement des PECs peut être décrit en fonction de deux paramètres : le pH et la masse moléculaire du PSS.

- Influence du pH : nous observons les mêmes tendances qu'aux concentrations plus élevées en polyions. À pH acide, le PAH présente un fort taux de charge et l'agrégation des objets se produit avec l'augmentation de la salinité. À pH basique, le PAH est faiblement chargé et c'est le phénomène de gonflement/dissociation qui domine.
- Influence de la masse moléculaire du polyanion : à ces faibles concentrations en polyions, la taille initiale des objets est plus élevée avec le PSS_{70k} qu'avec le PSS_{5k} (nous n'observons pas cette modification de taille à des concentrations plus élevées en polyions). À pH5,5, les deux systèmes à base de PSS_{5k} et PSS_{70k} s'agrègent de la même manière pour une salinité supérieure à 1M. En revanche, à pH10, le gonflement est plus marqué dans le cas du couple PSS/PAH de même masse moléculaire (70 000g/mol). Dans ce système, la dissociation apparaît pour une salinité plus élevée que dans la suspension de PSS_{5k} / PAH_{70k}.

Turbidité

Sur la Figure 57 nous présentons les clichés de suspensions de PECs 0,12, de faibles concentrations en polyélectrolytes, à différentes forces ioniques.

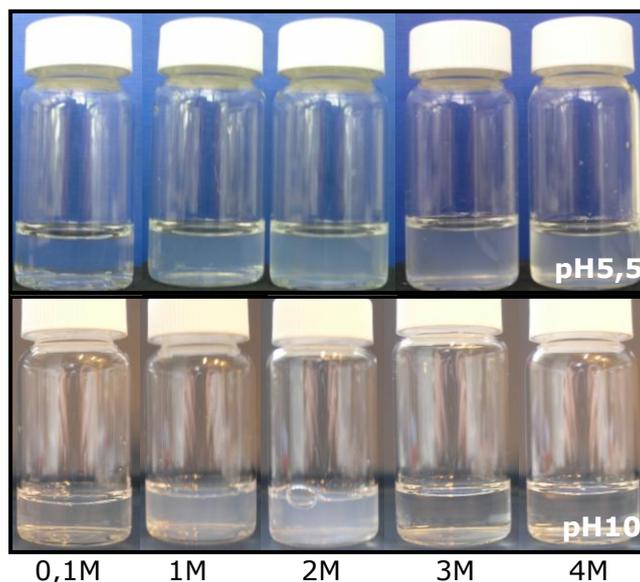


Figure 57 : Évolution de l'aspect des échantillons de PECs PSS_{5k} / PAH_{70k}, syst. 0,12 à pH5,5 (haut) et pH10 (bas) en fonction de l'augmentation de la salinité

La turbidité de ces suspensions en fonction de la salinité, à pH5,5 et 10, est tracée en Figure 58.

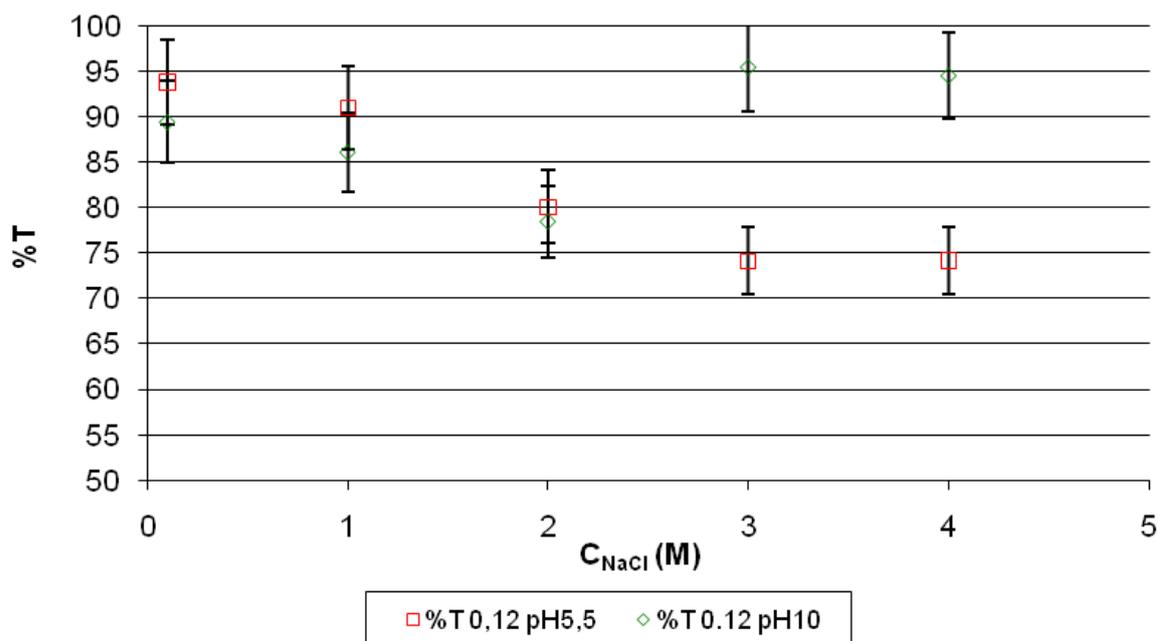


Figure 58 : Turbidité des suspensions de PECs PSS_{5k} / PAH_{70k}, syst. 0,12 à pH5,5 et pH10 avec l'augmentation de la salinité

À pH5,5, la décroissance de la transmission sur la gamme de salinité est régulière, comme avec le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}. En revanche, visuellement, l'agrégation n'est pas perceptible à ce ratio C_{PSS}/C_{PAH} . À pH10, avant addition de NaCl le pourcentage de transmission de la suspension est légèrement plus faible. L'augmentation de la concentration en sel induit une opacification de la suspension jusqu'à 2M de NaCl

puis, nous constatons que le pourcentage de transmission augmente à nouveau. Ces constatations sont en accord avec les photos de la Figure 57. En effet, à ces concentrations en polyions, le gonflement induit une augmentation de la turbidité de la suspension (échantillon pH10 et à NaCl 2M) puis avec la dissociation des particules de PECs, la suspension devient à nouveau claire. Ce phénomène d'opacification n'est pas observable en turbidité avec le PSS_{70k} aux concentrations plus élevées en polyions.

Il serait intéressant de travailler aux concentrations et ratios en C_{PSS}/C_{PAH} identiques à ceux de l'étude du PSS_{70k} afin de comparer les comportements des suspensions avec la salinité. L'étude de la viscosité des surnageants reste aussi à réaliser.

4.3 Conclusions intermédiaires

Notre étude sur les particules de polyélectrolytes complexés nous a permis de mettre en évidence des comportements différents selon les concentrations en polyions dans les objets, la salinité, le pH et la masse moléculaire du polyanion (actif anti-dépôt) utilisé. Les polyélectrolytes complexés, que nous avons formés par l'association de PAH 70 000g/mol (en excès) avec les PSS 5 000g/mol et 70 000g/mol, présentent une charge positive en solution, dans les conditions de formation. Cette charge change lorsque le pH du milieu est modifié. Cet effet est lié au PAH qui présente un état d'ionisation différent selon son environnement. En revanche, à un pH donné, la charge des suspensions n'est que peu/pas altérée par la modification des concentrations en polyions. Avec l'augmentation de la concentration en PSS dans les suspensions de PECs, nous avons constaté deux effets, selon le pH de travail (Figure 59).

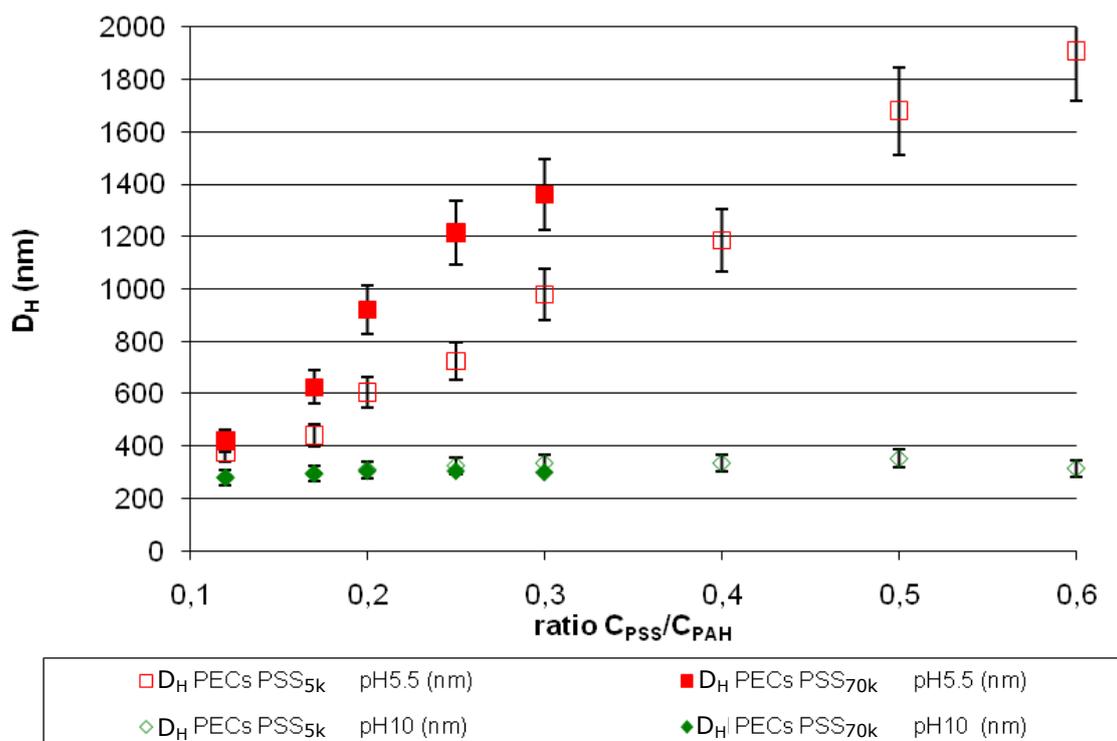


Figure 59 : Comparaison de l'évolution de la taille des PECs dans les suspensions selon le pH et le type de polyanion (NaCl 0,1M)

À pH10, quel que soit le couple de polyions mis en jeu, le diamètre hydrodynamique des PECs se situe aux alentours de 300nm. Cette valeur reste stable lorsque la

fraction de PSS est augmentée, ce qui signifie que l'addition de PSS (de faible ou forte masse) dans les suspensions induit la formation d'un plus grand nombre de particules de PECs présentant le même diamètre. Nous en concluons que la fraction volumique en objets augmente. En revanche, à pH5,5, le diamètre hydrodynamique des objets augmente avec la concentration de PSS, pour les deux masses de polyanions. Ici, nous avons soit formé des objets de plus grand diamètre avec l'addition de PSS dans la suspension soit induit l'agrégation des PECs. Ces constatations sont confirmées par les mesures de turbidité des suspensions (Figure 60).

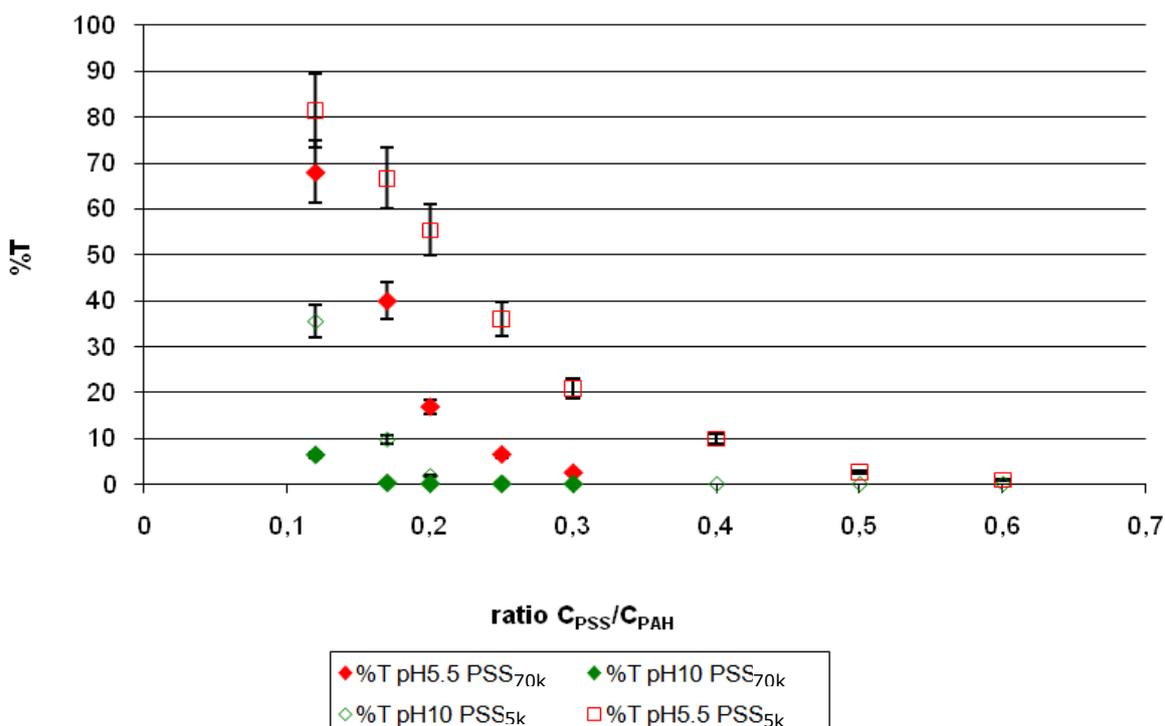


Figure 60 : Comparaison du pourcentage de transmission des suspensions de PECs selon le pH et le type de polyanion en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} (NaCl 0,1M)

Pour tous les systèmes nous avons observé une baisse constante de la transmission avec l'augmentation du ratio C_{PSS}/C_{PAH} . Ce comportement confirme l'observation faite en mesurant le diamètre des particules : nombre croissant d'objets et/ou augmentation de leur diamètre. Sur la Figure 60, à pH5,5, nous constatons que les deux types de suspensions, avec PSS_{5k} ou PSS_{70k}, présentent une turbidité plus élevée qu'à pH10. De plus les suspensions de PECs composées de PSS_{70k} sont plus opaques que celles composées de PSS_{5k}.

Les quatre courbes de pourcentage de PAH complexé en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} sont tracées sur le graphe de la Figure 61.

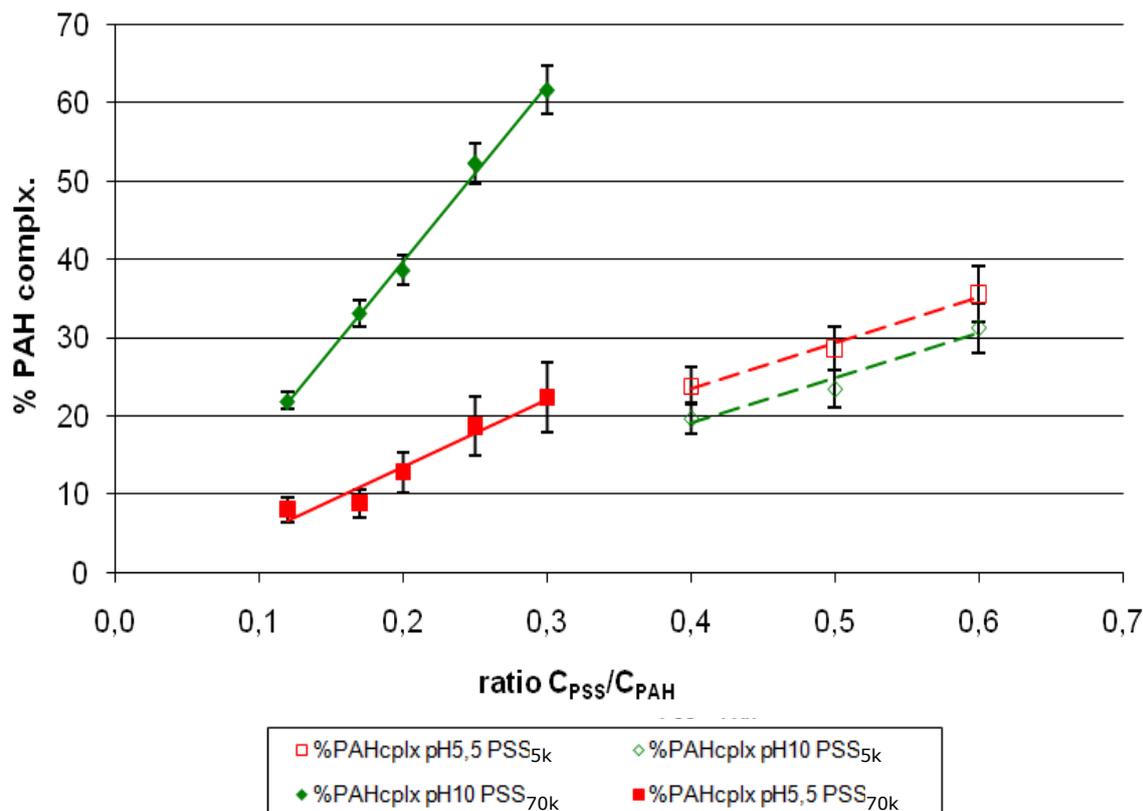


Figure 61 : Comparaison des pourcentages de PAH complexé en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH}

Nous avons mis en évidence qu'avec le PSS_{70k}, le polycation est plus complexé à pH10 qu'à pH5,5. En revanche, avec le PSS_{5k} la complexation du PAH_{70k} semble beaucoup moins prononcée, quel que soit le pH de travail. Du fait de la faible masse du PSS et de son faible taux de sulfonation, les chaînes de PAH sont moins complexées. Il faut même augmenter la fraction de polyanion dans les particules (ratio $C_{PSS}/C_{PAH} > 0,3$) pour commencer à observer les effets de la complexation sur la viscosité du surnageant. À la suite de ces observations, nous avons pu définir une "stœchiométrie" de l'association en fonction du pH et du type de polyanion.

L'intérêt de ces suspensions de PECs réside dans le fait que, notamment à pH10, elles semblent être des systèmes à libération prolongée d'un actif encapsulé. La libération de l'anti-dépôt pourra être stimulée de deux manières : modification de la salinité ou du pH du milieu. Nous avons donc étudié leur comportement vis-à-vis de l'augmentation de la salinité et du pH. Selon le pH de travail, l'addition de NaCl dans les suspensions a un effet bien spécifique sur les PECs. Ainsi, à pH10, nous observons un gonflement progressif des objets dans la suspension avant leur dissociation. Les mesures de viscosité des surnageants nous ont permis de quantifier le pourcentage de PAH libéré en fonction de la salinité appliquée au milieu et de la concentration en polyions dans les suspensions. Nous avons constaté que la concentration en PAH libre augmente régulièrement avec l'augmentation de la salinité et les trois systèmes testés présentent les mêmes profils de libération (cf. Figure 42). À pH5,5, le comportement des systèmes, à ces mêmes concentrations en polyions, est différent. L'addition de l'électrolyte induit une agrégation progressive des PECs présents dans les suspensions car nous sommes dans la configuration polyanion/polycation forts. En milieu poreux, ce comportement provoquera la formation d'un bouchon dans la zone de mélange des eaux, endommagera la formation rocheuse et pénalisera la production. Dans l'application visée, les suspensions formées à pH10 et avec le maximum de PSS

(70 000 ou 5 000g/mol) paraissent d'excellents candidats pour la libération de l'actif anti-dépôt. Ces conclusions sont à consolider avec une étude approfondie sur les PECs à base de PSS_{5k}.

D'autre part, l'augmentation du pH des suspensions de PECs au-delà de pH11 conduit à la dissociation des objets. Le mécanisme est le suivant : l'augmentation du pH conduit à l'annulation de la protonation des fonctions amine du PAH, et cela quelles que soient les concentrations en polyions et les conditions initiales de pH et salinité. Une première étude a été menée sur le couple PSS/PAH de même masse moléculaire (70 000g/mol). Nous en avons déduit un profil de libération du PAH dans les surnageants à différents pH compris entre 10 et 11,5. La dissociation complète n'a lieu qu'au-dessus de pH11, avec un pourcentage de PAH libéré a priori plus faible que si l'on avait rajouté du NaCl dans la suspension. Une étude complémentaire reste à mener sur cet axe, notamment avec le PSS_{5k}.

4.4 Étude annexe

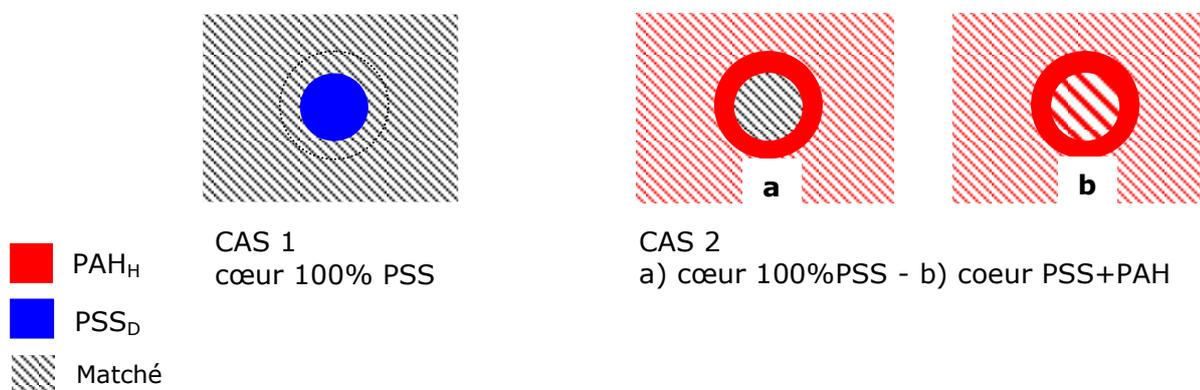
Diffusion de neutrons aux petits angles

Afin de déterminer la structure des particules de PECs, cœur-écorce ou pelote, la technique de diffusion de neutrons aux petits angles (ou SANS en anglais) a été mise en œuvre. Ce type d'étude a déjà été réalisé pour des polyélectrolytes seuls (Espinat, 1990) ou des associations PEI-protéines entre autres (Boué *et al.*, 2007). Nous nous sommes notamment inspirés des travaux réalisés par les équipes de F. Boué au Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay.

La technique ne sera pas détaillée ici. Mentionnons simplement le principe des mesures. Il est fondé sur l'utilisation de composés deutérés (solvant, polyanion et/ou polycation) afin d'annuler la contribution de l'un ou l'autre des composants et ne visualiser que celui qui est hydrogéné. Le "contrast matching" permet d'ajuster les compositions pour obtenir "l'extinction" du contraste d'un ou plusieurs éléments du système et n'observer que celui de la partie désirée. Dans notre système par exemple, nous souhaitons observer le PSS et voir où il se situe dans la particule de PECs. Pour cela il nous faut annuler/"éteindre" les contributions du PAH et du solvant (l'eau salée) par un mélange de composants hydrogénés et deutérés. Ceci n'est possible qu'à deux conditions :

- si les valeurs numériques des densités de longueur de diffusion (ρ , taille de l'atome vu par le rayonnement par unité de volume) des composants hydrogénés et deutérés sont très éloignées. Selon l'équation suivante $I(Q) \approx n.(\rho_1 - \rho_2)^2.P(Q).S(Q)$, le terme $\rho_1 - \rho_2$ correspond à la différence de densités de longueur de diffusion entre l'objet à observer (1) et le solvant (2). Il faut donc que les valeurs ρ_2 et ρ_1 soient éloignées afin de bien distinguer les intensités des objets à observer.
- et que la taille des objets n'excède pas la centaine de nm.

Ci-dessous sont représentés les différents cas possibles de structure de nos particules de PECs, considérant que le PSS est totalement complexé avec le PAH.



Hypothèses de structures de particules de PECs observables en diffusion de neutrons aux petits angles

Dans notre cas, nous avons pu nous procurer une variante deutérée de PSS (PSSCs au lieu du PSSNa de $M_n=4\ 000\text{g/mol}$) et de l'eau lourde (D_2O). Les mélanges de $\text{PAH}_H/\text{PSS}_D$ et $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ pourraient nous permettre de résoudre les structures de nos PECs. Les calculs théoriques effectués pour déterminer les densités de longueur de diffusion de chaque composants nous ont permis de vérifier la faisabilité de ces mesures. Nous avons réalisé nos suspensions à pH10 et aux concentrations les plus faibles possibles afin d'atteindre des tailles de particules de 100nm. Toutefois, après traitement des spectres acquis, nous n'avons pas pu obtenir d'information quant à la structure de nos objets. Ceux-ci étaient trop grands pour être mesurables en SANS et/ou les valeurs théoriques des volumes de composé hydrogéné/deutéié à mettre en œuvre n'étaient pas correctes dans les systèmes et la recherche des valeurs exactes par "contrast matching" doit être réalisée. Ces mesures permettraient de compléter notre étude et étayer notre hypothèse de structure, à savoir l'obtention de PECs de type cœur-couronne : cœur neutre PSS-PAH entouré d'une couronne PAH (introduit en excès).

Références bibliographiques

Boué F., Cousin F., Gummel J., Oberdisse J., Carrot G., El Harrak A., "Small angle scattering from soft matter - application to complex mixed systems", *C. R. Physique*, 2007, 8, 7-8, 821-844

Dautzenberg H, Kriz J., "Response of polyelectrolyte complexes to subsequent addition of sodium chloride: Time-dependent static light scattering studies", *Langmuir*, 2003, 19, 13, 5204-5211

Dobrynin A.V., Rubinstein M., "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces", *Prog. Polym. Sci.*, 2005, 30 1049-1118

Espinat D., "Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude de systèmes colloïdaux", ED. Technip, 1990

Lao C.S., Park M. C., Kuang Q., Deng Y., Sood A. K., Polla D.L., Wang Z. L., "Giant Enhancement in UV Response of ZnO Nanobelts by Polymer Surface-Functionalization", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 40, 12096-12097

Marquez Beltran C., Argillier J.-F., "Formation of Polyelectrolyte Complexes: Effect of Salt and pH", (à soumettre)

Petrov A.I., Antipov A.A., Sukhorukov G.B. "Base-acid equilibria in polyelectrolyte systems: From weak polyelectrolytes to interpolyelectrolyte complexes and multilayered polyelectrolyte shells", *Macromolecules*, 2003, 36, 26, 10079-10086

Schatz C. Domard A., Viton C., Pichot C., Delair T., "Versatile and efficient formation of colloids of biopolymer-based polyelectrolyte complexes", *Biomacromolecules*, 2004, 5, 5, 1882-1892

Zintchenko A., Dautzenberg H., Tauer K., Khrenov V., "Polyelectrolyte complex formation with double hydrophilic block polyelectrolytes: Effects of the amount and length of the neutral block", *Langmuir*, 2002, 18, 4, 1386-1393